

Avaliação da hidratação de pastas cimentícias com elevados teores de adições minerais

Marcos A. S. Anjos^{1, †}

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte, Directoria de Construção Civil, Campus-Natal. Tirol, P – 59056-000 Natal, RN, Brasil

Aires Camões², Carlos Jesus³

*C-TAC, Universidade do Minho, Departamento de Engenharia Civil
Azurém, P – 4800-058 Guimarães, Portugal*

Fernando Duarte⁴

*Universidade do Minho, Departamento de Engenharia de Polímeros
Azurém, P – 4800-058 Guimarães, Portugal*

RESUMO

O uso de adições minerais é uma prática comum na produção de materiais cimentícios. No entanto, a possibilidade de substituir elevados teores de cimento Portland por adições minerais em betões torna pertinente e necessário o estudo da interação química dessas adições na hidratação conjunta com o cimento. Este artigo avalia a hidratação de misturas de cimento Portland e adições minerais, recorrendo a técnicas de TG/DTG, difracção de raios X e resistência à compressão. Foram analisadas substituições de 50% a 70% da massa de ligante (entendido como a soma do cimento e das adições minerais usadas) por combinações de cinzas volantes e metacaulino, tendo sido ainda avaliadas duas pastas sem adição mineral e duas pastas com a adição de cal. Os resultados demonstram que as técnicas de TG/DTG e DRX são indicadas para avaliação da cinética das reacções de hidratação dos materiais cimentícios, sendo possível quantificar a forte redução nos teores de portlandite nas pastas hidratadas com adições minerais em comparação com aquelas sem a adição.

¹ Professor do IFRN

[†] Autor para correspondência (marcos.anjos@ifrn.edu.br)

² Professor Auxiliar

³ Engenheiro Civil

⁴ Professor Auxiliar

1. INTRODUÇÃO

As reacções de hidratação do cimento são interações químicas que ocorrem entre a água e os silicatos e aluminatos presentes no cimento anidro. São dois os mecanismos de hidratação do cimento: o primeiro, que ocorre numa fase inicial, é o de dissolução-precipitação, onde ocorre a dissolução dos compostos anidros nos seus constituintes iónicos e a formação dos hidratos na solução, onde, devido à sua baixa solubilidade, acontece a precipitação dos produtos hidratados; no segundo mecanismo, denominado de hidratação no estado sólido do cimento, as reacções ocorrem diretamente na superfície dos componentes do cimento anidro, sem que estes entrem em solução (Nelson, 1990; Neville, 1997; Mindess et al, 2003; Mehta e Monteiro, 2008).

O mecanismo de hidratação de materiais cimentícios é bastante conhecido, no entanto, para betões com elevados teores de adições minerais ainda é necessário um estudo mais aprofundado. Sabe-se que o ganho de resistência de betões com adição mineral é mais lento devido ao aumento no tempo inicial e final da presa que pode chegar a mais de 100% em pastas de cimento e cinza volante, em proporções de 62,5% e 37,5% em massa (Alonso e Wesche, 1991). Este nível de substituição do cimento pode ser considerado como convencional, uma vez que, na prática, são já correntes teores de adição de até 40% da massa de ligante (Alonso e Wesche, 1991) e, portanto, teores acima deste podem ser considerados como sendo elevados teores de adições (Filho et al, 2013). Malhotra (2002) e Malhotra e Ramezani-pour (1994) propuseram a divisão dos betões com cinzas volantes em duas classes, tendo em conta a quantidade de cimento substituído: betões com cinzas volantes – percentagem de substituição de cimento por cinzas volantes (em massa) inferior a 50%; betões com elevado volume de cinzas volantes – percentagem de substituição de cimento por cinzas volantes (em massa) superior a 50%.

Os principais compostos resultantes da hidratação do cimento Portland são o silicato de cálcio hidratado (C-S-H), o hidróxido de cálcio (CH) e os sulfoaluminatos de cálcio, além de partículas de clínquer não hidratadas.

O C-S-H constitui entre 50 a 60% do volume de sólidos de uma pasta de cimento Portland completamente hidratada, sendo o principal responsável pelas suas propriedades mecânicas. A estrutura do C-S-H varia desde formas semicristalinas até altamente cristalinas, não tendo sido ainda completamente descobertas todas as estruturas possíveis para esta fase, embora uma larga gama de C-S-H já seja conhecida, sabendo-se que as suas fases cristalinas são formadas a altas temperaturas (Black *et al*, 2003; Anjos *et al*, 2011) e as fases semicristalinas a amorfas estão presentes nas hidratações a temperatura ambiente.

O CH, também conhecido com portlandite, representa 20 a 25% do volume de sólidos de uma pasta de cimento hidratada. Em comparação com o C-S-H o CH tem pouca contribuição na resistência, além de afetar desfavoravelmente a resistência química dos materiais cimentícios quando submetidos à ação de soluções ácidas (Mehta e Monteiro, 2008).

O comportamento mecânico e de durabilidade dos betões com elevados teores de adições minerais é dependente do processo de hidratação da mistura cimento-adições, pois as adições minerais, em substituição do cimento, podem provocar uma diminuição na resistência inicial, afetando a resistência aos 28 dias, em comparação com betões sem adição mineral (Camões, 2006; Şahmaran *et al*, 2009). No entanto, ao longo do tempo, é expectável que se verifique alguma recuperação da resistência devido à lentidão da reação pozolânica das adições que é decorrente da disponibilização de CH proveniente da reação de hidratação do cimento (Malhotra, 2002).

As cinzas volantes (CV) são largamente utilizadas na produção de betões devido à sua grande disponibilidade e às suas propriedades pozolânicas (Mehta e Monteiro, 2008; Swamy e

Barbosa, 1998). As CV são resíduos da combustão do carvão em centrais termoelétricas e a sua aptidão para o uso em betões encontra-se normalizada (NP EN 450-1, 2012; ASTM C 618, 2003). As CV são materiais amorfos com partículas muito finas, com diâmetros médios inferiores a 0,075 mm e área superficial variando entre 170 a 1000 m²/kg (Ahmaruzzaman, 2010). Estas características fazem das CV uma das principais adições minerais utilizadas em materiais cimentícios.

Um fator a ser estudado em betões com elevados teores de adições minerais pode ser a escassez, ou mesmo ausência, de CH em idades próximas ou acima dos 28 dias, pois é possível, e mesmo expectável, que todo o CH produzido pela hidratação do cimento seja consumido por parte das adições minerais logo até aos 28 dias e, desta forma, as adições minerais colocadas em excesso podem não estar a reagir quimicamente, funcionando apenas como material de enchimento.

Os principais produtos de hidratação do cimento podem ser determinados por TG/DTG, conforme citado por Taylor (1997) que considera esta a técnica mais apropriada para a quantificação do teor de hidróxido de cálcio de uma pasta de cimento, já que a decomposição do Ca(OH)₂ em CaO + H₂O é caracterizada por uma perda de massa entre a faixas de temperatura de 425 °C a 550 °C.

A curva DTG fornece a primeira derivada da curva termogravimétrica, em função do tempo ou da temperatura. Portanto, uma mudança na inclinação da curva TG é refletida com um pico na da DTG. Desta forma, é facilitada a leitura dos eventos relacionados com a desidratação, desidroxilação ou decarbonatação e ocorridos numa pasta de cimento hidratado (Alarcon-Ruiz *et al*, 2005).

O presente trabalho visa avaliar a hidratação de misturas de cimento Portland, adições minerais, como as CV e o metacaulino, utilizadas em elevados teores de substituição do cimento e a cal hidratada como forma de dotar as pastas de uma reserva alcalina e, assim, proporcionar a reação pozolânica das adições com o CH presente na cal. A avaliação da hidratação visa complementar estudos anteriores realizados por Camões (2006) em betões com elevados volumes de cinza volante. Para tal, foram formuladas matrizes cimentícias daqueles betões e utilizadas análises termogravimétricas (TG/DTG), com o intuito de quantificar os teores de CH presentes nas misturas, e difração de raios X, para verificar os tipos de produtos hidratados formados.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1 Materiais

As pastas cimentícias foram produzidas com cimento Portland CEM I 42.5R (C), cinzas volantes (CV), metacaulino (Mtk), cal hidratada (CalH), água e um superplastificante à base de policarboxilatos. A Tabela 1 apresenta a composição química dos materiais constituintes das pastas. As cinzas volantes são oriundas da provincia de Léon, Espanha, provenientes da Unidad de Producción Térmica de Compostilla, pertencem à categoria B de perda ao fogo e à classe de finura da categoria N, de acordo com a NP EN 450-1 (2012) e enquadram-se na categoria C da ASTM C 618 (2003). O metacaulino foi fabricado a partir de caulinos da região de Barqueiros, Barcelos, Portugal.

Na Figura 1 apresentam-se os difratogramas de raios X das cinzas volantes, da cal e do metacaulino. Verifica-se nestes difratogramas que a cinza volante e a metacaulino apresentam certa amorficidade, com alguns picos de sílica (S) e aluminossilicatos cristalinos, como a mulita (M), na cinza volante, e de sílica e minerais de argila no metacaulino (I e Δ), que pode ser prejudicial a atividade pozolânica destes materiais.

Tabela 1 – Composição química dos materiais constituintes das pastas

Material	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Ca(OH) ₂	PF
C (%)	19.92	4.36	3.51	62.92	1.83	2.86	-	-	-	3.12
CV (%)	45.31	28.42	8.77	8.30	1.06	0.81	-	1.41	-	2.91
CalH (%)	0.33	0.45	0.08	-	0.84	-	-	-	97.75	-
Mtk (%)	47.00	37.10	1.30	0.10	0.15	-	0.20	2.00	-	12.75

PF - perda ao fogo

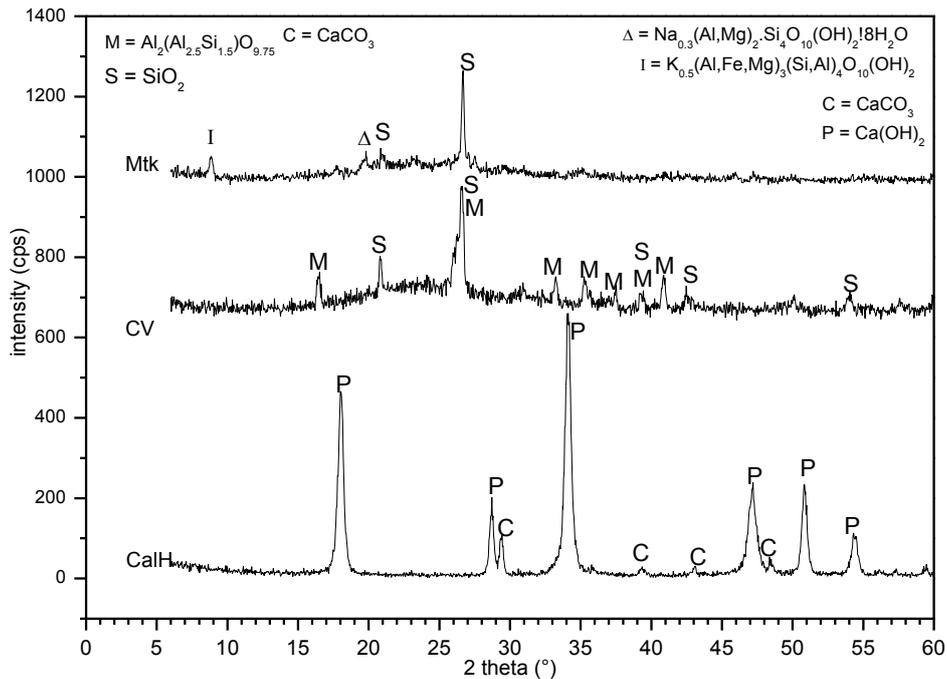


Figura 1 – DRX da cinza volante, metacaulino e cal hidratada

A Figura 2a mostra a morfologia das CV onde se verifica a forma esférica das partículas sólidas e de diferentes tamanhos. A Figura 2b mostra as CV aderidas a partículas de carbono não alteradas devido a combustão incompleta como sugere Paya et al (1998), o que foi confirmado pela aparência suja da cinza, que segundo Metha e Monteiro (2008) é devido à presença de sulfatos alcalinos na superfície das partículas esféricas.

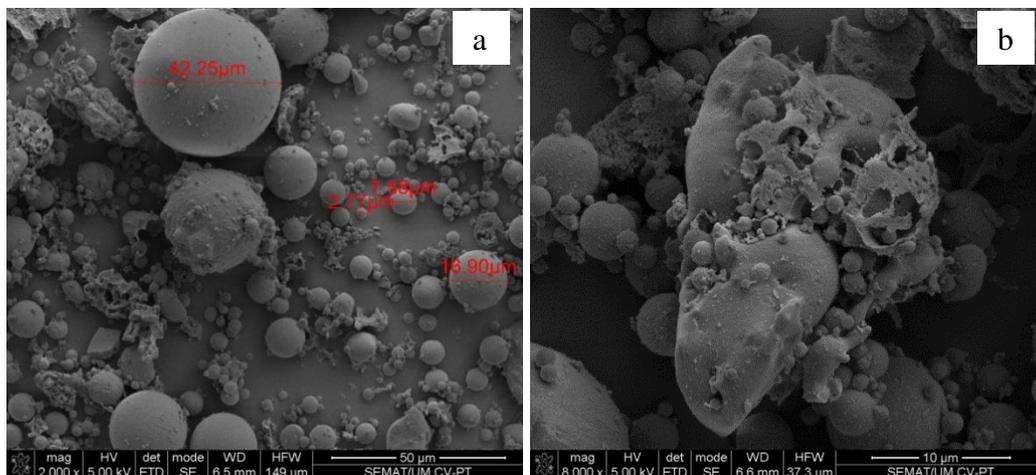


Figura 2 – Microscopia eletrônica de varrimento das cinzas volantes.

2.2 Preparação das amostras e análises efetuadas

As adições minerais foram utilizadas em substituição parcial do cimento e em teores de 50%, 60% e 70% da massa de ligante, tendo sido preparadas, ainda, duas formulações de referência, sem adição mineral, e duas formulações com adição de 3% e 5% de cal hidratada sobre a massa do ligante (%SML). A escolha destes teores baseia-se em trabalhos anteriores realizados na Universidade do Minho (Camões, 2005; 2006) e em estudos utilizando cal como reserva alcalina em sistemas cimentícios (Antiohos e Tsimas, 2004). As composições testadas são apresentadas na Tabela 2.

Foram formuladas pastas com razão água-ligante igual a 0,30, com aditivo superplastificante à base de policarboxilatos para proporcionar melhor dispersão da mistura. Uma das formulações de referência, sem adição mineral, foi preparada com razão água-ligante igual a 0,75 (C100b), com o intuito de avaliar a influência da maior quantidade de água na hidratação da pasta e como forma de compará-la com a pasta CV60.

Tabela 2 – Composição das pastas cimentícias

Mistura	C (g)	CV (g)	Mtk (g)	CaH (%SML)	Água/cimento (A/C)	Água/ligante (A/L)	Superplastificante (%SML)
C100	1	-	-	-	0,30	0,30	1,25
C100b	1	-	-	-	0,75	0,75	1,25
CV50	0,5	0,5	-	-	0,60	0,30	1,25
CV60	0,4	0,6	-	-	0,75	0,30	1,25
CV70	0,3	0,7	-	-	1,00	0,30	1,25
M20CV50	0,3	0,5	0,2	-	1,00	0,30	1,25
CV60CH3	0,4	0,6	-	3,0	0,77	0,30	1,25
CV60CH5	0,4	0,6	-	5,0	0,79	0,30	1,25

A amassadura das pastas foi realizada numa misturadora conforme o descrito na NP EN 196-1 (2000), tendo sido moldados nove provetes cúbicos com 50 mm de aresta para cada formulação. Após desmoldagem, efetuada no dia seguinte ao da amassadura, todos os provetes foram curados imersos em água até à data de realização dos ensaios.

Após cura por 7 e 28 dias, as pastas foram ensaiadas à compressão simples sendo, posteriormente, para todas as pastas, retiradas amostras para ensaios de difração de raios X e termogravimetria.

As amostras foram caracterizadas por difração de raios X num equipamento Bruker D8 Discover . Os resultados foram obtidos com a velocidade do goniômetro de $0,04^\circ 2\theta$ por passo com tempo de contagem de 1,0 segundo por passo e recolhidos de 5 a $60^\circ 2\theta$, utilizando o spin cm 60 rpm para diminuir erros causados pela orientação preferencial. A interpretação qualitativa do espectro foi efetuada por comparação com padrões contidos na base de dados ICDD/JCPDS.

As análises termogravimétricas foram realizadas numa balança termogravimétrica TA Instruments Q500, sob atmosfera de nitrogênio com vazão de 50 mL/min e taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, com intervalo de temperatura compreendido entre 35°C e 1000°C , tendo sido realizada uma isoterma a 35°C por 2 minutos antes de submeter as amostras à taxa de aquecimento.

Nota-se, no gráfico de DTG apresentado na Figura 3, típico de uma pasta de cimento portland hidratada submetida ao ensaio de TG/DTG, quatro picos bem característicos, os quais são descritos como:

DTG_{pico1} = perda de água não combinada (Bhatty e Reid, 1985; Ramachandran *et al*, 2002; Alarxon-Ruiz *et al*, 2005);

DTG_{pico2} = desidroxilação do $Ca(OH)_2$ (Dweck *et al*, 2000; Ramachandran *et al*, 2002; Esteves, 2011);

DTG_{pico3} e DTG_{pico4} = decarbonatação (Dallimore *et al*, 2000; Ramachandran *et al*, 2002; Schnitzler *et al*, 2009). A DTG_{pico3} está associado à decomposição da vaterite e aragonite mal cristalizados, enquanto a DTG_{pico4} à decomposição da calcita (Dweck *et al*, 2000).

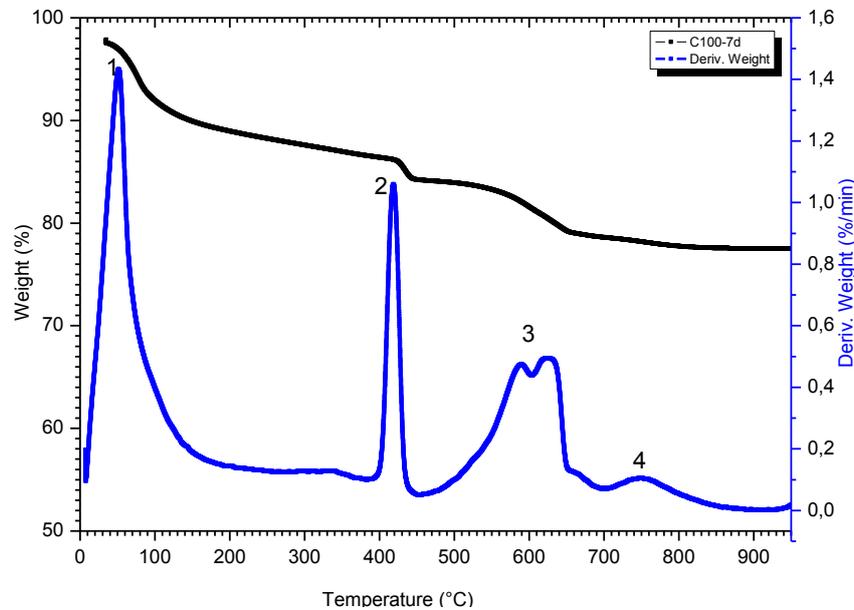


Figura 3 – Curva TG/DTG típica para pasta de cimento Portland

Os teores de hidróxido de cálcio livre (CH_L) presentes nas pastas após a hidratação podem ser calculados através da equação 1. A hidratação total, ou seja, o teor de água quimicamente combinada é determinado de acordo com a equação 2 (Baert *et al*, 2008).

$$CH_L = Ca(OH)_2 [\%] = ML_{Ca(OH)_2} [\%] \cdot \frac{MM_{Ca(OH)_2}}{MM_{H_2O}} \quad (1)$$

$$H_2O_{Q.comb} = mass(loss\%)_{1000^\circ c} - mass(loss\%)_{105^\circ c} \quad (2)$$

Onde:

CH_L = Teor de hidróxido cálcio livre produzido durante a hidratação da pasta;

$ML_{Ca(OH)_2}$ = perda de massa em % verificada na curva TG para $Ca(OH)_2$;

$MM_{Ca(OH)_2}$ = massa molecular do $Ca(OH)_2$;

MM_{H_2O} = massa molecular do H_2O ;

$H_2O_{Q.comb}$ = Água quimicamente combinada;

$mass(loss\%)_{1000^\circ c}$ = Perda de massa total entre 0 e 1000 °C;

$mass(loss\%)_{105^\circ c}$ = Perda de massa referente a água livre, entre 35 e 105 °C.

3. APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS

As análises foram executadas com o intuito de avaliar a influência da inclusão de elevados teores de adições minerais (50% a 70% de substituição da massa de ligante) na hidratação de misturas constituídas por cimento, adições minerais e água. Para este propósito, foram realizados ensaios de resistência à compressão, análises termogravimétricas e de difração de raios X, objetivando quantificar o teor de hidróxido de cálcio gerado durante a hidratação do cimento ao longo do tempo e verificar os tipos de produtos hidratados formados.

3.1 Análise termogravimétrica

A Figura 4 apresenta as curvas TG/DTG das pastas hidratadas com 7 dias de idade. Os perfis TG/DTG demonstram reações típicas que ocorrem em pastas de cimento hidratadas quando submetidas a um programa de aumento contínuo de temperatura. Estas curvas são semelhantes às curvas correspondentes aos 28 dias de cura, com diferenças apenas no valor das perdas de massas verificadas para cada produto hidratado, como apresentado na Tabela 3, onde são indicados os valores das perdas de massa verificados nas pastas aos 7 e 28 dias de idade.

A água presente nas pastas de cimento hidratadas pode ser classificada de acordo com o grau de facilidade com que pode ser removida, sendo diferenciados quatro tipos: água capilar, água adsorvida, água interlamelar e água quimicamente combinada (Mehta e Monteiro, 2008; Neville, 1997).

O primeiro evento (DTG_{picol}), verificado nos gráficos de TG/DTG, está relacionado com a perda de água não combinada, que ocorre entre 0-105 °C. Verifica-se que esta água é perdida em dois estágios: o primeiro, entre 35 °C e 70 °C, onde é evaporada a água presente nos poros maiores que 0,05 µm; e o segundo estágio, entre 70-105 °C, onde é libertada a água retida por tensão capilar em poros capilares. A água livre, ou seja, a água não combinada quimicamente, não é utilizada nos cálculos do grau de hidratação (Bhatty e Reid, 1985; L. Alarcon-Ruiz et al, 2005; G. Baert et al, 2008).

Diversos procedimentos para o cálculo do grau de hidratação ou determinação dos teores de produtos hidratados em pastas de cimentos através de técnicas de TG/DTG foram utilizados por diferentes autores (Midgley, 1979; Dweck *et al*, 2000; L. Alarcon-Ruiz *et al*, 2005; Knapen *et al*, 2009; Esteves, 2011), não havendo ainda consenso sobre o tema.

A utilização dos diferentes métodos de cálculo citados pode gerar valores de hidratação total ou conteúdos de hidróxido de cálcio muito diferentes para uma mesma mistura. No entanto, todos os métodos são úteis para comparar formulações diferentes através da substituição parcial do cimento por materiais pozzolânicos, visto que estes métodos se baseiam na perda de massa total, que está relacionada com a hidratação total e com as perdas de massa relacionadas com os diferentes produtos de hidratação do cimento.

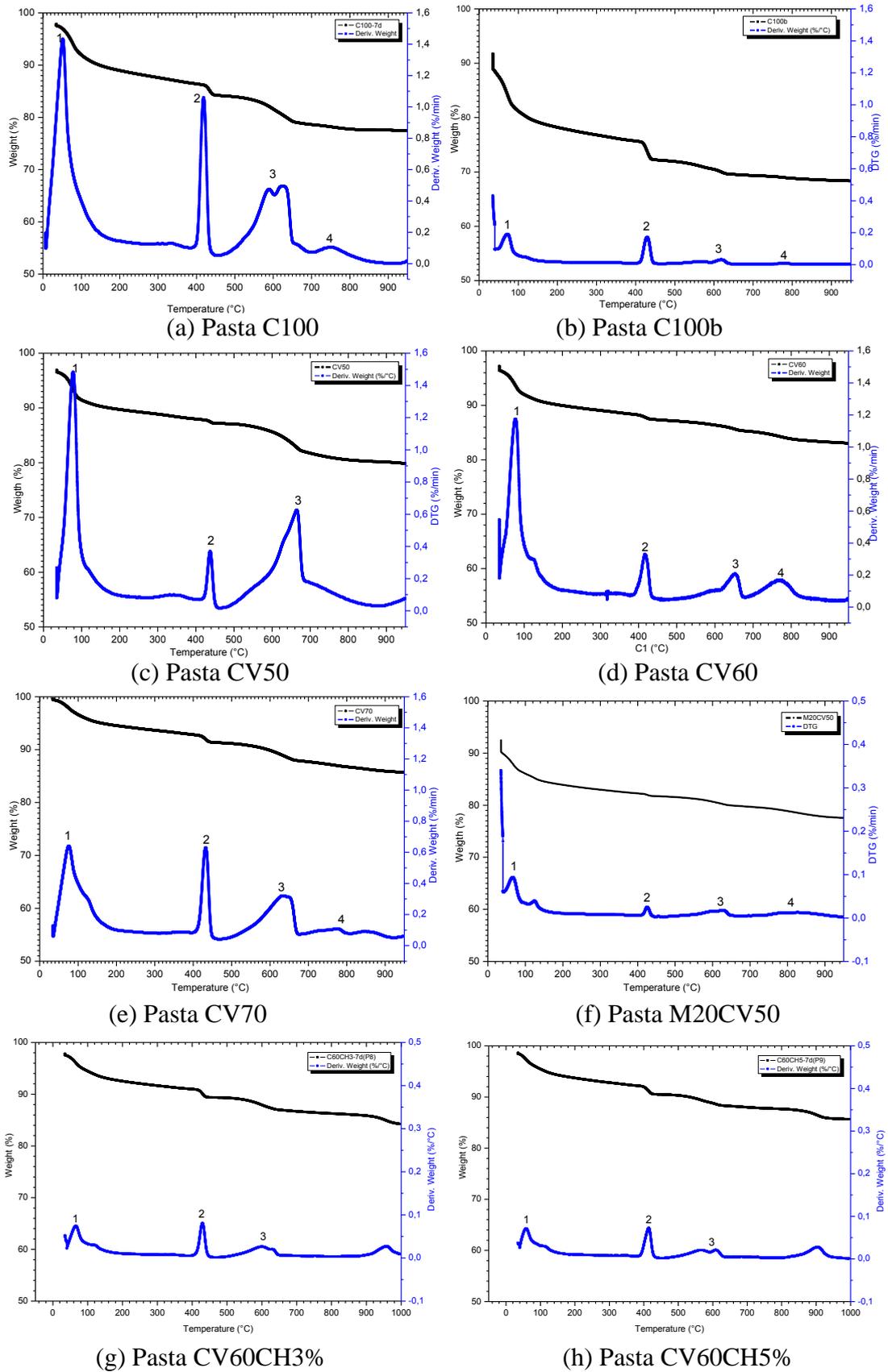


Figura 4 – Curvas TG/DTG das pastas aos 7 dias de idade

Tabela 3 – Perdas de massa aos 7 e aos 28 dias de idade

Pasta	Água não combinada (35-105 °C)		Ca(OH) ₂ (400-450 °C)		Perda de massa total (35-1000 °C)	
	7d	28d	7d	28d	7d	28d
C100	5,91	5,48	1,91	1,95	20,40	26,53
C100b	8,28	11,46	3,22	3,66	21,71	27,22
CV50	5,27	4,38	0,60	1,70	15,44	15,49
CV60	4,71	4,62	0,73	0,28	13,81	14,56
CV70	2,99	4,23	1,25	0,34	11,23	12,98
M20CV50	4,49	5,11	0,39	0,13	12,96	13,95
CV60CH3	3,24	4,18	1,49	1,36	13,28	14,64
CV60CH5	3,13	4,65	1,51	1,77	12,76	14,85

Na Figura 5 apresentam-se os teores de água quimicamente combinada (Eq. 2) presente nas pastas após 7 e 28 dias de cura, onde se demonstra que o teor de água quimicamente combinada das pastas com elevados teores de adições apresenta um crescimento muito menor que o verificado para as pastas contendo apenas cimento, quando avaliado entre os 7 e os 28 dias de idade. Tal, deve-se à pequena quantidade de cimento e à presença do material pozzolânico (CV e Mtk).

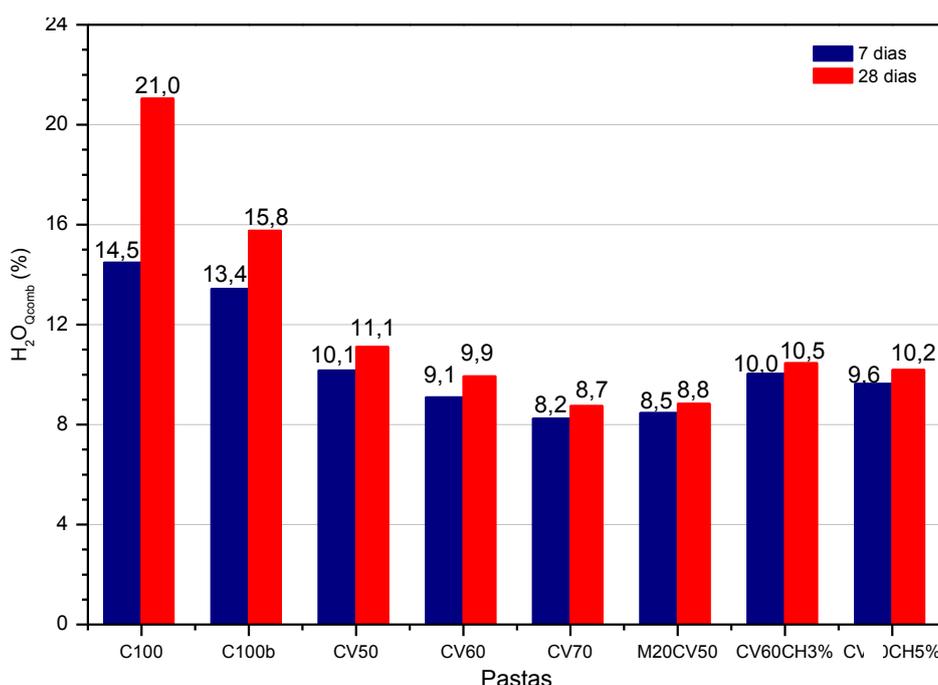


Figura 5 – Teores de água quimicamente combinada após 7 e 28 dias de cura

A taxa de aumento do teor de água quimicamente combinada entre os 7 e os 28 dias foi de 45% e 17% para as pastas de cimento C100 e C100b, respectivamente, enquanto as pastas CV50 e CV60CH5 obtiveram um aumento de 9% e 6%, respectivamente.

O baixo aumento do teor de $H_2O_{Q,comb}$ das pastas com elevados teores de adição está relacionado com a pequena quantidade de cimento e a elevada relação água-cimento existente nestas pastas, o que proporciona uma menor quantidade de produtos hidratados e, consequentemente, menores perdas de massa são verificadas nas curvas TG/DTG.

O hidróxido de cálcio é formado logo nas primeiras idades devido à hidratação do C_3S e do C_2S , sendo relatado que 80% do seu conteúdo total, para um cimento CEM I 42,5R, é

formado aos 3 dias (Sisomphon e Franke, 2011). Portanto, matrizes cimentícias com elevados teores de adição mineral como as cinzas volantes e o metacaulino terão suas reações pozolânicas iniciadas, normalmente, após os 3 e 7 dias de hidratação do cimento quando a maior parte do CH está formado.

O principal evento verificado nas curvas TG/DTG das pastas hidratadas (Figura 4) corresponde à perda de massa relacionada com a desidroxilação do Ca(OH)_2 , que ocorre entre as temperaturas de 400 °C a 450 °C ($\text{DTG}_{\text{pico2}} = 420 \text{ °C}$).

Por observação da Figura 4, verifica-se que a temperatura de início e fim da decomposição do Ca(OH)_2 varia um pouco de acordo com a entalpia da reação que está relacionada com o tempo de hidratação da pasta (idade de cura), tipo e quantidade de cimento e adição utilizadas na pasta, além da relação água/cimento da mistura, ou seja, da quantidade de água disponível para a hidratação (El-Shimy *et al*, 2000; Dweck *et al*, 2000; Pane e Hansen, 2005; Alarcon-Ruiz *et al*, 2005).

O teor de hidróxido de cálcio livre (CH_L), apresentado na Figura 6, é outro parâmetro importante para a avaliação da hidratação, pois sabe-se que este teor aumenta com a idade para pastas sem adições minerais e diminui com a mesma quando são adicionados materiais pozolânicos como as cinzas volantes (Malhotra, 1995).

Além disso, quanto maior for a relação água-cimento da mistura, maiores serão os conteúdos de CH_L , conforme documenta a Figura 6, quando analisadas as pastas C100 e C100b, onde se atesta que esta última apresentou maiores teores de CH_L devido à sua maior relação água-cimento e que, em ambas as pastas, o teor de CH_L aumentou dos 7 para os 28 dias.

As pastas CV60, CV70, M20CV50 e CV60CH3 sofreram reduções nos teores de CH_L com o aumento da idade de hidratação, o que confirma a reação destas adições com o CH produzido pela hidratação do cimento e com a cal adicional colocada na pasta CV60CH3.

A pasta CV50 apresenta um aumento no teor de CH_L o que sugere que, mesmo com uma substituição de 50% da quantidade de cimento, há uma produção elevada de Ca(OH)_2 e, desta forma, as CV não foram capazes de reduzir o teor de CH_L aos 28 dias.

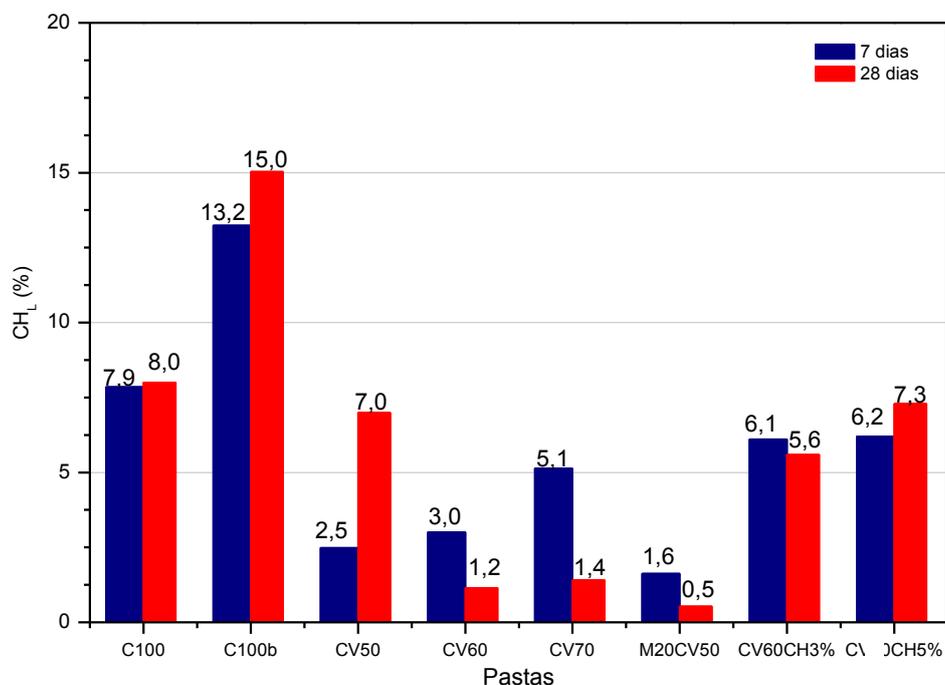


Figura 6 – Teor de $\text{Ca(OH)}_{\text{livre}}$ nas pastas em função da idade

Malhotra (1995) relata teores de hidróxido de cálcio de 7% e 6%, aos 7 e 28 dias, respectivamente, em pastas com elevados teores de CV, enquanto que em pastas produzidas apenas com cimento e mantendo constante a razão A/L = 0,35 esses valores foram de 11% e 12% nas idades de 7 e 28 dias. Estes valores aparentam ser compatíveis com os resultados determinados de acordo com a equação 1 e mostrados na Figura 6, o que demonstra a capacidade da CV e do Mtk utilizados em reagir com o Ca(OH)_2 proveniente da reação do cimento e, também, com a cal adicional colocada na pasta CV60.

A cal adicional colocada na pasta CV60, nas quantidades de 3% e 5%, teve o intuito de avaliar se as CV são capazes de reagir com esses teores extras de Ca(OH)_2 . Os resultados obtidos permitem concluir que a adição de cal provocou um aumento significativo nos teores de CH_L nas pastas hidratadas após 7 e 28 dias, em comparação com a pasta CV60, o que indica a existência de uma reserva alcalina para posterior reação pozolânica.

3.2 Resistência à compressão

A Figura 7 apresenta os resultados do ensaio de resistência à compressão, onde se verifica uma tendência de diminuição da resistência com o aumento do teor de adição. No entanto, deve-se notar que as pastas com adição mineral apresentam maiores relações água-cimento e, como esta relação é a principal responsável pela resistência à compressão em materiais cimentícios, as análises devem ter, também, em consideração a relação água-cimento.

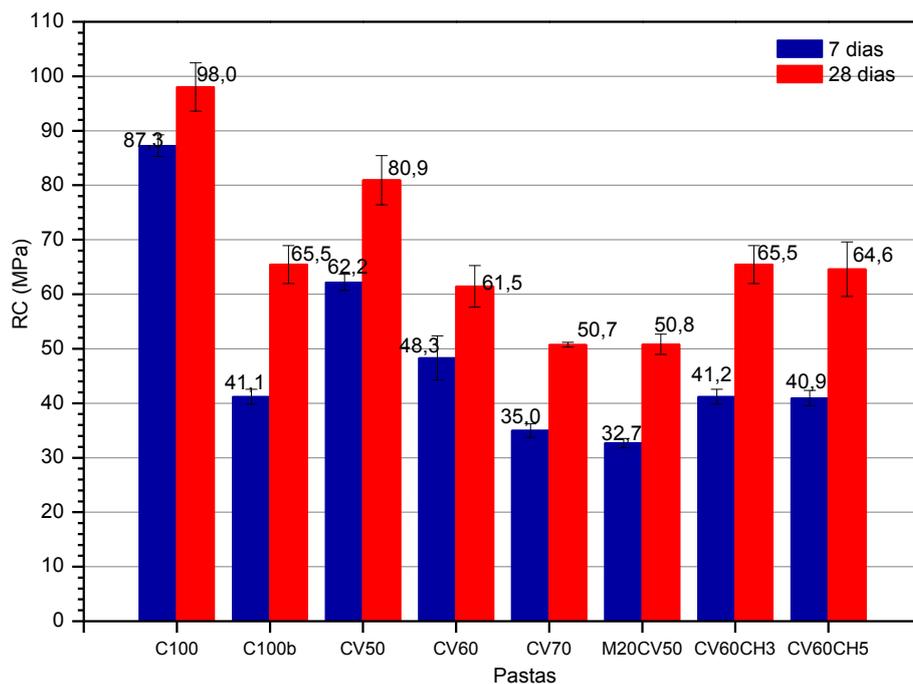


Figura 7 – Resistência à compressão e respectivo desvio padrão das pastas em função da idade

Atribui-se o maior ganho na resistência à compressão das pastas com elevados teores de adições minerais à conversão do Ca(OH)_2 em C-S-H afeto à reação pozolânica, como pode ser visto na Figura 6, que representa a variação do teor de $\text{Ca(OH)}_{\text{livre}}$ nas pastas em função da idade e onde ocorreu uma diminuição substancial nos teores de hidróxido de cálcio livre (CH_L) das composições com elevado volume de adições. Desta forma, verificou-se um ganho na resistência à compressão, uma vez que o Ca(OH)_2 contribui pouco para esta propriedade devido à sua baixa área superficial, comparativamente ao C-S-H que tem área superficial elevada e grande contribuição na resistência (Mehta e Monteiro, 2008).

A substituição de 60% de cimento por CV numa pasta com água/ligante = 0,30 e razão água/cimento = 0,75, resultou numa resistência à compressão semelhante à da pasta C100b, sem adição, mas com a mesma relação A/C = 0,75, mostrando que é possível atingir resistências satisfatórias mesmo com elevados teores de adição, sendo importante ter em atenção a relação água-cimento da mistura, pois esta relação é quem comanda a resistência à compressão.

Os resultados obtidos nas pastas CV50, CV60, CV60CH3 e CV60CH5 evidenciam que é possível obter betões de elevadas resistência aos 28 dias (>60 MPa), uma vez que as resistências das pastas e dos betões estão relacionadas como verificou Poon *et al* (2000) em pastas e betões com 45% de cinzas volantes e que atingiram resistências da ordem dos 90 MPa aos 28 dias de idade.

Verifica-se, também, que não há relação direta entre o aumento no teor de água quimicamente combinada das pastas e o ganho de resistência à compressão dos 7 para os 28 dias (Figura 7), uma vez que a pasta C100 que apresentou maior ganho no teor de $H_2O_{Q.comb}$ (cerca de 45%) obteve o menor ganho de resistência (12%). Mais ainda, a pasta CV60CH3 foi a que obteve menor aumento no teor de $H_2O_{Q.comb}$ (cerca de 4%) e apresentou maior aumento na resistência à compressão (cerca de 60%).

3.3 Difração de raios X

A Figura 8 mostra os difratogramas da pasta C100 após cura por imersão durante 7 e 28 dias de idade, onde se verifica a ocorrência de picos de C_2S e C_3S na pasta curada durante 7 dias, o que demonstra a presença de grãos de cimento não hidratados. No entanto, aos 28 dias de cura, os picos de C_3S desaparecem devido à maior velocidade de reação deste composto em relação ao C_2S , proporcionando a formação de quantidades adicionais de Portlandite.

O difratograma da pasta C100b aos 7 e 28 dias de cura, ilustrado na Figura 9, apresenta apenas picos de portlandite, etringite, calcite e C-S-H ($Ca_{1,5}SiO_{3,5}xH_2O$), permitindo concluir que a maior relação água-cimento desta pasta proporcionou a completa hidratação do cimento nestas idades, devido à ausência de C_2S e C_3S no DRX.

A Tabela 4 apresenta um resumo dos picos encontrados no DRX de todas as pastas analisadas, indicando as fórmulas químicas e cartas JPCDF correspondentes.

O DRX da pasta CV50 é apresentado na Figura 10. Comparando-o com os DRX das pastas C100 e C100b, nota-se que a pasta CV50 apresenta picos de portlandite menos intensos que os verificados para as outras pastas, o que comprova que há uma menor quantidade deste composto. A pasta CV50 apresenta picos de sílica (SiO_2) proveniente das CV, o que indica que ainda há CV na pasta sem reagir.

Verifica-se, ainda, que os picos de todos os compostos hidratados são mais intensos na pasta C100 do que nas pastas C100b e CV50, o que indica maior hidratação da mesma, corroborando com os resultados do teor de água quimicamente combinada, obtidos por TG.

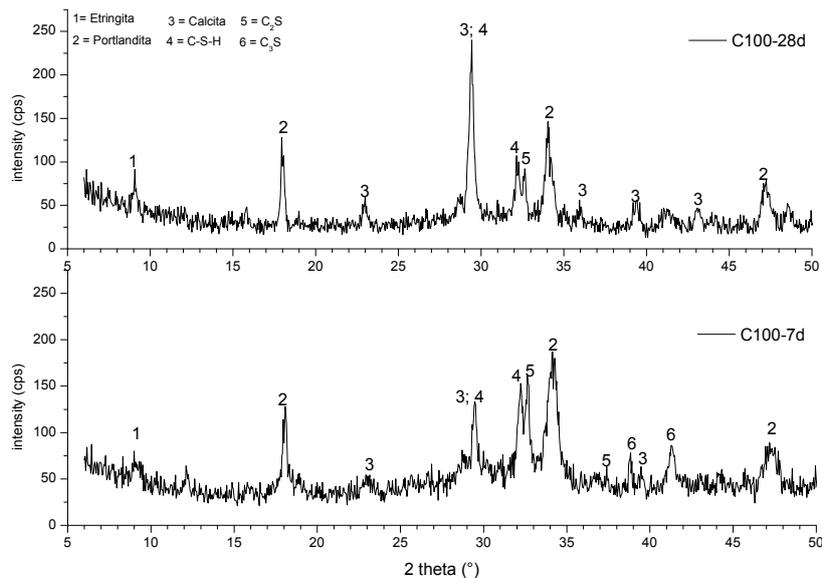


Figura 8 – DRX da pasta C100 após 7 e 28 dias de cura

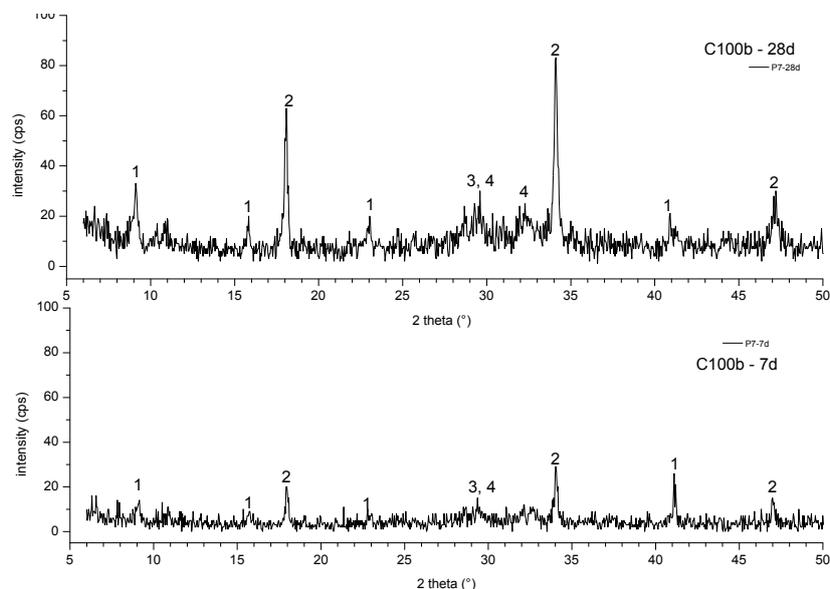


Figura 9 – DRX da pasta C100b após 7 e 28 dias de cura

Tabela 4 – Identificação das fases dos difratogramas de raios X

Id.	Fase	Fórmula química	Carta JPCDF
1	Etringite	$\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$	41-1451
2	Portlandite	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	04-0733
3	Calcite	CaCO_3	05-0586
4	Silicato de cálcio hidratado (C-S-H)	$\text{Ca}_{1,5}\text{SiO}_{3,5}\cdot x\text{H}_2\text{O}$	33-0306
5	Silicato bicálcico	Ca_2SiO_4	33-0303
6	Silicato tricálcico	Ca_3SiO_5	42-0551
7	Sílica	SiO_2	33-1161
8	Silico-aluminato hidratado de cálcio	$\text{CaAl}_2\text{Si}_7\text{O}_{18}\cdot 1,7\text{H}_2\text{O}$	21-0132
9	Sulfo-aluminato hidratado de cálcio	$3\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{Ca}(\text{OH})_2\cdot 32\text{H}_2\text{O}$	41-0216

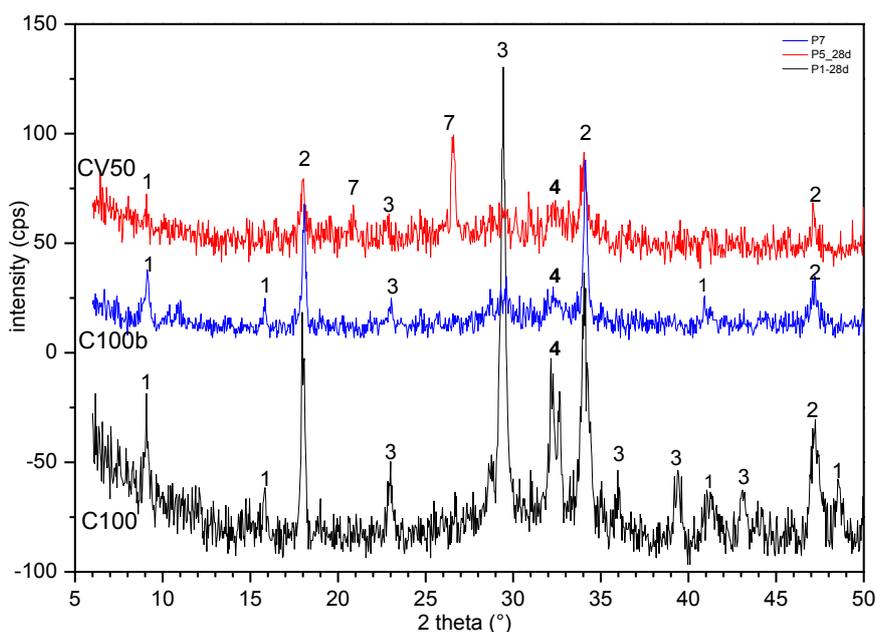


Figura 10 – DRX das pastas C100, C100b e CV50 após 28 dias de cura

As pastas com incorporação de elevados teores de adições (CV60, CV70 e M20CV50) não apresentam picos de portlandite aos 28 dias, como pode ser observado nos difratogramas de raios X apresentados na Figura 11, o que indica que as quantidades calculadas por TG/DTG, são muito pequenas e não foram detetadas por DRX. Nota-se, ainda, que a pasta M20CV50 apresenta picos bem menos intensos.

As análises de DRX realizadas nas pastas CV60, CV70 e M20CV60 atestaram a diminuição gradativa da presença de sílica (SiO_2) nestas pastas, o que comprova que a SiO_2 que era oriunda das CV e do Mtk foi consumida pela reação pozolânica.

Verificou-se a presença de sulfo-aluminato hidratado de cálcio ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$) e silico-aluminato hidratado de cálcio ($\text{CaAl}_2\text{Si}_7\text{O}_{18} \cdot 1.7\text{H}_2\text{O}$), que só aparece nestas pastas com elevados teores de adições aos 28 dias, o que pode ser considerado como um indicativo da reação pozolânica da sílica presente nas CV e no Mtk com o CH_L proveniente da hidratação do cimento.

A Figura 12 apresenta os difratogramas das pastas CV60CH3 e CV60CH5 onde se pode visualizar a presença de portlandite devido à inclusão de cal nestas pastas, corroborando assim os resultados de TG/DTG, onde foi determinado um aumento substancial do teor de CH_L presente nestas pastas aos 28 dias, comparativamente com a pasta CV60.

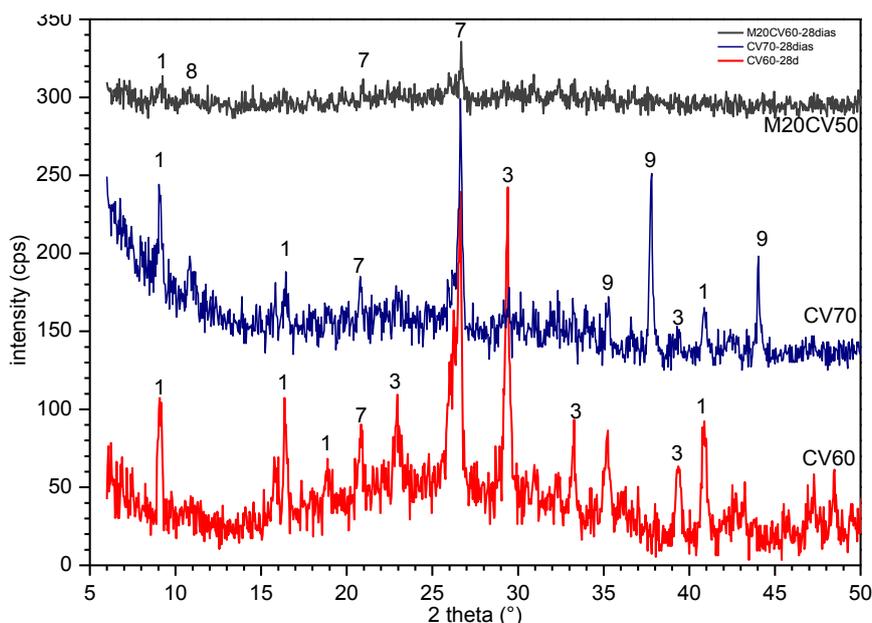


Figura 11 – DRX das pastas CV60, CV70 e M20CV50 após 28 dias de cura

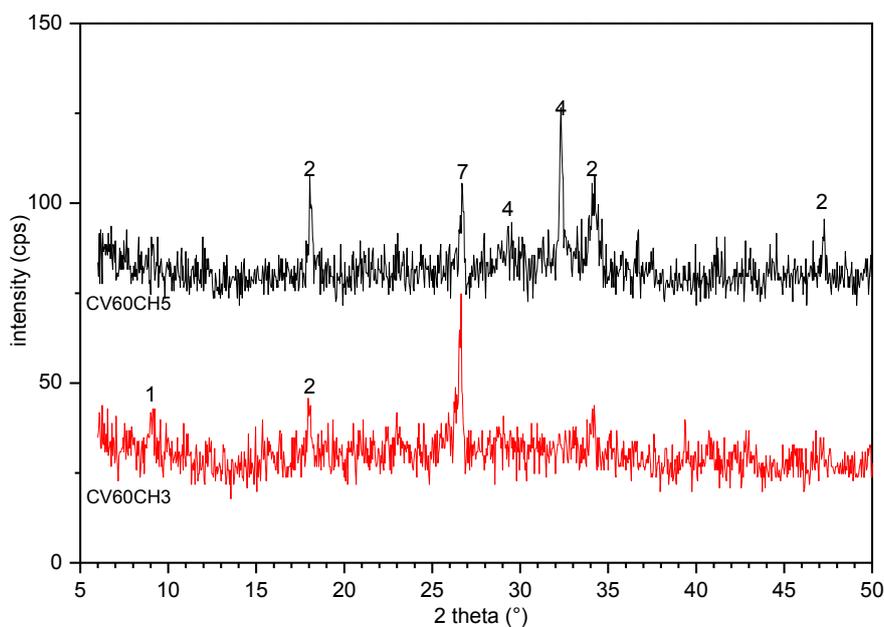


Figura 12 – DRX das pastas CV60CH3 e CV60CH5 após 28 dias de cura

4. CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos verificou-se que não há relação direta entre o teor de $H_2O_{Q.comb}$ e a resistência à compressão. Esta propriedade está mais relacionada com a relação água-cimento (A/C), uma vez que pastas com relações A/C semelhantes (C100b, CV60, CV60CH3 e CV60CH5) apresentaram resistências praticamente iguais aos 7 e aos 28 dias de idade, mesmo com diferentes teores de cimento.

As análises de TG/DTG demonstraram que as pastas com menores teores de cimento e maiores relações A/C apresentam muito pouca portlandite aos 28 dias e que não foi possível detectar este composto nos difractogramas de raios X das pastas CV60, CV70 e M20CV50,

demonstrando a importância da junção das técnicas para correta avaliação da hidratação em pastas com elevados teores de adições.

Neste trabalho verificou-se que o teor de substituição do cimento por 50% de CV apresentou uma melhor resistência à compressão e uma maior reserva alcalina para fornecer CH_L ($CH_L=7$) para reagir com as CV em idades superiores a 28 dias. Já nas pastas com 60 e 70% de substituição de cimento praticamente não foi detectada reserva alcalina para reações futuras ($CH_L<1.4$).

Os resultados de TG/DTG e de DRX mostraram a existência de uma maior reserva alcalina nas pastas com adição de CalH e, desta forma, provavelmente, a cal introduzida aumenta a quantidade de C-S-H proveniente da reação pozolânica das CV, proporcionando um pequeno aumento na resistência à compressão aos 28 dias.

A inclusão de Mtk não proporcionou um ganho de resistência na pasta M20CV50 em comparação a pasta CV70, uma vez que estas apresentam a mesma resistência. No entanto, a substituição de 20% de CV por Mtk proporciona uma redução no teor de CH_L , atestando a reatividade do Mtk.

Face aos resultados obtidos verifica-se a importância de aprofundar os conhecimentos sobre a adição de cal em betões, visto que é notória a sua importância na hidratação das pastas e, conseqüentemente, no desenvolvimento do seu desempenho ao longo do tempo.

AGRADECIMENTOS

À CAPES/Brasil (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) pela concessão de bolsa de pós-doutorado a Marcos A. S. Anjos, processo nº 6517/10-2.

REFERÊNCIAS

Ahmaruzzaman, M., A review on the utilization of fly ash. *Progress in Energy and Combustion Science*, **36** (3), 327-363 (2010).

Alarcon-Ruiz, L., Platret, G., Massieu, E. e Ehrlacher, A., The use of thermal analysis in assessing the effect of temperature on a cement paste. *Cement and concrete research*, **35**(3), 609-613 (2005).

Alonso, J.L., Wesche, K., Characterization of fly ash, In: Wesche, K. (editor) Fly ash in concrete: properties and performance, *British Library*, 1-22 (1991).

Anjos, M.A.; Martinelli, A.E. e Melo, D., Effect of sugarcane biomass waste in cement slurries submitted to high temperature and pressure. *Materials Science and Engineering: A*, **529**, 49-54 (2011).

Antiohos, S. e Tsimas, S., Activation of fly ash cementitious systems in the presence of quicklime: Part I. Compressive strength and pozzolanic reaction rate. *Cement and concrete research*, **34** (5), 769-779 (2004).

ASTM, C. 618. Standard specification for coal fly ash and raw or calcined natural pozzolan for use in, concrete (2003).

Baert, G., Hoste, S., Schutter, G. e Belie, N., Reactivity of fly ash in cement paste studied by means of thermogravimetry and isothermal calorimetry. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **94** (2), 485-492 (2008).

Bhatty, J.I. e Reid, K.J., Use of thermal analysis in the hydration studies of a type 1 portland cement produced from mineral tailings. *Thermochemica Acta*, **91**, 95-105 (1985).

Black, L., Garbev, K., Stemmermann, P., Hallam, K.R., e Allen, G.C., Characterisation of crystalline CSH phases by X-ray photoelectron spectroscopy. *Cement and concrete research*, **33** (6), 899-911 (2003).

Camões, A., Betões de elevado desempenho com elevado volume de cinzas volantes. *Engenharia Civil UM*, **23**, 55-64 (2005).

Camões, A., Durability of high volume fly ash concrete. International RILEM workshop on performance based evaluation and indicators for concrete durability, Madrid, Spain, 19-21 march, 311-318 (2006).

Dollimore, D., Gupta, J., Lerdkanchanaporn, S., e Nippani, S., A thermal analysis study of recycled portland cement concrete (RPCC) aggregates. *Thermochimica Acta*, **357**, 31-40 (2000).

Dweck, J., Buchler, P.M., Coelho, A.V. e Cartledge, F., Hydration of a Portland cement blended with calcium carbonate. *Thermochimica Acta*, **346** (1), 105-113 (2000).

El-Shimy, E., Abo-El-Enein, S., El-Didamony, H. e Osman, T., Physico-chemical and thermal characteristics of lime-silica fume pastes. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **60** (2), 549-556 (2000).

Esteves, L. P., On the hydration of water-entrained cement-silica systems: Combined SEM, XRD and thermal analysis in cement pastes. *Thermochimica Acta*, **518** (1), 27-35 (2011).

Filho, J.H., Medeiros, M.H.F., Pereira, E.; Helene, P., e Isaia, G.C., High-Volume Fly Ash Concrete with and without Hydrated Lime: Chloride Diffusion Coefficient from Accelerated Test. *Journal of materials in civil engineering*, **411**, 418 (2013).

Knapen, E., Cizer O., Balen K.V. e Gemert D.V., Effect of free water removal from early-age hydrated cement pastes on thermal analysis. *Construction and Building Materials*, **23**(11), 3431-3438 (2009).

Malhotra, V., High-Performance High-Volume Fly Ash Concrete. *Concrete International. ACI*. **24** (7), 30-34 (2002).

Malhotra, V., e Ramezaniapour, A., *Fly ash in concrete – 2nd edition*, CANMET – Canada Centre for Mineral and Energy Technology, pp. 307 (1994).

Malhotra, V., High-Volume Fly Ash and Slag Concrete. In V. Ramachandran, *Concrete admixtures handbook: Properties, Science, and Technology* (pp. 800-838). New Jersey: Noyes Publications (1995).

Mehta, P. K.; Monteiro, P. J. M. *Concreto: microestrutura, propriedades e materiais*. Ibracon (2008).

Midgley, H., The determination of calcium hydroxide in set Portland cements. *Cement and concrete research*, **9** (1), 77-82 (1979).

Mindess, S.; Young, J.; Darwin, D. *Concrete*, Pearson Education, Upper Saddle River, New Jersey, USA (2003).

Nelson, E.B. *Well cementing*. Elsevier Science Limited (1990).

Neville, A.M. *Propriedades do Concreto*; tradução: Salvador E. Giammusso. PINI (1997).

NP EN 196-1, Métodos de Ensaio de Cimento. Parte 1: Determinação das Resistências Mecânicas, Instituto Português da Qualidade (2000).

NP EN 450-1, Cinzas Volantes para Betão. Parte 1 - Definição, Especificações e Critérios de Conformidade, Instituto Português da Qualidade (2012).

Pane, I. e Hansen, W., Investigation of blended cement hydration by isothermal calorimetry and thermal analysis. *Cement and concrete research*, **35** (6), 1155-1164 (2005).

Paya, J., Monzo, J., Borrachero, M., Perris, E. e Amahjour, F., Thermogravimetric methods for determining carbon content in fly ashes. *Cement and concrete research*, **28** (5), 675-686 (1998).

Poon, C., Lam, L., Wong, Y., A study on high strength concrete prepared with large volumes of low calcium fly ash. *Cement and concrete research*, **30 (3)**, 447-455 (2000).

Ramachandran, V., Paroli, R., Beaudoin, J. e Delgado, A., Handbook of thermal analysis of construction materials, William Andrew (2002).

Şahmaran, M., Yaman, İ.Ö., Tokyay, M., Transport and mechanical properties of self consolidating concrete with high volume fly ash. *Cement and concrete composites*, **31(2)**, 99-106 (2009).

Schnitzler, E., Costa, W., Carvalho Filho, M. e Ionashiro, M., Proposta de análises rápidas de calcários da região de ponta grossa por termogravimetria (tg), comparadas com as titulações complexométricas clássicas. *Publicatio UEPG-Ciências Exatas e da Terra, Agrárias e Engenharias*, **6 (1)**, (2009).

Sisomphon, K.; Franke, L., Evaluation of calcium hydroxide contents in pozzolanic cement pastes by a chemical extraction method. *Construction and Building Materials*, **25 (1)**, 190-194 (2011).

Taylor, H.F. Cement chemistry. Thomas Telford Services Ltd. (1997).