

**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL**

**EFEITO DA ADIÇÃO DO PÓ DE RETÍFICA DE COMPÓSITOS FENÓLICOS
NAS PROPRIEDADES DE MATRIZES CIMENTÍCIAS**

Raphael Dias Mariano

Salvador
2017

UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL

**EFEITO DA ADIÇÃO DO PÓ DE RETÍFICA DE COMPÓSITOS FENÓLICOS
NAS PROPRIEDADES DE MATRIZES CIMENTÍCIAS**

Raphael Dias Mariano

Dissertação apresentada ao **PROGRAMA
DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
CIVIL** como requisito parcial à obtenção do
título de MESTRE EM ENGENHARIA CIVIL

Orientador: Prof. Dr. Daniel Vêras Ribeiro

Co-orientador: Prof. Dr. Márcio Raymundo Morelli

Agência Financiadora: CAPES

Salvador

2017

DEDICATÓRIA

Dedico esta dissertação à minha família. Se eu cheguei até aqui foi devido à toda educação e formação dada por ela.

VITAE DO CANDIDATO

Engenheiro Civil, formado pela Universidade Federal da Bahia, UFBA (2015)

“Erga essa cabeça, mete o pé e vai na fé!”

Xande de Pilares, Gilson Bernini e Carlinhos Madureira

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE

RAPHAEL DIAS MARIANO

APRESENTADA AO MESTRADO EM ENGENHARIA CIVIL, DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA, EM 10 DE MARÇO DE 2017.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Daniel Vêras Ribeiro

Orientador

PPEC - UFBA

Prof. Dr. Márcio Raymundo Morelli

Co-Orientador

PPGCEM - UFSCar

Prof. Dr. Vanderley Moacyr John

PPGEC - USP

Prof. Dr. Cléber Marcos Ribeiro Dias

PPEC - UFBA

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ouvir as minhas orações e permitido que tudo isso tivesse acontecido;

Aos meus pais, Sandra e Orley, e ao meu irmão, Victor, que acompanham de perto o meu desenvolvimento e estão presentes em cada momento da minha vida;

Aos familiares, por todo apoio e torcida;

Aos Prof. Dr. Daniel Vêras Ribeiro e Prof. Dr. Márcio Raymundo Morelli, pela confiança, orientação e disponibilidade para a realização desta pesquisa;

A Luciano, Tiago e Guilherme, membros da “Coligação” e grandes amigos, que fizeram parte de todo o mestrado e que foram muito importantes para a superação de todas as etapas;

A José, que, em tão pouco tempo, me ajudou bastante no desenvolvimento da pesquisa;

A todos que fizeram parte do LEDMa durante esse período (Adriana, Bruna Mariani, Bruna Silva, Bruno, Daniel, Débhora, Diana, Elisama, Maria Paula, Mavisson, Nilson, Paulo, Raquel, Silas e Vitor). Toda a convivência e a ajuda prestada por vocês ao longo deste mestrado foi de muito valor. Sou muito grato.

A Paulo Sant’Anna, técnico do CETA, pela colaboração e ajuda na realização de atividades deste estudo;

A Giovanni, por ter me ajudado com moldagens e se disponibilizado para me ajudar quando necessário;

A ZF Sachs do Brasil, por disponibilizar o uso do pó de retífica para a realização deste trabalho;

A Tadeu Rios e Rafael Rios, da Mister Construção, e Sérgio, da Fabrick Concretos, pela doação do cimento utilizado;

A Anacom Científica, pelas imagens do pó de retífica obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura;

Ao LACER/UFRGS, pela realização dos ensaios de sedigrafia dos materiais utilizados,

Ao LCM/IFBA, pela realização dos ensaios de fluorescência de raios X dos materiais utilizados;

Aos amigos Bentes, Soeiro, Felipe, Marcelo, Sara, Carol, María, Mari e todos os outros, pelas conversas e/ou pelas jogatinas de longas horas;

Aos Prof. Dr. Cléber Dias, Prof. Dr. Ricardo Carvalho e Prof. Dr. Vanderley John, pelas contribuições feitas para a melhoria do trabalho durante as etapas de avaliação;

A CAPES, pelo apoio financeiro;

A todos aqueles que contribuíram direta e indiretamente para que essa dissertação fosse concluída.

RESUMO

As atividades industriais, em sua evolução, promoveram muitas mudanças no mundo, modificando processos produtivos e possibilitando o desenvolvimento de novos produtos. Porém, cresce a preocupação ambiental devido à geração crescente e disposição inadequada dos rejeitos industriais, visto que muitos desses rejeitos são danosos ao homem e ao meio ambiente. Nesse contexto, cresce a importância da adoção de medidas para minimizar os impactos, como o reuso e a reciclagem e essa conduta passa a ser cobrada pela sociedade. Dentre os diversos resíduos oriundos dos processos produtivos industriais está o pó de retífica (PR), gerado na produção de revestimentos de embreagem durante a etapa de usinagem na indústria automotiva. O presente estudo teve como objetivo estudar a utilização do PR como retardador de pega em matrizes cimentícias. Para tal, estudou-se a adição de pó de retífica nos teores de 5%, 10% e 15%, em relação à massa de cimento, sem o uso de aditivos plastificantes, e foram avaliados o tempo de pega de pastas de cimento por meio do método de Vicat, por calorímetro adiabático e por monitoramento da hidratação via ultrassom, além das propriedades de argamassas no estado fresco (analisadas pela realização de ensaios de densidade de massa e teor de ar incorporado, índice de retenção de água, reometria e *squeeze-flow*) e no estado endurecido (resistências à tração na flexão e compressão axial, porosidade e densidade aparentes, absorção de água por capilaridade e o módulo de elasticidade dinâmico). Os resultados indicaram o retardo de pega crescente com o teor de adição empregado. Porém, apesar de o teor de 5% de adição do PR ter apresentado os melhores resultados para as propriedades no estado endurecido, a reologia das pastas e argamassas estudadas foi influenciada significativamente pela adição do pó de retífica. Portanto, o PR mostrou-se capaz de retardar a pega, porém sua eficiência é bastante baixa frente aos retardadores comerciais, sendo necessária uma melhor dispersão do resíduo em matrizes cimentícias para tentar viabilizar a sua utilização.

Palavras-chave: pó de retífica, retardador de pega, reologia, argamassa, propriedades.

EFFECT OF THE ADDITION OF GRINDING DUST OF PHENOLIC COMPOSITES ON THE PROPERTIES OF CEMENTITIOUS MATRICES

ABSTRACT

Industrial activities, in their evolution, have promoted many changes in the world, modifying productive processes and enabling the development of new products. However, environmental concern is growing due to the increasing generation and inadequate disposal of industrial wastes, since many of these wastes are harmful to men and the environment. In this context, the importance of adopting measures to minimize impacts, such as reuse and recycling, is quite significant and this behavior is charged by society. Among the different types of waste generated in the production processes of automotive industry is the grinding dust (GD), which is generated in the clutch disc finishing process by grinding. The present study aimed to evaluate the use of GD as a retarder admixture of cementitious matrices. The waste was added in contents of 5%, 10% and 15% relative to the weight of cement used, no plasticizers were used, and the setting time of cement pastes were evaluated by Vicat method, adiabatic calorimeter and ultrasonic monitoring, as well as the properties of mortars in the fresh state (studied by conducting tests of mass density and incorporated air content, water retention, rheometry and squeeze-flow) and hardened state (flexural strength and axial compressive strength, apparent porosity and density, water absorption by capillarity and dynamic modulus of elasticity). The results indicated an increase in setting time with the addition content used. However, although the 5% addition content showed the best results for the hardened state properties, the rheology of the pastes and mortars studied was significantly influenced by the addition of the grinding dust. Therefore, the GD is able to retard the setting time, but its efficiency is quite low compared to the commercial retarders. A better dispersion of the waste in cementitious matrices is necessary to try to make its use feasible.

Keywords: grinding dust, set retarder, rheology, mortar, properties.

SUMÁRIO

	Pág.
BANCA EXAMINADORA	vii
AGRADECIMENTOS	ix
RESUMO	xi
ABSTRACT	xiii
SUMÁRIO	xv
ÍNDICE DE TABELAS	xix
ÍNDICE DE FIGURAS	xxi
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	xxvii
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO DE LITERATURA.....	3
2.1 Resíduos Sólidos.....	3
2.1.1 Classificação dos resíduos sólidos.....	3
2.1.2 Resíduos industriais utilizados na Engenharia Civil	3
2.1.3 Pó de retífica	6
2.2 Cimento Portland.....	8
2.2.1 Composição química do cimento Portland	8
2.2.2 Hidratação do cimento.....	9
2.2.3 Hidratação do cimento e a evolução do calor de hidratação	12
2.2.4 Tempo de pega	15
2.2.5 Reologia	21
2.3 Aditivos	29
2.3.1 Tipos de aditivos e suas aplicações	29
2.3.2 Aditivos retardadores.....	33
3. MATERIAIS E MÉTODOS	43
3.1 Materiais	44
3.1.1 Cimento	44
3.1.2 Areia	44
3.1.3 Água	44
3.1.4 Pó de retífica	44
3.2 Métodos.....	44
3.2.1 Caracterização das matérias-primas.....	44
3.2.1.1 Distribuição granulométrica.....	44
3.2.1.2 Massa específica (densidade).....	45

3.2.1.3	Massa unitária	46
3.2.1.4	Área superficial específica.....	46
3.2.1.5	Potencial hidrogeniônico (pH).....	46
3.2.1.6	Fração de orgânicos e inorgânicos.....	46
3.2.1.7	Análise química	47
3.2.1.8	Caracterização ambiental.....	47
3.2.1.9	Análise mineralógica.....	49
3.2.1.10	Microestrutura (MEV).....	50
3.2.2	Análise do tempo de pega	51
3.2.2.1	Método de Vicat.....	51
3.2.2.2	Avaliação Calorimétrica	51
3.2.2.3	Monitoramento através do emprego de ultrassom	52
3.2.3	Caracterização da argamassa no estado fresco.....	54
3.2.3.1	Determinação da densidade de massa e do teor de ar incorporado.....	54
3.2.3.2	Índice de retenção de água	55
3.2.3.3	Avaliação das Propriedades Reológicas	56
3.2.4	Caracterização da argamassa no estado endurecido.....	64
3.2.4.1	Determinação das resistências à tração na flexão e à compressão axial.....	64
3.2.4.2	Porosidade e densidade aparentes	65
3.2.4.3	Absorção de água por capilaridade	65
3.2.4.4	Determinação do módulo de elasticidade dinâmico	66
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	67
4.1	Caracterização dos materiais.....	67
4.1.1	Areia	67
4.1.2	Cimento	68
4.1.3	Pó de retífica.....	71
4.2	Influência da adição do pó de retífica no tempo de pega do cimento Portland.....	79
4.2.1	Método de Vicat.....	79
4.2.2	Avaliação calorimétrica	81
4.2.3	Monitoramento da hidratação do cimento por meio de ultrassom. 83	
4.3	Avaliação da composição mineralógica das pastas de cimento contendo pó de retífica	86
4.4	Avaliação da influência do pó de retífica nas características das argamassas no estado fresco.....	89

4.4.1	Determinação da densidade de massa e do teor de ar incorporado.....	89
4.4.2	Determinação do índice de retenção de água.....	90
4.4.3	Avaliação reológica	91
4.5	Avaliação da influência do pó de retífica nas características das argamassas no estado endurecido.....	102
5.	CONCLUSÕES.....	111
6.	SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....	113
7.	REFERÊNCIAS	115
	ANEXO A.....	127

ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 2.1. Geração de pó de retífica pela ZF Sachs do Brasil, proveniente da etapa de acabamento da produção de embreagens.....	6
Tabela 2.2. Principais compostos do cimento Portland, suas composições e abreviações.....	9
Tabela 4.1. Caracterização física da areia utilizada.....	68
Tabela 4.2. Caracterização física do cimento CP V ARI utilizado.....	69
Tabela 4.3. Composição química, em óxidos, do cimento determinada por FRX e os limites estabelecidos pela NBR 5733:1991.....	70
Tabela 4.4. Composição química do pó de retífica, em óxidos, determinada por FRX.....	74
Tabela 4.5. Caracterização do pó de retífica utilizado.....	76
Tabela 4.6. Resultados de solubilização e lixiviação do pó de retífica e os valores máximos permitidos (VMP), segundo as normas NBR 10004:2004, 10005:2004 e 10006:2004.....	78
Tabela 4.7. Parâmetros reológicos obtidos pelo modelo de Herschel-Bulkley.....	97
Tabela 4.8. Tensão de escoamento das pastas cimentícias sem e com adição de pó de retífica em diferentes teores para os tempos de 20 minutos e 60 minutos.....	98
Tabela 4.9. Viscosidade plástica das pastas cimentícias sem e com adição de pó de retífica em diferentes teores para os tempos de 20 minutos e 60 minutos.....	99

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 2.1. Imagem esquemática do processo de produção dos discos de embreagem.....	7
Figura 2.2. Revestimento de embreagem e sua posição em uma embreagem completa.	8
Figura 2.3. Representação esquemática da liberação de calor durante a hidratação do cimento Portland. Indicações de etapas da reação: (1) Estágio inicial; (2) Estágio intermediário, cujo produtos principais são o C-S-H e o CH; (3) Nova formação de etringita; (4) Hidratação da fase ferrita ou conversão da fase AFt para fase AFm.....	13
Figura 2.4. Evolução da pega e do enrijecimento no concreto	16
Figura 2.5. (a) Efeito da temperatura nos tempos de início e fim de pega do concreto (ASTM C 403); (b) Efeito de um aditivo retardador sobre os tempos de pega do concreto (ASTM C 403)	17
Figura 2.6. Simplificação da evolução da velocidade de pulsos ultrassônicos (VPU) em três estágios característicos.....	18
Figura 2.7. Estágio inicial de suspensão das partículas de cimento, dispersas no meio.	18
Figura 2.8. Formação do caminho sólido de percolação no fim do primeiro estágio de hidratação.	19
Figura 2.9. Maior número de caminhos sólidos intercomunicados, resultando no aumento da velocidade de propagação ultrassônica, característico do segundo estágio de hidratação do cimento.....	20
Figura 2.10. Fase sólida bastante conectada no terceiro estágio de hidratação do cimento.	20
Figura 2.11. Determinação dos tempos de início e fim de pega através do resultado obtido no gráfico “VPU x tempo”.	21
Figura 2.12. Modelo de Newton para definir a viscosidade.....	23
Figura 2.13. Exemplo esquemático de comportamentos reológicos independentes do tempo: (i) dilatante; (ii) newtoniano; (iii) pseudoplástico;	

(iv) dilatante com tensão de escoamento; (v) Bingham; (vi) pseudoplástico com tensão de escoamento.	25
Figura 2.14. Variação da tensão de cisalhamento em função do tempo, para taxa de cisalhamento constante: i) comportamento de um fluido independente do tempo; ii) fluidos reopéticos: aumento da tensão de cisalhamento; iii) fluidos tixotrópicos: diminuição da tensão de cisalhamento.	27
Figura 2.15. Curva de fluxo com histerese de um material cimentício.	28
Figura 2.16. Relação entre a temperatura e o tempo de pega do concreto.	30
Figura 2.17. Mecanismos possíveis de adsorção de aditivos orgânicos na superfície dos grãos cimentícios.	35
Figura 2.18. Estrutura química básica de um lignosulfonato.	37
Figura 2.19. Evolução da resistência à compressão e à flexão de argamassas de cimento Portland com lignosulfonatos, a uma dada relação água/cimento, em função da idade.	38
Figura 2.20. Estruturas moleculares dos ácidos hidroxicarboxílicos que atuam como retardadores de pega no cimento Portland.....	39
Figura 2.21. Estruturas de sacarídeos que atuam como retardadores.	40
Figura 3.1. Fluxograma das etapas que compõem a presente pesquisa.	43
Figura 3.2. Caracterização e classificação de resíduos sólidos segundo a NBR 10004:2004.	48
Figura 3.3. Calorímetro utilizado na realização dos testes de avaliação do tempo de pega das pastas de cimento. (A) Conexão e monitoramento das medidas; (B) Configuração interna do calorímetro; (C) Localização dos sensores de temperatura no interior do equipamento.....	52
Figura 3.4. Procedimento para determinação do tempo de pega usando o método ultrassônico: (a) corpo de prova de 15 cm x 15 cm x 30 cm com superfície exposta coberta com filme plástico; (b) Colocação de pano úmido na superfície superior do molde e conexão dos transdutores com o PunditLab+.	53
Figura 3.5. Ilustração esquemática de duas argamassas distintas e seus comportamentos de acordo com a taxa de cisalhamento aplicada.	57
Figura 3.6. Reômetro utilizado para a realização de estudos reológicos.	58

Figura 3.7. Procedimento de ensaio de reometria com base na frequência de rotação em função do tempo.	59
Figura 3.8. Procedimento adotado para a realização do ensaio de fluxo, onde há uma rampa de aceleração de 0 a 40 rpm em 2 minutos e uma rampa de desaceleração de 40 a 0 rpm em 2 minutos.	60
Figura 3.9. Curvas de aceleração e desaceleração do reômetro.....	61
Figura 3.10. Representação esquemática do ensaio de <i>squeeze-flow</i> identificando a condição de início e final de ensaio, onde D = diâmetro do punção (placa superior) = diâmetro da amostra, h_0 = distância entre o punção e a base (placa inferior) = altura inicial da amostra, h = altura da amostra variável em função do deslocamento do punção superior.	62
Figura 3.11. Curva típica obtida pelo ensaio de <i>squeeze-flow</i> com deslocamento controlado, ilustrando os três principais estágios do comportamento de um material. Estágio I: pequeno deslocamento – deformação elástica; Estágio II: deslocamento intermediário – deformação plástica ou fluxo viscoso; Estágio III: grande deslocamento – enrijecimento por deformação.	63
Figura 3.12. Realização do ensaio de <i>squeeze-flow</i> . (A) Configuração adotada para o ensaio; (B) Posição do punção para o início do ensaio.	64
Figura 3.13. Modelo da curva de absorção capilar de água em função da raiz quadrada do tempo, segundo a NBR 9779, para a determinação do coeficiente de absorção capilar.....	66
Figura 4.1. Distribuição granulométrica da areia utilizada e os limites definidos pela NBR 7211:2009.....	67
Figura 4.2. Distribuição granulométrica e o diâmetro médio de partículas do cimento utilizado (CP V ARI).....	68
Figura 4.3. Difratoograma de raios X do cimento CP V ARI.	69
Figura 4.4. Micrografias do pó de retífica obtidas por MEV.	71
Figura 4.5. Micrografias do pó de retífica, obtidas por MEV, mostrando (A) partícula com formato de bastão e; (B) partícula com formato irregular. ..	72
Figura 4.6. Análise química pontual por EDS de partícula com formato de bastão.	73

Figura 4.7. Análise química pontual por EDS de partícula com formato irregular.	73
Figura 4.8. Difratoograma de raios X do pó de retífica.	75
Figura 4.9. Distribuição do tamanho de partículas do pó de retífica.....	76
Figura 4.10. Distribuição do tamanho de partículas do cimento, pó de retífica e areia.	77
Figura 4.11. Tempo de pega das pastas de cimento em função do teor de pós de retífica adicionado, utilizando o cimento CP V ARI.	79
Figura 4.12. Evolução do calor de hidratação das pastas contendo 0%, 5%, 10% e 15% de adição de pó de retífica.	81
Figura 4.13. Representação esquemática da teoria da percolação, segundo Acker (1988).	84
Figura 4.14. Curvas de velocidade de propagação do pulso ultrassônico ao longo do tempo decorrido desde o início da mistura para as pastas com 0%, 5%, 10% e 15% de pó de retífica.	85
Figura 4.15. Difratoograma das pastas com 0%, 5% e 10% de pó de retífica, 24 horas após a mistura.	86
Figura 4.16. Redução da fase portlandita em (A) $2\theta = 18^\circ$ e; (B) $2\theta = 34^\circ$, observado por DRX, da pasta de cimento Portland com o aumento do teor de PR adicionado, com 1 dia de hidratação.	87
Figura 4.17. Densidade de massa e teor de ar incorporado das argamassas, em função do teor de pó de retífica adicionado.....	89
Figura 4.18. Índice de retenção de água das argamassas em função do teor de pó de retífica adicionado.	90
Figura 4.19. Índice de consistência das argamassas em função do teor de adição de pó de retífica.....	91
Figura 4.20. Reologia das pastas, avaliada por meio do reômetro, representada pelo torque em função do tempo.	92
Figura 4.21. Curvas de fluxo obtidas com a pasta de referência nos tempos de (a) 2 minutos; e (b) 21 minutos, a fim de se observar a área de histerese.	93

Figura 4.22. Curvas de fluxo obtidas com a pasta de 5% de adição de PR nos tempos de (a) 2 minutos; e (b) 21 minutos, a fim de se observar a área de histerese.	94
Figura 4.23. Curvas de fluxo obtidas com a pasta de 10% de adição de PR nos tempos de (a) 2 minutos; e (b) 21 minutos, a fim de se observar a área de histerese.	95
Figura 4.24. Curvas de fluxo obtidas com a pasta de 15% de adição de PR nos tempos de (a) 2 minutos; e (b) 21 minutos, a fim de se observar a área de histerese.	96
Figura 4.25. Desenho esquemático indicando o efeito da presença de uma partícula esférica sobre as linhas de fluxo de um fluido submetido ao cisalhamento: fluido (a) isento e (b) contendo partícula.....	100
Figura 4.26. Perfil típico das curvas obtidas no <i>squeeze-flow</i> para as argamassas contendo PR, utilizando a taxa de deslocamento de 0,1 mm/s, 15 minutos após mistura.	101
Figura 4.27. Perfil típico das curvas obtidas no <i>squeeze-flow</i> para as argamassas contendo PR, utilizando a taxa de deslocamento de 0,1 mm/s, 60 minutos após mistura.	102
Figura 4.28. Densidade aparente das argamassas estudadas em função do teor de pó de retífica adicionado, aos 28 dias de idade.	103
Figura 4.29. Porosidade aparente das argamassas estudadas em função do teor de pó de retífica adicionado, aos 28 dias de idade.	103
Figura 4.30. Coeficientes de absorção capilar das argamassas, aos 28 dias, em função do teor de adição de pó de retífica.	104
Figura 4.31. Resistência à tração na flexão das argamassas com diferentes teores de adição de pó de retífica em função das idades de ensaio.	105
Figura 4.32. Resistência à compressão axial das argamassas com diferentes teores de adição de pó de retífica em função das idades de ensaio.	106
Figura 4.33. Formação de aglomerados durante a produção de argamassas com adição de 15% de PR.	107
Figura 4.34. Módulo de elasticidade dinâmico das argamassas, aos 28 dias, em função do teor de adição de pó de retífica.	108

Figura A.1. Comportamento reológico da pasta de referência (amostra 1) e parâmetros reológicos obtidos por meio da utilização do modelo matemático de Herschel-Bulkley.....	127
Figura A.2. Comportamento reológico da pasta de referência (amostra 2) e parâmetros reológicos obtidos por meio da utilização do modelo matemático de Herschel-Bulkley.....	127
Figura A.3. Comportamento reológico da pasta de referência (amostra 3) e parâmetros reológicos obtidos por meio da utilização do modelo matemático de Herschel-Bulkley.....	128
Figura A.4. Comportamento reológico da pasta com 5% de adição de PR (amostra 1) e parâmetros reológicos obtidos por meio da utilização do modelo matemático de Herschel-Bulkley.	128
Figura A.5. Comportamento reológico da pasta com 5% de adição de PR (amostra 2) e parâmetros reológicos obtidos por meio da utilização do modelo matemático de Herschel-Bulkley.	129
Figura A.6. Comportamento reológico da pasta com 5% de adição de PR (amostra 3) e parâmetros reológicos obtidos por meio da utilização do modelo matemático de Herschel-Bulkley.	129
Figura A.7. Comportamento reológico da pasta com 10% de adição de PR (amostra 1) e parâmetros reológicos obtidos por meio da utilização do modelo matemático de Herschel-Bulkley.	130
Figura A.8. Comportamento reológico da pasta com 10% de adição de PR (amostra 2) e parâmetros reológicos obtidos por meio da utilização do modelo matemático de Herschel-Bulkley.	130
Figura A.9. Comportamento reológico da pasta com 10% de adição de PR (amostra 3) e parâmetros reológicos obtidos por meio da utilização do modelo matemático de Herschel-Bulkley.	131
Figura A.10. Comportamento reológico da pasta com 15% de adição de PR e parâmetros reológicos obtidos por meio da utilização do modelo matemático de Herschel-Bulkley.....	131

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ACI	American Concrete Institute
AFm	Etringita
AFt	Monossulfoaluminato de cálcio hidratado
ARI	Alta Resistência Inicial
ASTM	American Society for Testing and Materials Standards
BSE	Backscattering Electron
C ₂ S	Silicato dicálcico – belita
C ₃ S	Silicato tricálcico - alita
C ₃ A	Aluminato tricálcico
C ₄ AF	Ferroaluminato tetracálcico
Ca(OH) ₂	Portlandita
CH	Portlandita
CIF	Crystallography Information File
cm	Centímetro
CO ₂	Dióxido de carbono
COD	Crystallography Open Database
CP	Cimento Portland
C-S-H	Silicato de cálcio hidratado
DRX	Difração de Raios X
EDS	Espectroscopia por Energia Dispersiva
FRX	Fluorescência de Raios X
g	Gramma
h	Hora
H ₂ O	Água
ISWA	International Solid Waste Association
kHz	Quilohertz
N	Newton
kV	Quilovolts
m	Metro

mA	Miliampere
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
min	Minuto
mm	Milímetro
mN	Milinewton
MPa	Megapascal
NBR	Norma Brasileira
NM	Norma Mercosul
pH	Potencial hidrogeniônico
PR	Pó de Retífica
rpm	Rotações por minuto
s	Segundo
SDD	Silicon Drift Detector
UNEP	United Nations Environment Programme
VMP	Valor Máximo Permitido
VPU	Velocidade de Propagação Ultrassônica
ZnO	Óxido de zinco
Zn(OH) ₂	Hidróxido de zinco

1. INTRODUÇÃO

As revoluções industriais possibilitaram um grande desenvolvimento de diversos processos e atividades que alavancaram a produção, tornando-as essenciais na sociedade contemporânea. Porém, esse desenvolvimento resultou no aumento da geração de resíduos, que hoje representam um problema para a manutenção da qualidade de vida, pois vários deles apresentam elementos nocivos à saúde humana e ao ambiente, podendo contaminar mananciais, lençóis freáticos e o solo, por exemplo.

Em 2012, a quantidade total de resíduos gerados no mundo (municipais, industriais e perigosos) foi superior a 4 bilhões de toneladas. No mesmo ano, o valor global movimentado pelo setor de resíduos era estimado em US\$ 433 bilhões (ISWA, 2012). Essa quantidade de resíduos gerados demonstra que o setor de resíduos apresenta dois conjuntos de desafios, o primeiro sendo o aumento na quantidade e complexidade dos fluxos de resíduos devido ao aumento das rendas e ao crescimento econômico e o segundo, o risco crescente de danos à saúde humana e aos ecossistemas (UNEP, 2011).

Devido à situação ambiental do planeta e ao crescimento da produção e do consumo, cresce a necessidade da adoção de um desenvolvimento sustentável, com novas tecnologias ambientalmente adequadas e que possam ser absorvidas pelas empresas de todos os setores produtivos. Apesar de não ser a medida mais eficiente para a problemática, o reaproveitamento dos resíduos se faz necessário nas situações em que, com as tecnologias disponíveis, não seja possível acabar com a sua geração.

Durante séculos, tudo aquilo gerado nos processos produtivos, que não os produtos principais, era considerado apenas rejeito. Na atualidade, os rejeitos são vistos sob uma nova perspectiva, podendo ser importantes insumos na produção (DEMAJOROVIC, 1996) caso seja atribuída uma finalidade de uso, agregando valor econômico. Dessa forma, os resíduos também se tornam foco do processo produtivo.

O aproveitamento dos rejeitos industriais para uso como materiais alternativos não é novidade e tem dado certo em vários países. Menezes *et al.* (2002) citam duas razões motivacionais que fazem os países reciclarem seus

rejeitos: o esgotamento das reservas de matérias-primas e o crescente volume de resíduos sólidos, que afetam a saúde pública, colocando-a em risco, ocupam espaço e trazem impactos negativos aos recursos naturais. Para tal, são necessárias, inicialmente, pesquisas para determinar a viabilidade de aproveitamento dos mesmos antes de utilizá-los efetivamente.

Rocha e Cheriaf (2003) também expõem a dificuldade que a indústria de transformação encontra na disposição final dos resíduos gerados nos seus processos, o que causa graves problemas ambientais e aumentos nos custos da indústria, devido à falta de soluções tecnológicas apropriadas e de instalações adequadas à eliminação dos resíduos. Dessa forma, oportunidades de valorização de resíduos utilizando-os como materiais e componentes de construção civil, por exemplo, estão sendo procuradas.

Com este pensamento, buscou-se estudar neste trabalho a utilização de um resíduo da indústria automotiva conhecido como pó de retífica, material pulverulento gerado na produção de revestimentos de embreagem, nas etapas de retífica e furação, e cuja geração já superou as 60 toneladas/mês, no Brasil, como aditivo retardador de pega em matrizes cimentícias. De forma específica, buscou-se:

- a. Caracterizar o pó de retífica e compostos capazes de influenciar a cinética de hidratação do cimento Portland;
- b. Compreender os mecanismos de retardo da hidratação de matrizes cimentícias com a adição de pó de retífica;
- c. Determinar uma relação entre os teores de adição do resíduo e o retardo do tempo de pega;
- d. Avaliar a influência da adição do pó de retífica na evolução da temperatura de hidratação de matrizes cimentícias;
- e. Avaliar a influência da adição do pó de retífica nas propriedades reológicas de matrizes cimentícias;
- f. Avaliar a influência da adição do pó de retífica nas propriedades físicas e mecânicas de matrizes cimentícias.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Resíduos Sólidos

2.1.1 *Classificação dos resíduos sólidos*

A NBR 10004:2004 (Resíduos sólidos – Classificação) define os resíduos sólidos como resíduos que se encontram nos estados sólido e semissólido e que resultam de atividades de diversas origens, como industrial, doméstica, hospitalar etc. Esta norma também classifica os resíduos sólidos quanto aos seus riscos potenciais ao meio ambiente e à saúde pública para que possam ser gerenciados adequadamente. Para tal, a identificação do processo ou atividade que lhes deu origem e de seus constituintes e características é necessária. A NBR 10004 classifica os resíduos em:

- Classe I – Perigosos: aqueles que, em função de suas propriedades físicas, químicas ou infectocontagiosas, podem apresentar riscos à saúde pública e ao meio ambiente.

- Classe II – Não perigosos, que são divididos em:

- // A – não inertes: aqueles que não se enquadram na classificação de resíduos classe I, podendo ter propriedades como biodegradabilidade, combustibilidade ou solubilidade em água.

- // B – inertes: aqueles que, quando submetidos a um contato dinâmico e estático com água destilada ou desionizada, à temperatura ambiente, não tiverem nenhum de seus constituintes solubilizados a concentrações superiores aos padrões de potabilidade de água, excetuando-se aspecto, cor, turbidez, dureza e sabor.

2.1.2 *Resíduos industriais utilizados na Engenharia Civil*

As atividades industriais produzem diferentes substâncias que não são desejadas durante os seus processos. As indústrias, cidades e a agricultura produzem largas quantidades dessas substâncias (VELASCO *et al.*, 2014), as quais podem ser bastante prejudiciais ao ambiente e à população. De maneira a reduzir esses impactos, diversos estudos já foram realizados para a utilização de resíduos industriais em aplicações de diversas áreas, como na Engenharia

Civil. Cinzas da combustão de carvão (PRABAKAR *et al.*, 2004), resíduos agrícolas, como o bagaço da cana-de-açúcar (GANESAN *et al.*, 2007), e sílica ativa (MOTA *et al.*, 2015; PINTO *et al.*, 2015. SIDDIQUE, 2011) são exemplos de subprodutos industriais que podem ser utilizados como adições minerais no concreto.

Ganesan *et al.* (2007) estudaram os efeitos do uso da cinza do bagaço de cana como material de substituição parcial do cimento Portland nas propriedades físicas e mecânicas do concreto endurecido. Os resultados mostraram que a substituição em até 20% não apresenta nenhum efeito adverso nas principais propriedades do concreto, com aumento da resistência inicial, redução da permeabilidade à água e resistência apreciável à penetração e difusão de cloretos.

A sílica ativa é um subproduto da redução carbotérmica de quartzo e quartzito em fornos a arco elétrico nas indústrias de silício metálico e ligas ferro-silício (RASHID *et al.*, 2011). Vapores de SiO são produzidos pela redução do quartzo em silício a temperaturas de até 2000°C, se oxidando e condensando na zona de baixa temperatura do forno em partículas esféricas muito pequenas, consistindo em sílica não cristalina. A sílica ativa é um material altamente pozolânico devido a sua extrema finura e alto teor de sílica amorfa (SIDDIQUE, 2011). Siddique (2011) cita algumas utilizações da sílica ativa para a construção civil, como em concreto de alto desempenho para pontes, estradas, prédios de estacionamento e estruturas marinhas e em concreto projetado para estabilização de rochas e reabilitação de pontes e pilares de estruturas marinhas deterioradas. Além disso, no seu trabalho, constatou que a adição deste resíduo aumenta a resistência à compressão aos 28 dias e há um aumento constante da resistência à flexão com o aumento do percentual de substituição do cimento pela sílica ativa, porém não há uma influência significativa na resistência à tração por compressão diametral do concreto. Pinto *et al.* (2015), por sua vez, utilizaram a sílica ativa no estudo de correlação entre as técnicas de aceleração da migração de cloretos por tensão induzida e o ensaio de coluna, ratificando o efeito benéfico do uso deste material na durabilidade de concretos devido ao refinamento dos poros capilares. Já Mota *et al.* (2015), analisando a

corrosibilidade do concreto armado por meio das técnicas de potencial de corrosão e resistividade elétrica, constataram que a adição de sílica ativa promoveu o aumento dos valores de resistividade, aumentando a vida útil do concreto.

A cinza volante é um resíduo gerado na combustão de carvão, pulverizado em usinas termoelétricas. A matéria volátil e o carbono são queimados quando o carvão passa através da zona de alta temperatura do forno, enquanto que impurezas minerais se fundem sob altas temperaturas. Esta matéria fundida se solidifica em forma de partículas esféricas de vidro nas zonas de baixa temperatura. Enquanto que uma parte desses minerais se aglomera, a maioria das partículas finas é carregada pela corrente de exaustão do gás, sendo denominadas cinzas volantes (MEHTA; MONTEIRO, 2014). Prabakar *et al.* (2004) estudaram o efeito do uso da cinza volante em solos com o objetivo de melhoria das propriedades de engenharia do solo para fazê-lo capaz de suportar mais carregamento das estruturas da fundação. Com os resultados obtidos, os autores concluíram que a cinza volante pode ser utilizada em solo para melhorar a resistência ao cisalhamento, coesão e, portanto, a capacidade de suporte. Este material também pode ser utilizado como material de base para estradas e para melhoria da capacidade de suporte de solos.

Segundo Zhang *et al.* (2013), o uso eficiente de resíduos industriais na produção de cimento pode resultar em certos benefícios. O consumo de recursos naturais na fabricação do clínquer pode ser significativamente reduzido, uma vez que alguns dos resíduos industriais podem ser utilizados como matérias-primas neste processo (a escória de aço, por exemplo, pode ser utilizada como uma fonte de ferro e cálcio, substituindo o minério de ferro). Utilizados como matérias-primas, os resíduos podem reduzir o consumo de energia e as emissões de CO₂ no processo de fabricação do clínquer, pois alguns materiais requerem pouca ou nenhuma moagem, alguns possuem quantidades elevadas de CaO, reduzindo em até 10% o consumo de calcário, liberando menos CO₂ (ambos a partir de combustão do combustível e calcinação), e alguns destes materiais (escórias, cinzas) queimam mais facilmente do que as matérias-primas naturais (cinzas volantes, por exemplo, são uma fonte de sílica de queima mais fácil do que a

areia de sílica). Além disso, de acordo com a relação de substituição de resíduos industriais e do método de utilização, o custo dos cimentos produzidos com resíduos industriais é menor.

A indústria automotiva também gera resíduos com potencial de utilização no cimento. O resíduo da trituração de automóveis, por exemplo, contém 30% de matéria orgânica assim como compostos inorgânicos como quartzo, calcita, magnetita, hematita e anidrita, sendo, também, bastante rico em zinco e chumbo, os quais são poderosos retardadores de pega do cimento Portland. Uma das formas de processamento deste resíduo é a utilização direta em concretos de cimento sulfoaluminato de cálcio, em que o zinco e o chumbo são integrados e fixados na estrutura da etringita, o produto principal da hidratação do cimento sulfoaluminato de cálcio. Portanto, é possível produzir concreto para algumas aplicações, incluindo a construção de estradas (PÉRA *et al.*, 2004).

2.1.3 *Pó de retífica*

Dentre os diversos resíduos gerados durante os processos produtivos da indústria automotiva está o pó de retífica, gerado na produção de revestimentos de embreagem, durante a etapa de usinagem.

A geração deste resíduo, no Brasil, pela maior indústria do setor, já supera as 60 toneladas/mês, de acordo com a Tabela 2.1.

Tabela 2.1. Geração de pó de retífica pela ZF Sachs do Brasil, proveniente da etapa de acabamento da produção de embreagens.

Ano	2009	2010	2011	2012	2013
Geração (ton/mês)	50,3	73,3	66,7	64,9	62,7

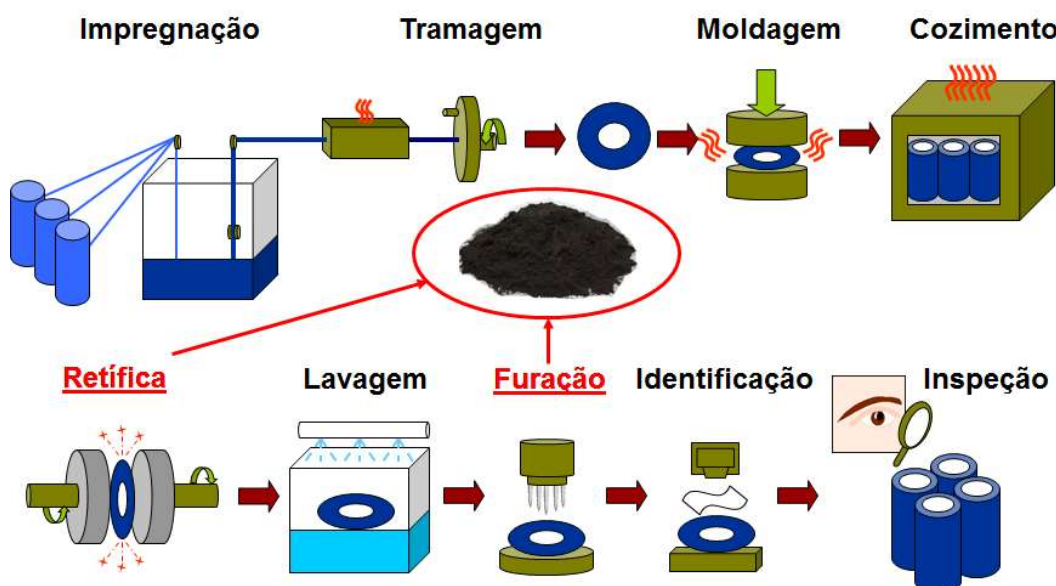
Fonte: ZF Sachs do Brasil

A produção desta empresa, em 2013, foi de cerca de 750 mil peças mensais, o que dá uma média de 83,6 g de resíduo para cada peça produzida. De acordo com estimativas não oficiais, a produção mundial gira em torno de 16 milhões de peças mensais, gerando um total de cerca de 1.340 toneladas de resíduos por mês.

O pó de retífica é o resíduo gerado no processo de acabamento dos discos de embreagem, realizado por meio de lixas, e contém borracha, enxofre, resina fenólica, cargas (carbonato, negro de fumo, grafite, etc) e fibras em sua composição, materiais utilizados para a fabricação dos discos de embreagem. O processo de confecção dos discos é iniciado com a produção de fibras mistas (compostas por fibras metálicas, fibras poliméricas e fibra de vidro), que são entrelaçadas e imersas em um banho de borracha em solução contendo os demais aditivos, utilizados para se obter o produto final na composição desejada (RIBEIRO, 2006).

Os discos são conformados a partir desse pré-produto emborrachado e levados para a torre de prensagem a quente, sendo posteriormente perfurados e retificados e o material gerado neste processo é recolhido por um sistema de sucção (RIBEIRO, 2006). Este processo de produção de revestimentos de embreagem pode ser visto na Figura 2.1:

Figura 2.1. Imagem esquemática do processo de produção dos discos de embreagem.



Fonte: RIBEIRO, 2006.

São nas etapas de retífica, principalmente, e furação que o pó de retífica é gerado, apresentando a mesma composição média do revestimento de

embreagem do produto final (Figura 2.2), pois se constitui numa sobra proveniente da sobremedida das peças.

Figura 2.2. Revestimento de embreagem e sua posição em uma embreagem completa.



Fonte: RIBEIRO, 2006.

A quantidade de trabalhos científicos que tratam da utilização do pó de retífica proveniente de discos de embreagem é escassa, visto que este material é produzido em um número bastante reduzido de locais no mundo. Esses trabalhos foram realizados por Ribeiro e Morelli (2009a; 2009b) e Ribeiro *et al.* (2013), que avaliaram a influência da adição deste resíduo em propriedades como o tempo de pega, a resistência mecânica e a durabilidade, porém em matrizes de cimento de fosfato de magnésio e não em matrizes de cimento Portland.

Ribeiro e Morelli (2009b) verificaram a periculosidade deste resíduo avaliada através do ensaio de lixiviação/solubilização, caracterizando-o como “resíduo perigoso” (classe I). Além disso, vários de seus componentes (cianetos, sódio, fenóis, sulfatos e surfactantes) superaram os valores máximos permitidos pela NBR 10004:2004, o que ainda classificaria este material como “resíduo não perigoso não inerte” (classe II-A) caso este não fosse classificado como resíduo perigoso.

2.2 Cimento Portland

2.2.1 Composição química do cimento Portland

De acordo com a ASTM C150:1997 (*Standard Specification for Portland Cement*), o cimento Portland é definido como um aglomerante hidráulico produzido no processo de moagem do clínquer, composto principalmente por

silicatos de cálcio hidráulicos e com uma ou mais formas de sulfato de cálcio. Para a NBR 5732:1992 (Cimento Portland comum), o cimento Portland é um aglomerante hidráulico obtido pela moagem de clínquer ao qual se adiciona uma ou mais formas de sulfato de cálcio, podendo ser adicionados materiais pozolânicos, escórias de alto forno e/ou materiais carbonáticos.

Os componentes principais do cimento são: cal (CaO), sílica (SiO₂), alumina (Al₂O₃), óxido de ferro (Fe₂O₃), magnésia (MgO), álcalis (Na₂O e K₂O) e sulfatos (SO₃) (JOLICOUER; SIMARD, 1998). Sobre a constituição do cimento Portland, ele é essencialmente formado, além dos componentes citados anteriormente, pelos compostos: silicato tricálcico (C₃S), silicato dicálcico (C₂S), aluminato tricálcico (C₃A) e ferroaluminato tetracálcico (C₄AF), (JOLICOUER; SIMARD, 1998).

Os quatro compostos usualmente considerados como os principais constituintes do clínquer de cimento Portland estão relacionados na Tabela 2.2, juntamente com seus símbolos abreviados. Esta notação é utilizada pelos químicos do cimento, onde cada óxido é representado por uma letra, como: CaO = C; SiO₂ = S; Al₂O₃ = A; e Fe₂O₃ = F (NONAT, 2014; MEHTA; MONTEIRO, 2014).

Tabela 2.2. Principais compostos do cimento Portland, suas composições e abreviações

Nome do composto	Composição em óxidos	Abreviação
Silicato tricálcico	3CaO.SiO ₂	C ₃ S
Silicato dicálcico	2CaO.SiO ₂	C ₂ S
Aluminato tricálcico	3CaO.Al ₂ O ₃	C ₃ A
Ferroaluminato tetracálcico	4CaO.Al ₂ O ₃ .Fe ₂ O ₃	C ₄ AF

Fonte: JOLICOUER; SIMARD, 1998.

2.2.2 Hidratação do cimento

O cimento se torna um agente ligante a partir das reações que ocorrem quando este entra em contato com a água. Portanto, na presença de água, os silicatos e aluminatos formam produtos de hidratação que, com o passar do tempo, originam uma massa firme e resistente, a pasta de cimento endurecida (NEVILLE, 1997).

Kihara *et al.* (2005) definem o processo de hidratação do cimento Portland como a estabilização pela água dos minerais do clínquer, o que gera uma composição mineralógica distinta, constituída, principalmente, pelo C-S-H (que apresenta proporções variáveis de CaO, SiO₂ e H₂O), etringita (Ca₃Al₂O₆.3CaSO₄.32H₂O) e portlandita [Ca(OH)₂].

A necessidade de água por parte do cimento se explica pela necessidade de os componentes do clínquer atingirem seu campo de estabilidade sob determinadas condições ambientais. Em função disso, os elementos, após o contato com a água, rearranjam-se em novos sistemas cristalinos, conferindo à mistura sua rigidez, principal propriedade requerida pelo produto final (KIHARA *et al.*, 2005).

Sendo o cimento Portland constituído por diversos compostos, o processo de hidratação se dá através de reações dos compostos anidros com a água. Entretanto, esses compostos não se hidratam na mesma velocidade (KIHARA *et al.*, 2005).

De acordo com Mehta e Monteiro (2014), levando em consideração os principais constituintes do clínquer, a hidratação dos aluminatos se dá mais rapidamente que a dos silicatos. O enrijecimento e a pega são amplamente determinados por reações de hidratação dos aluminatos, enquanto a determinação das características de endurecimento (taxa de desenvolvimento da resistência mecânica) é influenciada pela hidratação dos silicatos, que correspondem a, aproximadamente, 75% do clínquer (DOUBLE, 1983; MEHTA; MONTEIRO, 2014).

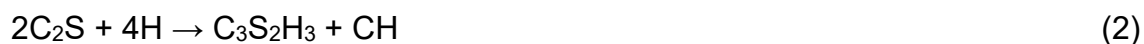
Aitcin (2000) *apud* Kihara *et al.* (2005) aborda as condições de parada da hidratação do cimento. De acordo com o autor, isso se dá quando não existir mais fase anidra, como no caso de misturas com elevada relação água/cimento e bem curadas, ou quando a água não entrar mais em contato com as fases não hidratadas, como em sistemas muito densos e defloculados. Também há a possibilidade de não haver mais água disponível, no caso de relação água/cimento muito baixa.

Também é importante ressaltar que a hidratação do cimento Portland não depende somente dos componentes do clínquer e das adições ativas do cimento,

mas de fatores como finura, relação água-cimento, temperatura, procedimentos de cura e outros (KIHARA *et al.*, 2005).

Segundo Metha e Monteiro (2014), a hidratação do C₃S e C₂S no cimento produz uma família de silicatos cálcicos hidratados similares, denominados de C-S-H, com características como cristalinidade e morfologia bastante variáveis, dependendo de fatores como teores de adição, temperatura, etc.

Caso a hidratação dos silicatos cálcicos do cimento seja completa, a composição aproximada do C-S-H corresponde ao C₃S₂H₃. Com isso, as reações para pastas completamente hidratadas de C₃S e C₂S são representadas pelas seguintes equações estequiométricas (MEHTA; MONTEIRO, 2014):



Os cálculos estequiométricos mostram que a hidratação completa do C₃S produz 61% de C₃S₂H₃ e 39% de portlandita e a hidratação do C₂S gera 82% de C₃S₂H₃ e 18% de portlandita (NEVILLE, 1997; MEHTA; MONTEIRO, 2014). Esta diferença na proporção dos produtos gerados nas reações em (1) e (2) é refletida nas características do cimento. Cimentos de alto teor de C₃S apresentam resistências finais e durabilidade em ambientes ácidos e sulfatados menores que os cimentos de alto teor de C₂S (MEHTA; MONTEIRO, 2014).

A reação do C₃A com água é imediata, formando-se rapidamente hidratos cristalinos, como C₃AH₆, C₄AH₉ e C₂AH, e liberando grande quantidade de calor. Esse processo resulta no endurecimento imediato da pasta, fenômeno conhecido como pega instantânea. Para evitar esse fenômeno, visto que impossibilitaria a utilização do cimento Portland para a maioria das aplicações de construção, é adicionada gipsita em proporções adequadas, funcionando, então, como retardador da pega do cimento (RAMACHANDRAN, 2001; KIHARA *et al.*, 2005; NONAT, 2014; MEHTA; MONTEIRO, 2014).

Existem várias teorias criadas para explicar o mecanismo de retardo da pega do cimento pelo gesso. Segundo uma das teorias, a solubilidade do C₃A diminui em presença de íons hidroxila, álcalis e sulfato, já que a gipsita e os álcalis entram em solução rapidamente. O produto cristalino de precipitação

depende da concentração de aluminatos e íons sulfato na solução, podendo resultar no trissulfoaluminato de cálcio hidratado (alto-sulfato ou etringita), que possui a forma de pequenas agulhas prismáticas, ou monossulfoaluminato de cálcio hidratado (baixo-sulfato), que possui forma de placas hexagonais delgadas (KIHARA *et al.*, 2005), sendo a etringita o primeiro produto de hidratação a cristalizar-se, dada a elevada relação aluminato/sulfato durante a primeira hora. Essas reações podem ser expressas como:



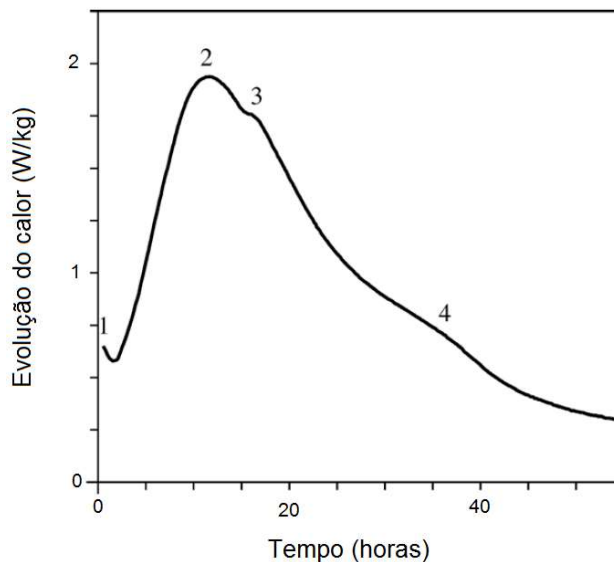
A hidratação do C_4AF em presença de gipsita resulta em fases similares às obtidas com a hidratação do C_3A , se diferenciando pela substituição parcial do Al pelo Fe. A hidratação pode produzir $\text{C}_6\text{A}(\text{F})\bar{\text{S}}_3\text{H}_{32}$ ou $\text{C}_4\text{A}(\text{F})\bar{\text{S}}\text{H}_{18}$, possuindo composições químicas variáveis, mas estruturas similares às da etringita e do monossulfoaluminato, respectivamente. Isso vai depender da concentração de sulfato em solução (KIHARA *et al.*, 2005).

Nas fases iniciais das reações de pega e endurecimento da pasta, a função desempenhada pelo ferroaluminato depende de sua composição química e temperatura de formação. A reatividade da ferrita é mais lenta que a do C_3A , porém aumenta com o crescimento do teor de alumina e redução da temperatura de formação durante a produção do cimento (KIHARA *et al.*, 2005).

2.2.3 Hidratação do cimento e a evolução do calor de hidratação

Quando o cimento e a água são misturados, ocorrem reações exotérmicas. A taxa de evolução do calor de hidratação varia durante os três primeiros dias e, então, é reduzida gradualmente. Pode-se ter uma indicação desta taxa através do monitoramento do calor através de um calorímetro de condução isotérmica. O resultado genérico desta técnica pode ser observado na Figura 2.3, importante para o entendimento das reações que ocorrem na hidratação do cimento (WINTER, 2012).

Figura 2.3. Representação esquemática da liberação de calor durante a hidratação do cimento Portland. Indicações de etapas da reação: (1) Estágio inicial; (2) Estágio intermediário, cujo produtos principais são o C-S-H e o CH; (3) Nova formação de etringita; (4) Hidratação da fase ferrita ou conversão da fase AFt para fase AFm.



Fonte: EMOTO; BIER, 2007 - adaptado.

As etapas da hidratação do cimento Portland podem ser divididas em cinco: estágio inicial, período de indução, período de aceleração, período de desaceleração e estágio final (QUARCIONI, 2008; EMOTO; BIER, 2007).

O gráfico (Figura 2.3) mostra uma rápida reação exotérmica inicial, representada pelo número 1. Contudo, esta reação inicial dura poucos minutos e é seguida por um período de dormência, ou de indução, de várias horas, durante o qual a taxa de evolução de calor é baixa. Posteriormente, a taxa de hidratação aumenta e, durante esse terceiro período de evolução do calor, o cimento inicia e finaliza a pega, ganhando resistência. Este período alcança seu pico após 10 a 15 horas e gradualmente reduz durante os dias e semanas seguintes, apesar de poder haver pequenos aumentos em torno de 30 a 40 horas (WINTER, 2012).

Quarcioni (2008) afirma que o pico inicial corresponde à molhagem das partículas e de reações iniciais de dissolução de sulfatos alcalinos e liberação de íons K^+ , Na^+ e SO_4^{2-} , dissolução do sulfato de cálcio até saturação e liberação de íons Ca^{2+} , também havendo contribuição da hidratação do sulfato de cálcio

hemihidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$) para dihidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) na liberação de calor (WINTER, 2012). A dissolução das fases C_3S , C_3A e C_4AF é iniciada neste estágio inicial, originando uma camada de gel de silicato de cálcio hidratado, o qual reveste a superfície dos grãos anidros do clínquer. A dissolução do C_3A e do C_4AF libera íons que reagem com o Ca^{2+} e o SO_4^{2-} , o que origina um gel amorfo, rico em aluminatos, sobre a superfície dos grãos do clínquer e de bastões ou pequenas e espessas agulhas de etringita (QUARCIONI, 2008).

No período de indução, a taxa de hidratação diminui significativamente por algumas horas. Neste estágio, a hidratação de todos os minerais do clínquer progride muito lentamente. A concentração de hidróxido de cálcio na fase líquida atinge seu máximo e começa a reduzir. A concentração de SO_2^{-4} permanece constante à medida que a fração consumida na formação da fase AFt (etringita) é substituída pela dissolução de quantidades adicionais de sulfato de cálcio. Há indicações de que o término do período de indução e o início da reação principal ocorre, principalmente, devido à nucleação da fase C-S-H da massa líquida (ODLER, 2003).

No período de aceleração, os principais produtos formados são o silicato de cálcio hidratado e o CH [$\text{Ca}(\text{OH})_2$] (QUARCIONI, 2008). Neste período também ocorre a pega do cimento, quando os silicatos começam a hidratar rapidamente, alcançando a máxima taxa no término do período, o qual corresponde à máxima taxa de evolução do calor, representado pelo número 2. A taxa de hidratação neste período é controlada pela taxa de formação do C-S-H (MOSTAFA; BROWN, 2005).

No período de desaceleração, segundo Kadri e Duval (2002) *apud* Quarcioni (2008), a taxa de evolução do calor diminui gradativamente devido à redução gradual na concentração de íons em solução, resultado da precipitação de hidratos que recobrem as partículas do cimento e dificultam a solubilização das fases anidras. Após 24 horas, aproximadamente, tem-se a continuidade das reações lentas que também dão origem ao C-S-H e ao CH. Odler (2003), Emoto e Bier (2007) e Winter (2012) citam a possibilidade da presença de um ombro ou um pequeno pico logo após o pico principal da curva, caracterizando uma nova formação de etringita (representado pelo número 3), em 16 horas,

aproximadamente, segundo Emoto e Bier (2007) e Quarcioni (2008). Porém, Odler (2003) destaca que isso não acontece para todos os cimentos, só acontecendo, segundo Quarcioni (2008), para cimentos com teor de C_3A maior que 12%.

No último estágio, um novo ombro sequencial pode ocorrer (representado pelo número 4), porém menos distinto que o anterior, devido à hidratação da fase ferrita ou à conversão da fase AFt para a fase AFm (monossulfoaluminato de cálcio hidratado) (EMOTO; BIER, 2007).

2.2.4 Tempo de pega

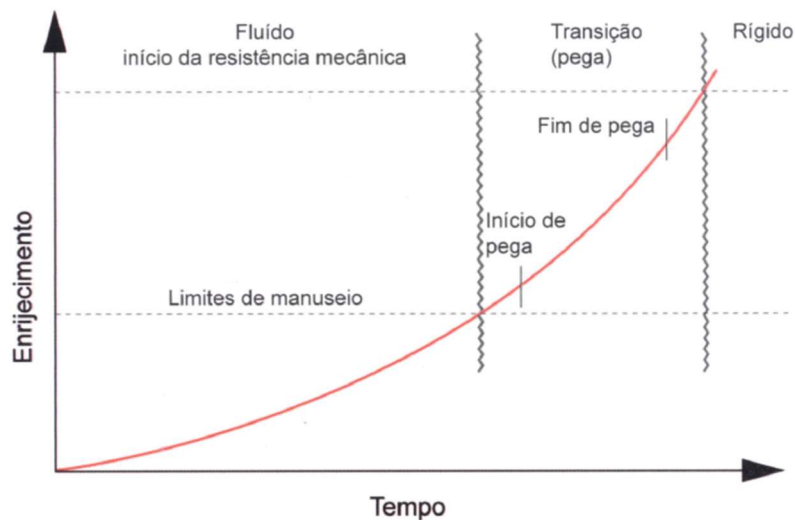
O fenômeno de pega é uma das manifestações físicas das reações de hidratação do cimento. A pega, segundo Mehta e Monteiro (2014), está associada à solidificação da pasta plástica de cimento.

O início e término de pega são estágios em que o primeiro representa o limite de manuseio, ou seja, perda da trabalhabilidade, e o último, a solidificação completa e define o início do desenvolvimento da resistência mecânica. Esses dois estágios são, quase universalmente, determinados pelo aparelho de Vicat, que mede a resistência de uma pasta de cimento de consistência padrão à penetração de uma agulha sob uma carga total de 0,3 quilogramas-força (MEHTA; MONTEIRO, 2014). No Brasil, a determinação do tempo de pega do cimento Portland é prescrita na NBR NM 65 (Cimento Portland – Determinação do tempo de pega).

Mehta e Monteiro (2014) citam que o método de avaliação do tempo de pega por meio da verificação da resistência à penetração, proposto pela norma ASTM C 403 (*Standard Test Method for Time of Setting of Concrete Mixtures by Penetration Resistance*) não registra uma alteração específica nas características físico-químicas da pasta de cimento. Os dois pontos, início e fim de pega, determinados pela ASTM C 403 não têm de coincidir exatamente com os períodos de fim ou perda completa da trabalhabilidade e com o início da resistência mecânica, conforme mostrado na Figura 2.4. O início de pega representa, aproximadamente, o momento em que o concreto fresco não mais consegue ser adequadamente misturado, lançado e compactado, e o fim de

pega, o tempo após o qual a taxa de crescimento da resistência mecânica é significativa. O ensaio também pode ser utilizado para avaliar a eficácia relativa de diversos aditivos reguladores de pega.

Figura 2.4. Evolução da pega e do enrijecimento no concreto



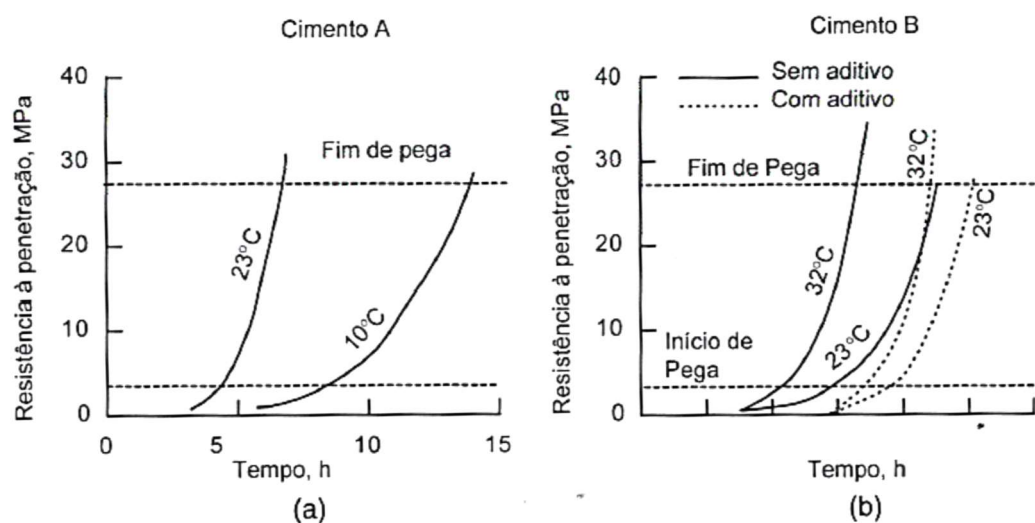
Fonte: MINDESS; YOUNG, 1981 *apud* MEHTA; MONTEIRO, 2014.

Segundo Mehta e Monteiro (2014), os principais fatores que influenciam os tempos de pega no concreto são: composição do cimento, relação água/cimento, temperatura e aditivos. Cimentos de pega rápida, pega instantânea ou falsa pega tendem a produzir concretos com características correspondentes. Como o preenchimento dos espaços vazios com os produtos de hidratação influenciam os fenômenos de pega e endurecimento em uma pasta de cimento em hidratação, os tempos de início e fim de pega são afetados pela relação água/cimento. Porém, segundo os mesmos autores, os resultados de tempo de pega para a pasta de cimento não coincidem com os do concreto contendo o mesmo cimento, visto que as relações água/cimento, normalmente, são diferentes nos dois casos. Em geral, quanto maior a relação água/cimento, maior é o tempo de início de pega.

A Figura 2.5 apresenta os efeitos dos fatores citados anteriormente sobre curvas típicas de pega obtidas pelo ensaio da ASTM C 403. Observa-se que, quando uma mistura de concreto foi produzida e armazenada a 10°C em vez de 23°C, os tempos de início e fim de pega são retardados em, aproximadamente,

4 a 7 horas respectivamente. No caso do cimento contendo aditivo retardador de pega (Figura 2.5b), nota-se que o efeito do aditivo foi maior com temperaturas mais elevadas.

Figura 2.5. (a) Efeito da temperatura nos tempos de início e fim de pega do concreto (ASTM C 403); (b) Efeito de um aditivo retardador sobre os tempos de pega do concreto (ASTM C 403)

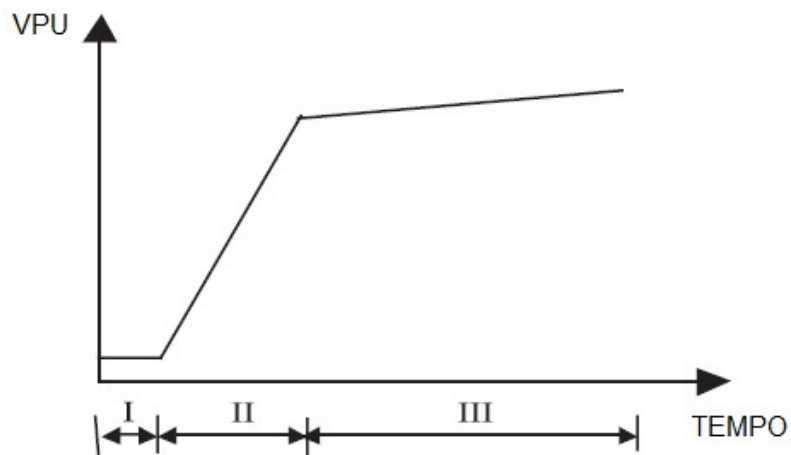


Fonte: MEHTA; MONTEIRO, 2014.

Uma outra maneira de monitorar o fenômeno de pega do cimento é através do ultrassom. A medida da velocidade de pulso ultrassônico é um método bem estabelecido que permite acompanhar a evolução da hidratação ao longo dos processos de pega e endurecimento. A evolução nas pequenas idades dos materiais cimentícios pode ser correlacionada com as medidas de velocidades de pulsos ultrassônicos, como os tempos de início e término de pega (CARETTE; STAQUET, 2015).

YE *et al.* (2004), baseados na análise de dados experimentais, constataram que a evolução da velocidade de pulsos ultrassônicos pode ser simplificada em três estágios característicos, representados na Figura 2.6. O significado físico desses estágios e o respectivo desenvolvimento da microestrutura são mostrados a seguir.

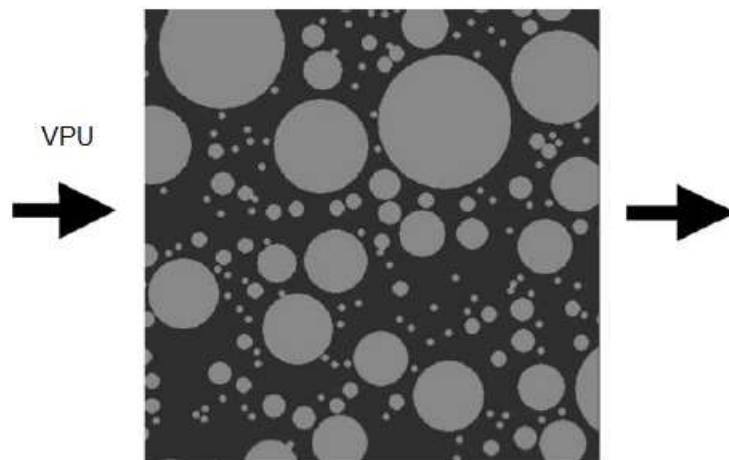
Figura 2.6. Simplificação da evolução da velocidade de pulsos ultrassônicos (VPU) em três estágios característicos.



Fonte: YE *et al.*, 2004 - adaptado.

No primeiro estágio, a velocidade dos pulsos ultrassônicos se mantém constante em valores baixíssimos. Esse período pode ser relacionado ao período de indução da hidratação do cimento. No início deste estágio, as partículas de cimento estão distribuídas aleatoriamente, isoladas umas das outras, e ainda não estão hidratadas, como pode ser observado na Figura 2.7. Devido à presença de um número considerável de minúsculas bolhas de ar existentes na mistura, o sinal ultrassônico é bastante reduzido (YE *et al.*, 2004).

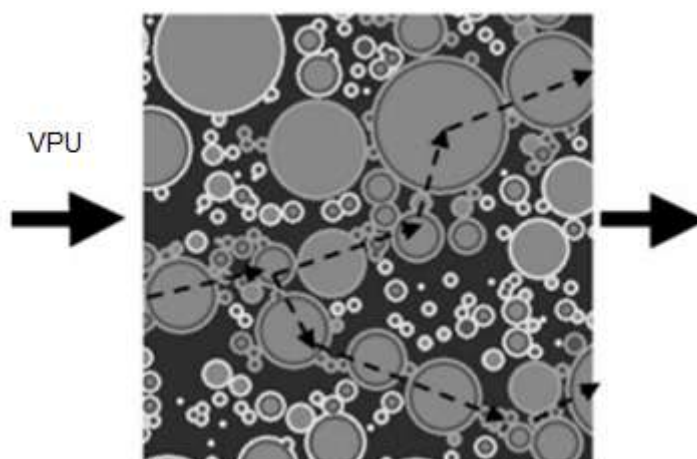
Figura 2.7. Estágio inicial de suspensão das partículas de cimento, dispersas no meio.



Fonte: YE *et al.*, 2004.

No término do primeiro estágio, as partículas menores de cimento são dissolvidas e incorporadas às superfícies externas de partículas maiores e pequenos núcleos isolados de substâncias sólidas são formados, sendo os núcleos a base da rede sólida. Essa rede sólida continua a se desenvolver até estar conectada por todo o material, formando um caminho de percolação sólido, permitindo que as ondas ultrassônicas possam se propagar pelo caminho sólido ao invés do caminho líquido, como mostrado na Figura 2.8, resultando em um aumento acentuado na velocidade de propagação ultrassônica (YE *et al.*, 2004).

Figura 2.8. Formação do caminho sólido de percolação no fim do primeiro estágio de hidratação.

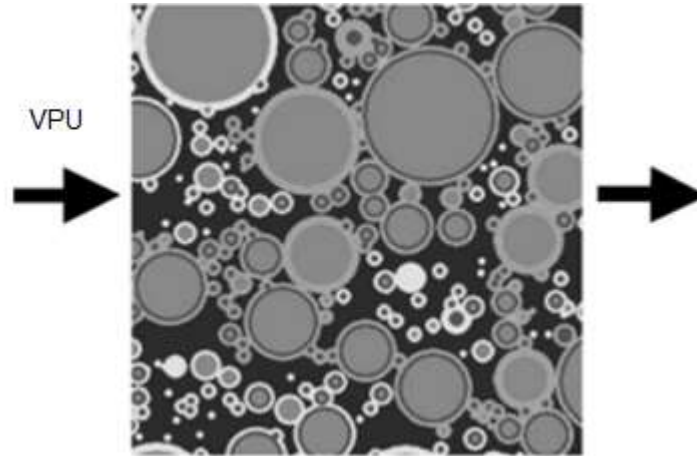


Fonte: YE *et al.*, 2004.

No segundo estágio, um período de acréscimo rápido na velocidade de propagação ultrassônica aparece após o período de indução. Este período pode durar de 10 a 60 horas, dependendo da temperatura de cura e do tipo de cimento. Como observado na Figura 2.9, à medida que os produtos de hidratação se conectam entre si, o pulso ultrassônico pode se propagar através de mais caminhos sólidos conectados (YE *et al.*, 2004).

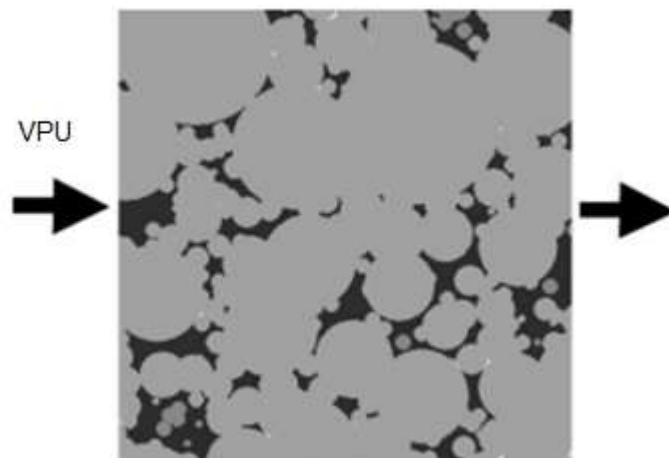
No terceiro estágio, a fração total do volume de sólidos aumenta, formando uma estrutura sólida bastante conectada, ocorrendo leve aumento da velocidade de propagação ultrassônica e indicando que muitas partículas da hidratação do cimento estão interligadas, como mostrado na Figura 2.10 (YE *et al.*, 2004).

Figura 2.9. Maior número de caminhos sólidos intercomunicados, resultando no aumento da velocidade de propagação ultrassônica, característico do segundo estágio de hidratação do cimento.



Fonte: YE *et al.*, 2004.

Figura 2.10. Fase sólida bastante conectada no terceiro estágio de hidratação do cimento.



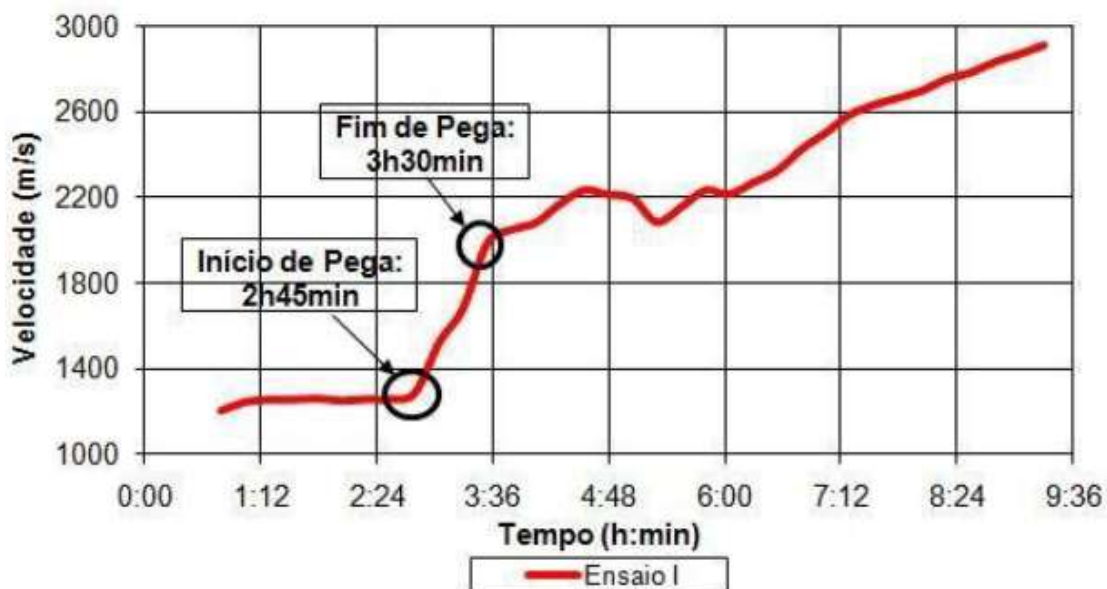
Fonte: YE *et al.*, 2004.

Reinhardt e Grosse (2004) afirmam que o início do tempo de pega pode ser determinado a partir da primeira derivada da curva obtida no gráfico "VPU x tempo", em que o valor máximo da derivada representa o início do tempo de pega. De forma semelhante, Trtnik *et al.* (2008) afirmam que o início do tempo de pega pode ser obtido com boa precisão pelo primeiro ponto de inflexão da curva obtida no gráfico "VPU x tempo". Já para o tempo de fim de pega, Robeyst *et al.* (2008) observaram que, para a maioria das misturas no estudo, o fim de

pega corresponde muito bem ao início do terceiro estágio do gráfico “VPU x tempo”, momento em que as curvas de velocidade aumentam gradualmente.

De maneira análoga ao abordado anteriormente, Vicente *et al.* (2010) caracterizaram, com o uso do ultrassom, o tempo de início pela mudança abrupta da curvatura “VPU x tempo”, isto é, pelo rápido aumento da velocidade dos pulsos ultrassônicos. Para a caracterização do tempo de fim de pega, levou-se em consideração a diminuição do ritmo de crescimento da velocidade, como pode ser observado na Figura 2.11.

Figura 2.11. Determinação dos tempos de início e fim de pega através do resultado obtido no gráfico “VPU x tempo”.



Fonte: VICENTE *et al.*, 2010.

2.2.5 Reologia

Reologia (do grego *Rheo* = fluir e *Logos* = estudo) é a ciência da deformação e do fluxo da matéria, estando interessada nas relações existentes entre tensão, deformação, taxa de deformação e tempo (BANFILL, 2006). Como ciência, ela aborda, de um modo geral, o comportamento de fluidos homogêneos, destacando-se os líquidos, suspensões de partículas e emulsões (OLIVEIRA *et al.*, 2000).

O comportamento reológico dos materiais, independentemente do seu grau de complexidade, é normalmente descrito através de relações numéricas entre a tensão aplicada (τ) e sua respectiva deformação ou fluxo (γ), além de suas variações em relação ao tempo. Essas relações, denominadas equações de estado reológico, são mais abrangentes e complexas à medida que os comportamentos se desviam da idealidade (OLIVEIRA *et al.*, 2000).

No caso das suspensões, como as argamassas e pastas (COSTA, 2006), as características reológicas podem ser afetadas por diversos fatores, como a concentração volumétrica de sólidos, características do meio líquido, temperatura, tempo decorrido desde o início da mistura (como no caso de suspensões reativas), características físicas das partículas e o tipo de interação entre as partículas (OLIVEIRA *et al.*, 2000; CARDOSO, 2009).

2.2.5.1 Parâmetros reológicos

a) Viscosidade

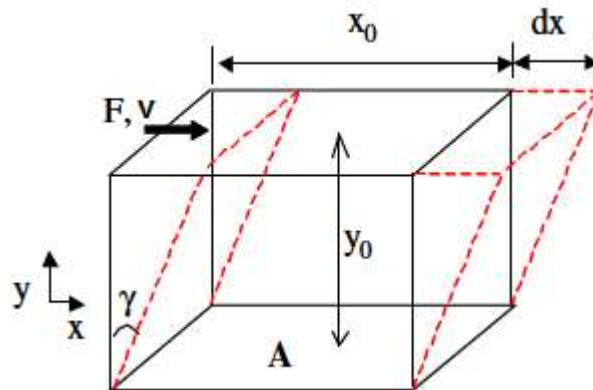
Segundo Costa (2006), a viscosidade é definida como a tendência do líquido em resistir ao escoamento como resultado da fricção interna provocada pela tensão de cisalhamento. A viscosidade é a velocidade de deformação de um corpo, sendo um indicativo da coesão entre as partículas que constituem as lâminas adjacentes de um fluido (CASTRO, 2007).

Isaac Newton realizou o primeiro modelamento que possibilitou correlacionar a taxa de deformação de um fluido com a tensão externa ao qual este é submetido (OLIVEIRA *et al.*, 2000). O modelo consiste em duas lâminas paralelas de fluido de área "A", uma estacionária e outra em movimento, com velocidade "v", separadas por uma distância "y₀" e movidas pela aplicação de uma força "F", como ilustrado na Figura 2.12.

Com esse modelo, Newton verificou a existência de uma relação direta de proporcionalidade, para vários fluidos, entre a taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma} = dv/dx$) e a tensão de cisalhamento. A constante de proporcionalidade entre elas é a viscosidade do fluido (η), conforme a equação (5). Os fluidos que obedecem à Equação 5 são chamados fluidos newtonianos (COSTA, 2006).

$$\tau = \frac{F}{A} = \eta \cdot \frac{dv}{dx} = \eta \cdot \gamma \quad (5)$$

Figura 2.12. Modelo de Newton para definir a viscosidade.



Fonte: BETIOLI, 2007.

A viscosidade é a principal propriedade reológica de um fluido, pois indica a facilidade no escoamento contínuo quando submetida a uma tensão de cisalhamento externa (OLIVEIRA *et al.*, 2000). De acordo com a equação (5), quanto menor a viscosidade de um fluido, menor será a tensão necessária para submetê-lo a uma determinada taxa de cisalhamento constante.

b) Tensão de escoamento

Alguns fluidos e suspensões requerem uma tensão mínima de cisalhamento para iniciar o seu escoamento. Esta tensão mínima de cisalhamento é denominada tensão de escoamento.

Segundo Banfill (1994), a tensão de escoamento resulta das forças de atração entre moléculas ou partículas sólidas em uma suspensão. Oliveira *et al.* (2000) citam que essa tensão pode ser originada pela aglomeração das partículas do fluido, formando uma estrutura espacial rígida de partículas por toda a suspensão. A tensão de escoamento, portanto, corresponderia à tensão necessária para romper essa estrutura tridimensional.

Banfill (1994) afirma que uma simples observação visual geralmente permite identificar a existência da tensão de escoamento. Para tal, é preciso que o material suporte seu peso próprio, sem escoar. Exemplos de materiais que possuem esse comportamento são as lamas de perfuração de poços de petróleo, graxa, massas para batom e argamassas de base cimentícia.

2.2.5.2 Modelos reológicos

As relações entre tensão e deformação, que caracterizam um material reologicamente, podem apresentar-se de diferentes formas (COSTA, 2006). Para composições com altas concentrações de partículas, como as argamassas, estas passam a interagir mais intensamente, impactando na reologia e fazendo com que o sistema desvie do modelo ideal de Newton para comportamentos não-lineares (CARDOSO, 2009). A Figura 2.13 mostra os diferentes comportamentos reológicos que os fluidos podem apresentar.

a) Fluidos newtonianos

Fluidos newtonianos são aqueles que apresentam uma relação linear entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento, ou seja, a tensão de cisalhamento é diretamente proporcional à taxa de cisalhamento. Nesse tipo de fluido, o comportamento é representado pela equação (5).

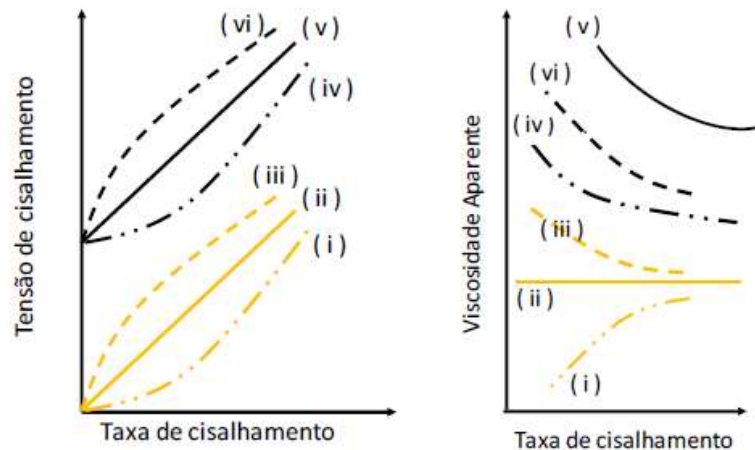
Como mostrado na Figura 2.13, a viscosidade dos fluidos newtonianos é uma característica intrínseca do material, independentemente da taxa de cisalhamento aplicada. Porém, a viscosidade depende da temperatura e, menos significativamente, da pressão. A água e os álcoois são exemplos de materiais que possuem esse comportamento.

b) Fluidos não newtonianos

Fluido não newtonianos são aqueles em que a relação entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento não é linear, ou seja, a viscosidade de um fluido não newtoniano não é constante, mas depende da taxa de cisalhamento (CASTRO, 2007). Exemplos de materiais que apresentam esse

comportamento são as soluções poliméricas, suspensões e dispersões (BETIOLI, 2007).

Figura 2.13. Exemplo esquemático de comportamentos reológicos independentes do tempo: (i) dilatante; (ii) newtoniano; (iii) pseudoplástico; (iv) dilatante com tensão de escoamento; (v) Bingham; (vi) pseudoplástico com tensão de escoamento.



Fonte: PILLEGI, 2001 *apud* BARBOSA, 2010.

Os fluidos desta categoria podem ser divididos em três grupos de acordo com o seu comportamento: independentes do tempo, dependentes do tempo e viscoelásticos.

- Comportamentos independentes do tempo

Os fluidos que possuem comportamento independente do tempo e dependem somente da taxa de cisalhamento dividem-se em três grupos: fluidos de Bingham, pseudoplásticos e dilatantes. No caso dos fluidos pseudoplásticos e dilatantes, eles podem apresentar tensão de escoamento ou não.

Os fluidos de Bingham são aqueles que se comportam como um sólido até que uma tensão mínima, a tensão de escoamento, seja excedida. A partir desse momento, existe uma relação linear entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento. Pela sua característica de possuir tensão de escoamento, esse tipo de fluido possui uma rede de partículas mantida por forças que as ligam quando em repouso, que só é quebrada quando as forças externas são fortes o suficiente para superar as forças entre partículas. Assim, elas podem mudar de

posição irreversivelmente, ou seja, se transformam em um líquido (BETIOLI, 2007).

Os fluidos com comportamento pseudoplástico são caracterizados pela redução da viscosidade aparente, que é a razão entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento, em função do aumento da taxa de cisalhamento. Segundo Oliveira *et al.* (2000), a principal causa do fenômeno de pseudoplasticidade pode ser a presença de aglomerados na suspensão, cuja origem está na atuação de forças de interação atrativas entre as partículas. Com a aplicação de taxas de cisalhamento à suspensão, os aglomerados são rompidos gradativamente, liberando a fase líquida aprisionada em seu interior, que acaba ajudando para o afastamento entre as partículas. Conseqüentemente, há o decaimento da viscosidade aparente da suspensão em função da taxa de cisalhamento.

Os fluidos com comportamento dilatante são caracterizados pelo aumento progressivo da viscosidade aparente com o aumento da taxa de cisalhamento. Segundo Castro (2007), este comportamento é característico de suspensões altamente concentradas, em que todos os fatores que favorecem a redução da distância entre partículas e que dificultem o deslocamento relativo entre elas no meio líquido contribuem para o comportamento dilatante. O aumento da viscosidade em função da taxa de cisalhamento em suspensões é resultado da dificuldade crescente do líquido em fluir com o aumento das taxas de cisalhamento, pois o mesmo precisa fluir através dos estreitos canais entre as partículas.

- Comportamentos dependentes do tempo

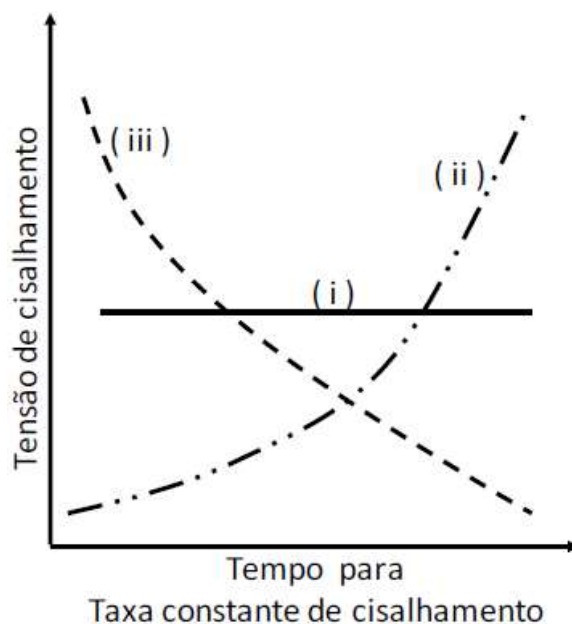
Os fluidos que dependem da taxa de cisalhamento e do tempo de aplicação da taxa de cisalhamento são classificados em dois grupos: tixotrópicos e reopéticos. Esses comportamentos são bastante influenciados pela história de cisalhamento da suspensão, que consiste na duração e sequência das taxas aplicadas anteriormente à avaliação reológica (OLIVEIRA *et al.*, 2000).

Fluidos tixotrópicos são materiais cuja viscosidade decresce quando submetidos a uma taxa (ou tensão) de cisalhamento constante. Esse fenômeno

é reversível, ou seja, após um tempo de repouso suficiente, a viscosidade aumenta, retornando à viscosidade inicial, quando interrompido o cisalhamento (BETIOLI, 2007).

Os fluidos reopéticos possuem comportamento inverso ao tixotrópico (Figura 2.14), ou seja, sob uma taxa ou tensão de cisalhamento constante, ocorre o aumento da viscosidade.

Figura 2.14. Variação da tensão de cisalhamento em função do tempo, para taxa de cisalhamento constante: i) comportamento de um fluido independente do tempo; ii) fluidos reopéticos: aumento da tensão de cisalhamento; iii) fluidos tixotrópicos: diminuição da tensão de cisalhamento.



Fonte: STEFFE, 1996 *apud* BARBOSA, 2010.

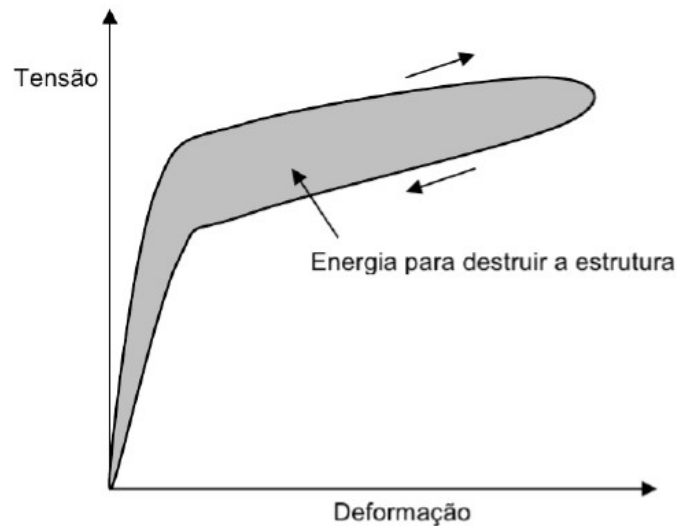
2.2.5.3 Curvas de cisalhamento

As curvas de cisalhamento são imprescindíveis para a adequada caracterização de materiais cimentícios como fluidos não newtonianos, visto que sua viscosidade depende tanto da taxa de cisalhamento quanto da duração do cisalhamento (SUHR, 1991 *apud* CASTRO, 2007).

Quando um material é submetido a uma taxa gradual e crescente de cisalhamento e essa taxa é uniformemente reduzida à zero, a curva resultante, que é uma curva descendente, poderá ou não coincidir com a curva anterior,

uma curva ascendente. A esse gráfico, representado na Figura 2.15, dá-se o nome de curva de histerese (CASTRO, 2007).

Figura 2.15. Curva de fluxo com histerese de um material cimentício.



Fonte: PAIVA, 2005.

Uma curva de histerese fornece a informação de que uma quebra estrutural ocorreu durante o ensaio (BANFILL, 1994). Segundo Suhr (1991) *apud* Castro (2007), a área de histerese representa o trabalho relacionado com o volume cisalhado. Paiva (2005) cita que a forma da curva de histerese depende dos ciclos de teste utilizados para o estudo. Para ciclos curtos de cisalhamento, observa-se somente destruição estrutural, porém, à medida que o tempo de ciclo aumenta, é possível verificar a existência de reconstrução estrutural.

Hattori e Izumi (1982) *apud* Banfill (2006) explicam esse efeito através da competição existente entre os processos de coagulação e defloculação entre as partículas de cimento em uma pasta. A coagulação das partículas ocorre devido às forças superficiais de atração, sendo necessário realizar um trabalho para separá-las.

2.3 Aditivos

2.3.1 Tipos de aditivos e suas aplicações

Os aditivos são, há muito tempo, reconhecidos como importantes componentes do concreto, usados para melhorar sua performance. Os primeiros usos dos aditivos em misturas cimentícias não são muito bem documentados. Acredita-se que a introdução de alguns desses materiais pode ter sido parte de rituais ou outras cerimônias. Sabe-se que a mistura de cimento com matéria orgânica era aplicada como um revestimento com resistência à água ou para fins de tingimento (ACI, 2012).

Antigamente, utilizavam-se, no concreto e na alvenaria, materiais como leite e banha (romanos), ovos (durante a idade média na Europa), pasta de arroz, laca, óleo de tungue, melão e extrato de elmo embebido em água e bananas cozidas (chineses), e suco de cacto e látex das seringueiras (peruanos). O propósito do uso desses materiais é desconhecido. Sabe-se, também, que os Maias utilizavam extratos de cascas e outras substâncias como retardadores de pega para manter o estuque trabalhável por um período longo de tempo (ACI, 2012).

Mais recentemente, os aditivos químicos estão sendo utilizados para ajudar os produtores de concreto alcançarem os requerimentos ambientais que são necessários para a construção atual. Para o concreto, esses requerimentos podem estar relacionados aos ciclos de vida estendidos, ao uso de materiais reciclados, à gestão de águas pluviais e à redução do uso de energia. Os aditivos químicos são utilizados para facilitar o aumento do uso de materiais cimentícios suplementares, reduzir a permeabilidade e melhorar a durabilidade em longo prazo do concreto (ACI, 2012).

A ASTM C 125 (*Standard Terminology Relating to Concrete and Concrete Aggregates*) define aditivo como qualquer material, que não seja água, agregados, cimentos hidráulicos ou fibras, usado como ingrediente do concreto ou argamassa e adicionado à massa imediatamente antes ou durante a mistura. Já a norma NBR 11768:2011 (Aditivos para concreto de cimento Portland) define aditivos como produtos que, adicionados em pequenas quantidades a concretos

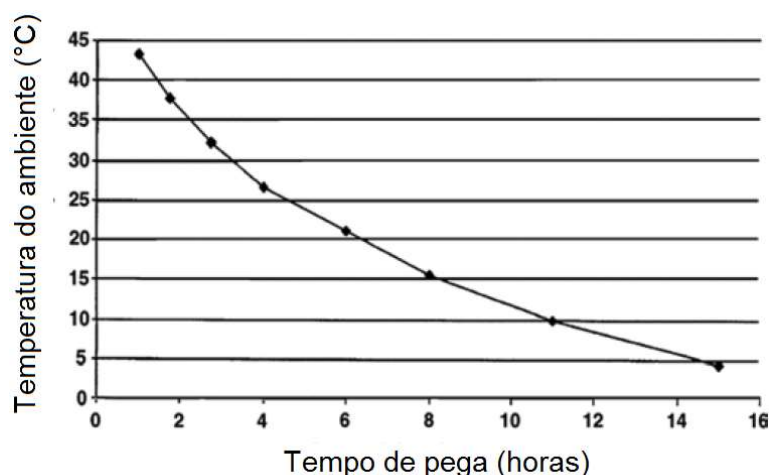
de cimento Portland, modificam algumas de suas propriedades no sentido de melhor adequá-las a determinadas condições. Dransfield (2003) define aditivos como produtos químicos adicionados ao concreto, argamassa ou grout no momento da mistura para modificar as propriedades, tanto no estado fresco ou endurecido, podendo ser feitos através de uma única substância ou mistura de várias. Ainda cita que podem ser fornecidos em forma de pó, mas a maioria é fornecida como mistura aquosa, pois sua dispersão é facilitada.

A NBR 11768:2011 fixa as condições exigíveis dos materiais a serem utilizados como aditivos para concreto de cimento Portland, de acordo com os tipos a seguir:

- Tipo A – aditivo acelerador

Produto que diminui os tempos de início e fim de pega do concreto, bem como acelera o desenvolvimento das suas resistências iniciais. A Figura 2.16, que mostra a relação entre temperatura e o tempo de pega do concreto, indica especificamente o motivo de as formulações de aditivos aceleradores serem necessárias (ACI, 2012).

Figura 2.16. Relação entre a temperatura e o tempo de pega do concreto.



Fonte: ACI, 2012 - adaptado.

O início antecipado da pega e o aumento do ganho de resistência inicial do concreto provocado por um aditivo acelerador resulta em uma série de benefícios, incluindo a redução da exsudação, acabamento e uso mais rápido da estrutura e redução do tempo de proteção para atingir uma determinada qualidade. Normalmente, aditivos aceleradores não atuam como agentes anticongelantes. Portanto, a proteção do concreto nas primeiras idades é necessária quando temperaturas de congelamento são esperadas. De acordo com Dransfield (2003), um acelerador de pega é apropriado para o ganho de resistência em até 24 horas para baixas temperaturas e para o ganho de resistência em até 12 horas para temperatura ambiente.

- Tipo P – aditivo plastificante: Produto que aumenta o índice de consistência do concreto, mantida a quantidade de água de amassamento, ou que possibilita a redução de, no mínimo, 6% da quantidade de água de amassamento para produzir um concreto com determinada consistência.

- Tipo PR – aditivo plastificante retardador: Produto que combina os efeitos dos aditivos plastificante e retardador.

- Tipo PA – aditivo plastificante acelerador: Produto que combina os efeitos dos aditivos plastificante e acelerador.

- Tipo IAR – aditivo incorporador de ar: Produto que incorpora pequenas bolhas de ar ao concreto.

Uma das inovações mais significativas na tecnologia do concreto foi realizada durante a década de 1930. Notou-se que certos pavimentos de concreto eram mais capazes de resistir aos efeitos prejudiciais dos ciclos de gelo e degelo do que outros. Estes ciclos, e os danos causados, foram um grande inibidor à durabilidade dos pavimentos de concreto e outras aplicações exteriores. Investigações mostraram que os pavimentos mais duráveis eram ligeiramente menos densos e que o cimento usado era obtido a partir de usinas que utilizavam sebo bovino para ajudar na sua moagem. O sebo de boi atuou como um agente incorporador de ar, o que melhorou a durabilidade dos pavimentos. Posteriormente, após rigorosa investigação, concretos com maiores

teores de ar incorporado foram especificados em locais onde a resistência aos ciclos de gelo e degelo era necessária (ACI, 2012).

A aplicação mais importante dos aditivos incorporadores de ar, segundo Mehta e Monteiro (2014), é nas dosagens de concreto projetado para resistir aos ciclos de gelo e degelo. Uma consequência da incorporação de ar é a obtenção de melhor trabalhabilidade para as misturas de concreto, principalmente as que contêm menos cimento e água, agregados de textura áspera, ou agregados leves, além de reduzir a segregação e a exsudação (RAMACHANDRAN *et al.*, 2002). Porém, a incorporação de ar no concreto resulta em perda de resistência.

- Tipo SP – aditivo superplastificante: Produto que aumenta o índice de consistência do concreto mantida a água de amassamento, ou que possibilita a redução de, no mínimo, 12% da quantidade de água de amassamento, para produzir um concreto com determinada consistência.

Os superplastificantes são também considerados aditivos redutores de água de alta eficiência, porque são capazes de reduzir a água de amassamento em uma mistura de concreto com uma efetividade três a quatro vezes superior à dos aditivos redutores de água normais. Seu desenvolvimento começou na década de 1960 e sua aceitação na indústria da construção de concreto é ampla (METHA; MONTEIRO, 2014).

De acordo com o ACI (2012), variando a dosagem da mistura, um superplastificante pode ser utilizado para a produção de concretos com menor relação água/cimento e sem que haja redução da trabalhabilidade, concretos altamente fluidos, quase autonivelantes, com relação água/cimento igual ou menor que a de concretos com trabalhabilidade usual, ou então concretos com um aumento moderado da trabalhabilidade com redução da relação água/cimento.

- Tipo SPR – aditivo superplastificante retardador: Produto que combina os efeitos dos aditivos superplastificante e retardador.

- Tipo SPA – aditivo superplastificante acelerador: Produto que combina os efeitos dos aditivos superplastificante e acelerador.

- Tipo R – aditivo retardador: Devido à sua importância neste estudo, este tipo de aditivo será melhor abordado no próximo item.

2.3.2 *Aditivos retardadores*

Os aditivos retardadores, ou simplesmente retardadores, promovem um atraso na pega da pasta de cimento através de sua adição. Eles tornam mais lento, também, o endurecimento da pasta, apesar de muitos sais poderem acelerar a pega, mas inibirem a evolução da resistência. Também não alteram a composição ou identidade dos produtos da hidratação (NEVILLE, 1997).

Esse tipo de aditivo apresenta utilidade em algumas situações, como em concretagens em tempo quente, quando o tempo de pega normal fica reduzido pela temperatura mais alta, bem como evitar juntas frias. O retardador, de um modo geral, aumenta o tempo durante o qual o material pode ser transportado, lançado e adensado (NEVILLE, 1997).

O projeto estrutural também pode ser influenciado pelo uso de retardadores como, por exemplo, em concretagens contínuas de concreto-massa em que se faz o retardamento controlado das diversas partes que estão sendo concretadas, em lugar de uma execução com interrupções (NEVILLE, 1997).

Alguns fatores influenciam na eficácia desses aditivos, como a natureza e as características dos cimentos, a composição do concreto e a relação água/cimento (MARTIN, 2005).

2.3.2.1 Principais bases químicas dos retardadores

Segundo Martin (2005), substâncias que formam complexos com cálcio ou formam sais de cálcio dificilmente solúveis podem ser utilizadas como retardadores. Elas, ao serem adsorvidas pelo cimento, dificultam (ou evitam) a reação da água de mistura com os grãos do mesmo ou até o crescimento dos cristais de cimento hidratado. Ao reduzir a velocidade desse crescimento, são obtidos maiores valores de resistências finais, mas isso não acontece sempre.

Por isso, é necessário comprovar em cada caso o desenvolvimento das resistências do concreto.

Como o retardamento de pega não varia linearmente com a dosagem, é necessário realizar os devidos testes para se determinar a dosagem máxima dos retardadores. Caso não haja os cuidados necessários, o efeito pode chegar ao inverso, ou seja, o aditivo pode acelerar a pega do cimento (MARTIN, 2005).

Compostos orgânicos e inorgânicos podem ser utilizados como retardadores. Ramachandran (1996) cita que os orgânicos incluem sais não refinados de ácidos lignosulfônicos (Na, Ca ou NH_4), ácidos hidroxicarboxílicos e carboidratos. Como inorgânicos, têm-se os óxidos de Pb e Zn, fosfatos, sais de Mg, fluoratos e boratos.

Martin (2005) também cita compostos que são bases químicas para produção dos retardadores. Ácidos orgânicos multivalentes e seus sais solúveis, por exemplo, originam forte retardamento, sendo os mais utilizados o ácido cítrico, ácido tartárico e ácido glucônico. Substâncias que contêm açúcares originam fortes retardamentos na hidratação do cimento, como os amidos e celulosas modificadas, exemplos de polissacarídeos, que, além de retardar a pega do cimento, incrementam a demanda de água. Os sais de sódio e potássio do ácido fosfórico ou ácidos polifosfóricos também são utilizados como retardadores. Enquanto os fosfatos só afetam o tempo de pega, sem ter forte efeito no desenvolvimento de resistências, os fosfonatos, que são ésteres de ácido fosfônico, possuem um elevado efeito retardador. Já o ácido bórico e os boratos, devido aos seus efeitos nocivos à saúde, são menos utilizados. Os sulfatos são adicionados ao cimento durante a produção para controlar o tempo de pega.

2.3.2.2 Mecanismos de atuação dos retardadores de pega

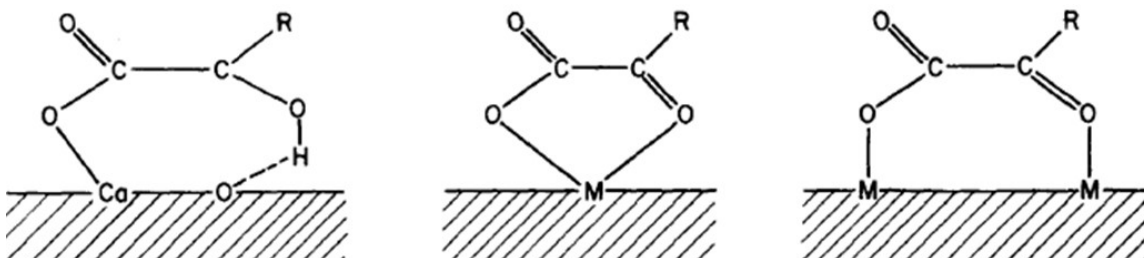
Apesar de a literatura possuir trabalhos que buscam explicar os mecanismos de atuação dos retardadores de pega há mais de 50 anos (CHEUNG *et al.*, 2011), a maneira como eles atuam ainda não é totalmente clara (MARCHON; FLATT, 2016). A natureza química do retardador e a fase cimentícia (silicato ou aluminato) são dois fatores que devem ser considerados.

Segundo Nelson *et al.* (1990), Cheung *et al.* (2011) e Pang *et al.* (2014), quatro principais teorias foram propostas e são resumidas a seguir:

- a) Teoria da adsorção: O retardamento se deve à adsorção do retardador na superfície dos produtos da hidratação, inibindo, portanto, o contato com a água.
- b) Teoria da precipitação: O retardador reage com cálcio e/ou íons hidroxila na fase aquosa, formando uma camada insolúvel e impermeável ao redor dos grãos cimentícios.
- c) Teoria da nucleação: Os retardadores são adsorvidos sobre os núcleos dos produtos de hidratação, prejudicando o seu futuro crescimento.
- d) Teoria da complexação: Íons cálcio formam quelatos¹ pelo retardador, evitando a formação dos núcleos.

De acordo com Khan e Ullah (2004), na teoria da adsorção, o retardador é adsorvido na superfície das partículas cimentícias, como pode ser observado na Figura 2.17.

Figura 2.17. Mecanismos possíveis de adsorção de aditivos orgânicos na superfície dos grãos cimentícios.



Fonte: YOUNG, 1972.

¹Quelatos: qualquer composto em que se forma um anel graças a um enlace coordenado entre dois sítios de uma molécula e um íon da solução (SILVA, 2001).

A camada de aditivo ao redor dessas partículas age como uma barreira de difusão. Graças à essa barreira, há uma dificuldade para as moléculas de água alcançarem a superfície dos grãos cimentícios não hidratados e, assim, a hidratação diminui e o período de indução, um período de relativa inatividade, é prolongado. Com o ritmo lento da hidratação, uma pequena quantidade dos produtos de hidratação responsáveis pela rigidez da pasta de cimento será formada, mantendo a pasta plástica por um maior tempo. Mais tarde, quando o aditivo é retirado da solução pela reação com C_3A do cimento ou removida e incorporada ao material hidratado por alguma outra forma, hidratações posteriores são eliminadas.

No primeiro contato da água com grãos cimentícios (C_3S e C_2S), íons cálcio e hidroxila são rapidamente liberados da superfície dos grãos. Quando a solução se torna saturada, ou seja, quando a concentração desses íons alcança um valor crítico, o hidróxido de cálcio e o C-S-H, produtos da hidratação, começam a cristalizar e a hidratação se processa rapidamente. De acordo com a teoria da nucleação, o retardador incorporado à pasta é adsorvido sobre os núcleos de hidróxido de cálcio e previne seu crescimento até que algum nível de supersaturação seja alcançado durante o período de indução da hidratação. Assim, o retardador aumenta o período de indução através do acréscimo no nível de supersaturação do hidróxido de cálcio antes que a cristalização comece (KHAN; ULLAH, 2004).

De acordo com a teoria da complexação, o retardador, quando incorporado à pasta de cimento, forma alguns tipos de complexos com íons cálcio liberados durante os primeiros minutos. Essa formação aumenta a solubilidade do cimento, ou seja, o aumento da concentração de Ca^{2+} , OH^- , Si, Al e Fe na fase aquosa das pastas quando hidratadas na presença do retardador. Os íons cálcio e hidroxila, assim, se acumularão na solução e não estarão aptos a precipitar para formar hidróxido de cálcio (KHAN; ULLAH, 2004).

Já a teoria da precipitação é similar à da adsorção, porém alguns tipos de derivados insolúveis do aditivo retardador são formados pela reação com a alta solução alcalina, visto que o pH da solução é superior a 12, poucos minutos após o contato entre água e cimento. A hidratação do cimento é suprimida através da

precipitação desses derivados insolúveis ao redor dos grãos cimentícios (KHAN; ULLAH, 2004).

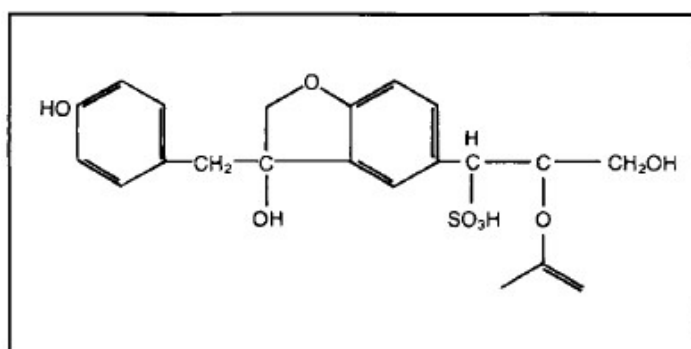
Cheung *et al.* (2011) e Pang *et al.* (2014) citam a existência de uma teoria, além das quatro citadas anteriormente, para explicar o mecanismo de retardo da hidratação de ácidos fosfônicos orgânicos. Bishop *et al.* (2003) propuseram um mecanismo de dissolução-precipitação para explicar o retardo da hidratação do cimento Portland pelo ácido amino trimetileno fosfônico (de fórmula molecular $C_3H_{12}NO_9P_3$). Nesse mecanismo, o cálcio da superfície dos grãos de cimento é extraído e forma um complexo de fosfonato de cálcio, que precipita como um revestimento em camadas que se liga à superfície dos grãos de cimento. Acredita-se que esse precipitado insolúvel retarda a posterior dissolução da fase anidra, criando uma barreira à difusão da água, e o crescimento dos hidratos, atuando como um inibidor de nucleação.

A seguir, será feita uma abordagem sobre algumas das bases químicas dos retardadores e seus mecanismos de ação.

a) Lignosulfonatos

O lignosulfonato é um resíduo obtido durante o processo de produção da celulose, cuja composição inclui 20% a 30% de lignina. Ele contém uma mistura complexa de produtos da sulfonação da lignina, produtos da decomposição da celulose e lignina, vários carboidratos e ácido sulfúrico e sulfatos livres (COLLEPARDI, 1996). A estrutura básica de um lignosulfonato é apresentada na Figura 2.18.

Figura 2.18. Estrutura química básica de um lignosulfonato.



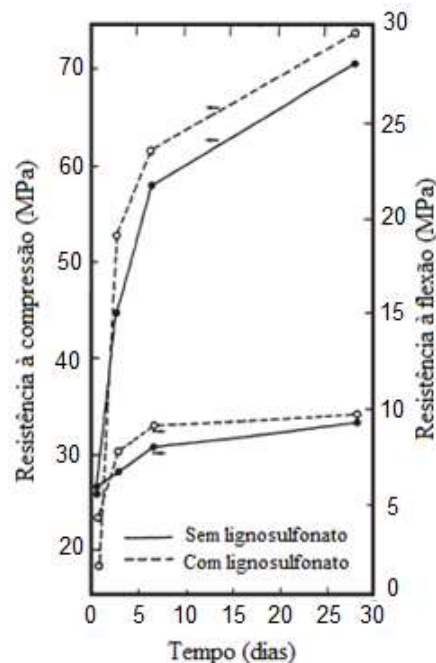
Fonte: NELSON *et al.*, 1990 – adaptado.

Já que lignosulfonatos puros perdem muito do seu poder retardador, a ação desses aditivos é geralmente atribuída à presença de moléculas de carboidratos de baixo peso molecular, como as pentoses, hexoses e por ácido aldônico (NELSON *et al.*, 1990).

Está bem estabelecido que retardadores à base de lignosulfonatos afetam, predominantemente, a cinética da hidratação do C₃S, mas seus efeitos sobre a hidratação do C₃A não são muito significantes. O mecanismo de retardo dos lignosulfonatos é geralmente considerado como a combinação das teorias de adsorção e nucleação (NELSON *et al.*, 1990).

A Figura 2.19 mostra a influência do uso de lignosulfonatos comerciais na resistência das argamassas de cimento Portland. Observa-se que, nas idades iniciais, a resistência da argamassa à compressão e à flexão são menores quando comparadas à argamassa sem a adição. Porém, em idades maiores, as resistências da argamassa com lignosulfonatos é maior. Algumas vezes, a sua adição pode não causar um aumento na resistência em idades posteriores devido à incorporação de ar (RAMACHANDRAN *et al.*, 2002).

Figura 2.19. Evolução da resistência à compressão e à flexão de argamassas de cimento Portland com lignosulfonatos, a uma dada relação água/cimento, em função da idade.

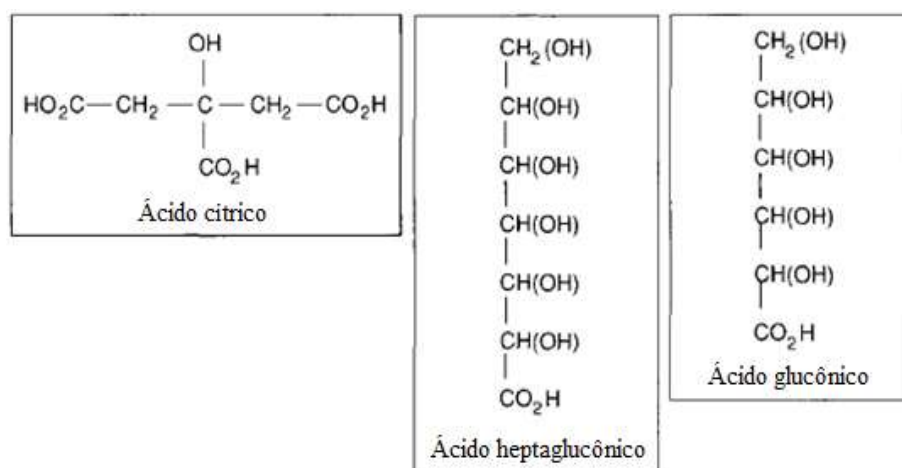


Fonte: RAMACHANDRAN *et al.*, 2002 – adaptado.

b) Ácidos hidroxicarboxílicos

Ácidos hidroxicarboxílicos contêm grupos hidroxila e carboxila em suas estruturas moleculares, como pode ser observado na Figura 2.20 (NELSON *et al.*, 1990).

Figura 2.20. Estruturas moleculares dos ácidos hidroxicarboxílicos que atuam como retardadores de pega no cimento Portland.



Fonte: NELSON *et al.*, 1990 - adaptado.

A ação de retardo provocada pelos ácidos hidroxicarboxílicos e seus sais é geralmente atribuída à presença de grupos alfa ou beta-hidroxicarboxílicos (OH-C-CO₂H e OH-C-C-CO₂H, respectivamente), que são capazes de quelar fortemente um cátion metálico, ou seja, se associar com um íon metálico, como o cálcio, através de ligações químicas, na forma de uma estrutura heterocíclica. Anéis altamente estáveis de cinco ou seis membros são formados e se adsorvem parcialmente na superfície dos grãos de cimento hidratado, prejudicando locais de nucleação dos produtos de hidratação. Da mesma forma que os lignosulfonatos, os ácidos hidroxicarboxílicos atuam mais eficientemente em cimentos com baixo teor de C₃A (NELSON *et al.*, 1990).

Segundo Ramachandran (1996), trabalhos consideráveis foram realizados acerca da hidratação do cimento contendo ácidos hidroxicarboxílicos. O ácido cítrico, representado na Figura 2.20, é um exemplo de retardador de pega do cimento. Com o seu uso, a hidratação do C₃A+gipsita+Ca(OH)₂ é acelerada e a reação posterior envolvendo a conversão de etringita para

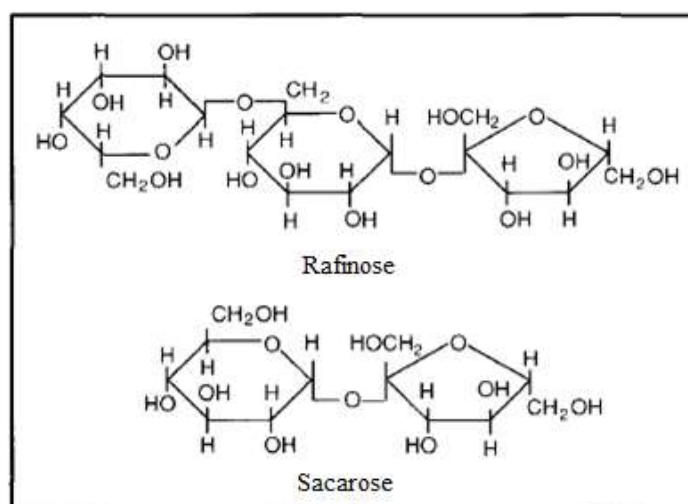
monossulfoaluminato é retardada. A aceleração nos estágios iniciais pode ser devida à adsorção preferencial do ácido cítrico, que promove a hidratação do C₃A para as fases hexagonais. O retardo pode ser devido à formação de um complexo entre o ácido cítrico e o monossulfato.

c) Sacarídeos

Compostos de sacarídeos (ou açúcares) são conhecidos por serem excelentes retardadores de pega do cimento Portland. Os melhores retardadores nesta categoria são aqueles que possuem anéis de cinco membros, como a sacarose e a rafinose, apresentados na Figura 2.21 (PREVITE, 1971).

O retardo de pega pelo uso dos sacarídeos tem sido bastante investigado, e mostrou-se que é dependente da suscetibilidade dos compostos à degradação por hidrólise alcalina. Os açúcares são convertidos em ácidos sacáricos contendo grupos alfa-hidroxicarboxílicos, que adsorvem fortemente sobre as superfícies do gel de C-S-H. Considera-se que a inibição da hidratação ocorre quando os locais de nucleação do gel de C-S-H são prejudicados pelos ânions de ácidos de açúcar adsorvidos (NELSON *et al.*, 1990).

Figura 2.21. Estruturas de sacarídeos que atuam como retardadores.



Fonte: NELSON *et al.*, 1990 - adaptado.

Nem todos os açúcares retardam a hidratação do cimento na mesma medida. Existem açúcares, como a trealose, que não são retardadores e açúcares redutores, como a glucose, a maltose e a lactose, que são retardadores moderados. Os melhores retardadores aumentam a quantidade de sílica na solução (RAMACHANDRAN, 1996).

Uma revisão de todas as teorias que tentam explicar o mecanismo de ação dos açúcares sugere que um ou mais mecanismos podem estar operando ao mesmo tempo. Nenhuma teoria pode ser aplicada para explicar o comportamento dos açúcares sob todas as condições de hidratação. Não pode ser dito inequivocamente que a adsorção ocorre somente em superfícies hidratadas. A formação da etringita e sua conversão para o monossulfato é afetada pelos açúcares e, enquanto alguns aceleram a formação inicial da etringita no sistema C_3A -gipsita-água, outros a retardam (RAMACHANDRAN, 1996). Quando a sacarose é usada, por exemplo, assume-se que a adsorção ocorre na superfície anidra, prevenindo a formação de uma camada impermeável de etringita (RAMACHANDRAN, 2001).

d) Compostos inorgânicos

Muitos sais inorgânicos retardam a hidratação do cimento. Alguns dos cátions deste grupo possuem propriedades anfóteras. Esses sais formam hidróxidos insolúveis em solução alcalina e podem formar películas sobre as partículas de cimento (RAMACHANDRAN, 1996). O mecanismo de ação de algum deles será exposto a seguir.

O óxido de zinco é conhecido por ser um retardador da hidratação do cimento. Ele retarda a hidratação do C_3S sem afetar a hidratação da mistura do C_3A + gipsita. Dependendo do teor adicionado ao cimento, o hidróxido de cálcio pode não ser detectado em um dia, pois há a formação de hidroxizincato de cálcio a partir da reação entre o óxido de zinco e o hidróxido de cálcio (RAMACHANDRAN, 1996).

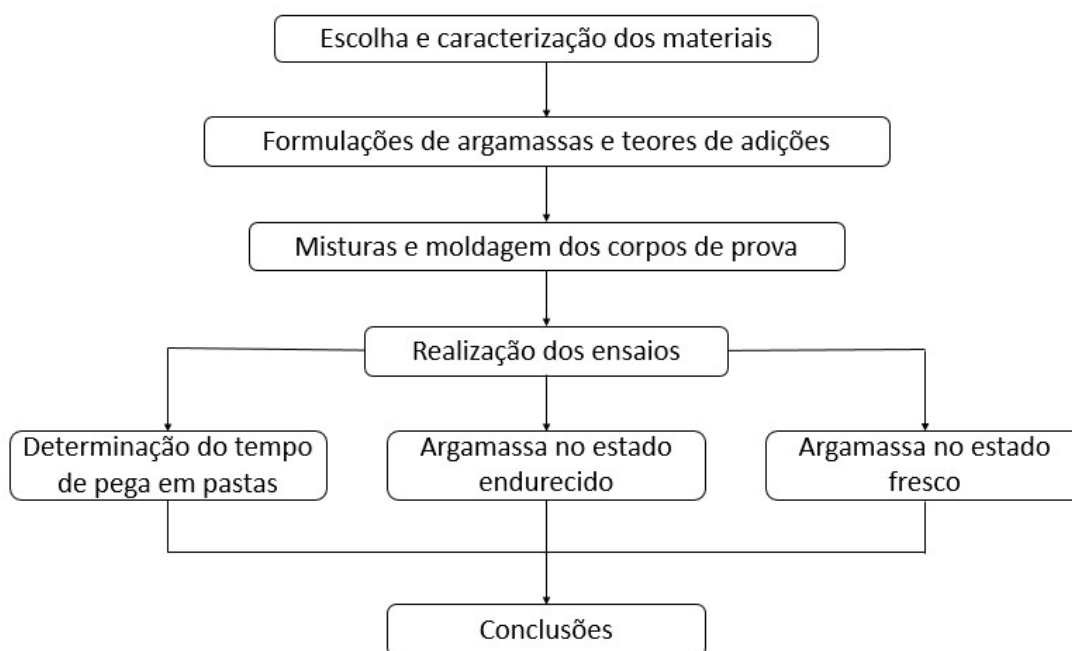
O $Pb(NO)_2$ também pode retardar a pega. O seu efeito de retardo é atribuído à precipitação muito rápida de uma película de proteção do $Pb(OH)_2$ sobre os grãos cimentícios (RAMACHANDRAN, 1996).

No caso dos fosfatos, vários retardam o tempo de pega. Considera-se que a adsorção dos íons fosfato no primeiro produto da hidratação ou na fase do clínquer resulta na precipitação dos cálcio-fosfatos que retardam a hidratação. No caso do Na_2SO_3 , a hidratação do C_3A e do C_3S se dá de maneira mais lenta devido às interações que resultam na formação do CaSO_3 , sódio-silicatos, etc. (RAMACHANDRAN, 1996).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

O presente estudo consiste na avaliação de argamassas, cujo traço foi 1:2,6:0,59 (cimento:areia:água), com adição de diferentes teores do pó de retífica (PR), em relação à massa de cimento, em comparação à argamassa de referência (sem adição do resíduo), observando-se sua influência no tempo de pega do cimento, além das características das argamassas nos estados fresco (densidade de massa, teor de ar incorporado, índice de retenção de água e propriedades reológicas) e endurecido (resistência à tração por flexão, resistência à compressão axial, porosidade e densidade aparentes, absorção de água por capilaridade e módulo de elasticidade dinâmico). Os ensaios no estado endurecido foram feitos nas idades de 3, 7 e 28 dias. Um resumo da metodologia adotada é apresentado na Figura 3.1.

Figura 3.1. Fluxograma das etapas que compõem a presente pesquisa.



Fonte: O autor.

3.1 Materiais

3.1.1 Cimento

O cimento utilizado neste estudo foi o CP V ARI da marca Nacional. Este tipo de cimento foi escolhido para o estudo por apresentar menores teores de adições minerais quando comparados aos outros tipos de cimento, fazendo com que os fenômenos observados sofram menores influências de qualquer material que não o pó de retífica.

3.1.2 Areia

Neste trabalho, foi utilizada uma areia comercializada na cidade de Salvador/BA, proveniente de jazidas existentes na cidade de Camaçari/BA.

3.1.3 Água

A água utilizada é proveniente da rede pública de abastecimento, fornecida pela Empresa Baiana de Água e Saneamento S.A. (EMBASA).

3.1.4 Pó de retífica

O resíduo utilizado foi cedido pela empresa ZF Sachs do Brasil, localizada em São Bernardo do Campo/SP.

3.2 Métodos

3.2.1 Caracterização das matérias-primas

3.2.1.1 Distribuição granulométrica

Para determinar a distribuição granulométrica da areia, foi feito o peneiramento manual descrito pela NBR NM 248:2003 (Agregados – Determinação da composição granulométrica). A partir da determinação da distribuição do tamanho de partículas, foram também verificados o módulo de finura, a dimensão máxima característica e o teor de materiais pulverulentos.

Esse procedimento, em linhas gerais, é feito utilizando peneiras de diferentes aberturas de malha, que serão utilizadas para decompor a massa total utilizada neste ensaio em faixas de tamanhos de grãos. A partir dos resultados obtidos, determina-se, também, o módulo de finura da areia, que é obtido através da soma das porcentagens retidas acumuladas em massa, nas peneiras de série normal, dividida por 100. Quanto maior o módulo de finura, maior será o tamanho de suas partículas. Já a dimensão máxima característica é uma grandeza associada a esta distribuição granulométrica, correspondente à abertura nominal, em milímetros, da malha da peneira da série normal ou intermediária, na qual o agregado apresenta uma porcentagem retida acumulada igual ou imediatamente inferior a 5% de sua massa.

As granulometrias do pó de retífica e do cimento foram determinadas utilizando-se um sedígrafo a laser CILAS 1180, disponibilizado no Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER/UFRGS), que registra os percentuais de massa acumulada em função do diâmetro esférico equivalente das partículas. A técnica se baseia na sedimentação de partículas em uma dada suspensão (os grãos de maior diâmetro apresentam maior velocidade limite de queda, depositando-se mais rapidamente), associada à absorção de luz.

3.2.1.2 Massa específica (densidade)

A massa específica é a relação entre a massa e o volume dos grãos, incluindo os seus poros impermeáveis, não sendo consideradas as reentrâncias externas, que serão preenchidas pela pasta. Assim, é realmente verificada a massa por volume que o agregado ocupa na mistura.

Para a determinação da massa específica da areia, utilizou-se o procedimento estabelecido pela NBR NM 52 (Agregado miúdo – Determinação da massa específica e massa específica aparente).

Para a determinação da massa específica do cimento e do pó de retífica, foi utilizada a técnica de picnometria a gás hélio. O equipamento utilizado foi um picnômetro Micromeritics AccuPyc II 1340.

3.2.1.3 Massa unitária

A massa unitária representa a relação entre a massa dos grãos e seu volume, levando em conta seus poros impermeáveis e também os permeáveis. Este parâmetro é empregado na conversão de massa para volume em campo em situações nas quais não há a possibilidade de uso de balanças.

A compactidade é um fator que influencia o valor da massa unitária. A depender do procedimento adotado, ela pode ser aferida nos estados solto ou compactado. A massa unitária no estado solto da areia foi determinada conforme a NBR NM 45:2006 (Agregados – Determinação da massa unitária e do volume de vazios).

3.2.1.4 Área superficial específica

A área superficial específica é uma grandeza expressa em unidade de área por unidade de massa e consiste em um indicador de finura e reatividade de um material. As verificações das áreas superficiais Blaine foram feitas no cimento Portland e no pó de retífica, utilizando-se um equipamento Blaine automático da marca Acme Labo, modelo BSA1.

3.2.1.5 Potencial hidrogeniônico (pH)

Em estudos que envolvem a utilização de resíduos, a análise do pH é de fundamental importância devido aos limites impostos pela NBR 10004:2004 (Resíduos sólidos – Classificação) quanto à corrosividade e que está entre 2,0 e 12,5. Sendo assim, determinou-se o pH para uma solução com relação resíduo:água igual a 1:1, segundo os procedimentos normativos, para analisar se o resíduo pode ser classificado como corrosivo ou não.

3.2.1.6 Fração de orgânicos e inorgânicos

A estimativa da fração de orgânicos e inorgânicos foi feita por meio do método de perda ao fogo, que consiste na determinação da diferença de peso do material antes e após queima em mufla, em uma temperatura de 1000°C

durante uma hora. Antes de o material ser colocado na mufla, esse é seco em estufa, em uma temperatura de 110°C, até constância de massa. A quantidade de material restante representa a fração de inorgânicos na amostra.

3.2.1.7 Análise química

As composições químicas do cimento e do pó de retífica foram verificadas pela técnica da análise por fluorescência de raios X (FRX) por meio de um aparelho Bruker, modelo S2 Ranger, localizado no Laboratório de Caracterização de Materiais (LCM/IFBA).

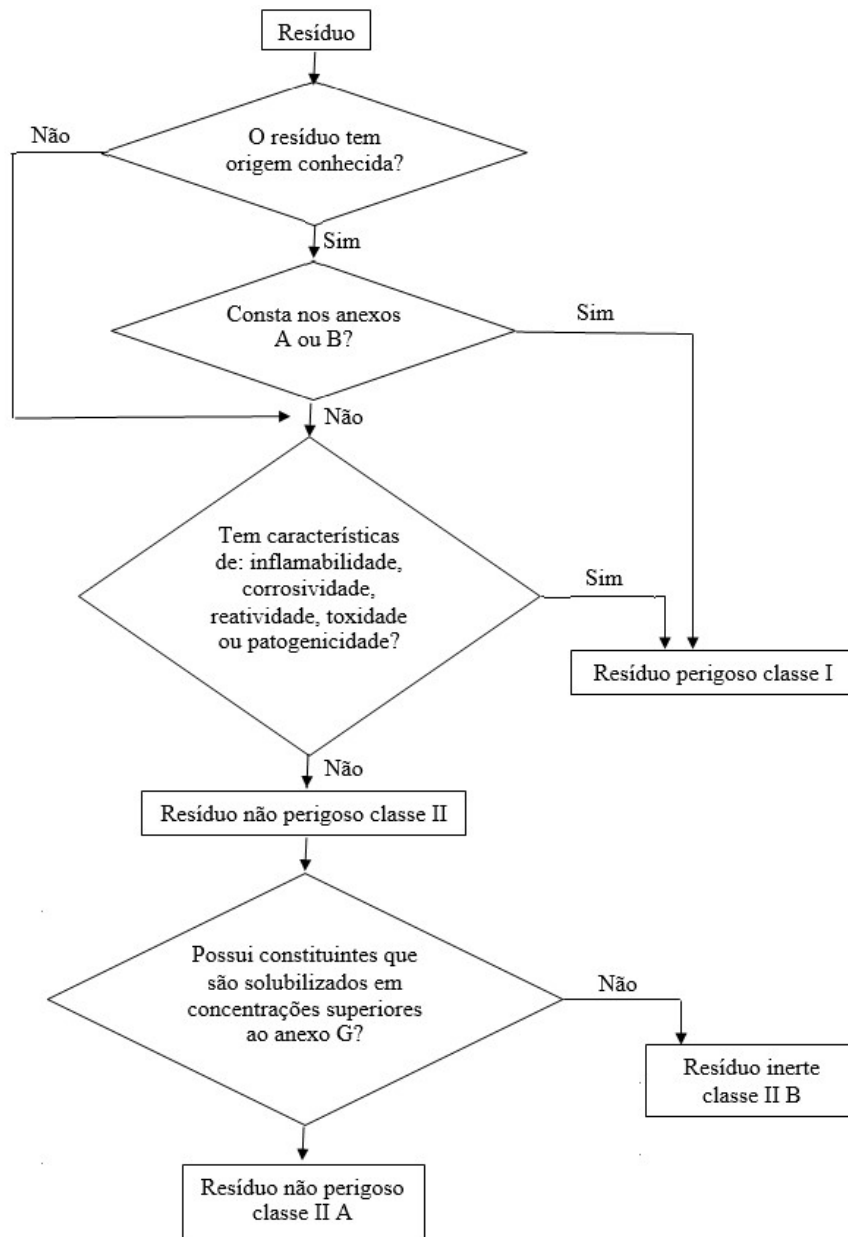
A fonte de radiação do analisador emite fótons que, caso tenham energia suficientemente alta, são capazes de criar vacâncias nas camadas eletrônicas internas dos átomos da amostra. Ao se deslocarem para preenchê-las, os elétrons das camadas mais externas emitem radiações fluorescentes que são características dos elementos químicos presentes. Assim, o princípio da técnica é a medida do comprimento de onda e energia dos fótons de raios X característicos emitidos pela amostra. Isso permite a identificação dos elementos que compõem o material, assim como a determinação de suas massas ou concentrações.

3.2.1.8 Caracterização ambiental

Foram realizados ensaios de solubilização/lixiviação, de acordo com a norma NBR 10004:2004 (Resíduos sólidos – Classificação), para a determinação da periculosidade do resíduo utilizado neste estudo. No ensaio de lixiviação, é avaliado o potencial de liberação de substâncias orgânicas e inorgânicas constituintes dos resíduos para o meio ambiente por meio de dissolução. No caso do ensaio de solubilização, é avaliado o potencial dos resíduos em liberar seus componentes constituintes para a água pura.

Um resumo do procedimento de classificação proposta pela NBR 10004:2004 é apresentado na Figura 3.2.

Figura 3.2. Caracterização e classificação de resíduos sólidos segundo a NBR 10004:2004.



Fonte: NBR 10004, 2004.

O ensaio de lixiviação foi feito baseando-se na NBR 10005:2004 (Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos), na qual são determinados os processos a serem realizados para diferenciar os resíduos classificados pela NBR 10004:2004 como classe I – perigosos – e classe II – não perigosos.

Já o ensaio de solubilização foi feito baseando-se na NBR 10006:2004 (Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos), na qual são determinados os processos a serem realizados para diferenciar os resíduos classificados pela NBR 10004:2004 como classe II A (não perigosos – não inertes) e classe II B (não perigosos – inertes).

3.2.1.9 Análise mineralógica

Para a identificação da composição mineralógica do pó de retífica, utilizou-se a técnica de difração de raios X (DRX). Para tal, foi utilizado um difratômetro D2 Phaser Bruker, com tubo de alvo de cobre (radiação $K\alpha$ com comprimento de onda de 1,54060 Å) de 30 kV e 10 mA, sem sistema de filtragem com monocromador secundário. Os espectros de difração foram obtidos na faixa de 2θ de 10° a 70° para a análise do pó de retífica e na faixa de 2θ de 5° a 80° para a análise das pastas de cimento, utilizando a varredura em modo contínuo a $0,002^\circ/s$ para todas as análises. As fases presentes nas amostras foram posteriormente identificadas com o auxílio do programa computacional DIFFRAC plus-EVA, com base de dados centrada no sistema COD (*Crystallography Open Database*).

A técnica de difração baseia-se na incidência de um feixe monocromático de raios X na amostra, que deve estar pulverizada (partículas de 0,002 mm a 0,005 mm de diâmetro). Quando o feixe atinge um átomo, os elétrons ao seu redor começam a oscilar na mesma frequência do feixe incidente e, havendo interferência construtiva entre as ondas, o feixe sofrerá difração em um ângulo que é o dobro do ângulo de incidência (em relação a um plano fixo), conforme a lei de Bragg (Equação 6).

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\theta \quad (6)$$

sendo:

n: número inteiro correspondendo à ordem de difração;

λ : comprimento de onda característico do feixe;

d: distância interplanar dos planos cristalográficos;

θ : ângulo de incidência.

São obtidas informações relativas às distâncias entre os planos cristalográficos e à intensidade da reflexão. Os picos de difração, verificados para cada ângulo (2θ), são característicos, de modo que, a partir do padrão de difração, é possível identificar as diversas fases presentes na amostra de um determinado material.

3.2.1.10 Microestrutura (MEV)

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) utiliza um feixe de elétrons, que varre a superfície da amostra, causando a emissão de elétrons secundários (SE) que são utilizados na formação da imagem a ser analisada. Esta técnica foi utilizada para a caracterização do pó de retífica.

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) consiste de uma coluna eletrônica, câmara para a amostra, sistema de vácuo eletrônico e sistema de imagem. Um feixe de elétrons é focalizado numa região da amostra, resultando na emissão destes elétrons com grande espalhamento de energia, sendo posteriormente coletados e amplificados a fim de fornecer um sinal elétrico. O sinal é utilizado para modular a intensidade do feixe de elétrons no tubo de raios catódicos. Para a construção de uma imagem completa tridimensional, este feixe varre uma área da superfície da amostra, visto que os elétrons são gerados a partir da interação entre o feixe e a matéria. Tal projeção permite a avaliação da geometria e dimensões das partículas do material (RIBEIRO, 2010).

As amostras necessitam de um preparo cauteloso. Deve-se utilizar uma camada condutora sobre toda a superfície de materiais não condutores para aterrar os elétrons que os atingem e, assim, evitar efeitos de carregamento que impeçam a obtenção das imagens. Deve-se, portanto, depositar, em sua superfície, materiais como ouro ou carbono por vaporização a vácuo (RIBEIRO, 2010).

Para as análises microestruturais do pó de retífica, foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura Phenom, modelo Pro-X, disponível na Anacom Científica. As amostras foram coladas em um *stub* com uma fita de carbono para aquisição das imagens, sem o uso de metalização. Nas análises, foi utilizada uma tensão de 10 kV. As imagens foram obtidas por meio da

utilização de um detector BSE (Backscattering Electron) e para análise química pontual (EDS), utilizou-se um detector do tipo SDD (*Silicon Drift Detector*).

3.2.2 *Análise do tempo de pega*

3.2.2.1 Método de Vicat

Para a determinação dos tempos de início e fim de pega do cimento e avaliação da influência do pó de retífica nestas propriedades, foi utilizado o método de Vicat, segundo a NBR NM 65:2003 (Cimento Portland – Determinação do tempo de pega).

O procedimento consiste em preparar uma pasta de cimento com a água de consistência normal. Em seguida, preenche-se o molde e faz-se investidas com a agulha de Vicat em tempo normalizados até que esta penetre na massa até (4 ± 1) mm da base. Observa-se, neste momento, o início de pega. A seguir, troca-se a agulha por outra, de maior precisão, e inverte-se o tronco. Quando a penetração for de apenas 0,5 mm em relação ao topo da amostra, é caracterizado o tempo de fim de pega.

Para a realização do ensaio, foi utilizado um aparato de Vicat para cimento da Solotest.

3.2.2.2 Avaliação Calorimétrica

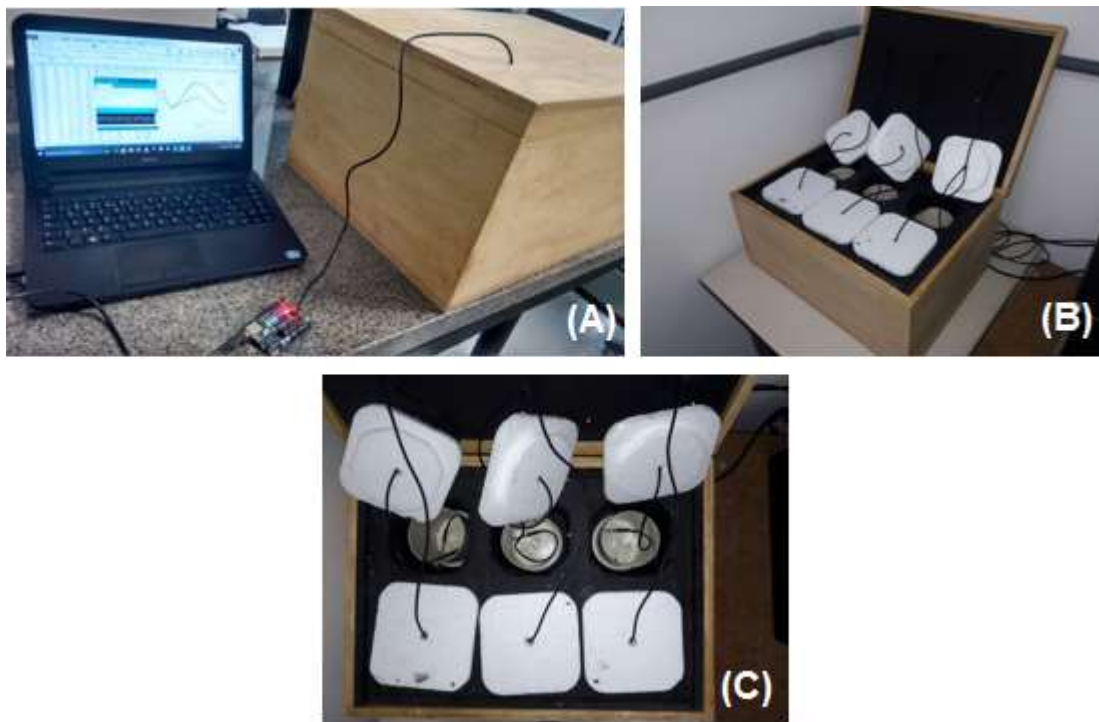
Para compreender o desenvolvimento da hidratação de pastas cimentícias através do monitoramento da velocidade de hidratação das pastas e a influência do pó de retífica neste processo, foi utilizada a técnica de calorimetria.

A técnica de calorimetria é bastante útil no estudo da influência de aditivos na hidratação do cimento, uma vez que os efeitos de aceleração e retardo na hidratação são possíveis de serem identificados nas curvas obtidas nos ensaios (BENSTED, 1987 *apud* SILVA, 2001).

Utilizou-se um calorímetro desenvolvido no Laboratório de Ensaio em Durabilidade dos Materiais (LEDMA) da Universidade Federal da Bahia para a

realização dos ensaios de calorimetria, como pode ser observado na Figura 3.3. Os sensores utilizados para o monitoramento do calor de hidratação são os sensores digitais de temperatura DS18B20 e a aquisição dos dados é feita através do Arduino UNO, plataforma de prototipagem eletrônica de *hardware* livre e de placa única. O monitoramento das temperaturas foi feito durante 48 horas, aproximadamente.

Figura 3.3. Calorímetro utilizado na realização dos testes de avaliação do tempo de pega das pastas de cimento. (A) Conexão e monitoramento das medidas; (B) Configuração interna do calorímetro; (C) Localização dos sensores de temperatura no interior do equipamento.



Fonte: O autor.

3.2.2.3 Monitoramento através do emprego de ultrassom

A avaliação da velocidade propagação dos pulsos ultrassônicos pode ser utilizada para verificar a influência de aditivos plastificantes, aceleradores, incorporadores de ar, no retardo ou na aceleração da hidratação de pastas, argamassas e concretos (GROSSE; REINHARDT, 2001).

Para a realização do ensaio, foi seguido o procedimento utilizado por Silva (2007). Após a confecção das pastas, estas foram lançadas no interior de um dispositivo de dimensões 15 cm x 15 cm x 30 cm, como mostrado na Figura 3.4. As amostras foram compactadas em três camadas, aplicando-se 30 golpes em cada camada com soquete e, posteriormente, o dispositivo é coberto com filme plástico e pano úmido.

Após estas etapas, inicia-se o monitoramento da velocidade de pulsos ultrassônicos, utilizando-se um emissor de ondas ultrassônicas PunditLab+ da marca PROCEQ. O aparelho é composto por uma unidade eletrônica e dois transdutores com frequência de 54 kHz, com diâmetro aproximado de 50 mm. O aparelho tem um software para aquisição automática de dados (*Pundit Link*) e calcula a velocidade de propagação em m/s. As medidas foram realizadas de 1 em 1 minuto.

Figura 3.4. Procedimento para determinação do tempo de pega usando o método ultrassônico: (a) corpo de prova de 15 cm x 15 cm x 30 cm com superfície exposta coberta com filme plástico; (b) Colocação de pano úmido na superfície superior do molde e conexão dos transdutores com o PunditLab+.



Fonte: O autor.

Segundo Irrigaray (2012), os resultados obtidos por meio do método do ultrassom, com os cimentos utilizados no seu trabalho, foram bastante satisfatórios, sendo um procedimento mais rápido e prático do que o ensaio em que se emprega o penetrômetro de Proctor, aparelho utilizado para o monitoramento de início e fim de pega segundo as normas ASTM C 403

(*Standard Test Method for Time of Setting of Concrete Mixtures by Penetration Resistance*) e NBR NM 9 (Concreto e argamassa – Determinação dos tempos de pega por meio de resistência à penetração).

3.2.3 Caracterização da argamassa no estado fresco

3.2.3.1 Determinação da densidade de massa e do teor de ar incorporado

A determinação da densidade de massa e do teor de ar incorporado das argamassas com adição de pó de retífica foi realizada por meio dos procedimentos indicados na NBR 13278:2005 (“Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos - Determinação da densidade de massa e do teor de ar incorporado”).

O ensaio consiste na utilização de um recipiente cilíndrico, rígido, de material não absorvente, calibrado com capacidade aproximada de 400 cm³, sendo a altura aproximada de 85 mm e o diâmetro de 80 mm. A argamassa é introduzida no recipiente em três camadas sucessivas, adensadas com 20 golpes de espátula na posição vertical. Ao final, o recipiente é rasado e é aferida a sua massa.

A densidade de massa (d), em kg/m³, e o teor de ar incorporado (A) é expresso, em porcentagem, por meio das equações 7 e 8, respectivamente.

$$d = \left(\frac{m_c - m_v}{v_r} \right) \cdot 1000 \quad (7)$$

$$A = 100 \cdot \left(1 - \frac{d}{d_t} \right) \quad (8)$$

sendo:

m_c : massa do recipiente contendo argamassa, em gramas;

m_v : massa do recipiente vazio, em gramas;

v_r : volume do recipiente, representado em cm³;

d : a densidade de massa medida (equação 6) e d_t a densidade de massa teórica da argamassa, ambas em g/cm³.

3.2.3.2 Índice de retenção de água

O índice de retenção de água das argamassas com adição de pó de retífica foi determinado pela NBR 13277:2005 (“Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos - Determinação da retenção de água”). A retenção de água está relacionada com a capacidade da argamassa em manter a trabalhabilidade quando sujeita à perda de água de amassamento, tanto por evaporação quanto por absorção pelo substrato (CARASEK, 2007).

O ensaio consiste em filtração sob sucção a vácuo, composto pelo funil de Buchner, frasco Kitasato e uma bomba a vácuo. Inicia-se o ensaio com a aferição da massa do funil vazio (m_v), composto pelo funil e o papel filtro levemente umedecido colocado no fundo do mesmo. Em seguida, o funil é preenchido com argamassa e o adensamento é feito por meio de 16 golpes, aplicados com o soquete ao redor da borda, e 21 golpes, distribuídos na parte central da amostra. A superfície é rasada com uma espátula e o conjunto é novamente pesado, sendo (m_a) a massa do funil com argamassa. Com o auxílio da bomba a vácuo, é realizada a sucção de água contida na argamassa durante 15 minutos. Após este período, o conjunto é novamente pesado, registrando-se a massa do funil com argamassa após a sucção (m_s).

Para o cálculo da retenção de água (R_a), utiliza-se a equação 9, complementada pela equação 10.

$$R_a = \left[1 - \frac{(m_a - m_s)}{AF \cdot (m_a - m_v)} \right] \cdot 100 \quad (9)$$

$$AF = \frac{m_w}{m + m_w} \quad (10)$$

sendo:

m_a : massa do conjunto com argamassa, em gramas;

m_s : massa do conjunto após a sucção, em gramas;

m_v : massa do conjunto vazio, em gramas;

AF: fator água/argamassa;

m_w : massa total de água, em gramas;

m : soma das massas dos componentes anidros, em gramas.

3.2.3.3 Avaliação das Propriedades Reológicas

As propriedades reológicas das matrizes cimentícias contendo adição de pó de retífica foram avaliadas por meio da avaliação dos índices de consistência das argamassas (*flow table*), reometria rotacional e por *squeeze-flow*. Estes métodos serão melhor discutidos nos itens a seguir.

a) Determinação do índice de consistência (*flow table*)

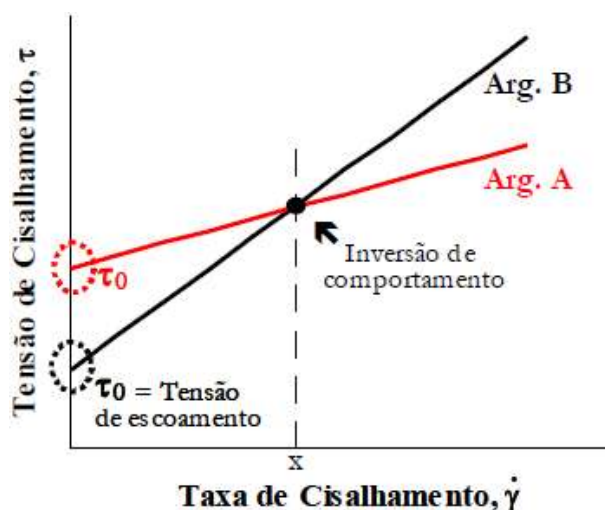
Foram determinados os índices de consistência das argamassas com adição de pó de retífica através do método prescrito pela NBR 13276:2005 (“Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos - Preparo da mistura e determinação do índice de consistência”). Para tal, foi utilizada uma mesa de consistência automática Contenco, modelo I-3019-B. A argamassa foi submetida a 30 golpes, com frequência de 1 golpe/segundo.

O método avalia a consistência e a plasticidade das argamassas, medindo o seu espalhamento horizontal no estado fresco. Após a mistura, as argamassas são inseridas em um molde tronco-cônico, sendo adensadas em três camadas, com 15, 10 e 5 golpes de soquete para a primeira, segunda e terceira camada, respectivamente. Após a retirada do molde, são submetidas a sucessivos impactos provenientes de movimentos ascendentes e descendentes da mesa, fazendo com que haja um espalhamento da argamassa. Em seguida, são realizadas três medições do seu diâmetro e, quanto maior for a média dessas medidas, mais fluida é a argamassa e, conseqüentemente, maior a sua plasticidade e maior o índice de consistência, medido em milímetros.

Apesar de tradicional, esta técnica é limitada, pois trata de um método monoponto, ou seja, é um método que mede o fluxo da matéria por meio de uma única taxa de cisalhamento. O *flow table* é incapaz de caracterizar as argamassas de maneira completa (BANFILL, 2005), visto que os resultados obtidos através do *flow table* não dissociam a contribuição dos parâmetros reológicos (KOEHLER; FOWLER, 2003), problema ilustrado pela Figura 3.5. Por estar associado a uma determinada taxa de cisalhamento, não é possível observar uma inversão no comportamento de duas argamassas (A e B) com uma mudança na taxa de cisalhamento aplicada. A argamassa A é mais consistente

que a argamassa B em taxas de cisalhamento menores que "x", sendo menos consistente em taxas de cisalhamento maiores que "x". Cardoso (2009) também afirma a impossibilidade que o comportamento do material seja descrito por um único valor de medida, devendo ser avaliado por um perfil reológico medido com precisão e, se possível, simulando as solicitações práticas reais, já que o comportamento pode variar em função de fatores como a tensão e a taxa de cisalhamento.

Figura 3.5. Ilustração esquemática de duas argamassas distintas e seus comportamentos de acordo com a taxa de cisalhamento aplicada.



Fonte: CARDOSO, 2009.

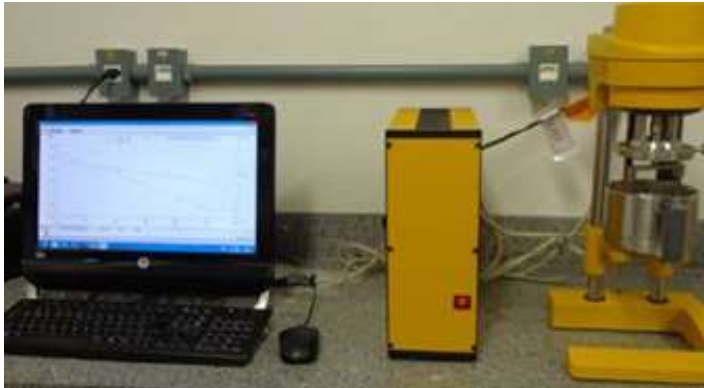
b) Reometria

A reometria rotacional é capaz de superar as limitações dos métodos tradicionais monoponto, avaliando os concretos e argamassas sob uma série considerável de taxas de cisalhamento, geradas através da variação da velocidade de rotação.

As propriedades reológicas das pastas a serem estudadas neste trabalho foram obtidas por meio do reômetro do tipo rotacional Rheotest Medingen GmbH – RN 4.1 (Figura 3.6), em que a garra utilizada para rotacionar as pastas possui formato de H. Devido à limitação de torque do equipamento (150 mN.m), trabalhou-se com pastas, e não argamassas, a fim de se estudar a influência da

adição do resíduo na reologia da matriz de cimento. Além disso, houve a quebra manual dos aglomerados presentes nas misturas.

Figura 3.6. Reômetro utilizado para a realização de estudos reológicos.



Fonte: O autor.

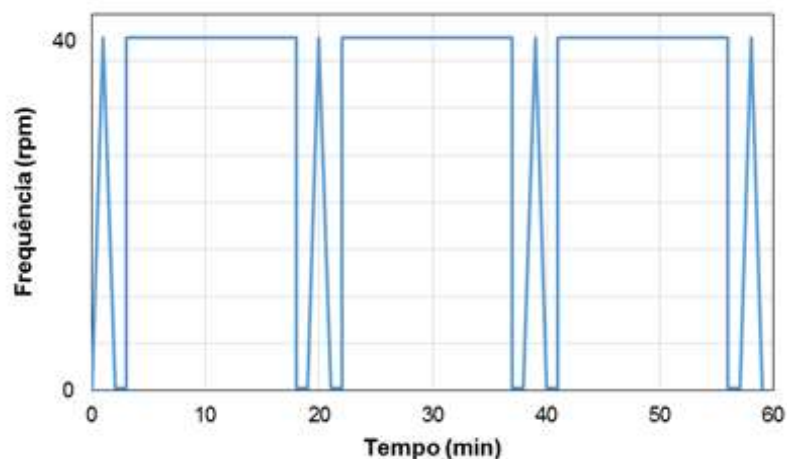
As misturas foram realizadas de forma sistemática por meio de um misturador mecânico da seguinte maneira: primeiramente foram colocados os materiais secos e, a seguir, metade da quantidade de água foi adicionada enquanto o misturador funcionava em velocidade baixa, durante 45 segundos, desligando o misturador para raspar as paredes da cuba com uma espátula para retirada do material aderido, e, em seguida, o restante da água foi colocado enquanto o misturador funcionava em velocidade baixa, durante 45 segundos. A seguir, o processo de mistura ocorreu ainda em velocidade baixa durante 3 minutos e 30 segundos. Na sequência, as pastas foram levadas para o reômetro, iniciando-se o ensaio após 10 minutos do início da mistura. Duas metodologias foram empregadas para estudos distintos.

A primeira metodologia utilizada foi uma adaptação da metodologia proposta por Silva (2015) e foi empregada para o estudo reológico das pastas submetidas a ciclos de cisalhamento ao longo do tempo e obtenção das áreas de histerese. A metodologia é descrita a seguir e sua rotina é mostrada na Figura 3.7.

- a) Velocidade de 0-40 rpm durante 1 minuto;
- b) Velocidade de 40-0 rpm durante 1 minuto;
- c) Velocidade constante de 1 rpm durante 1 minuto;

- d) Velocidade constante de 40 rpm durante 15 minutos;
- e) Velocidade constante de 1 rpm por 1 minuto;
- f) Repetição dos ciclos anteriores (a-e) até o tempo de 59 minutos.

Figura 3.7. Procedimento de ensaio de reometria com base na frequência de rotação em função do tempo.



Fonte: O autor.

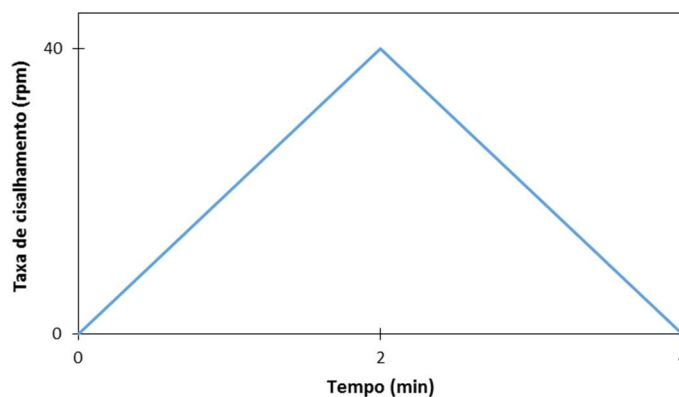
A segunda metodologia foi o ensaio de fluxo. Segundo Betioli *et al.* (2009), o ensaio de fluxo pode ser utilizado para simular misturas e aplicações e, também, estudar o efeito de aditivos, além de outros materiais, nas misturas. Esse ensaio consiste em medir a tensão de cisalhamento a uma dada taxa de cisalhamento.

Devido ao tipo do reômetro disponível e à sua limitação de operação, adaptou-se a metodologia aplicada por Betioli *et al.* (2009) para esse trabalho. O procedimento adotado consistiu na aplicação de uma taxa crescente de cisalhamento com aceleração de 0 a 40 rpm em 2 minutos, seguida de uma desaceleração até 0 rpm em 2 minutos, como ilustrado na Figura 3.8, em pastas de cimento sem adição e com adição de 5%, 10% e 15% de pó de retífica em relação à massa de cimento.

Embora estudos determinem os parâmetros reológicos das argamassas e concretos pelo modelo de Bingham, os materiais cimentícios apresentam comportamento reológico mais complexo que o descrito por esse modelo. Ademais, o modelo de Bingham não leva em consideração a não linearidade da curva de fluxo de materiais cimentícios que apresentam baixas taxas de

deformação e superestima valores de tensão de escoamento para materiais que apresentam comportamento pseudoplástico ou subestima valores de tensão de escoamento, atribuindo valores negativos em casos de materiais dilatantes (NGUYEN *et al.*, 2011). Em função disto, utilizou-se a equação proposta por Herschel-Bulkley.

Figura 3.8. Procedimento adotado para a realização do ensaio de fluxo, onde há uma rampa de aceleração de 0 a 40 rpm em 2 minutos e uma rampa de desaceleração de 40 a 0 rpm em 2 minutos.



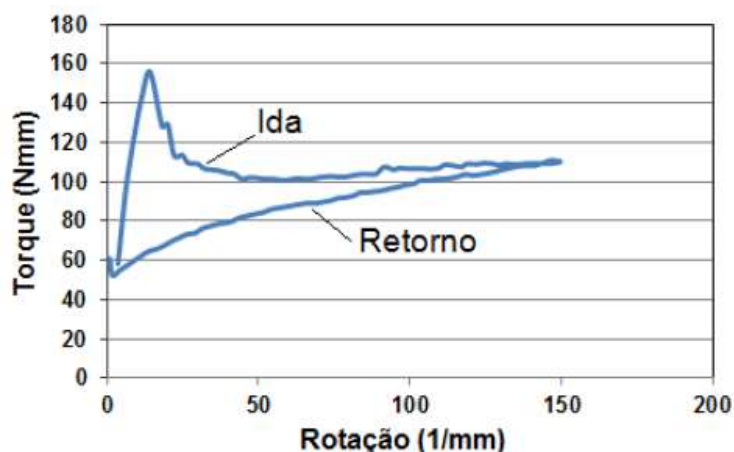
Fonte: O autor.

Para reômetros que medem o torque (T) como função da velocidade de rotação (N), a equação de Herschel-Bulkley pode ser descrita de acordo com a equação (10), em que T é o torque e a , b e c , que correspondem aos parâmetros reológicos do modelo de Herschel-Bulkley, são a tensão de escoamento, o índice de consistência e o índice de comportamento, respectivamente (LARRARD *et al.*, 1998), obtidos através do modelo de ajuste não linear no programa computacional Origin 8.0. Quando “ c ” for maior que 1, o material apresenta um comportamento pseudoplástico, quando “ c ” for menor que 1, o material apresenta um comportamento dilatante e, caso “ c ” for igual a 1, o material apresenta o comportamento de Bingham.

$$T = a + bN^c \quad (10)$$

Observa-se que, na desaceleração gradual de 40 rpm para 1 rpm, durante 1 minuto, a velocidade de rotação é reduzida conforme a Figura 3.9. O modelo de Herschel-Bulkley foi aplicado na curva de retorno desses trechos de desaceleração gradual. Este critério, também adotado em outras pesquisas (FERREIRA, RIBEIRO, 2015; RIBEIRO *et al.*, 2013), foi utilizado por acreditar-se que, no retorno, é possível avaliar de forma mais coerente as propriedades reológicas do material, visto que o motor do equipamento é “desligado” e a mistura chega ao repouso devido exclusivamente às suas propriedades reológicas, sem quaisquer imposições do sistema.

Figura 3.9. Curvas de aceleração e desaceleração do reômetro.



Fonte: FERREIRA; RIBEIRO, 2015.

O parâmetro proporcional à viscosidade foi determinado em todas as curvas de desaceleração gradual (redução de 150 para 1 rpm em 1 minuto) da rotina do ensaio através da equação (11).

$$\eta_{pl} = b \cdot (\dot{\gamma}_{max})^{c-1} \quad (11)$$

Em que η_{pl} é a viscosidade plástica, $\dot{\gamma}_{max}$ é a taxa de cisalhamento máxima atingido ou taxa de deformação, b é o índice de consistência e c é o expoente da lei de potência.

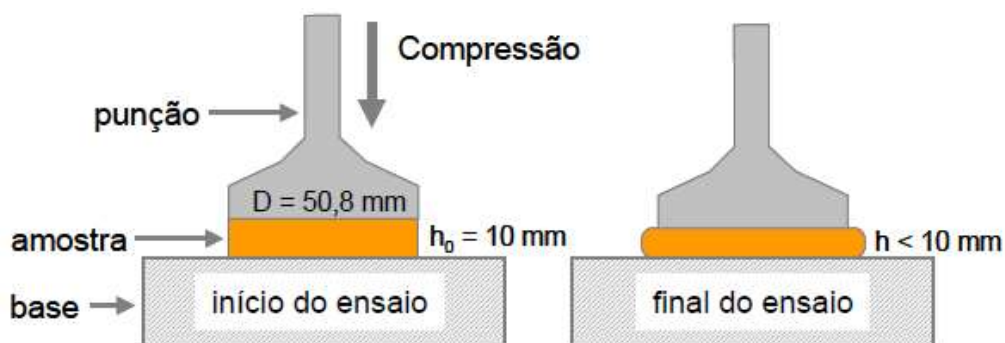
c) Avaliação reológica por meio do *squeeze-flow*

Os ensaios de *squeeze-flow* foram realizados seguindo as recomendações da NBR 15839:2010 (“Argamassa de assentamento e revestimento de paredes e tetos – Caracterização reológica pelo método *squeeze-flow*”).

A técnica se baseia na medida o esforço necessário para a compressão axial de uma amostra cilíndrica entre duas placas paralelas, conforme a Figura 3.9, controlando a força ou a deformação aplicada. A tensão desenvolvida dentro do material e o seu perfil de deformação dependem das características do material, as condições de contorno nas interfaces entre o material e as placas e da configuração geométrica do ensaio (CARDOSO *et al.*, 2009; CARDOSO *et al.*, 2005).

Apesar de haver outras configurações de ensaio, a configuração da Figura 3.10 foi a escolhida pelo fato da maioria das aplicações serem de espalharem um material sobre uma superfície. Ela é uma configuração versátil que permite avaliar o comportamento dos materiais frente a diferentes solicitações a área sob carregamento permanece constante, mas a área submetida ao atrito e ao escorregamento entre a base e a amostra é variável (CARDOSO *et al.*, 2005).

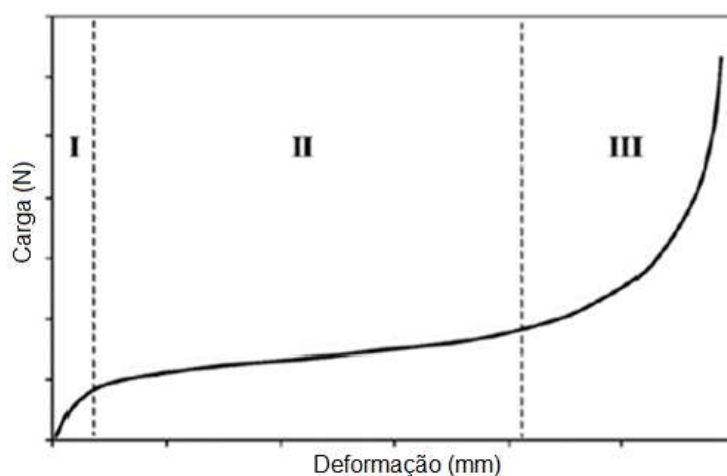
Figura 3.10. Representação esquemática do ensaio de *squeeze-flow* identificando a condição de início e final de ensaio, onde D = diâmetro do punção (placa superior) = diâmetro da amostra, h_0 = distância entre o punção e a base (placa inferior) = altura inicial da amostra, h = altura da amostra variável em função do deslocamento do punção superior.



Fonte: CARDOSO *et al.*, 2005.

O perfil típico obtido de um ensaio de *squeeze-flow* realizado a uma velocidade constante é expresso por carga em função do deslocamento e é representado na Figura 3.11.

Figura 3.11. Curva típica obtida pelo ensaio de *squeeze-flow* com deslocamento controlado, ilustrando os três principais estágios do comportamento de um material. Estágio I: pequeno deslocamento – deformação elástica; Estágio II: deslocamento intermediário – deformação plástica ou fluxo viscoso; Estágio III: grande deslocamento – enrijecimento por deformação.



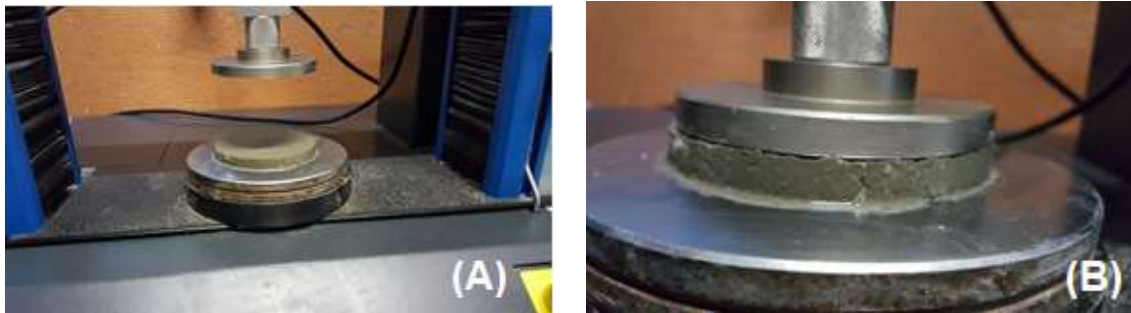
Fonte: CARDOSO *et al.*, 2005.

No primeiro estágio, as deformações são elásticas e pequenas, havendo uma relação linear entre carga e deslocamento, enquanto que o estágio II se refere à deformação plástica, quando o material pode se deformar consideravelmente com pouco acréscimo de força. No estágio III é necessário um aumento expressivo de carga de compressão para deformar o material, pois o material se encontra mais tensionado e ocorre a aproximação dos agregados, mostrando a influência do atrito entre os mesmos (CARDOSO *et al.*, 2009; COSTA, 2006).

No presente estudo, as argamassas foram colocadas em um molde com diâmetro de 101 mm e altura de 10 mm e foram comprimidas utilizando uma prensa hidráulica INSTRON 1122, com controle de deslocamento e célula de carga de 5 kN (Figura 3.12). Foram realizados ensaios em uma velocidade de deslocamento (0,1 mm/s) nos tempos de 15 minutos e 60 minutos após o procedimento de mistura das argamassas. Durante os ensaios, o limite máximo

de força foi de 1 kN e as argamassas foram submetidas à compressão máxima de 9 mm.

Figura 3.12. Realização do ensaio de *squeeze-flow*. (A) Configuração adotada para o ensaio; (B) Posição do punção para o início do ensaio.



Fonte: O autor.

3.2.4 Caracterização da argamassa no estado endurecido

3.2.4.1 Determinação das resistências à tração na flexão e à compressão axial

Para determinar a resistência mecânica das argamassas, os corpos de prova foram, primeiramente, submetidos ao ensaio de tração na flexão e, posteriormente, ao ensaio de compressão axial. A norma que rege essa avaliação é a NBR 13279:2005 (Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos – Determinação da resistência à tração na flexão e à compressão).

A resistência à tração na flexão e à compressão axial são calculadas através das equações (12) e (13), respectivamente:

$$R_f = \frac{1,5 \cdot F_f \cdot L}{40^3} \quad (12)$$

$$R_c = \frac{F_c}{40^2} \quad (13)$$

sendo:

R_f = Resistência à tração na flexão, em MPa;

R_c = Resistência à compressão axial, em MPa;

F_f = Carga aplicada verticalmente no centro do prisma, em N;

F_c = Carga máxima aplicada, em N;

L = Distância entre os apoios, em mm.

3.2.4.2 Porosidade e densidade aparentes

Para determinar a porosidade e densidade aparentes dos corpos de prova, foi utilizada uma técnica baseada no princípio de Arquimedes. Primeiramente, as amostras foram colocadas em estufa durante 24 horas e depois sua massa seca (M_s) será medida. Posteriormente, elas foram imersas em água e deixadas em repouso por 72 horas para que haja a saturação das mesmas. Determina-se a massa imersa (M_i) e a massa saturada (M_u). Com esses valores, calcula-se a porosidade aparente (P_a) e densidade aparente (D_a) por meio das equações (14) e (15):

$$\%P_a = 100 \cdot \frac{M_u - M_s}{M_u - M_i} \quad (14)$$

$$D_a = \frac{\rho_l \cdot M_s}{M_u - M_i} \quad (15)$$

Sendo ρ_l a densidade do líquido com o qual se realiza o ensaio, em g/cm³ (neste caso, a água, $\rho_l = 1,0$ g/cm³).

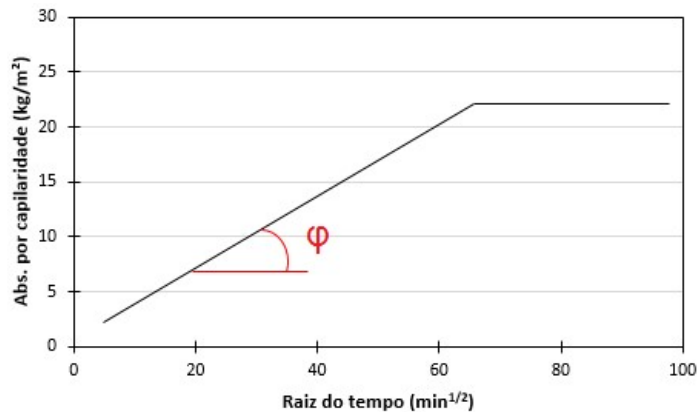
3.2.4.3 Absorção de água por capilaridade

O ensaio descrito na NBR 9779:2012 (“Argamassa e concreto endurecidos – Determinação da absorção de água por capilaridade”) foi realizado em corpos de prova (três para cada teor estudado) após 28 dias de idade e consiste em determinar a absorção de água por capilaridade de uma argamassa endurecida.

Calcula-se, então, o coeficiente de absorção capilar, que representa a massa de água absorvida por metro quadrado da argamassa em contato com a água, em função da raiz quadrada do tempo decorrido até o fim do ensaio. Numericamente, este valor corresponde ao coeficiente angular da reta

proveniente do gráfico “Absorção x Raiz do tempo” até que seja atingido o ponto de saturação, como pode ser visto na Figura 3.13.

Figura 3.13. Modelo da curva de absorção capilar de água em função da raiz quadrada do tempo, segundo a NBR 9779, para a determinação do coeficiente de absorção capilar.



Fonte: O autor.

3.2.4.4 Determinação do módulo de elasticidade dinâmico

Para a determinação do módulo de elasticidade dinâmico, foi utilizado um equipamento emissor de ondas ultrassônicas de acordo com a norma NBR 15630:2008 (Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos – Determinação do módulo de elasticidade dinâmico através da propagação de onda ultrassônica). Esta propriedade é determinada pela equação (16), complementada pela equação (17).

$$E_d = \rho \cdot V^2 \cdot K \quad (16)$$

$$\text{Sendo } K = \frac{(1+\nu) \cdot (1-2\nu)}{1-\nu} \quad (17)$$

Em que:

ρ = densidade de massa no estado endurecido (em kg/m³);

V = velocidade que a onda ultrassônica leva para percorrer o corpo de prova no sentido longitudinal (em km/s);

K = coeficiente, função do coeficiente de Poisson ($\nu = 0,2$).

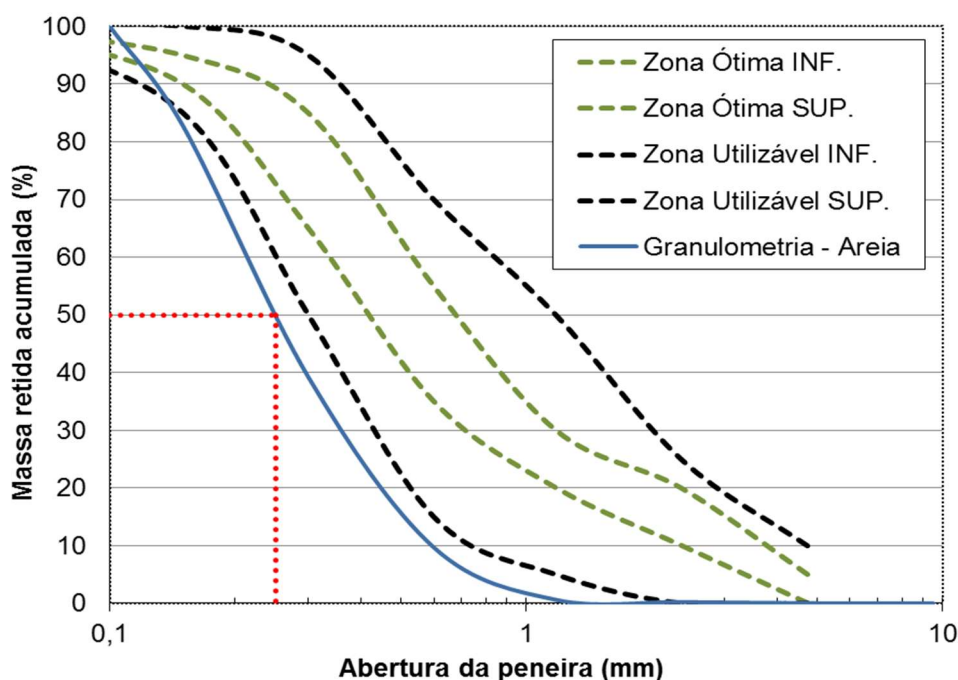
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Caracterização dos materiais

4.1.1 Areia

A distribuição granulométrica da areia é mostrada na Figura 4.1. A NBR 7211:2009 (Agregados para concreto – Especificação) define duas zonas limites (ótima e utilizável) nas quais a distribuição granulométrica do agregado miúdo a ser utilizado deve estar contida. Observa-se que a maior parte dos grãos da areia utilizada se localizam abaixo do limite inferior de utilização segundo a norma. Porém, como essa característica é comum na areia encontrada na Região Metropolitana de Salvador e utilizada na construção civil local, manteve-se o seu uso na pesquisa. Levando-se em consideração a NBR 7211:1983 (Agregado para concreto), que não está em vigência atualmente, a areia seria classificada como muito fina (zona 1).

Figura 4.1. Distribuição granulométrica da areia utilizada e os limites definidos pela NBR 7211:2009.



Fonte: O autor.

Os resultados da caracterização física da areia utilizada na presente pesquisa é apresentada na Tabela 4.1.

Tabela 4.1. Caracterização física da areia utilizada.

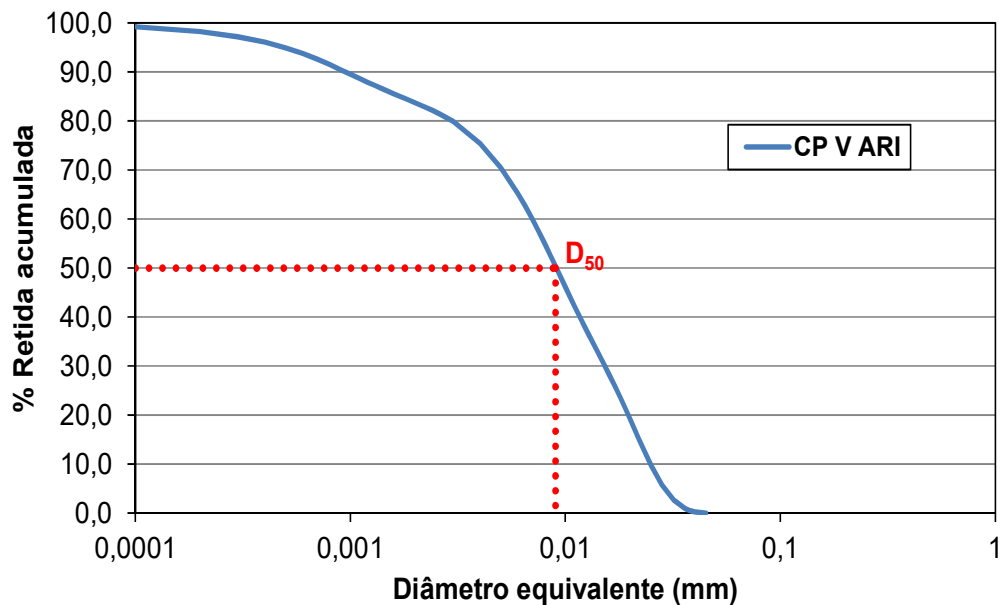
Características	Areia	Unidade
Massa específica	2,67	kg/m ³
Massa unitária	1,46	kg/m ³
Módulo de finura	1,32	-
Material pulverulento	2,20	%
Dimensão máxima característica	1,18	mm
Diâmetro médio das partículas (D ₅₀)	0,25	mm

Fonte: O autor.

4.1.2 Cimento

A granulometria do cimento CP V ARI e o diâmetro médio de partículas são mostrados na Figura 4.2.

Figura 4.2. Distribuição granulométrica e o diâmetro médio de partículas do cimento utilizado (CP V ARI).



Fonte: O autor.

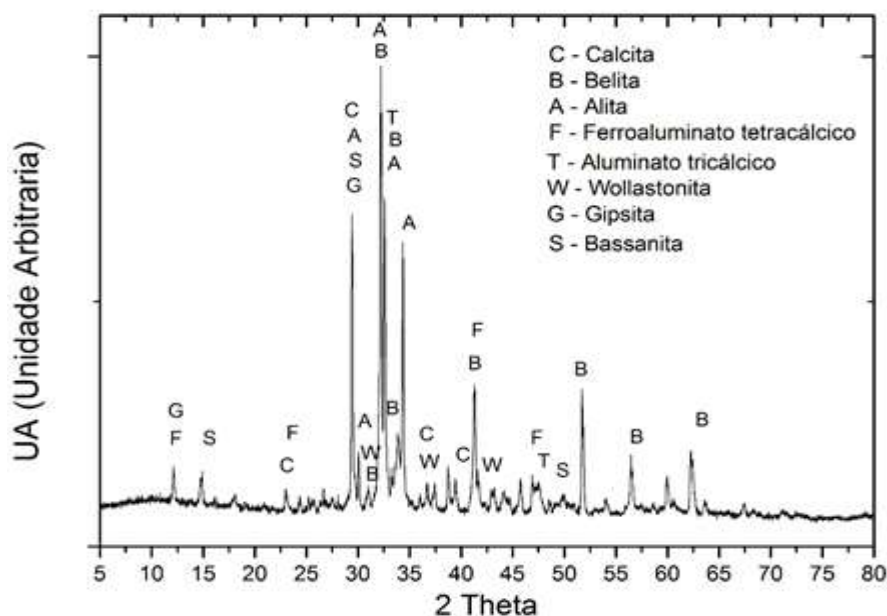
A caracterização física do cimento está representada na Tabela 4.2. As fases cristalinas do cimento, determinada por difração de raios X (DRX), são observadas na Figura 4.3.

Tabela 4.2. Caracterização física do cimento CP V ARI utilizado.

Características	Cimento	Unidade
Massa específica	3,13	g/cm ³
Área Superficial Específica (Blaine)	4255	cm ² /g
Diâmetro médio das partículas (D ₅₀)	0,009	mm

Fonte: O autor.

Figura 4.3. Difratoograma de raios X do cimento CP V ARI.



Fonte: O autor.

Observa-se que as fases cristalinas identificadas foram os silicatos tricálcico ($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) e dicálcico ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$), o aluminato tricálcico ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), o ferroaluminato tetracálcico ($4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$), a cal (CaO), a calcita (CaCO_3), o quartzo (SiO_2), a wollastonita (CaSiO_3), a gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e a bassanita ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$).

A composição química do cimento, determinada por fluorescência de raios X (FRX), e os limites determinados pela NBR 5733:1991 (Cimento Portland de alta resistência inicial) são apresentados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3. Composição química, em óxidos, do cimento determinada por FRX e os limites estabelecidos pela NBR 5733:1991.

Óxido	Teor (%)	Limite (NBR 5733:1991)
CaO	61,1	-
SiO ₂	19,1	
Al ₂ O ₃	4,8	-
Fe ₂ O ₃	3,2	-
SO ₃	3,4	≤ 3,5
MgO	2,7	≤ 6,5
Outros	5,7	-
Perda ao fogo	3,17	≤ 6,5

Fonte: O autor.

Observa-se que a composição química apresentada está de acordo com o esperado para os principais componentes do cimento Portland, apresentados no item “2.2 Cimento Portland”, como o óxido de cálcio (CaO), a sílica (SiO₂), o óxido de ferro (Fe₂O₃), o óxido de magnésio (MgO), a alumina (Al₂O₃) e sulfatos (SO₃). Outros compostos estão presentes em menores quantidades, como impurezas (PERUZZI, 2002).

A NBR 5733:1991 impõe limites nos teores de alguns óxidos presentes no cimento de alta resistência inicial. Esta norma prescreve que o teor de trióxido de enxofre (SO₃) deve ser inferior a 3,5% quando o teor de C₃A for menor que 8%, pois o SO₃ é instável, corrosivo e reage violentamente com a água. Para o óxido de magnésio, o teor deve ser inferior a 6,5%, pois, caso esteja presente em grandes quantidades no cimento e reaja com a água, transforma-se lentamente em hidróxido de magnésio (Mg(OH)₂), expandindo-se e gerando tensões internas suficientes para provocar trincas e fissuras em argamassas e concretos (SCHOON *et al.*, 2013).

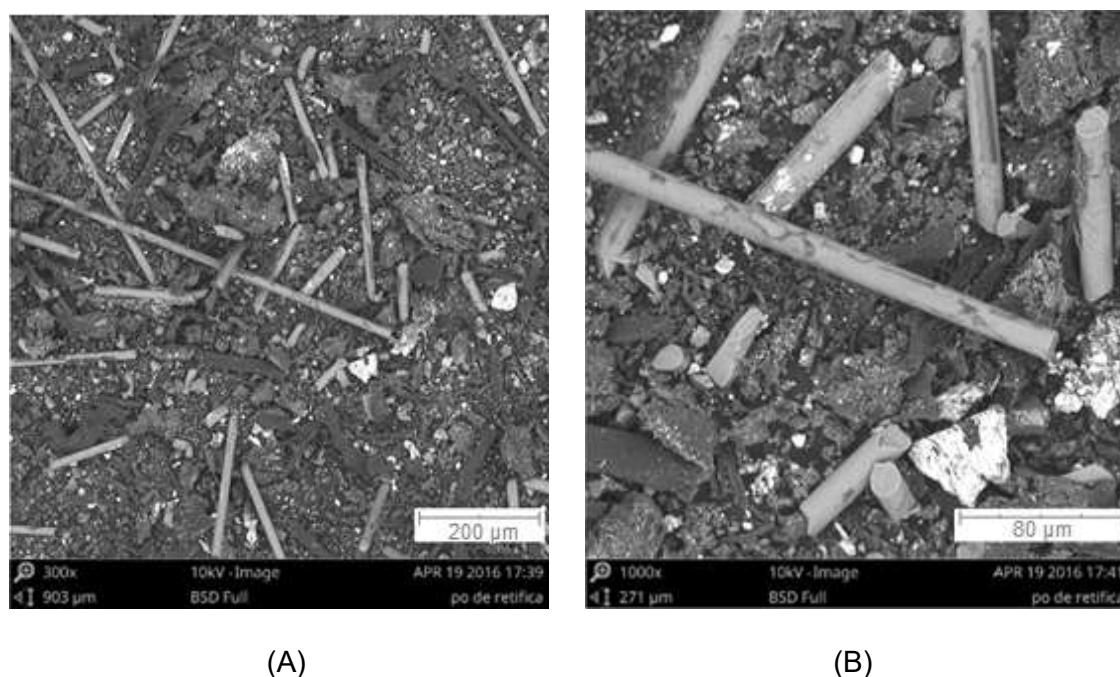
Todos os compostos identificados no difratograma (Figura 4.3), além de mostrarem compatibilidade com os resultados de FRX apresentados na Tabela

4.3, são compostos que podem estar presentes na composição do cimento Portland.

4.1.3 *Pó de retífica*

Buscando-se observar a morfologia das partículas do pó de retífica, foram obtidas as micrografias por MEV, mostradas na Figura 4.4.

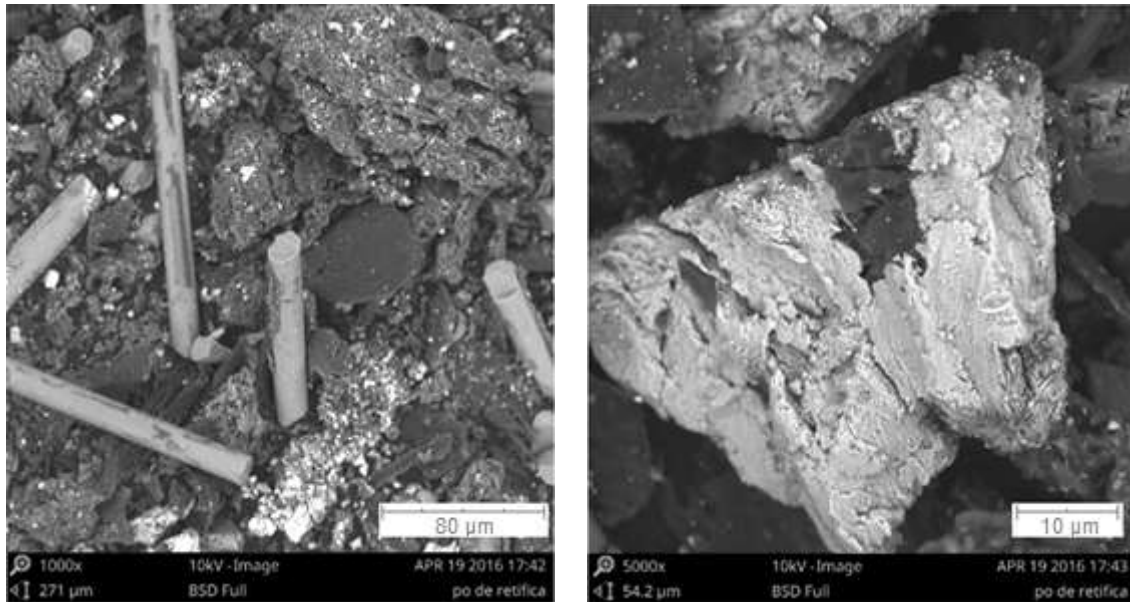
Figura 4.4. Micrografias do pó de retífica obtidas por MEV.



Fonte: O autor.

Como pode ser visto na Figura 4.4a, o pó de retífica é um material bastante complexo, apresentando partículas de diversas formas e tamanhos. A Figura 4.5 deixa mais clara essa heterogeneidade de formas e tamanhos, podendo ser observadas, por exemplo, partículas com formas geométricas regulares (Figura 4.5a), como bastões, e outras, irregulares, como exposto na Figura 4.5b.

Figura 4.5. Micrografias do pó de retífica, obtidas por MEV, mostrando (A) partícula com formato de bastão e; (B) partícula com formato irregular.



(A)

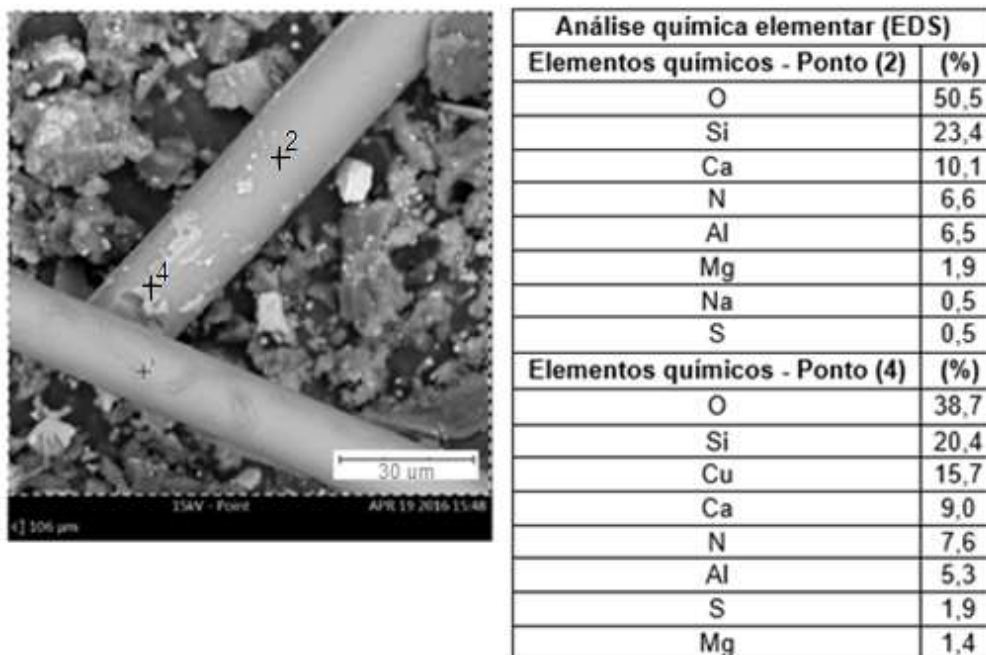
(B)

Fonte: O autor.

Observando-se a seção transversal dos bastões presentes no material, percebe-se que estes são maciços, de acordo com a micrografia apresentada na Figura 4.5a. Essa informação é importante, pois, caso fossem vazados, maior seria a quantidade de água necessária para a elaboração de misturas (RIBEIRO, 2006). Além disso, observa-se uma diversidade no tamanho destes bastões.

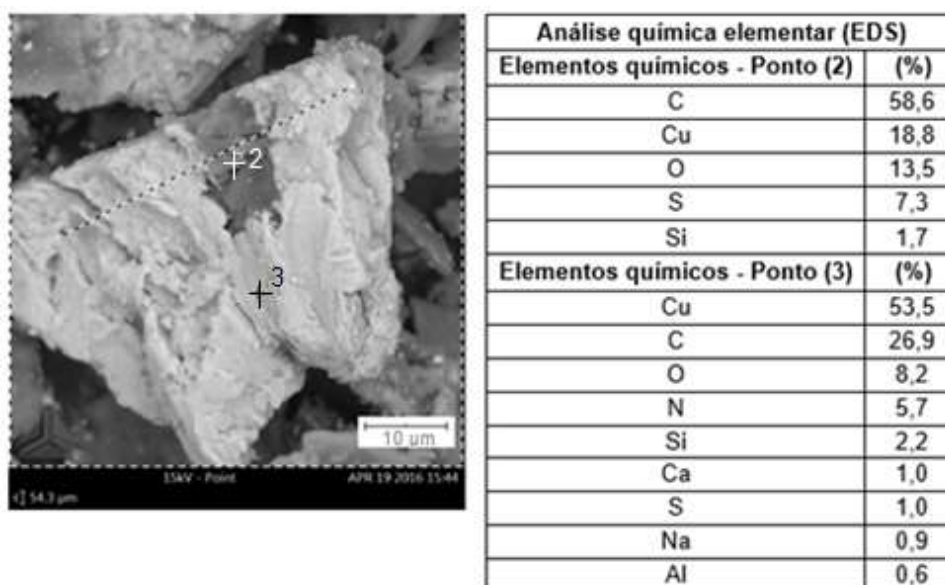
Análises por EDS foram realizadas para identificar elementos presentes em algumas das partículas observadas. Primeiramente, foram feitas análises dos bastões em pontos distintos e foram detectadas maiores quantidades de silício e oxigênio, como mostrado na Figura 4.6. Assim, os bastões correspondem possivelmente às fibras de vidro utilizadas na fabricação dos discos de embreagem, como mostrado no item 2.1.3. Em outra análise por EDS, foram também detectados, em maiores quantidades, elementos como carbono e cobre, como visto na Figura 4.7.

Figura 4.6. Análise química pontual por EDS de partícula com formato de bastão.



Fonte: O autor.

Figura 4.7. Análise química pontual por EDS de partícula com formato irregular.



Fonte: O autor.

A presença de fibras de vidro como material constituinte do resíduo não pode ser ignorada. Por serem sensíveis ao ambiente alcalino, a durabilidade de compósitos de matrizes cimentícias pode ser afetada. Purnell *et al.* (2000) atribuem a baixa durabilidade das fibras de vidro convencionais em matrizes

cimentícias à três motivos: i) a corrosão das fibras pelos íons hidroxila provenientes da hidratação do cimento, ii) a precipitação dos produtos de hidratação, principalmente o hidróxido de cálcio e, iii) a densificação da matriz na interface fibra-matriz, reduzindo a flexibilidade da fibra.

Devido à complexidade do pó de retífica, como observado pelas micrografias e análises de EDS anteriores, utilizou-se a DRX para identificar as fases presentes. Porém, para tornar a identificação mais precisa, realizou-se uma análise do material por fluorescência de raios X (FRX), apresentada na Tabela 4.4.

Tabela 4.4. Composição química do pó de retífica, em óxidos, determinada por FRX.

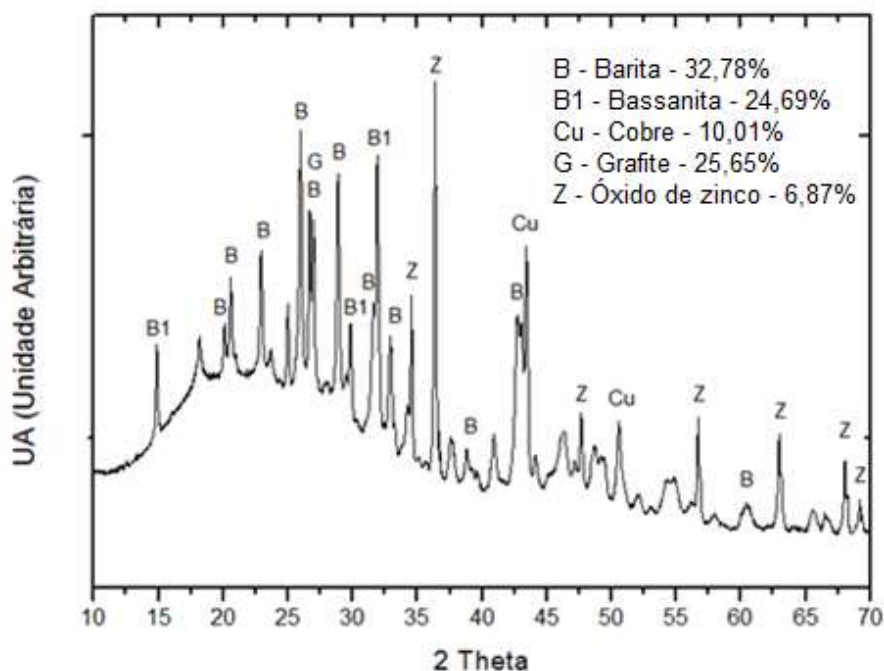
Constituinte	SO ₃	CuO	SiO ₂	CaO	ZnO	Al ₂ O ₃	BaO	MnO
Teor (%)	30,4	20,2	16,9	13,6	4,98	4,2	4,16	2,11
Constituinte	MgO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	TiO ₂	CsO ₂	P ₂ O ₅	V ₂ O ₅	
Teor (%)	1,79	0,579	0,319	0,193	0,193	0,19	0,101	

Fonte: O autor.

Assim como foram encontrados nas análises de EDS, elementos como silício, cálcio, alumínio, magnésio, cobre e enxofre também foram encontrados na análise por FRX. A Figura 4.8 mostra o resultado do difratograma do pó de retífica, através do qual tentou-se verificar as fases cristalinas presentes no material, e o resultado da quantificação das fases em relação à fração cristalina presente no material.

Nota-se que as fases cristalinas encontradas foram a barita (BaSO₄), a bassanita (CaSO₄.0,5H₂O), o cobre (Cu), o grafite (C) e o óxido de zinco (ZnO), cujos elementos químicos presentes em cada fase apresentada então presentes nos resultados de EDS e FRX mostrados. Observa-se uma grande dificuldade em se identificar as fases do pó de retífica, dado o seu elevado caráter amorfo, quantificado em 33,7% e provavelmente associado à presença de fibras de vidro e da resina fenólica, constituintes do material.

Figura 4.8. Difratoograma de raios X do pó de retífica.

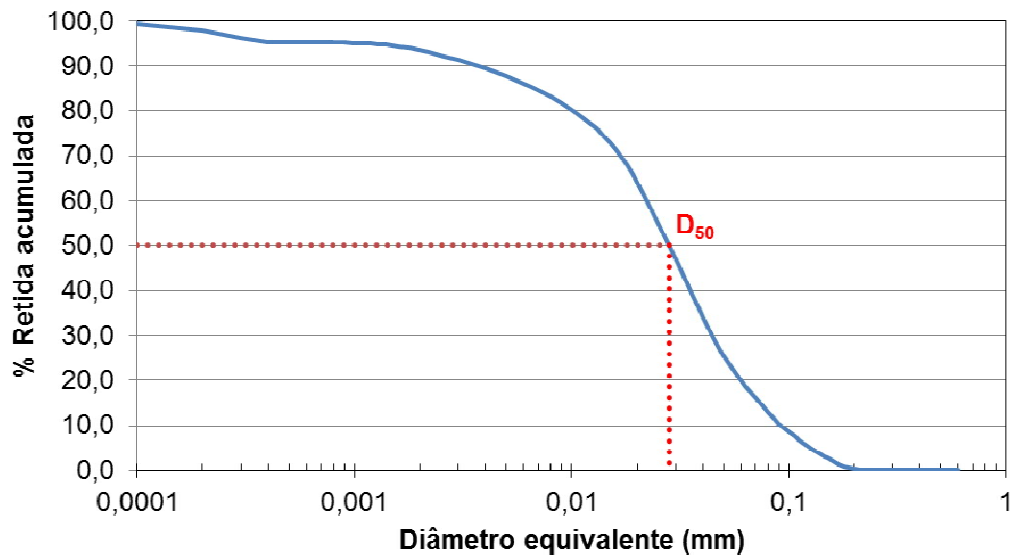


Fonte: O autor.

Dentre as fases detectadas, o óxido de zinco requer atenção especial. Ele é conhecido por ser um retardador da hidratação do cimento e, em pequenas quantidades, retarda a pega de forma muito eficaz. Investigações calorimétricas mostraram que, adicionando-se 0,25% de ZnO, a hidratação é retardada por 12 horas e, para adição de 1%, a hidratação não é iniciada até 2 dias (RAMACHANDRAN *et al.*, 2002).

A análise da distribuição de partículas do pó de retífica foi realizada por sedigrafia a laser e é mostrada na Figura 4.9. Como pode ser visto, a distribuição é bastante ampla, variando de 0,04 μ m a 600 μ m. Porém, deve-se ter muito cuidado com esse resultado. Segundo Ribeiro (2006), nos resultados de sedigrafia, o diâmetro das partículas é dado pelas circunferências que as circunscrevem. Portanto, caso haja uma partícula com formato de bastão de comprimento 400 μ m, por exemplo, o resultado será uma partícula com 400 μ m de diâmetro. Sendo assim, o modo como o sedígrafo determina a distribuição de tamanho de partículas deve ser levado em consideração quando se analisa este resultado.

Figura 4.9. Distribuição do tamanho de partículas do pó de retífica.



Fonte: O autor.

A Tabela 4.5 apresenta os valores de massa específica, área superficial específica, diâmetro médio de partículas e de perda ao fogo do pó de retífica.

Tabela 4.5. Caracterização do pó de retífica utilizado.

Características	Pó de Retífica	Unidade
Massa específica	2,10	g/cm ³
Área superficial (Blaine)	2954	cm ² /g
Diâmetro médio das partículas (D ₅₀)	0,028	mm
Perda ao fogo	37,7	%

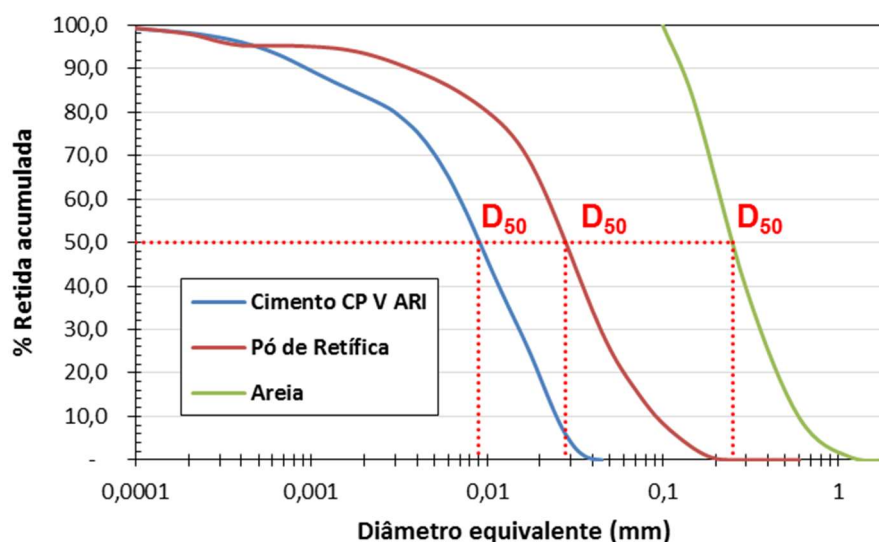
Fonte: O autor

O resultado de perda ao fogo nos dá uma estimativa da fração de orgânicos contida na amostra. Como é observado na Tabela 4.5, o resultado para esse ensaio foi de 37,7%, o que representa um valor razoável de material orgânico contido no material e que pode, além do óxido de zinco, como citado anteriormente, também modificar a cinética da hidratação, ou seja, retardar a pega do cimento. Porém, outros ensaios são necessários para identificar quais compostos orgânicos estão presentes.

A fim de se comparar as distribuições dos tamanhos de partículas do pó de retífica, cimento e areia utilizados, os resultados são apresentados conjuntamente na Figura 4.10.

Observando-se as distribuições granulométricas, o cimento CP V ARI é o material mais fino, com menor diâmetro médio de partículas (D_{50}). Os valores de área superficial específica corroboram esta informação, uma vez que o cimento apresenta o maior valor de área superficial específica e, conseqüentemente, menor tamanho de partículas. Além disso, as áreas superficiais do cimento e do pó de retífica foram inferiores a $5000 \text{ cm}^2/\text{g}$, que é o limite para o uso do método do Blaine segundo Skalny e Hearn (2001).

Figura 4.10. Distribuição do tamanho de partículas do cimento, pó de retífica e areia.



Fonte: O autor.

Como o pó de retífica utilizado se trata de um resíduo sólido industrial, foram feitos os ensaios de lixiviação/solubilização segundo os critérios da NBR 10005:2004 e 10006:2004. Os resultados podem ser vistos na Tabela 4.6 a seguir.

Observa-se que vários dos seus componentes (alumínio, cádmio, chumbo, manganês, ferro e fenóis totais) apresentaram valores superiores aos máximos permitidos pela NBR 10004:2004 para a solubilização, como destacado na Tabela 4.6, o que classifica este material como resíduo não perigoso não

inerte (Classe II-A), contrário ao que Ribeiro (2006) encontrou no seu estudo. Esse fato se deve à mudança do processo produtivo por parte da indústria geradora, influenciada por uma normatização e fiscalização ambiental mais rigorosas e restritivas.

Tabela 4.6. Resultados de solubilização e lixiviação do pó de retífica e os valores máximos permitidos (VMP), segundo as normas NBR 10004:2004, 10005:2004 e 10006:2004.

Parâmetros	Solubilizado		Lixiviado	
	Resultado	VMP	Resultado	VMP
	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
Alumínio	0,63	0,2	X	#
Arsênio	Nd	0,01	Nd	1,0
Bário	0,6	0,7	0,9	70,0
Cádmio	0,06	0,005	Nd	0,5
Chumbo	0,04	0,01	0,03	1,0
Cobre	1,5	2,0	X	#
Cromo Total	0,03	0,05	0,06	5,0
Manganês	0,63	0,10	#	#
Mercurio	Nd	0,001	Nd	0,1
Selênio	Nd	0,01	Nd	1,0
Sódio	63,0	200,0	X	#
Zinco	4,65	5,0	X	#
Ferro	0,59	0,3	X	#
Cianetos	Nd	0,07	X	#
Cloretos	34,0	250,0	X	#
Fenóis totais	3,59	0,01	X	#
Nitratos	6,3	10,0	X	#
Fluoretos	1,36	1,5	1,36	150,0
Sulfatos	114,77	250,0	X	#
Surfactantes	Nd	0,5	X	#
Benzeno	X	#	0,2	0,5
Clorobenzeno	X	#	1,3	100,0
Clorofórmio	X	#	0,3	6,0
Tetracloroeto de carbono	X	#	0,06	0,02
Tetracloroetileno	X	#	0,03	4,0
Tricloroetileno	X	#	0,04	7,0

= Ausência de limite pela NBR 10004:2004 Fonte: O autor

x = Não solicitado pela NBR 10004:2004

Nd = Não detectado

Fonte: O autor.

O cádmio e os fenóis totais, principalmente, apresentaram valores para solubilização muito maiores que os permitidos pela norma. Quanto ao valor do pH de uma solução numa proporção 1:1 em peso, este foi de 7,30, valor que se encontra entre o intervalo normatizado no tocante à corrosividade e que varia entre 2,0 e 12,5.

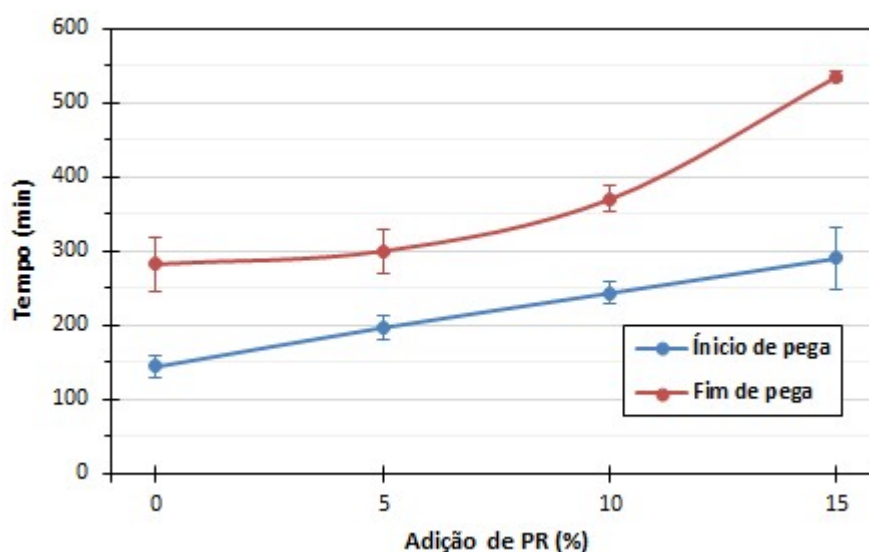
4.2 Influência da adição do pó de retífica no tempo de pega do cimento Portland

A influência do PR no processo de hidratação do cimento, foco principal deste trabalho, foi verificada por meio da análise do tempo de pega, pelo método de Vicat, avaliação calorimétrica e monitoramento da hidratação através do emprego de ultrassom. Os resultados são apresentados a seguir.

4.2.1 Método de Vicat

A Figura 4.11 mostra como os tempos de início e fim de pega das pastas de cimento CP V ARI são influenciadas pela adição de diversos teores de pó de retífica.

Figura 4.11. Tempo de pega das pastas de cimento em função do teor de pós de retífica adicionado, utilizando o cimento CP V ARI.



Fonte: O autor.

Observa-se que a adição do resíduo ao cimento Portland retarda o seu tempo de pega. Para os teores de adição iguais a 5%, 10% e 15%, houve aumentos de 36,57%, 68,98% e 101,39%, respectivamente, no tempo de início de pega e aumentos de 6,19%, 30,97% e 89,38%, respectivamente, no tempo de fim de pega, medido por meio da agulha de Vicat. Além disso, observou-se que o retardo do início do tempo de pega apresentou comportamento aproximadamente linear com o aumento da adição empregada, com uma relação de 6,7 minutos no retardo do tempo de início de pega a cada 1% de pó de retífica adicionado. Essa relação é bastante baixa para um material que se pretende comercializar como um aditivo retardador de pega.

Como mencionado no item 4.1.3, a presença de óxido de zinco (ZnO) pode influenciar no retardo do tempo de pega. Arliguie e Grandet (1982), Hamilton e Sammes (1999) e Olmo *et al.* (2001), em seus estudos, destacam a importante influência do zinco na hidratação do C₃S. Uma camada amorfa de baixa permeabilidade e solubilidade de hidróxido de zinco [Zn(OH)₂] é formada durante a hidratação do C₃S com a presença de zinco no meio. Quando altas concentrações de Ca²⁺ e OH⁻, presentes nos poros, fazem com que o Zn(OH)₂ reaja, o efeito retardador finaliza. As equações que representam a reação envolvida no processo, com formação do Zn(OH)₂ e do hidroxizincato de cálcio [CaZn₂(OH)₆.2H₂O], estão representadas nas equações 19 e 20.



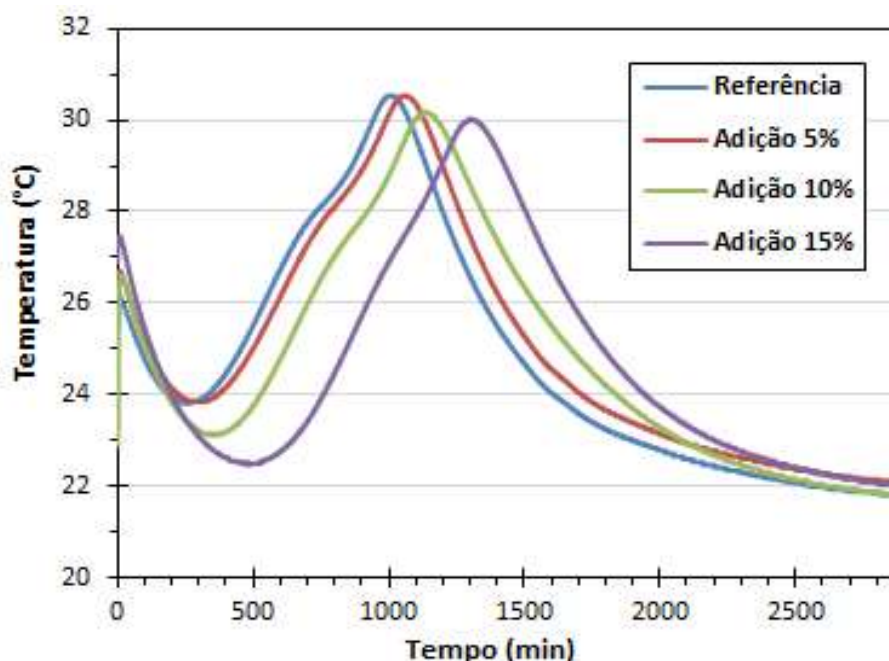
Apesar de as pesquisas citarem o retardo da pega do cimento com a presença do zinco, havendo a formação do hidroxizincato de cálcio, não há um consenso em relação ao agente ou processo responsável pelo retardo. Para Arliguie e Grandet (1982) e Li *et al.* (2001), o efeito retardador do ZnO é atribuído à precipitação do hidróxido de zinco sobre os grãos de cimento. Para Yousuf *et al.* (1995) e Asavapisit *et al.* (1997), o retardo também está relacionado com a precipitação sobre os grãos de cimento, porém o precipitado seria o

hidroxizincato de cálcio. Para os casos de precipitação, a hidratação do C_3S seria bloqueada, pois a camada sobre os grãos evitaria o transporte de íons e água que é necessário para o processo de hidratação e, conseqüentemente, não haveria formação de $Ca(OH)_2$ neste período. Porém, para Stephan *et al.* (1999), Trezza (2007) e Weeks *et al.* (2008), o retardo da pega é causado pelo processo de formação do hidroxizincato de cálcio, que utiliza íons cálcio e hidroxila na reação, consumindo-os e evitando que estes precipitem como portlandita. Assim, até que a reação finalize, as concentrações de Ca^{2+} e OH^- são mantidas baixas e não há a supersaturação necessária para que haja a precipitação da portlandita.

4.2.2 Avaliação calorimétrica

Para estudar o efeito da adição do pó de retífica na liberação de calor durante a hidratação de matrizes cimentícias, foram confeccionadas pastas de referência (sem adição) e pastas com 5%, 10% e 15% de adição do resíduo. Os resultados são mostrados na Figura 4.12.

Figura 4.12. Evolução do calor de hidratação das pastas contendo 0%, 5%, 10% e 15% de adição de pó de retífica.



Fonte: O autor.

Devido à velocidade das reações que ocorrem nos primeiros minutos quando o cimento é misturado com a água, observa-se parcialmente o pico inicial da evolução da liberação do calor de hidratação, que está relacionado à molhagem das partículas e às reações iniciais de dissolução dos sulfatos. O que se observa é que o monitoramento do calor de hidratação só conseguiu ser iniciado no final desse primeiro estágio, quando a curva de evolução de calor já se mostrava descendente.

Observando a Figura 4.12, percebe-se que o perfil da curva do calor de hidratação não é modificado pela adição do pó de retífica, mas ocorrem mudanças nos momentos em que as etapas das reações se processam.

O período de indução, período em que a taxa de hidratação diminui significativamente, acaba tendo maior duração em função de maiores adições de teores de pó de retífica. Uma das teorias que explicam este comportamento é a formação de uma camada protetora, formada por produtos de hidratação, ao redor das partículas de C_3S , que reduz a sua dissolução (JUILLAND *et al.*, 2010; GARTNER, 2011). Assim, o período de indução encerraria quando a camada sofresse uma transformação de fase (ODLER, 2003) ou fosse destruída, permitindo que a superfície anidra entre em contato com a água.

O período de aceleração, que é iniciado com o aumento da taxa de liberação de calor após o período de indução, foi notadamente retardado com adição do resíduo, sendo cada vez mais retardado à medida que se aumentou o teor de PR. É no período de aceleração que ocorre a pega do cimento, além de haver a formação dos silicatos de cálcio hidratado e da portlandita (QUARCIONI, 2008). Nota-se, também, que o período de aceleração teve o seu valor máximo de temperatura para a pasta de referência, reduzindo de acordo com a adição de pó de retífica.

O retardo das reações de hidratação do cimento pode ser observado, segundo Nocun-Wczelik *et al.* (2013) e Cheung *et al.* (2011), pelo alongamento do período de indução. Weeks *et al.* (2008) afirmam que os principais critérios que indicam o retardo da pega são o atraso no início da hidratação e a redução no máximo valor de liberação de calor. Como pode ser observado nas curvas da Figura 4.12, houve alongamento do período de indução quando comparado com

a pasta de referência, diferença mais claramente observada para o teor de 15%, o que retarda o início do processo de pega do cimento, além da redução do valor máximo de temperatura alcançado no período de aceleração.

Segundo Ataie *et al.* (2015), o aumento do período de indução significa que o ZnO pode atrasar ou bloquear a nucleação e/ou o crescimento dos produtos de hidratação. Como mostrado nas equações (19) e (20), as reações responsáveis pelo retardo da hidratação do cimento devido à presença do zinco envolvem os íons cálcio e hidroxila. Como eles são consumidos, acabam sendo removidos da solução, retardando o processo normal de hidratação, em que os íons cálcio e hidroxila gradualmente saturam a solução até que a supersaturação seja alcançada e o hidróxido de sódio seja precipitado juntamente com a formação do C-S-H (WEEKS *et al.*, 2008). Portanto, o período de indução é prolongado e o período de aceleração é retardado devido ao prolongamento do tempo necessário para que o hidróxido de cálcio comece a precipitar.

Betioli (2007), ao estudar o efeito da presença do polímero EVA no calor de hidratação de pastas de cimento, verificou que houve uma redução do pico do período de aceleração, justificado pela ocorrência de uma interação química, resultando na formação de complexos com o cimento em hidratação, reduzindo a quantidade de Ca^{2+} na solução e influenciando na precipitação das fases hidratadas.

De maneira análoga, houve redução do pico de temperatura com a presença do pó de retífica. Como observado anteriormente, as reações de retardo da hidratação envolvem o consumo de Ca^{2+} e a formação de um complexo, o hidroxizincato de cálcio, que, conseqüentemente, reduzem o pico observado na curva de temperatura de hidratação.

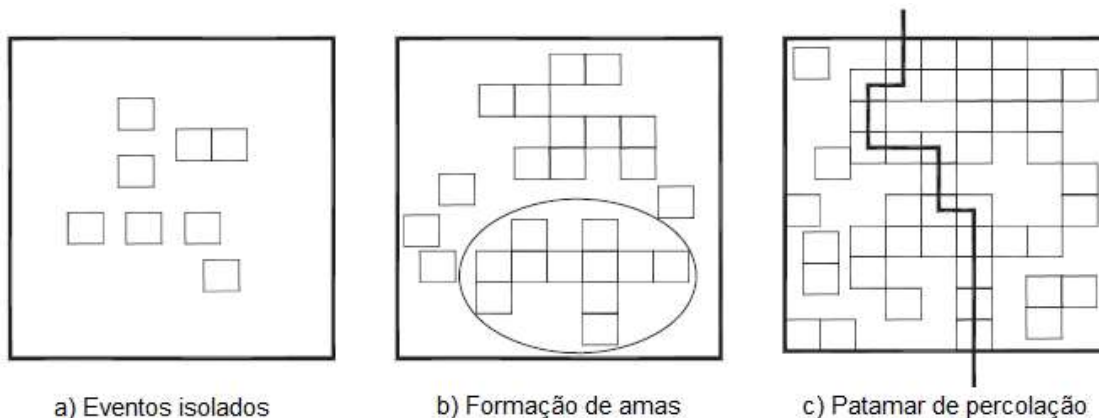
4.2.3 Monitoramento da hidratação do cimento por meio de ultrassom

O procedimento utilizado por Manzano *et al.* (2015), nos seus estudos de determinação do “tempo zero” em microconcretos contendo polímeros superabsorventes, foi adotado no presente trabalho. Observou-se que o comportamento verificado na presente pesquisa foi semelhante aos resultados obtidos por Manzano *et al.* (2015). Os autores consideraram o “tempo zero”,

também chamado de patamar de percolação, como o momento em que as velocidades de propagação ultrassônicas começaram a ser registradas. Segundo Bentur (2002) *apud* Silva (2007), o “tempo zero” ocorre aproximadamente no tempo de pega e a mesma consideração foi feita para o presente estudo, a fim de se determinar o início de pega das pastas.

Segundo a teoria da percolação de Acker (1988) *apud* Silva (2007), que permite simular a hidratação do cimento e descrever o fenômeno de pega, os grãos sólidos de cimento, que estavam isolados quando na fase suspensão, começam a ter contato entre si devido à formação dos produtos de hidratação ao redor dessas partículas. Esses contatos ocorrem aleatoriamente e descontinuamente no volume da mistura, passando, no estágio seguinte, para a formação de subconjuntos contínuos de grãos ligados mecanicamente (amas). O patamar de percolação é o primeiro caminho contínuo de grãos mecanicamente ligados, unindo às duas faces opostas, como visto na Figura 4.13.

Figura 4.13. Representação esquemática da teoria da percolação, segundo Acker (1988).



Fonte: SILVA, 2007.

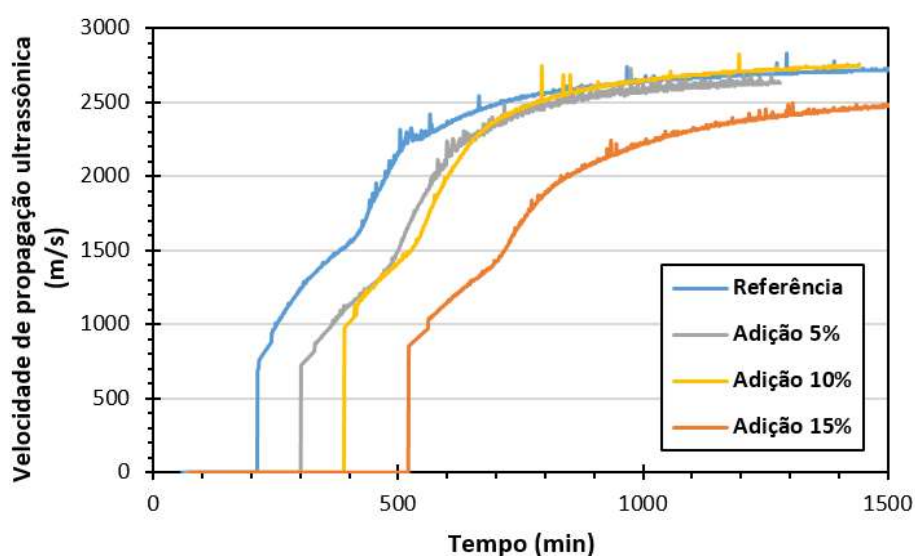
A Figura 4.14 apresenta as curvas de velocidade de propagação do pulso ultrassônico, em função do tempo decorrido desde o momento da mistura das pastas sem adição e com as adições de 5%, 10% e 15% de pó de retífica.

Observa-se que há um aumento considerável na velocidade de propagação das ondas em um determinado momento do ensaio, o que é caracterizado como “tempo zero”.

Os resultados obtidos através do monitoramento por ultrassom mostram que o perfil das curvas obtidas não é modificado com a adição de pó de retífica, porém o momento em que é observado um aumento nas velocidades de propagação ultrassônicas, indicando o patamar de percolação, é retardado com a presença do resíduo.

Devido ao retardo no processo de hidratação, ocasionado pela presença do pó de retífica, a velocidade dos pulsos ultrassônicos se mantém em valores baixos por mais tempo, o que está relacionado com o período de indução da hidratação do cimento e ao aumento acentuado da velocidade de propagação ultrassônica, que acontece quando há a formação de caminhos de percolação sólidos devido à formação dos produtos de hidratação.

Figura 4.14. Curvas de velocidade de propagação do pulso ultrassônico ao longo do tempo decorrido desde o início da mistura para as pastas com 0%, 5%, 10% e 15% de pó de retífica.



Fonte: O autor.

Como observado nos resultados de calorimetria, o período de indução aumenta em função da adição do pó de retífica. Sendo assim, a formação do

patamar de percolação é retardada e, conseqüentemente, o tempo de pega é retardado.

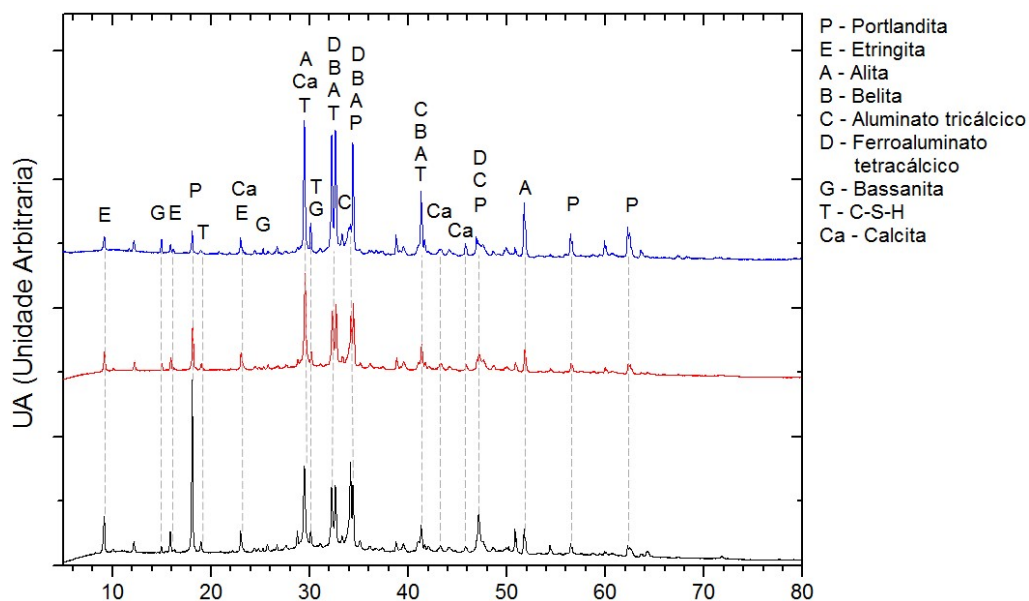
Para o início de pega, os valores verificados para as pastas sem adição de PR e com as adições de 5%, 10% e 15% foram 214 minutos, 303 minutos, 391 minutos e 521 minutos, respectivamente, representando aumentos de 41,6% (PR-5%), 82,7% (PR-10%) e 143,5% (PR-15%), respectivamente, nos valores de início de pega, quando comparados com a referência.

Para o fim de pega, os valores verificados foram 520 minutos, 582 minutos, 680 minutos e 809 minutos, representando aumentos de 11,9% (PR-5%), 30,8%(PR-10%) e 55,6% (PR-15%), respectivamente, quando comparados com a referência.

4.3 Avaliação da composição mineralógica das pastas de cimento contendo pó de retífica

A Figura 4.15 apresenta os difratogramas das pastas hidratadas de cimento sem adição de pó de retífica e com adição de 5% e 10%, na idade de 24 horas, com identificação de suas respectivas fases cristalinas.

Figura 4.15. Difratograma das pastas com 0%, 5% e 10% de pó de retífica, 24 horas após a mistura.

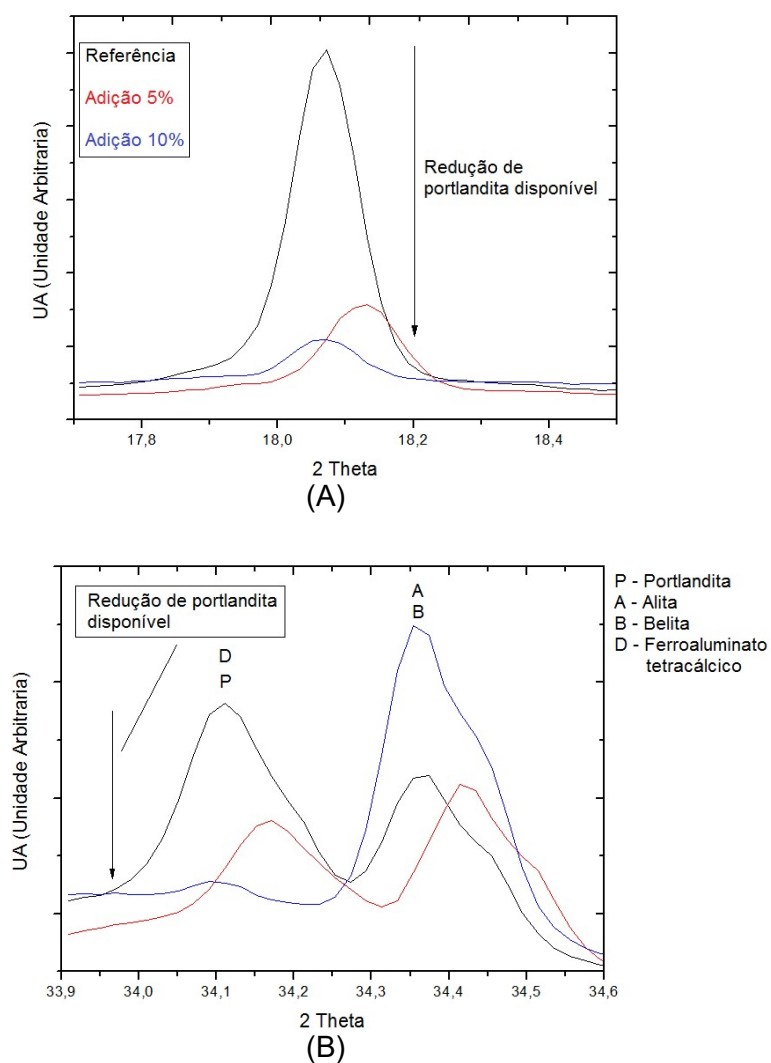


Fonte: O autor.

Observa-se que as fases cristalinas identificadas para todas as pastas foram os compostos resultantes da hidratação do cimento, como a portlandita e a etringita, além de silicatos de cálcio hidratado que foram possíveis de serem identificados. Fases anidras, como a alita, a belita, o aluminato tricálcico, o ferroaluminato tetracálcico e a calcita, provenientes do cimento, também foram identificadas.

Considerando-se as pastas com idade de 24 horas, nota-se que as intensidades dos picos de portlandita ($2\theta = 18^\circ$ e $2\theta = 34^\circ$) diminuíram com os acréscimos de teores de pó de retífica, como observado na Figura 4.16.

Figura 4.16. Redução da fase portlandita em (A) $2\theta = 18^\circ$ e; (B) $2\theta = 34^\circ$, observado por DRX, da pasta de cimento Portland com o aumento do teor de PR adicionado, com 1 dia de hidratação.



Fonte: O autor.

Esses decréscimos podem ter relação com o efeito retardador do resíduo devido à presença de óxido de zinco. Comportamento semelhante foi reportado por Trezza (2007) e Vargas (2002), que observaram redução e/ou desaparecimento dos picos de portlandita nos seus estudos, a depender do teor de zinco presente. O retardo é reflexo do consumo de íons cálcio e hidroxila da solução devido à presença do zinco, prolongando o tempo necessário para que o hidróxido de cálcio precipite (WEEKS *et al.*, 2008), o que explica a redução da intensidade dos picos de portlandita com a adição do pó de retífica.

Como explanado anteriormente e observado nas equações (19) e (20), o retardo da hidratação pela presença do zinco envolvem a formação de hidróxido de zinco e hidroxizincato de cálcio durante as etapas do processo. Analisando o difratograma das pastas, não foi observada a presença do hidróxido de zinco. Porém, esse resultado já é esperado, visto que o composto estaria no estado amorfo (OLMO *et al.*, 2001; HAMILTON; SAMMES, 1999; ARLIGUIE; GRANDET, 1982), portanto sendo impossível de ser identificado através da difração de raios X.

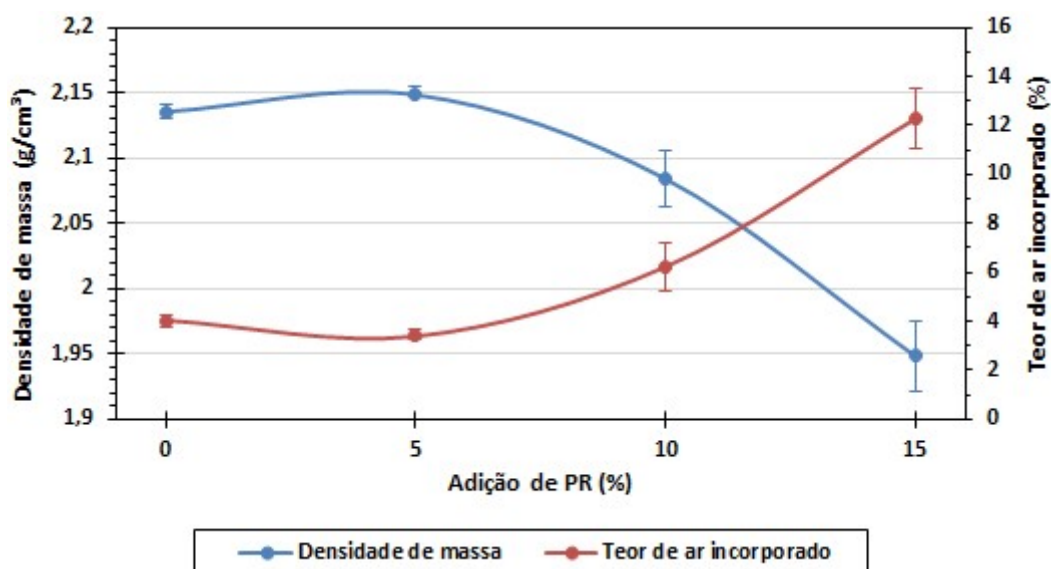
Apesar de pesquisas, como as de Li *et al.* (2001), Asavapisit *et al.* (1997), e Arliguie e Grandet (1982), indicarem a formação de hidroxizincato de cálcio, um sal insolúvel formado devido à reação do hidróxido de zinco com íons cálcio e hidroxila adicionais (STEPHAN *et al.*, 1999), não foi observada a sua formação na análise mineralógica das pastas, assim como nenhuma outra fase hidratada que envolva o zinco. Weeks *et al.* (2008) e Trezza (2007), em suas análises mineralógicas, também não verificaram a formação de novas fases, em relação às fases da hidratação do cimento, que envolvessem o zinco, o que pode indicar que o hidroxizincato de cálcio é um composto pouco cristalino ou está em teores abaixo dos limites de detecção do DRX (WEEKS *et al.*, 2008). Yousuf *et al.* (1993), porém, ao utilizarem a espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), identificaram a presença do hidroxizincato de cálcio em pastas contendo zinco.

4.4 Avaliação da influência do pó de retifica nas características das argamassas no estado fresco.

4.4.1 Determinação da densidade de massa e do teor de ar incorporado

A Figura 4.17 apresenta os resultados obtidos para a determinação da densidade de massa e do teor de ar incorporado das argamassas estudadas. Observa-se que há um pequeno aumento da densidade de massa, e consequente redução do teor de ar incorporado, das argamassas com adição de 5% do resíduo quando comparada com a referência. Entretanto, para os teores de 10% e 15%, observa-se uma redução da densidade de massa, e consequente aumento do teor de ar incorporado.

Figura 4.17. Densidade de massa e teor de ar incorporado das argamassas, em função do teor de pó de retifica adicionado.



Fonte: O autor.

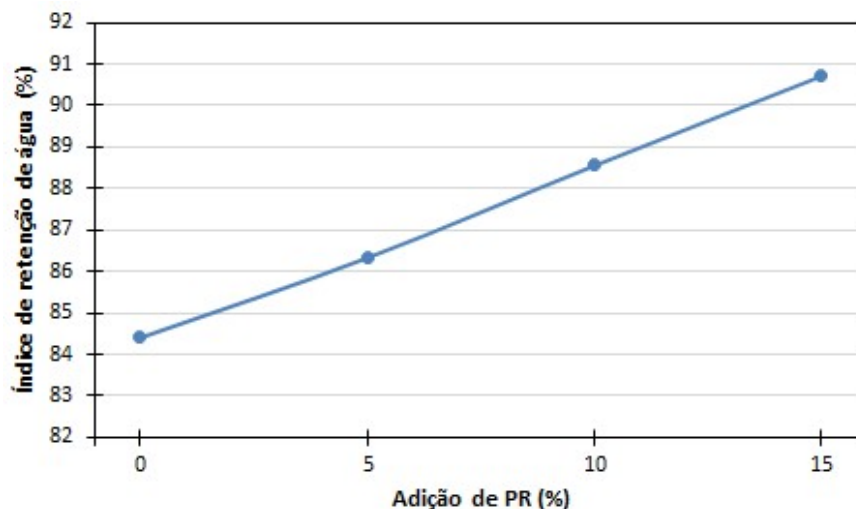
Para o teor de 5%, os resultados são consequência do efeito físico da adição sobre o empacotamento das partículas. A compacidade do material, com consequente aumento da densidade e redução do teor de ar incorporado, é resultado do preenchimento dos vazios pelas partículas do resíduo, observação que pode ser constatada, posteriormente, nos resultados obtidos para a argamassa no estado endurecido. Para os teores de 10% e 15%, a reologia das

argamassas foi prejudicada, dificultando o processo de adensamento, havendo aumento na porosidade e, conseqüentemente, no teor de ar incorporado.

4.4.2 Determinação do índice de retenção de água

A Figura 4.18 apresenta o índice de retenção de água das argamassas estudadas. Observa-se que houve maiores quantidades de água retida na argamassa de acordo com o acréscimo de pó de retífica na mistura. Os índices de retenção de água foram de 84,40%, 86,32%, 88,55% e 90,71% para as argamassas de referência e com adição de 5%, 10% e 15% do resíduo, respectivamente. O acréscimo de finos favorece o aumento da área superficial específica disponível para a molhagem, mantendo a água adsorvida nas partículas por tensões superficiais. Além disso, uma maior retenção de água no interior da argamassa favorece a redução da exsudação, fator positivo e que auxilia na hidratação adequada da matriz.

Figura 4.18. Índice de retenção de água das argamassas em função do teor de pó de retífica adicionado.



Fonte: O autor.

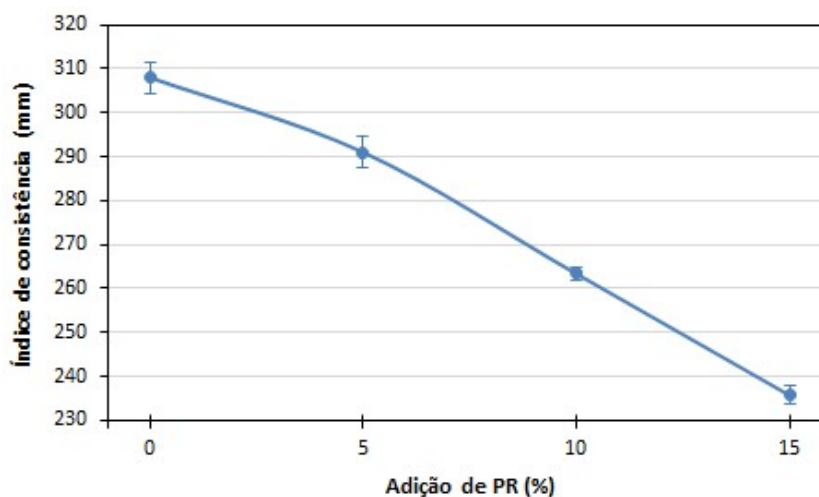
4.4.3 Avaliação reológica

4.4.3.1 Índice de Consistência (*Flow table*)

A Figura 4.19 mostra o resultado obtido para os índices de consistência das argamassas por meio da mesa de consistência (*flow table*).

Observou-se que os valores de índice de consistência diminuíram à medida em que se adicionava o pó de retífica na mistura, o que indica a redução crescente da fluidez da argamassa com o aumento da adição do resíduo. Esta redução variou entre 17 mm, para a mistura contendo 5% de PR, a 72,33 mm, para a mistura contendo 15% de PR, o que representa uma redução de 5,5% a 23,5% no índice de consistência. A redução do índice de consistência é reflexo da presença de maior número de partículas finas na mistura, o que demanda uma maior quantidade de água para o molhamento destas partículas.

Figura 4.19. Índice de consistência das argamassas em função do teor de adição de pó de retífica.



Fonte: O autor.

Por se tratar de um método monoponto, ou seja, por ser um método que mede o fluxo da matéria por meio de uma única taxa de cisalhamento, o *flow table* é incapaz de caracterizar as argamassas de maneira completa (BANFILL, 2005), visto que os resultados obtidos através do *flow table* não dissociam a contribuição dos parâmetros reológicos (KOEHLER; FOWLER, 2003), como já discutido no item 3.2.3.3. Cardoso (2009) também afirma a impossibilidade que

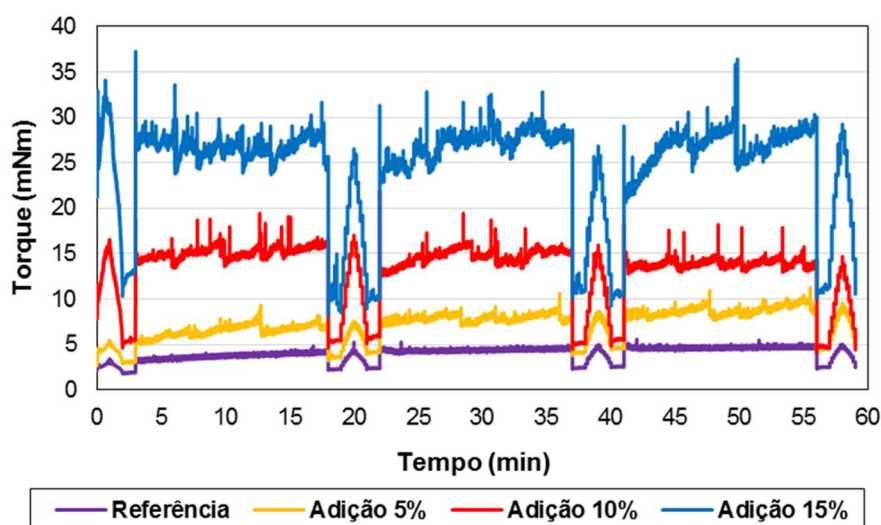
o comportamento do material seja descrito por um único valor de medida, devendo ser avaliado por um perfil reológico medido com precisão e, se possível, simulando as solicitações práticas reais, já que o comportamento pode variar em função de fatores como a tensão e a taxa de cisalhamento.

4.4.3.2 Reometria

Na Figura 4.20, são apresentados os resultados de caracterização das pastas, obtidos por meio do reômetro rotacional e de acordo com a metodologia adaptada de Silva (2015).

Observa-se na Figura 4.20 que houve o aumento dos níveis de torque à medida em que se adicionou pó de retífica à mistura, com aumento nos valores de torque observados, em relação à referência, cada vez maiores. Enquanto os valores de torque para a referência são próximos de 4 mN.m, os valores para as pastas contendo 5%, 10% e 15% de adição do PR foram da ordem de 7 mN.m, 16 mN.m e 27 mN.m, respectivamente. Esse comportamento mostra a grande influência que o pó de retífica exerce na reologia das matrizes cimentícias, devido à sua finura e, também, por atuar como uma barreira ao escoamento do líquido ao seu redor.

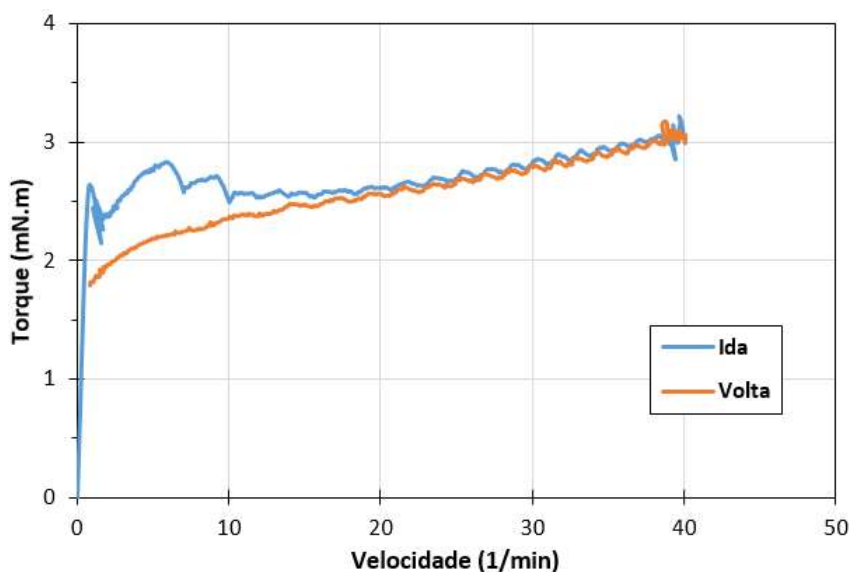
Figura 4.20. Reologia das pastas, avaliada por meio do reômetro, representada pelo torque em função do tempo.



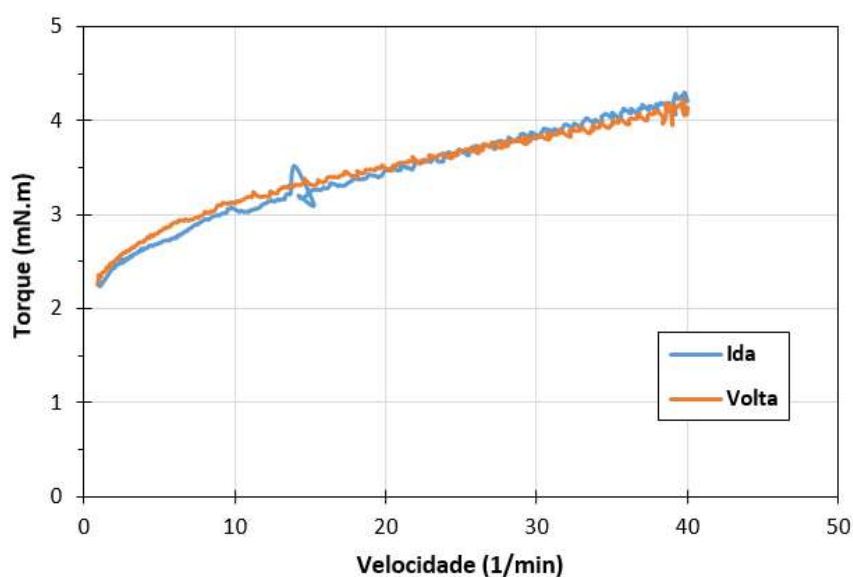
Fonte: O autor.

As Figuras 4.21, 4.22, 4.23 e 4.24 mostram os gráficos pelos quais se obtiveram as áreas de histerese das curvas de fluxo para as misturas do estudo. Observa-se que, para todas as misturas, a área de histerese é totalmente reduzida a partir dos 21 minutos do ensaio, constatando-se a destruição estrutural irreversível durante o decorrer do procedimento.

Figura 4.21. Curvas de fluxo obtidas com a pasta de referência nos tempos de (a) 2 minutos; e (b) 21 minutos, a fim de se observar a área de histerese.



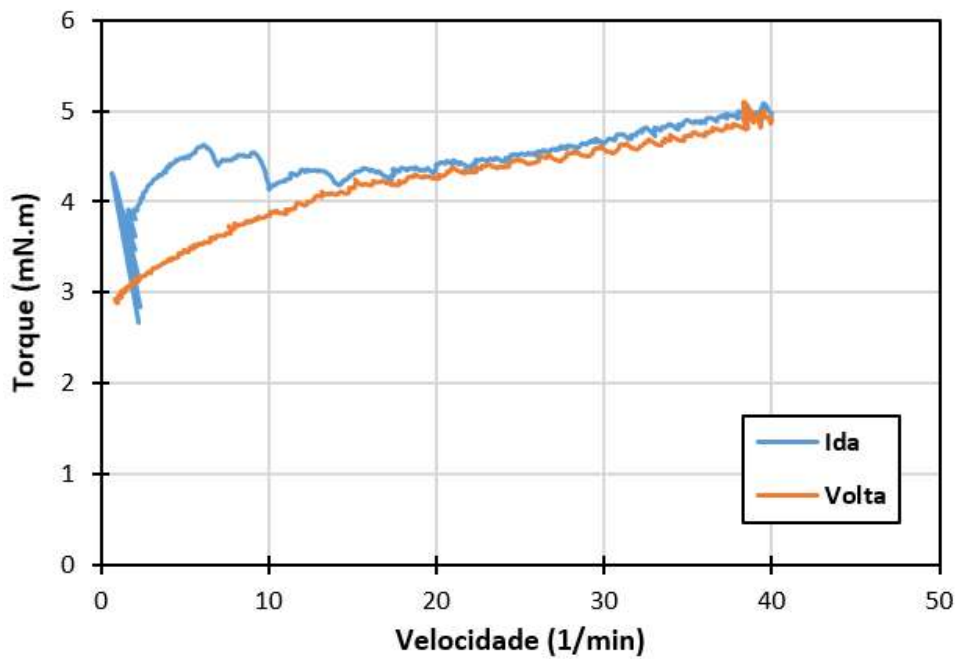
(a)



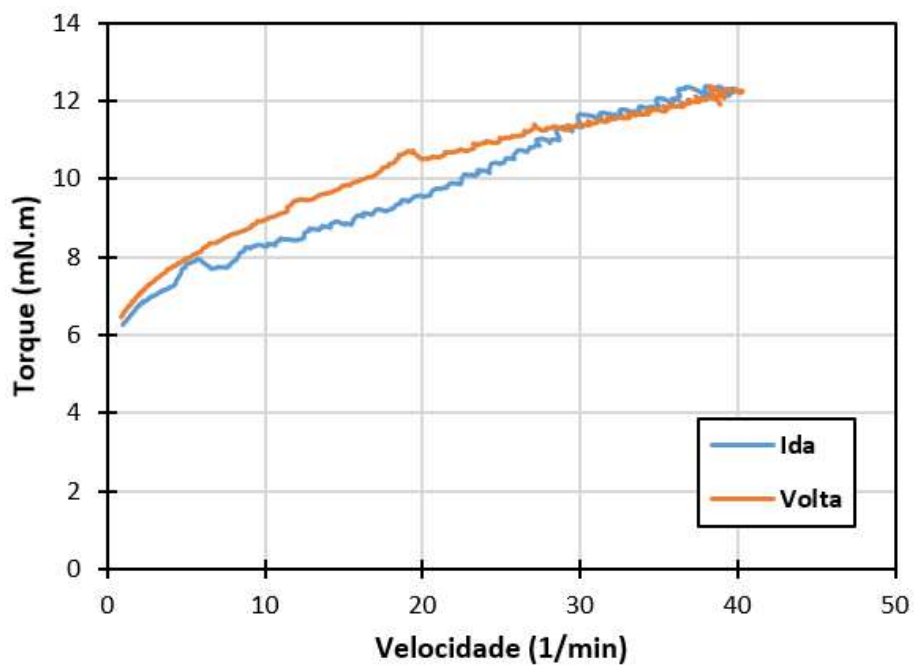
(b)

Fonte: O autor.

Figura 4.22. Curvas de fluxo obtidas com a pasta de 5% de adição de PR nos tempos de (a) 2 minutos; e (b) 21 minutos, a fim de se observar a área de histerese.



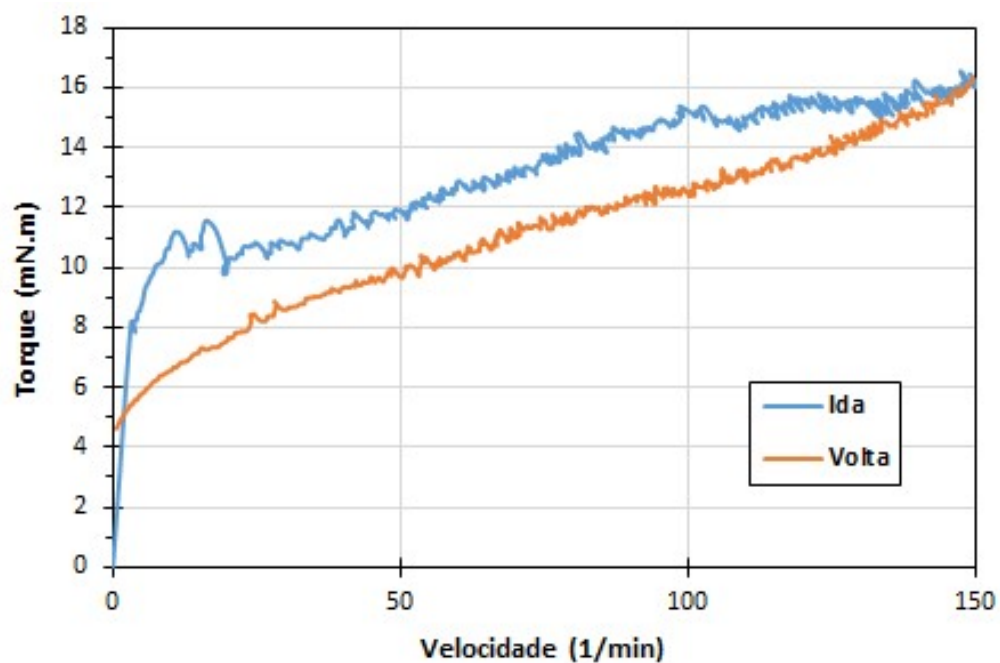
(a)



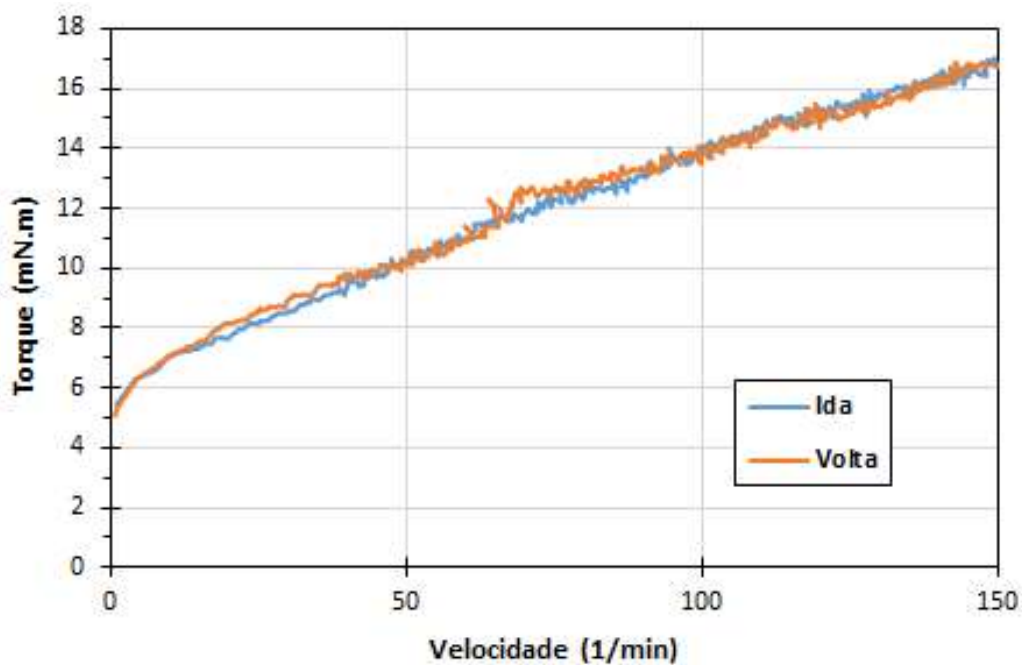
(b)

Fonte: O autor.

Figura 4.23. Curvas de fluxo obtidas com a pasta de 10% de adição de PR nos tempos de (a) 2 minutos; e (b) 21 minutos, a fim de se observar a área de histerese.



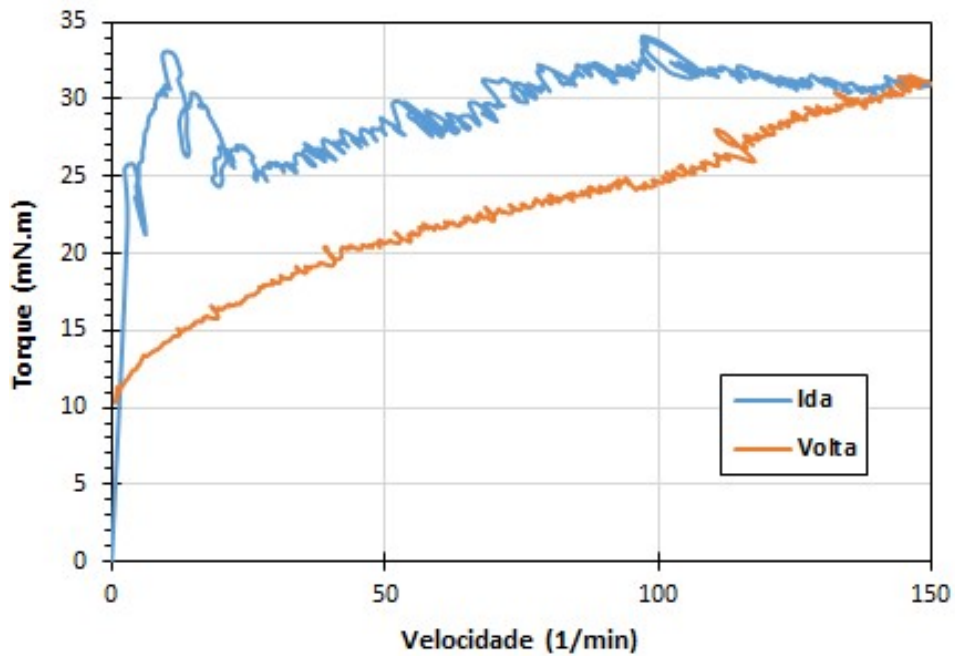
(a)



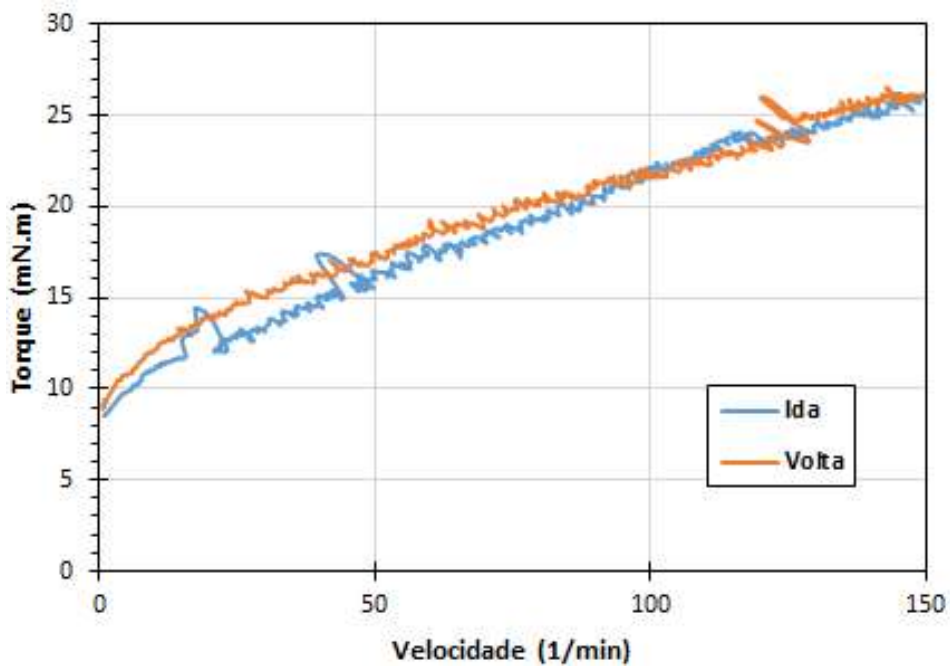
(b)

Fonte: O autor.

Figura 4.24. Curvas de fluxo obtidas com a pasta de 15% de adição de PR nos tempos de (a) 2 minutos; e (b) 21 minutos, a fim de se observar a área de histerese.



(a)



(b)

Fonte: O autor.

Uma vez que a área de histerese é, segundo Castro (2007), uma representação do trabalho realizado pela pasta de cimento por unidade de tempo e unidade de volume, para quebrar algumas das ligações inicialmente presentes, os resultados obtidos aos 2 minutos mostram que o processo de mistura não foi capaz de fornecer energia suficiente para quebrar os aglomerados presentes, mas a quebra continua com a evolução do ciclo de cisalhamento (CASTRO, 2007). Além disso, nota-se o aumento da área de histerese com o aumento do teor de adição de pó de retífica, o que representa uma maior energia para destruir a estrutura (PAIVA, 2005), e indicando uma menor eficiência na dispersão das partículas na mistura (PILEGGI, 2001 apud CASTRO, 2007).

Porém, observa-se nas Figuras 4.23 e 4.24 que houve variações nas leituras, principalmente para a mistura contendo 15% de adição de retífica, dos torques verificados. Isso pode estar relacionado não somente com a quebra de aglomerados, mas também com a segregação do material, pois, devido à relação água/cimento utilizada ($a/c = 0,59$), o material precipitou no fundo do recipiente, fazendo com que a garra do equipamento tivesse que, além de cisalhar a pasta, retirar o precipitado do fundo do recipiente, o que fica explícito pelas variações dos valores observados.

A Tabela 4.7 apresenta os resultados obtidos para os parâmetros reológicos ao se aplicar o modelo de Herschel-Bulkley, representando uma média de três determinações. Os gráficos obtidos para todas as determinações podem ser observados no Anexo A.

Tabela 4.7. Parâmetros reológicos obtidos pelo modelo de Herschel-Bulkley.

Teor de PR	Parâmetros reológicos			Comportamento
	a	b	c	
0%	2,30 ± 0,20	0,36 ± 0,04	0,53 ± 0,02	Pseudoplástico
5%	4,57 ± 0,65	1,29 ± 0,54	0,57 ± 0,02	Pseudoplástico
10%	7,11 ± 1,38	1,54 ± 0,27	0,52 ± 0,04	Pseudoplástico
15%	10,65 ± 1,15	3,37 ± 1,56	0,67 ± 0,01	Pseudoplástico

Fonte: O autor.

Como pode ser observado, os resultados referentes aos parâmetros de tensão de escoamento (a) e índice de consistência (b) são crescentes com o aumento do teor de adição empregado, resultado que é reflexo da maior rigidez da estrutura espacial de partículas por toda a suspensão, provocando aumento, também, na viscosidade plástica. Além disso, os valores do parâmetro “c” foram menores que 1 para todas as misturas, indicando que todas apresentaram comportamento pseudoplástico.

Com o intuito de se analisar os efeitos da adição do PR e do estágio de hidratação do cimento nas propriedades reológicas das pastas cimentícias, as pastas foram ensaiadas em dois diferentes tempos da hidratação do cimento (20 minutos e 60 minutos), sendo os ciclos de cisalhamento realizados em tempos dentro do intervalo de indução do cimento, intervalo em que as reações de hidratação são consideradas controladas, havendo a conservação de massa no momento do ensaio (SILVA, 2001).

Para se avaliar a influência da adição do pó de retífica nas pastas de cimento, a tensão de escoamento e a viscosidade plástica foram determinadas segundo o modelo de Herschel-Bulkley. As Tabelas 4.8 e 4.9 mostram os resultados obtidos para tensão de escoamento e viscosidade plástica das pastas, respectivamente, para os tempos de 20 minutos e 60 minutos.

Tabela 4.8. Tensão de escoamento das pastas cimentícias sem e com adição de pó de retífica em diferentes teores para os tempos de 20 minutos e 60 minutos.

Tensão de escoamento (mN.m) 20 min			Tensão de escoamento (mN.m) 60 min		
Adição	Média	Desvio padrão	Adição	Média	Desvio padrão
Referência	1,86	0,239	Referência	3,39	0,271
5%	5,19	1,096	5%	7,36	0,705
10%	8,53	0,115	10%	11,30	1,386
15%	16,77	1,701	15%	24,60	1,952

Fonte: O autor.

Tabela 4.9. Viscosidade plástica das pastas cimentícias sem e com adição de pó de retífica em diferentes teores para os tempos de 20 minutos e 60 minutos.

Viscosidade plástica (mN.m.min) 20 min			Viscosidade plástica (mN.m.min) 60 min		
Adição	Média	Desvio padrão	Adição	Média	Desvio padrão
Referência	0,054	0,007	Referência	0,100	0,017
5%	0,184	0,064	5%	0,307	0,084
10%	0,205	0,037	10%	0,366	0,035
15%	0,587	0,014	15%	0,770	0,051

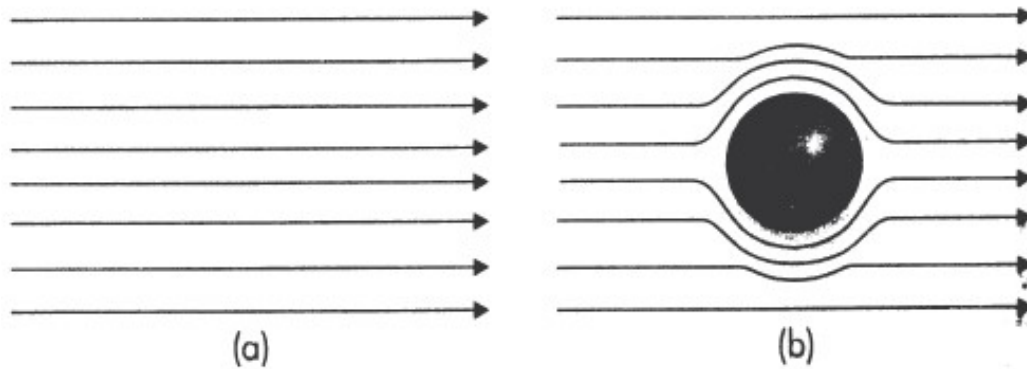
Fonte: O autor.

Comparando-se os valores de tensão de escoamento entre as pastas com diferentes teores de adição, observa-se que esses valores aumentam à medida em que se aumenta o teor de adição. Estas crescentes variações, quando comparamos a pasta de referência com as pastas contendo sucessivos teores de adição, mostram a considerável influência que o pó de retífica exerce nessa propriedade reológica, com a tensão de escoamento da pasta contendo 15% de PR apresentando-se aproximadamente 9,0 vezes superior à da pasta de referência, aos 20 minutos, e 7,3 vezes superior a esta após 60 min.

Como citado por Oliveira *et al.* (2000), a tensão de escoamento pode ser originada pela aglomeração das partículas do fluido, formando uma estrutura espacial rígida de partículas. Como a adição do pó de retífica torna essa estrutura cada vez mais rígida a depender do teor empregado, a tensão de escoamento, ou seja, a tensão necessária para romper a estrutura tridimensional de partículas, é cada vez maior, conforme será mostrado nos resultados dos ensaios de *squeeze-flow*, que serão apresentados posteriormente (item 4.3.3.3).

A mesma tendência é verificada para os valores de viscosidade plástica. Como as partículas de pó de retífica atuam como uma barreira ao escoamento do líquido ao seu redor, elas perturbam as linhas de fluxo, que passam a se formar de maneira curvada ao invés de lâminas paralelas, tornando a mistura mais viscosa, como ilustrado na Figura 4.25 (OLIVEIRA *et al.*, 2000).

Figura 4.25. Desenho esquemático indicando o efeito da presença de uma partícula esférica sobre as linhas de fluxo de um fluido submetido ao cisalhamento: fluido (a) isento e (b) contendo partícula.



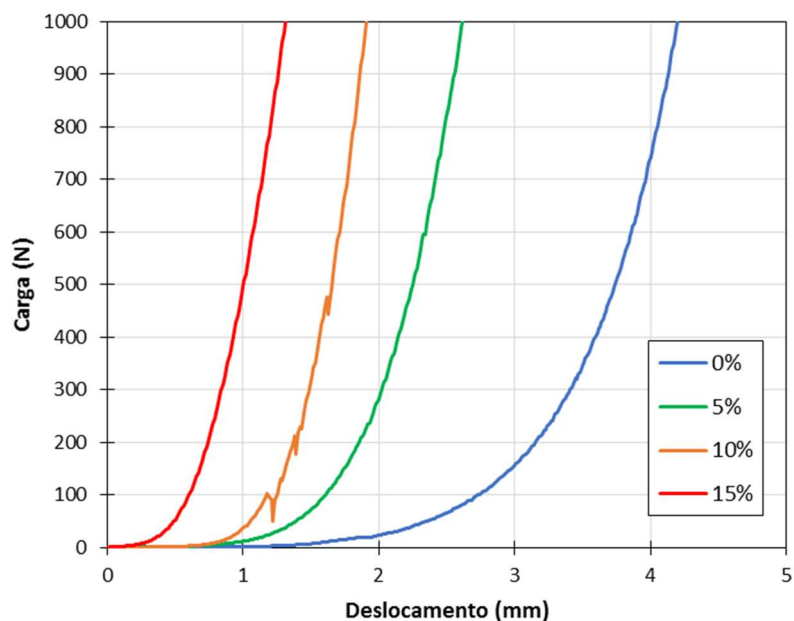
Fonte: OLIVEIRA *et al.*, 2000.

Observando-se os valores de tensão de escoamento e viscosidade para diferentes tempos de hidratação das pastas, nota-se que ambos aumentam com o passar do tempo, conforme esperado, sendo as variações entre os dois tempos estudados mostradas na Tabela 4.8, para cada teor de estudo. Devido ao processo de hidratação do cimento, o aumento no tempo de hidratação fez com que as pastas apresentassem uma estrutura mais aglomerada, sendo necessária a aplicação de uma maior tensão para que a pasta escoasse, o que é refletido nos aumentos verificados das propriedades reológicas.

4.4.3.3 Squeeze-flow

Na Figura 4.26, são apresentadas as curvas provenientes do ensaio de *squeeze-flow* para a taxa de deslocamento de 0,1 mm/s, obtidas 15 minutos após a mistura. Percebe-se que o estágio I, referente ao regime de deformação elástica, é bastante curto, imperceptível dentro da escala do gráfico. Os estágios II, referente à grandes deformações com baixo acréscimo de carga, e III, referente à pequenas deformações com grande acréscimo de carga, são mais evidentes.

Figura 4.26. Perfil típico das curvas obtidas no squeeze-flow para as argamassas contendo PR, utilizando a taxa de deslocamento de 0,1 mm/s, 15 minutos após mistura.

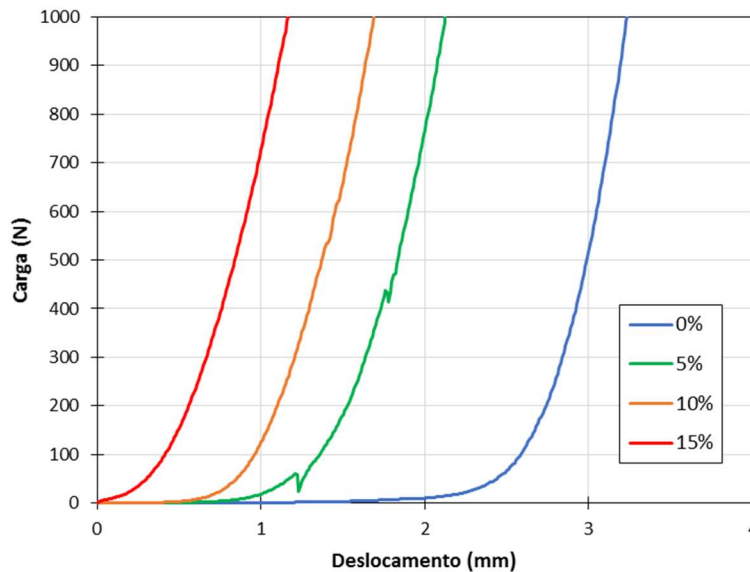


Fonte: O autor.

Observa-se que há uma redução da plasticidade em função da adição de pó de retífica nas argamassas. Com a mesma taxa de deslocamento, a argamassa de referência foi a que mais deformou em relação às argamassas com adição, precisando de menores cargas para uma mesma deformação. Em relação às argamassas com adição, quanto maior o teor de PR, mais rígida a argamassa é, precisando de cargas cada vez maiores para obter a mesma deformação, reflexo da redução do estágio II. Isso se deu pelo maior teor de finos presentes nas misturas, que perturbam as linhas de fluxo e as tornam mais viscosas, além da finura do resíduo, que contribui para que a água da mistura seja adsorvida e não permite que esta contribua para o aumento de sua fluidez.

Na Figura 4.27, são apresentadas as curvas provenientes do ensaio de *squeeze-flow* para a taxa de deslocamento de 0,1 mm/s, obtidas 60 minutos após a mistura.

Figura 4.27. Perfil típico das curvas obtidas no *squeeze-flow* para as argamassas contendo PR, utilizando a taxa de deslocamento de 0,1 mm/s, 60 minutos após mistura.



Fonte: O autor.

Observa-se que o início do estágio III, para todas as misturas, ocorreu em deformações cada vez menores à medida que o tempo de hidratação aumenta. Isso se deu pelo enrijecimento destas pastas, que ocorre pela intensificação dos fenômenos de aglomeração das partículas de cimento em meio aquoso e de hidratação do cimento, resultando em aglomerados cada vez maiores e mais fortes (BETIOLI, 2007).

4.5 Avaliação da influência do pó de retífica nas características das argamassas no estado endurecido.

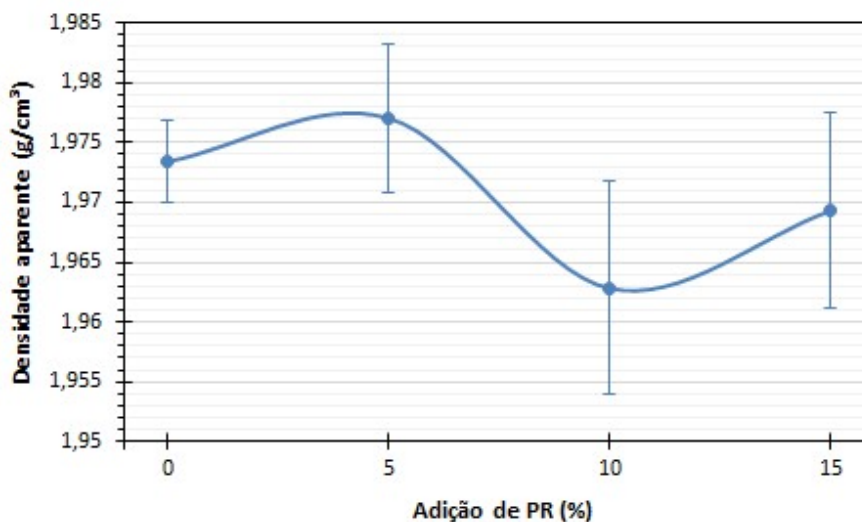
4.5.1 Porosidade e densidade aparentes

As Figuras 4.28 e 4.29 apresentam, respectivamente, a evolução da porosidade e da densidade em função da quantidade de pó de retífica adicionada para as argamassas estudadas com 28 dias de idade.

Observa-se que há um aumento do valor de densidade aparente, e consequente redução da porosidade aparente, para a argamassa com 5% de adição de pó de retífica quando comparada à argamassa de referência. A finura das partículas do resíduo promoveu um aumento da compactidade da argamassa, resultado do melhor empacotamento de partículas, promovendo

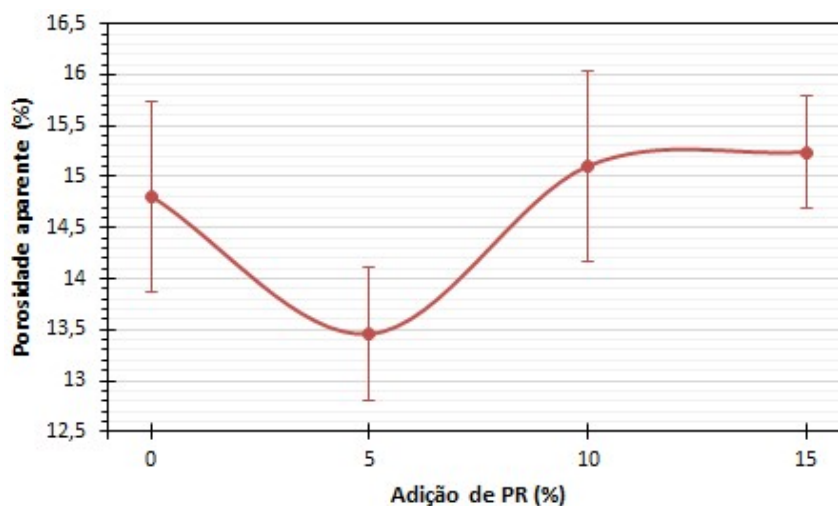
uma redução da porosidade e aumento da densidade. Porém, para os teores de 10% e 15%, verificou-se uma redução da densidade e aumento da porosidade.

Figura 4.28. Densidade aparente das argamassas estudadas em função do teor de pó de retífica adicionado, aos 28 dias de idade.



Fonte: O autor.

Figura 4.29. Porosidade aparente das argamassas estudadas em função do teor de pó de retífica adicionado, aos 28 dias de idade.



Fonte: O autor.

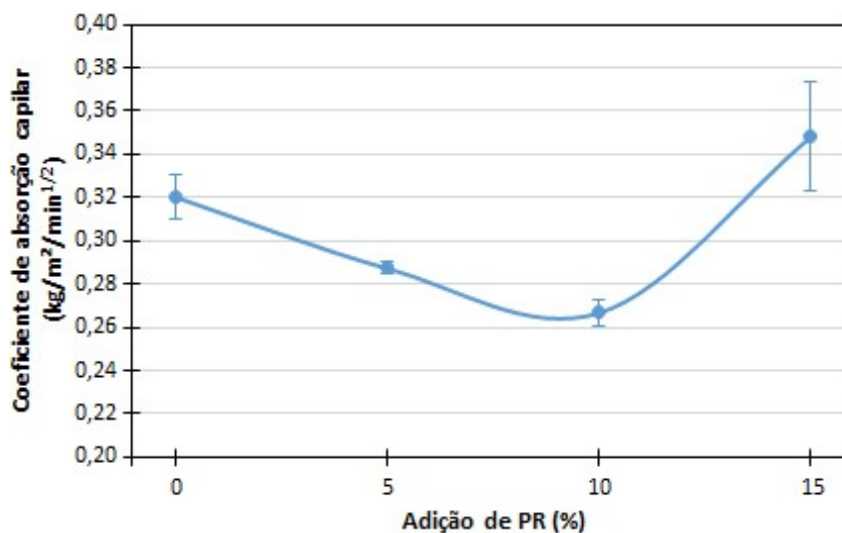
Como observado anteriormente, a reologia das argamassas foi afetada com adições desses teores de PR devido à presença de aglomerados, que

reduzem a trabalhabilidade e, portanto, promovem dificuldades na moldagem dos corpos de prova. Essa maior dificuldade, observada na etapa de adensamento, pode resultar na maior porosidade e, conseqüentemente, menor densidade das argamassas.

4.5.2 Absorção de água por capilaridade

Os valores dos coeficientes de absorção capilar das argamassas estudadas, aos 28 dias, são apresentados na Figura 4.30. Observa-se que há uma redução de 10,30% no valor do coeficiente de absorção capilar das argamassas com 5% de adição do resíduo, em comparação à argamassa de referência, reduzindo ainda mais (16,76%) quando comparado ao valor obtido para as argamassas com 10% de adição do resíduo. Porém, ao observarmos o coeficiente de absorção capilar para as argamassas com 15% de adição, este valor sofre um acréscimo, sendo ele bastante próximo ao valor obtido para as argamassas de referência.

Figura 4.30. Coeficientes de absorção capilar das argamassas, aos 28 dias, em função do teor de adição de pó de retífica.



Fonte: O autor.

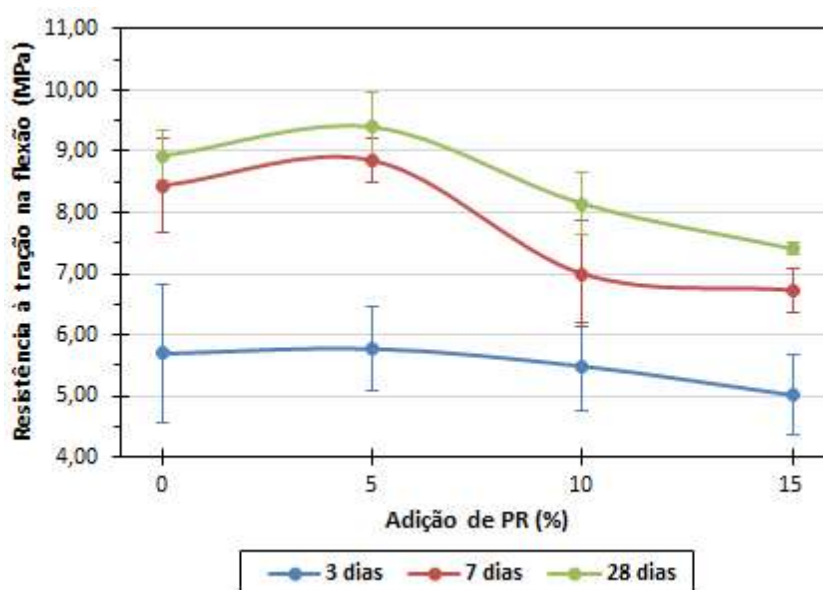
De acordo com Meng (1994), poros com dimensões maiores que 0,1 micrômetros (10^{-7} m) e menores que 1 milímetro (10^{-3} m) são relevantes para o

fenômeno da ascensão da água por capilaridade. Ao observarmos a distribuição granulométrica do pó de retífica, nota-se que a maior parcela das partículas do pó de retífica possui tamanho entre 10 μm e 100 μm , valores que estão dentro da faixa de dimensões que são relevantes à capilaridade. Portanto, com a adição do pó de retífica, parte desses poros são obstruídos, reduzindo a sucção capilar e, conseqüentemente, o coeficiente de absorção capilar das argamassas. Porém, o mesmo não acontece com o teor de 15% de adição devido à dificuldade de adensamento durante a moldagem, o que pode ter contribuído para o aumento da porosidade das argamassas. Esse aumento da porosidade deve ter incluído poros capilares ou estabeleceu uma melhor conexão entre os poros existentes.

4.5.3 Determinação das resistências à tração na flexão e à compressão axial.

As Figuras 4.31 e 4.32 mostram os resultados obtidos nos ensaios de resistência à tração na flexão e à compressão axial das argamassas, respectivamente, com diferentes teores de adição de pó de retífica, em função das idades dos corpos de prova ensaiados.

Figura 4.31. Resistência à tração na flexão das argamassas com diferentes teores de adição de pó de retífica em função das idades de ensaio.

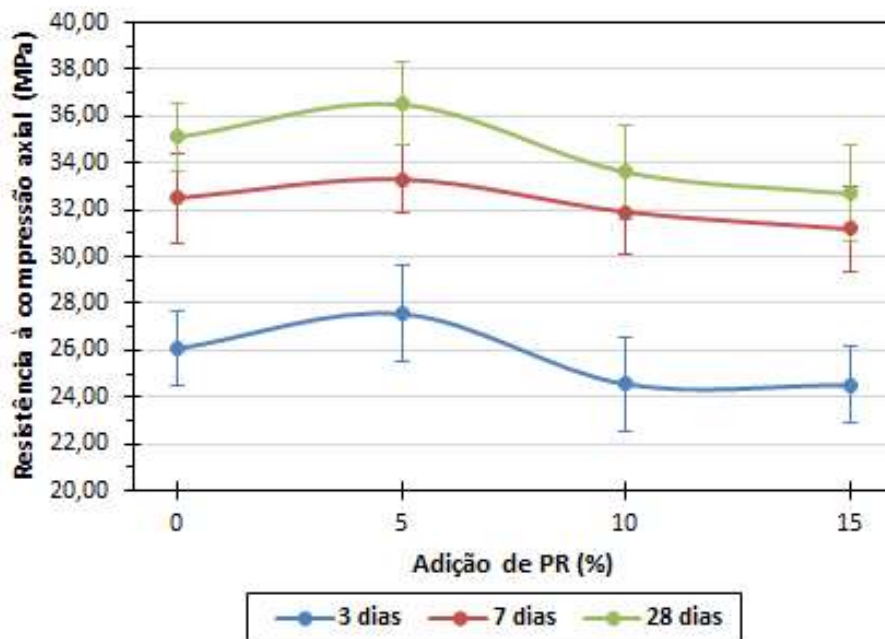


Fonte: O autor.

Para a resistência à tração na flexão, observa-se que os corpos de prova de argamassa com um teor de adição de 5% apresentaram os melhores resultados, para todas as idades. Para a idade de 28 dias, o teor de 5% apresentou um aumento de 5,2% em relação à referência. Os teores de 10% e 15%, contudo, apresentaram uma redução de 8,8% e 17,0%, respectivamente, em relação à referência.

Analisando os resultados de resistência à compressão axial, observa-se que, inicialmente, há um leve aumento da resistência com a adição de até 5% de PR para todas as idades. Para a idade de 28 dias, esse aumento foi de, aproximadamente, 4%. Entretanto, para os teores de adição de 10% e 15%, houve um decréscimo na resistência, quando comparada à observada na argamassa de referência. Para a idade de 28 dias, as reduções foram de, aproximadamente, 4% e 7%, respectivamente.

Figura 4.32. Resistência à compressão axial das argamassas com diferentes teores de adição de pó de retífica em função das idades de ensaio.



Fonte: O autor.

O aumento dos valores de resistência mecânica para argamassas contendo 5% de PR pode ser atribuído ao efeito físico da adição, quanto à

melhora no empacotamento das partículas. A maior compacidade do material e consequente aumento da densidade é resultado do preenchimento dos vazios pelas partículas do resíduo, o que também é constatado pelos resultados de porosidade e densidade aparentes.

A redução da resistência para as composições contendo os teores de 10% e 15% de PR, em relação à referência, é justificada pela redução da relação água/materiais secos, o que não permitiu uma adequada dispersão das partículas e resultou na formação de aglomerados (Figura 4.33), o que dificulta o processo de moldagem dos corpos de prova, podendo haver aumento na porosidade das amostras com a adição desses teores. Segundo Castro e Pandolfelli (2009), a formação de aglomerados pode alterar a curva granulométrica prevista inicialmente, com consequente aumento do diâmetro mínimo efetivo da composição e diminuição da compacidade. Os autores ainda citam o prejuízo do desempenho mecânico pela formação dos aglomerados, que equivalem a partículas vazias que originam poros na microestrutura.

Figura 4.33. Formação de aglomerados durante a produção de argamassas com adição de 15% de PR.



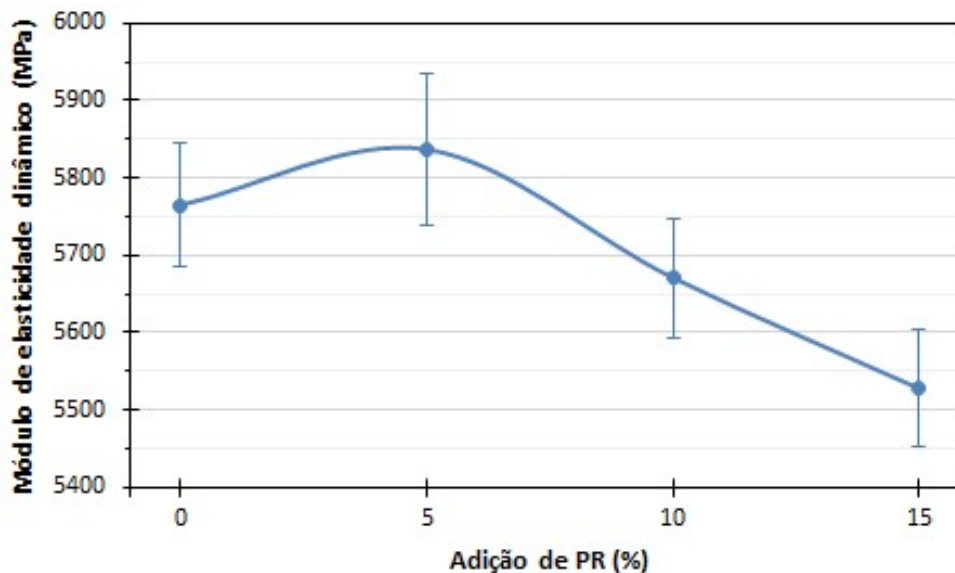
Fonte: O autor.

4.5.4 Determinação do módulo de elasticidade dinâmico

O módulo de elasticidade está relacionado ao comportamento elástico de um material e pode fornecer informações sobre a deformabilidade e rigidez, por exemplo, de um revestimento de argamassa. Através desta propriedade, é possível obter o conhecimento a respeito de fissuras, que estão ligadas à muitos processos envolvendo fenômenos patológicos (SILVA; CAMPITELI, 2006). Portanto, saber como o módulo de elasticidade se comporta é bastante importante. Na Figura 4.34, são apresentados os valores de módulo de elasticidade dinâmico obtidos para as argamassas estudadas.

Observa-se que há um aumento inicial no valor de módulo de elasticidade dinâmico para o teor de 5% de adição, valor máximo verificado para as argamassas do estudo, reduzindo posteriormente para os demais teores de adição empregados.

Figura 4.34. Módulo de elasticidade dinâmico das argamassas, aos 28 dias, em função do teor de adição de pó de retífica.



Fonte: O autor.

Para o cálculo do modo de elasticidade dinâmico, leva-se em conta a velocidade de propagação ultrassônica nos corpos de prova, como mostrado na equação (16). O maior tempo necessário para que o pulso atravessasse o corpo de

prova indica uma maior quantidade de microfissuras e/ou porosidade, que desviam o caminho do pulso e diminuem a velocidade deste (SKRIPKIŪNAS *et al.*, 2013). Um maior valor de velocidade de propagação ultrassônica, portanto, pode levar a um maior valor de módulo de elasticidade dinâmico e significar um menor número de microfissuras e porosidade e, conseqüentemente, maior resistência (BENACHOUR *et al.*, 2008).

Como observado na Figura 4.34, o teor de 5% apresentou o maior valor observado de módulo de elasticidade dinâmico e o teor de 15%, menor valor de módulo de elasticidade dinâmico. Esses resultados são compatíveis com os resultados de resistência e de porosidade e densidade aparentes apresentados anteriormente. Para o teor de 5%, observou-se um menor valor de porosidade, ou seja, maior compacidade microestrutural. Por apresentar menos vazios, os pulsos ultrassônicos sofrem menos desvios ao longo do caminho, apresentando os maiores valores de velocidade de propagação ultrassônica e, conseqüentemente, maiores valores de módulo de elasticidade dinâmico. Além disso, uma maior compacidade microestrutural contribui para uma maior resistência. Porém, para os teores de 10% e 15%, observaram-se maiores valores de porosidade. Maiores porosidades dificultam a propagação das ondas ultrassônicas, que sofrem mais desvios ao longo do caminho, resultando no maior tempo necessário para atravessarem o corpo de prova e em menores valores de módulo de elasticidade dinâmico. Pela menor compacidade microestrutural, devido a formação dos aglomerados, esses teores também apresentaram menores valores de resistência mecânica. Portanto, o módulo de elasticidade dinâmico possui relação com a porosidade do material e sua resistência mecânica, observação também observada em outros estudos (DURAZO-CARDENAS *et al.*, 2014; YILDIRIM; SENGUL, 2011).

5. CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos neste trabalho, pode-se concluir que:

- A adição do pó de retífica promoveu o retardo da pega de matrizes cimentícias, observado através de três técnicas que avaliam parâmetros distintos de maneira a monitorar a hidratação do cimento, sendo eles: rigidez da pasta avaliada pela resistência à penetração (método de Vicat), calor de hidratação liberado pela pasta (calorímetro) e rigidez da pasta avaliada pela velocidade de pulsos ultrassônicos através da pasta (ultrassom);
- Quanto maior a quantidade de pó de retífica adicionada ao cimento, maior o retardo de pega devido à presença do óxido de zinco. Porém, o estudo não é conclusivo quanto ao mecanismo ou processo responsável pelo retardo de pega do óxido de zinco em matrizes cimentícias. Além disso, os materiais orgânicos presentes no pó de retífica também podem estar influenciando na cinética da hidratação;
- A análise mineralógica (DRX) das pastas com idade de 1 dia mostrou a influência da adição do pó de retífica, reduzindo a intensidade dos picos característicos do hidróxido de cálcio (portlandita). A redução da portlandita na pasta é inerente ao processo de retardo da pega pela presença do óxido de zinco;
- A adição de pó de retífica promoveu uma maior duração do período de indução da hidratação do cimento e reduziu a temperatura máxima observada no período de aceleração;
- As adições de pó de retífica promoveram a redução do índice de consistência e o aumento da tensão de escoamento e viscosidade, pois perturbam as linhas de fluxo e promovem uma maior rigidez na estrutura espacial de partículas;

- A adição de 5% de pó de retífica à matriz cimentícia se mostrou como valor “ótimo” de incorporação quanto às propriedades das argamassas no estado endurecido, possuindo maior resistência mecânica, menor porosidade e maior densidade aparente, redução do coeficiente de absorção por capilaridade e maior módulo de elasticidade dinâmico. Esses resultados são consequência de um maior empacotamento de partículas, com melhor preenchimento dos vazios existentes;
- Os teores de adição de 10% e 15% do pó de retífica às matrizes cimentícias apresentaram resultados inferiores para as propriedades no estado endurecido devido à uma inadequada dispersão das partículas, resultando na formação de aglomerados e resultando em um aumento na porosidade das amostras com esses teores de adição;
- O pó de retífica mostrou-se capaz de retardar a pega, porém sua eficiência é bastante baixa frente aos retardadores comerciais, tornando o material inviável tecnicamente de ser utilizado com este propósito. Porém, visando viabilizar sua utilização, é necessária uma melhor dispersão do resíduo em matrizes cimentícias.

6. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- Estudo da interação entre plastificantes e o pó de retífica em matrizes cimentícias;
- Estudo da durabilidade de matrizes cimentícias com a incorporação de pó de retífica;
- Utilização da espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) para monitoramento da hidratação de pastas cimentícias contendo pó de retífica;
- Estudo da análise do ciclo de vida de argamassas e concretos com a incorporação de pó de retífica;
- Utilização de dispersantes para o desenvolvimento de aditivos, com o uso do pó de retífica, para matrizes cimentícias;
- Análise da viabilidade técnico-econômica do uso do pó de retífica como aditivo retardador de pega.

7. REFERÊNCIAS

AMERICAN CONCRETE INSTITUTE (ACI). Chemical admixtures for concrete. **ACI Education Bulletin E4-12**, 2012.

ARLIGUIE, G.; GRANDET, J. Etude de l'effet retardateur du zinc sur l'hydratation de la pate de ciment Portland. **Cement and Concrete Research**, v.12, p. 79-86, 1982.

ASAVAPISIT, S.; FOWLER, G.; CHEESEMAN, C.R. Solution chemistry during cement hydration in the presence of metal hydroxide wastes. **Cement and Concrete Research**, v.27, p. 1249-1260, 1997.

ATAIE, F.F.; JUENGER, M.C.G.; TAYLOR-LANGE, S.C.; RIDING, K.A. Comparison of the retarding mechanisms of zinc oxide and sucrose on cement hydration and interactions with supplementary cementitious materials. **Cement and Concrete Research**, v.72, p. 128-136, 2015.

BANFILL, P.F.G. Rheological methods for assessing the flow properties of mortar and related materials. **Construction and Building Materials**, v.8, p.43-50, 1994.

BANFILL, P.F.G. The rheology of fresh mortar – a review. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE TECNOLOGIA DAS ARGAMASSAS, VI., 2005, Florianópolis. **Anais...**

BARBOSA, W.S. **Alteração do comportamento reológico da suspensão cimentícia aplicada sobre substratos porosos**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Construção Civil e Urbana). Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

BENACHOUR, Y.; DAVY, C.A.; SKOCZYLAS, F.; HOUARI, H. Effect of a high calcite filler addition upon microstructural, mechanical, shrinkage and transport properties of a mortar. **Cement and Concrete Research**, v.38, p. 727-736, 2008.

BETIOLI, A.M. **Influência dos polímeros MHEC e EVA na hidratação e comportamento reológico de pastas de cimento Portland**. 2007. 188 p. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

BETIOLI, A.M.; JOHN, V.M.; GLEIZE, P.J.P.; PILEGGI, R.G. Caracterização reológica de pasta cimentícia: associação de técnicas complementares. **Ambiente Construído**, v. 9, p. 37-48, 2009.

BISHOP, G.; BOTT, S.G.; BARRON, A.R. A new mechanism for cement hydration inhibition: solid-state chemistry of calcium nitrilotris(methylene)triphosphonate. **Chemistry of Materials**, v.15, p. 3074-3088, 2003.

CARASEK, H. Argamassas. In: **MATERIAIS DE CONSTRUÇÃO CIVIL e Princípios de Ciência e Engenharia de Materiais**. Ed. G.C. Isaia – São Paulo: IBRACON, 2007, 2v. cap.26, p. 863-903.

CARDOSO, F.A. **Método de formulação de argamassas de revestimento baseado em distribuição granulométrica e comportamento reológico**. 2009. 138 p. Tese (Doutorado em Engenharia de Construção Civil e Urbana) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

CARDOSO, F.A.; PILEGGI, R.G.; JOHN, V.M. Caracterização reológica de argamassas pelo método de *squeeze-flow*. **VI SBTA**, Florianópolis, 2005.

CARETTE, J; STAQUET, S. Monitoring the setting process of mortars by ultrasonic P and S-wave transmission velocity measurement. **Construction and Building Materials**, v.94, p. 196-208, 2015.

CASTRO, A.L. **Aplicação de conceitos reológicos na tecnologia dos concretos de alto desempenho**. 2007. 302 p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.

CHEUNG, J.; JEKNAVORIAN, A.; ROBERTS, L.; SILVA, D. Impact of admixtures on the hydration kinetics of Portland cement. **Cement and Concrete Research**, v.41, p. 1289-1309, 2011.

COLLEPARDI, M.M. Water reducers/retarders. **Concrete Admixtures Handbook**, 2 ed., p. 286-409, 1996.

COSTA, M. R. M. M. **Análise comparativa de argamassas colantes de mercado através de parâmetros reológicos**. 2006. 131 p. Tese (Doutorado em Engenharia de Construção Civil e Urbana) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

DEMAJOROVIC, J. A evolução dos modelos de gestão de resíduos sólidos e seus instrumentos. **Cadernos FUNDAP**, v.20, p.47-58, 1996. Disponível em: <http://www.sibr.com.br/sibr/portal.jsp?id=12&pagina=artigo.jsp&artigo_id=126> . Acesso em: 09 set. 2015.

DOUBLE, D.D. New developments in understanding the chemistry of cement hydration. **Phil. Trans. R. Soc. A**, p. 53-66, 1983.

DRANSFIELD, J. Admixtures for concrete, mortar and grout. **Advanced Concrete Technology Set**, p. 3-36, 2003.

DURAZO-CARDENAS, I.S.; CORBETT, J.; STEPHENSON, D.J. Permeability and dynamic elastic moduli of controlled porosity ultra-precision aerostatic structures. **Ceramic International**, v.40, p. 3041-3051, 2014.

EMOTO, T; BIER, T.A. Rheological behaviour as influenced by plasticizers and hydration kinetics. **Cement and Concrete Research**, v.37, p.647-654, 2007.

FERREIRA, L.R.C.; RIBEIRO, D.V. Influência da adição de resíduos de corte de mármore e granito (RCMG) na reologia das argamassas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DO CONCRETO, 57., 2015, Bonito. **Anais...** Bonito: Arte Interativa, 2015. 1 CD-ROM.

GANESAN, K; RAJAGOPAL, K; THANGAVEL, K. Evaluation of bagasse ash as supplementary cementitious material. **Cement & Concrete Composites**, v.29, p.515-524, 2007.

GARTNER, E. Discussion of the paper "Dissolution theory applied to the induction period in alite hydration" by P. Juilland *et al.*, Cem. Concr. Res. 40 (2010) 831-844. **Cement and Concrete Research**, v.41, p. 560-562, 2011.

GROSSE, C.U; REINHARDT, H-W. Fresh concrete monitored by ultrasound methods. **Otto-Graf-Journal**, Stuttgart, v.12, p.157-168, 2001.

HAMILTON, I.W.; SAMMES, N.M. Encapsulation of steel foundry bag house dusts in cement mortar. **Cement and Concrete Research**, v.29, n.1, p. 55-61, 1999.

INTERNATIONAL SOLID WASTE ASSOCIATION (ISWA). **Globalization and waste management**. 2012. Disponível em: <http://www.iswa.org/index.php?eID=tx_iswatfg_download&fileUid=36>. Acesso em: 14 de out. 2015.

IRRIGARAY, M.A.P. **Estimativa da resistência do concreto à compressão por meio da velocidade de pulsos ultrassônicos na pasta do concreto**. 2012. 205 p. Tese (doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.

JOLICOUER, C.; SIMARD M. Chemical admixture-cement interactions: phenomenology and physico-chemical concepts. **Cement and Concrete Composites**, p.87-101, 1998.

JUILLAND, P.; GALLUCCI, E.; FLATT, R.; SCRIVENER, K. Dissolution theory applied to the induction period in alite hydration. **Cement and Concrete Research**, v.40, p. 831-844, 2010.

KHAN, B.; ULLAH, M. Effect of a retarding admixture on the setting time of cement pastes in hot weather. **JKAU: Eng.Sci**, v.15, p. 63-79, 2004.

KIHARA, Y.; CENTURIONE, S.L. O cimento Portland. In: ISAIA, G.C (Ed.). **Concreto: ensino, pesquisa e realizações**. 1. ed. São Paulo: IBRACON, 2005, v. 1, cap. 10.

KOEHLER, E.P.; FOWLER, D.W. **Summary of concrete workability test methods**. ICAR Report 105.1 International Center of Aggregates Research, Austin, 2003.

LARRARD, F.; FERRARIS, C.F.; SEDRAN, T. Fresh concrete: a Herschel-Bulkley material. **Materiais and Structures**, v.31, p. 494-498, 1998.

LI, X.D.; ZHANG, Y. M.; POON, C.S.; LO, I.M.C. Study of zinc in cementitious material stabilised/solidified wastes by sequential chemical extraction and microstructural analysis. **Chemical Speciation and Bioavailability**, p. 1-7, 2001.

MANZANO, M.A.R.; MORAES, B.J.; CERQUEIRA, C.M.; SILVA, E.F.; LOPES, A.N.M. Determinação do tempo zero em microconcretos de alta resistência contendo polímeros superabsorventes usando a técnica do ultrassom. In: CONGRESSO BRASILEIRO DO CONCRETO, 57., 2015, Bonito. **Anais...** Bonito: Arte Interativa, 2015. 1 CD-ROM.

MARCHON, D.; FLATT, R.J. Impact of chemical admixtures on cement hydration. **Science and Technology of Concrete Admixtures**, p. 279-304, 2016.

MARTIN, J.F.M. Aditivos para concreto. In: ISAIA, G.C (Ed.). **Concreto: ensino, pesquisa e realizações**. 1. ed. São Paulo: IBRACON, 2005, v. 1, cap. 13.

MEHTA, P.K.; MONTEIRO, P.J.M. **Concreto: microestrutura, propriedades e materiais**. 2.ed. São Paulo: IBRACON, 2014, 782 p.

MENEZES, R.R.; NEVES, G.A.; FERREIRA, H.C. O estado da arte sobre o uso de resíduos como matérias-primas cerâmicas alternativas. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.6, n.2, p.303-313, 2002. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/rbeaa/v6n2/v6n2a20.pdf>>. Acesso em: 25 jul. 2014.

MENG, B. Calculation of moisture transport coefficients on the basis of relevant pore structure parameters. **Materials and Structure**, v.27, p. 125-134, 1994.

MOTA, D.A.; RIBEIRO, D.V. Efeito da adição de sílica ativa na corrosibilidade do concreto armado avaliado por meio de técnicas eletroquímicas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DO CONCRETO, 57., 2015, Bonito. **Anais...** Bonito: Arte Interativa, 2015. 1 CD-ROM.

MOSTAFA, N.Y.; BROWN, P.W. Heat of hydration of high reactive pozzolans in blended cements: Isothermal conduction calorimetry. **Thermochimica Acta**, v.435, p.162-167, 2005.

NELSON, E.B.; BARET, J; MICHAUX, M. Cement Additives and Mechanisms of Action. **Developments in Petroleum Science**, v.28, p. 3-1-3-37, 1990.

NEVILLE, A.M. **Propriedades do concreto**. Tradução: Salvador E. Giannusso. 2.ed. São Paulo: PINI, 1997, 828 p.

NGUYEN, V.H.; REMOND, S.; GALLIAS, J.L. Influence of cement grouts composition on the rheological behaviour. **Cement and Concrete Research**, v.41, p. 292-300, 2011.

NOCUN-WCZELIK, W.; CZAPIK, P. Use of calorimetry and other methods in the studies of water reducers and set retarders interaction with hydrating cement past. **Construction and Building Materials**, v.38, p. 980-986, 2013.

NONAT, A. A hidratação dos cimentos. Tradução: Maria Alba Cincotto. **Durabilidade do concreto: bases científicas para a formulação de concretos duráveis de acordo com o ambiente**. 1.ed. São Paulo: IBRACON, 2014, cap. 2.

ODLER, I. Hydration, setting and hardening of Portland cement. In: HEWLETT, P.C. (Ed.). **Lea's Chemistry of Cement and Concrete**. 4.ed. 2003, cap. 6.

OLIVEIRA, R.I.; STUDART, A.R.; PILEGGI, R.G.; PANDOLFELLI, V.C. **Dispersão e Empacotamento de Partículas. Princípios e aplicações em processamento cerâmico**. São Paulo: Ed. Fazenda Arte Editorial, 2000, 195 p.

OLMO, I.F.; CHACON, E.; IRABIEN, A. Influence of lead, zinc, iron (III) and chromium (III) oxides on the setting time and strength development of Portland cement. **Cement and Concrete Research**, v.31, n.8, p. 1213-1219, 2001.

PAIVA, H. M. C. **Caracterização reológica de argamassas**. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro, Universidade de Aveiro, Aveiro, Portugal, 2005.

PANG, X.; BOONTHEUNG, P.; BOUL, P.J. Dynamic retarder exchange as a trigger for Portland cement hydration. **Cement and Concrete Research**, v.63, p. 20-28, 2014.

PERUZZI, A.P. **Comportamento das fibras de vidro convencionais em matriz de cimento Portland modificada com látex e adição de sílica ativa**. 2002. Dissertação (Mestrado em Tecnologia do Ambiente Construído) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2002.

PINTO, S.A.; RIBEIRO, D.V.; MACHADO, S.L. Correlações entre resultados de ensaios de coluna e de migração iônica e análise da influência do uso da sílica ativa nos parâmetros de transporte em concreto. In: CONGRESSO BRASILEIRO DO CONCRETO, 57., 2015, Bonito. **Anais...** Bonito: Arte Interativa, 2015. 1 CD-ROM.

PRABAKAR, J; DENDORKAR, N; MORCHHALE, R.K. Influence of fly ash on strength behavior of typical soils. **Construction and Building Materials**, v.18, p.263-267, 2004.

PREVITE, R.W. Some insights on the mechanism of saccharide set retardation of Portlandcement. **Cement and Concrete Research**, p. 301-316, 1971.

PURNELL, P.; SHORT, N.R.; PAGE, C.L.; MAJUMDAR, A.J. Microstructural observations in new matrix glass fibre reinforced cement. **Cement and Concrete Research**, v.30, p. 1747-1753, 2000.

QUARCIONI, V.A. **Influência da cal hidratada nas idades iniciais da hidratação do cimento Portland - estudo em pasta**. 2008. 172 p. Tese (doutorado) – Departamento de Engenharia de Construção Civil, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

RAMACHANDRAN, V.S. Admixture Interactions in Concrete. **Concrete Admixtures Handbook**, p. 95-136, 1996.

RAMACHANDRAN, V.S. Concrete Science. **Handbook of analytical techniques in concrete science and technology**, p. 1-62, 2001.

RAMACHANDRAN, V.S.; PAROLI, R.M.; BEAUDOIN, J.J.; DELGADO, A.H. Introduction to concrete admixtures. **Handbook of Thermal Analysis of Construction Materials**, p. 221-259, 2002.

RASHAD, M.M.; HESSIEN, M.M.; ABDEL-AAL, E.A.; EL-BARAWY, K.; SINGH, R.K. Transformation of silica fume into chemical mechanical polishing (CMP) nano-slurries for advanced semiconductor manufacturing. **Powder Technology**, v.10, p. 149-154, 2011.

REINHARDT, H.W.; GROSSE, C.U. Continuous monitoring of setting and hardening of mortar and concrete. **Construction and Building Materials**, v.18, p. 145-154, 2004.

RIBEIRO, D.V. **Influência da adição do pó de retífica em uma matriz de cimento de fosfato de magnésio**. 2006. 128 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2006.

RIBEIRO, D.V.; MORELLI, M.R. Performance analysis of magnesium phosphate cement mortar containing grinding dust. **Materials Research**, v.12, p. 51-56, 2009a.

RIBEIRO, D.V.; MORELLI, M.R. Influence of the addition of grinding dust to a magnesium phosphate cement matrix. **Construction and Building Materials**, v.23, p. 3094-3102, 2009b.

RIBEIRO, D.V.; AGNELLI, J.A.M.; MORELLI, M.R. Study of mechanical properties and durability of magnesium phosphate cement matrix containing grinding dust. **Materials Research**, v.16, p. 1113-1121, 2013.

RIBEIRO, D.V.; SILVA, A.S.; LABRINCHA, J.A.; MORELLI, M.R. Rheological properties and hydration behavior of Portland cement mortars containing calcined red mud. **Canadian Journal of Civil Engineering**, v.40, p. 557-566, 2013.

ROCHA, J.C.; CHERIAF, M. Aproveitamento de resíduos na construção. In: ROCHA, J.C.; JOHN, V.M. (Eds.). **Utilização de resíduos na construção habitacional**, p.72-93, 2003. Disponível em: <<http://www.habitare.org.br/pdf/publicacoes/arquivos/127.pdf>>. Acesso em: 29 jul. 2014.

SCHOON, J.; VERGARI, A.; DE BUYSSER, K.; VAN DRIESSCHE, I., DE BELIE, N. Fines extracted from porphyry and dolomitic limestone aggregates production: MgO as fluxing agent for a sustainable Portland clinker production. **Construction and Building Materials**, v.43, p. 511-522, 2013.

SIDDIQUE, R. Utilization of silica fume in concrete: Review of hardened properties. **Resources, Conservation and Recycling**, v.55, p.923-932, 2011.

SILVA, D.A. **Efeitos dos polímeros HEC e EVA na microestrutura de pastas de cimento Portland**. 2001. 263 p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2001.

SILVA, N.G.; CAMPITELI, V.C. **Módulo de elasticidade dinâmico de argamassas de revestimento**. In: II Encontro de Engenharia e Tecnologia dos Campos Gerais, Ponta Grossa, 2006.

SILVA, E.F. **Variações dimensionais em concretos de alta resistência contendo aditivo redutor de retração**. 2007. 332 p. Tese (Doutorado) – COPPE. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

SILVA, F.G.S. **Estudo do uso de resíduo catalítico do refino de petróleo na construção civil**. 2015. 215 p. Tese (Doutorado em Energia e Ambiente) – Programa de Pós-Graduação em Energia e Ambiente. Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2015.

SKALNY, J.; HEARN, N. Surface Area Measurements. In: RAMACHANDRAN, V.S. e BEAUDOIN, J.J. (Ed.). **Handbook of analytical techniques in concrete science and technology: principles, techniques and ‘applications**. Norwich: Noyes Publications, p.505-527, 2001.

SKRIPKIŪNAS, G.; NAGROCKIENĖ, D.; GIRSKAS, G.; VAICIENĖ, M.; BARANAUSKAITĖ, E. The Cement Type Effect on Freeze – Thaw and Deicing Salt Resistance of Concrete. **Procedia engineering**, v. 57, p. 1045-1051, 2013.

STEPHAN, D.; MALEKI, H.; KNOFEL, D.; EBER, B.; HARDTL, R. Influence of Cr, Ni, and Zn on the properties of pure clinker phases part I. C₃S. **Cement and Concrete Research**, v.29, p. 545-552, 1999.

TREZZA, M.A. Hydration study of ordinary Portland cement in the presence of zinc ions. **Materials Research**, v.10, p. 331-334, 2007.

TRTNIK, G.; TURK, G.; KAVCIC, F.; BOSILJKOV, V.B. Possibilities of using the ultrasonic wave transmission method to estimate initial setting time of cement paste. **Cement and Concrete Research**, v.38, p. 1336-1342, 2008.

UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME (UNEP). **Towards a green economy: pathways to sustainable development and poverty eradication**. 2011. Disponível em:

<http://www.unep.org/greeneconomy/Portals/88/documents/ger/ger_final_dec_2011/Green%20EconomyReport_Final_Dec2011.pdf>. Acesso em: 14 de out. 2015.

VELASCO, P.M.; ORTÍZ, M.P.M.; GIRÓ, M.A.M.; VELASCO, L.M. Fired clay bricks manufactured by adding wastes as sustainable construction material – A review. **Construction and Building Materials**, v.63, p.97-107, 2014.

WEEKS, C.; HAND, R.J.; SHARP, J.H. Retardation of cement hydration caused by heavy metals present in ISF slag used as aggregate. **Cement and Concrete Composites**, v.30, p. 970-978, 2008.

WINTER, N.B. **Understanding Cement**. 1.ed. St Ives: WHD Microanalysis Consultants Ltd, 2012, 206 p.

YILDIRIM, H.; SENGUL, O. Modulus of elasticity of substandard and normal concretes. **Construction and Building Materials**, v.25, p. 1645-1652, 2011.

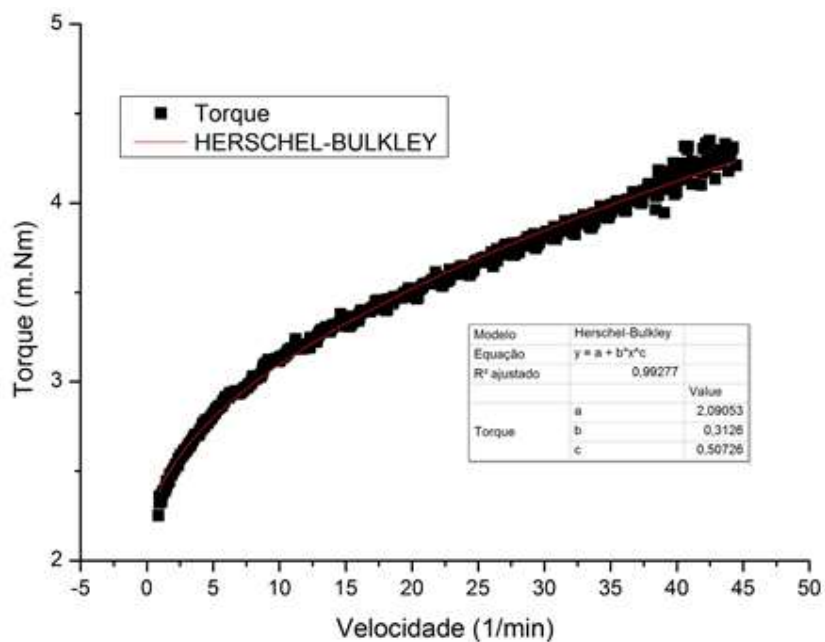
YOUNG, J.F. A review of the mechanisms of set-retardation in Portland cement pastes containing organic admixtures. **Cement and Concrete Research**, v.2, p. 415-433, 1972.

YOUSUF, M.; MOLLAH, A.; VEMPATI, R.K.; LIN, T.C.; COCKE, D.L. The interfacial chemistry of solidification/stabilization of metals in cement and pozzolanic material systems. **Waste Management**, v.15, p. 137-148, 1995.

ZHANG, T.; GAO, P.; GAO, P.; WEI, J.; YU, Q. Effectiveness of novel and traditional methods to incorporate industrial wastes in cementitious materials - an overview. **Resources, Conservation and Recycling**, v.74, p. 134-143, 2013.

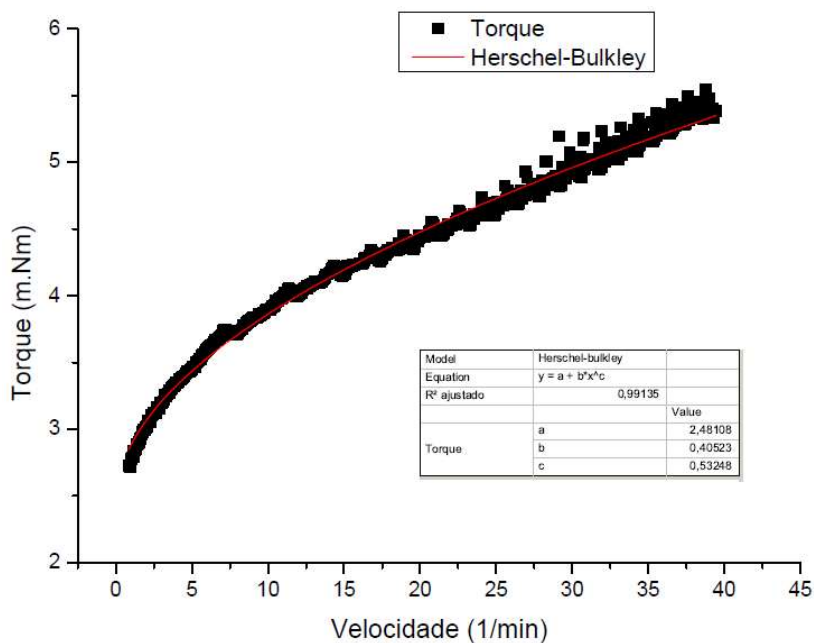
ANEXO A

Figura A.1. Comportamento reológico da pasta de referência (amostra 1) e parâmetros reológicos obtidos por meio da utilização do modelo matemático de Herschel-Bulkley.



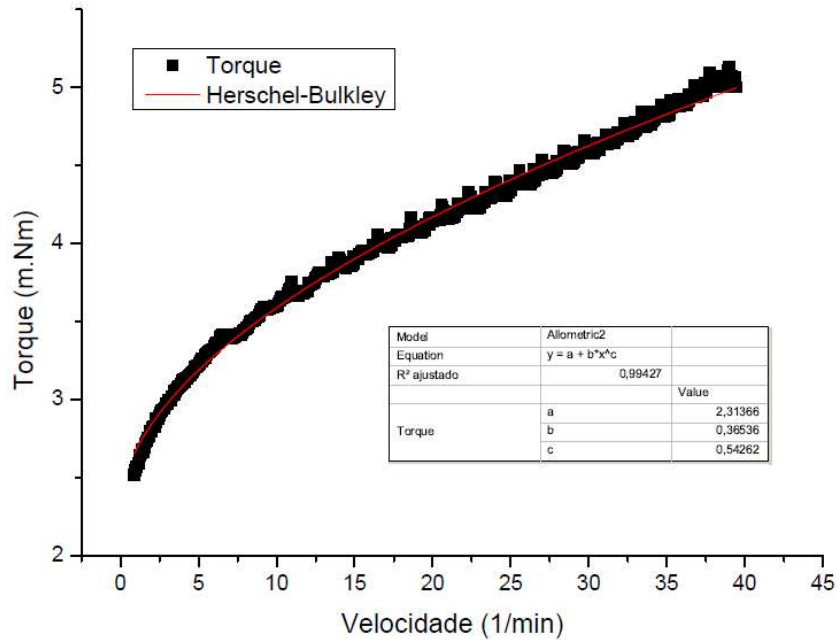
Fonte: O autor.

Figura A.2. Comportamento reológico da pasta de referência (amostra 2) e parâmetros reológicos obtidos por meio da utilização do modelo matemático de Herschel-Bulkley.



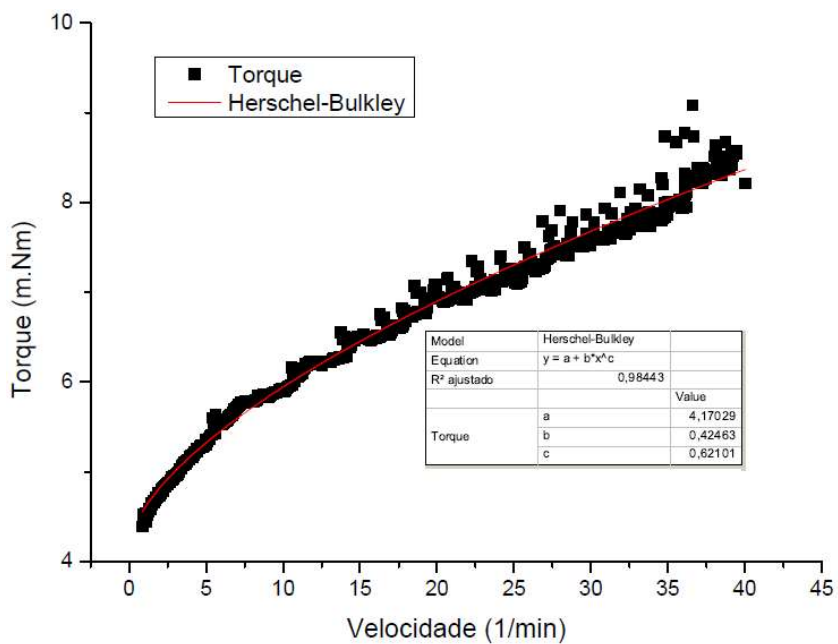
Fonte: O autor.

Figura A.3. Comportamento reológico da pasta de referência (amostra 3) e parâmetros reológicos obtidos por meio da utilização do modelo matemático de Herschel-Bulkley.



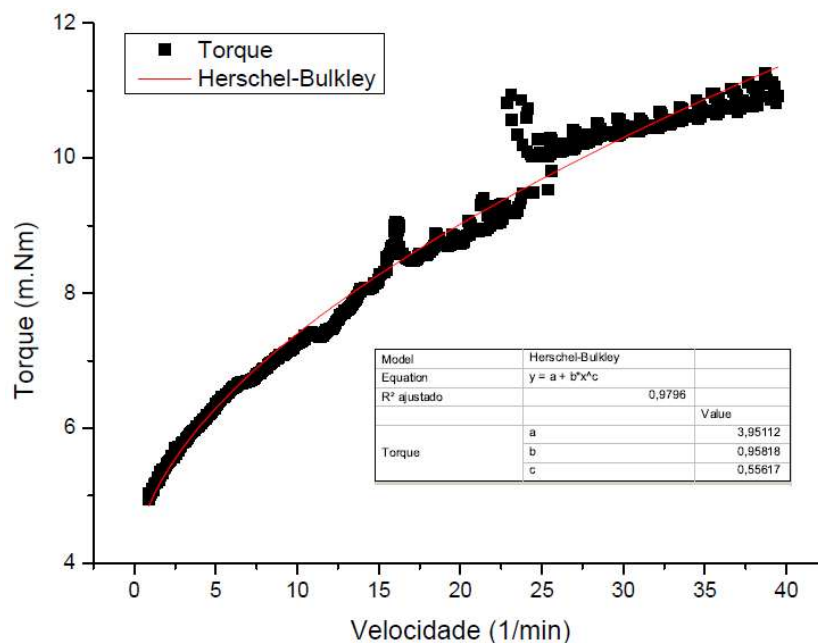
Fonte: O autor.

Figura A.4. Comportamento reológico da pasta com 5% de adição de PR (amostra 1) e parâmetros reológicos obtidos por meio da utilização do modelo matemático de Herschel-Bulkley.



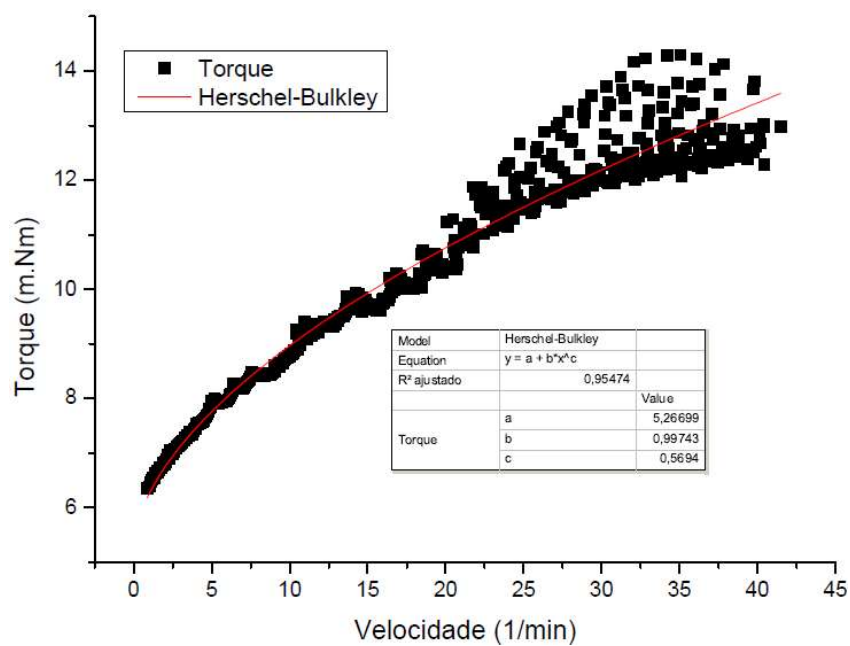
Fonte: O autor.

Figura A.5. Comportamento reológico da pasta com 5% de adição de PR (amostra 2) e parâmetros reológicos obtidos por meio da utilização do modelo matemático de Herschel-Bulkley.



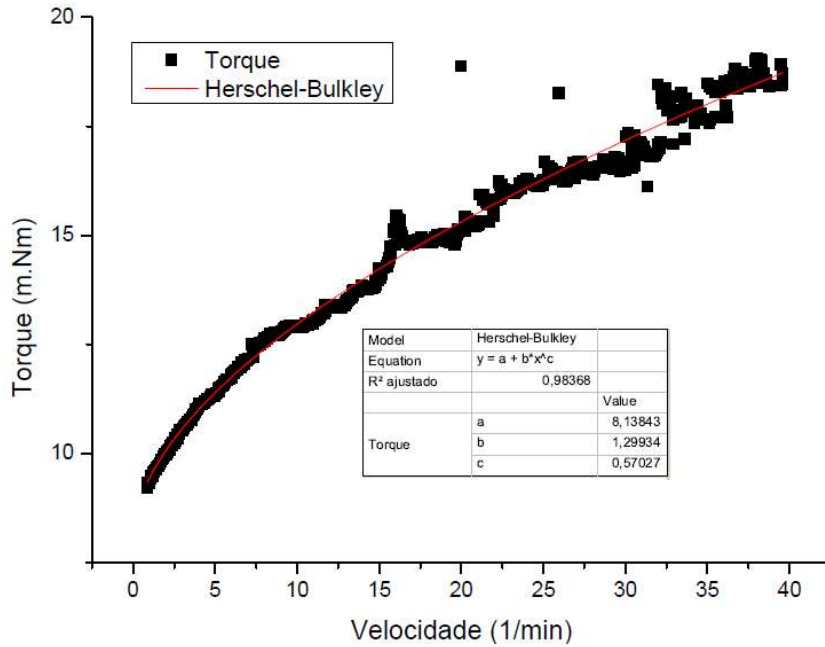
Fonte: O autor.

Figura A.6. Comportamento reológico da pasta com 5% de adição de PR (amostra 3) e parâmetros reológicos obtidos por meio da utilização do modelo matemático de Herschel-Bulkley.



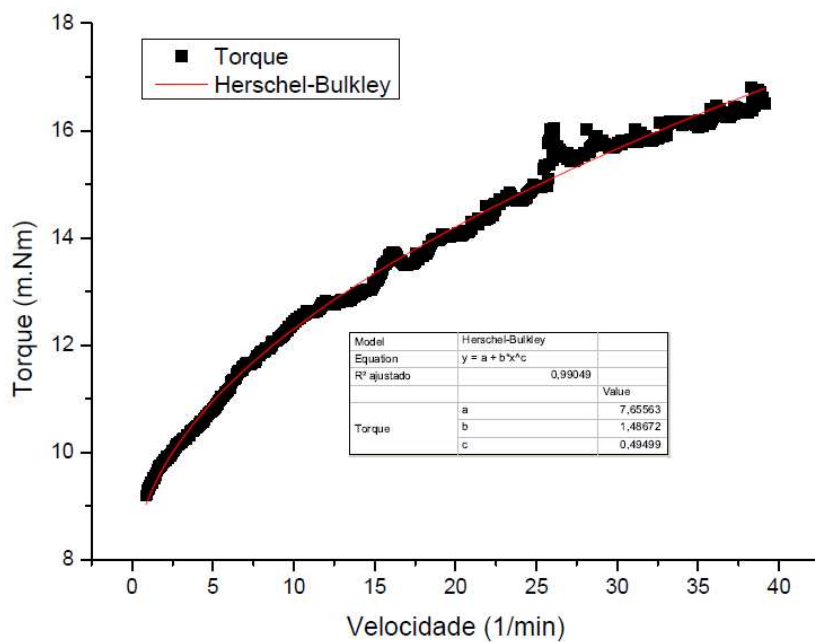
Fonte: O autor.

Figura A.7. Comportamento reológico da pasta com 10% de adição de PR (amostra 1) e parâmetros reológicos obtidos por meio da utilização do modelo matemático de Herschel-Bulkley.



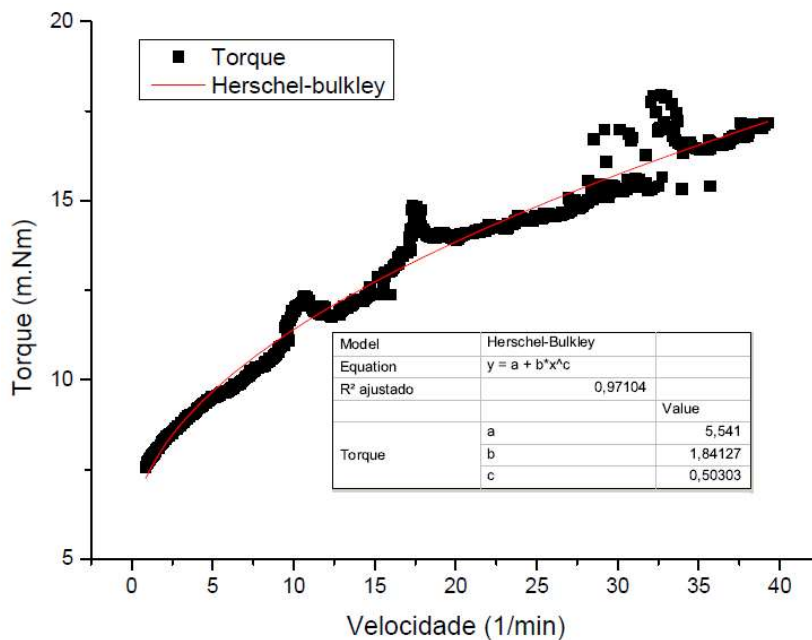
Fonte: O autor.

Figura A.8. Comportamento reológico da pasta com 10% de adição de PR (amostra 2) e parâmetros reológicos obtidos por meio da utilização do modelo matemático de Herschel-Bulkley.



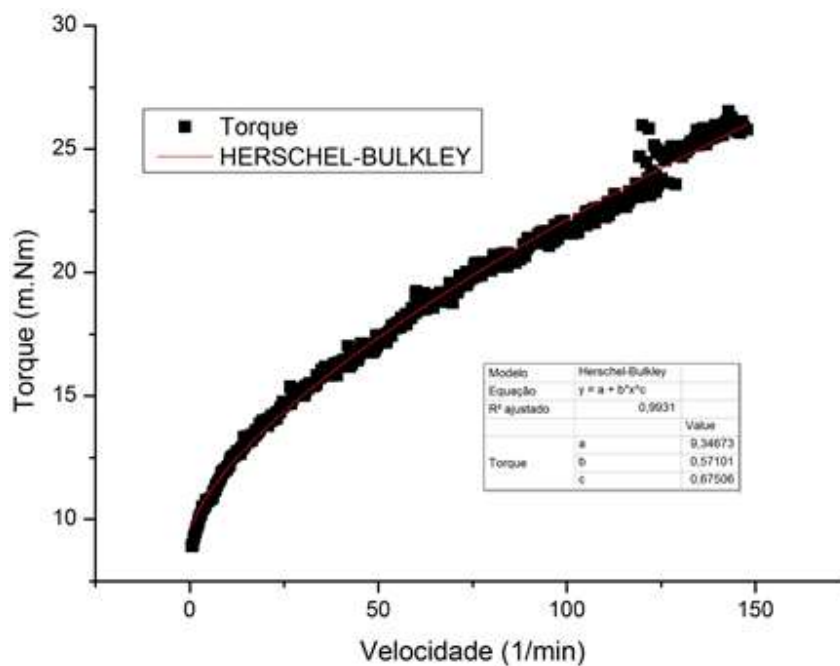
Fonte: O autor.

Figura A.9. Comportamento reológico da pasta com 10% de adição de PR (amostra 3) e parâmetros reológicos obtidos por meio da utilização do modelo matemático de Herschel-Bulkley.



Fonte: O autor.

Figura A.10. Comportamento reológico da pasta com 15% de adição de PR e parâmetros reológicos obtidos por meio da utilização do modelo matemático de Herschel-Bulkley.



Fonte: O autor.