



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CAMPUS TRINDADE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL

Henrique Duarte Sales Carvalho

**Contribuição ao estudo de argamassas autonivelantes produzidas com diferentes
composições de aglomerantes e adição de cinza pesada e lama vermelha**

Florianópolis
2022

Henrique Duarte Sales Carvalho

Contribuição ao estudo de argamassas autonivelantes produzidas com diferentes composições de aglomerantes e adição de cinza pesada e lama vermelha

Tese submetida ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Civil.

Orientador: Prof. Cheriaf Malik, Dr.

Coorientador(a): Prof. Janaide Cavalcante Rocha, Dr.

Florianópolis

2022

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

CARVALHO, Henrique Duarte Sales

Contribuição ao estudo de argamassas autonivelantes produzidas com diferentes composições de aglomerantes e adição de cinza pesada e lama vermelha / Henrique Duarte Sales CARVALHO ; orientador, Malik Cheriaf, coorientador, Janaide Cavalcante Rocha, 2022.

212 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Florianópolis, 2022.

Inclui referências.

1. Engenharia Civil. 2. Argamassas autonivelantes. 3. Sistemas ternários de aglomerantes. 4. Valorização de resíduos de gesso FGD, Cinza pesada e Lama vermelha. 5. Retração por secagem. I. Cheriaf, Malik . II. Rocha, Janaide Cavalcante. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. IV. Título.

Henrique Duarte Sales Carvalho

Contribuição ao estudo de argamassas autonivelantes produzidas com diferentes composições de aglomerantes e adição de cinza pesada e lama vermelha.

O presente trabalho em nível de doutorado foi avaliado e aprovado por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Jorge Luís Akasaki, Dr.
Universidade Estadual Paulista, Brasil

Prof. João de Almeida Melo filho, Dr.
UFAM – Universidade Federal do Amazonas

Prof. Roberto Caldas de Andrade Pinto, Dr.
UFSC - Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Alexandre Lima de Oliveira, Dr.
IFSC - Instituto Federal de Santa Catarina

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de Doutor em Engenharia Civil.

Prof. Philippe Jean Paul Gleize, Dr.
Coordenador do Programa de Pós-Graduação

Prof. Malik Cheriaf, Dr.
Orientador

Florianópolis, 2022.

AGRADECIMENTOS

Dedico toda glória a Deus e a minha família, em especial aos meus pais (Wilson e Rosemary), irmãos (Wilson Jr. e Clarissa), esposa (Matred) e a minha querida filha (Maria Clara), que sempre me incentivaram e apoiaram a superar os obstáculos que surgiram ao longo dessa longa jornada.

Serei eternamente grato ao Prof. Dr. Malik Cheriaf pela orientação, incentivo e horas dedicadas no delineamento das minhas pesquisas de doutorado e mestrado. Da mesma forma, agradeço a Prof.^a Dr.^a. Janaide Rocha pela coorientação, auxílio na aquisição de materiais e pelos treinamentos necessários para realizar o programa experimental deste estudo.

Agradeço aos meus colegas de pós-graduação e amigos que participaram desta fase da minha vida, tornando-a mais descontraída e prazerosa.

Aos Prof. Dr. Philippe Gleize (Nanotec) e Prof. Dr. Carlos Campos (LRDX) pela prontidão para realizar os ensaios de difração de raios-X, ao Prof. Dr. Roberto Pinto por permitir realizar os ensaios de módulos de elasticidade, e ao Prof. Wellington Repette por conceder o moinho de bolas para moagem dos resíduos.

Aos professores da pós-graduação em engenharia civil (PPGEC) da UFSC pelo conhecimento compartilhado mediante as disciplinas cursadas no doutorado e mestrado, assim como, por fomentar o desenvolvimento da pesquisa científica.

Aos técnicos da UFSC: Luiz Henrique, Renato (LMCC) e Leandro (EQA) por disponibilizar utensílios específicos para realização de ensaios e pelos momentos de descontração.

Por fim, ao CNPq e à CAPES pela concessão da bolsa de doutorado e pelo apoio financeiro. O presente estudo foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

RESUMO

As argamassas autonivelantes à base de cimento Portland são mais propensas a apresentar fissuração ou empenamento dos cantos (*curling*), devido à retração por secagem. Com finalidade de mitigar as falhas ocasionadas pela retração por secagem, o presente estudo buscou avaliar o desempenho de sistemas ternários de aglomerantes compostos por cimento Aluminato de Cálcio (CAC), Gesso FGD (FGD) e Cimento Portland (CP). O gesso FGD é um resíduo originado em usinas termelétricas que foi empregado como fonte de sulfato de cálcio por apresentar composição química semelhante ao gesso natural. Para assegurar o bom desempenho das argamassas autonivelantes, no que se refere aos espalhamentos, tempos de pega, resistências mecânicas (flexão e compressão) e variação dimensional (retração linear), foram avaliadas composições de aglomerantes variando o teor de cimento Portland (10% e 20%), a relação CAC/FGD (2,33, 3,00 e 4,00) e o teor de filler calcário (0,2 e 0,3). O aumento de 10% para 20% do teor de cimento Portland promoveu um aumento dos valores de resistência à compressão inicial (1 dia), indicando que as reações de hidratação foram aceleradas, independente da relação CAC/FGD e do teor de filler calcário. Para 20% de cimento Portland, as argamassas com relação CAC/FGD de 4,00, apresentaram os maiores valores de retração por secagem aos 28 dias e os menores valores de resistência à flexão aos 7 dias. Assim, as proporções dos aglomerantes (em massa), foram definidas em 56/24/20 (CAC/FGD/CP). O objetivo deste estudo foi analisar as influências das substituições do filler calcário (FC) pela cinza pesada (CZP) e pela lama vermelha (LV), sobre as propriedades das argamassas autonivelantes à base do sistema CAC/FGD/CP. Para tanto, foram realizados ensaios de espalhamento, tempos de pega, resistências mecânicas (flexão e compressão), módulos de elasticidade, absorção de água (por imersão e capilaridade), variação dimensional por secagem (retração linear e *curling*), mineralogia (análises termogravimétricas e difração de raios-X) e isotermas de dessorção. Os resultados experimentais confirmaram que todas as argamassas produzidas apresentaram propriedades adequadas à sistemas autonivelantes. Além disso, as substituições de filler calcário por cinza pesada e por lama vermelha melhoraram as propriedades específicas das argamassas autonivelantes. Dentre os principais resultados, as substituições totais de 0,2 de filler calcário por cinza pesada e por lama vermelha reduziram a retração linear por secagem na idade inicial de cura (3 dias), enquanto, as substituições totais de 0,3 de filler calcário por cinza pesada e por lama vermelha aumentaram a resistência à compressão inicial (1 dia). Por fim, foram realizadas modelagens matemáticas com base na teoria da poroelasticidade, a fim de simular os valores da retração e as magnitudes das tensões exercidas nos poros durante a secagem. As simulações realizadas com base no conceito da pressão de poro média mostraram subestimar a magnitude dos valores de retração, em relação aos obtidos experimentalmente. Por outro lado, as simulações fundamentadas na teoria da pressão de poro equivalente apresentaram convergências de resultados teóricos e experimentais, exceto para as argamassas com maiores teores de adição. A maior precisão obtida pela modelagem com base na teoria da pressão de poro equivalente, comprovou que a soma das energias das interfaces exerce grande influência sobre a deformação em condições de cura de $50 \pm 5\%$ de umidade relativa, portanto, não deve ser desprezada, como no caso do conceito da pressão de poro média.

Palavras-chave: Argamassa autonivelante. Retração por secagem. Modelagem poroelástica. Valorização de cinza pesada, lama vermelha e gesso FGD.

ABSTRACT

Self-levelling Underlayments based on cement Portland (CP) are more susceptible for cracking or warping of corners (curling), due to drying shrinkage. In order to mitigate the failures caused by drying shrinkage, the present study sought to evaluate the performance of ternary binder systems composed of Calcium Aluminate cement (CAC), FGD Gypsum (FGD) and Portland cement (CP). FGD gypsum is a residue derived from thermoelectric plants, which was used as a source of calcium sulfate, as it has a chemical composition similar to natural gypsum. To ensure the good performance of the self-levelling Underlayments, with regard to mini slump, setting times, mechanical strength (flexion and compression) and dimensional variation (linear shrinkage), binder compositions were evaluated, varying the Portland cement content (10% and 20%), the CAC/FGD ratio (2.33, 3.00 and 4.00) and the limestone filler content (0.2 and 0.3). The increase from 10% to 20% of the Portland cement content, promoted an increase in the values of initial compression strength (1 day), indicating that the hydration reactions were accelerated, regardless of the CAC/FGD ratio and the content of limestone filler. For 20% of Portland cement, the mortars with CAC/FGD ratio of 4.00, presented the highest values of shrinkage on drying at 28 days and the lowest values of resistance to flexion at 7 days. Thus, the proportions of binders (by mass) were defined in 56/24/20 (CAC/FGD/CP). The objective of this study was to analyze the influences of limestone filler (FC) replacements by bottom ash (CZP) and red mud (LV) on the properties of self-levelling mortars based on the CAC/FGD/CP system. Hence, tests were carried out on mini slump, setting times, mechanical strength (flexion and compression), dynamic elastic modulus, water absorption (by immersion and capillary), dimensional variation by drying (linear shrinkage and curling), mineralogy analysis (thermogravimetric and X-ray diffraction) and desorption isotherms. The experimental results confirmed that all the mortars produced had properties suitable for self-levelling systems. In addition, the replacement of limestone filler by bottom ash and red mud enhances certain properties of self-levelling mortars. Among the main results, the total replacements of 0.2 limestone filler by bottom ash and red mud reduced linear drying shrinkage at the initial age of cure (3 days), while the total replacements of 0.3 limestone filler by bottom ash and red mud increased the initial compressive strength (1 day). Finally, mathematical modeling based on the poroelasticity theory was performed, in order to simulate the values of shrinkage and the magnitudes of stresses exerted on the pores during drying. The simulations carried out based on the concept of mean pore pressure showed to underestimate the magnitude of the shrinkage values, in relation to those obtained experimentally. On the other hand, simulations based on the theory of equivalent pore pressure showed convergences of theoretical and experimental results, except for mortars with higher addition contents. The greater precision obtained by modeling based on the theory of equivalent pore pressure, proved that the energies of the interfaces has a great influence on the deformation under curing conditions of $50 \pm 5\%$ relative humidity, therefore, it should not be neglected as in the case of the concept of average pore pressure.

Keywords: Self-levelling Underlayments. Drying shrinkage. Poroelastic Modeling. Recovery of bottom ash, red mud and FGD gypsum.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Evolução do calor de hidratação para cimento Portland.....	23
Figura 2: Desenvolvimento da microestrutura durante a hidratação do cimento Portland.	23
Figura 3: Evolução da temperatura de hidratação do CAC.....	25
Figura 4: processo de hidratação e desidratação do sulfato de cálcio.	27
Figura 5: Difrátogramas do fosfogesso beneficiado sob diferentes temperaturas.....	29
Figura 6: Morfologia do gesso natural (a) e do gesso FGD “ <i>in natura</i> ” (b).	30
Figura 7: Difrátogramas das pastas produzidas com CAC e FGD, aos 28 dias.	31
Figura 8: Esquema das etapas da expansão gerada pelo crescimento dos cristais de etringita.	34
Figura 9: Calor de hidratação de pastas CAC/CSH _x /CP com diferentes teores de gesso FGD.	34
Figura 10: Difrátogramas de pastas à base de sistemas CAC/FGD/CP às 2, 6 e 24 horas de hidratação, (a) 68/17/15 e (b) 72/10/18.	35
Figura 11: Correlação dos resultados de DRX e calor de hidratação em sistema CAC/CSH _{0,5} /CP, com predomínio de CAC (a) e de CP (b).	35
Figura 12: Correlação dos resultados de DRX e calor de hidratação em sistema CAC/CS/CP, com predomínio de CAC (a) e de CP (b).	36
Figura 13: Teor de etringita formado em revestimentos autonivelantes aplicados sobre substratos absorventes e não absorventes.....	37
Figura 14: Teor de etringita formada na camada superficial dos compostos autonivelantes, aplicados sobre substratos absorventes e não absorventes.	37
Figura 15: Difrátogramas de pastas à base dos sistemas CAC/CS/CP e CAC/CSH _{0,5} /CP curadas sob diferentes temperaturas (10 ⁰ C a 40 ⁰ C).....	38
Figura 16: Difrátogramas dos sistemas CAC/CSH _x /CP (25/60/15), com dihidrato (PG REF), anidrita (PA) e β-hemidrato.....	39
Figura 17: Calor de hidratação de pastas à base dos sistemas CAC/CSH _x /CP, com α-hemidrato (A), anidrita (N), dihidrato (T) e referência (C).	40
Figura 18: Difrátogramas das pastas à base dos sistemas CAC/CSH _x /CP, com α-hemidrato (A6), anidrita (N6) e dihidrato (T6), em 1 (a) e 3 (b) dias de cura.	41
Figura 19: Morfologia da etringita em sistemas CAC/CSH _x /CP (10/75/15), constituídos por α-hemidrato (a), anidrita (b) e dihidrato (c).	42
Figura 20: Morfologia da etringita dos sistemas CAC/CSH _x / CP (25/60/15), constituídos por hemidrato (a) e anidrita (b).....	42
Figura 21: Tempos de pega dos sistemas binários CAC/CP.	43
Figura 22: Áreas de aplicação dos sistemas ternários.	44
Figura 23: Adsorção do aditivo SP sob a superfície das partículas de cimento.	45
Figura 24: Imagem MEV e análise de DRX da cinza pesada.	51
Figura 25: Variação dimensional dos concretos com 0% (controle), 25% (F), 50% (G), 75% (H) e 100% (I) de substituição da areia natural por cinza pesada.	53
Figura 26: Retração autógena em argamassas de alto desempenho com CZP e CZV.	55
Figura 27: Resistência à compressão de argamassas com substituições de CP por cinzas, volante (FA) e pesada, moída por 0,5 h (PBAI) e por 3 h (PBAII).	56
Figura 28: Difrátogramas (DRX) e termogramas (TG/DTG), de pastas com cinzas volante e pesada, moída por 0,5 e 3 horas.	57
Figura 29: Produção e reaproveitamento da lama vermelha na China.	58
Figura 30: MEV e DRX da lama vermelha seca a 105 ⁰ C.	59

Figura 31: MEV das partículas de lama vermelha (LV) e de cinza volante (CZV).	60
Figura 32: Retração em argamassas autoandesáveis, com diferentes teores de substituição de cinza volante (CZV) por lama vermelha (LV).	61
Figura 33: Resistência à compressão de argamassas com 5 a 15% de substituição de CAC e CAC/FGD por LV, aos 28 dias.	63
Figura 34: Espalhamentos de argamassas autonivelantes à base do sistema CSA/CSH ₂ /CP, com diferentes relações CSA/CP.	67
Figura 35: Espalhamentos de argamassas autonivelantes à base do sistema CSA/CSH ₂ /CP, com diferentes composições de areais (A e B).	67
Figura 36: Espalhamentos de argamassas autonivelantes à base do sistema CSA/CSH ₂ /CP, com diferentes teores de fosfogesso (CSH ₂).	68
Figura 37: Tempos de pega de pastas à base do sistema CAC/CSH ₂ /CP: (a) diferentes teores de CP e (b) diferentes teores de FGD (CSH ₂).	70
Figura 38: Resistências à compressão das argamassas autonivelantes à base dos sistemas CAC/CSH _x /CP, com predominância de CAC (a) e de CP (b), e diferentes CSH _x .	71
Figura 39: Resistências mecânicas das argamassas autonivelantes à base do sistema CSA/CSH ₂ /CP, com diferentes relações CSA/CP.	72
Figura 40: Resistência à compressão de argamassas à base dos sistemas CAC/CS/CP (a) e CAC/CSH _{0,5} /CP (b).	73
Figura 41: Variação dimensional de argamassas autonivelantes à base dos sistemas CAC/CSH _x /CP, com premonínio de CAC (a) e CP (b).	74
Figura 42: Ilustração da retração química e autógena.	75
Figura 43: Retração por secagem de misturas à base de CP com diferentes teores de filler calcário (LS) e areia (Q).	76
Figura 44: Perdas de massa das misturas com relações a/c de 0,45 e 0,65 e diferentes teores de inclusões de filler calcário (LS) e areia (Q).	77
Figura 45: Retração por secagem em argamassas autonivelantes à base de CSA/CP e de CP.	78
Figura 46: Variação dimensional de argamassas autonivelantes à base dos sistemas CSA/CSH ₂ /CP, com diferentes relações CSA/CSH ₂ .	79
Figura 47: Variação dimensional argamassas autonivelantes à base dos sistemas CAC/CSH _x /CP, com diferentes teores de CSH _x .	79
Figura 48: Ilustração do efeito <i>curling</i> em placas e barras.	80
Figura 49: Variação dimensional por <i>curling</i> : (a) argamassa de referência e (b) argamassas com substituições de CP por NHL.	81
Figura 50: Ilustrações das vistas frontal e superior do aparato usado para mensurar o gradiente de umidade, ao longo da espessura (x) da argamassa.	81
Figura 51: Resultados de <i>curling</i> , módulo de elasticidade, pressão capilar e teor de umidade, ao longo da espessura (x) da argamassa.	82
Figura 52: <i>Curling</i> de argamassas autonivelantes à base do sistema CAC/CSH _x /CP com maiores teores de CSH _x (25/60/15).	83
Figura 53: <i>Curling</i> de argamassas autonivelantes à base do sistema CAC/CSH _x /CP com maiores teores de CP (25/17/58).	83
Figura 54: Esquema da placa usada no ensaio de <i>curling</i> .	84
Figura 55: <i>Curling</i> de pastas sob diferentes tempos de cura úmida.	84
Figura 56: Grau de saturação das camadas das pastas, sob diferentes umidades relativas.	85
Figura 57: Meio poroso saturado representado pela superposição de dois meios contínuos: partícula sólida e partícula fluída.	86
Figura 58: Diferentes formas de interação da água com a microestrutura.	87

Figura 59: Pastas com relação a/c de 0,3 e diferentes umidades relativas.	87
Figura 60: Pastas com relação a/c de 0,4 e diferentes umidades relativas.	88
Figura 61: Pastas com relação a/c de 0,5 e diferentes umidades relativas.	88
Figura 62: Forças de atração da molécula de água.	89
Figura 63: Forças de atração intermoleculares de um líquido.	89
Figura 64: Molhabilidade de um fluido sobre uma superfície sólida.	92
Figura 65: Poro cônico saturado por um líquido e um gás.	93
Figura 66: Meio composto por um sólido (S), um líquido molhante (L) e um substância não molhante (J).	94
Figura 67: Formação de poros capilares em uma pasta de cimento.	95
Figura 68: Zonas de pressão de desligamento e de pressão capilar.	96
Figura 69: Zonas de pressão de desligamento e pressão capilar.	96
Figura 70: Curva de Pressão capilar de uma pasta de cimento Portland.	96
Figura 71: Tipos de isotermas.	97
Figura 72: Efeito dos “gargalos” na adsorção e na dessorção.	98
Figura 73: Volume de poros acumulados (a) e ilustração da estrutura dos poros (b).	101
Figura 74: Aparato para determinação dos coeficientes poromecânicos (b , K_0 e K_S).	105
Figura 75: Pressão interna <i>versus</i> deformação volumétrica (P_i constante).	105
Figura 76: Pressão interna <i>versus</i> deformação volumétrica ($P_i = P_s$).	106
Figura 77: Estado de tensões: a) componentes do tensor tensão, b) vetores do tensor tensão.	107
Figura 78: Determinação das energias das interfaces (U).	110
Figura 79: Fluxograma geral da pesquisa.	113
Figura 80: Fluxograma de simulação da retração por secagem.	114
Figura 81: Ensaio de espalhamento em pastas.	118
Figura 82: Diagrama geral do estudo de dosagem de aditivos.	119
Figura 83: Espalhamento em argamassas.	120
Figura 84: Ensaio de resistência à tração (a) e à compressão (b).	122
Figura 85: Aparato utilizado nos ensaios de absorção por capilaridade.	126
Figura 86: Aparato utilizado nos ensaios de <i>curling</i> . a) vista em 3d e a) vista em corte 2d.	127
Figura 87: Etapas do ensaio de <i>curling</i>	128
Figura 88: Amostras e aparatos utilizado nos ensaios de absorção por capilaridade.	128
Figura 89: Fluxograma da modelagem matemática.	131
Figura 90: Distribuições granulométricas dos aglomerantes e das adições.	134
Figura 91: Composição granulométrica da areia natural.	135
Figura 92: Difractogramas dos aglomerantes.	138
Figura 93: Difractogramas das adições.	139
Figura 94: Espalhamentos de pastas à base dos sistemas CAC/CS/CP com 20%, 30% e 40% de CP, relações CAC/FGD de 1,86, 2,33, 3,00, 4,00 e 5,67 e aditivo SP.	140
Figura 95: Cinéticas de hidratação das pastas, à base dos sistemas CAC, CP e CAC/CS/CP com 20%, 30% e 40% de CP e relação CAC/FGD de 5,67.	141
Figura 96: Identificação dos picos dos sistemas CAC/CS/CP.	142
Figura 97: Evolução de calor de hidratação das pastas com 40% de CP.	143
Figura 98: Evolução de calor de hidratação das pastas com 30% de CP.	144
Figura 99: Evolução de calor de hidratação das pastas com 20% de CP.	144
Figura 100: Tempos de início e fim de pega das pastas com 20%, 30% e 40% de CP.	145
Figura 101: Evolução do calor de hidratação de pastas com 20% de CP, relação CAC/FGD de 2,33, adições de 0,2 e 0,3 de FC, e 0,02 a 0,05% de aditivo RP.	147
Figura 102: Evolução do calor de hidratação de pastas com 20% de CP, relação CAC/FGD de 3,00, adições de 0,2 e 0,3 de FC, e 0,02 a 0,05% de aditivo RP.	148

Figura 103: Evolução do calor de hidratação de pastas com 20% de CP, relação CAC/FGD de 4,00, adições de 0,2 e 0,3 de FC, e 0,02 a 0,05% de aditivo RP.	148
Figura 104: Tempos de início de pega de pastas com 20% CP, relações CAC/FGD de 2,33, 3,00 e 4,00, adições de 0,2 e 0,3 de FC e 0,02 a 0,05% de aditivo RP.....	149
Figura 105: Tempos de fim de pega de pastas com 20% CP, relações CAC/FGD de 2,33, 3,00 e 4,00, adições de 0,2 e 0,3 de FC e 0,02 a 0,05% de aditivo RP.....	150
Figura 106: Tempos de pega das argamassas com 10% e 20% de CP, relações CAC/FGD de 2,33, 3,00 e 4,00, e adições de 0,2 e 0,3 de FC.	151
Figura 107: Resultados de resistência à flexão das argamassas com 10% e 20% de CP, relações CAC/FGD de 2,33, 3,00 e 4,00 e adições de 0,2 e 0,3 de FC.	152
Figura 108: Resultados de resistência à compressão das argamassas com 10% e 20% de CP, relações CAC/FGD de 2,33, 3,00 e 4,00 e adições de 0,2 e 0,3 de FC.	153
Figura 109: Retração linear das argamassas com 10% de CP.....	155
Figura 110: Retração linear das argamassas com 20% de CP.....	155
Figura 111: Comparação dos resultados de retração linear dos sistemas CAC/CS/CP/FC com 10% e 20% de CP, relações CAC/FGD de 2,33, 3,00 e 4,00 e adições de 0,2 e 0,3 de FC... ..	156
Figura 112: Teores de aditivos SP e MVA das argamassas com substituições (parciais e totais) de 0,2 e 0,3 de FC por CZP e por LV.....	158
Figura 113: Tempos de pega das argamassas com substituições de FC por CZP e por LV... ..	159
Figura 114: Resistência à flexão das argamassas com substituições de FC por CZP e LV... ..	160
Figura 115: Resistência à compressão das argamassas com substituições de FC por CZP e LV.	161
Figura 116: Absorção de água e índices de vazios das argamassas com substituições de FC por CZP e LV.....	163
Figura 117: Absorção de água por capilaridade das argamassas com substituições de 0,2 e 0,3 de FC por CZP e por LV.	164
Figura 118: Absorção de água e sorptividade das argamassas autonivelantes.....	165
Figura 119: Retração linear por secagem das argamassas com 0,2 e 0,3 de substituições de FC por CZP e por LV.	166
Figura 120: Retração linear por secagem na idade inicial e final de cura.	167
Figura 121: Perda de massa das argamassas com 0,2 de adição.	168
Figura 122: Perda de massa das argamassas com 0,3 de adição.	168
Figura 123: <i>Curling</i> das argamassas com substituições de 0,2 e 0,3 de FC por CZP e por LV.	169
Figura 124: Comparação dos resultados de <i>curling</i> em 1 e 7 dias.	170
Figura 125: Difrátogramas das pastas com substituições de 0,2 de FC por CZP e por LV. ..	171
Figura 126: Difrátogramas das pastas com substituições de 0,3 de FC por CZP e por LV. ..	172
Figura 127: Áreas de pico das fases (%).	173
Figura 128: Termogramas das pastas com substituições de 0,2 e 0,3 de FC por CZP e por LV.	174
Figura 129: Etapas de perda de massa das pastas com substituições de 0,2 e 0,3 de FC por CZP e LV.....	175
Figura 130: Perda de massa associada às fases etringita e C-S-H.....	176
Figura 131: Isotermas de dessorção das argamassas com 0,2 de adição.....	177
Figura 132: Isotermas de dessorção das argamassas com 0,3 de adição.....	178
Figura 133: Raios de poros em função da umidade relativa.....	178
Figura 134: Volume de poro acumulado em função do raio de poro.	179
Figura 135: Grau de saturação das argamassas com substituições totais de FC por CZP e LV.	181

Figura 136: Pressão capilar das argamassas com substituições totais FC por CZP e LV.	181
Figura 137: Pressão de poro média das argamassas.	182
Figura 138: Pressão de poro equivalente das argamassas.	182
Figura 139: Modelagem numérica da retração linear por secagem, com base nos modelos de Bentz et al. (1998) e Coussy et al. (2004).	183
Figura 140: Pressão capilar (P_C) e umidade relativa (h_r), em função do grau de saturação (S_L), das argamassas com substituições totais de FC por CZP e por LV.....	204

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Aglomerantes utilizados para produção de argamassas autonivelantes.	21
Tabela 2: Teores dos aglomerantes, em massa.	32
Tabela 3: Adições para argamassas autonivelantes.	47
Tabela 4: Adições em argamassas autoadensáveis.	50
Tabela 5: Dimensões dos aparatos utilizados para determinar os espalhamentos das argamassas que demandam grandes espalhamentos.	65
Tabela 6: Espalhamentos de argamassas autoadensáveis e autonivelantes.	65
Tabela 7: Resistências mecânicas para argamassas autonivelantes.	71
Tabela 8: Retração por secagem em concretos à base de CAC e de CP.	77
Tabela 9: Valores de retração por secagem para argamassas autonivelantes.	78
Tabela 10: Valores do coeficiente de Biot e modulos volumétricos (K_0 e K_S).	104
Tabela 11: Teores dos materiais (%), em massa.	117
Tabela 12: Valores de calor específico dos constituintes das pastas.	119
Tabela 13: Dimensões dos aparatos utilizados nos ensaios de espalhamento.	120
Tabela 14: Composições de misturas (Kg/m^3).	121
Tabela 15: Teores dos materiais (%).	121
Tabela 16: Teores dos materiais (%).	124
Tabela 17: Tamanho médio de partículas dos aglomerantes e das adições.	135
Tabela 18: Massas específicas e porosidade dos aglomerantes e adições.	136
Tabela 19: Área superficial (m^2/g) dos aglomerantes e das adições.	136
Tabela 20: Análise química (%) dos aglomerantes e adições.	137
Tabela 21: Dosagem de aditivos SP e MVA, com RP constante em 0,02%.	146
Tabela 22: Espalhamentos e tempos de pega das argamassas com adição de FC.	151
Tabela 23: Espalhamentos e tempos de pega das argamassas autonivelantes com substituições parciais e totais de FC por CZP e por LV.	158
Tabela 24: Velocidades de propagação de ondas de ultrassom e módulos de elasticidade dinâmicos das argamassas com substituições de FC por CZP e por LV.	162
Tabela 25: Massas específicas, absorção de água por imersão e índices de vazios das argamassas com substituições de FC por CZP e por LV.	163
Tabela 26: Ângulo de molhamento e sorptividades das argamassas autonivelantes.	166
Tabela 27: Teores de umidade mássico, parâmetros de ajuste das isotermas e área superficial.	177
Tabela 28: Parâmetros mecânicos da modelagem.	183
Tabela 29: Imagens de argamassas autonivelantes com 10% e 20% de CP.	201
Tabela 30: Imagens de argamassas autonivelantes com substituições parciais e totais de 0,2 de FC por CZP e por LV.	202
Tabela 31: Imagens de argamassas autonivelantes com substituições parciais e totais de 0,3 de FC por CZP e por LV.	203

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Materiais

CZP - Cinza Pesada
CZV - Cinza Volante
LV - Lama Vermelha
FGD - Gesso FGD
CP - Cimento Portland
CAC – Cimento Aluminoso
CSA - Cimento Sulfoaluminoso
CSAB - Cimento Sulfoaluminato de Cálcio Belítico
BYF - Cimento Belita - Ye'elemita - Ferrita
C \bar{S} H_x - Sulfato de Cálcio
FG - Fosfogesso
FGA - Fosfoanidrita
SP - Aditivo Superplastificante
RP - Aditivo retardador de pega
MVA - Aditivo Modificador de Viscosidade

Técnicas

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura
VPU - Velocidade de Pulso de Ultrassom
PIM - Porosimetria por Intrusão de Mercúrio
BET - Isotermas de sorção com nitrogênio (método BET)
EDX - Espectrometria de Raios-X por Energia Dispersiva
XPS - Espectroscopia de Fotoelétrons por Raios-X
DSC - Calorimetria Exploratória Diferencial
ATD - Análise Térmica Diferencial
TG - Análise Termogravimétrica
DRX - Difração de Raios-X
DTP - Distribuição de Tamanho das Partículas

Laboratórios (UFSC)

Valores – Laboratório de Valorização de Resíduos
LMCC – Laboratório de Materiais de Construção Civil
EQA - Central de Análises da Engenharia Química e de Alimentos
LATESC - Laboratório de Extração Supercrítica e Termodinâmica
LIDEN - Laboratório Interdisciplinar para o Desenvolvimento de Nanoestrutura
LDRX - Laboratório Multiusuário de Difração de Raios-X
GPEND - Grupo de Pesquisa em Ensaio Não-Destrutivo
LCP - Laboratório de Controle e Processos de Polimerização
Nanotec - Laboratório de Nanotecnologias

Notação química do cimento

A = Al₂O₃ – Óxido de Alumínio
C = CaO – Óxido de Cálcio
 \bar{C} = CO₂ - Dióxido de carbono
S = SiO₂ – Dióxido de Silício
 \bar{S} = SO₃ – Trióxido de Enxofre
F = Fe₂O₃ – Óxido Férrico
M = MgO – Óxido de Magnésio

$H = H_2O$ – Água
 $O = O_2$ – Oxigênio
 $C\bar{C} = CaCO_3$ – Carbonato de Cálcio
 $CH = Ca(OH)_2$ - Hidróxido de Cálcio
 $C-S-H = (CaO)_x(SiO_2)_y(H_2O)_z$ - Silicato de Cálcio Hidratado
 $C_xAH_z = (CaO)_x.Al_2O_3.(H_2O)_z$ - Aluminato de Cálcio Hidratado
 $C_6A\bar{S}_3H_{32} = 3CaO.Al_2O_3.3CaSO_4.32H_2O$ - Etringita (AF_t)
 $C_4A\bar{S}H_{12} = 3CaO.Al_2O_3.CaSO_4.12H_2O$ - Monossulfato (AF_m)
 $AH_3 = Al_2O_3.3H_2O$ - Hidróxido de Alumínio
 $C_2ASH_8 = 2CaO.Al_2O_3.SiO_2.8H_2O$ - Stratlingita
 $CA = CaO.Al_2O_3$ - Aluminato Monocálcico
 $CA_2 = CaO.2Al_2O_3$ – Dialuminato de Cálcio
 $C_{12}A_7 = 12CaO.7Al_2O_3$ - Mayenita
 $C_2AS = 2CaO.Al_2O_3.SiO_2$ – Gelenita
 $C_4A_3\bar{S} = 3CaO.3Al_2O_3.CaSO_4$ - Ye'elimita
 $C_3S = 3CaO.SiO_2$ - Alita;
 $C_2S = 2CaO.SiO_2$ - Belita
 $C_3A = 3CaO.Al_2O_3$ - Celita
 $C_4AF = 4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$ - Ferrita
 $C\bar{S} = CaSO_4$ - Anidrita
 $C\bar{S}H_2 = CaSO_4.2H_2O$ – Dihidrato
 $C\bar{S}H_{0,5} = CaSO_4.0,5H_2O$ - Hemidrato

Modelagem Matemática

\emptyset - Porosidade
 V_P - Volume de Poro
 V_L - Volume de líquido
 V_G - Vapor de gás
 h_r - Umidade Relativa
 S_G - Grau de saturação do Gás
 S_L - Grau de saturação do Líquido
 γ - Energia Superficial
 E_d - Módulo de Elasticidade Dinâmico
 ν - Coeficiente de Poisson
 θ - Ângulo de Molhamento
 h_0 - Teor de umidade da monocamada molecular
 h_i – Teor de umidade mássico do material
 BET – Modelo de Brunauer – Emmett - Teller
 GAB – Modelo de Guggenheim – Anderson – de Boer
 BJH – Modelo de Barrett - Joyner - Halenda
 A_S - Área superficial
 R_p - Raio do poro crítico
 D_p – Diâmetro de poro crítico
 R_m - Raio de poro do menisco
 δ - Espessura da camada de fluido adsorvido
 A_p – Área de poro
 σ_i – Tensão Normal
 τ_i = Tensão cisalhante
 P_L = Pressão exercida pelo líquido

P_G = Pressão exercida pelo gás
 P_{atm} – Pressão atmosférica
 K_s - Módulo volumétrico não drenado
 K_0 - Módulo volumétrico drenado
U - Energias das Interfaces
 Π - Pressão de desligamento
 P_C - Pressão Capilar
P - Pressão de Poro Média
 π - Pressão de Poro Equivalente
b - Coeficiente de Biot
 ε - Variação dimensional

Outros

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASTM – Sociedade Americana de Testes e Materiais
EN – Normalização Europeia
BSI – Instituição de Normalização Britânica
BIS – Instituição de Normalização Indiana
EFNARC - Federação Europeia de Produtos Químicos de Construção Especializados e Sistemas de Concreto
ECOBA - Associação Europeia de Produtos de Combustão de Carvão
CBMA – Academia de Materiais de Construção da China
UFSC – Universidade Federal de Santa Catarina
EUA - Estados Unidos da América
UE - União Europeia
SC - Santa Catarina
ICSD – Banco de Dados da Estrutura Cristalina de Inorgânicos
COD – Banco de Dados Aberto de Cristalografia
LVDT - Transformador Diferencial Variável Linear
a/c - Relação água / cimento
a/aglo - Relação água / aglomerantes
a/f - Relação água / finos (cimentos e adições)
a/s – Relação água / materiais secos (cimentos, adições e agregados)
 M_{ab} - Massa específica absoluta
 M_{ap} - Massa específica aparente
 R_f - Resistência à tração na flexão
 R_c - Resistência à compressão
 V_u - Velocidade de propagação das ondas de ultrassom
 I_v - Índice de vazios
 A_i - Absorção de água por imersão
 A_c - Absorção por capilaridade
 μ - Viscosidade dinâmica
S - Sorptividade
 E_0 – Espalhamento tronco de cone
 e_0 – Espalhamento mini cilindro
IP – Tempo de início de pega
FP – Tempo de fim de pega

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	JUSTIFICATIVA	18
1.2	OBJETIVOS	20
1.2.1	Objetivo Geral.....	20
1.2.2	Objetivos Específicos	20
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
2.1	AGLOMERANTES.....	21
2.1.1	Cimento Portland.....	21
2.1.2	Cimento Aluminoso	24
2.1.3	Cimento Sulfoaluminoso	26
2.1.4	Sulfatos de Cálcio.....	26
2.1.5	Gesso FGD.....	29
2.1.6	Cimentos Expansivos.....	33
2.1.7	Calor de Hidratação e Mineralogia.....	34
2.1.8	Morfologia da Etringita	41
2.2	ARGAMASSAS AUTONIVELANTES	43
2.3	ADITIVOS QUÍMICOS.....	45
2.4	ADIÇÕES MINERAIS.....	46
2.4.1	Filler Calcário	47
2.4.2	Cinza Pesada	50
2.4.3	Lama Vermelha	57
2.5	AGREGADOS.....	64
2.6	PROPRIEDADES DAS ARGAMASSAS AUTONIVELANTES	64
2.6.1	Espalhamentos	65
2.6.2	Coesão	68

2.6.3	Tempos de pega.....	69
2.6.4	Resistências Mecânicas.....	70
2.6.5	Variação dimensional.....	74
2.7	MODELAGEM MATEMÁTICA DA RETRAÇÃO POR SECAGEM.....	85
2.7.1	Contextualização Básica.....	85
2.7.2	Fixação e transporte de umidade	88
2.7.2.1	<i>Energia de superfície.....</i>	89
2.7.2.2	<i>Energia de interface</i>	90
2.7.2.3	<i>Molhabilidade.....</i>	91
2.7.2.4	<i>Equações de Kelvin e Laplace.....</i>	93
2.7.2.5	<i>Pressão de desligamento</i>	94
2.7.2.6	<i>Tensões nos poros.....</i>	95
2.7.3	Isotermas de sorção	97
2.7.4	Teoria da Poroelasticidade.....	103
2.7.4.1	<i>Poroelasticidade em meios saturados</i>	103
2.7.4.2	<i>Coefficiente de Biot.....</i>	103
2.7.4.3	<i>Variação Dimensional em Meios Porosos Saturados</i>	106
2.7.4.4	<i>Variação Dimensional em Meios Porosos Insaturados</i>	109
3	MATERIAIS E MÉTODOS	112
3.1	MATERIAIS.....	112
3.1.1	Aglomerantes.....	112
3.1.2	Adições	112
3.1.3	Aditivos	112
3.1.4	Agregado.....	112
3.1.5	Água	113
3.2	MÉTODOS	113
3.2.1	Beneficiamento dos resíduos.....	115

3.2.2	Caracterização dos materiais.....	115
3.2.3	Procedimento de mistura	116
3.2.4	Estudo em pastas	117
3.2.4.1	<i>Espalhamento em pastas.....</i>	<i>117</i>
3.2.4.2	<i>Calorimetria semi-adiabática.....</i>	<i>118</i>
3.2.5	Dosagem de aditivo	119
3.2.5.1	<i>Espalhamento em argamassas.....</i>	<i>119</i>
3.2.6	Argamassas autonivelantes de referência.....	120
3.2.6.1	<i>Tempos de pega em argamassas.....</i>	<i>121</i>
3.2.6.2	<i>Moldagem e cura das argamassas</i>	<i>122</i>
3.2.6.3	<i>Resistências mecânicas.....</i>	<i>122</i>
3.2.6.4	<i>Retração Linear por secagem.....</i>	<i>123</i>
3.2.7	Argamassas autonivelantes com adição de resíduos.....	123
3.2.7.1	<i>Módulo de elasticidade.....</i>	<i>124</i>
3.2.7.2	<i>Absorção de água por imersão.....</i>	<i>125</i>
3.2.7.3	<i>Absorção por capilaridade</i>	<i>125</i>
3.2.7.4	<i>Empenamento dos cantos (Curling)</i>	<i>127</i>
3.2.7.5	<i>Isotermas de dessecamento com água.....</i>	<i>128</i>
3.2.7.6	<i>Análises mineralógicas</i>	<i>129</i>
3.2.8	Modelagem numérica da retração por secagem	131
4	RESULTADOS	134
4.1	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	134
4.1.1	Análises granulométricas	134
4.1.1.1	<i>Aglomerantes e adições</i>	<i>134</i>
4.1.1.2	<i>Agregado.....</i>	<i>135</i>
4.1.2	Massas específicas e porosidade	136
4.1.3	Área superficial.....	136

4.1.4	Análises químicas.....	137
4.1.5	Análises Mineralógicas.....	138
4.2	ESTUDO EM PASTA.....	139
4.2.1	Espalhamentos em pastas	139
4.2.2	Cinética de hidratação e tempos de pega.....	140
4.3	DOSAGEM DE ADITIVOS	146
4.3.1	Dosagem de aditivos SP e MVA	146
4.3.2	Dosagem de aditivo RP.....	147
4.4	ARGAMASSAS AUTONIVELANTES DE REFERÊNCIA	150
4.4.1	Espalhamentos e tempos de pega	150
4.4.2	Resistência à tração na flexão.....	152
4.4.3	Resistência à compressão	152
4.4.4	Retração Linear por secagem	154
4.5	ARGAMASSAS AUTONIVELANTES COM ADIÇÕES DE RESÍDUOS.....	157
4.5.1	Espalhamentos e tempos de pega	157
4.5.2	Resistências mecânicas	160
4.5.3	Módulo de elasticidade.....	162
4.5.4	Absorção de água por imersão	163
4.5.5	Absorção por capilaridade.....	164
4.5.6	Varição dimensional por secagem.....	166
4.5.6.1	<i>Retração linear.....</i>	<i>166</i>
4.5.6.2	<i>Empenamento dos cantos (Curling)</i>	<i>169</i>
4.5.7	Análises mineralógicas	171
4.5.7.1	<i>Análises de Difração de Raios-X.....</i>	<i>171</i>
4.5.7.2	<i>Análises Termogravimétrica.....</i>	<i>173</i>
4.5.8	Isotermas de dessorção.....	176
4.5.9	Modelagem numérica	180

5	CONCLUSÃO.....	185
	REFERÊNCIAS.....	188
	APÊNDICE A – Espalhamento das argamassas autonivelantes de referência.....	201
	APÊNDICE B – Espalhamento das argamassas autonivelantes com adições de resíduos.....	202
	APÊNDICE C – Simulações de pressão capilar (Pc) e umidade relativa (hr), em função do grau de saturação (Sl).....	204

1 INTRODUÇÃO

O aprimoramento dos materiais e técnicas é um caminho promissor para almejar diferenciais na indústria da construção civil. As exigências mais requisitadas no atual mercado da construção civil estão relacionadas com alternativas que beneficiem a qualidade do produto final, reduzam o tempo e o custo de execução dos serviços. Nos últimos anos, a demanda por materiais com elevada capacidade de espalhamento tem aumentado significativamente, especialmente em países desenvolvidos, devido aos benefícios de qualidade agregado ao produto e ao aumento da produtividade. Na prática, o concreto autoadensável e a argamassa autonivelante tem mostrado bom desempenho em casos como concretagens com elevada taxa de armadura e revestimentos de substratos irregulares, respectivamente.

As Argamassas Autonivelantes são materiais que apresentam grandes valores de espalhamento, com capacidade de autonivelamento apenas sob seu peso próprio, sem necessidade de compactação (ANJOS et al. 2020). O autonivelamento proporciona uma boa superfície de acabamento (YANG et al. 2016) e reduz defeitos como fissuras e vazios internos (CAMBAZ et al. 2018).

Além do autonivelamento, este sistema apresenta vantagens em comparação ao revestimento convencional, tais como: cura mais rápida, maior resistência mecânica inicial, menor variação dimensional, maior resistência superficial, maior aderência com o substrato (SEIFERT et al. 2012), maior velocidade de execução do serviço, capacidade de ser bombeável (CAMBAZ et al. 2016) e de ser aplicado em revestimentos com pequena espessura (LI et al. 2019).

Desta forma, o sistema autonivelante despertou interesse para produção de contrapisos ou pisos de pavimentos, com diversas aplicações na construção civil, como em edificações novas e antigas, residenciais e comerciais, estacionamentos, escolas, fábricas, hospitais, entre outros (ONISHI e BIER, 2010).

No entanto, a utilização de argamassa autonivelante em larga escala ainda apresenta limitações, uma vez que a aplicação de um sistema de pequena espessura sobre uma grande área, implica em uma elevada área de superfície exposta ao ambiente e em contato com o substrato. A perda de água por evaporação, devido à troca de umidade com o ambiente, a absorção de água causada pelo substrato e o consumo de água resultante das reações de hidratação, podem ocasionar uma secagem muito rápida do material (SEIFERT et al. 2012).

A secagem rápida pode desencadear problemas relacionados à retração, tais como, fissuração e/ou empenamento nos cantos. Além disso, as argamassas autonivelantes demandam maiores relações a/aglo (água/aglomerantes) a fim de obter um grande valor de espalhamento, fato que tende a aumentar a retração por secagem.

No Brasil, a utilização de argamassas autonivelantes à base de cimento Portland ainda é restrita, principalmente, devido ao surgimento de fissuras e destacamentos, relatados após aplicação deste material sobre lajes de construção. Tais ocorrências tem desmotivado o uso das argamassas autonivelantes, por consequência, a maior parte das empresas utilizam o sistema convencional de argamassas de contrapiso, aplicadas com compactação manual, mesmo havendo perda de produtividade (ANJOS et al. 2020).

Outro inconveniente que pode comprometer o desempenho de argamassas autonivelantes à base de cimento Portland, sem mecanismos de restrição dos apoios, é o empenamento dos cantos, também conhecido como efeito “*Curling*” (GEORGIN et al. 2008; LE-BIHAN et al. 2012).

A fissuração do material está diretamente relacionada com a magnitude da retração resultante do processo de secagem. A retração por secagem ocorre devido à perda de umidade

por evaporação, porque a remoção das moléculas de água dos poros causa um desequilíbrio de tensões internas (COUSSY, 2010). O estado de desequilíbrio de tensões nos poros está diretamente relacionado aos fenômenos de tensão superficial, energias das interfaces e pressão de desligamento (HAJIBABAEI et al. 2016; COUSSY, 2010; VLAHINIC et al. 2009).

Quanto ao fenômeno *curling*, os deslocamentos dos cantos são gerados pela variação do grau de saturação ao longo da espessura do revestimento, fato que resulta em um gradiente de umidade interna entre as camadas próximas à superfície e à base da argamassa. Assim, as camadas próximas à superfície secam mais rapidamente e estão sujeitas a maiores variações dimensionais, em contraste com as camadas próximas à base, que secam mais lentamente (JAAFRI et al. 2019).

Diante do exposto, a retração por secagem em argamassas autonivelantes à base de Cimento Portland (CP), tende a ser maior em relação à argamassa de contra piso convencional, praticada sob compactação manual (YANG et al. 2019). Segundo Georjgin et. al (2010), existem aplicações que um sistema à base de cimento Portland não pode satisfazer com eficiência, como por exemplo, produzir argamassas autonivelantes com elevadas resistências iniciais e, ao mesmo tempo, com baixos índices de retração.

Com objetivo de atenuar as variações dimensionais responsáveis pelas falhas das argamassas autonivelantes à base de cimento Portland, uma grande variedade de composições de misturas, com diferentes tipos de aglomerantes, aditivos químicos, adições minerais e agregados tem sido avaliadas (GEORGIN et al. 2008; ONISHI e BIER, 2010; YANG et al. 2016; SCHAEFER, 2013; CARVALHO et al. 2018; XU et al. 2018; ZHANG et al. 2018; ANJOS et al. 2020; SCOLARO e ROCHA, 2021).

As argamassas autonivelantes produzidas com sistemas ternários de aglomerantes (CAC/C \bar{S} H_x/CP), compostos por Cimento Aluminato de Cálcio ou Aluminoso (CAC), Cimento Portland (CP) e uma fonte de Sulfato de Cálcio (C \bar{S} H_x), podem apresentar elevadas resistências mecânicas (compressão e flexão) iniciais (1 dia) e pequena variação dimensional por secagem, desde que os teores e tipos destes aglomerantes sejam devidamente dosados (EMOTO e BIER, 2007; ONISHI e BIER, 2010; SCAEFER et al. 2017; ZHANG et al. 2018).

Diferente dos sistemas à base de cimento Portland, em que os principais produtos de hidratação são o Silicato de Cálcio Hidratado (C-S-H) e o Hidróxido de Cálcio (CH), os sistemas CAC/C \bar{S} H_x/CP com pequenos teores de cimento Portland, apresentam a etringita como principal produto de hidratação (EMOTO e BIER, 2007; ONISHI e BIER, 2010). A razão pela qual os sistemas CAC/C \bar{S} H_x/CP podem promover altas resistências mecânicas iniciais e pequena retração por secagem, está relacionada com a formação massiva de etringita (PLANK e WINTER, 2008).

O sistema binário CAC/C \bar{S} H_x também apresenta a etringita como principal produto de hidratação (MANFROI et al. 2015), mas a morfologia da etringita formada na presença de hidróxido de cálcio (CH) promove maior capacidade de compensar a retração (MEHTA, 1973; DENG e TANG, 1994). Sendo assim, a incorporação do cimento Portland a sistemas com maiores teores de aluminatos e sulfatos de cálcio, tem por finalidade prover uma fonte de hidróxido de cálcio para as reações de hidratação (LE-BIHAN et al. 2012).

A produção de materiais com propriedades potencializadas torna-se ainda mais atraente quando desenvolvida a partir de materiais sustentáveis. O despertar do cenário mundial pela valorização de subprodutos ou resíduos industriais, que possam substituir matérias primas, e ainda beneficiar o desempenho do produto final, tem como finalidades o aprimoramento tecnológico, a redução dos impactos ambientais e a redução do valor agregado ao material.

O gesso FGD (*Flue Gas Desulfurization*) é um resíduo que apresenta potencial para produção de argamassas autonivelantes, por apresentar composição química semelhante ao gesso natural (MOONEN e NOVEM, 1991). A mineralogia do gesso FGD “*in natura*” também

é semelhante à gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), fato que motivou a utilização deste resíduo como fonte de sulfato de cálcio em sistemas ternários CAC/FGD/CP (LOU et al. 2010). Da mesma forma, o gesso FGD calcinado a 150°C , apresentou mineralogia similar ao hemidrato natural ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$), e este resíduo também foi empregado como fonte de sulfato de cálcio em sistemas binários CAC/FGD (MANFROI, 2014).

As argamassas autonivelantes demandam um elevado teor de partículas finas, a fim de proporcionar grandes espalhamentos (CAMBAZ et al. 2016) e uma elevada coesão da mistura. Cabe destacar que as propriedades físicas da adição usada, tais como, porosidade, área superficial, tamanho e forma das partículas, apresentam grande importância sobre os espalhamentos (RIZWAN e BIER, 2012) e a coesão (LIU e POON, 2016) de argamassas autoadensáveis. As adições minerais também influenciam a retração por secagem de materiais à base de cimento Portland, uma vez que estas inclusões podem restringir as deformações da pasta de cimento (EGAN et al. 2017).

A Cinza Pesada (CZP) é um resíduo gerado pelo processo de combustão do carvão em usinas termelétricas, que tem manifestado potencial de reduzir a retração, podendo ainda, aumentar as resistências mecânicas após 28 dias de cura, em sistemas à base de cimento Portland (CP). Por exemplo, em argamassas autonivelantes à base de CP, a substituição volumétrica de 50% do filler calcário por cinza pesada, resultou na redução dos valores de deslocamentos dos cantos (*curling*) (CARVALHO et al. 2018). Em argamassas de alta resistência, a substituição de 30% de CP por CZP moída promoveu uma redução da retração autógena, sem comprometer os valores de resistência à compressão aos 91 dias de cura (KIM, 2015). Em concretos à base de cimento Portland, a substituição total da areia natural por cinza pesada também reduziu os valores de retração por secagem, sem comprometer a resistência à compressão aos 91 dias de cura (RAFIEIZONOOZ et al. 2016).

Dentre os principais motivos que podem ter colaborado com a redução dos valores de retração por secagem em argamassas e concretos com incorporação de cinza pesada, pode-se destacar o fenômeno da cura interna. Este fenômeno consiste na liberação gradativa da água inicialmente absorvida, ao decorrer do processo de secagem, permitindo que a umidade do material se mantenha em um nível mais elevado ou reduza mais lentamente. No caso da cinza pesada, o fenômeno de cura interna é proporcionado pelas propriedades de elevada porosidade e rápida absorção de água das suas partículas (WYRZYKOWSKI et al. 2016).

Quanto ao aumento da resistência à compressão em idades mais avançadas (91 d), a bibliografia propôs que a atividade pozolânica da cinza pesada favorece a formação de C-S-H, a partir da reação com hidróxido de cálcio (RAFIEIZONOOZ et al. 2016; ORUJI et al. 2017).

A lama vermelha (LV) é um resíduo do processo de refinamento da bauxita em indústrias de produção de alumínio, que também apresenta atividade pozolânica, principalmente, quando calcinado à 600°C (MANFROI et al. 2014). Em argamassas, a substituição de até 20% de cimento Portland por lama vermelha mostrou aumentar a resistência a compressão, aos 7 e 28 dias de cura (ANIRUDH et al. 2021). Em concretos, a substituição de 20% do cimento Portland por lama vermelha também aumentou as resistências mecânicas (flexão, compressão e tração) aos 28 dias (VIYASUN et al. 2021). Ainda em concretos, Venkatesh et al. (2020) reportaram que a substituição de 10% de cimento Portland por lama vermelha beneficia as resistências mecânicas (flexão e compressão) aos 28 dias.

Em sistemas à base de cimento Portland, a incorporação de lama vermelha também apresenta potencial de reduzir a retração autógena em argamassas autoadensáveis (LIU e POON et al. 2016) e a retração por secagem em concretos autoadensáveis, devido ao efeito de cura interna, promovido pela elevada área superficial e pela porosidade das partículas de lama vermelha (LIU e POON et al. 2016).

Este estudo teve como principal objetivo produzir argamassas autonivelantes com propriedades potencializadas, a partir de substituições de matérias primas naturais por resíduos industriais. Para tanto, buscou-se empregar resíduos industriais com potencial de substituir a anidrita ($C\bar{S}$) natural e o filler calcário (FC), e ainda, beneficiar as propriedades das argamassas autonivelantes à base de sistemas ternários CAC/ $C\bar{S}$ /CP.

O gesso FGD foi escolhido como fonte de sulfato de cálcio com a finalidade de compor o sistema ternário, enquanto, os resíduos de cinza pesada e lama vermelha foram adotados como substitutos do filler calcário, visto que este filler é extensivamente utilizado como fonte de adição mineral em sistemas CAC/ $C\bar{S}H_x$ /CP.

O fenômeno da retração por secagem é complexo, especialmente quando se trata de um sistema ternário CAC/ $C\bar{S}$ /CP, em que os produtos de hidratação são fortemente influenciados pelos tipos e teores dos seus constituintes (ONISHI e BIER, 2010; SCHAEFER et al. 2017; ZHANG et al. 2018). A interpretação deste fenômeno pode se tornar ainda mais complexa ao incorporar materiais porosos, com capacidade de promover cura interna.

Com objetivo de simular a retração por secagem e elucidar a magnitude das tensões exercidas sobre os poros das argamassas, foram realizadas simulações numéricas com base na teoria da poroelasticidade simplificada, a partir dos modelos formulados por Bentz et al. (1998) e Coussy et al. (2004). Os parâmetros chaves da modelagem da retração por secagem em meios porosos parcialmente saturados, são o grau de saturação (S_L) e o coeficiente de Biot (b). Estes parâmetros estão relacionados com a porosidade, distribuição de raios de poros e com o módulo de elasticidade.

1.1 JUSTIFICATIVA

O fator limitante para uso de argamassas autonivelantes em larga escala está relacionado às falhas por fissuração e empenamento dos cantos, reportadas em sistemas à base de cimento Portland. Em contribuição ao aprimoramento tecnológico na área de materiais de construção civil, esta pesquisa teve como prioridade produzir argamassas autonivelantes com pequenas variações dimensionais e elevadas resistências mecânicas iniciais (flexão e compressão), a fim de assegurar o bom desempenho destes sistemas.

Para isso, optou-se por um sistema ternário de aglomerantes, constituído por cimento aluminoso, anidrita ($C\bar{S}$) e cimento Portland, tendo em vista que este sistema apresenta capacidade de compensar a retração (TAYLOR, 1990), e proporciona elevada resistência à compressão inicial (ONISHI e BIER, 2010). Além disso, a substituição do filler calcário por cinza pesada e lama vermelha, buscou avaliar alternativas sustentáveis que possam potencializar as propriedades das argamassas autonivelantes. Baseando-se nestas premissas, é possível motivar empresas a optarem pelo sistema autonivelante, em substituição ao sistema de contrapiso convencional.

Embora o fator custo não seja o foco deste estudo, cabe salientar que o revestimento autonivelante agrega despesas adicionais, pelo uso de aditivos químicos, maiores teores de aglomerantes e adições minerais, quando comparado ao revestimento convencional. No entanto, a elevada despesa com os encargos trabalhistas por funcionário, praticados atualmente na construção civil, a redução do número de colaboradores por metro quadrado e a redução dos tempos de execução dos serviços, tendem a compensar esses custos adicionais (YANG et al. 2016). Além disso, o custo pode ser reduzido utilizando materiais residuais, como substitutos das matérias primas naturais.

Quanto aos aglomerantes, o cimento Aluminoso (CAC) tem sido utilizado em sistemas CAC/ $C\bar{S}$ /CP, com objetivo de produzir argamassas autonivelantes com pequenos valores de

retração por secagem (ONISHI e BIER, 2010; SCHAEFER, 2013; ZHANG et al. 2018). O sistema CAC/C \bar{S} /CP com predominância de CAC foi escolhido porque a etringita pode atuar como principal produto de hidratação (ONISHI e BIER, 2010), desde que o teor de anidrita seja devidamente dosado. Por sua vez, o cimento CPV-ARI (Alta Resistência Inicial) foi selecionado por contribuir com propriedades importantes para argamassas autonivelantes, como por exemplo, elevadas resistências mecânicas iniciais. Além disso, um tipo de cimento Portland desprovido de adições minerais (ou com baixos teores), permite uma melhor avaliação dos efeitos das adições (FC, CZP e LV) incorporadas aos sistemas CAC/C \bar{S} /CP.

Diante dos critérios de sustentabilidade, a utilização de cimentos compostos por aluminatos, tais como, cimento Aluminato de Cálcio (CAC) e Sulfoaluminato de Cálcio (CSA), é favorável ao meio ambiente, quando comparado ao cimento Portland. A vantagem ocorre em virtude do processo de fabricação do clínquer do cimento Portland, o qual promove maiores emissões de dióxido de carbono (CO₂) e maior consumo de energia, em relação aos cimentos aluminosos e sulfoaluminosos (JUENGER et al. 2011).

O gesso FGD foi calcinado com finalidade de obter a anidrita (C \bar{S}), que apresenta baixa solubilidade (SCHAEFET et al. 2017), fato que favorece o espalhamento de argamassas autonivelantes à base de sistemas CAC/C \bar{S} H_x/CP, em comparação ao dihidrato (C \bar{S} H₂) e ao α -hemidrato (C \bar{S} H_{0,5}) (ZHANG et al. 2018). Além disso, a utilização de anidrita mostrou reduzir a retração linear e o empenamento dos cantos de argamassas autonivelantes à base do sistema CAC/C \bar{S} H_x/CP, em comparação ao dihidrato (SCHAEFER, 2013).

Vale ressaltar que os sistemas etringíticos podem reduzir a lixiviação de metais pesados, uma vez que a etringita é capaz de encapsular parte destes poluentes, em sua estrutura cristalina (LUZ et al. 2006; MANFROI et al. 2015), colaborando assim com a redução de impactos ambientais. No estudo de Manfroi et al. (2015), a etringita formada em sistemas CAC/FGD foi capaz de encapsular os metais pesados provenientes do gesso FGD e da lama vermelha, a qual foi utilizada como substituta parcial de até 15% dos aglomerantes (CAC e FGD). Em sistemas CSA/FG (cimento sulfoaluminoso / fosfogesso) com incorporação de altos teores de lama galvânica (38,5%) e cinza pesada (38,5%), a presença de cromo proveniente do lodo galvânico, foi observada nos cristais de etringita e sobre as superfícies das partículas de cinza pesada, mostrando que ambos foram capazes de fixar este poluente (LUZ et al. 2006).

O filler calcário foi empregado como adição mineral de referência por ser comumente empregado na produção de argamassas autonivelantes à base de sistemas CAC/C \bar{S} H_x/CP (EMOTO e BIER, 2007; ONISHI e BIER, 2010; SEIFERT et al. 2012; ZHANG et al. 2018). Os resíduos de cinza pesada e a lama vermelha foram selecionado como fontes alternativas para substituição do filler calcário, por conta do potencial destes resíduos (CZP e LV) em promover cura interna. Além disso, a elevada geração anual de cinza pesada e lama vermelha, motiva a elaboração de estudos com capacidade de valorização destes resíduos.

Com objetivo de aprimorar as propriedades das argamassas autonivelantes, os resíduos de cinza pesada e lama vermelha foram submetidos a tratamentos. A cinza pesada foi moída a fim de diminuir a sua porosidade (CHERIAF et al. 1999), fato que reduz a taxa de absorção inicial de água (KIM, 2015) e aumenta o espalhamento da mistura (HIM e LEE, 2011). Além disso, a redução do tamanho de partículas da cinza pesada aumenta a reatividade desta pozolana (CHERIAF et al. 1999; ORUJI et al. 2017), portanto, pode beneficiar a resistência à compressão em sistemas constituídos por cimento Portland, principalmente, após 28 dias de cura (CHERIAF et al. 1999; KIM, 2015; ORUJI et al. 2017). Por sua vez, a lama vermelha foi calcinada a 600 °C, também com finalidade de melhorar a sua atividade pozolânica (MANFROI et al. 2014; VENKATESH et al. 2020).

É evidente que a substituição de filler calcário por cinza pesada ou lama vermelha é favorável ao meio ambiente, porque além de poupar matérias primas naturais, reduz o volume destes resíduos que demandam uma disposição final adequada. A disposição de um grande volume destes resíduos, assim como o seu devido armazenamento, envolvem despesas elevadas, ocupam grandes áreas naturais e podem desencadear graves impactos ambientais, especialmente, em referência a lama vermelha (KHAIRUL et al. 2019; WANG et al. 2021).

O ineditismo deste estudo foi analisar a influência da substituição do filler calcário por resíduos de cinza pesada e lama vermelha sobre as propriedades das argamassas autonivelantes, dado que a incorporação destas adições pozolânicas à sistemas CAC/C \bar{S} /CP ainda não foi avaliada. Com finalidade de aprofundar as análises da retração por secagem, a modelagem numérica foi importante para simular a variação dimensional e elucidar a magnitude das tensões internas induzidas pelo processo de secagem.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo Geral

Analisar as influências das substituições de filler calcário por cinza pesada e por lama vermelha sobre as propriedades de argamassas autonivelantes à base do sistema composto por cimento aluminoso, gesso FGD e cimento Portland.

1.2.2 Objetivos Específicos

- Analisar a influência dos teores dos aglomerantes (CAC, FGD e CP) sobre os espalhamentos, tempos de pega, resistências mecânicas (flexão e compressão) e retração linear por secagem de argamassas autonivelantes com adição de filler calcário;
- Analisar a influência da substituição do filler calcário por cinza pesada e por lama vermelha, sobre os espalhamentos, tempos de pega, resistências mecânicas (flexão e compressão), módulo de elasticidade, absorção de água (imersão e capilaridade), variação dimensional por secagem (retração linear e *curling*) e isotermas de dessorção de argamassas autonivelantes;
- Investigar a influência das adições incorporadas (FC, CZP e LV) ao sistema CAC/C \bar{S} /CP, sobre as composições mineralógicas de pastas (análises de difração de raios-X e termogravimétricas);
- Aplicação de modelagem matemática para simular a retração linear por secagem de argamassas autonivelantes, com base em modelos consagrados na bibliografia.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo são apresentados os estudos que avaliaram os materiais empregados no programa experimental do presente estudo, e as propriedades das argamassas autonivelantes. Também são apresentadas as teorias nas quais os modelos utilizados se baseiam para simular a retração por secagem.

2.1 AGLOMERANTES

Os aglomerantes utilizados para produzir argamassas autonivelantes são apresentados na Tabela 1. Sendo que: “CP” cimento Portland, “CAC” cimento Aluminoso, “CSA” cimento Sulfoaluminoso e “CSH_x” Sulfato de cálcio.

Tabela 1: Aglomerantes utilizados para produção de argamassas autonivelantes.

Bibliografia	Aglomerantes	Sulfato de Cálcio
Anjos et al. 2020	CP	-
Yang et al. 2019	CP	-
Li et al. 2019	CSA	-
Xu et al. 2018	CSA/C $\bar{S}H_x$	Anidrita
	CSA	-
Zhang et al. 2018	CAC/C $\bar{S}H_x$ /CP	Anidrita, hemidrato e dihidrato
Carvalho et al. 2018	CP	-
Schaefer et al. 2017	CAC/C $\bar{S}H_x$ /CP	Anidrita, hemidrato e dihidrato
Cambaz et al. 2016	CP	-
Yang et al. 2016	CSA/C $\bar{S}H_x$ /CP	Dihidrato
Seifert et al. 2012	CAC/C $\bar{S}H_x$ /CP	Hemidrato
Onishi e Bier, 2010	CAC/C $\bar{S}H_x$ /CP	Anidrita, hemidrato e dihidrato
Barluenga e Olivares, 2010	CP	-
Plank e Winter, 2008	CAC/C $\bar{S}H_x$ /CP	Anidrita
Georgin et al. 2008	CSA/CP	-
	CP	-
Emoto e Bier, 2007	CAC/C $\bar{S}H_x$ /CP	Anidrita e hemidrato
Pêra e Ambroise, 2004	CSA/C $\bar{S}H_x$ /CP	Dihidrato

Fonte: Autor.

2.1.1 Cimento Portland

O cimento Portland (CP) foi desenvolvido a mais de 200 anos atrás, e desde então este aglomerante é o mais utilizado para produção de argamassa e concreto (JUENGER et al. 2011). No entanto, a fabricação de CP é responsável por um elevado consumo de energia e de recursos naturais, além de promover altos níveis de emissões de gás carbônico (CO₂). Por estes motivos, a indústria da construção civil busca cimentos ou adições alternativas que proporcionem propriedades confiáveis, e que possam reduzir os impactos ambientais (DAMTOFT et al. 2008).

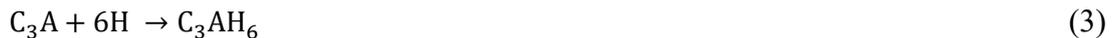
As principais matérias primas utilizadas na fabricação do CP são o Calcário e a Argila, cujas composições químicas apresentam predomínio dos óxidos de Cálcio, Sílica, Alumínio e Ferro. As primeiras etapas básicas do processo de fabricação do Cimento Portland (CP) são:

extração, transporte, britagem, homogeneização, dosagem e moagem das matérias primas. O produto resultante é seco, calcinado ($1450\text{ }^{\circ}\text{C}$) e resfriado a fim de obter o clínquer, cujas fases mais importantes são: Silicato Tricálcico ou Alita (C_3S), Silicato de Dicálcico ou Belita (C_2S), Aluminato Tricálcico ou Celita (C_3A) e Ferro Aluminato Tetracálcico ou Ferrita (C_4AF). Após, uma fonte de sulfato de cálcio (gesso) é adicionada ao clínquer com o objetivo de regular o tempo de início de endurecimento do cimento (início de pega). Ainda podem ser incorporadas outras adições (filler calcário ou cinza volante) que definem os tipos de cimento. Por fim, a mistura de clínquer e adições é moída e armazenada em silos para as etapas de carregamento e expedição (CIMENTO ITAMBÉ, 2021).

As reações que fazem com que o cimento Portland se torne um agente aglomerante ocorrem na pasta (água e cimento), quando os silicatos e aluminatos se hidratam formando uma pasta firme e resistente (pasta de cimento endurecida). O Silicato de Cálcio Hidratado (C-S-H) e o Hidróxido de Cálcio Hidratado ou Portlandita (CH) são os principais produtos formados da hidratação do C_3S e do C_2S , conforme Equações 1 e 2. Notação dos óxidos: C = CaO; S = SiO_2 ; A = Al_2O_3 ; F = Fe_2O_3 ; M = MgO; $\bar{\text{S}}$ = SO_3 ; $\bar{\text{C}}$ = CO_2 ; H = H_2O ; O = O_2 .

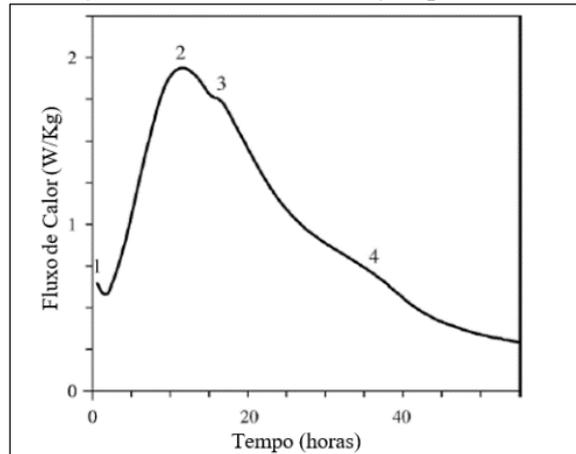


A reação do Aluminato Tricálcico (C_3A) com água resulta na formação de Aluminato de Cálcio Hidratado (CAH), conforme Equação 3 (NEVILLE, 2016). Caso haja disponibilidade de sulfato de cálcio ($\text{C}\bar{\text{S}}\text{H}_x$), a reação do C_3A com $\text{C}\bar{\text{S}}\text{H}_x$ e água resultam na formação de Sulfoaluminato de Cálcio Hidratado ou etringita (CASH - AFt), conforme Equação 4. Na ausência de sulfato de cálcio, pode ocorrer a conversão da etringita em Monosulfoaluminato de Cálcio Hidratado ou Monossulfato (CASH - Afm), conforme Equação 5. A hidratação do ferro aluminato tetracálcio (C_4AF) gera como principais produtos o CAH e CFH, conforme Equação 6 (ODLER, 1998).



O progresso de hidratação do cimento Portland pode ser resumido em quatro principais etapas (Figura 1): o período de indução, o período de aceleração, o período de desaceleração e o período final de reação lenta (TAYLOR, 1990).

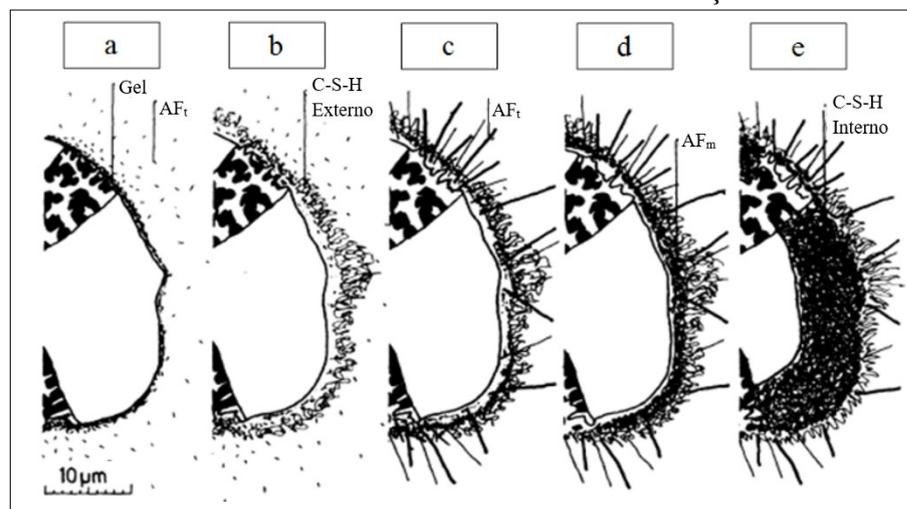
Figura 1: Evolução do calor de hidratação para cimento Portland.



Fonte: Adaptado de Taylor (1990).

O primeiro pico (1) da Figura 1 é originado após o contato das partículas de cimento com a água, quando a fase celita (C_3A) reage rapidamente com o sulfato de cálcio ($C\bar{S}H_x$) e água, resultando na formação de um gel amorfo de C-S-H e na precipitação de pequenos cristais de etringita (AF_t) na solução (Figura 2a). O gel formado sobre a superfície das partículas age como uma “barreira” porque dificulta a hidratação da parte interna da partícula de cimento. Assim, esta etapa foi denominada de período de indução ou dormência, no qual a mistura permanece no estado plástico. Quando a dissolução das fases minerais dos silicatos (C_3S e C_2S) se aproxima do final, a concentração de íons na solução torna-se crítica, dando início às reações envolvidas na formação e precipitação do C-S-H externo (Figura 2b) e de hidróxido de cálcio (CH), que caracterizam o fim do período de dormência. As reações de formação de C-S-H e CH são evidenciadas pelo aumento expressivo do calor liberado e pelo início de endurecimento da mistura, termo conhecido tecnicamente como início de pega. Com o avanço da hidratação, ocorre o crescimento dos cristais de etringita e o início de formação do C-S-H interno (Figura 2c). O pico máximo de liberação de calor (2) da Figura 1, corresponde ao ápice das reações de hidratação dos principais produtos de hidratação (C-S-H e CH). Nesta etapa (2), ocorre o final do endurecimento da mistura, fenômeno conhecido como fim de pega (TAYLOR, 1990; MEHTA e MONTEIRO, 2014).

Figura 2: Desenvolvimento da microestrutura durante a hidratação do cimento Portland.



Fonte: Adaptado de Taylor, 1990.

Muitos cimentos Portland apresentam um terceiro pico (Figura 1), à aproximadamente 16 horas, o qual está associado com a formação de etringita secundária ou tardia. A taxa gradualmente decrescente de evolução do calor após 24 horas corresponde às reações lentas e contínuas da hidratação, que novamente formam, principalmente, C-S-H e CH. Um quarto pico (Figura 1) mais discreto, está associado à hidratação da fase ferrita (C_4AF) ou conversão de etringita em fase monossulfato (Figura 2d). Essa conversão ocorre após consumo do sulfato de cálcio ($C\bar{S}H_x$), quando a etringita se torna instável e reage com o aluminato de cálcio (C_3A) formando monossulfato (AF_m). Por fim, ocorre a hidratação tardia e continua da partícula anidra resultando na formação do C-S-H interno, como ilustrado na Figura 2e (TAYLOR, 1990).

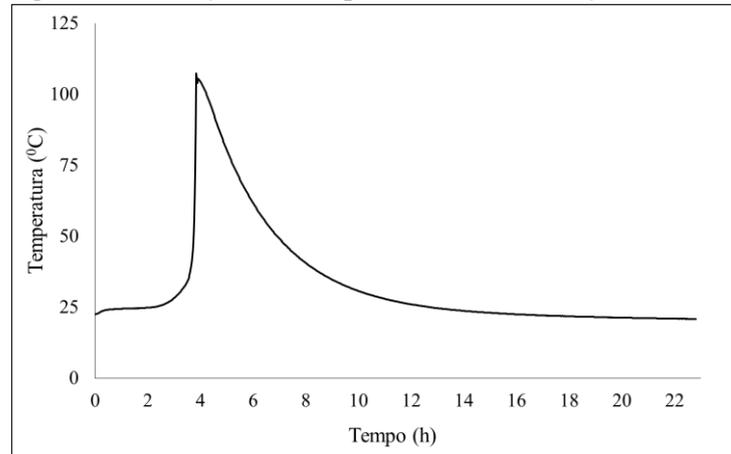
2.1.2 Cimento Aluminoso

O cimento Aluminoso ou Aluminato de Cálcio (CAC) é empregado em materiais de construção civil que demandam propriedades específicas, como em concretos refratários, que apresentam capacidade de resistir a elevadas temperaturas. O cimento aluminoso também é amplamente utilizado em combinação com outros cimentos e adições, como o cimento Portland e o sulfato de cálcio. As composições ternárias envolvendo CAC, $C\bar{S}H_x$ e CP são usadas com finalidade de obter pequenos tempos de pega, cura rápida e expansão controlada ou compensação de retração (SCRIVENER e CAPMAS, 1998).

O Cimento Aluminoso é um aglomerante hidráulico obtido pela moagem de um clínquer aluminoso, o qual é constituído em maior porcentagem por aluminatos de cálcio (ABNT NBR 13847, 2012).

O cimento Aluminoso pode ser produzido por meio dos processos de fusão ou calcinação de uma mistura de Alumina ou Bauxita (Al_2O_3) e Calcário ($CaCO_3$). O método de fusão da mistura de Alumina e Calcário em forno aberto ou reverberatório sob elevada temperatura ($1500^\circ C$) é o mais comumente empregado, uma vez que proporciona boa produtividade. Após fusão, o clínquer é resfriado e moído. As quantidades das matérias primas são inicialmente dosadas, a fim de obter um cimento com predominância das fases desejadas. A principal fase do cimento Aluminoso é o Aluminato monocálcico (CA), mas outros aluminatos de cálcio hidratáveis normalmente estão presentes, tais como: CA_2 , C_3A e $C_{12}A_7$. O cimento Aluminoso também pode conter outras fases de pequena atividade hidráulica, como por exemplo, as fases ferrita (C_4AF) e gelenita (C_2AS) (SCRIVENER e CAPMAS, 1998). O gráfico da evolução da temperatura de hidratação do CAC em função do tempo, é apresentado na Figura 3.

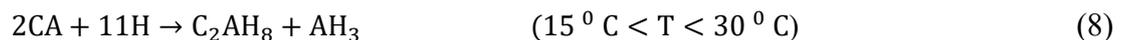
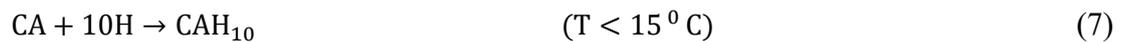
Figura 3: Evolução da temperatura de hidratação do CAC.



Fonte: Autor.

Diferente do processo de hidratação do cimento Portland em que os hidratos formados permanecem semelhantes em temperaturas de até 100°C, os produtos de hidratação do cimento aluminoso são significativamente influenciados pela temperatura. Os hidratos mais estáveis formados são: C₃AH₆ (Hidrogranada) e AH₃ (gibbsite). No entanto, a nucleação destes hidratos estáveis é precedida pela formação de hidratos metaestáveis, CAH₁₀, C₂AH₈ e fases amorfas. A cristalização do gel AH₃ também é influenciada pela temperatura e ocorre lentamente em temperatura ambiente. Em temperatura ambiente, os hidratos metaestáveis podem persistir por muitos anos, mas a tendência termodinâmica é que ocorra a conversão em hidratos estáveis (C₃AH₆) (SCRIVENER e CAPMAS, 1998).

Os principais produtos formados a partir da hidratação do CA são os Aluminatos de Cálcio Hidratados (CAH) e a Gibbsite ou Hidróxido de Alumínio (AH₃), conforme Equações 7, 8 e 9 (CHOTARD et al. 2003; JUENGER et al. 2011).



Segundo SCRIVENER e CAPMAS (1998), para temperaturas abaixo de 10 °C ocorre, predominantemente, a formação de CAH₁₀ e esta fase pode ser formada até temperaturas de 27°C. Para temperaturas entre 10 e 27 °C, as principais fases formadas são CAH₁₀ e C₂AH₈. Para temperaturas superiores a 50 °C, a fase C₃AH₆ é predominante e ocorre rapidamente, após a conversão da fase C₂AH₈.

A conversão das fases cristalinas metaestáveis (CAH₁₀ e C₂AH₈) no produto mais estável (C₃AH₆) ocorre de acordo com as Equações 10 e 11 (TAYLOR, 1990; SCRIVENER e CAPMAS, 1998).



Quando os hidratos metaestáveis (CAH₁₀ e C₂AH₈) são convertidos no hidrato mais estável (C₃AH₆), ocorre a formação do gel AH₃ e a liberação de água. A liberação de água

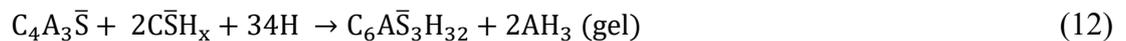
aumenta a porosidade e, conseqüentemente, reduz a resistência mecânica do material (JUENGER et al. 2011). Para obter altas resistências mecânicas e boa durabilidade em concretos à base de CAC, certas condições devem ser consideradas, incluindo a baixa relação a/c (< 0,4), o alto teor de cimento (> 400 kg/m³) e a ausência de contaminantes alcalinos. A negligência destas recomendações pode resultar em falhas (TAYLOR, 1990).

2.1.3 Cimento Sulfoaluminoso

O Cimento sulfoaluminoso ou Sulfoaluminato de Cálcio (CSA) foi desenvolvido nos anos 70 pela CBMA (*China Building Material Academy*). O cimento sulfoaluminoso é composto, principalmente, pelas fases ye'elimita ou Sulfoaluminato de Cálcio (C₄A₃S̄), belita (C₂S) e sulfato de cálcio (C₂S̄H_x), podendo ainda conter, em menores teores, as seguintes fases: C₄AF, C₁₂A₇, C₃A e C₆AF₂. Este cimento (CSA) despertou interesse para produção de argamassas autonivelantes por apresentar propriedade expansiva, capaz de compensar a retração (PÉRA e AMBROISE, 2004).

A metodologia de dosagem inicial das matérias primas (bauxita, calcário e sulfato de cálcio), calcinação à elevada temperatura (1350⁰C) e moagem do clínquer, é comumente empregada para obter as fases puras do CSA (LUZ et al. 2006). Os teores de sulfato de cálcio (gesso ou anidrita) do clínquer do CSA variam de 15% a 25%, a fim de regular o tempo de pega, as resistências mecânicas e a estabilidade dimensional (COPPOLA et al. 2018).

As reações de hidratação do cimento sulfoaluminoso diferem em relação ao cimento aluminoso, pois apresentam como principais produtos a Etringita (C₆A₃S̄₃H₃₂) e o gel de hidróxido de alumínio (AH₃), conforme Equação 12. Após o consumo do sulfato de cálcio (C₂S̄H_x), ocorre a formação de monossulfato e de gel AH₃, de acordo com a Equação 13 (XU et al. 2018).



2.1.4 Sulfatos de Cálcio

Os sulfatos de cálcio (C₂S̄H_x) podem ser utilizados sob as seguintes composições químicas:

- C₂S̄H₂ = CaSO₄.2H₂O - dihidrato (gipsita);
- C₂S̄H_{0,5} = CaSO₄.0,5H₂O - hemidrato (basanita);
- C₂S̄ = CaSO₄ - anidrita.

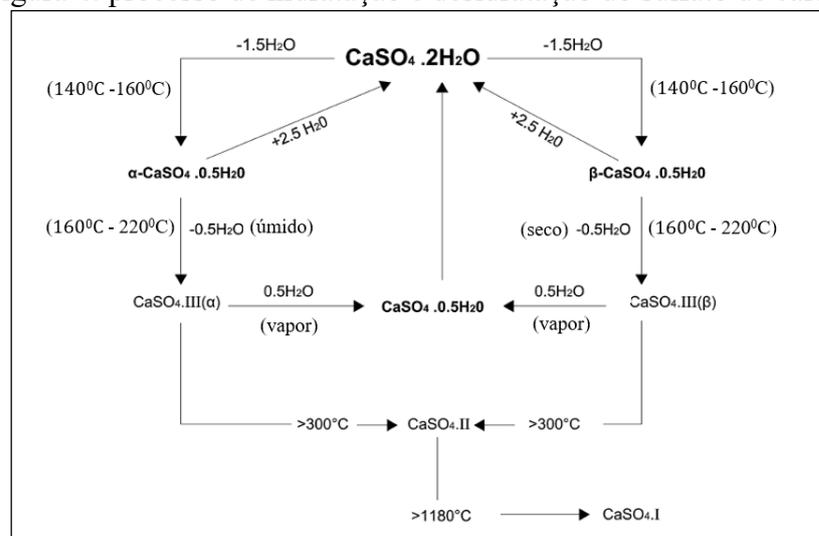
O termo gipsita é usado para denominar o material no estado natural, enquanto o termo gesso se refere ao produto industrial, mineralogicamente intitulado de basanita. Para produzir o gesso, a gipsita é calcinada (140⁰C a 160⁰C) com objetivo de remover 75% de água da sua estrutura cristalina, e assim apresentar composição química de hemidrato, conforme Equação 14 (LYRA et al. 2001).



A calcinação da gipsita pode ser realizada por meio de duas metodologias: via seca ou via úmida. O sulfato de cálcio β -hemidrato é obtido por calcinação da gipsita a seco, sob baixa pressão. Caso a calcinação proceda em autoclave, sob pressão de vapor de água, o sulfato de cálcio obtido é o α -hemidrato (LYRA et al. 2001). O α -hemidrato apresenta cristais prismáticos com forma e tamanho regulares, enquanto, o β -hemidrato apresenta cristais rugosos, com forma e tamanho irregulares. As diferenças das estruturas cristalinas dos hemidratos influenciam no espalhamento de uma pasta de consistência normal. O β -hemidrato aumenta a demanda por água, devido à sua maior área superficial, em relação ao α -hemidrato (SINGH e MIDDENDORF, 2007).

Os processos industriais de desidratação e reidratação dos sulfatos de cálcio, são apresentados na Figura 4.

Figura 4: processo de hidratação e desidratação do sulfato de cálcio.



Fonte: Adaptado de Singh e Middendorf (2007).

Para temperaturas dentro do intervalo de 110°C a 220°C, ocorre a formação da anidrita III ou anidrita solúvel ($\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), que é uma fase instável e pode ser convertida em hemidrato na presença de umidade (SINGH e MIDDENDORF, 2007). Em temperatura acima de 300°C, a anidrita III é convertida em anidrita II (CaSO_4), a qual apresenta baixa velocidade de hidratação. Quando produzida a 350°C, a fonte de sulfato de cálcio é denominada de anidrita II e reage lentamente com a água, podendo levar até sete dias para se hidratar completamente. Quando calcinada entre 1100° e 1200°C é denominada anidrita I ou anidrita calcinada à morte, e apresenta endurecimento lento. Esta fase (anidrita I) não é considerada pura, porque não contém óxido de cálcio, uma vez que a dissociação térmica do CaSO_4 ocorre em temperaturas superiores a 800°C (SCHAEFER, 2013).

Schaefer et al. (2017) avaliaram as velocidades de dissolução dos sulfatos de cálcio ($\text{C}\bar{\text{S}}\text{H}_2$, $\text{C}\bar{\text{S}}\text{H}_{0,5}$ e $\text{C}\bar{\text{S}}$) em meio aquoso. Para tanto, diferentes massas de sulfato de cálcio foram dissolvidas, em 1 litro de água destilada, sob as seguintes relações água/sólidos: 0,5; 0,25; 0,17; 0,125 e 0,1, em gramas. O ensaio de solubilidade consistiu em quantificar o teor de Ca^{+2} (g/L) da solução, ao decorrer do tempo, uma vez que a dissolução do sulfato de cálcio em água resulta em um solução saturada de íons Ca^{+2} e SO_4^{-2} . A quantificação do Ca^{+2} foi realizada através de análises de Espectrometria de Raios-X por Energia Dispersiva (EDX), após agitação e filtração das alíquotas (amostras de 4 ml) das soluções saturadas. A dissolução mais lenta dos íons Ca^{2+} foi obtida no fosfesso calcinado a 650°C por 4 horas (anidrita), visto que a sua concentração

aumentou gradativamente, ao decorrer do tempo, igualando-se à dissolução dos demais sulfatos de cálcio (dihidrato e hemidrato) aos 18 dias.

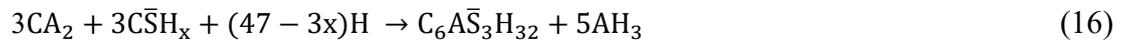
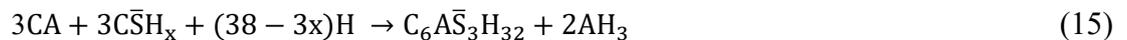
O sulfato de cálcio não é um aglomerante hidráulico, mas quando adicionado aos cimentos CP e CAC influenciam significativamente as reações de hidratação, uma vez que promovem a formação de etringita.

No caso do cimento Portland, o sulfato de cálcio é adicionado ao seu clínquer a fim de prolongar o tempo de trabalhabilidade da mistura (Equação 4), visto que na ausência de $C\bar{S}H_x$ a fase C_3A reage rapidamente com água (Equação 3), resultando em um rápido endurecimento e perda de trabalhabilidade, denominado de “*Flash-set*” (ODLER, 1998).

O teor de sulfato de cálcio adicionado ao cimento Portland influencia nas propriedades do concreto, podendo aumentar a resistência à compressão e reduzir a retração por secagem. No entanto, o teor “ideal” depende de diversos fatores, tais como, composições químicas do clínquer e da fonte de sulfato de cálcio, adições minerais, aditivos químicos, relação água/aglomerante e condições de cura (ANDRADE NETO et al. 2021).

No Brasil, os teores de sulfato de cálcio admissíveis no cimento Portland são de até 4,5%, em massa (ABNT NBR 16697, 2018), enquanto nos Estados Unidos da América (EUA), os teores são de até 3,5%, em massa (ASTM C150, 2021).

No caso do cimento aluminoso (CAC), a adição de sulfato de cálcio ($C\bar{S}H_x$) pode ser ainda mais vantajosa, uma vez que permite obter produtos de hidratação termodinamicamente mais estáveis. Para o sistema binário CAC/ $C\bar{S}H_x$, os principais produtos de hidratação são etringita e gibsita, conforme Equações 15, 16 e 17 (GEORGIN e PRUD'HOMME, 2015).



É importante notar que após o consumo da fonte de sulfatos de cálcio ($C\bar{S}H_x$), as reações de hidratação do CAC ocorrem de acordo com as Equações 7 a 11. Além disso, na ausência de $C\bar{S}H_x$, pode ocorrer a conversão de etringita em monossulfato (Equação 26). Por outro lado, os sistemas binários (CAC/ $C\bar{S}H_2$) com altos teores de dihidrato são propensos a apresentar altos valores de expansão, que podem resultar na destruição do material (BIZZOZERO et al. 2014).

A adição de sulfato de cálcio ao cimento sulfoaluminoso também pode agregar benefícios ao produto final. As argamassas autonivelantes produzidas à base do sistema binário CSA/ $C\bar{S}$ com relação CSA/ $C\bar{S}$ de 2,33, apresentaram maiores resistências mecânicas iniciais (1 dia) e menor retração por secagem em idades avançadas (28 dias), em comparação às argamassas autonivelantes preparadas apenas com CSA (XU et al. 2018).

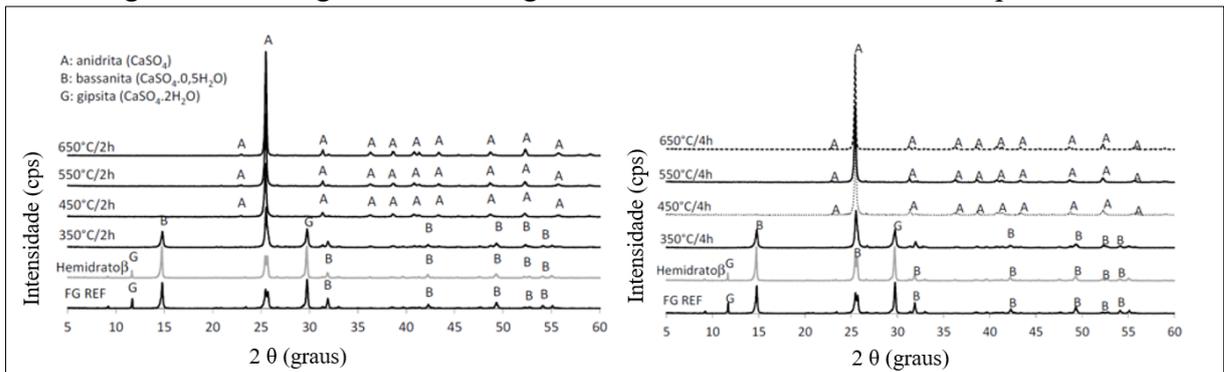
Como fonte alternativa de sulfato de cálcio, o fosfogesso é um resíduo da indústria de fertilizantes que têm demonstrado bom desempenho em substituir o gesso natural para produção de argamassas autonivelantes (YANG et al. 2016; SCHAEFER et al. 2017).

As argamassas autonivelantes preparadas à base do sistema ternário CSA/FG/CP, em que o fosfogesso (FG) atua como fonte de sulfato de cálcio, o teor de etringita formada aumentou com o acréscimo do teor de FG, até a relação 40/33/27 (CSA/ $C\bar{S}H_2$ /CP), na qual o FG foi completamente consumido. Para maiores teores de FG, o teor de etringita formada não variou significativamente (YANG et al. 2016).

Schaefer (2013) realizou processos de tratamentos do Fosfogesso (FG), com objetivo de obter fontes alternativas de sulfato de cálcio para produção de argamassas autonivelantes. O

fosfogesso foi seco (105°C) e calcinado (350 a 650°C), a fim de obter sulfatos de cálcio com respectivas composições mineralógicas de dihidrato (FG REF) e anidrita (FGA). Além disso, o fosfogesso de referencia (FG REF) foi beneficiado por uma indústria catarinense, com o propósito de obter um sulfato de cálcio com composição mineralógica semelhante ao β -hemidrato natural. As análises de difração de raios-X (DRX) após beneficiamento do FG, sob diferentes tempos de calcinação (2 e 4 horas) são apresentadas na Figura 5.

Figura 5: Difratogramas do fosfogesso beneficiado sob diferentes temperaturas.



Fonte: Adaptado de Schafer (2013).

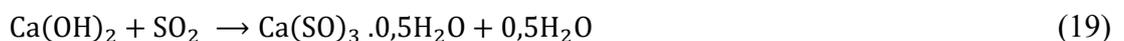
A maior intensidade dos picos referentes à fase anidrita foi observada ao calcinar o fosfogesso sob temperatura de 650°C. O aumento do tempo de calcinação de 2 para 4 horas, também promoveu um incremento na intensidade dos picos associados à fase anidrita (SCHAEFER, 2013).

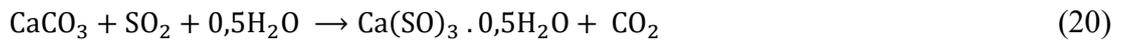
Embora o gesso FGD também apresente potencial para produção de argamassas autonivelantes (MOONEN e NOVEM, 1991), a revisão bibliográfica referente ao uso deste resíduo em sistemas autonivelantes ainda é escassa.

No Brasil, as principais fontes de gipsita estão localizadas nas regiões Norte e Nordeste (LYRA et al. 2001). Portanto, as fontes de sulfato de cálcio que possam substituir o gesso natural nas regiões Sul e Sudeste apresentam interesse na área da construção civil nacional. Na verdade, a busca por resíduos que possam substituir o gesso natural apresenta interesse mundial, porque é uma alternativa a favor da sustentabilidade.

2.1.5 Gesso FGD

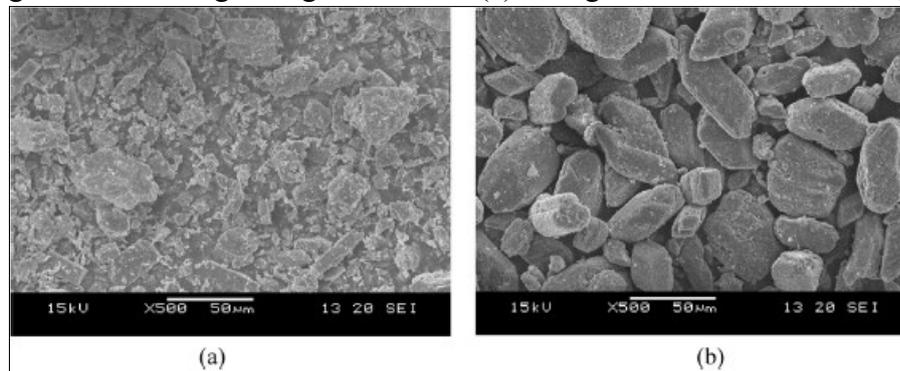
O gesso FGD (FGD) é um resíduo gerado pelo processo de dessulfurização dos gases de combustão, em usinas de energia termelétricas à base de carvão. Este resíduo foi denominado de gesso FGD (*Flue Gas Desulfurization Gypsum*), pois apresenta composição química semelhante ao gesso natural. O processo de dessulfurização por meio de depuradores úmidos com solução alcalina é a metodologia mais utilizada, visto que apresenta bom desempenho e baixo custo operacional (CÓRDOBA, 2015). Esta metodologia emprega calcário (CaCO_3) e cal (CaO), que reagem com os gases de combustão (SO_2) e formam sulfato de cálcio (CaSO_4), conforme Equações 18 a 21 (LEI et al. 2017).





Lei et al. (2017) compararam as características físicas e químicas do gesso FGD e do gipsita natural. Os principais elementos presentes nas composições químicas da gipsita e do gesso FGD (estado bruto) foram semelhantes. No entanto, o gesso FGD apresentou maiores teores de óxidos de cálcio (CaO) e de dióxidos de enxofre (SO₂), indicando maior teor de sulfato de cálcio (C $\bar{\text{S}}\text{H}_2$), em comparação à gipsita. O gesso FGD apresentou maior diâmetro médio de partícula (32,67 μm), com forma lamelar e superfície lisa, enquanto a gipsita apresentou menor diâmetro médio de partícula (26,55 μm), com formato irregular e superfície rugosa, conforme Figura 6.

Figura 6: Morfologia do gesso natural (a) e do gesso FGD “*in natura*” (b).

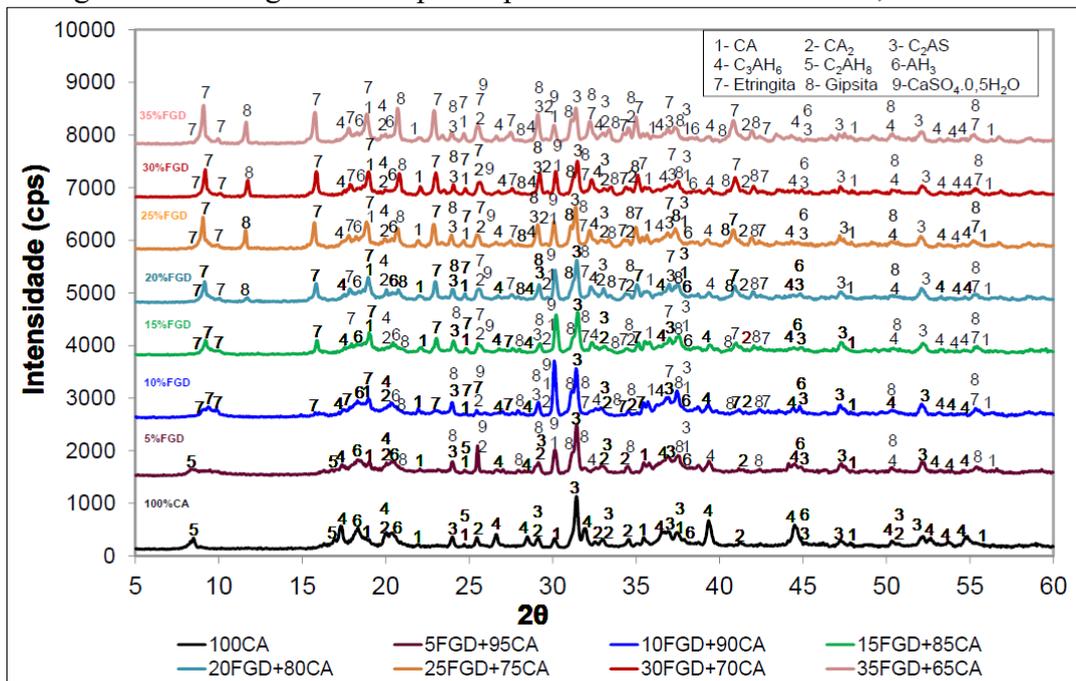


Fonte: LIU et al. (2017).

Manfroi et al. (2015) avaliaram a influência da substituição parcial do cimento aluminato de cálcio (CAC) por gesso FGD (FGD) calcinado a 150°C (hemidrato), sobre a mineralogia de pastas. As análises mineralógicas foram realizadas por meio de ensaios de Difração de Raios-X (DRX) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). Estas análises (DRX e DSC) foram realizadas aos 28 dias, sobre pastas com substituições mássicas de 5 a 35% de CAC por FGD, para uma relação a/aglo (CAC e FGD) constante em 0,4.

As análises de Difração de Raios-X (Figura 7) praticadas por Manfroi et al. (2015), mostraram que a pasta de referência (100% CAC) foi constituída pelas fases aluminato monocálcico, CA (1); dialuminato de cálcio, CA₂ (2); gelenita, C₂AS (3); C₃AH₆ (4); C₂AH₈ (5); e gipsita, AH₃ (6). Além das fases detectadas na pasta de referência, a pasta com 5% de gesso FGD também apresentou as fases gipsita (8) e hemidrato (9). A fase gipsita (C $\bar{\text{S}}\text{H}_2$) foi formada a partir da hidratação do sulfato de cálcio hemidrato (C $\bar{\text{S}}\text{H}_{0,5}$). Neste caso, a fase etringita não foi detectada, devido à pequena quantidade de sulfato de cálcio (5%) (MANFROI et al. 2015).

Figura 7: Difratogramas das pastas produzidas com CAC e FGD, aos 28 dias.



Fonte: Adaptado de Manfroi et al. (2015).

Os difratogramas das pastas com substituição de 10% a 35% de CAC por FGD detectaram a fase etringita, mas a fase C_2AH_8 não foi identificada (Figura 7). É importante notar que a incorporação de um maior teor FGD (hemidrato), promoveu uma maior intensidade de pico associada à fase etringita, indicando que um maior teor desta fase foi formada. Esta evidência foi elucidada por meio de análises semi-quantitativas, com base na metodologia de intensidade integrada, a partir da área de pico mais intenso de cada fase. A ausência da fase C_2AH_8 foi relacionada à redução da quantidade de aluminados de cálcio na mistura, assim como, à maior disponibilidade de sulfato de cálcio (hemidrato), que ao reagir com os aluminatos e a água formaram etringita (MANFROI et al. 2015).

Assim como observados nas análises de DRX, as análises de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) mostraram que a pasta de referência (100% CAC) é constituída pelas fases C_2AH_8 , C_3AH_6 e AH_3 . Também em concordância com as análises de DRX, as análises de DSC das pastas com 5% de FGD apresentaram o pico referente a fase C_2AH_8 , enquanto as pastas com 10 a 35% de FGD detectaram o pico associado à fase etringita. Portanto, a fase etringita foi formada em sistemas binários CAC/ $C\bar{S}H_{0,5}$ com porcentagem de FGD superior a 10%. Além disso, em ambas análises realizadas (DRX e DSC), na medida que a porcentagem de FGD aumentou (10% a 35%), uma maior intensidade de pico associado à etringita foi observada, confirmando que um maior conteúdo desta fase foi formada.

Zhang et al. (2018) avaliaram a influência da substituição do cimento Portland (CP) por cimento Aluminoso (CAC) e/ou gesso FGD, sobre as propriedades de tempos de pega, resistências mecânicas e variação dimensional de argamassas. As análises de difração de raios-X (DRX) confirmaram que o gesso FGD apresenta mineralogia semelhante a gipsita ($C\bar{S}H_2$). As argamassas foram produzidas com relação a/aglo de 0,5 e traço 1:3 (aglomerante: areia). Os teores dos aglomerantes utilizados nos sistemas CAC/ $C\bar{S}H_2$ /CP, CAC/CP e $C\bar{S}H_2$ /CP, são sintetizados na Tabela 2. A argamassa de referência foi produzida com 100% de CP.

Tabela 2: Teores dos aglomerantes, em massa.

CP (%)	CAC (%)	FGD (%)
90	0 a 10	0 a 10
80	12 a 18	2 a 8
70	8 a 30	0 a 22

Fonte: Adaptado, Zhang et al. (2018).

As substituições de 10% a 30% de CP por CAC e/ou $C\bar{S}H_2$, reduziram os tempos de pega das argamassas, indicando que as reações de hidratação foram aceleradas, principalmente para maiores teores de substituição (30%). Os menores tempos de início (18 min) e fim (36 min) de pega foram observados nas argamassas com 30% de substituição de CP por CAC (CAC/CP). Por outro lado, os maiores tempos de início (160 min) e fim (215 min) de pega foram apresentados nas argamassas de referência (100% CP). Para um teor de CP constante (10%, 20% e 30%), os tempos de pega foram maiores na medida que o teor de $C\bar{S}H_2$ aumentou, ou seja, nas argamassas com menores relações CAC/ $C\bar{S}H_2$ (ZHANG et al. 2018).

Para 90% de CP, apenas os sistemas CAC/ $C\bar{S}H_2$ /CP com até 6% de FGD apresentaram maiores valores de resistências à compressão, em relação à referência, em todas as idades testadas (1, 3, 7, 28 e 60 dias). Para 80% de CP, os sistemas CAC/ $C\bar{S}H_2$ /CP formulados com até 4,5% de FGD apresentaram maiores valores de resistências à compressão, em relação à argamassa de referência, em todas as idades testadas (1, 3, 7, 28 e 60 dias). Para 70% CP, os sistemas CAC/ $C\bar{S}H_2$ /CP com 6% e 8% de $C\bar{S}H_2$ apresentaram valores de resistências à compressão próximos aos obtidos na argamassa de referência, mas as argamassas com teores de FGD superiores a 12% apresentaram fissuração significativa após 7 dias de cura, que resultaram na destruição das amostras (ZHANG et al. 2018).

Com base em análises de difração de raios-X, o motivo da fissuração das amostras com 70% de CP foi atribuído ao aumento significativo do teor de etringita formada até os 7 dias de cura. Para os sistemas CAC/ $C\bar{S}H_2$ /CP com 90% e 80% de CP, os teores de etringita progrediram mais lentamente até os 7 dias de cura (ZHANG et al. 2018).

Nos ensaios de variação dimensional praticados no estudo de Zhang et al. (2018), as amostras (25 x 25 x 280 mm) foram curadas imersas em água, com temperatura controlada em $20 \pm 2^{\circ}C$, a fim de observar os fenômenos de fissuração, fragmentação e empenamento. Sob essa condição de cura, todas as amostras do sistema CAC/ $C\bar{S}H_2$ /CP rico em CP (70% a 90%) apresentaram expansão, enquanto as argamassas de referência (100 % CP) retraíram (ZHANG et al. 2018).

Para 90% de CP, todas argamassas produzidas com os sistemas CAC/ $C\bar{S}H_2$ /CP apresentaram menor variação dimensional, em relação à referência, sendo que a argamassa preparada com 1% de FGD (9/1/90) apresentou as menores variações dimensionais. Para 80% de CP, apenas as argamassas com até 6% de FGD, apresentaram menores variações dimensionais, em relação à referência. Neste caso (80% CP), a argamassa com 4% de FGD (16/4/80) apresentou as menores variações dimensionais. Para 70% de CP, apenas as argamassas constituídas por até 8% de FGD apresentaram menores variações dimensionais, em relação à referência, e as argamassas com 4% de FGD (26/4/70) apresentaram as menores variações dimensionais (ZHANG et al. 2018).

Portanto, os sistemas CAC/ $C\bar{S}H_2$ /CP com predomínio de CP (80% e 90%) e relações CAC/ $C\bar{S}H_2$ superiores a 4, podem proporcionar maiores resistências à compressão e menores variações dimensionais, em relação à argamassa de referência. Este resultado foi atribuído ao preenchimento dos poros, devido a cristalização da etringita. Entretanto, quando o espaço poroso não é suficiente para comportar o crescimento dos cristais de etringita, pode ocorrer fissuração por expansão, ou até mesmo a destruição do material (ZHANG et al. 2018).

2.1.6 Cimentos Expansivos

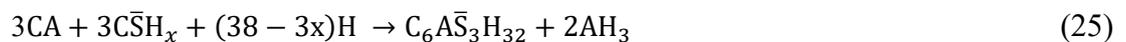
Os cimentos expansivos são utilizados em aplicações que demandam compensação da retração (ASTM C845, 2018), com objetivo de evitar o surgimento de fissuras. Os cimentos expansivos são classificados em função da fonte de alumina (Al_2O_3) utilizada e podem ser definidos como:

Tipo K: cimento com capacidade expansiva, composto por Sulfoaluminato de Cálcio ($C_4A_3\bar{S}$), Cimento Portland (CP) e uma fonte de sulfato de cálcio (TAYLOR, 1990), em que as reações de hidratação ocorrem de acordo com as Equações 12, 13, 22 e 23 (YANG et al. 2016):



A etringita formada na presença de CH (Equação 22), apresenta propriedade expansiva (MEHTA, 1973), e pode ser explorada para compensar a retração, enquanto, a etringita formada na ausência de CH (Equação 12) não apresenta propriedade expansiva, mas pode favorecer as resistências mecânicas (DENG e TANG, 1994; LE-BIHAN et al. 2012).

Tipo M: cimento com capacidade expansiva, constituído por Cimento Aluminato de Cálcio (CAC), Cimento Portland (CP) e um fonte de sulfato de cálcio (TAYLOR, 1990). As principais reações de hidratação do sistema CAC/ $\bar{C}\bar{S}H_x$ /CP com predomínio de CAC, ocorrem de acordo com as Equações 4, 24 (EMOTO e BIER, 2007) e 25 (BIZZOZERO e SCRIVENER, 2015). O hidróxido de cálcio (CH) é formado após hidratação do C_3S , mas também pode ser proveniente da dissolução de cal livre, geralmente presente no clínquer do CP (LOU et al. 2010). Após o consumo da fonte de $\bar{C}\bar{S}H_x$, pode ocorrer a conversão de etringita em monossulfato, como apresentado nas Equações 26 (BIZZOZERO e SCRIVENER, 2015) e 5. Para o sistema CAC/ $\bar{C}\bar{S}H_x$ /CP com predomínio de CP, as principais reações de hidratação ocorrem de acordo com as Equações 1, 7 e 27 (EMOTO e BIER, 2007):

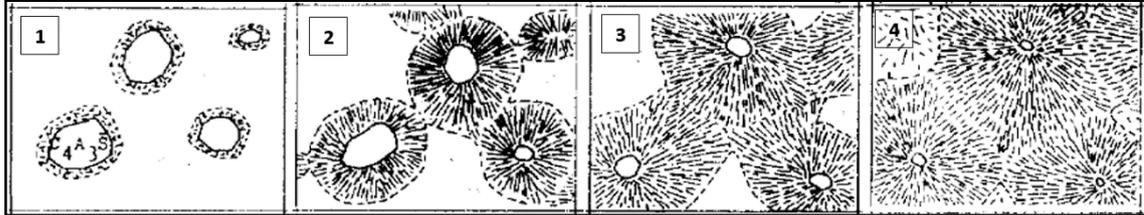


Tipo S: cimento com capacidade expansiva, constituído por CP com elevado teor de alita (C_3A) e Sulfato de Cálcio (TAYLOR, 1990), cujas principais reações de hidratação ocorrem de acordo com a Equação 4.

O cimento expansivo do tipo K, composto em maior porcentagem por ye'elimita ($C_4A_3\bar{S}$), apresenta propriedade expansiva e, por este motivo, a sua principal aplicação tem sido focada em compensar a retração (TAYLOR, 1990). A expansão ocorre devido ao crescimento dos cristais de etringita, que entraram em contato com os cristais de etringita das partículas

vizinhas (Figura 8, etapas 2 e 3), gerando uma pressão de afastamento das partículas anidras de $C_4A_3\bar{S}$ (OGAWA e ROY, 1982; TAYLOR, 1990).

Figura 8: Esquema das etapas da expansão gerada pelo crescimento dos cristais de etringita.



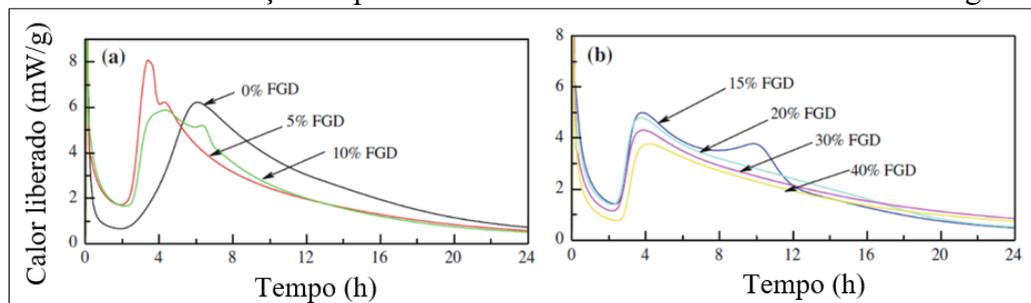
Fonte: Ogawa e Roy (1982).

Cabe ressaltar que o aumento do volume promovido pela cristalização da etringita nem sempre promove melhorias à microestrutura, uma vez que o crescimento dos cristais em poros pequenos, com espaço de confinamento limitado, pode originar fissuras. A fissuração ocorre quando a magnitude da tensão de tração, gerada pelo processo de cristalização, excede a resistência à tração do material (MEHTA, 1973; WOLF et al. 2021). Para o sistema CSA/C \bar{S} /CP, composto por CSA com teor de ye'elemita superior a 55%, o teor de anidrita deve ser inferior a 30%, em massa, uma vez que a formação lenta e contínua de etringita pode resultar na fissuração do material (WOLF et al. 2021).

2.1.7 Calor de Hidratação e Mineralogia

Lou et al. (2010) realizaram um estudo de calorimetria em pastas à base de sistemas CAC/FGD, CAC/CP e CAC/FGD/CP, com objetivo de avaliar a influência dos teores dos aglomerantes. A análise de difração de raios-X (DRX) apontou que a mineralogia do gesso FGD sem tratamentos, é semelhante ao dihidrato ($C\bar{S}H_2$) natural. O cimento Portland foi composto por 25% de clínquer e 75% de filler calcário. A inclusão do cimento Portland ao sistema binário CAC/FGD acelerou a hidratação das pastas, devido às reações com os produtos da hidratação do CP (Equação 24) e ao efeito de nucleação das partículas de filler calcário (FC). Os resultados de calorimetria dos sistemas com relação CAC/CP fixada em 4 (80/20) e teor de FGD variando de 0 a 40% são apresentados na Figura 9.

Figura 9: Calor de hidratação de pastas CAC/C $\bar{S}H_x$ /CP com diferentes teores de gesso FGD.



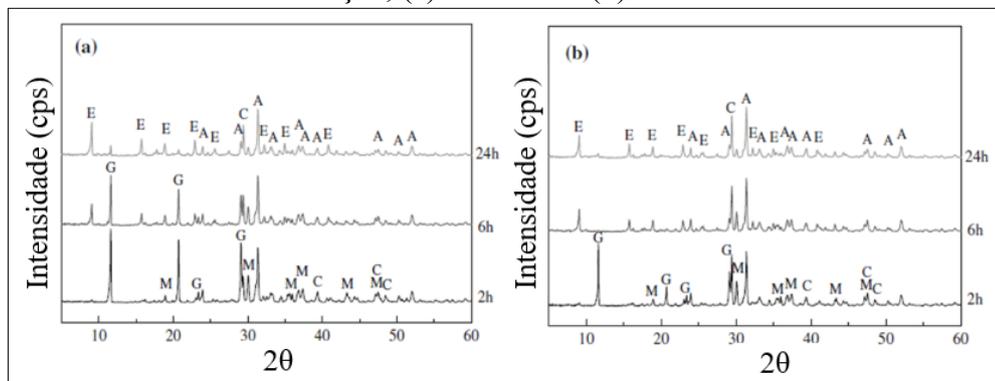
Fonte: Adaptado de LOU et al. (2010).

As pastas CAC/FGD/CP com relação CAC/CP de 4 e teores de gesso FGD (dihidrato) variando de 5 a 15% apresentaram três picos exotérmicos nas curvas de calorimetria, enquanto as pastas com teores de FGD entre 20% e 40% apresentaram apenas dois picos. O segundo pico exotérmico das curvas de calorimetria foi atribuído à reação de formação de etringita, enquanto

o terceiro pico das curvas foi associado à hidratação do CAC, após consumo do sulfato de cálcio. Portanto, para as pastas com mais de 20% de gesso FGD o principal produto de hidratação formado foi a etringita (LOU et al.2010).

A análise de difração de raios-X (DRX) da pasta à base do sistema $CAC/C\bar{S}H_2/CP$ com 10% de FGD (72/10/18), não detectou a presença de dihidrato após 6 horas de hidratação (Figura 10b), indicando que esta fase foi completamente consumida pelas reações de hidratação. Por outro lado, a fase dihidrato foi detectada nas pastas à base do sistema $CAC/C\bar{S}H_2/CP$ com 17% de FGD (68/17/15). Além disso, o aumento do teor de FGD de 10% para 17% apresentou um acréscimo da intensidade de pico referente a fase etringita (Figura 10), sugerindo que um maior conteúdo desta fase foi formada. Sendo que: “G” gesso, “E” etringita, “A” gelenita, “C” calcita e “M” monossulfato (LOU et al.2010).

Figura 10: Difratomogramas de pastas à base de sistemas $CAC/FGD/CP$ às 2, 6 e 24 horas de hidratação, (a) 68/17/15 e (b) 72/10/18.

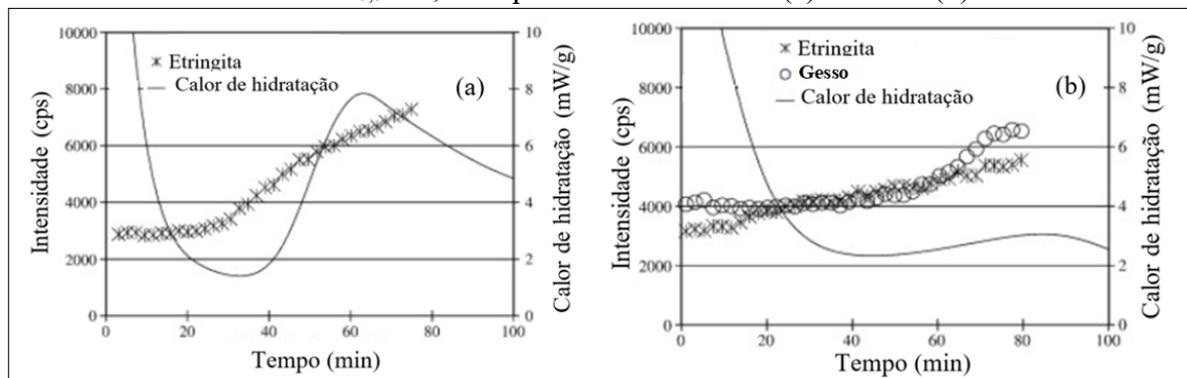


Fonte: Adaptado, LOU et al. (2010).

Lou et al. (2010) também verificou por análises de DRX, que a pasta à base do sistema binário sem gesso FGD (CAC/CP), não apresentou a fase etringita e o CAH_{10} foi o principal hidrato cristalino verificado até 1 dia de hidratação.

Onishi e Bier (2010) correlacionaram os resultados dos ensaios de calor de hidratação com as análises de difração de raios-X (DRX) dos sistemas $CAC/C\bar{S}H_{0,5}/CP$ com predomínio de CAC (64/23/13) e de CP (32/18/50), em relação às massas dos aglomerantes (Figura 11).

Figura 11: Correlação dos resultados de DRX e calor de hidratação em sistema $CAC/C\bar{S}H_{0,5}/CP$, com predomínio de CAC (a) e de CP (b).

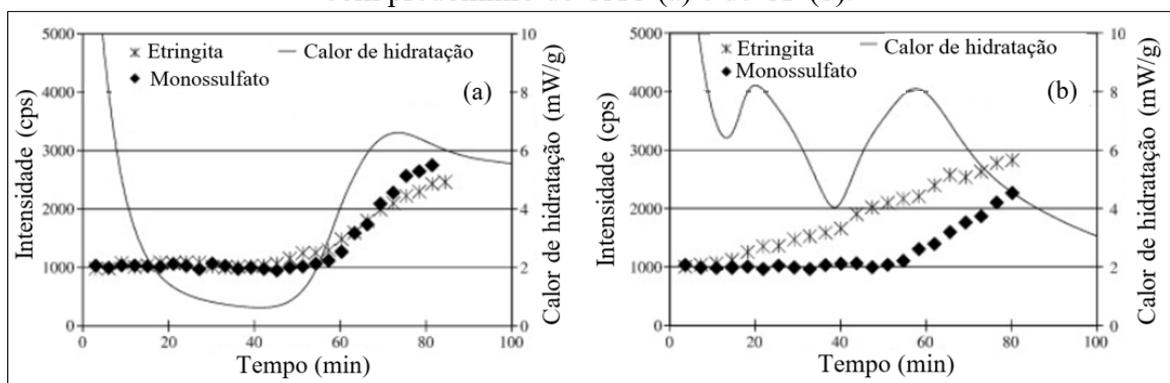


Fonte: Adaptado de Onishi e Bier (2010).

Os sistemas CAC/C \bar{S} H_{0,5}/CP com maiores teores de CAC (64/23/13) apresentaram maior intensidade de pico referente a fase etringita (Figura 11a), em relação aos sistemas com predominância de CP (Figura 11b). Além disso, os sistemas com maiores teores de CAC apresentaram uma variação da evolução de calor expressiva após 40 min, sugerindo que as reações de hidratação foram aceleradas, em relação aos sistemas com predominância de CP (ONISHI e BIER, 2010).

Onishi e Bier (2010) também correlacionaram os resultados de calor de hidratação com as análises de difração de raios-X (DRX) dos sistemas CAC/C \bar{S} /CP com predomínio de CAC e de CP (Figura 12).

Figura 12: Correlação dos resultados de DRX e calor de hidratação em sistema CAC/C \bar{S} /CP, com predomínio de CAC (a) e de CP (b).

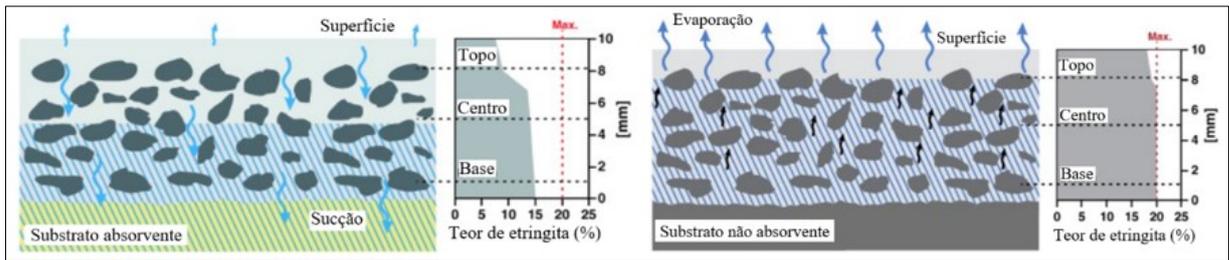


Fonte: Adaptado de Onishi e Bier (2010).

Os sistemas CAC/C \bar{S} /CP com predominância de CAC e de CP, apresentaram intensidades dos picos de etringita e monossulfato com valores próximos aos 80 min de hidratação, indicando que os teores dos produtos de hidratação não foram significativamente alterados. No entanto, a cinética de evolução de calor foi significativamente influenciada pelos teores de CAC e de CP. O primeiro pico de calor observado à 20 min de hidratação do sistema com predominância de CP implicou em um pequeno espaço de tempo de trabalhabilidade (ONISHI e BIER, 2010).

Seifert et al. (2012) avaliaram a influência da disponibilidade de água do sistema CAC/C \bar{S} H_{0,5}/CP, sobre o teor da etringita formada em compostos autonivelantes. Para isso, foram realizados ensaios de difração de raios-X sobre compostos autonivelantes moldados em dois tipos de substrato, sendo um absorvente (cerâmico) e o outro não absorvente (PVC). O teor de etringita foi determinado pelo método de refinamento de Rietveld. Os respectivos teores de CAC, C \bar{S} H_{0,5} (β -hemidrato) e CP foram de: 50%, 20% e 30%, em relação à massa dos aglomerantes. As adições utilizadas foram dois tipos de filler calcário e finos de areia. A relação a/f (água / aglomerantes e adições) foi de 0,22. Os esquemas que representam a variação do teor de etringita formada ao longo das espessuras dos sistemas autonivelantes aplicados sobre substratos absorventes e não absorventes, são apresentados na Figura 13.

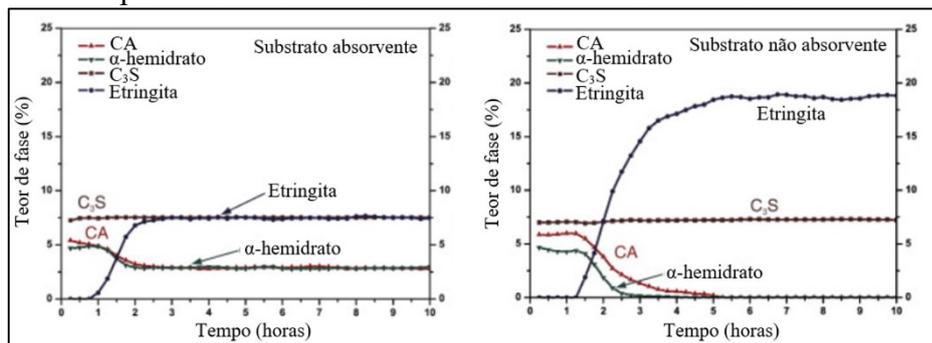
Figura 13: Teor de etringita formado em revestimentos autonivelantes aplicados sobre substratos absorventes e não absorventes.



Fonte: Adaptado de Seifert et al. (2012).

O teor de etringita formada nos sistemas aplicados sobre substratos absorventes foi menor, em relação aos sistemas moldados sobre substratos não absorventes. Este resultado foi atribuído à redução da disponibilidade de água, devido à sucção capilar gerada pelo substrato absorvente (Figura 13a). Da mesma forma, as camadas próximas às superfícies apresentaram menor teor de etringita, em relação as camadas próximas à base, devido à perda de umidade para o ambiente por evaporação. As variações dos teores das fases formadas durante as 10 primeiras horas de hidratação das camadas de superfície (topo) dos sistemas CAC/C \bar{S} H_{0,5}/CP (50/20/30), são apresentados na Figura 14 (SEIFERT et al. 2012).

Figura 14: Teor de etringita formada na camada superficial dos compostos autonivelantes, aplicados sobre substratos absorventes e não absorventes.



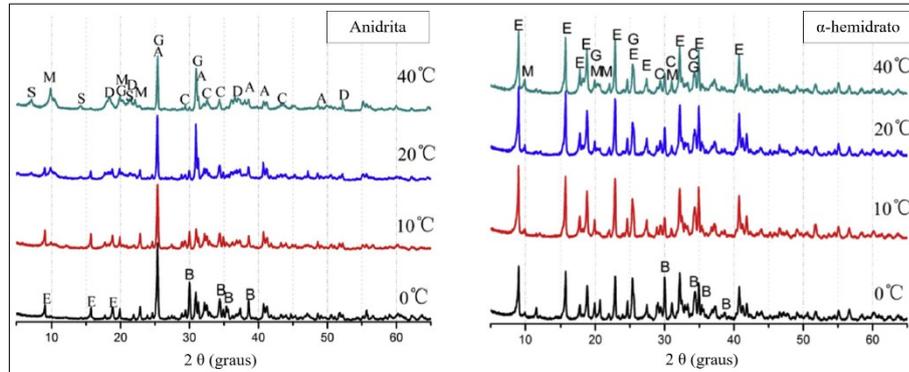
Fonte: Adaptado de Seifert et al. (2012).

O grau de hidratação nas camadas próximas à superfície foi significativamente influenciado pelo tipo de substrato nos quais os sistemas autonivelantes foram aplicados. Os compostos autonivelantes moldados sobre substratos não absorventes (PVC) formaram um maior conteúdo de etringita após 2 horas de hidratação, devido à maior disponibilidade de água, em relação aos sistemas aplicados sobre substratos absorventes (cerâmico). Para o substrato de PVC, o teor de etringita formada progrediu até 5 h horas de hidratação, quando as fases CA e C \bar{S} H_{0,5} foram completamente consumidas. Nas pastas aplicadas sobre substratos absorventes, o conteúdo de etringita formada progrediu até 2 horas de hidratação e as fases CA e C \bar{S} H_{0,5} não foram completamente consumidas, sugerindo que a evolução do processo de hidratação foi interrompida pela indisponibilidade de água (SEIFERT et al.2012).

Xu et al. (2017) analisaram a influência da temperatura de cura sobre a mineralogia de pastas à base dos sistemas CAC/C \bar{S} H_x/CP (51,7/25,8/22,5). Para isso, foram realizados ensaios de difração de raios-X (DRX) em pastas com relação a/aglo de 0,5, curadas sob diferentes temperaturas de cura (10⁰C a 40⁰C) até 3 dias (Figura 15). Sendo que, E: etringita; M: monossulfato; S: estratlingita (C₂ASH₈); G: dialuminato de cálcio (CA₂); B: aluminato

monocálcico (CA); A: anidrita; D: gibsita (AH_3); C: silicatos de cálcio (C_3S ou C_2S). As fontes de sulfato de cálcio usadas foram anidrita ($\text{C}\bar{\text{S}}$) e α -hemidrato ($\text{C}\bar{\text{S}}\text{H}_{0,5}$).

Figura 15: Difratomogramas de pastas à base dos sistemas $\text{CAC}/\text{C}\bar{\text{S}}/\text{CP}$ e $\text{CAC}/\text{C}\bar{\text{S}}\text{H}_{0,5}/\text{CP}$ curadas sob diferentes temperaturas (10°C a 40°C).



Fonte: Adaptado de Xu et al. (2017).

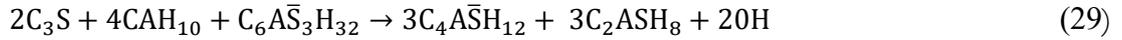
Os produtos hidratação foram influenciados pela fonte de sulfato de cálcio utilizada no sistema $\text{CAC}/\text{C}\bar{\text{S}}\text{H}_x/\text{CP}$, visto que maiores picos de etringita (E) e pequenos picos de monossulfato (M) foram identificados em todas as pastas com hemidrato, independente da temperatura de cura (Figura 15). Além disso, as pastas preparadas com anidrita apresentaram a fase estratlingita (S) e gibsita (D). Nas pastas preparadas com hemidrato, a ausência das fases estratlingita e gibsita foi atribuída ao alto teor de sulfato (SO_4^{2-}), devido à rápida taxa de dissolução do α -hemidrato (XU et al. 2017).

Para as pastas preparadas com anidrita (Figura 15), a fase aluminato monocálcico não foi detectada sob temperaturas de cura de 20°C e 40°C , enquanto picos com intensidades significativas desta fase foram verificados na pasta curada a 0°C . As intensidades de picos das fases relacionadas aos silicatos de cálcio também foram maiores nas pastas preparadas com anidrita, curadas em baixas temperaturas (0°C). Estes resultados indicam que a hidratação das fases silicatos de cálcio (C_3S e/ou C_2S) e aluminato monocálcico (CA) são retardadas em condições de baixa temperatura de cura (0°C). A etringita foi a fase cristalina predominante em condições de cura de 0°C e 10°C , enquanto as fases monossulfato, gibsita e estratlingita também foram formadas sob maiores temperaturas de cura (40°C) e substituíram parte da etringita formada. Este resultado apontou que a anidrita não forneceu quantidades suficientes de íons cálcio e sulfato para garantir a formação de etringita em maiores temperatura de cura. A ausência da fase portlandita (CH) sugeriu que todos os íons cálcio foram consumidos pela precipitação dos hidratos, especialmente para a formação de etringita e monossulfato (XU et al. 2017).

A fase estratlingita pode ser formada em soluções ricas em alumina, a partir das reações com as fases silicatos de cálcio do cimento Portland, ou com adições contendo sílica reativas, tais como, escória de alto forno ou sílica ativa (SCRIVENER e CAPMAS, 1998). Em sistemas à base de cimento Sulfoaluminato de cálcio Belítico (CSAB), o rápido processo de formação da etringita durante as primeiras horas de hidratação resulta em uma alta disponibilidade de hidróxido de alumínio amorfo, o qual pode precipitar como estratlingita (C_2ASH_8), conforme Equação 28 (PINAZO et al. 2014).



Em sistemas CAC/C \bar{S} /CP, além das reações de hidratação da fase belita, a reação entre as fases etringita, C $_3$ S e CAH $_{10}$ pode resultar na formação de estratlingita e monossulfato, de acordo com a Equação 29 (WOLF et al. 2021).



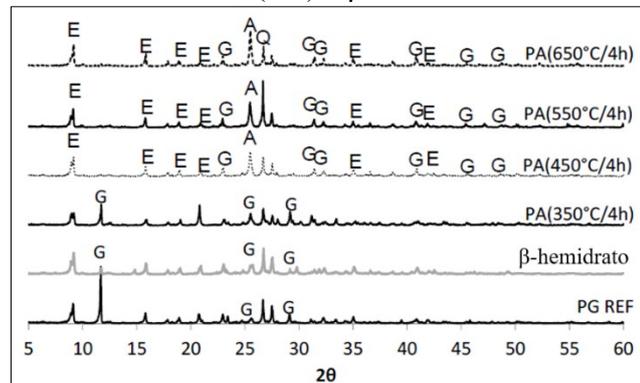
A fase estratlingita também pode ser formada a partir da hidratação da fase gelenita (C $_2$ AS) do CAC (Equação 30). Neste caso, a cristalização da estratlingita pode não ser detectada após 24 horas de hidratação, uma vez que a gelenita apresenta baixa atividade hidráulica (LOU et al. 2012).



Yang et al. (2016) realizaram ensaios de difração de raios-X (DRX) em pastas, a fim de avaliar a influência da porcentagem de sulfato de cálcio sobre o teor de etringita formada em sistemas CSA/C $\bar{S}H_2$ /CP. A fonte de sulfato de cálcio empregada foi o Fosfogesso (FG) e a relação a/aglo foi mantida constante em 0,4. O sistema CSA/C $\bar{S}H_2$ /CP com proporções de 12/10/8 apresentou as maiores intensidades dos picos referentes a formação de etringita. Nesse sistema (12/10/8), os picos associados ao FG (C $\bar{S}H_2$) foram verificados em um dia de cura, mas não foram evidentes aos 28 dias, comprovando que a maior parte do FG foi consumido. Para teores de FG superiores a 33%, o teor de etringita (AF $_t$) formada não variou significativamente, mas a fase C $\bar{S}H_2$ foi observada aos 28 dias de cura (YANG et al. 2016). As análises de difração de raios-X (DRX) realizadas por Manfroi (2014) em pastas à base de sistemas binários CAC/FGD, também mostraram que o teor de etringita aumenta com o acréscimo do teor de FGD (C $\bar{S}H_{0,5}$) de 10 a 35%.

Schaefer et al. (2017) avaliaram a mineralogia de argamassas autonivelantes à base de sistemas CAC/C $\bar{S}H_x$ /CP (25/60/15), produzidos com diferentes fontes de sulfatos de cálcio. As fontes de sulfato de cálcio foram: dihidrato, anidrita e β -hemidrato, sintetizadas a partir do fosfogesso (FG). As análises de difração de raios-X (DRX) demonstraram que os picos de etringita foram mais intensos nas argamassas produzidas com anidrita sintética, denominada de fosfoanidrita (PA), principalmente quando calcina sob temperatura de 650 °C (Figura 16). Sendo que: “E” Etringita, “G” gesso, “A” Anidrita e “Q” quartzo.

Figura 16: Difratomogramas dos sistemas CAC/C $\bar{S}H_x$ /CP (25/60/15), com dihidrato (PG REF), anidrita (PA) e β -hemidrato.

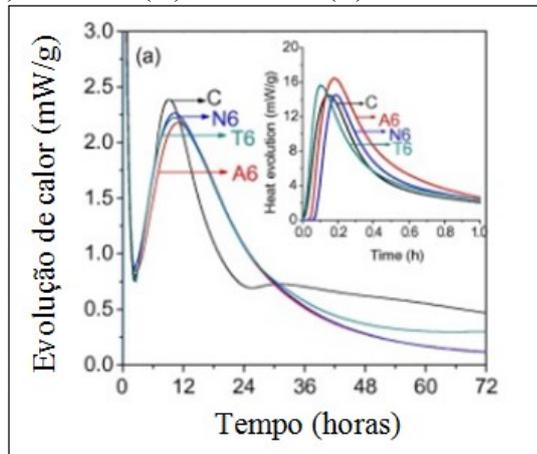


Fonte: Adaptado de Schaefer et al. (2017).

Zhang et al. (2018) realizaram análises de difração de raios-X (DRX) sobre pastas à base de sistemas CAC/C \bar{S} H₂/CP com altos teores de CP (70%, 80% e 90%), e verificaram que a substituição de até 30% de CP por CAC e FGD (C \bar{S} H₂) não alterou significativamente os produtos de hidratação, em relação aos comumente obtidos na hidratação do cimento Portland. Os difratogramas detectaram a presença das seguintes fases cristalinas: etringita, aluminato de cálcio hidratado (CAH), portlandita (CH), gesso FGD anidro (C \bar{S} H₂) e silicatos de cálcio anidro (C₃S ou C₂S), nas idades de 1, 3, 7 e 28 dias. O C-S-H não foi detectado devido à sua estrutura amorfa.

Zhang et al. (2018) analisaram a evolução do calor de hidratação (Figura 17) de pastas produzidas com os sistemas CAC/C \bar{S} H_x/CP ricos em CP (10/15/75) e diferentes fontes de C \bar{S} H_x (anidrita, dihidrato e α -hemidrato). Sendo que: “A” α -hemidrato, “N” anidrita, “T” dihidrato, e “C” referência CAC/CP (10/90).

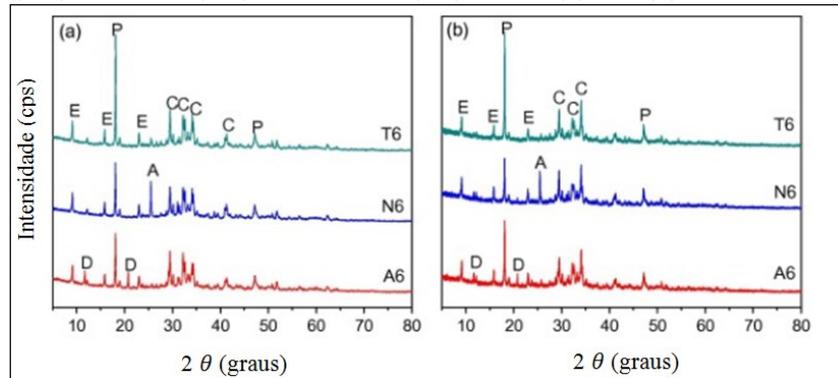
Figura 17: Calor de hidratação de pastas à base dos sistemas CAC/C \bar{S} H_x/CP, com α -hemidrato (A), anidrita (N), dihidrato (T) e referência (C).



Fonte: Adaptado de Zhang et al. (2018).

A pasta produzida com anidrita (N6) apresentou o menor valor de liberação de calor durante os primeiros 15 min, devido à menor taxa de dissolução da anidrita, em comparação ao α -hemidrato e dihidrato. A pasta preparada com α -hemidrato (A6) apresentou o menor pico de liberação de calor máximo, à aproximadamente 12 h de hidratação, enquanto as pastas formuladas com anidrita e dihidrato (T6) apresentaram valores próximos. Nas idades de 1 e 3 dias, os produtos de hidratação detectados por análises de difração de raios-X dos sistemas CAC/C \bar{S} H_x/CP (10/15/75), foram: etringita, portlandita e silicatos de cálcio hidratados (Figura 18). Sendo que: “E” etringita, “P” portlandita, “C” silicato de cálcio (C₃S ou C₂S), “A” anidrita e “D” dihidrato.

Figura 18: Difratogramas das pastas à base dos sistemas CAC/C \bar{S} H_x/CP, com α -hemidrato (A6), anidrita (N6) e dihidrato (T6), em 1 (a) e 3 (b) dias de cura.



Fonte: Adaptado, Zhang et al. (2018).

Nas idades de 1 e 3 dias (Figura 18), as intensidades dos picos associados à fase portlandita foram maiores no sistema constituído por dihidrato (T6), indicando que a hidratação dos silicatos de cálcio ocorreram mais rapidamente. Além disso, os pequenos picos referentes à fase dihidrato na idade inicial de cura (1 dia), apontam que este sulfato de cálcio reagiu rapidamente. As pastas produzidas com anidrita apresentaram altos picos desta fase nas idades de 1 e 3 dias, indicando que a baixa taxa de dissolução da anidrita promoveu um processo de formação de etringita mais lento, podendo haver formação de etringita até idades mais avançadas. As pastas com α -hemidrato detectaram a fase dihidrato, devido à reação do hemidrato com água para formar dihidrato, durante as primeiras horas de reação (ZHANG et al. 2018).

De fato, os teores dos aglomerantes dos sistemas CAC/C \bar{S} H_x/CP influenciam o calor de hidratação e a mineralogia das pastas. Como consequência, as propriedades mecânicas e a variação dimensional podem ser significativamente afetadas.

2.1.8 Morfologia da Etringita

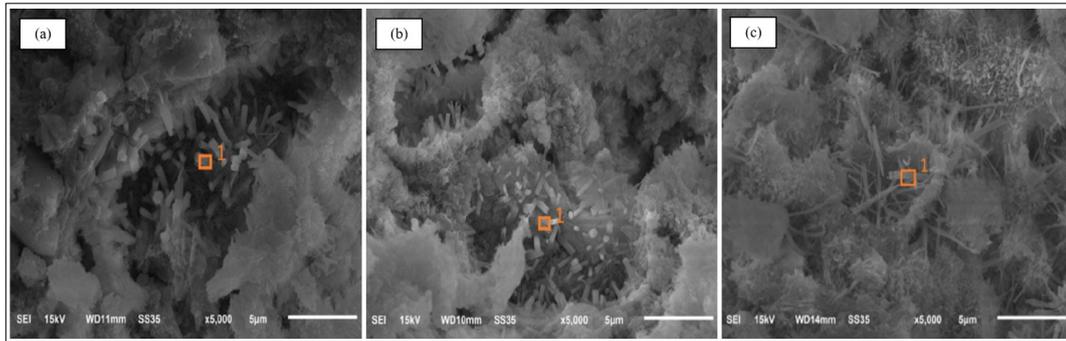
Segundo Mehta (1973), a capacidade expansiva da etringita está associada à sua morfologia. Diferente da etringita com morfologia de cristais longos e finos, a etringita com morfologia de cristais curtos e espessos é capaz de atrair um grande número de moléculas de água, causando um efeito de repulsão entre as partículas, que resulta em uma expansão geral do sistema, principalmente, quando o espécime é submetido à cura úmida. Mehta (1973) mostrou, por meio de imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), que a etringita com morfologia de cristais curtos pode ser obtida em pastas constituídas pelas fase C₄A₃ \bar{S} , C \bar{S} H₂ e cal (CaO), ou CA, C \bar{S} H₂ e cal.

De acordo com Deng e Tang (1994), a morfologia da etringita dos sistemas constituídos por aluminatos (C₄A₃ \bar{S} , CA, C₃A), sulfatos de cálcio (C \bar{S} H_x) e hidróxido de cálcio (CH), está relacionada com a localização microestrutural na qual a etringita é formada. Nestes sistemas, quando a disponibilidade de hidróxido de cálcio (CH) é alta, as concentrações dos íons Ca⁺², OH⁻ e SO₄⁻² na solução de poros são grandes. Sendo assim, a cristalização da etringita ocorre sobre as partículas dos aluminatos. A etringita formada em locais restritos com supersaturação de íons de hidróxido de alumínio, apresenta capacidade expansiva. Neste caso, os cristais são pequenos e espessos, devido à supersaturação de íons de hidróxido de alumínio nas proximidades das partículas dos aluminatos. Por outro lado, quando a disponibilidade de

hidróxido de cálcio (CH) é pequena, os íons de hidróxido de alumínio podem migrar mais livremente na solução, sem formar pontos de supersaturação. Em dada circunstância, a precipitação da etringita ocorre de modo mais uniforme na microestrutura, e apresenta pequena ou nenhuma capacidade expansiva. Neste caso, os cristais de etringita são mais longos e finos, devido à maior dispersão de íons de hidróxido de alumínio na solução (DENG e TANG, 1994).

A morfologia da etringita dos sistemas CAC/C \bar{S} H_x/CP com predomínio de CP (10/15/75), também é influenciada pela fonte de sulfato de cálcio. Foi observado, através de imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV), que as pastas preparadas com α -hemidrato (Figura 19a) e anidrita (Figura 19b) apresentam etringita com morfologia de cristais pequenos e espessos, em forma de placas. No entanto, a pasta produzida com dihidrato (Figura 19c) mostrou que os cristais de etringita eram longos e finos, similares a agulhas. Também foi observado que a maior parte dos cristais de etringita se formaram na interface entre os produtos de hidratação, onde a densidade era menor, independentemente da fonte de sulfato de cálcio (ZHANG et al.2018).

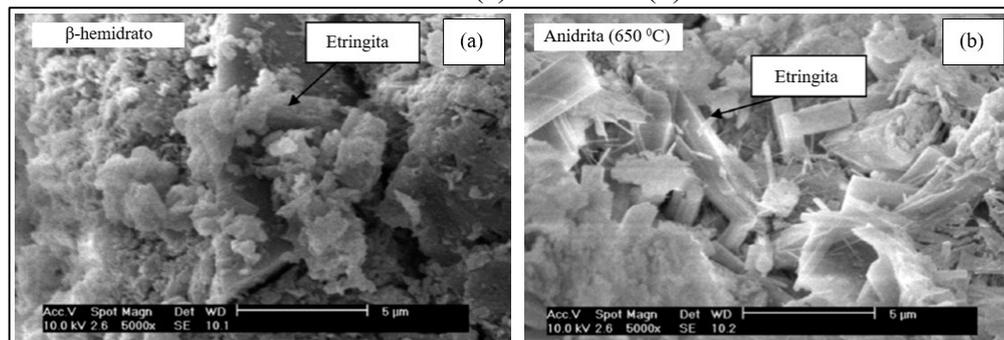
Figura 19: Morfologia da etringita em sistemas CAC/C \bar{S} H_x/CP (10/75/15), constituídos por α -hemidrato (a), anidrita (b) e dihidrato (c).



Fonte: Zhang et al. (2018).

Schaefer et al. (2017) verificaram, por meio de imagens MEV, que a etringita formada nas argamassas autonivelantes à base dos sistemas CAC/C \bar{S} H_x/CP (25/60/15) com predomínio de dihidrato e hemidrato (β), apresenta morfologia de cristais pequenos, em forma de placas (Figura 20a). Para as argamassas autonivelantes produzidas com anidrita, os cristais de etringita foram longos e finos, semelhantes a agulhas (Figura 20b). Este resultado foi atribuído à hidratação do aluminato de cálcio em solução com menor disponibilidade de sulfato de cálcio, uma vez que a anidrita apresenta lenta taxa de solubilização.

Figura 20: Morfologia da etringita dos sistemas CAC/C \bar{S} H_x/CP (25/60/15), constituídos por hemidrato (a) e anidrita (b).



Fonte: Adaptado de Shaefer et al. (2017).

Portanto, a morfologia da etringita dos sistemas $CAC/C\bar{S}H_x/CP$ é influenciada pela disponibilidade de hidróxido cálcio (CH) e de sulfato de cálcio, assim como, pela sua composição mineralógica ($C\bar{S}H_x$). Por consequência, a variação dimensional do sistema também pode ser significativamente afetada.

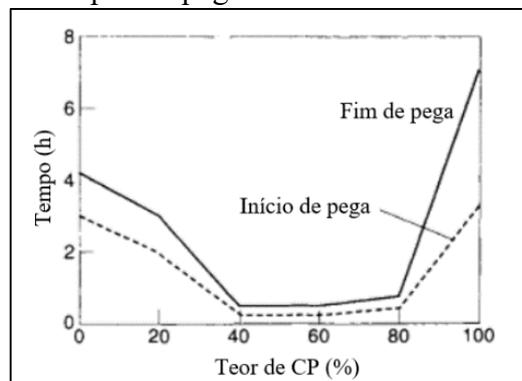
2.2 ARGAMASSAS AUTONIVELANTES

O uso de composições de aglomerantes tem demonstrado bom desempenho em compensar as variações dimensionais de argamassas autonivelantes, desde que os teores e tipos dos aglomerantes sejam dosados adequadamente (ONISHI e BIER, 2010; SCHAEFER, 2013; ZHANG et al. 2018). Esta é uma solução para evitar as falhas por fissuração e/ou empenamento dos cantos, relatadas em argamassas autonivelantes à base de CP.

A argamassa autonivelante produzida com o sistema binário CSA/CP, constituído por cimento Sulfoaluminato de Cálcio (CSA) e cimento Portland (CP), apresentou menores valores de empenamento dos cantos, em relação as argamassas à base de CP (GEORGIN et al. 2008).

A dosagem adequada dos aglomerantes que compõem o sistema ternário $CAC/C\bar{S}H_x/CP$, pode reduzir significativamente a variação dimensional de argamassas, em relação às preparadas com o sistema CAC/CP , uma vez que a incorporação de sulfato de cálcio ($C\bar{S}H_x$) promove um maior conteúdo de etringita (ZHANG et al. 2018). Além disso, o sistema CAC/CP pode ocasionar um pequeno espaço de tempo trabalhável, por conta do seu rápido tempo de início de pega, como mostrado na Figura 21 (SCRIVENER e CAPMAS, 1998).

Figura 21: Tempos de pega dos sistemas binários CAC/CP .



Fonte: Scrivener e Capmas (1998).

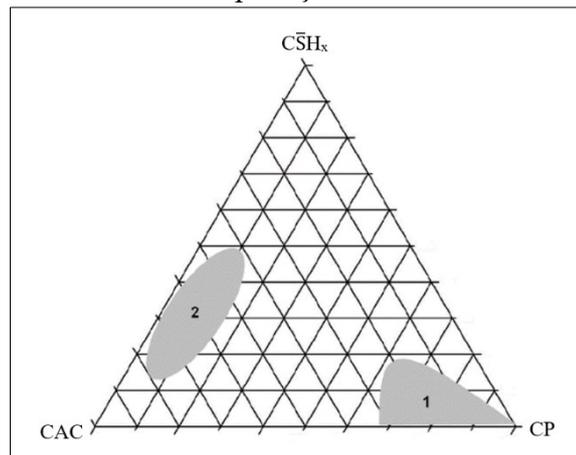
Vale ressaltar que a variação dos tempos de pega dos sistemas CAC/CP depende do tipo de CP utilizado, principalmente, no que se refere ao teor e fonte de sulfato de cálcio. Os fenômenos responsáveis pelo curto tempo de pega do sistema CAC/CP ainda não são completamente compreendidos, porém fatores como a aceleração das reações de hidratação da etringita e/ou das fases aluminatos (CA , CA_2 e C_3A) podem estar envolvidos (SCRIVENER e CAPMAS, 1998).

Diferente dos sistemas à base de CP, em que as reações de hidratação promovem a redução de volume do material, devido à retração (autógena e por secagem), em sistemas ternários $CAC/C\bar{S}H_x/CP$ pode ocorrer aumento de volume (expansão) ou compensação da retração (estabilização dimensional) (ZHANG et al. 2018). O comportamento de expansão ou de compensação da retração está relacionado com a cristalização da etringita, que é influenciada

pela morfologia desta fase (MEHTA, 1973; DENG e TANG, 1994; SCHAEFER, 2013; ZHANG et al. 2018).

Na prática, os sistemas ternários CAC/C \bar{S} H_x/CP são indicados aos casos que demandam elevadas resistências iniciais e compensação da retração. As composições destes sistemas com maior aplicação na construção civil são apresentadas na Figura 22 (MARTIN, 2013).

Figura 22: Áreas de aplicação dos sistemas ternários.



Fonte: Adaptado de Martin (2013).

Os sistemas CAC/C \bar{S} H_x/CP com maiores teores de CP (1), normalmente são empregados para realização de reparos, pois proporcionam pequenos tempos de pega e boa resistência inicial. Os sistemas CAC/C \bar{S} H_x/CP com maiores teores de CAC (2), proporcionam uma cura rápida e pequenas variações dimensionais. Por este motivo, os sistemas CAC/C \bar{S} H_x/CP ricos em CAC são comumente empregados para produção de argamassas autonivelantes (MARTIN, 2013).

Assim, os minerais que compõem as formulações de argamassas autonivelantes podem incluir, cimentos à base de aluminatos, fontes de sulfato de cálcio (C \bar{S} H_x) e de hidróxido de cálcio (CH). A fonte de hidróxido de cálcio pode ser proveniente do cimento Portland, da cal livre ou hidratada. Estas argamassas podem demandar uso de aditivos aceleradores, retardadores, superplastificantes, modificadores de viscosidade e agentes anti-espuma, a fim de adequar o espalhamento, a coesão, os tempos de pega, entre outras propriedades reológicas (EMOTO e BIER, 2007; SCRIVENER e CAPMAS, 1998). O filler calcário (EMOTO e BIER, 2007) e uma areia de granulometria fina (CAMBAZ et al. 2016) são utilizados com objetivo de obter o espalhamento e a coesão desejadas.

O teor e a mineralogia do sulfato de cálcio utilizado nos sistemas CAC/C \bar{S} H_x/CP, são fatores de grande importância para as propriedades das argamassas autonivelantes (SCHAEFER et al. 2017; ZHANG et al. 2018). Em sistemas CAC/C \bar{S} H_x/CP, com predomínio de CP (> 70%), a argamassa autonivelante produzida com o sulfato de cálcio anidrita promove um maior espalhamento, em relação às argamassas preparadas com dihidrato e hemidrato. Por sua vez, a argamassa produzida com o sulfato de cálcio hemidrato (α) apresenta menor resistência à compressão inicial (1 dia), em relação às argamassas preparadas com anidrita e dihidrato. Já a argamassa produzida com dihidrato, apresenta maior variação dimensional por secagem, em relação às argamassas preparadas com anidrita e dihidrato (ZHANG et al. 2018).

Para sistemas CAC/C \bar{S} H_x/CP, com pequenos (20/7/4) e médios (12/7/19) teores de CP, as argamassas autonivelantes produzidas com os sulfatos de cálcio hemidratos (α e β) promoveram maior variação dimensional inicial (1 dia), quando comparadas às argamassas

produzidas com anidrita e dihidrato. Para uma mesma fonte de sulfato de cálcio, os sistemas com pequenos teores de CP apresentaram maior resistência a compressão inicial (1 dia), em relação aos sistemas com teores médios de CP, exceto para as argamassas autonivelantes preparadas com anidrita, as quais apresentaram valores próximos a 15 MPa em ambos sistemas testados (ONISHI e BIER, 2010).

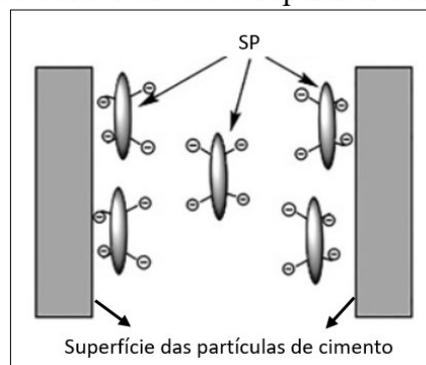
É evidente que as porcentagens e as composições mineralógicas dos aglomerantes que constituem os sistemas CAC/C \bar{S} H_x/CP influenciam nas propriedades das argamassas autonivelantes, devido aos tipos, teores e morfologia dos produtos de hidratação formados.

2.3 ADITIVOS QUÍMICOS

Uma das maiores dificuldades de dosagem das argamassas autonivelantes é ajustar a demanda de água a fim de obter o espalhamento almejado (KATSIADRAMIS et al. 2010), visto que estas argamassas devem fluir e autonivelar, sem necessidade de compactação. Com objetivo de obter grandes espalhamentos, sem comprometer a coesão da mistura, os sistemas autonivelantes demandam aditivos redutores de água, elevado teor de partículas finas e/ou aditivos modificadores de viscosidade (ANJOS et al. 2020).

Os aditivos superplastificantes (SP) ou redutores de água, são utilizados com finalidade de aumentar o espalhamento, sem aumentar o teor de água da mistura, pois estes polímeros hidrossolúveis são capazes de evitar a aglomeração entre as partículas de cimento. Portanto, os aditivos SP agem como dispersantes, devido à sua capacidade de se adsorver sobre as superfícies das partículas de cimento e exercer forças de repulsão eletrostática, como ilustrado na Figura 23 (FERRARI et al. 2010; BREILLY et al. 2021).

Figura 23: Adsorção do aditivo SP sob a superfície das partículas de cimento.



Fonte: Adaptado de Breilly et al. (2021).

Os aditivos SP podem ser naturais como os Lignossulfatos, ou sintéticos, como sulfato de polinaftaleno, sulfato de polimelanina e éter de policarboxilato. Os aditivos de terceira geração, à base de policarboxilato, são caracterizados por uma longa cadeia hidrofílica e menores cadeias laterais de óxido de polietileno, as quais permitem obter uma melhor dispersão. A melhoria da dispersão ocorre devido à estabilização das partículas dispersas, denominada de efeito estérico. Assim, os aditivos SP à base de policarboxilato, podem reduzir mais de 12% do teor de água da mistura (BREILLY et al. 2021). Vale ressaltar, que o desempenho do aditivo SP depende da compatibilidade com os aglomerantes e com os demais aditivos presentes na mistura (PLANK e WINTER, 2008).

O grande espalhamento proporcionado pelo uso dos aditivos SP pode reduzir a coesão das argamassas. Uma maneira eficaz de prevenir sinais de instabilidade em argamassas

autoadensáveis, tais como exsudação e segregação, é utilizar um aditivo Modificador de Viscosidade (MVA) (LIBRE et al. 2010). Os aditivos MVA são compostos por longas cadeias orgânicas, dotadas de ramificações de íons hidroxila (OH^-), as quais são capazes de se combinar com as moléculas de água livre, logo após o contato dos materiais secos com água, por meio de ligações de hidrogênio. Ao decorrer do tempo, o pH da solução aumenta e um maior teor de íons hidroxila são disponibilizados na solução. Por consequência, a água reduz a afinidade pelo aditivo MVA, o qual exerce conexões mais fortes com outros íons. Assim, a retenção inicial de água promovida pelo aditivo MVA, pode beneficiar a cura interna e o grau de hidratação. Por outro lado, a dosagem excessiva de aditivo MVA pode retardar o tempo de pega, fato que pode comprometer a resistência à compressão inicial de argamassas. Em argamassas à base de CP, a dosagem de 1% de MVA, em relação à massa de cimento, resultou em um atraso considerável sobre o tempo início de pega (FIGUEIREDO et al. 2019).

Os aditivos retardadores de pega (RP) são utilizados para aumentar os tempos de pega, a fim de obter um maior tempo de trabalhabilidade para transporte e aplicação do material. Bishop e Barron (2006) avaliaram o desempenho de pastas à base de cimento Portland, dosadas com aditivos retardadores à base de: sacarose, lignosulfato, ácido tartárico e ácido fosfórico orgânico. Para isso, foram realizados ensaios de Microscopia Eletrônica por Varredura (MEV), Espectroscopia de Fotoelétrons por Raios-X (XPS) e Difração de Raios X (DRX). O aditivo RP, com base química de ácido tartárico, apresentou o melhor desempenho em retardar a hidratação do C_3A e a formação de etringita, por meio da formação inicial de uma camada semipermeável sobre as partículas do cimento. Por outro lado, os aditivos RP com bases lignosulfato e sacarose, apresentaram melhor desempenho para retardar as reações de hidratação do C_3S , mas não demonstraram bom desempenho em retardar a formação de etringita.

O aditivo Retardador (RP) com base química de ácido tartárico mostrou melhor compatibilidade com o sistema ternário $\text{CAC}/\text{C}\bar{\text{S}}\text{H}_{0,5}/\text{CP}$, em comparação ao aditivo com base química de ácido cítrico. Por exemplo, os tempos de início de pega das argamassas autonivelantes dosadas com os aditivos à base de ácido tartárico e ácido cítrico foram de 37 min e 30 min, respectivamente. Para um dado teor de aditivo SP (éter policarboxílico), as argamassas autonivelantes produzidas com aditivo RP à base de ácido tartárico apresentaram maiores espalhamentos (29,9 cm), em relação aos obtidos nas argamassas preparadas com RP à base de ácido cítrico (23,4 cm) (EMOTO e BIER, 2007). Resultado semelhante foi observado em argamassas autonivelantes produzidas à base do sistemas $\text{CAC}/\text{C}\bar{\text{S}}/\text{CP}$, em que a dosagem de aditivo SP (policarboxilato) promoveu um maior espalhamento quando utilizado em conjunto com o aditivo retardador à base de ácido tartárico, em comparação ao aditivo retardador à base de ácido cítrico (PLANK e WINTER, 2008). Portanto, a compatibilidade entre os aglomerantes e aditivos químicos é um dos fatores que determina o desempenho das propriedades das argamassas autonivelantes no estado fresco.

As argamassas autonivelantes são comumente dosadas com aditivos Superplastificantes (SP) e Modificadores de Viscosidade (MVA), visando obter grandes valores de espalhamento e uma elevada coesão da mistura. Para as argamassas autonivelantes produzidas com sistemas $\text{CAC}/\text{C}\bar{\text{S}}\text{H}_x/\text{CP}$, caracterizados por pequenos tempos de pega, normalmente utiliza-se um aditivo Retardador de Pega (RP), com o propósito de ajustar o tempo de trabalhabilidade. Além destes, também podem ser utilizados aditivos aceleradores, redutores de retração, antiespumantes, pós redispersíveis, entre outros.

2.4 ADIÇÕES MINERAIS

O filler calcário (FC) é a adição mineral mais utilizada para produzir argamassas autonivelantes (Tabela 3).

Tabela 3: Adições para argamassas autonivelantes.

Bibliografia	Adições	Sistema de aglomerantes
Anjos et al. 2020	Cinza de bagaço de cana de açúcar	CP
Yang et al. 2019	Filler calcário	CP
Li et al. 2019	Filler calcário	CSA
Xu et al. 2018	Filler calcário	CSA/C \bar{S} Hx
Zhang et al. 2018	Filler calcário	CAC/C \bar{S} Hx/CP
Carvalho et al. 2018	Filler calcário	CP
	Cinza pesada Resíduos de construção civil (RCD)	
Schaefer et al. 2017	Fosfogesso	CAC/C \bar{S} Hx/CP
Cambaz et al. 2016	Finos de areia natural	CP
	Finos de areia de britagem	
Yang et al. 2016	Fosfogesso	CAC/C \bar{S} Hx/CP
Seifert et al. 2012	Filler calcário	CAC/C \bar{S} Hx/CP
Onishi e Bier, 2010	Filler calcário	CAC/C \bar{S} Hx/CP
Barluenga e Olivares, 2010	Finos de resíduos de pedreiras	CP
Plank e Winter, 2008	Filler calcário	CAC/C \bar{S} Hx/CP
Georgin et al. 2008	Filler calcário	CSA/CP
Emoto e Bier, 2007	Filler calcário	CAC/C \bar{S} Hx/CP
Pêra e Ambroise, 2004	Filler calcário	CSA/C \bar{S} Hx/CP

Fonte: Autor.

As argamassas autonivelantes produzidas com cimento Portland têm mostrado interesse pela valorização de resíduos ou subprodutos como fonte de adição alternativa. No entanto, as argamassas autonivelantes produzidas à base de sistemas que envolvem composições de aglomerantes, utilizam preferencialmente o filler calcário, devido aos fenômenos físicos e químicos promovidos por esta adição mineral.

2.4.1 Filler Calcário

O calcário é uma rocha sedimentar, que apresenta como principal mineral a calcita ou a dolomita, fato que deu origem as respectivas nomenclaturas de calcário calcítico e calcário dolomítico. Este recurso natural é vastamente utilizado na indústria da construção civil, após ser beneficiado com finalidade de obter o filler calcário (CaCO_3), a cal virgem (CaO) e a cal hidratada (CH). Em que: $\text{C}\bar{\text{C}} = \text{CaCO}_3$; $\text{C} = \text{CaO}$ e $\text{CH} = \text{Ca}(\text{OH})_2$.

O processo de produção do filler calcário pode ser dividido em quatro etapas básicas: Extração de calcário; Britagem, Peneiramento e Moagem. O filler calcário é comumente empregado como adição para produção de argamassas autonivelantes porque melhora o espalhamento (XU et al. 2018). Além disso, outras propriedades das argamassas também podem ser potencializadas, por conta de fenômenos físicos, tais como, empacotamento, nucleação e diluição, e/ou químicos, os quais são promovidos pelas reações do filler calcário com os aglomerantes que compõem o sistema (WANG et al. 2018).

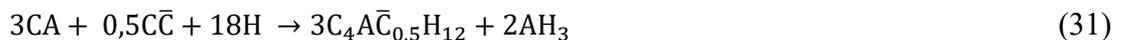
O efeito de diluição está relacionado com o teor de filler calcário utilizado na mistura. A substituição de cimento Portland por filler calcário aumenta a disponibilidade de água na mistura, fato que tende a melhorar o grau de hidratação (MARTIN et al. 2006).

O efeito de empacotamento pode ser definido como a incorporação de uma adição mineral capaz de modificar a estrutura granular de um material cimentício. As partículas do filler calcário são capazes de preencher uma parte do volume de vazios entre as partículas de cimento, evitando que se formem reservatórios de água entre aglomerações das partículas de cimento, conseqüentemente, a disponibilidade de água do sistema pode ser melhorada. Assim, a adição de filler calcário pode melhorar o espalhamento, sem necessidade de aumentar o teor de água, fato que beneficia as resistências mecânicas, especialmente nas misturas com déficit de finos. Além disso, o efeito de empacotamento pode promover o efeito de refinamento dos poros, uma vez que as partículas do filler preenchem parte dos vazios situados entre as partículas de cimento (BENACHOUR, 2009). O efeito de empacotamento é mais eficiente quando as partículas de filler calcário apresentam dimensões inferiores às do cimento. Por outro lado, a redução do tamanho das partículas aumenta a área superficial do filler e tende a reduzir o espalhamento da mistura (WANG et al. 2018).

O efeito de nucleação ocorre quando o material adicionado proporciona sítios para a precipitação de produtos de hidratação, acelerando as reações de hidratação e beneficiando o grau de hidratação do cimento. Desta forma, quando o filler calcário é adicionado ao cimento Portland, a precipitação do C-S-H também ocorre sobre a superfície das partículas do filler, fato que pode promover um efeito de refinamento dos poros (ALMEIDA et al. 2019).

O efeito químico do filler calcário está relacionado com a sua reatividade e com o teor de aluminatos presentes no sistema de aglomerantes empregado. A redução do tamanho de partículas aumenta a área superficial e, conseqüentemente, aumenta a reatividade do filler calcário. Em materiais à base de cimento Portland, o efeito químico do filler calcário apresenta pouca influência sobre as reações de hidratação, devido ao pequeno teor das fases contendo aluminatos (WANG et al. 2018).

No entanto, os sistemas com maiores teores de aluminatos, como no caso do cimento aluminoso (CAC), o filler calcário pode desempenhar maior influência sobre as reações de hidratação. Para o sistema binário CAC/C $\bar{S}H_x$ com adição de filler calcário (FC), a reatividade do filler é limitada pelo teor das fases aluminatos e sulfatos de cálcio. Para a relação CAC/C $\bar{S}H_x$ “ideal”, a influência do filler calcário sobre as propriedades da argamassa está principalmente relacionado os efeitos físicos. Entretanto, caso não haja disponibilidade de sulfato de cálcio, as reações de hidratação da fase monoaluminato (CA) com a calcita (C \bar{C}) promovem a formação de hemicarboaluminato e/ou monocarboaluminato, de acordo com as respectivas Equações 31 e 32 (BIZZOZERO e SCRIVENER, 2015).



Na ausência de sulfato de cálcio (C $\bar{S}H_x$) e calcita (C \bar{C}), a fase CA reage com a etringita e forma monossulfato (Equação 26). Portanto, a presença de filler calcário pode evitar ou reduzir a taxa de conversão da etringita.

Para o sistema composto apenas por cimento Portland, quando a fonte de sulfato de cálcio se esgota a fase C $_3$ A reage com a calcita para formar carboaluminato. Caso não haja disponibilidade de sulfato de cálcio (C $\bar{S}H_x$) e calcita (C \bar{C}), a fase C $_3$ A reage com etringita para formar monossulfato, como apresentado na Equação 5 (WANG et al. 2018). Vale ressaltar que a fase etringita apresenta maior volume em comparação com a fase monossulfato, devido à

perda de moléculas de sulfato e água (MARTIN, 2013). Assim, quando ocorre a conversão da etringita em monossulfato, a porosidade aumenta e, conseqüentemente, as resistências mecânicas tendem a reduzir (MARTIN, 2013; ANDRADE NETO et al. 2021).

Pelletier-Chaignat et al. (2012) avaliaram a influência da adição de filler calcário e de filler de quartzo ao sistema CSA/C \bar{S} H₂, sobre as propriedades de resistência à compressão e variação dimensional. A fonte de sulfato de cálcio usada foi a gipsita natural. As relações CSA/C \bar{S} H₂ foram de 5,26 e 2,50, os teores de fillers foram de 23,17%, o teor de areia foi de 50,34%, em relação à massa total de materiais secos, e a relação a/f (água/aglomerantes e adições) de 0,42. Os tempos de pega e as cinéticas das reações de hidratação foram avaliadas através do método da agulha de Vicat em argamassas e calorimetria em pastas, respectivamente. As misturas com filler calcário apresentaram menores tempos de pega, maior velocidade e intensidade de liberação de calor, mostrando que o filler calcário acelera e intensifica as reações de hidratação, em relação às misturas com filler de quartzo. Este resultado foi relacionado aos maiores valores de resistência à compressão obtidos na argamassa com adição de filler calcário a partir do sétimo dia de cura.

Quanto a influência do tipo de filler sobre a variação dimensional de argamassas à base do sistema CSA/C \bar{S} H₂, Pelletier-Chaignat et al. (2012) verificaram que a adição de filler calcário promove menor variação dimensional, em relação ao filler de quartzo. Este resultado foi relacionado ao efeito de estabilização da etringita, o qual evita a conversão desta fase em monossulfato. A análise dos produtos de hidratação, realizada por Difração de Raios-X (DRX), detectou a presença das fases hemicarboaluminato e monocarboaluminato e menor intensidade de pico da fase monossulfato nas pastas com adição de filler calcário. Por outro lado, a presença de carboaluminatos não foi verificada nas pastas com adição de filler de quartzo. Além disso, a intensidade da fase monossulfato foi maior nas pastas com adição de filler de quartzo, em comparação às pastas com adição de filler calcário.

Por fim, Pelletier-Chaignat et al. (2012) concluíram que o filler calcário apresenta melhor desempenho em relação ao filler de quartzo, visto que promove menor variação dimensional e maior resistência a compressão das argamassas, a partir de 7 dias de cura.

De fato, a incorporação de filler calcário pode gerar uma série de benefícios as propriedades das argamassas autonivelantes, por esta razão, este material é a adição mineral mais empregada nestes sistemas.

Diante dos critérios de aprimoramento tecnológico e de sustentabilidade, a bibliografia pertinente a produção de argamassas autoadensáveis à base de cimento Portland, aponta um empenho pela valorização de adições alternativas ao filler calcário (Tabela 4).

Tabela 4: Adições em argamassas autoadensáveis.

Bibliografia	Adições
Arslan et al. 2020	Caulim Metacaulim
Boukhelkhal et al. 2019	Metacaulim
Karataş et al. 2017	Pó de pedra
Benli et al. 2017	Cinza volante Sílica
Guneyisi et al. 2016	Cinza volante
Mehdipour et al. 2016	Cinza Volante Metacaulin
Liu e Poon, 2016	Cinza volante Lama vermelha
Rizwan e Bier, 2012	Cinza volante Filler calcário Cinza casca de arroz Sílica
Libre et al. 2010	Filler calcário Cinza volante

Fonte: Autor.

A influência da adição dos resíduos de Cinza Pesada (CZP) e Lama Vermelha (LV) em argamassas autonivelantes à base de sistemas CAC/CS/CP foi pouco explorada, mas estudos em argamassas e concretos à base de cimento Portland mostram os benefícios que podem ser obtidos ao incorporar estes resíduos.

2.4.2 Cinza Pesada

A produção de energia elétrica, em usinas termelétricas à base de carvão, gera como resíduo um elevado teor de cinzas, devido ao processo de pulverização e queima do carvão em caldeira grelha (CHERIAF et al. 1999). Neste processo, o carbono e outras matérias combustíveis do carvão se decompõem, enquanto a matéria não combustível resulta em cinzas. Os gases de combustão conduzem as partículas de cinzas menores e leves à precipitadores eletrostáticos, onde as partículas denominadas de Cinza Volante (CZV), são separadas dos gases de combustão (RAFIEIZONOOZ et al. 2016). As partículas resultantes da combustão do carvão que apresentam maiores dimensões são denominadas de Cinza Pesada (CZP). Após combustão do carvão, as partículas de cinza pesada se depositam ao lado das paredes e se adensam no fundo da grelha, onde pode ser coletada para reutilização (ANDRADE, 2008).

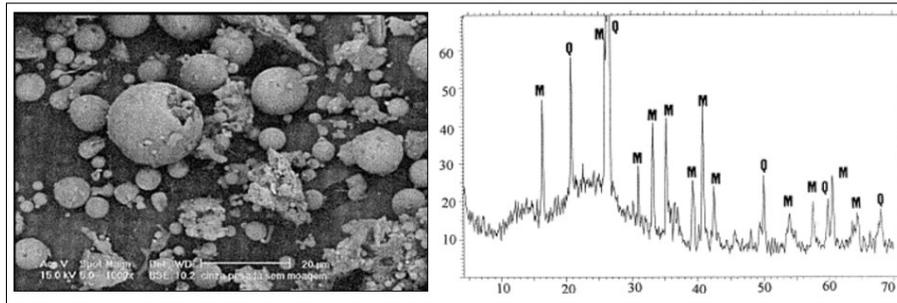
As partículas de cinza volante (CZV) são facilmente valorizadas na produção de concreto e cimento Portland pozolânico, porém a maior parte das partículas de cinza pesada são direcionadas para bacias de sedimentação, que ocupavam áreas naturais consideráveis (RAFIEIZONOOZ et al. 2016).

A produção anual aproximada de cinza pesada nos Estados Unidos da América (EUA) e na União Europeia (UE) é de 14 e 4 milhões de toneladas, respectivamente. Nos EUA e na UE, até 50% das partículas de cinza pesada são reutilizadas na área de construção civil, em aterros, construções de rodoviárias e em compostos à base de cimento. Os teores de cinza pesada

empregados em materiais à base de cimento, como concreto e argamassa, variaram de 10% a 30% (ACAA, 2014 e ECOBA 2012).

A caracterização da cinza pesada proveniente da Usina Jorge Lacerda foi realizada anteriormente por Cheriaf et al. (1999). A imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da cinza pesada (Figura 24) mostrou que a forma das partículas pode ser esférica ou irregular. A análise de difração de raios-X detectou o quartzo (Q) e a mulita (M) como as principais fases cristalinas presentes na cinza pesada.

Figura 24: Imagem MEV e análise de DRX da cinza pesada.



Fonte: Cheriaf et al. (1999).

Cheriaf et al. (1999) verificaram que o tempo de moagem da cinza pesada, em moinho de bolas, aumenta a massa específica da cinza pesada. Este resultado sugeriu que o processo de moagem reduz a porosidade da cinza pesada, na medida que a dimensão das partículas reduz. A atividade pozolânica da cinza pesada também foi avaliada, em conformidade com a NBR 5752 (ABNT, 2014). Para isso, foram preparadas argamassas com 65% de CP e 35% de cinza pesada, submetidas à diferentes tempos de moagem, e traço 1/3 (aglomerantes/areia). Aos 28 dias de hidratação, o índice de resistência à compressão das argamassas foi superior a 0,75, confirmando a atividade pozolânica da cinza pesada. A moagem da cinza pesada melhorou a atividade pozolânica, visto que as argamassas preparadas com cinza pesada moída por 6 horas apresentaram valores de resistência 27% maior em relação as argamassas produzidas com cinza pesada sem tratamento. A atividade pozolânica foi mais significativa após 28 dias de hidratação, quando as reações entre a cinza pesada e a portlandita (CH) se intensificaram, indicando que houve um aumento no teor de C-S-H formado.

Him e Lee (2011) avaliaram a influência da substituição de agregados naturais por cinza pesada, sobre os espalhamentos e as resistências mecânicas de concretos de alto desempenho. As partículas de cinza pesada foram empregadas com objetivo de substituir 25%, 50%, 75% e 100% do volume dos agregados naturais (miúdo e gráudo). Para tanto, as partículas de cinza pesada foram peneiradas a fim de apresentar dimensões granulométricas compatíveis com às dimensões do tipo de agregado natural substituído (miúdo e gráudo). Os teores de água e aditivo SP foram respectivamente mantidos constantes em 30,8% e 2,5%, em relação à massa de CP.

No estudo de Him e Lee (2011), os valores dos espalhamentos (*Slump*) foram menores nos concretos produzidos com maiores teores de substituição (75% e 100%) do agregado gráudo natural por cinza pesada. Este resultado foi atribuído ao alto índice de absorção de água (8,14%), em consequência da alta porosidade (13,34%) das partículas de cinza pesada, empregadas com dimensões semelhantes às dos agregados gráudos. No entanto, a substituição do agregado miúdo natural por cinza pesada não apresentou influência sobre os espalhamentos, mesmo para 100% de substituição, uma vez que as partículas de cinza pesada com dimensões

próximas às dos agregados miúdos apresentaram menor porosidade interna (10,19%), e consequentemente, menor absorção de água (5,45%).

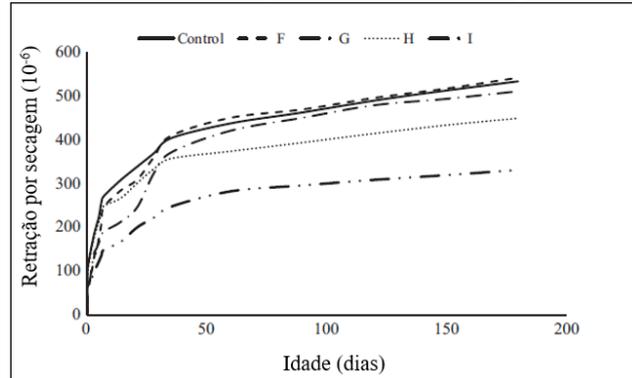
Constatou-se ainda no estudo de Him e Lee (2011), que o aumento do teor de substituição dos agregados naturais (miúdo e gráudo) por cinza pesada não apresentou influência sobre os valores de resistência à compressão, aos 7 e 28 dias de cura. No entanto, a substituição do agregado natural por cinza pesada reduziu os valores de resistência à flexão em 19,5%, para amostras com substituição total dos agregados miúdos por cinza pesada, e em 24%, para amostras com substituição total do agregado gráudo por cinza pesada. O aumento do teor de substituição dos agregados naturais (miúdo e gráudo) resultou em uma redução dos valores de módulo de elasticidade. Para os concretos com 100% de substituição de agregados gráudos e miúdos naturais por cinza pesada, os valores do módulo de elasticidade foram reduzidos em, aproximadamente, 50% do valor obtido no concreto de referência.

Rafieizonooz et al. (2016) analisaram os espalhamentos, as resistências mecânicas (flexão e compressão) e a retração por secagem em concretos produzidos com cinza pesada (CZP) e cinza volante (CZV). A areia natural foi substituída pela cinza pesada, em teores de 0 a 100%. Para isso, a cinza pesada foi peneirada com objetivo de obter dimensões de partículas inferiores a 4,75 mm. Por sua vez, a cinza volante foi utilizada para substituir 20% do cimento Portland (CP), em massa. Os resultados dos espalhamentos (*Slump*) dos concretos com 25% e 50% de substituição do agregado natural por cinza pesada, foram maiores em relação ao concreto de referência, constituído por 100% de CP e 100% de agregado miúdo natural. O aumento do espalhamento foi atribuído à substituição de 20% do CP por cinza volante (CZV), visto através de imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) que as partículas de cinza volante apresentavam morfologia de superfície lisa e esférica. Para maiores teores de substituição de areia por cinza pesada (75% e 100%), os valores dos espalhamentos foram menores, devido à morfologia de superfície irregular das partículas da cinza pesada, também observada por imagens de MEV. Além disso, as partículas de cinza pesada são menos densas e apresentaram maior absorção de água, em relação a areia natural.

Quanto aos ensaios de resistências mecânicas praticados por Rafieizonooz et al. (2016), a substituição total da areia natural por cinza pesada não influenciou nos valores de resistência à flexão, em todas as idades testadas. No entanto, os valores de resistência à compressão reduziram com o aumento do teor de substituição da areia por cinza pesada, nas idades de 7 e 28 dias. Por outro lado, aos 91 dias de cura os valores de resistência à compressão dos concretos confeccionados com 20% de substituição do cimento Portland por cinza volante (CZV) e com substituição total da areia por cinza pesada (CZP), foram semelhantes aos obtidos nos concretos de referência (100% CP). O aumento da resistência à compressão dos concretos com maiores teores de cinzas após 28 dias de cura, foi atribuído à lenta atividade pozolânica das cinzas (volante e pesada). Esta evidência foi confirmada por imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) aos 90 dias de cura, onde as misturas com maiores porcentagens de cinza pesada (75% e 100%) mostraram maiores teores de C-S-H.

Em relação à variação dimensional, Rafieizonooz et al. (2016) verificaram que a substituição total da areia natural por cinza pesada reduziu significativamente a retração por secagem dos concretos, em todas as idades testadas (Figura 25).

Figura 25: Variação dimensional dos concretos com 0% (controle), 25% (F), 50% (G), 75% (H) e 100% (I) de substituição da areia natural por cinza pesada.



Fonte: Adaptado de Rafieizonooz et al. (2016).

Wyrzykowski et al. (2016) analisaram o efeito de cura interna promovido pela substituição volumétrica da areia natural por cinza pesada, em argamassas de auto desempenho. A cinza pesada (CZP) utilizada foi resultante do processo de combustão do carvão da indústria de celulose. Foram avaliadas duas composições granulométricas de cinza pesada, com dimensões de partículas inferiores a 0,3 mm e a 0,6 mm, sendo que as partículas inferiores a 63 μm foram removidas por peneiramento. Os ensaios de Porosimetria por Intrusão de Mercúrio (PIM), revelaram que a cinza pesada com maior tamanho de partículas apresentava maior porosidade. O potencial de absorção de água da cinza pesada, determinado em conformidade com a ASTM C1761/C1761M, apontou que durante os primeiros 10 minutos do ensaio, as partículas de cinza pesada absorveram mais de 60% da água total absorvida em 24 horas. Este resultado sugeriu a possibilidade de empregar a cinza pesada como agente de cura interna na condição seca, desde que a quantidade de água inicialmente absorvida pela cinza fosse adicionada a mistura. Assim, o efeito de cura interna foi avaliado incorporando a cinza pesada saturada em água por 24 horas, e a cinza pesada seca, adicionando à água de amassamento, à quantidade de água correspondente a absorvida pela cinza por 24 horas. O conteúdo de água absorvida pelas partículas de cinza pesada por 24 horas representou um aumento da relação a/c de 0,3 para 0,35. Para fins comparativos, as argamassas de referência foram preparadas com relações a/c de 0,3 e 0,35.

Os ensaios de calorimetria isotérmica cometidos por Wyrzykowski et al. (2016) mostraram que a substituição volumétrica (40%) da areia por cinza pesada influenciou na cinética de evolução de calor. No primeiro dia, o calor de hidratação das argamassas com as cinzas pesadas (pré-saturada e seca) foi próximo ao das argamassas de referência com relação a/c de 0,30, mas após o segundo dia, a evolução do calor liberado progrediu mais rapidamente e se aproximou dos valores obtidos na argamassa de referência com relação a/c de 0,35, permanecendo sob cinética semelhante até o sétimo dia de medição. Esse resultado indica que a água inicialmente aprisionada pelas partículas de cinza pesada participou das reações de hidratação. Também foi verificado que as misturas com cinza pesada (pré-saturada e seca) apresentaram cinéticas de hidratação quase idênticas. Esta evidência confirmou que a rápida absorção inicial das partículas de cinza pesada seca proporcionam capacidade de cura interna semelhante às partículas de cinza pesada empregadas no estado saturado.

Os ensaios de resistência mecânicas realizados por Wyrzykowski et al. (2016), em 1, 3 e 28 dias de cura, mostraram que a substituição parcial da areia por cinza pesada (pré-saturada e seca) com dimensões de partículas inferiores a 0,3 mm, não apresentou variação significativa dos valores de resistências à compressão e à flexão, em relação à argamassa de referência com

relação a/c de 0,3. No entanto, aos 7 dias de cura, as argamassas com substituição parcial da areia por cinza pesada com dimensões de partículas inferiores a 0,6 mm, apresentaram valores de resistências à compressão e à flexão significativamente menores em relação às argamassas de referência com relações a/c de 0,3 e 0,35. Por outro lado, aos 28 dias de cura todas as argamassas com cinza pesada apresentaram valores de resistência à compressão significativamente maiores, em relação às argamassas de referência com relações a/c de 0,35, mas sem variação significativa em relação às argamassas de referência com relações a/c de 0,30, independente da composição granulométrica ou do estado (seca e saturada) da cinza pesada usada. A substituição parcial da areia por cinza pesada apresentou uma redução dos valores de módulos de elasticidade (1, 3 e 28 dias), principalmente quando comparada à argamassa de referência com relação a/c de 0,3, devido ao maior valor do módulo de elasticidade da areia, em relação ao da cinza pesada.

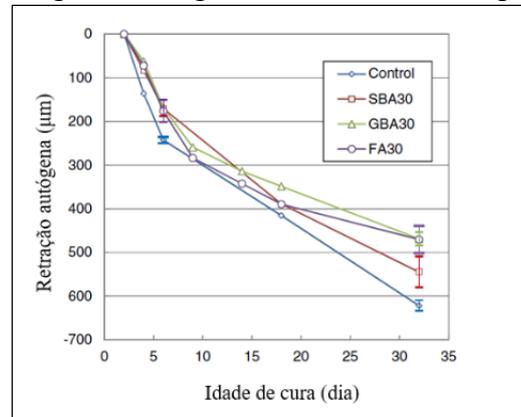
Ainda sobre o estudo de Wyrzykowski et al. (2016), os ensaios de retração autógena, realizados em conformidade com a ASTM C1698 (2009), revelaram que a substituição da areia por cinza pesada reduz a retração autógena, em relação às argamassas de referência (a/c de 0,3 e 0,35), independente da composição granulométrica ou da condição (seca e saturada) da cinza pesada utilizada. Para as argamassas com cinza pesada, as misturas preparadas com dimensões de partículas mais fina (< 0,3 mm) apresentaram melhor desempenho para controlar as deformações induzidas pela retração autógena, devido aos maiores teores de umidade interna observados nestes sistemas. Portanto, as misturas preparadas com a composição granulométrica mais fina de cinza pesada promoveram uma melhor distribuição de reservatórios de água na argamassa, proporcionando um processo de secagem mais lento, que permitiu reduzir a retração autógena. Após 1 dia de moldagem, o teor de umidade interna foi avaliado sobre fragmentos de amostras de argamassa (2 a 5 mm), os quais foram mantidos por 7 dias em câmaras seladas, onde as leituras de umidade procederam através de sensores de atividade de água (HC2-AW).

Kim (2015) analisou a influência da substituição volumétrica do cimento Portland (15% e 30%) por finos de cinza pesada (CZP) e de cinza volante (CZV), sobre os espalhamentos, as resistências à compressão e a retração autógena de argamassas de alta resistência. A Cinza Pesada Bruta (RBA) apresentou dimensões de partículas máxima de 2 mm. Os tratamentos realizados sobre a cinza pesada bruta (RBA) foram: peneiramento (SBA) e moagem (GBA), a fim de utilizar dimensões de partículas inferiores a 425 μm . Os ensaios de absorção de água, praticados conforme ASTM C128 (2015), mostraram que a absorção da cinza pesada com dimensões de partículas passantes na peneira de malha 425 μm (SBA e GBA), foram inferiores a 0,5%, mas a absorção da cinza pesada no estado bruto foi de 5,4%. Este resultado confirmou que a redução do tamanho de partículas da cinza pesada reduz significativamente a taxa de absorção de água.

Quanto aos ensaios realizados por Kim (2015) em argamassas, as substituições de 30% de cimento Portland por cinza pesada (CZP) ou por cinza volante (CZV), proporcionaram maiores espalhamentos iniciais. Além disso, as argamassas com 15% e 30% de cinzas (CZV e CZP) apresentaram menores perdas de trabalhabilidade nos ensaios de espalhamentos realizados após uma hora de preparo da mistura. No entanto, as substituições de cimento Portland por cinza pesada ou por cinza volante reduziram os valores de resistências à compressão inicial (3 dias), principalmente para 30% de substituição. Levando em conta os desvios padrões aos 91 dias de cura, as substituições de CP (15% e 30%) por cinza pesada ou cinza volante não influenciaram os valores de resistência à compressão das argamassas. Estes resultados confirmam a atividade pozolânica das cinzas (CZV e CZP). Sobre os resultados de retração autógena (Figura 26), as substituições de 30% do CP pelas cinzas (CZV e CZP) reduziram as variações dimensionais das argamassas em: 15% para a cinza pesada peneirada

(SBA), 30% para a cinza pesada moída (GBA) e 30% para a cinza volante (FA), em relação à argamassa com 100% de CP (Controle).

Figura 26: Retração autógena em argamassas de alto desempenho com CZP e CZV.



Fonte: Adaptado de Kim (2015).

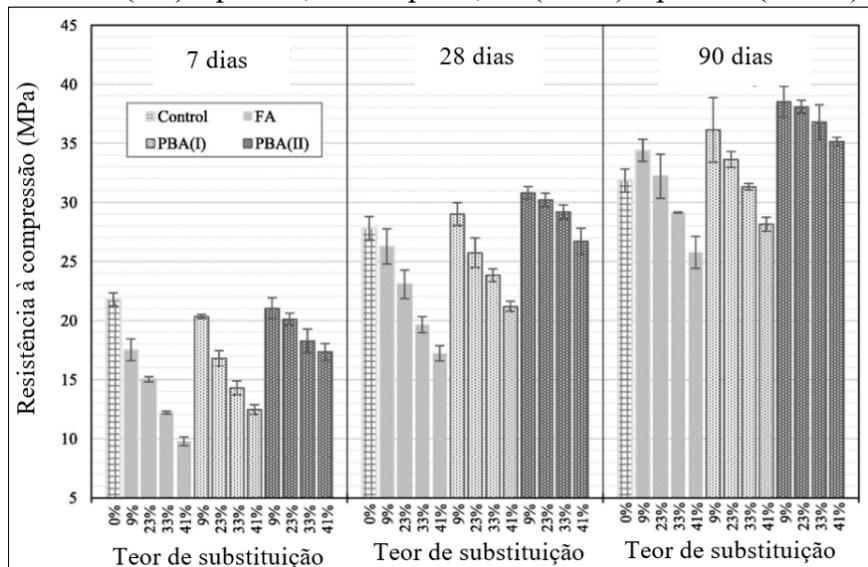
O motivo pelo qual as substituições do cimento Portland pelas cinzas (CZP e CZV) reduziram a retração por secagem, foi relacionado ao calor de hidratação. Os ensaios de calorimetria, realizados conforme a ASTM C1702 (2014), mostraram que as substituições de 30% do CP por cinza pesada (peneirada e moída) e por cinza volante, resultaram em uma redução de 25% do calor de hidratação, em relação à pasta com 100% de CP (KIM, 2015).

Oruji et al. (2017) avaliou o desempenho de argamassas com substituições de cimento Portland por cinza volante e por cinza pesada, provenientes de usinas termelétricas à base de carvão. Os teores das cinzas foram de 9%, 23%, 33% e 41%, em relação à massa de aglomerantes (CP e cinza volante ou pesada). A relação a/aglo de 0,55 foi mantida constante para todas as misturas. A influência das substituições do cimento pelas cinzas (volante e pesada) foi avaliada por meio de ensaios de espalhamentos, tempos de pega, resistência à compressão, difração de raios-X (DRX), termogravimetria (TG) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). A cinza pesada (CZP) foi moída em moinho de bolas, sob intervalos de tempo de 0,5 (PBAI) e 3 (PBAII) horas, a fim de obter partículas com dimensões inferiores às do cimento Portland, tipo I (ASTM C150, 2016). Após o tratamento por moagem, os valores de área superficial das partículas de CZP, mensurados pelo método de Blaine, foram de 0,8 m²/g (PBAI) a 1,1 m²/g (PBAII), enquanto o tamanho médio de partículas (D₅₀) foram de 6,3 µm (PBAI) e 4,5 µm (PBAII). A cinza volante usada (CZV) apresentou valor de área superficial igual a 0,38 m²/g e dimensão média de partículas (D₅₀) de 14,7 µm.

As substituições do cimento pelas cinzas (CZV e CZP) aumentaram os valores dos espalhamentos das argamassas, principalmente, para maiores teores de substituição (41%). Em todos os teores de substituição testados, a cinza volante proporcionou os maiores valores de espalhamentos, enquanto, a cinza pesada moída por 3 horas apresentou os menores valores de espalhamento, devido à maior área superficial das partículas de CZP moída por 3 horas. Sobre os tempos de pega, o aumento do teor de substituição de CP pelas cinzas, resultou em maiores tempos de início e fim de pega, em relação à argamassa de referência. Para as argamassas com as cinzas, as misturas com CZP moída por 3 horas apresentaram os menores tempos de pega, enquanto as argamassas com CZV apresentaram os maiores tempos de pega, principalmente para maiores teores de substituição (41%). Estes resultados confirmaram que o tamanho da partícula das cinzas (CZP e CZV) influencia os espalhamentos e os tempos de pega das argamassas à base de CP (ORUJI et al. 2017).

Os ensaios de resistência à compressão praticados por Oruji et al. (2017), revelaram que o aumento do teor de substituição de CP pelas cinzas (CZP e CZV) reduz os valores das resistências das argamassas (Figura 27). Sendo que, PBA I: cinza pesada moída por 0,5 h; PBA II: cinza pesada moída por 3h; e FA: cinza volante.

Figura 27: Resistência à compressão de argamassas com substituições de CP por cinzas, volante (FA) e pesada, moída por 0,5 h (PBAI) e por 3 h (PBAII).

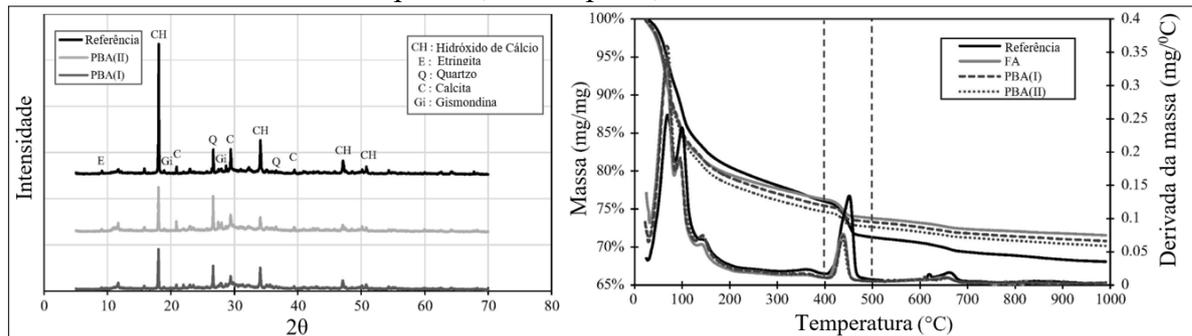


Fonte: Adaptado de Oruji et al (2017).

Em comparação à argamassa de referência, todas as argamassas com substituições de CP pelas cinzas apontaram redução significativa dos valores de resistência à compressão na idade inicial de cura (7 dias), exceto a argamassa com 9% de cinza pesada moída por 3 horas. Aos 28 dias de cura, as argamassas com 9% e 23% de cinza pesada moída por 3 horas (PBA-II), apresentaram valores de resistência à compressão significativamente maiores, em relação à referência. Nesta idade (28 dias), apenas as argamassas com 9% de cinza volante (FA) e com 9% de cinza pesada moída por 0,5 h (PBA-I) não apresentaram redução significativa dos valores de resistência à compressão. Aos 90 dias de cura, todas as argamassas com cinza pesada moída por 3 horas apresentaram valores de resistência à compressão significativamente maiores, em relação à referência. Na mesma idade (90 dias), apenas as argamassas com 9% e 23% de cinza pesada moída por 0,5 horas e as argamassas com 9% de cinza volante apresentaram valores de resistência à compressão significativamente maiores em relação à referência (ORUJI et al. 2017).

Cabe destacar que para um dado teor de cinza, todos os valores obtidos nas argamassas com cinza pesada moída por 3 horas, foram significativamente maiores em relação às argamassas com cinza volante. Quanto às cinzas pesadas, o aumento do tempo de moagem de 0,5 para 3 horas, também resultou em um aumento dos valores médios de resistência à compressão para um dado teor de cinza. Portanto, estes resultados reforçam que a redução do tamanho de partículas da cinza pesada aumenta a sua atividade pozolânica. Esta evidência foi confirmada por análises termogravimétricas TG/DTG (90 dias) e de difração de raios-X (28 dias), realizadas sobre pastas com 100% de CP e com 41% de cinzas, volante e pesada (Figura 28). A linha tracejada no termograma especifica o intervalo de temperatura (400 a 500^oC) no qual ocorre à perda de massa associada à decomposição do hidróxido de cálcio (ORUJI et al. 2017).

Figura 28: Difratomogramas (DRX) e termogramas (TG/DTG), de pastas com cinzas volante e pesada, moída por 0,5 e 3 horas.



Fonte: Adaptado de Oruji et al (2017).

As análises de DRX e TG/DTG das pastas de referência (100% CP) apontaram maiores intensidades de pico de hidróxido de cálcio (CH), em comparação às pastas com as cinzas pesada, confirmando que ocorreram reações pozolânicas, uma vez que o consumo de CH está associado à formação de C-S-H adicional (ORUJI et al. 2017).

Conforme bibliografia apresentada, a incorporação de cinza pesada em sistemas à base de cimento Portland apresenta potencial de reduzir a retração, por meio do efeito de cura interna, e de aumentar a resistência à compressão em idades mais avançadas, devido à atividade pozolânica da cinza pesada. Além disso, o efeito de cura interna e a atividade pozolânica podem ser potencializados quando a cinza pesada é moída.

2.4.3 Lama Vermelha

A lama vermelha (LV) é um resíduo gerado por usinas de produção de alumínio, durante o refino da bauxita. O processo químico de Bayer é o método mais utilizado para produção de alumina, uma vez que apresenta baixo custo produtivo (WANG et al. 2021).

O método de Bayer pode ser dividido nas etapas de digestão, clarificação, precipitação e calcinação. A etapa da digestão envolve o processo de moagem da bauxita, seguida pela digestão com uma solução de hidróxido de sódio (NaOH), sob condição de alta temperatura (200^oC a 240^oC) e pressão (30 MPa). A clarificação é a etapa onde ocorre a separação entre as fases líquida (licor) e sólida (lama vermelha), por meio das técnicas de decantação e filtração. A etapa de precipitação é caracterizada pelo resfriamento da fase líquida, seguida pela adição de pequenas quantidades de cristais de alumina, com finalidade de estimular a sua precipitação. Em seguida, a alumina cristalizada é encaminhada para a etapa de calcinação, enquanto a fase líquida residual, contendo hidróxido de cálcio e um pequeno teor de alumina, é recirculada para a etapa de digestão. Antes da calcinação, a alumina é lavada para remover a fase líquida (licor) remanescente, e seca. Por fim, a alumina é calcinada (1.000 ^oC) e apresenta cristais de alumina puro como produto final (SILVA FILHO et al. 2007).

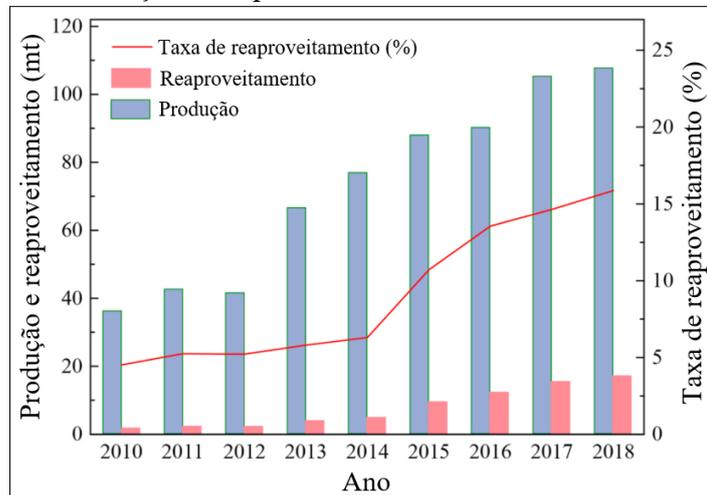
A produção de uma tonelada de alumina, normalmente resulta na geração de 1 a 1,5 toneladas de lama vermelha. No Brasil, a região norte do país gera, aproximadamente, 10,6 milhões de toneladas de lama vermelha por ano (YANG e XIAO, 2008).

A disposição da lama vermelha pode ser realizada em barragens (KHAIRUL et al. 2019), onde o material sólido sedimenta e surge um sobrenadante alcalino, o qual é recirculado para a fábrica, caracterizando um procedimento relativamente simples. No entanto, as despesas são elevadas desde quando envolvem aquisição de grandes áreas naturais, construção de barragem e impermeabilização, devido aos riscos de contaminação do solo e do lençol freático

(SILVA FILHO et al. 2007). Além disso, em casos de falhas, o impacto sobre o meio ambiente é alto. Existem outros métodos que podem mitigar os riscos de impacto ambiental, causados pela alta alcalinidade da lama vermelha (KHAIRUL et al. 2019; WANG et al. 2021). Dentre os métodos de disposição a seco, o mais comumente aplicado à lama vermelha é o “*dry-stacking*”. O método *dry-stacking* consiste na disposição progressiva da lama vermelha, em leitos de secagem até atingir uma determinada altura, onde a remoção da umidade ocorre por evaporação e drenagem (SILVA FILHO et al. 2007). Ainda assim a lama vermelha pode lixiviar, contaminando o solo ou águas subterrâneas (LIU e POON, 2016; WANG et al. 2021). Ainda, as partículas finas da lama vermelha podem ser transportadas em dias de fortes ventos, formando nuvens de poeira alcalina sobre uma área considerável (SILVA FILHO et al. 2007; WANG et al. 2021).

O crescimento da produção de alumínio e o alto potencial de impacto ambiental da lama vermelha, motivam aplicações que possam reaproveitar este resíduo (Figura 29).

Figura 29: Produção e reaproveitamento da lama vermelha na China.



Fonte: Adaptado de Wang et al (2021).

Dentre as possíveis aplicações para reaproveitamento da lama vermelha, as indústrias química e da construção civil têm revelado grande interesse (WANG et al. 2021), com destaques na produção de ferro e aço, fabricação de clínquer, construção de estradas e aterros (HERTEL et al. 2021). Mesmo assim, a taxa de reaproveitamento da lama vermelha é pequena, devido à sua elevada produção anual, alta alcalinidade (pH 10-13) e presença de metais pesados. Além disso, o transporte de uma grande quantidade de lama vermelha pode ser um fator limitante quando se trata de uma longa distância entre a refinaria de alumina e o local de reaproveitamento (KHAIRUL et al. 2019).

As aplicações que envolvem o reaproveitamento da lama vermelha estão diretamente relacionadas à sua composição química, com predominância dos óxidos de alumínio (Al_2O_3), silício (SiO_2) e ferro (Fe_2O_3), sendo que os teores destes compostos variam em função da composição química da bauxita, assim como, do processo de refinamento utilizado (KHAIRUL et al. 2019; WANG et al. 2021). Recentemente, a utilização de lama vermelha como substituta parcial do cimento Portland tem ganhado destaque em argamassas (ANIRUDH et al. 2021) e concretos (VENKATESH et al. 2020; VIYASUN et al. 2021), uma vez que a atividade pozolânica deste resíduo pode beneficiar a resistência à compressão em idades mais avançadas.

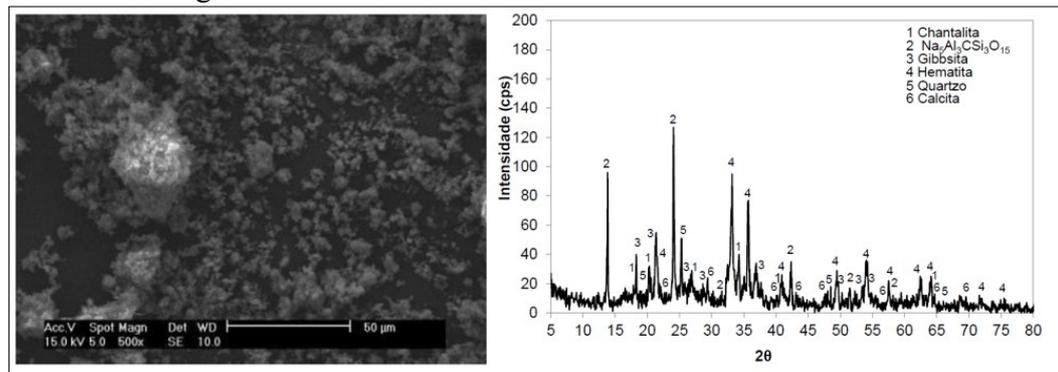
Sobre a fabricação de clínquer de cimento Portland, a adição de lama vermelha pode ser uma opção viável de valorização, desde que a composição química da lama vermelha propicie a formação das fases anidras almeçadas para o tipo de cimento Portland (HERTEL et

al. 2021). É importante frisar que a lama vermelha proveniente do principal processo de refinamento da bauxita (Bayer), é composta, em maiores teores, pelos óxidos de ferro (Fe_2O_3) e alumínio (Al_2O_3) (LIU e ZHANG, 2011). Este fato limita a valorização de maiores teores de lama vermelha para produção de clínquer de cimento Portland (HERTEL et al. 2021), uma vez que a composição química do clínquer de CP é constituída, predominantemente pelos óxidos de cálcio (CaO) e silício (SiO_2).

No entanto, uma maior taxa de incorporação de lama vermelha pode ser favorável a cimentos alternativos, tais como, os cimentos Belita - Ye'elemita - Ferrita (BYF) e Sulfoaluminato de Cálcio - Ferrita (CSAF) (HERTEL et al. 2021), tendo em vista que o clínquer destes cimentos apresenta maiores teores dos óxidos de ferro e alumínio. Além disso, no âmbito de lixiviação de metais pesados, os sistemas etringíticos podem ser favoráveis à sustentabilidade, uma vez que a etringita apresenta capacidade de encapsular os metais pesados em sua estrutura cristalina (MANFROI et al. 2015).

Manfroi (2014) realizou a caracterização da lama vermelha proveniente da região norte do Brasil (Figura 30), através das técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios-X (DRX).

Figura 30: MEV e DRX da lama vermelha seca a 105°C .



Fonte: Adaptado de Manfroi (2014).

Nos ensaios de difração de raios-X (DRX) da lama vermelha (Figura 30), as principais fases cristalinas detectadas foram chantalita, $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{CSiO}_{15}$, gibsita, hematita, quartzo e calcita. Quanto à composição química, determinada por análise de espectrometria de raios-X por energia dispersiva (EDX), a lama vermelha contém os óxidos de silício e alumina, os quais conferem atividade pozolânica a este resíduo (MANFROI et al. 2014).

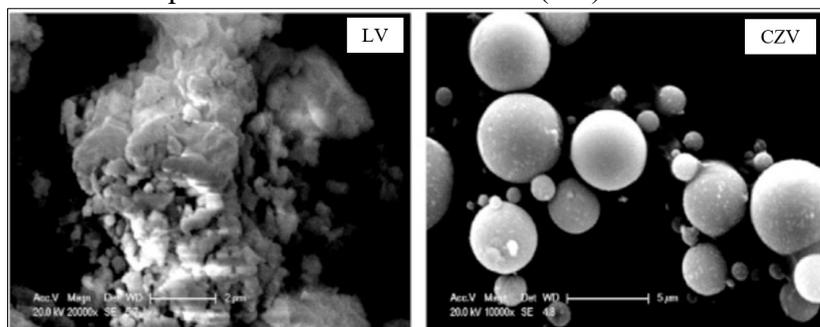
Manfroi et al. (2014) avaliaram a influência do tratamento da lama vermelha por calcinação, sobre a atividade pozolânica, através do método do consumo de hidróxido de cálcio. Para isso, as partículas de lama vermelha foram calcinadas em diferentes temperaturas (600°C a 900°C) e pastas foram produzidas com 50% de lama vermelha e 50% de hidróxido de cálcio, sob relação água/sólido de 0,60. As Análises Térmicas Diferenciais (ATD) comprovaram que as partículas de lama vermelha seca (105°C) e calcinada reagem com hidróxido de cálcio. A reação pozolânica teve início aos 3 dias e progrediu com o tempo, visto que os termogramas demonstraram redução do pico associado ao hidróxido de cálcio e aumento do pico referente a fase C-S-H. As pastas confeccionadas com lama vermelha calcinada a 600°C apresentaram maior consumo de hidróxido de cálcio aos 28 dias (92%). No entanto, as pastas produzidas com lama vermelha calcinada a 900°C apresentaram o menor consumo de hidróxido de cálcio aos 28 dias (67%).

Liu e Poon (2016), compararam a atividade pozolânica da cinza volante (CZV) e da lama vermelha (LV), com base na metodologia definida ASTM C311-11b (2011). Para tanto,

foram preparadas três argamassas, sendo a primeira constituída por 100% de cimento Portland (CP), a segunda com 20% de substituição de CP por CZV e a terceira com 20% de substituição de CP por LV, em massa. O traço foi mantido constante em 1:2,75 (CP e CZV ou LV / areia), enquanto a relação a/c variou de 0,48 a 0,50, a fim de obter misturas com consistências equivalentes. Aos 7 e 28 dias, as argamassas com cinza volante apresentam índices de atividade pozolânica de 79,9% e 88,0%, respectivamente. Nas idades de 7 e 28 dias, as argamassas com lama vermelha apresentam índices de atividade pozolânica de 79,6 % e 88,5 %, respectivamente, sendo estes valores equivalentes aos obtidos nas argamassas com cinza volante.

Liu e Poon (2016) avaliaram a capacidade de absorção de água da lama vermelha, em comparação à cinza volante. Para isso, as partículas de lama vermelha e de cinza volante foram embebidas em água e agitadas, em seguida foram secas ao ar. Para tempos de imersão em água por 10 min, 24 horas e 72 horas, a lama vermelha apresentou os respectivos índices de absorção: 30%, 31% e 32%. Para os mesmos tempos de imersão em água, a cinza volante apresentou os respectivos índices de absorção: 9%, 9,1% e 9,2%. A maior capacidade de absorção inicial de água apresentada pelas partículas de lama vermelha, resultou na redução do espalhamento de argamassas autoadensáveis, em comparação às argamassas produzidas com cinza volante. Por outro lado, as partículas de lama vermelha mostraram capacidade de aumentar a coesão das misturas e de evitar a exsudação. Este resultado foi atribuído às diferentes morfologias de superfícies das partículas da lama vermelha e da cinza volante, observadas por imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV). As partículas de cinza volante (CZV) apresentam morfologia de superfície esférica e lisa, enquanto as partículas de lama vermelha (LV) apresentam morfologia de superfície irregular, com cavidades (Figura 31).

Figura 31: MEV das partículas de lama vermelha (LV) e de cinza volante (CZV).



Fonte: Adaptado, Liu e Poon (2016).

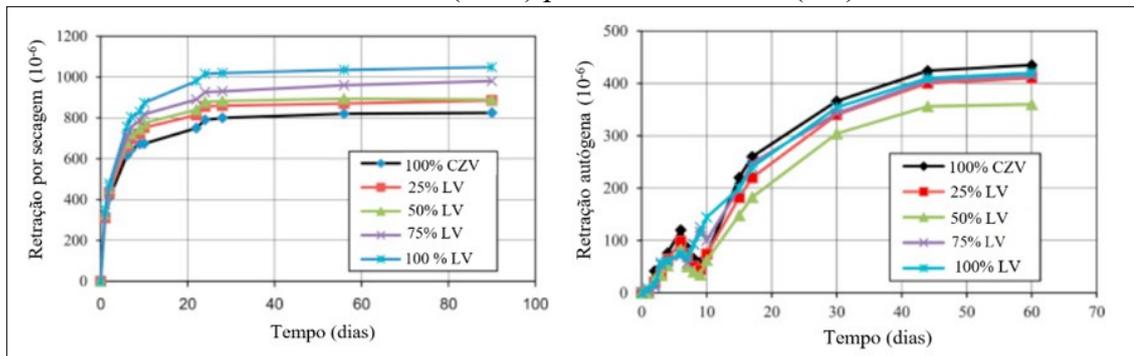
Liu e Poon (2016) analisaram a influência da substituição de cinza volante por lama vermelha, seca a 105 °C, sobre as propriedades de absorção de água, resistência à compressão, retração autógena e por secagem de argamassas autoadensáveis à base de cimento Portland. Para tanto, a cinza volante foi substituída pela lama vermelha em teores de 0 (referência), 25%, 50% e 100%. A mistura de referência foi constituída por 55% de cimento Portland e 45% de cinza volante. As argamassas foram produzidas com relação a/aglo de 0,4 e traço de 1:2,2 (aglomerantes: areia).

Os ensaios de absorção de água por imersão realizados por Liu e Poon (2016), em conformidade com a ASTM C642 (2006), revelaram que o aumento do teor de substituição de cinza volante por lama vermelha, promove um acréscimo dos índices de vazios e das taxas de absorção de água. Estes resultados indicam que as argamassas preparadas com maiores teores de substituição (75 e 100%) apresentaram maior porosidade. No entanto, a substituição de até 75% de cinza volante por lama vermelha promoveu um aumento dos valores de resistência à compressão, em todas as idades testadas (14, 28 e 56 dias), principalmente para 50% de

substituição. O aumento da resistência à compressão das argamassas autoadensáveis com 50% de substituição de cinza volante por lama vermelha, foi atribuído à atividade pozolânica e ao efeito de cura interna promovida pelas partículas de lama vermelha.

Para os ensaios de retração autógena e por secagem, Liu e Poon (2016) adotaram as metodologias estabelecidas na ASTM C1698-09 (2014) e na BSI 1920-8 (ISO, 2009), respectivamente. As amostras foram curadas sob condições de temperatura de 23 °C e umidade relativa de 50%. Os resultados de retração das argamassas autoadensáveis são apresentados na Figura 32.

Figura 32: Retração em argamassas autoadensáveis, com diferentes teores de substituição de cinza volante (CZV) por lama vermelha (LV).



Fonte: Adaptado, Liu e Poon (2016).

A substituição de cinza volante por lama vermelha aumentou a retração por secagem das argamassas, uma vez que a água livre pode ser removida com maior facilidade nas superfícies das amostras produzidas com lama vermelha, devido à maior porosidade das suas partículas, em relação às partículas de cinza volante. No entanto, as argamassas com 50% de substituição de cinza volante por lama vermelha apresentaram menores valores de retração autógena, em todas idades testadas, enquanto as argamassas de referência (100% CZV) apresentaram os maiores valores de retração autógena, a partir de 15 dias de cura. O menor valor de retração autógena, verificado nas argamassas autoadensáveis com 50% de substituição de cinza volante por lama vermelha, foi atribuído ao efeito de cura interna, por conta da liberação gradativa da água inicialmente absorvida pelas partículas de lama vermelha (LIU e POON, 2016).

Divergente ao resultado de retração por secagem obtido em argamassas autoadensáveis, em outro estudo sobre concreto autoadensável, Liu e Poon (2016) constataram que a substituição de 10% a 40% de cinza volante por lama vermelha (LV) reduz a retração por secagem, principalmente para 40% de substituição, devido ao efeito de cura interna. Além disso, as substituições de 30% e 40% de cinza volante por lama vermelha, em massa, promoveram maiores valores médios de resistência à compressão, aos 7 e 28 dias, mas o aumento significativo dos valores de resistência foi evidenciado aos 56 e 90 dias. Para os concretos com 10 e 20% de substituição de cinza volante por lama vermelha, os valores de resistência à compressão não foram significativamente alterados, em todas as idades testadas (7, 28, 56 e 90 dias).

Anirudh et al. (2021) analisaram a influência da substituição do cimento Portland (CP) por lama vermelha (LV), sobre as propriedades de resistências à compressão e absorção de água por imersão, em argamassas. As substituições do cimento Portland por lama vermelha foram de 5%, 10%, 15% e 20%, em massa. As argamassas foram produzidas com traço 1:1,5 (cimento e lama vermelha: agregado miúdo) e relação a/aglo de 0,52. Os resultados de resistência à

compressão revelaram que a substituição de até 20% de cimento Portland por lama vermelha aumenta a resistência à compressão, aos 7 e 28 dias de cura, principalmente para 10% de substituição.

Anirudh et al. (2021) observaram através de imagens de microscopia eletrônica por varredura (MEV), que as argamassas com 10% de substituição do cimento Portland por lama vermelha apresentavam menor porosidade, em relação a argamassa de referência (100% CP). Para os ensaios de absorção de água por imersão, o aumento do teor de substituição de cimento Portland por lama vermelha resultou em uma redução da taxa de absorção, principalmente para 20% de substituição, indicando que houve um refinamento dos poros. O aumento da resistência, a redução da porosidade e o efeito de refinamento dos poros, averiguados nas argamassas com substituição de CP por LV, foram associados à atividade pozolânica da lama vermelha.

Venkatesh et al. (2020) avaliaram a influência da substituição de cimento Portland por lama vermelha sobre as propriedades de resistências mecânicas (flexão e compressão) e absorção de água, em concretos. A substituição do cimento Portland por lama vermelha variou em até 15% da massa de aglomerantes (cimento e lama vermelha). O efeito do tratamento da lama vermelha por calcinação também foi avaliado. Para isso, a lama vermelha foi utilizada seca a 105 °C por 24 horas, e calcinada, a 600°C por duas horas. Os concretos foram produzidos com relação a/aglo de 0,39 e traço de 1: 1,7: 3,3 (cimento e lama vermelha: areia: brita).

Em relação aos ensaios de resistência à compressão praticados por Venkatesh et al. (2020), os concretos produzidos com lama vermelha calcinada à 600°C apresentaram maiores valores de resistências à compressão aos 28 dias, em relação à referência (100% CP), independente do teor de substituição (2,5 a 15%). No entanto, a substituição de CP por lama vermelha seca (105°C) só aumentou os valores de resistência à compressão dos concretos produzidos com até 5% de substituição. Os resultados de resistência à tração apresentaram comportamento semelhante aos obtidos nos ensaios de resistência à compressão. Dentre os sistemas testados, o melhor desempenho mecânico foi obtido nos concretos com 10% de substituição do cimento Portland por lama vermelha calcinada a 600°C.

Quanto aos ensaios de absorção de água por imersão realizados por Venkatesh et al. (2020) em conformidade com a normalização Indiana BIS 1199 (IS, 1959), o aumento do teor de substituição do cimento Portland por lama vermelha reduziu a taxa de absorção, principalmente para a lama vermelha calcinada. Este resultado foi atribuído ao efeito filler, uma vez que a lama vermelha apresenta menores dimensões de partículas, em relação ao cimento.

Viyasun et al. (2021) também avaliou a influência da substituição do cimento Portland por lama vermelha, sobre as propriedades de resistências mecânicas (flexão, compressão e tração) de concretos. A substituição do cimento Portland por lama vermelha foi de 10%, 20% e 30%, em massa. Os concretos foram produzidos com agregados naturais, utilizando um traço de 1:1,6 :2,57 (cimento e lama vermelha: areia: brita) e uma relação a/aglo (cimento e lama vermelha) de 0,45. Aos 28 dias de cura, os resultados de resistência à compressão, resistência à flexão e resistência à tração, revelaram que as substituições de 20% e 30% de cimento Portland por lama vermelha aumentaram os valores médios das resistências mecânicas, em relação à referência (100% CP), principalmente para 20% de substituição. Por outro lado, para 10% de substituição, as resistências mecânicas foram reduzidas. Os autores concluíram que os concretos com 20% de substituição de cimento Portland por lama vermelha apresentaram as melhores propriedades mecânicas.

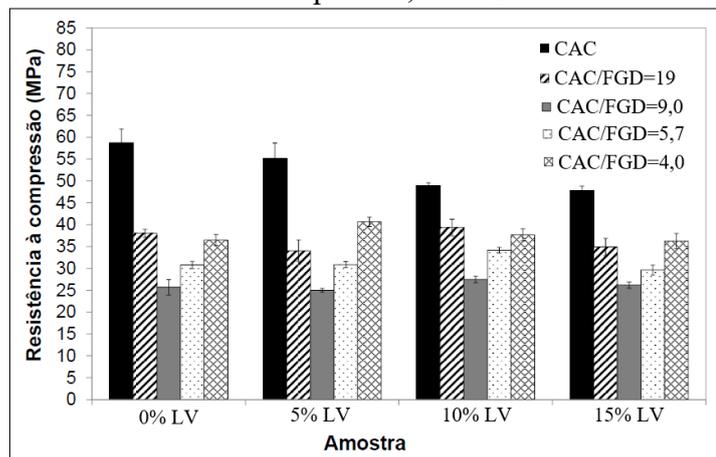
Manfroi et al. (2015) avaliaram a influência da substituição parcial do cimento aluminato de cálcio (CAC) por gesso FGD (FGD) e/ou lama vermelha (LV), sobre a mineralogia e a resistência à compressão de argamassas. O gesso FGD foi calcinado a 150 °C (hemidrato), enquanto, a lama vermelha foi calcinada a 600 °C. As argamassas foram preparadas com relação a/aglo de 0,5, traço 1:3 (aglomerantes/areia padrão) e 0,4% de aditivo

superplastificante (éter policarboxilato). A argamassa de referência foi constituída por 100% de CAC e as argamassas à base do sistema binário CAC/FGD foram formuladas com 5 a 20% de substituição de CAC por FGD, em massa. Os aglomerantes dos sistemas à base de CAC e de CAC/FGD, foram substituídos por 5%, 10% e 15% de lama vermelha.

As fases mineralógicas identificadas nos ensaios de Difração de Raios-X (DRX) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) das argamassas com 5, 10 e 15% de substituição do cimento aluminoso por lama vermelha foram as mesmas detectadas na argamassa de referência (100% CAC). Portanto, a substituição de até 15% de cimento aluminoso por lama vermelha não alterou a mineralogia das argamassas. Da mesma forma, para o sistema binário CAC/FGD, a substituição de 5 a 15% dos aglomerantes (CAC e FGD) por lama vermelha também não influenciou a mineralogia das argamassas.

Os resultados de resistência à compressão mostraram que as substituições de CAC por FGD e/ou por LV resultam na redução dos valores de resistência (Figura 33), aos 28 dias de cura, devido à redução dos teores de aluminato de cálcio hidratado verificados nas análises de DRX (MANFROI et al. 2015).

Figura 33: Resistência à compressão de argamassas com 5 a 15% de substituição de CAC e CAC/FGD por LV, aos 28 dias.



Fonte: Adaptado de Manfroi et al. (2015).

Para uma relação CAC/FGD constante, o aumento do teor de substituição dos aglomerantes (CAC e FGD) por lama vermelha não apresentou grandes variações dos valores de resistência à compressão (Figura 33), indicando que a lama vermelha atuou como filler. Os menores valores de resistência observados nas argamassas com relação CAC/FGD igual a 9, foram atribuídos ao menor teor de etringita, em relação às argamassas com relações CAC/FGD de 5,7 e 4,0. No entanto, as argamassas com relações CAC/FGD de 19,0 apresentaram maiores valores de resistência à compressão, em relação às argamassas com relações CAC/FGD de 9,0 e 5,7. Este resultado foi relacionado à redução dos teores de aluminatos de cálcio hidratados, baixo teor de etringita e à presença das fases gipsita e hemidrato, verificados nos ensaios de DRX das misturas com relações CAC/FGD de 9,0 e 5,7 (MANFROI et al. 2015).

A revisão bibliográfica referente a incorporação de lama vermelha em argamassas e concretos à base de cimento Portland sugeriu que este resíduo pode aumentar a resistência à compressão em idades avançadas e reduzir a retração, devido à atividade pozolânica e ao efeito de cura interna. A calcinação da lama vermelha à 600°C mostrou melhorar a atividade pozolânica. Em sistemas binários CAC/C \bar{S} H_{0,5}, a substituição de até 15% dos aglomerantes por

lama vermelha não influenciou significativamente a resistência à compressão, indicando que as partículas de lama podem atuar como filler.

2.5 AGREGADOS

Os agregados comumente empregados para produção de argamassas autonivelantes são areias naturais de rio, com granulometria fina, visando obter um grande espalhamento e uma elevada coesão da mistura no estado fresco.

Cambaz et al. (2016) analisaram a influência da composição granulométrica do agregado sobre os espalhamentos, as resistências à compressão e a absorção de água de argamassas autonivelantes à base de cimento Portland. A relação a/c foi de 0,5 e o traço foi de 1:2 (cimento: agregado). O aditivo SP, à base de éter policarboxílico, foi dosado nas proporções de 0,5%, 1% e 1,5%, em relação à massa de cimento. Como agregados, foram utilizadas duas areias naturais de rio, com dimensões de partículas inferiores a 1 mm e a 3 mm, e uma areia de britagem, com dimensões de partículas inferiores a 3 mm. Os ensaios de espalhamento “*slump flow*” e de tempo de espalhamento (T_{500}) foram realizados em conformidade com a metodologia definida na EN 12350-8 (2016) para concretos autoadensáveis.

As argamassas autonivelantes produzidas com areia de rio com menor dimensão média de partículas (1 mm), apresentaram o maior diâmetro (*slump*) e o menor tempo (T_{500}) de espalhamento (CAMBAZ et al. 2016). Da mesma forma, Guneyisi et al. (2016) também constatou que a redução do tamanho de partículas do agregado aumenta o espalhamento de argamassas autoadensáveis.

Para as argamassas autonivelantes produzidas com agregados de mesmos tamanhos de partículas (3 mm), a areia natural proporcionou maior espalhamento e maior velocidade de escoamento, em comparação à areia de britagem, Este resultado foi relacionado à forma esférica das partículas da areia natural e à forma angular das partículas da areia de britagem (CAMBAZ et al. 2016). As partículas com formas esféricas podem aumentar os espalhamentos, uma vez que reduzem a fricção interna entre as partículas (LIBRE et al. 2010; RIZWAN e BIER, 2012; MEHDIPOUR et al. 2016).

Cambaz et al. (2016) realizou os ensaios de resistência à compressão sobre amostras cúbicas (70 mm^3), aos 28 dias de cura. O maior valor de resistência à compressão (34 MPa) foi obtido na argamassa autonivelante produzida com 1% de aditivo SP e areia natural com menores dimensões de partículas (1 mm). Da mesma forma, a menor taxa de absorção de água foi apresentada na argamassa produzida com 1% de aditivo SP e areia natural com menores dimensões de partículas (1 mm). Por outro lado, o menor valor de resistência à compressão (22 MPa) foi verificado na argamassa preparada com 1,5% de SP e areia natural com maiores dimensões de partículas (3 mm). A razão pela qual as argamassas produzidas com mesmo traço e relação a/c apresentaram diferentes valores de absorção de água e resistências à compressão, foi atribuída à variação da porosidade, uma vez que o escoamento e a coesão da mistura influenciam no adensamento das amostras.

2.6 PROPRIEDADES DAS ARGAMASSAS AUTONIVELANTES

A seguir, as principais propriedades das argamassas autonivelantes são apresentadas, com enfoque nos sistemas CAC/C $\bar{S}H_x$ /CP.

2.6.1 Espalhamentos

A normalização que estabelece as orientações para determinação dos espalhamentos das argamassas autonivelantes é a ASTM C1708, em vigor a partir de 2016. Antes disso, os estudos que avaliaram os espalhamentos das argamassas autonivelantes se baseavam na EFNARC (2005), a qual foi desenvolvida com o propósito de determinar os espalhamentos de argamassas e concretos autoadensáveis. O espalhamento é avaliado pela capacidade de escoamento da argamassa sobre uma placa de vidro, após o preenchimento e a remoção de um troco de cone (EFNARC, 2005) ou cilindro (ASTM C1708, 2016), cujas dimensões são apresentadas na Tabela 5. Os valores dos espalhamentos averiguados na bibliografia das argamassas autonivelantes são apresentados na Tabela 6.

Tabela 5: Dimensões dos aparatos utilizados para determinar os espalhamentos das argamassas que demandam grandes espalhamentos.

Aparatos	Diâmetros bases (cm)		Altura (cm)	Volume (cm ³)
	B	b	H	V
Tronco de cone (EFNARC)	10	7	6	343,83
Mini Cilindro (ASTM C1708)	3	3	5	35,325

Fonte: Autor.

Tabela 6: Espalhamentos de argamassas autoadensáveis e autonivelantes.

Aparato	Espalhamento (mm)	Fonte	Argamassas
Tronco de cone	240 a 260	EFNARC (2005)	Autoadensável
Tronco de cone	234 a 395	Emoto e Bier (2007)	Autonivelante
Tronco de cone	250 a 270	Georgin et al. (2008)	Autonivelante
Tronco de cone	250 a 300	Barluenga e Olivares (2010)	Autonivelante
Tronco de cone	240 a 260	Katsiadramis (2010)	Autonivelante
Tronco de cone	253 a 347	Onishi e Bier (2010)	Autonivelante
Mini cilindro	125 a 150	ASTM C1708 (2016)	Autonivelante
Mini cilindro	130 a 150	Yang et al. (2016)	Autonivelante
Tronco de cone	270 a 310	Schaefer et al. (2017)	Autonivelante
Mini cilindro	150 a 160	Zhang et al. (2018)	Autonivelante
Tronco de cone	252 a 339	Anjos et al. (2020)	Autonivelante

Fonte: Autor.

Dentre os principais parâmetros que influenciam as argamassas que demandam grandes espalhamentos, destacam-se os teores de água, aditivos (SP e MVA) e materiais finos, com dimensões de partículas inferiores a 0,15 mm (LIBRE et al. 2010). As características de forma, textura e distribuição de tamanho de partículas dos materiais finos, influenciam significativamente os espalhamentos de argamassas autoadensáveis (FELEKOGLU et al. 2006).

Libre et al. (2010) avaliaram a influência dos teores de água, aditivos e adições sobre os espalhamentos de argamassas autoadensáveis à base de CP. As substituições do CP por filler calcário (FC) e cinza volante (CZV) variaram de 0 a 50%. Os aditivos utilizados foram do tipo SP (policarboxilato) e MVA (polissacarídeo). Como agregado, foi utilizada uma areia natural

fina, com dimensões de partículas inferiores a 2,36 mm. As relações a/c testadas foram de 0,35, 0,45 e 0,55. Os ensaios de espalhamento e tempo de escoamento foram realizados de acordo com a EFNARC (2005). O aumento de 10% do teor de água da mistura promoveu um aumento de 18% do valor do espalhamento, enquanto a dosagem de 1% de SP, em relação à massa de CP, aumentou o valor de espalhamento da argamassa em até 30%, e as misturas foram mais coesas. Portanto, o uso do aditivo SP apresentou melhor eficiência em aumentar o espalhamento e a coesão da mistura, quando comparado ao aumento da relação a/c. A substituição de CP por cinza volante (CZV) mostrou melhorar o espalhamento das argamassas autoadensáveis, devido ao formato esférico das partículas da cinza volante.

Emoto e Bier (2007) verificaram que a argamassa autonivelante à base do sistema CAC/C $\bar{S}H_x$ /CP, dosada com 0,2% de aditivo SP à base de policarboxilato, apresentou maior espalhamento quando comparado com a argamassa dosada com 0,4% de aditivo SP à base de caseína. Schaefer (2013) constatou que as argamassas autonivelantes à base dos sistemas CAC/C $\bar{S}H_x$ /CP apresentam maiores espalhamentos quando dosadas com o aditivo SP à base de policarboxilato, em comparação ao aditivo SP à base de naftaleno.

Onishi e Bier (2010) analisaram os espalhamentos de argamassas autonivelantes à base dos sistemas CAC/C $\bar{S}H_x$ /CP, com diferentes fontes de sulfato de cálcio (α -hemidrato, β -hemidrato, dihidrato e anidrita). Os sistemas CAC/C $\bar{S}H_x$ /CP foram constituídos por maiores teores de CAC (64/23/13) e de CP (32/18/50), em relação à massa dos aglomerantes. O filler calcário foi utilizado como adição mineral, e a areia natural, com dimensões de partículas de 0,2 a 0,5 mm, foi usada como agregado miúdo.

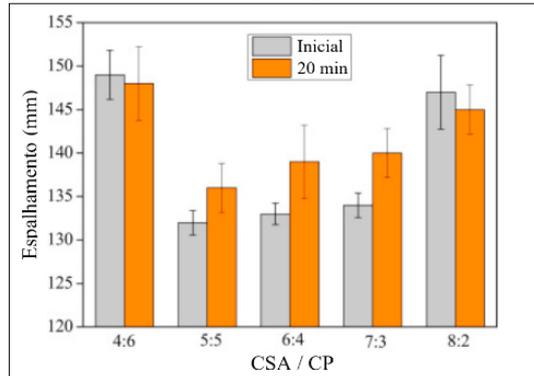
Para os sistemas com maiores teores de CAC, a argamassa preparada com β -hemidrato apresentou o menor valor de espalhamento (25,3 cm), enquanto as argamassas produzidas com α -hemidrato, dihidrato e anidrita apresentaram valores de espalhamento próximos a 30 cm. Da mesma forma, em sistemas com predominância de CP, a argamassa produzida com β -hemidrato apresentou o menor valor de espalhamento (32,6 cm), e as argamassas produzidas com α -hemidrato, dihidrato e anidrita apresentaram valores de espalhamento próximos a 34 cm (ONISHI e BIER, 2010).

Zhang et al. (2018) analisaram os espalhamentos de argamassas autonivelantes à base de sistemas CAC/C $\bar{S}H_x$ /CP, com altos teores de CP (75% a 85%) e diferentes fontes de sulfato de cálcio (α -hemidrato, dihidrato e anidrita). O teor de CAC foi mantido constante em 10% da massa de aglomerantes e os teores de C $\bar{S}H_x$ variaram de 0 a 15%. As argamassas foram preparadas com traço 1:1:0,5 (aglomerantes: areia: filler calcário) e relação a/s (água/aglomerantes, adição e agregado) de 0,185. Os respectivos teores dos aditivos SP (policarboxilato), pó redispersível, retardador (ácido tartárico), estabilizador (éter de celulose) e antiespumante foram de: 0,2%, 1,2%, 0,06%, 0,02% e 0,12%, em relação à massa dos materiais secos. As argamassas autonivelantes produzidas com anidrita apresentaram espalhamentos iniciais próximos a 160 mm, sendo estes valores superiores aos obtidos nas argamassas preparadas com α -hemidrato e dihidrato. Além disso, as argamassas produzidas com anidrita apresentaram menor perda de espalhamento após 20 min de preparo da mistura, em relação aos sulfatos de cálcio α -hemidrato e dihidrato.

Yang et al. (2016) avaliaram a influência da relação CSA/CP sobre os espalhamentos de argamassas autonivelantes à base do sistema CSA/C $\bar{S}H_x$ /CP. Para tanto, o teor de sulfato de cálcio foi mantido constante em 45% da massa dos materiais secos. As relações CSA/CP variaram de 4/6 a 8/2, sendo que a soma de CSA e CP representavam 20% da massa dos materiais secos. A areia natural foi usada para compor 35% da massa dos materiais secos. A fonte de sulfato de cálcio usada foi o Fosfogesso, sem tratamentos, com composição química semelhante ao dihidrato (C $\bar{S}H_2$). Os teores dos aditivos SP (policarboxilato), retardador (borato de sódio) e agente antiespumante foram respectivamente mantidos constantes em 0,4%, 0,08%

e 0,02%, em relação à massa dos materiais secos. A relação a/s (água/materiais secos) foi de 0,21. Os resultados dos espalhamentos, em função de diferentes relações CSA/CP, são apresentados na Figura 34.

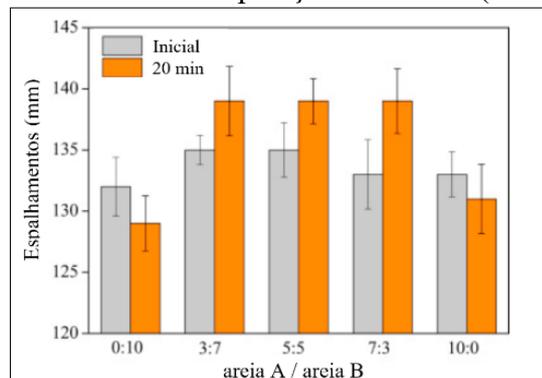
Figura 34: Espalhamentos de argamassas autonivelantes à base do sistema CSA/C \bar{S} H₂/CP, com diferentes relações CSA/CP.



Fonte: Adaptado de Yang et al. (2016).

Os espalhamentos das argamassas autonivelantes foram significativamente menores nas misturas com relações CSA/CP de 5:5, 6:4 e 7:3 (Figura 34). Yang et al. (2016) também avaliaram a influência do agregado sobre os das argamassas autonivelantes (Figura 35). Para isso, foram testadas diferentes relações entre duas areias naturais. A areia da classe “A” foi composta por partículas retidas nas peneiras ASTM 30 a 50 (0,3 mm a 0,6 mm), enquanto a areia da classe “B” foi constituída por partículas retidas nas peneiras ASTM 40 a 70 (0,21 mm a 0,42 mm). A relação CSA/CP foi mantida constante em 4/6.

Figura 35: Espalhamentos de argamassas autonivelantes à base do sistema CSA/C \bar{S} H₂/CP, com diferentes composições de areias (A e B).



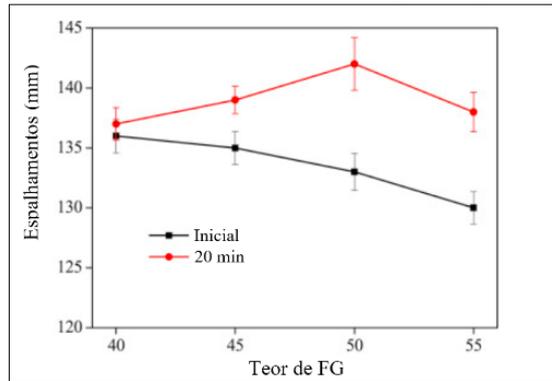
Fonte: Adaptado de Yang et al. (2016).

As argamassas autonivelantes produzidas com composições de areias A/B (3/7 a 7/3) apresentam maiores espalhamentos, em relação às argamassas confeccionadas com apenas um tipo de areia. Além disso, as argamassas produzidas com composições de areias apresentaram maiores espalhamentos após 20 min, mas as argamassas confeccionadas exclusivamente com um tipo de areia mostraram reduzir os espalhamentos após 20 min (YANG et al. 2016).

No estudo de Yang et al. (2016), o efeito do teor de fosfogesso (C \bar{S} H₂) sobre os espalhamentos das argamassas autonivelantes também foi avaliado. Nesta etapa, os materiais sólidos foram constituídos por 20% de cimento (CSA e CP), os teores de fosfogesso (C \bar{S} H₂)

variaram de 40% a 55% e os teores dos agregados variaram de 40% a 25%, sob relação areia A/B de 5/5. Os resultados dos espalhamentos das argamassas autonivelantes, em função dos diferentes teores de FG, são apresentados na Figura 36.

Figura 36: Espalhamentos de argamassas autonivelantes à base do sistema CSA/C \bar{S} H $_2$ /CP, com diferentes teores de fosfogesso (C \bar{S} H $_2$).



Fonte: Adaptado de Yang et al. (2016).

O aumento do teor de fosfogesso reduziu o espalhamento inicial das argamassas autonivelantes, por conta da maior área superficial do fosfogesso, em relação à areia. No entanto, o aumento do teor de fosfogesso de 40% para 50% promoveu maiores valores de espalhamentos após 20 min, indicando que os ácidos residuais presentes no fosfogesso retardaram as reações de hidratação (YANG et al. 2016).

2.6.2 Coesão

As argamassas autonivelantes são mais propensas à segregação e/ou exsudação, devido ao maior teor de água utilizado a fim de obter grandes espalhamentos. O espalhamento está correlacionado com a viscosidade, uma vez que os sistemas que apresentam grandes espalhamentos são caracterizados por uma baixa tensão de escoamento (EMOTO E BIER, 2007). Sendo assim, existe um valor limite de espalhamento para assegurar a coesão adequada da mistura. Para valores de espalhamento acima deste limite, os riscos de exsudação e/ou segregação aumentam significativamente. A segregação pode ser definida como a desagregação dos constituintes da mistura, em que a pasta de cimento e o agregado se separam, e pode ocorrer quando a mistura se encontra em repouso (segregação estática) ou durante o escoamento e adensamento (segregação dinâmica) (MEHDIPOUR et al. 2016).

A exsudação pode ser conceituada como a migração de água para a superfície da mistura. O fenômeno de exsudação ocorre porque a água tende a percorrer para a superfície do material recém aplicado, devido ao menor valor de massa específica da água, em relação aos outros materiais que compõem a mistura. Outro fator que contribui com a percolação de água é o deslocamento do ar incorporado durante o procedimento de mistura ou moldagem, que tende a migrar para a superfície (NEVILLE, 2016). Esses fenômenos gerados no estado fresco podem reduzir o desempenho das argamassas no estado endurecido, principalmente em relação às suas resistências mecânicas e à sua durabilidade (MEHDIPOUR et al. 2016).

A coesão das argamassas autonivelantes é influenciada pelo uso de aditivos SP e/ou RP, visto que estes se adsorvem sobre as partículas de cimento e reduzem as forças de interação entre as partículas (EMOTO E BIER, 2007). Libre et al. (2010), analisaram a influência dos tipos de adições (FC e CZV), teores de água, e teores de aditivos, SP (poli-carboxilato) e MVA

(polissacarídeo), sobre a coesão das argamassas autoadensáveis. As argamassas com relação a/c de 0,35 mostraram boa coesão, mas as argamassas com relação a/c de 0,55 foram mais propensas a segregação, principalmente para maiores teores de aditivo SP. Por outro lado, o aditivo MVA mostrou bom desempenho em aumentar a coesão, evitando que ocorra exsudação ou segregação nas misturas com maiores relações a/c. Para as argamassas preparadas com relação a/c de 0,55, todas as misturas contendo mais de 1,7% de MVA apresentaram boa coesão.

Quanto as adições minerais, as substituições de 10% do CP por filler calcário e por cinza volante aumentaram a coesão das argamassas autoadensáveis, mas para teores de substituição de CP superiores a 20%, as misturas apresentaram menor coesão e maior tendência à segregação, principalmente para maiores relações a/c. Libre et al. (2010) concluíram que o uso do aditivo MVA foi mais eficiente em aumentar a coesão da mistura, quando comparado ao uso de adições minerais (LIBRE et al. 2010).

2.6.3 Tempos de pega

De acordo com a nota 11 da ASTM C1708 (2019), os tempos de início de pega das argamassas autonivelantes normalmente ocorrem dentro do intervalo de 1 a 3 horas, e podem ser determinados por meio do método da agulha de Vicat.

Emoto e Bier (2007) realizaram ensaios de calorimetria (EN 196-3, 2005) em sistemas CAC/C \bar{S} H_x/CP com predomínio de CAC (64/23/13) e de CP (32/18/50), a fim de avaliar as influências das diferentes composições de aglomerantes e aditivos sobre os tempos de pega de argamassas autonivelantes. Os sistemas com maiores teores de CAC foram produzidos com α -hemidrato e os sistemas com maiores teores de CP foram preparados com anidrita. Os sistemas com maiores teores de CAC apresentaram menores tempos de início de pega (45 a 75 min), quando comparados aos sistemas com maiores teores de CP (87 a 142 min). Para o sistema com maiores teores de CAC (64/23/13) dosados com aditivo SP (policarboxilato), o aditivo RP à base de ácido tartárico proporcionou maiores espalhamentos e tempos de pega, em relação ao aditivo RP à base de ácido cítrico.

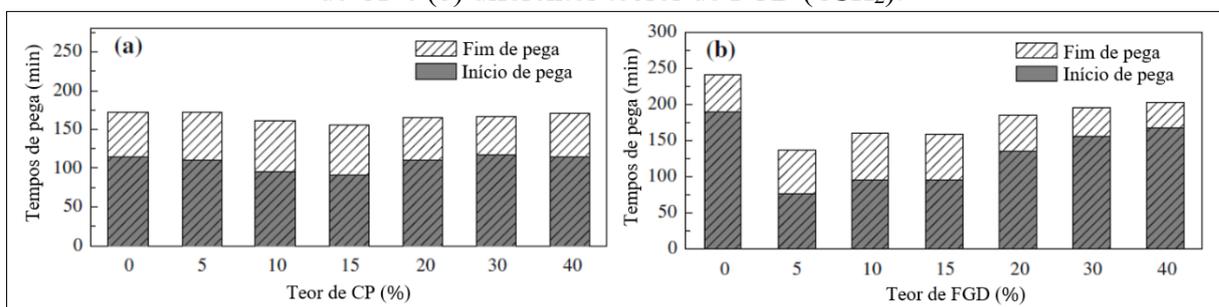
Onishi e Bier (2010) analisaram a influência dos tempos de pega das argamassas autonivelantes produzidas com sistemas CAC/C \bar{S} H_x/CP, com predomínio de CAC e de CP e diferentes fontes de sulfato de cálcio (α -hemidrato, β -hemidrato, dihidrato e anidrita). As argamassas autonivelantes produzidas com maiores teores de CAC (64/23/13) apresentaram pequenos tempos de início (46 a 52 min) e de fim (58 a 67 min) de pega. Nestes sistemas (64/23/13), as argamassas produzidas com anidrita apresentaram os maiores tempos de pega. Em sistemas com predominância de CP (32/18/50), os tempos de início (86 a 119 min) e fim (135 a 172 min) de pega foram maiores, em relação aos sistemas com maiores teores de CAC, exceto para o sistema preparado com anidrita, no qual o tempo de início de pega foi muito pequeno (34 min). Os sistemas com maiores teores de CAC foram mais apropriados aos casos que demandam rápidos processos de endurecimento e cura, enquanto os sistemas com predominância de CP foram mais adequados aos casos que necessitam de um maior espaço de tempo de trabalhabilidade, sendo que neste caso, as formulações (32/18/50) com anidrita devem ser evitadas.

Para os sistemas CAC/C \bar{S} H_x/CP com altos teores de CP (75% a 85%) e pequenos teores de CAC (10%), os tempos de pega foram maiores nas argamassas autonivelantes com maiores teores de sulfato de cálcio (15%), uma vez que a etringita formada na superfície das partículas de cimento limita a hidratação do C₃S. As argamassas autonivelantes produzidas com anidrita apresentaram os maiores tempos de pega (100 a 115), enquanto as argamassas preparadas com dihidrato apresentaram os menores (58 min a 69 min). Este resultado foi

atribuído à menor taxa de dissolução da anidrita, em relação ao hemidrato e ao dihidrato (ZHANG et al. 2018).

Lou et al. (2010) verificaram que o teor de gesso FGD apresenta maior influência sobre os tempos de pega de pastas à base do sistema CAC/C \bar{S} H₂/CP, quando comparado ao teor de cimento Portland. Vale ressaltar que o cimento Portland usado foi composto por 25% de clínquer de CP e 75% de filler calcário. Os resultados dos tempos de pega das pastas preparadas com diferentes teores de CP (0 a 40%) mantendo a relação CAC/FGD constante em 4, e das pastas produzidas com diferentes teores de gesso FGD (0 a 40%), fixando a relação CAC/CP em 4, são apresentados na Figura 37 (a) e (b), respectivamente.

Figura 37: Tempos de pega de pastas à base do sistema CAC/C \bar{S} H₂/CP: (a) diferentes teores de CP e (b) diferentes teores de FGD (C \bar{S} H₂).



Fonte: Adaptado de Lou et al. (2010).

Os tempos de início de pega foram relacionados à formação de etringita sobre as partículas de cimento, fato que caracteriza o período de dormência, e está associado ao tempo de trabalhabilidade da mistura. Assim, as argamassas com maiores teores de FGD promovem a formação de maiores teores de etringita sobre as partículas de cimento, que resultam em maiores tempos de início de pega (LOU et al. 2010).

As pastas com maiores teores de FGD promovem maiores tempos de início de pega. Este resultado sugeriu que o aumento do teor de FGD proporcionou a formação de maiores teores de etringita sobre as partículas de cimento (LOU et al. 2010), visto que este fato é responsável pelo período de dormência, o qual está associado ao tempo de trabalhabilidade da mistura (Figura 2a).

2.6.4 Resistências Mecânicas

As reações químicas associadas ao processo de hidratação dos aglomerantes são as principais responsáveis pela evolução da resistência mecânica de um material cimentício, uma vez que promovem a densificação da microestrutura (GEORGIN et al. 2010).

Rizwan e Bier (2012) verificaram que as resistências mecânicas de argamassas autoadensáveis à base de CP estão diretamente relacionadas com tamanho máximo dos poros e com a atividade pozolânica das adições utilizadas. Os ensaios de resistência à compressão, realizados em argamassas com tração 1:1:2 (cimento:adição:areia), revelaram que a substituição de filler calcário por cinza volante beneficia a resistência à compressão aos 28 dias de cura, devido à atividade pozolânica da cinza. O aumento da resistência foi relacionado ao menor tamanho máximo de poro, apresentado nas argamassas produzidas com cinza volante (19,31 nm), em relação ao obtido nas argamassas com filler calcário (25,37 nm).

Os valores das resistências à compressão (R_c) e à flexão (R_f), estabelecidos na normalização para argamassas autonivelantes (ASTM C1708, 2019), são apresentados na Tabela 7.

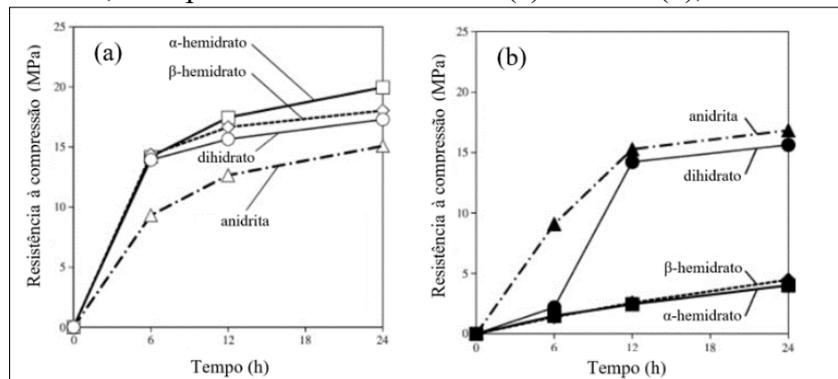
Tabela 7: Resistências mecânicas para argamassas autonivelantes.

ASTM C1708	1 dia	s_d	7 dias	s_d	28 dias	s_d
R_f (MPa)	4,5	1,2	7,5	2,5	-	-
R_c (MPa)	22	7,3	32	7,0	39	9,3

Fonte: ASTM C1708 (2019).

Os teores de CAC e CP, assim como as fontes de sulfato de cálcio usadas no sistema CAC/ $C\bar{S}H_x$ /CP influenciam na resistência à compressão de argamassas autonivelantes. As argamassas com maiores teores de CAC (64/23/13) apresentaram valores de resistências à compressão dentro do intervalo de 15 e 20 MPa em 1 dia (Figura 38a). Para as argamassas maiores teores de CP (32/18/50), apenas nas formulações com anidrita e dihidrato apresentaram valores de resistências à compressão inicial (1 dia) próximos a 15 MPa, enquanto as argamassas com os hemidratos (α e β) apresentaram valores de resistências à compressão próximos a 5 MPa (Figura 38b). Além disso, as argamassas autonivelantes produzidas com os hemidratos (α e β) e teores médios de CP (32/18/50) apresentaram fissuração (ONISHI e BIER, 2010).

Figura 38: Resistências à compressão das argamassas autonivelantes à base dos sistemas CAC/ $C\bar{S}H_x$ /CP, com predominância de CAC (a) e de CP (b), e diferentes $C\bar{S}H_x$.



Fonte: Adaptado de Onishi e Bier (2010).

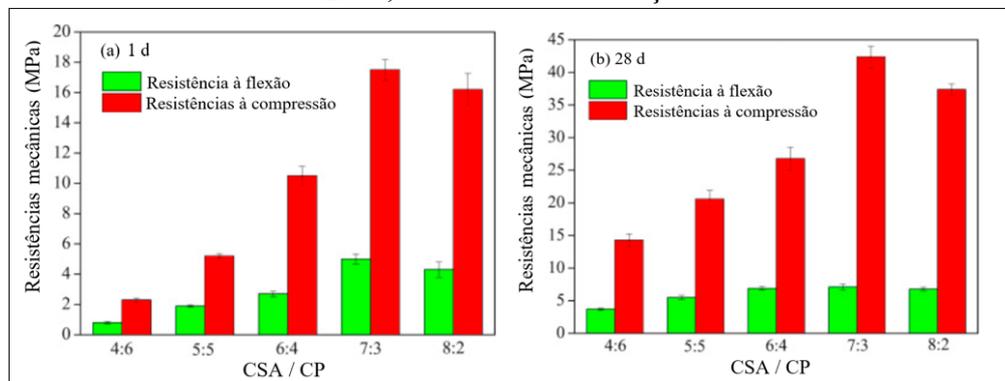
Zhang et al. (2018) verificou que as resistências mecânicas de argamassas autonivelantes à base dos sistemas CAC/ $C\bar{S}H_x$ /CP com altos teores de CP (75% a 85%) são influenciadas pelo teor e pela fonte de sulfato de cálcio (anidrita, α -hemidrato e dihidrato). Os teores de $C\bar{S}H_x$ testados foram de 5%, 10% e 15%, em relação à massa de aglomerantes. Para as argamassas com anidrita, os maiores valores de resistência à compressão (10 MPa) e à flexão (2 MPa) iniciais (1 dia), foram obtidos nos sistemas com 5% de $C\bar{S}$ (10/5/85). Nas argamassas com dihidrato, os maiores valores de resistência à compressão (15 MPa) e à flexão (3 MPa) iniciais (1 dia) foram verificados nos sistemas com 10% de $C\bar{S}H_2$ (10/10/80). No entanto, as argamassas produzidas com α -hemidrato apresentaram baixos valores de resistência à compressão (5 MPa) e à flexão (1 MPa) na idade inicial de cura (1 dia), em todos os teores de $C\bar{S}H_{0,5}$ avaliados (5, 10 e 15%). Em idades de cura avançadas (28 dias), os maiores valores de resistência à compressão (50 MPa) foram obtidos nas argamassas autonivelantes produzidas com 5% de anidrita ($C\bar{S}$), 5% de α -hemidrato ($C\bar{S}H_{0,5}$) e 10% de dihidrato ($C\bar{S}H_2$).

Os resultados de resistências mecânicas (flexão e compressão) obtidos no estudo de Zhang et al. (2018), foram relacionados com os resultados de porosidade total e distribuição de tamanho de poros, verificados pela técnica de Porosimetria por Intrusão de Mercúrio (PIM). Estes ensaios foram realizados nas argamassas autonivelantes produzidas com 5 % e 15 % de $C\bar{S}H_x$. Em idades iniciais (1 dia) e avançadas (28 dias), a porosidade total das argamassas autonivelantes diminuiu com o aumento do teor de sulfatos de cálcio, indicando que o aumento do teor de etringita formada foi capaz de preencher parte dos vazios dos poros capilares.

Para maiores teores de $C\bar{S}H_x$ (15%), as argamassas produzidas com dihidrato apresentaram menor porosidade total em idades iniciais, que resultaram em maiores valores de resistências mecânicas, principalmente, em relação às argamassas produzidas com hemidrato. No entanto, para menores teores de $C\bar{S}H_x$ (5%), as argamassas autonivelantes produzidas com anidrita apresentaram os maiores valores de resistências mecânicas, mesmo tendo apresentado maior porosidade total em relação ao dihidrato. Este resultado foi relacionado ao menor volume de macroporos, verificados nas argamassas autonivelantes preparadas com anidrita, em relação às argamassas produzidas com α -hemidrato e dihidrato (ZHANG et al. 2018). Portanto, a distribuição de tamanho de poros pode ser mais relevantes para o desempenho mecânico do que a porosidade total.

Para argamassas autonivelantes à base do sistema CSA/ $C\bar{S}H_2$ /CP, o aumento da relação CSA/CP, para um teor de $C\bar{S}H_2$ constante, proporcionou maiores valores de resistências mecânicas (flexão e compressão) nas idades de 1 (Figura 39a) e 28 (Figura 39b) dias.

Figura 39: Resistências mecânicas das argamassas autonivelantes à base do sistema CSA/ $C\bar{S}H_2$ /CP, com diferentes relações CSA/CP.

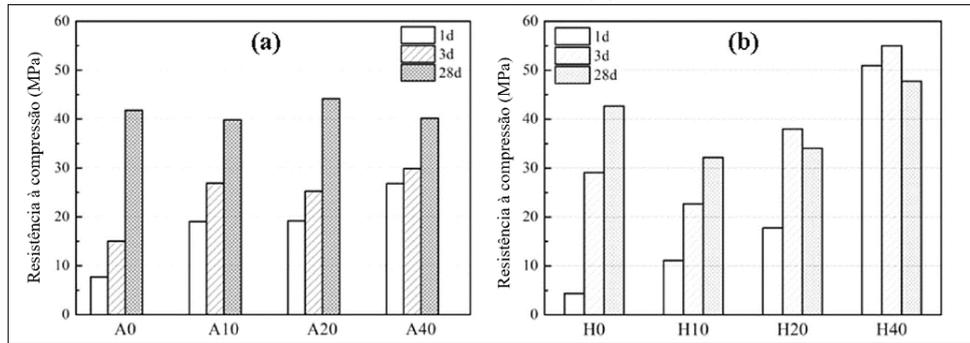


Fonte: Adaptado de Yang et al. (2016).

Os sistemas CSA/ $C\bar{S}H_2$ /CP com relações CSA/CP de 7/3 e 8/2 apresentaram os maiores valores de resistências mecânicas. Vale ressaltar que as argamassas com relação CSA/CP de 8/2 apresentaram maiores espalhamentos, em comparação com as argamassas com relação CSA/CP de 7/3.

A resistência à compressão de argamassas à base do sistema CAC/ $C\bar{S}H_x$ /CP (51,7/25,8/22,5) também é influenciada pela temperatura de cura. As argamassas curadas sob maiores temperaturas de cura (40°C) apresentaram maior resistência à compressão inicial (1 dia), independente do sulfato de cálcio usado (Figura 40). Sendo que: “A” anidrita; “H” hemidrato; e 10, 20, 30 e 40 as temperaturas (°C) de cura (XU et al. 2017).

Figura 40: Resistência à compressão de argamassas à base dos sistemas CAC/C \bar{S} /CP (a) e CAC/C \bar{S} H_{0,5}/CP (b).



Fonte: Adaptado de Xu et al.(2017).

Para as argamassas com anidrita, o valor de resistência à compressão inicial (1 dia) foi de 27 MPa para cura à 40 °C, sendo este valor 4 vezes maior em comparação ao obtido na argamassa curada a 0 °C. No entanto, aos 28 dias de cura, os valores de resistência à compressão das argamassas preparadas com anidrita foram próximos a 40 MPa, independente da temperatura de cura. Em condições de cura de 10°C e 20°C, as argamassas produzidas com anidrita apresentaram maiores valores de resistência à compressão, em relação as argamassas preparadas com hemidrato, principalmente aos 28 dias de cura (XU et al. 2017)

Para as argamassas com hemidrato, altos valores de resistência à compressão (51 MPa) foram obtidos na idade inicial (1 dia) das amostras curadas à 40 °C, mas as amostras curadas a 0°C apresentaram valores de resistência a compressão inferiores a 5 MPa. Este resultado foi relacionado à distribuição de tamanhos dos poros. Os ensaios de Porosimetria por Intrusão de Mercúrio (PIM) revelaram que o aumento da temperatura de cura promoveu o refinamento dos poros das pastas preparadas com α -hemidrato (XU et al. 2017).

Schaefer et al. (2017), analisaram a influência do sulfato de cálcio na resistência à compressão e na degradação em água de argamassas autonivelantes à base do sistema CAC/C \bar{S} H_x/CP, com maiores teores de sulfato de cálcio (25/60/15). A fonte de sulfato de cálcio usada foi o fosfogesso, seco (105°C) e calcinado (150, 350, 450, 550 e 650°C), a fim de obter os sulfatos de cálcio: dihidrato, β -hemidrato e anidrita. As amostras (40 x 40 x 160 mm) utilizadas nos ensaios de resistência à compressão foram curadas em temperatura de 20 ± 3°C. Para avaliar a degradação em água, as amostras também foram curadas sob condições de imersão em água potável e sob condições de imersão e secagem, onde os espécimes permaneceram 16 horas imersos em água e 8 horas em estufa à 50°C. As argamassas autonivelantes foram produzidas com relação a/aglo de 0,6 e traço 1:2 (aglomerantes: areia).

Aos 28 dias de cura, as argamassas autonivelantes produzidas com anidrita calcinada à 550 e 650°C, apresentaram os maiores valores de resistência à compressão (> 23 MPa), independente da condição de cura das amostras. Os menores valores de resistência à compressão foram verificados nas argamassas autonivelantes produzidas com β -hemidrato (10 MPa), nas três condições de cura avaliadas. Portanto, as argamassas autonivelantes preparadas com anidrita calcinada à 550 e 650°C, apresentam as maiores resistências à compressão e menores degradações em água, por imersão e por ciclos de imersão e secagem, em comparação as argamassas com hemidrato e dihidrato. Este resultado foi relacionado as maiores intensidades de picos de etringita, detectadas através de análises de difração de raios-x, dos sistemas CAC/C \bar{S} /CP com anidrita calcinada à 550 e 650°C (SCHAEFER et al. 2017).

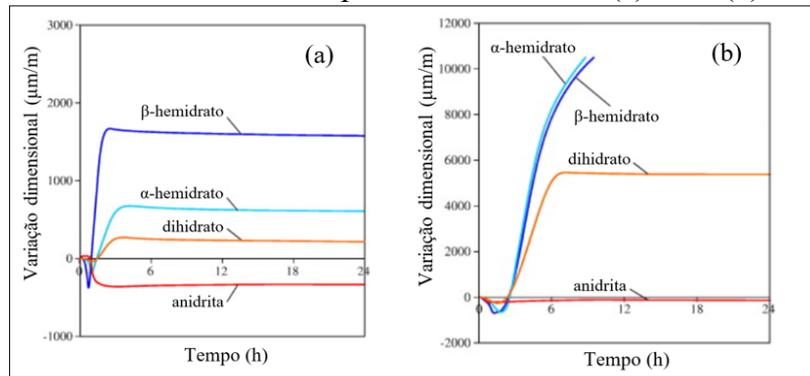
2.6.5 Variação dimensional

As reações de hidratação dos aglomerantes promovem variações volumétricas (retração ou expansão). O volume dos produtos da hidratação do cimento Portland é menor do que a soma dos volumes de cimento e água antes da reação (BREUGEL, 2000). Além disso, o material inicialmente saturado (estado fresco), sofre perda de massa por evaporação de água, devido às trocas de umidade com o ambiente. Portanto, a porosidade, morfologia, conectividade e a distribuição de raio dos poros, desempenham um papel importante na retração, uma vez que afetam a migração da umidade dos poros saturados para insaturados (MEDDAH e TAGNIT - HAMOU, 2009).

No entanto, a variação volumétrica resultante das reações de hidratação também pode apresentar expansão. A ocorrência de expansão em pastas de cimentos compostas por aluminatos e sulfatos de cálcio é atribuída à formação de etringita (BREUGEL, 2000). Independente de retração ou expansão, a variação dimensional influencia na durabilidade dos materiais, visto que pode resultar no surgimento de fissuras ou até mesmo na destruição do material.

Onishi e Bier (2010) analisaram a variação dimensional de argamassas autonivelantes (Figura 41) produzidas com diferentes fontes de sulfato de cálcio (α -hemidrato, β -hemidrato, dihidrato e anidrita), em sistemas CAC/ $C\bar{S}H_x$ /CP com predomínio de CAC (64/23/13) e de CP (32/18/50).

Figura 41: Variação dimensional de argamassas autonivelantes à base dos sistemas CAC/ $C\bar{S}H_x$ /CP, com premonínio de CAC (a) e CP (b).



Fonte: Adaptado de Onishi e Bier (2010).

As argamassas autonivelantes produzidas com os hemidratos (α e β) apresentaram as maiores variações dimensionais por expansão, principalmente, em sistemas com maiores teores de CP (Figura 41b). Já as argamassas autonivelantes produzidas com anidrita apresentaram pequena variação dimensional por retração, em ambos os sistemas avaliados. O motivo pelo qual as argamassas produzidas com anidrita apresentaram retração foi atribuído à presença da fase monossulfato, identificada através de análises de difração de raios-X. Em sistemas com predominância de CP, as argamassas autonivelantes produzidas com os hemidratos (α e β) apresentaram fissuração significativa, que resultaram na destruição das amostras após 8 horas de hidratação (ONISHI e BIER, 2010).

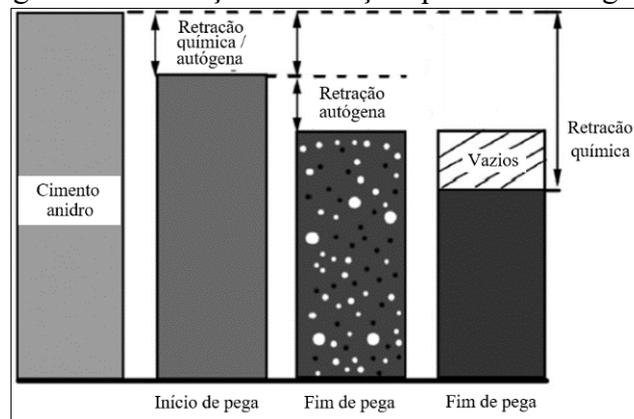
Durante o primeiro dia de cura, a variação dimensional ocorre, principalmente, devido à retração autógena, retração por secagem e retração térmica, as quais promovem efeitos acumulativos, mas por meio de diferentes mecanismos. Em idades mais avançadas de cura, a retração por carbonatação também pode ocorrer (WU et al. 2017).

Retração autógena: A retração autógena pode ser definida como a variação de volume macroscópico, gerada pelas reações de hidratação (ITIM et al. 2011). Portanto, a retração autógena não considera a parcela da variação dimensional causada pela perda de água por evaporação, variação de temperatura, aplicação de força externa e uso de restrições (TAZAWA et al. 2000).

Com objetivo de avaliar a retração autógena, Schaefer (2013) moldou amostras prismáticas (25 x 25 x 285 mm) de argamassas autonivelantes e as manteve envolvidas com papel *parafilm*, sob temperatura de 20^oC. As medições das dimensões das amostras foram realizadas em conformidade com a NBR 15261 (ABNT, 2005). As argamassas à base dos sistemas CAC/C $\bar{S}H_x$ /CP foram produzidas com maiores teores de C $\bar{S}H_x$ (25/60/15) e de CP (25/17/58). Nos dois sistemas avaliados, as argamassas autonivelantes confeccionadas com anidrita apresentaram as menores variações dimensionais até 28 dias. Por outro lado, as argamassas autonivelantes preparadas com β -hemidrato mostraram as maiores variações dimensionais até 28 dias de cura, em ambos sistemas testados. Além disso, Schaefer (2013) verificou que as argamassas autonivelantes produzidas com β -hemidrato e relações C $\bar{S}H_{0,5}$ /CP de: 0,5 (25/25/50); 0,875 (35/25/40) e 1,5 (45/25/30) apresentaram fissuração significativa. As fissuras surgiram após 3 dias de cura ao ar, e foram mais intensas nos sistemas com maiores relações C $\bar{S}H_{0,5}$ /CP. Por este motivo, os sistemas CAC/C $\bar{S}H_x$ /CP com predomínio de CP (25/17/58) foram formulados com relação C $\bar{S}H_x$ /CP de 0,29.

Retração química: A retração química também se refere a variação volumétrica gerada pelas reações de hidratação, entretanto difere da retração autógena, porque a retração química considera a variação do volume absoluto, sem levar em conta o volume dos poros capilares, conforme ilustrado na Figura 42 (WU et al. 2017).

Figura 42: Ilustração da retração química e autógena.



Fonte: Adaptado de WU et al. (2017).

Retração térmica: redução de volume do material, resultante de um elevado gradiente de temperatura entre as camadas interna e externa (superfície). O gradiente de temperatura é originado pela evolução do calor de hidratação e pode ser intensificado por variações bruscas da temperatura externa, no estágio de endurecimento do material. Assim, a retração térmica pode desencadear um efeito acumulativo com a retração autógena (WU et al. 2017).

Retração por carbonatação: ocorre devido à penetração do gás carbônico (CO₂) da atmosfera no material. Em sistemas à base de CP, o CO₂ pode reagir com Hidróxido de Cálcio (CH) e causar desestabilização dos silicatos de cálcio hidratados (C-S-H). O consumo de CH, a desestabilização do C-S-H e a perda de umidade, associada a estas reações, podem resultar na retração por carbonatação (WU et al. 2017). Em sistemas à base de CAC, a reação do CO₂ com

os produtos de hidratação ocorrem de acordo com as Equações 33 e 34 (SCRIVENER e CAPMAS, 1998).

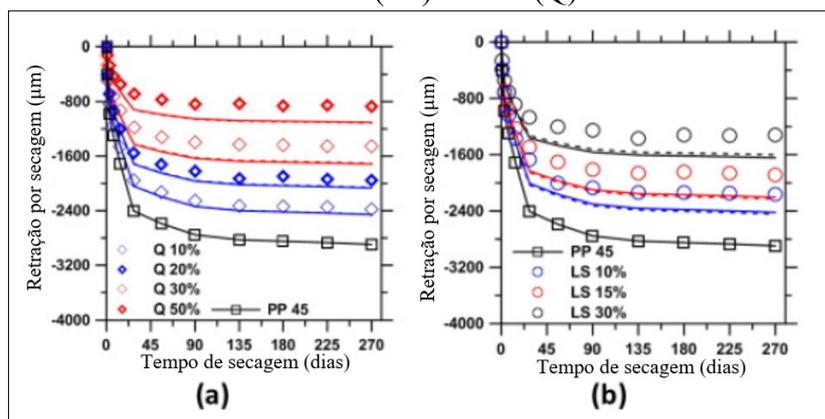


Retração por secagem: variação volumétrica gerada pela troca de umidade do material com o ambiente (ITIM et al. 2011). A perda de umidade por evaporação existe porque o ambiente externo apresenta menor umidade relativa em relação à umidade do material inicialmente saturado (WU et al. 2017).

De acordo com o fenômeno da difusão, as trocas de umidade do material inicialmente saturado ocorrem até o momento de equilíbrio com a umidade relativa do ambiente. Na medida que o teor de umidade do material reduz, ocorre um desequilíbrio de tensões internas nos poros do material, que resultam na formação de meniscos (REZVANI et al. 2019). O estado de desequilíbrio de tensões é promovido pelos fenômenos de tensão superficial, pressão de desligamento e energias das interfaces. Estes fenômenos são os principais responsáveis pela contração do material (COUSSY, 2010). A descrição dos mecanismos associados à retração por secagem é abordada no item 2.7 deste estudo.

Egan et al. (2017) avaliaram a influência do teor de filler calcário e de areia sobre a retração por secagem em pastas e argamassas à base de cimento Portland. Para tanto, a relação a/c foi mantida constante em 0,45, enquanto os teores volumétricos de filler calcário (0 a 30%) e de areia (0 a 50%) variaram. A variação dimensional e a perda de massa foram medidas de acordo com a ASTM C157, nas idades de 1, 3, 7, 28, 56, 90, 135, 180, 225 e 270 dias. As amostras foram curadas sob temperatura de $25 \pm 0,2$ °C e umidade relativa de $50 \pm 0,2\%$. As variações dimensionais, em função do aumento do volume de agregado e de adição, são apresentadas na Figura 43. Sendo, “PP” a pasta de referência (100% CP), “Q” misturas com inclusões de areia de quartzo (argamassa) e “LS” as pastas com adições de filler calcário.

Figura 43: Retração por secagem de misturas à base de CP com diferentes teores de filler calcário (LS) e areia (Q).



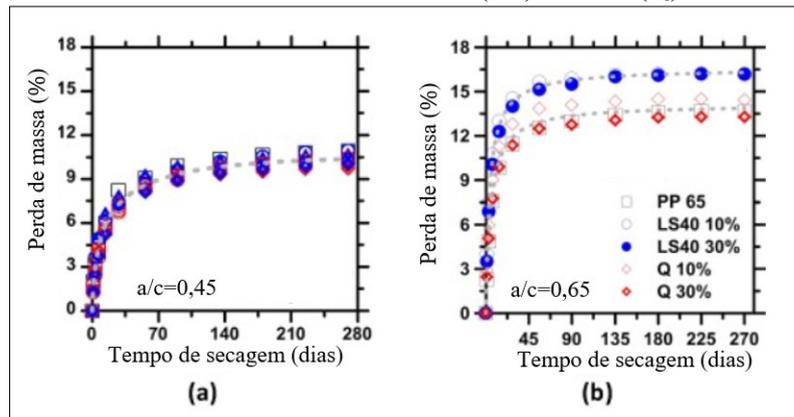
Fonte: Adaptado de EGAN et al. (2017).

O aumento dos teores de filler calcário (LS) e areia (Q) reduziram a retração por secagem (Figura 43), indicando que estas inclusões restringiram as deformações da pasta de cimento. Para um mesmo teor de incorporação de areia (Figura 43a) e de filler calcário (Figura 43b), as misturas com filler calcário (LS) apresentaram menores variações dimensionais,

apontado que a adição de filler calcário foi mais eficiente em reduzir a retração por secagem, quando comparada à inclusão de areia (Q) (EGAN et al. 2017).

Os resultados das perdas de massa das amostras preparadas com relação a/c de 0,45 foram muito próximos (Figura 44a). Para as misturas com 10 e 30% de incorporações de filler e areia, a relação a/c de 0,65 (Figura 44b) também foi testada (EGAN et al. 2017).

Figura 44: Perdas de massa das misturas com relações a/c de 0,45 e 0,65 e diferentes teores de inclusões de filler calcário (LS) e areia (Q).



Fonte: Adaptado de EGAN et al. (2017).

A semelhança dos valores de perda de massas das misturas com relações a/c de 0,45, apontaram que a pasta governa o processo de secagem, independente do teor ou tipo de inclusões (areia ou filler). Para as misturas com relação a/c de 0,65, as pastas com inclusão de filler calcário (LS) apresentaram maiores perdas de massa, em relação às pastas de referência (PP) e às argamassas (Q). Estes resultados sugerem que quando as inclusões são mais permeáveis do que a pasta de cimento, ocorre maior perda de umidade, com base na hipótese de que a água inicialmente absorvida dentro dos poros das inclusões permeáveis (filler) pode ser liberada durante a secagem. Portanto, para menores relações a/c, o transporte de umidade foi governado pela permeabilidade da pasta, enquanto, para maiores relações a/c, o transporte de umidade também foi influenciado pela permeabilidade das adições (EGAN et al. 2017).

Aos 28 dias de cura, a retração macroscópica do concreto produzido com CAC é semelhante à do concreto à base de CP. No entanto, o desenvolvimento da retração por secagem ocorre consideravelmente mais rápido em concretos à base de CAC. A Tabela 8 apresenta os valores de retração por secagem obtidos em amostras (40 x 40 x 160 mm) de concretos, à base de CAC e de CP, curadas sob temperatura de 20°C e 50% de umidade relativa (SCRIVENER e CAPMAS, 1998).

Tabela 8: Retração por secagem em concretos à base de CAC e de CP.

Cimento	Retração por secagem (µm/m)				
	1 dia	3 dias	7 dias	14 dias	28 dias
CAC	200	500	600	680	700
CP	0	160	300	500	650

Fonte: Adaptado de Scrivener e Capmas (1998).

Os valores de retração por secagem definidos para argamassas autonivelantes (ASTM C1708, 2019) são apresentados na Tabela 9.

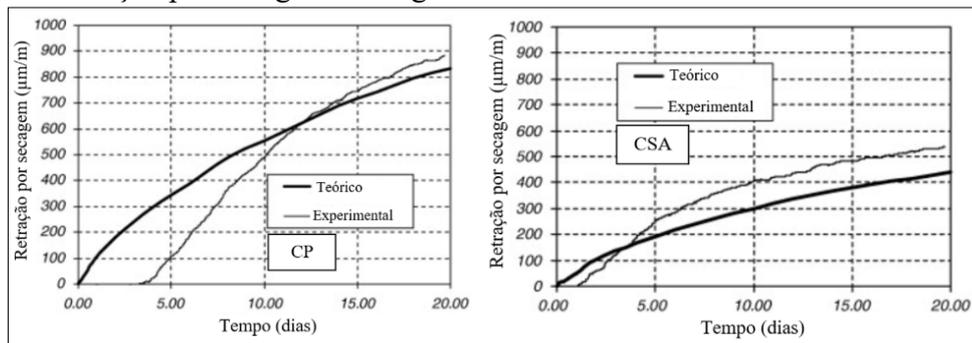
Tabela 9: Valores de retração por secagem para argamassas autonivelantes.

Retração linear por secagem (%)			
3 dias	7 dias	14 dias	28 dias
-0,0891	-0,1157	-0,1258	-0,1286

Fonte: Adaptado de ASTM C1708 (2019).

Georgin et al. (2008) realizou um estudo comparativo em argamassas autonivelantes produzidas com sistemas à base de CSA/CP e de CP, com objetivo de avaliar a influência destes sistemas sobre a retração por secagem. O CSA era composto por 80% de clínquer CSA e 20% de gesso recristalizado, sendo este um subproduto do processo de fabricação do ácido fosfórico. A relação CSA/CP, em massa, foi igual a 15. O filler calcário foi utilizado como adição e os aditivos usados foram: SP (policarboxilato) e MVA (álcool polivinílico). As variações dimensionais foram mensuradas após 24 horas de moldagem, sob condições de cura de 20°C e 50% de umidade relativa. Os resultados de retração por secagem em sistemas à base de CP e CSA/CP são apresentados na Figura 45.

Figura 45: Retração por secagem em argamassas autonivelantes à base de CSA/CP e de CP.

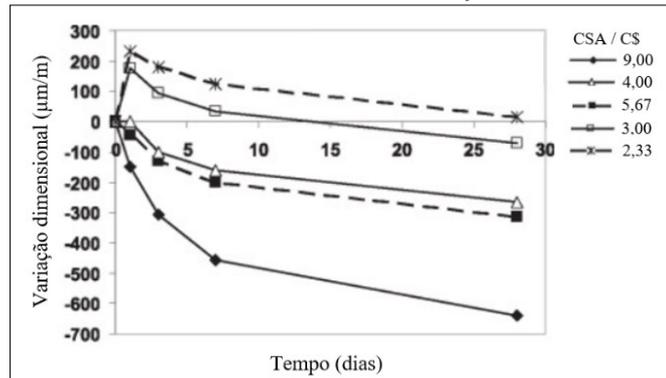


Fonte: Adaptado de Georgin et al. (2008).

Aos 20 dias de cura, as argamassas produzidas com CP apresentaram valores (890 µm/m) 40% maiores, em comparação aos valores (435 µm/m) obtidos nas argamassas à base do sistema CSA/CP, confirmando o melhor desempenho do sistema CSA/CP em compensar a retração por secagem (GEORGIN et al. 2008).

Péra e Ambroise (2004) avaliaram a influência do teor de sulfato de cálcio sobre a retração por secagem de argamassas autonivelantes, à base do sistema CSA/C \bar{S} H $_2$ /CP. Os teores de CP foram fixados em 3,5%, em relação à massa dos aglomerantes, enquanto as relações CSA/C \bar{S} H $_2$ foram de: 9; 5,67; 4; 3; e 2,33. A fonte de sulfato de cálcio foi o fosfogesso. A relação a/aglo (0,42) e o traço de 1:0,97 (aglomerantes: areia) foram mantidos constantes. Os resultados de retração por secagem das amostras (40 x 40 x 160 mm), curadas sob condições de 20°C e 50% de umidade relativa, são apresentados na Figura 46.

Figura 46: Variação dimensional de argamassas autonivelantes à base dos sistemas CSA/C $\bar{S}H_2$ /CP, com diferentes relações CSA/C $\bar{S}H_2$.

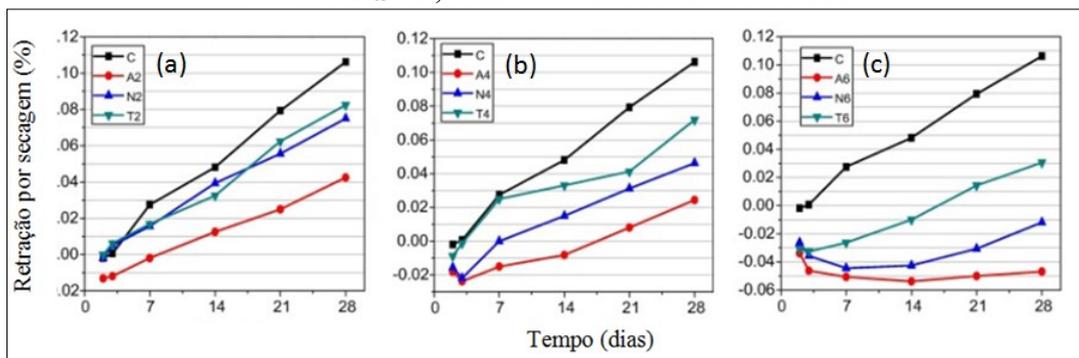


Fonte: Adaptado de Péra e Ambroise (2004).

O aumento do teor de fosfogesso (C $\bar{S}H_2$) reduziu significativamente as variações dimensionais das argamassas à base do sistema CSA/C $\bar{S}H_2$ /CP com pequenos teores de CP (PÉRA e AMBROISE, 2004).

Zhang et al. (2018), avaliaram a retração por secagem em argamassas autonivelantes à base de sistemas CAC/C $\bar{S}H_x$ /CP, com altos teores de CP (75%, 80% e 85%) e diferentes fontes de sulfato de cálcio (anidrita, α -hemidrato e dihidrato). O teor de CAC foi fixado em 10%, em relação à massa dos aglomerantes. Após moldagem, as argamassas foram curadas em temperatura de $22 \pm 1^\circ C$ e umidade relativa de 95%. Os comprimentos iniciais das amostras (40 x 40 x 160 mm) foram registrados após a desmoldagem (1 dia), em seguida, a variação dimensional foi registrada nas seguintes idades de cura: 2, 3, 7, 14, 21 e 28 dias. Os resultados de retração por secagem são apresentados na Figura 47. Sendo que: A (α -hemidrato), N (anidrita) e T (dihidrato). Os teores de C $\bar{S}H_x$ foram de 2 % (a), 4 % (b) e 6 % (c), em relação à massa de materiais secos, que representam teores de 5 % (a), 10 % (b) e 15 % (c), em relação à massa de aglomerantes (CAC, C $\bar{S}H_x$ e CP). O sistema CAC/CP de referência foi composto por 90% de CP e 10% de CAC, em massa.

Figura 47: Variação dimensional argamassas autonivelantes à base dos sistemas CAC/C $\bar{S}H_x$ /CP, com diferentes teores de C $\bar{S}H_x$.



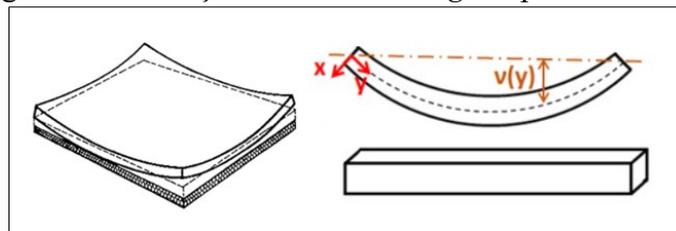
Fonte: Adaptado, Zhang et al. (2018).

O aumento do teor de C $\bar{S}H_x$ melhorou o efeito de compensação da retração. Este resultado foi relacionado com a redução da porosidade total das argamassas com maiores teores de sulfato de cálcio (15%), verificados por ensaios de Porosimetria por Intrusão de Mercúrio (PIM). As argamassas autonivelantes produzidas com maiores teores de anidrita (Figura 47c) apresentaram as menores variações dimensionais aos 28 dias, mostrando melhor desempenho

em compensar a retração por secagem. As argamassas autonivelantes produzidas com dihidrato apresentaram as maiores variações dimensionais em idades avançadas (28 dias), em todos teores de sulfato de cálcio testados. Este resultado foi associado à morfologia da etringita. Os ensaios de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) mostraram que a etringita formada em sistemas constituídos por dihidrato apresentam cristais longos e finos, enquanto a etringita com morfologia de cristais curtos e espessos foi observada nos sistemas preparados com a anidrita e o hemidrato (ZHANG et al. 2018).

Empenamento dos cantos: fenômeno conhecido como *Curling*, que ocorre em função do gradiente de umidade entre a superfície e à base da argamassa, devido à retração por secagem. Quando duas faces opostas de um material são submetidas a diferentes condições de umidade, suas deformações por retração livre, sem mecanismos de restrições nos apoios, são desiguais. Neste caso, a camada de superfície do material tende a secar e retrair mais rapidamente, enquanto as camadas da base, próximas ao substrato, permanecem sob maior teor de umidade, sofrendo menor variação dimensional. Portanto, os deslocamentos por *curling* estão diretamente relacionadas com as variações dos teores de umidade ao longo da espessura do material (PÉRA e AMBROISE, 2004; GEORGIN et al. 2008; LE-BIHAN et al. 2012; HAJIBABAEI et al. 2016; JAAFRI et al. 2019). A ilustração do efeito *Curling* sobre placas e barras prismáticas, são apresentadas na Figura 48.

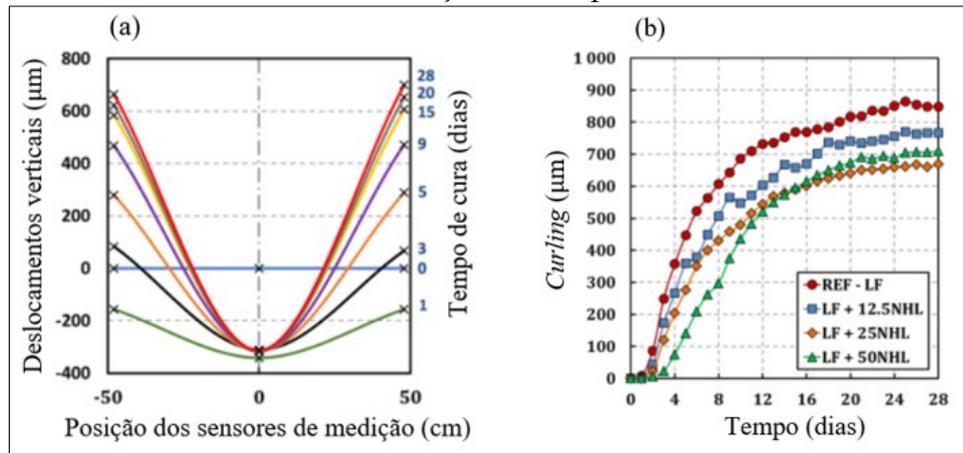
Figura 48: Ilustração do efeito *curling* em placas e barras.



Fonte: Adaptado de Péra e Ambroise (2004) e Jaafri et al. (2019).

Jaafri et al. (2019) realizaram um estudo com objetivo de elucidar o efeito de empenamento de argamassas de contrapiso, preparadas com diferentes teores de substituição do cimento Portland (CP) por Cal Hidráulica Natural (NHL). A argamassa de referência foi preparada com relação a/c de 0,6 e adição de filler calcário (FC), sob traço (CP: FC: areia) de 1: 0,6: 2,53. Então, o cimento Portland foi substituído por 12,5%, 25% e 50% de cal hidráulica, em volume. O empenamento das argamassas foi mensurado em amostras com 100 cm de comprimento por 10 cm de largura e 5 cm de espessura. Os deslocamentos dos cantos e do centro foram medidos por meio de sensores à laser, logo após a moldagem da argamassa, em ambiente com temperatura de 21 ± 1 °C e umidade relativa de $50 \pm 5\%$. Os deslocamentos verticais dos cantos e do centro da argamassa com adição de filler calcário (referência) é apresentado na Figura 49(a), e os deslocamentos dos cantos das argamassas com substituições de cimento Portland (CP) por Cal Hidráulica Natural (NHL), são apresentados na Figura 49(b).

Figura 49: Variação dimensional por *curling*: (a) argamassa de referência e (b) argamassas com substituições de CP por NHL.

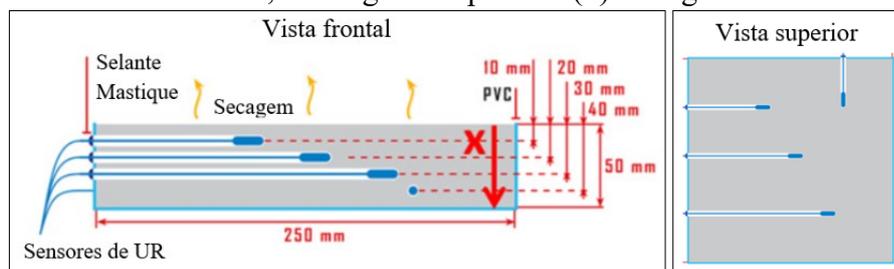


Fonte: Adaptado de Jaafri et al. (2019).

Os deslocamentos verticais foram significativamente maiores nos cantos das argamassas, sendo que estes deslocamentos aumentaram até 15 dias e depois estabilizaram (Figura 49a). A substituição de CP por cal hidráulica reduziu os deslocamentos dos cantos (Figura 49b), principalmente para maiores teores de substituição (25% e 50%). Este resultado foi atribuído à capacidade de retenção de água da cal hidráulica natural (NHL), que permite manter o teor de umidade interna do material em um nível mais elevado (cura interna), podendo amenizar as tensões induzidas pelo processo de secagem (JAAFRI et al. 2019).

Jaafri et al. (2019) também avaliaram o gradiente de umidade interna ao longo da espessura das argamassas. Para tanto, foram preparadas placas de argamassas com 25 cm de comprimento por 25 cm de largura e 5 cm de espessura, e sensores de umidade foram posicionados nas profundidades de 1, 2, 3 e 4 cm, em relação à superfície da argamassa. Em seguida, os orifícios de passagem dos sensores de umidade foram vedados com selante mastique (Figura 50).

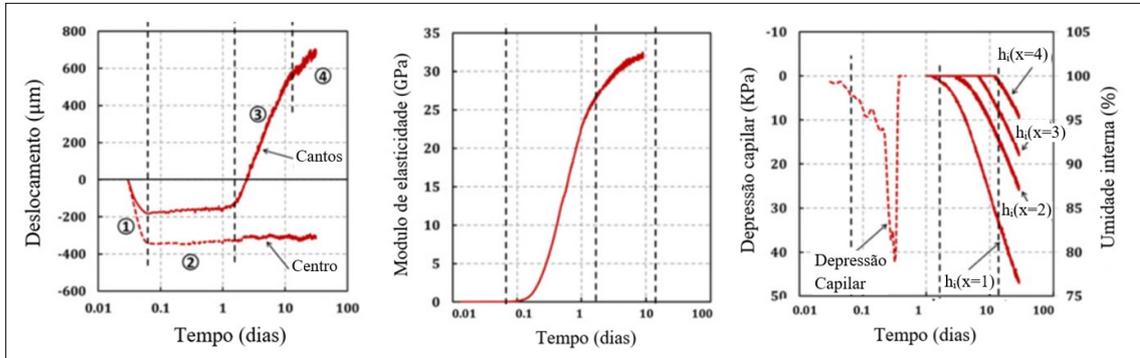
Figura 50: Ilustrações das vistas frontal e superior do aparato usado para mensurar o gradiente de umidade, ao longo da espessura (x) da argamassa.



Fonte: Adaptado de Jaafri et al. (2019).

Além de medir a umidade interna em diferentes profundidades das amostras, Jaafri et al. (2019) determinaram o módulo de elasticidade dinâmico, pelo método da velocidade de pulso de ultrassom (VPU). Em paralelo, a variação da pressão capilar foi determinada através de tensiômetros posicionados no centro de corpos de prova cilíndricos, de 5 cm de altura e 9 cm de diâmetro. Os resultados de deslocamentos (cantos e centro), módulos de elasticidade, pressão capilar e teor de umidade interna (h_i), em função da profundidade (x) de posicionamento dos sensores, são apresentados na Figura 51.

Figura 51: Resultados de *curling*, módulo de elasticidade, pressão capilar e teor de umidade, ao longo da espessura (x) da argamassa.



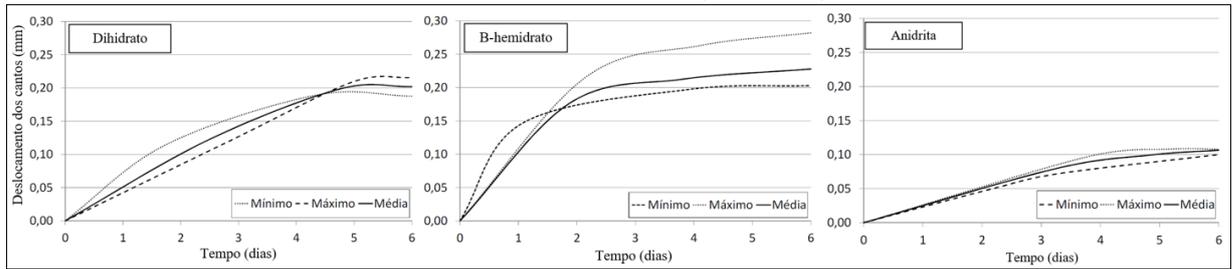
Fonte: Adaptado de Jaafri et al. (2019).

A curva de deslocamentos por *curling* foi dividida em quatro etapas. A primeira etapa foi caracterizada pelo adensamento, quando as partículas sólidas sedimentam-se sob efeito da gravidade, e pela percolação de ar e água para a superfície da argamassa. A segunda etapa teve início durante o tempo de início de pega, quando a estrutura sólida começa a se formar e aumentar a rigidez (módulo de elasticidade), permitindo que a argamassa resista à deformações. A terceira etapa (1,5 dias) foi caracterizada pelo gradiente de umidade interna entre as camadas que compõem a argamassa. Este gradiente de umidade resulta em diferentes índices de retração, ao longo da espessura da argamassa, consequentemente, surge um momento fletor nas extremidades das placas. O empenamento dos cantos ocorre quando o momento fletor apresenta magnitude suficiente para superar a rigidez da argamassa. Por fim, na quarta etapa, as camadas inferiores da argamassa ($x = 4$ cm) iniciam o processo de secagem, caracterizando o início da estabilização da curva de *curling* (JAAFRI et al. 2019).

Georgin et al (2008) avaliaram o efeito *curling* em argamassas autonivelantes produzidas à base de CP e de CSA/CP (CSA/CP=15). Os valores de *curling* foram mensuradas através de quatro sensores de deslocamentos (LVTD) verticais, posicionados nos cantos da placa de 330 mm^2 . Além disso, a perda de massa, em função do tempo, foi registrada por meio de uma balança. A variação do gradiente de umidade foi medida através sensores de umidade, posicionados à 5 mm da superfície e à 5 mm da base da argamassa. As amostras foram curadas sob temperatura de 20°C e umidade relativa de 50%. As argamassas preparadas com o sistema CSA/CP apresentaram valores de *curling* 3,5 vezes menores, em comparação as argamassas à base de CP. Este resultado foi relacionado com o gradiente de umidade interna, que permaneceu dentro do intervalo de 13% a 15% nas argamassas à base do sistema CSA/CP e de 19% a 37% nas argamassas à base de CP. Além disso, as argamassas à base do sistema CSA/CP estabilizaram as variações dimensionais após 5 dias de cura, enquanto as argamassas à base de CP apresentaram deslocamentos consideráveis até 15 dias de cura (GEORGIN et al. 2008).

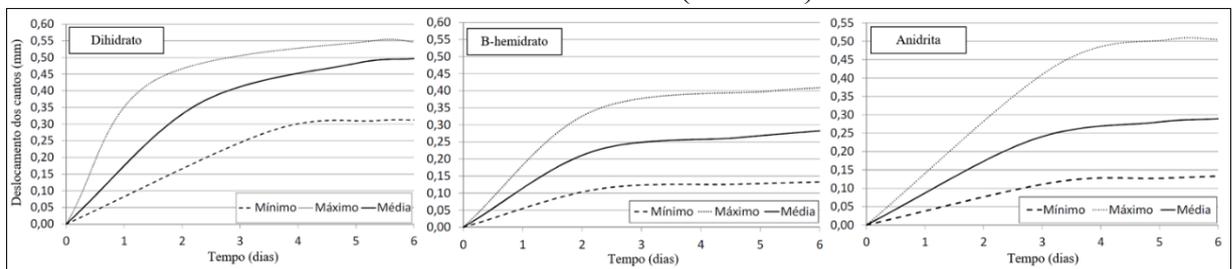
Schaefer (2013) analisou o efeito *curling* em argamassas autonivelantes à base dos sistemas CAC/C $\bar{\text{S}}\text{H}_x$ /CP com predominância de C $\bar{\text{S}}\text{H}_x$ (25/60/15) e de CP (25/17/58), preparados os seguintes sulfatos de cálcio: dihidrato, β -hemidrato e anidrita (Figuras 52 e 53).

Figura 52: *Curling* de argamassas autonivelantes à base do sistema CAC/C $\bar{S}H_x$ /CP com maiores teores de C $\bar{S}H_x$ (25/60/15).



Fonte: Adaptado, Schaefer (2013).

Figura 53: *Curling* de argamassas autonivelantes à base do sistema CAC/C $\bar{S}H_x$ /CP com maiores teores de CP (25/17/58).

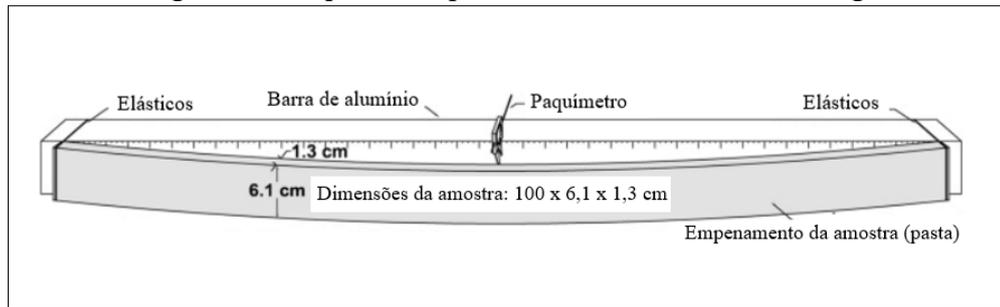


Fonte: Adaptado, Schaefer (2013).

As menores variações dimensionais por *curling* foram obtidas na argamassas autonivelantes à base do sistema CAC/C $\bar{S}H_x$ /CP (25/60/15), preparadas com anidrita. Este resultado foi relacionado à maior área superficial da anidrita, que pode ter amenizado a tendência de percolação de água para a superfície, conduzindo assim um menor gradiente de umidade entre a superfície e à base da argamassa (SCHAEFER, 2013).

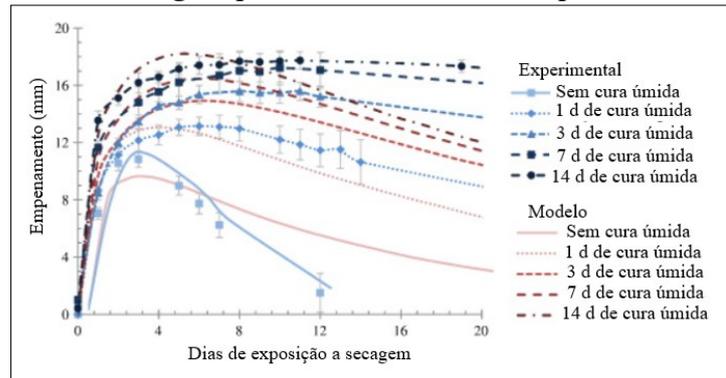
Hajibabae et al. (2016) analisaram as influências das condições de cura, sobre o empenamento de placas. As variações dimensionais por *curling* foram mensuradas por experimentos e simuladas por modelagem numérica. As placas foram preparadas com pastas à base de cimento Portland, com relação a/c de 0,42, porque é na pasta onde ocorre a variação dimensional por secagem. As amostras foram moldadas com dimensões de 100 cm de comprimento por 1,3 cm de altura e 6,1 cm de espessura. Após moldagem, as amostras foram seladas, exceto na superfície (face com dimensões de 100 x 6,1 cm), e submetidas a diferentes tempos de cura úmida, em ambiente com temperatura de 23^oC e umidade relativa de 40%. A cura úmida foi realizada cobrindo a superfície da amostra exposta ao ambiente com uma estopa (saturada), por 0 (sem cura úmida), 1, 3, 7 e 14 dias. As variações dimensionais foram determinadas com auxílios de elásticos fixados nas extremidades das amostras, em comparação à uma barra de alumínio de referência, conforme ilustrado na Figura 54. As diferenças de comprimento entre a amostra e a barra de referência, foram medidas por meio de um paquímetro de precisão. Além disso, as perdas de massa, ao decorrer do tempo, foram mensuradas através de uma balança de precisão.

Figura 54: Esquema da placa usada no ensaio de curling.



Fonte: Adaptado de Hajibabae et al. (2016).

Hajibabae et al. (2016) verificaram que as amostras com maiores tempos de cura úmida apresentaram menores valores de perda de massa, indicando que o aumento do tempo de cura promoveu um efeito de refinamento dos poros. Este efeito foi relacionado com a intensificação das reações de hidratação, sob condições de cura com maior teor de umidade. Por outro lado, a amostra sem cura úmida apresentou o menor valor de *curling*. Este resultado sugere que a redução do tamanho dos poros pode aumentar o empennamento das placas. Os resultados dos deslocamentos dos cantos em função do tempo, obtidos por experimentos e por simulações numéricas, são apresentados na Figura 55.

Figura 55: *Curling* de pastas sob diferentes tempos de cura úmida.

Fonte: Adaptado de Hajibabae et al. (2016).

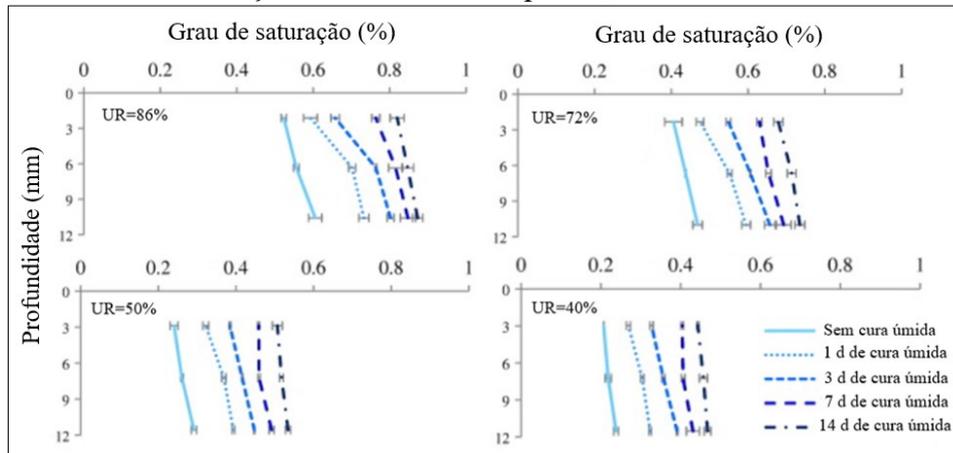
Todas as amostras apresentaram variação dimensional por *curling* até um valor máximo (Figura 55), que está relacionado com o ponto no qual as amostras atingem o equilíbrio de umidade com o ambiente, portanto, não estão mais sujeitas as tensões causadas pelo processo de secagem. Sendo assim, após atingir o equilíbrio com o ambiente, a magnitude das tensões exercidas pela remoção das moléculas de água reduz (HAJIBABAE et al. 2016).

Os maiores valores de *curling*, observados nas pastas com maiores tempos de cura úmida, foram relacionados aos maiores valores de pressão de poro equivalente (π), determinados através de modelagem numérica. Estes resultados apontaram que a cura úmida pode trazer desvantagens em relação à durabilidade, uma vez que o empennamento dos cantos resulta em superfícies irregulares. Por consequência, lajes ou pavimentos de concreto, produzidos sem restrições de apoios, podem apresentar fissuração por carregamento excessivos nas bordas ou por perda de apoio (HAJIBABAE et al. 2016).

Para avaliar a variação do grau de saturação ao longo da espessura das placas, Hajibabae et al. (2016) realizaram ensaios de isoterma de dessorção, sob diferentes camadas das pastas. Para isso, amostras de pastas cilíndricas de 12,7 mm de altura por 12,7 mm de diâmetro foram moldadas e curadas sob as mesmas condições das placas. Após o tempo de cura,

as amostras foram polidas com uma placa de lapidação de diamante, a fim de desgastar dois terços do seu volume e isolar a camada superficial, central ou de base. Em seguida, as amostras foram confinadas em recipientes com soluções salinas, utilizadas para estabilizar as umidades relativas em 40%, 50%, 72% e 86%. O grau de saturação das camadas (superficial, central e base) das amostras, em função da umidade relativa, são apresentados na Figura 56.

Figura 56: Grau de saturação das camadas das pastas, sob diferentes umidades relativas.



Fonte: Adaptado de Hajibabae et al. (2016).

O grau de saturação foi maior na camada de base das amostras e menor na camada de superfície, comprovando o gradiente de umidade que ocorre ao longo da espessura do material. Este é o principal motivo das maiores deformações das camadas de superfícies, visto que estas secam mais rapidamente. As amostras mantidas por mais dias em condições de cura úmida apresentaram maiores valores do grau de saturação. Estes resultados apresentaram coerência com os menores valores de perda de massa das amostras, e foram relacionados ao efeito de refinamento dos poros, uma vez que as pastas com menores raios de poros sofrem menor perda de umidade, sob uma dada umidade relativa (HAJIBABAE et al. 2016).

2.7 MODELAGEM MATEMÁTICA DA RETRAÇÃO POR SECAGEM

A seguir, são apresentadas as teorias nas quais os modelos fundamentados na poroelasticidade se baseiam para simular a retração por secagem.

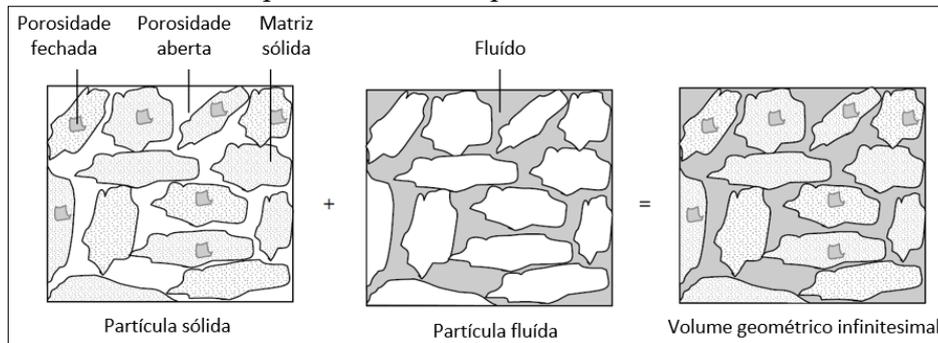
2.7.1 Contextualização Básica

Um meio poroso saturado é composto por uma matriz e um espaço poroso, em que o último é preenchido por um fluido (água). O espaço poroso conectado (porosidade aberta) é o espaço através do qual o fluido realmente se desloca e cujos dois pontos podem ser interligados através de um caminho, de modo que a fase fluída permaneça contínua. A matriz é composta por uma parte sólida e uma possível porosidade fechada, podendo ser saturada ou não, mas a porosidade fechada não tem comunicação com a porosidade aberta (COUSSY, 1995).

A porosidade aberta é a proporção de volume do espaço poroso conectado ao volume total. Dessa forma, o termo "porosidade" se refere a porosidade aberta. Diante deste conceito, um meio poroso saturado pode ser representado como a superposição de dois meios contínuos:

uma partícula sólida e uma partícula líquida, que coincidem com o mesmo volume geométrico infinitesimal (Figura 57). Vale ressaltar que esta hipótese sugerida por Coussy (1995) é uma simplificação do sistema real, uma vez que a parcela de ar incorporado é desprezada.

Figura 57: Meio poroso saturado representado pela superposição de dois meios contínuos: partícula sólida e partícula fluida.



Fonte: Adaptado de Coussy (1995).

Com base nas premissas estabelecidas para um meio poroso saturado, o volume da partícula líquida (V_L) representa o volume dos poros (V_p), e a porosidade (\emptyset) pode ser simplificada como a relação entre o volume dos poros (V_p) e o volume geométrico infinitesimal (V_t), conforme Equação 35.

$$\emptyset = \frac{V_p}{V_t} \quad (35)$$

Para materiais porosos expostos ao ar, o teor de umidade interna está diretamente relacionado com a umidade relativa, devido às trocas de umidade por difusão. Para uma determinada condição de temperatura e pressão, o ar pode conter uma quantidade limitada de moléculas de água, pois quando o teor de vapor de água atinge o limite de saturação, a água se condensa. Este limite é definido como grau de saturação do ar. A umidade absoluta do ar representa a massa de vapor de água contida em uma unidade de massa de ar. Já a umidade relativa é a relação entre a umidade absoluta do ar e a umidade absoluta do ar saturado, em uma dada condição de temperatura e pressão.

O grau de saturação associado à fase líquida (S_L) de um material poroso é definido como a proporção entre o volume ocupado pelo líquido e o volume da porosidade (\emptyset), conforme Equação 36. Em que o volume do líquido (V_L) representa o volume das moléculas de água adsorvidas e condensadas nos poros. O grau de saturação relacionado à mistura gasosa (S_G), composta por ar e vapor de água, é descrito de acordo com a Equação 37.

$$S_L = \frac{V_L}{\emptyset} \quad (36)$$

$$S_G = 1 - S_L \quad (37)$$

Em materiais cimentícios, as interações das moléculas de água com as partículas sólidas do material ocorrem de diferentes maneiras. Segundo Mehta e Monteiro (2014), a água pode ser denominada como:

Água capilar: moléculas de água que não apresentam forças de atração com as superfícies sólidas. Nos grandes poros (> 50 nm), a água capilar é denominada de água livre, uma vez que a sua remoção não apresenta influência relevante do ponto de vista da retração. Já

a remoção das moléculas de água retidas por tensão capilar nos menores poros capilares (5 a 50 nm), causa retração no sistema.

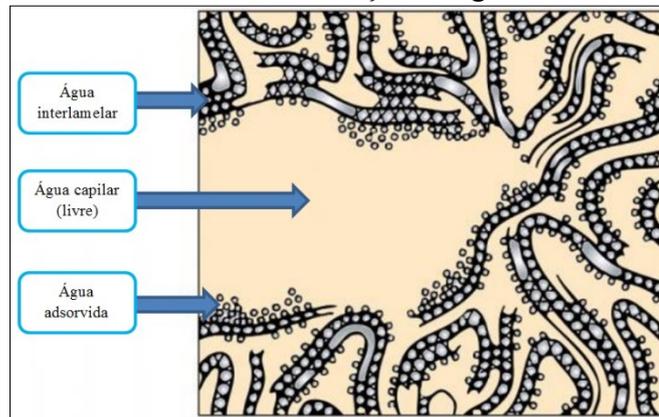
Água adsorvida: moléculas de água que exercem forças de atração com as superfícies sólidas. As moléculas de água podem se adsorver por várias camadas, mas a sua energias de ligação reduz, na medida que a distância com a superfície sólida aumenta. A remoção das moléculas de água adsorvidas gera retração da pasta de cimento.

Água interlamelar: moléculas de água retidas em uma camada (monomolecular) entre as camadas do C-S-H. Por este motivo, é fortemente ligada por pontes de hidrogênio e está associada à estrutura do C-S-H. A água interlamelar só pode ser removida em condições de baixa umidade relativa (11%) e causa uma retração considerável da estrutura do C-S-H.

Água quimicamente combinada: moléculas de água que integram parte da microestrutura de vários produtos de hidratação do cimento. Esta água não pode ser removida por secagem, porém pode ser liberada quando os hidratos se decompõem por aquecimento.

A ilustração das diferentes formas de interação das moléculas de água com os hidratos de uma pasta de cimento, é apresentada na Figura 58 (MEHTA e MONTEIRO, 2014).

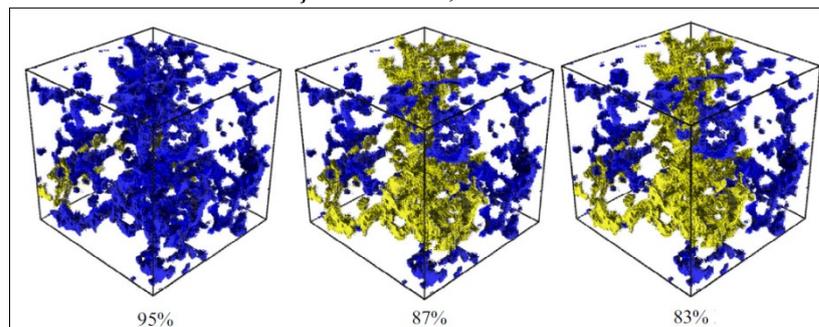
Figura 58: Diferentes formas de interação da água com a microestrutura.



Fonte: Adaptado de Mehta e Monteiro, 2014.

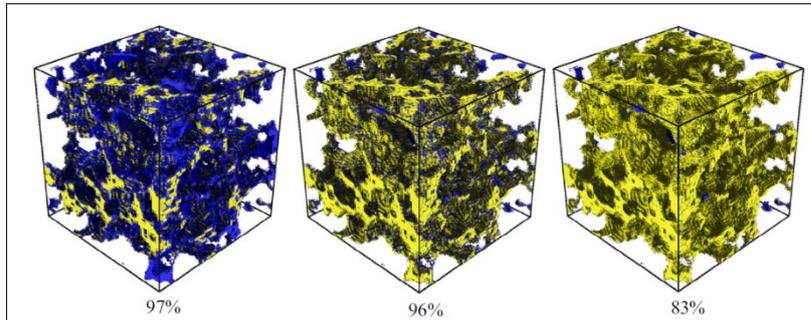
A estrutura de poros de uma pasta de cimento foi simulada por Liu et al. (2016), através do modelo de rede 3D (*Hymostruc3D*). A partir das características específicas do cimento Portland, este modelo permite simular o grau de saturação de pastas, curadas sob diferentes umidades relativas. As estruturas dos poros capilares, preenchidas com ar (amarelo) e água (azul), das pastas com diferentes relações a/c (0,3, 0,4 e 0,5), submetidas a diferentes umidades relativas (83% a 97%), foram modeladas de acordo com as Figuras 59, 60 e 61, respectivamente.

Figura 59: Pastas com relação a/c de 0,3 e diferentes umidades relativas.



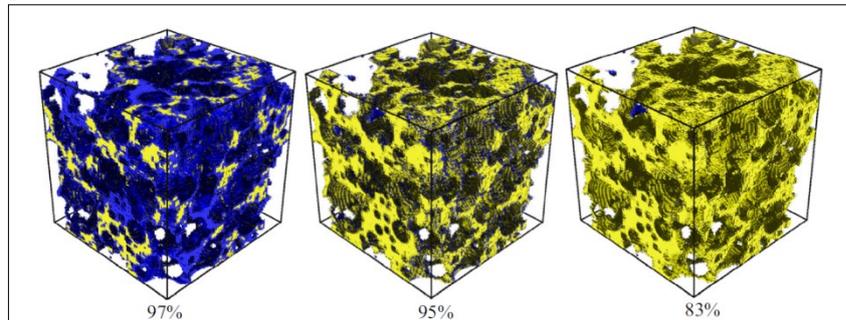
Fonte: Liu et al. (2016).

Figura 60: Pastas com relação a/c de 0,4 e diferentes umidades relativas.



Fonte: Liu et al. (2016).

Figura 61: Pastas com relação a/c de 0,5 e diferentes umidades relativas.



Fonte: Liu et al. (2016).

Para 83% de umidade relativa, apenas a pasta com relação a/c de 0,3 apresentou teor significativo de água nos poros capilares, mesmo tendo mostrado menor porosidade, em comparação às pastas com relações a/c de 0,4 e 0,5. Em uma dada umidade relativa, existe um tamanho de poro crítico a partir do qual ocorre o processo de secagem (Equação de Laplace). Sendo assim, para 83% de umidade relativa, a pasta com relação a/c de 0,3 apresentou o maior volume de poros com tamanho inferior ao crítico. Portanto, a redução da relação a/c promoveu um efeito de refinamento dos poros.

2.7.2 Fixação e transporte de umidade

Os principais fenômenos responsáveis pelo transporte de umidade dos materiais de construção são: difusão, capilaridade e gradientes de pressão externa. Estes fenômenos ocorrem devido à existência de forças motrizes, geradas por gradientes de concentração ou de pressão.

O gradiente de pressão externa é gerado pela gravidade e pelas condições climáticas, como por exemplo, a ação de forças convectivas geradas em dias de rajadas de ventos.

O gradiente de concentração é gerado quando o teor de umidade interna do material é diferente do ambiente externo. Nos poros insaturados, o transporte de vapor de água ocorre em virtude do fenômeno da difusão, no qual as moléculas se movem de uma área de maior concentração para uma área de menor concentração de umidade (HAGENTOFT, 2011).

Os mecanismos físicos fundamentais de fixação de umidade dos materiais porosos são complexos e atuam simultaneamente (SANTOS et al. 2007). Quando a umidade relativa aumenta, os fenômenos de adsorção e condensação atuam nos poros capilares.

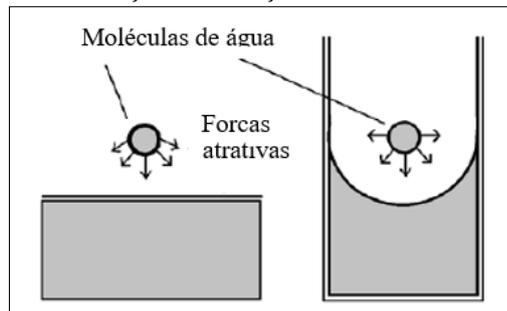
Adsorção: processo de ligação ou retenção de moléculas de vapor de um gás sobre a superfície de uma partícula sólida. Este fenômeno existe porque as moléculas das superfícies sólidas se encontram sob um estado de desequilíbrio de forças intermoleculares, em relação as

moléculas do interior do material. Buscando atingir o equilíbrio, as moléculas da superfície dos sólidos admitem que outras moléculas fluídas se adsorvam (THOMMES et al. 2015).

Condensação: fenômeno pelo qual um gás sofre transição para a fase líquida, ao se condensar em um poro (THOMMES et al. 2015). O aumento da umidade relativa promove o aumento do número de camadas de moléculas adsorvidas, que resulta na saturação dos poros com um determinado raio crítico, caracterizando o fenômeno da condensação capilar.

Nos poros capilares parcialmente saturados, a fase líquida apresenta uma superfície curva, denominada de menisco, porque as moléculas de água apresentam forças de atração pela superfície sólida, como ilustrado na Figura 62 (HENS, 2007).

Figura 62: Forças de atração da molécula de água.



Fonte: Hens (2007).

Capilaridade: capacidade dos materiais porosos de absorverem e transportarem água através de sua rede de poros, devido as energias de superfícies das substancias que constituem o meio (sólido, líquido e gás).

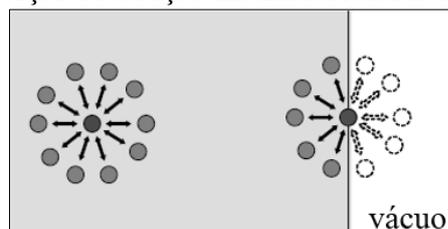
2.7.2.1 Energia de superfície

A fundamentação teórica do item 2.7.2.1 ao 2.7.2.4 foi realizada com base no livro de Coussy (2010).

A energia superficial é uma propriedade de atração entre as superfícies de uma substância. Ao cortar um líquido ao meio, as duas partes tendem a se unir novamente, a fim de reduzir a energia superficial e recuperar o seu estado inicial de menor energia.

As moléculas situadas no interior de um líquido atraem e são atraídas simetricamente por todas as moléculas vizinhas, então, as forças de coesão são equilibradas e a sua resultante é nula. No entanto, as moléculas situadas na superfície de um líquido não exercem forças de atração em todas as direções, caracterizando um estado de desequilíbrio das forças de coesão (Figura 63).

Figura 63: Forças de atração intermoleculares de um líquido.



Fonte: Coussy (2010).

Neste contexto, quando um líquido é exposto ao vácuo, as moléculas da superfície tendem a reduzir a área que as delimitam, a fim de tornar o seu estado de energia mais estável. Portanto, a energia superficial (γ) pode ser definida como o trabalho (W) necessário para aumentar a área de superfície de uma substância (J) no vácuo, a uma determinada temperatura (Equação 38).

$$\gamma_J = -W_{JJ} \quad (38)$$

A força resultante da compressão das moléculas da superfície, gera um estado de tensão ao longo da superfície. Segundo Israelachvili (2003) a tensão superficial de um sólido pode ser definida como o resultado da assimetria das forças de atração entre átomos ou moléculas nas proximidades da superfície. Coussy (2010) conceitua a tensão superficial como o trabalho necessário para deformar uma unidade de comprimento da superfície de uma substância.

É interessante notar que a energia superficial e a tensão superficial são propriedades distintas. A energia superficial é uma propriedade de energia associada à criação de uma superfície, enquanto a tensão superficial é exercida ao longo da superfície, devido à deformação das moléculas de superfície. A ordem de grandeza da energia superficial da água ($0,072 \text{ J/m}^2$) é maior do que a dos líquidos comuns ($0,030 \text{ J/m}^2$), por causa das interações intermoleculares entre as moléculas polares de água (ligações de hidrogênio). Mesmo que o líquido seja formado por moléculas apolares, ainda existe uma atração entre as moléculas, devido às forças de van der Waals.

Assim como as moléculas de superfície dos líquidos, as moléculas de superfície dos sólidos também se encontram sob um estado de tensão. Na maioria dos sólidos, as forças intermoleculares são fortes, de modo que a energia superficial dos sólidos, normalmente, apresenta magnitude de 10 a 20 vezes maior em relação aos líquidos comuns.

Em contraste com um líquido, ao cortar um sólido em duas partes as ligações intermoleculares são rompidas. Na verdade, a maioria das superfícies sólidas mudam de forma ao sofrer um corte (rearranjo ou reação), e uma parte da energia é dissipada durante o processo de corte. Portanto, a energia necessária para unir as duas partes de um sólido comum é maior do que a energia utilizada para cortá-lo. Ainda assim, assumir que o trabalho necessário para cortar uma substância ao meio representa metade da energia atrativa de coesão por unidade de superfície ($2\gamma_J = -2W_{JJ}$) permite avaliar qualquer substância.

2.7.2.2 Energia de interface

A zona de interface é criada nos casos em que duas ou mais substâncias (J e K) entram em contato. A energia de superfície resultante (Y_{JK}) na zona de interface formada entre as substâncias (J e K), pode ser descrita conforme Equação 39.

$$Y_{JK} = Y_J + Y_K + 2W_{JK} \quad (39)$$

Na Equação 39, os primeiros dois termos (Y_J e Y_K), se referem a energia adquirida pelas moléculas de superfície das duas substâncias. Já o terceiro termo ($2W_{JK}$), representa o trabalho necessário para formar a interface, ou seja, a energia negativa de atração que as moléculas de superfície das substâncias exercem uma sobre a outra, ao se unirem para formar a interface.

Para dois líquidos distintos, o trabalho necessário para unir as duas superfícies criadas quando a energia de interface entra em equilíbrio ($\cong 0$), representa a soma da metade das

energias superficiais de cada substância, devido às atrações intermoleculares entre as duas superfícies.

Para um meio composto por duas substâncias distintas sob diferentes fases, como por exemplo, sólido e líquido comuns e distintos, quando o líquido entra em contato com a superfície do sólido, as moléculas de superfície do líquido adquirem energia superficial ($\gamma_{FD}A$), por consequência, as moléculas de superfície do líquido sofrem um aumento de área. Portanto, as moléculas de superfície de um líquido em contato com uma superfície sólida apresentam maior área, em comparação à área de superfície das moléculas de um líquido no vácuo (A_0).

Quanto ao sólido, além do incremento de área de superfície (dA), devido à energia de superfície adquirida na interface, o sólido pode sofrer deformação (dA_d). Quando ocorre o equilíbrio das forças intermoleculares, a área de superfície do sólido (A_e) pode ser assumida como a soma das áreas: de referência inicial (A_0), de nova superfície criada (A_n) ao entrar em contato com o líquido, e de uma possível deformação (A_d), conforme Equação 40. Sendo que o incremento da área de superfície (dA), a variação da deformação da superfície do sólido ($d\epsilon_A$) e a deformação total da superfície do sólido (ϵ_A), são respectivamente apresentadas nas Equações 41, 42 e 43.

$$A_e = A_0 + A_n + A_d \quad (40)$$

$$dA = A_0 \cdot d\epsilon_A \quad (41)$$

$$d\epsilon_A = \frac{dA_d}{A_0 + A_n + A_d} \quad (42)$$

$$\epsilon_A = \ln \frac{A}{A_0 + A_n} \quad (43)$$

A energia de interface (U), associada a nova superfície sólida criada, devido ao contato com o líquido, é expressa conforme Equação 44.

$$U = \gamma_S(\epsilon_A) \cdot A \quad (44)$$

Para as substâncias que não apresentam deformação permanente da superfície (ϵ_A), a energia de interface é descrita de acordo com a Equação 45.

$$U = \gamma_S \cdot A \quad (45)$$

Com base nas Equações 39 e 44, a energia de interface sólido-líquido (U_{SL}), associada à um sólido deformado após entrar em contato com o líquido, é descrita conforme Equação 46.

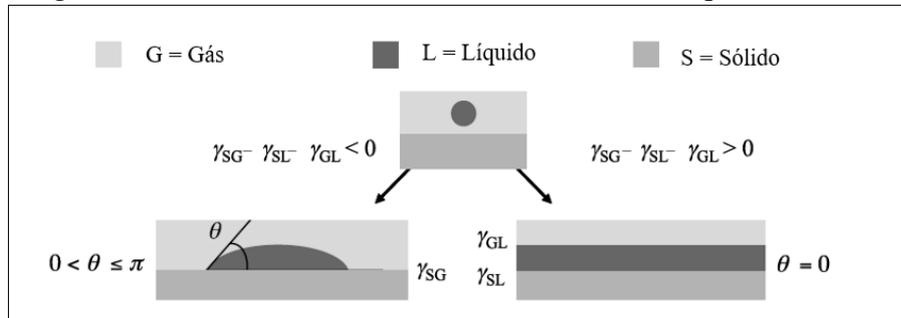
$$U_{SL} = [\gamma_{SL}(\epsilon_A) + \gamma_L + 2W_{SL}(\epsilon_A)] \cdot A \quad (46)$$

2.7.2.3 Molhabilidade

A propriedade de molhabilidade está relacionada com as forças atrativas de coesão entre as moléculas de superfície das substâncias que constituem um meio. A avaliação da molhabilidade parte do conceito que uma gota de um líquido se espalhará sobre uma superfície plana sólida, visando reduzir a energia das interfaces e obter um estado de energia mais estável

(Figura 64). Sendo que: “ θ ” é o ângulo de contato ou molhamento, “ γ_{SG} ” é a energia de interface sólido-gás, “ γ_{LG} ” é a energia de interface líquido-gás, e “ γ_{SL} ” a energia de interface sólido-líquido.

Figura 64: Molhabilidade de um fluido sobre uma superfície sólida.



Fonte: Adaptado de Coussy (2010).

Assumindo que o líquido (L) em questão é a água e o gás (G) é o vapor de água, o espalhamento completo da gota de água sobre a superfície sólida só ocorrerá se a energia necessária para promover o incremento de área na interface sólido-gás (γ_{SG}) for superior a soma dos valores de energia necessária para criar duas interfaces separadas, sólido-líquido (γ_{SL}) e líquido-gás (γ_{LG}), conforme Equação 47.

$$\gamma_{SG} > \gamma_{SL} + \gamma_{LG} \quad (47)$$

O valor do ângulo de molhamento (θ) corresponde ao estado de energia mais estável, resultante do equilíbrio das energias de interface. O equilíbrio é alcançado quando a energia de interface (U) apresenta um valor mínimo, de modo que sua variação (dU) tenda a zero. O ângulo de molhamento varia de 0 (molhamento completo) a 180° , sendo que quando o ângulo de molhamento se encontra dentro do intervalo de 0 a 90° o líquido é a fase molhante e o vapor representa a fase não molhante. Para ângulos de molhamento dentro do intervalo de 91° a 180° não há molhamento, ou seja, o líquido não se espalha sobre o sólido.

Assumindo que o contato da gota de água com o sólido promove apenas o incremento de área superficial (dA_n) e desprezando a deformação permanente do sólido ($dA_d=0$), a variação da energia das interfaces sólido-líquido-vapor é descrita conforme Equação 48.

$$dU = (\gamma_{SL} - \gamma_{SG}) \cdot dA_{SL} + \gamma_{LG} \cdot dA_{LG} \quad (48)$$

A diferença de energia de interação sólido-líquido e sólido-gás ($\gamma_{SL} - \gamma_{SG}$), representa a energia de interface necessária para formar a nova área infinitesimal (dA_{SL}) nas interfaces. Da mesma forma, a interação entre as moléculas do líquido e gás formam uma nova área infinitesimal (dA_{GL}), a qual está associada a energia de interface gás-líquido (γ_{GL}). A energia associada a interface sólido-gás (γ_{SG}) pode ser expressa de acordo com a Equação de Young-Dupré (Equação 49).

$$\gamma_{SG} = \gamma_{SL} + \gamma_{GL} \cdot \cos \theta \quad (49)$$

O equilíbrio da zona de interface sólido-líquido-gás resulta no surgimento de uma força linear vertical (F), resultante das forças de atração intermoleculares, que é transmitida à superfície sólida. Por consequência, o sólido exerce sobre a zona de interface uma força oposta ($-F$). Quando o equilíbrio é alcançado, a energia potencial total da interface ($U + F_u$) tende a

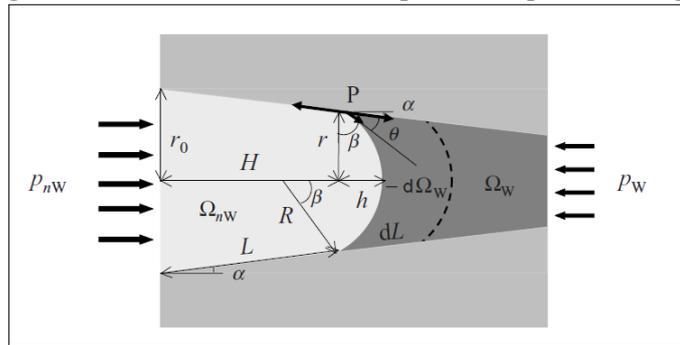
zero. O deslocamento vertical do substrato depende da geometria do sólido, ou seja, de como este se deforma em consequência da força vertical (F) por unidade de comprimento da interface (tensão interfacial). Assumindo que o sólido apresenta maior resistência à força resultante (F), a mudança significativa da área das moléculas de superfície ocorre na interface líquido-gás, conforme Equação 50.

$$F = \gamma_{LG} \cdot \text{sen } \theta \quad (50)$$

2.7.2.4 Equações de Kelvin e Laplace

Ao inserir um líquido e um gás em um poro com formato cônico, o ângulo de molhamento (θ) formado é resultante da molhabilidade relativa dos fluidos em relação ao sólido (Figura 65). Sendo que, “ $d\Omega_w$ ” é o trabalho realizado para aumentar a altura da coluna do líquido (dL), “ r ” é o raio do poro no ponto de interface (ponto P), “ H ” é a altura da coluna do gás (n_w), “ h ” a altura da linha de curvatura na interface dos fluidos (n_w e w) e “ L ” o comprimento da área superficial de interface sólido-gás (n_w). O equilíbrio da interface entre as três fases constituintes (ponto P) é governado pela equação de Young-Dupré (Equação 49).

Figura 65: Poro cônico saturado por um líquido e um gás.



Fonte: Coussy (2010).

Assumindo como fluidos a água (L) e o vapor de água (G), representados pelos índices “w” e “nw” na Figura 65, a água é o fluido molhante e o vapor é o fluido não molhante. Após atingir o equilíbrio, a linha curva formada na interface em direção ao fluido molhante, é resultante da diferença de pressão entre os fluidos ($P_G - P_L$), e pode ser descrita conforme Equação de Laplace (Equação 51).

$$P_G - P_L = \frac{2\gamma_{GL}}{R} \quad (51)$$

De acordo com a Figura 65, para um poro com formato cilíndrico: $\alpha = 0$; $\beta = 90^\circ - \theta$; e $\text{seno } \beta = r/R$. Assim, a Equação de Laplace assume forma específica, conforme Equação 52.

$$P_G - P_L = \frac{2\gamma_{GL} \cdot \text{cos } \theta}{r} \quad (52)$$

Para condições Normais de Temperatura e Pressão (CNTP), a diferença de pressão entre os fluidos também pode ser descrita de acordo com a Equação de Kelvin (Equação 53):

$$P_G - P_L = - \rho_L \frac{R_G T}{M} \ln(h_r) \quad (53)$$

Sendo que:

R_G = constante universal dos gases (J/mol.K);

T = temperatura (K);

h_r = umidade relativa (%);

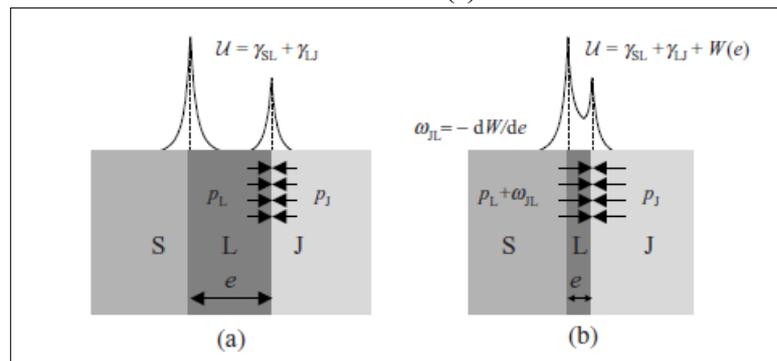
M = massa molar da água (Kg/mol);

ρ_L = densidade da água (Kg/m³).

2.7.2.5 Pressão de desligamento

A Figura 66 ilustra o exemplo de uma superfície sólida (S), revestida por uma película de um líquido molhante (L) em contato com um terceiro fluido não molhante (J), de modo que o líquido apresenta molhamento completo ($\theta=0$), como exposto anteriormente na Equação 47.

Figura 66: Meio composto por um sólido (S), um líquido molhante (L) e um substância não molhante (J).



Fonte: Coussy (2010).

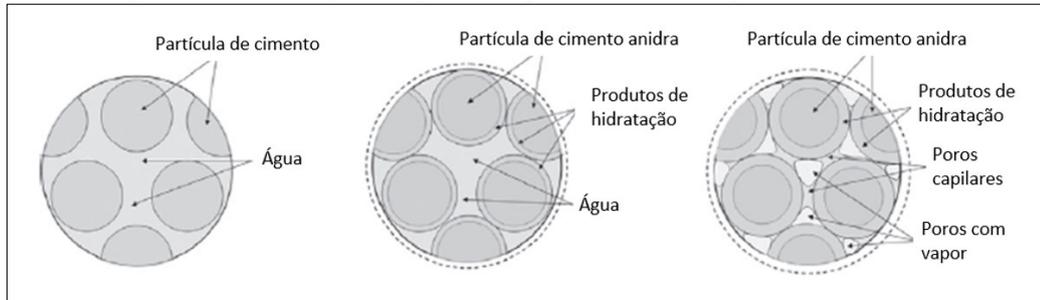
Assumindo como líquido (L) a água e como o terceiro fluido (J) o vapor de água (gás), caso a espessura líquido reduza a zero, a energia da interface (U) representa a energia de interface sólido-gás (γ_{SG}). Quando a espessura do líquido é grande, as energias de atração sólido-líquido e gás-líquido não se sobrepõem. Sendo assim, a energia total das interfaces (U) representa a soma das energias das interfaces sólido-líquido (γ_{SL}) e líquido-gás (γ_{LG}), conforme Figura 66(a). Para um líquido com pequena espessura, as energias de atração sólido-líquido e gás-líquido se sobrepõem, resultando em um aumento de pressão na interface líquido-gás ($P_L + \omega_{LG}$), a qual está associada à pressão de desligamento (ω_{LJ}). Desta forma, a energia da interface (U) é descrita como a soma das energias das interfaces sólido-líquido (γ_{SL}), líquido-gás (γ_{LG}) e uma energia corretiva (W_e), que está relacionada com a espessura do líquido, conforme ilustrado na Figura 66(b) (COUSSY, 2010).

Portanto, ao remover as moléculas do líquido adsorvido ocorre um aumento da tensão interfacial líquido-gás (γ_{LG}), que é refletida na superfície do sólido, e a sua magnitude está relacionada às forças intermoleculares entre o sólido e o líquido removido.

2.7.2.6 Tensões nos poros

Durante o estado plástico de uma pasta de cimento, os espaços entre as partículas são preenchidos com água e bolhas de ar. Com o avanço das reações de hidratação, a água é consumida, a pasta adquire rigidez e são formados os poros capilares (Figura 67).

Figura 67: Formação de poros capilares em uma pasta de cimento.



Fonte: Zhang et al. (2012).

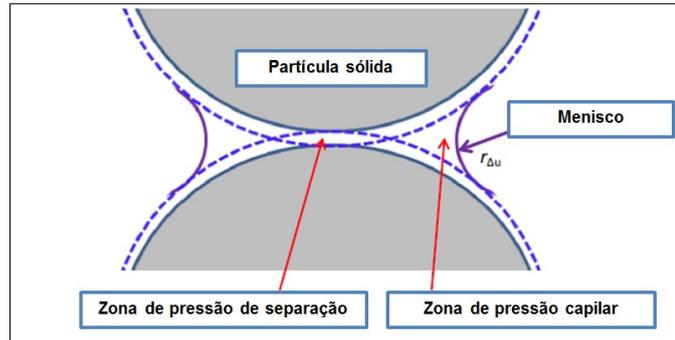
No estado insaturado, os principais fenômenos responsáveis pelas tensões geradas nos poros são: pressão capilar (P_c), pressão de desligamento (Π) e energia das interfaces (U) (REZVANI et al. 2019). Em equilíbrio termodinâmico, as primeiras variações da umidade relativa (100% a 85%) afetam a pressão capilar e a pressão de desligamento (JENNINGS, 2008; LIU et al. 2017). Em média umidade relativa (50% a 40%), a pressão de desligamento (LIU et al. 2017) e as energias das interfaces (COUSSY et al. 2004) são as principais responsáveis pelas tensões impostas pela secagem, porque os meniscos capilares tornam-se instáveis e o efeito da pressão capilar pode ser desprezado (LIU et al. 2017). Em baixa umidade relativa ($< 40\%$), a variação volumétrica é regida pela energia superficial (REZVANI et al. 2019).

Assumindo que o equilíbrio líquido-vapor é regido pela lei de Kelvin, a variação da pressão em um poro capilar representa a diferença de pressão exercida pelas moléculas de água nos estados líquido (P_L) e de vapor (P_G), conforme visto nas Equações 52 e 53. A grandeza da pressão do vapor de água é pequena, em comparação à pressão exercida pelo líquido. Portanto, a pressão capilar pode ser assumida como a pressão negativa exercida pela água (LIU et al. 2017). Segundo a Equação de Laplace (Equação 52), a pressão capilar aumenta, na medida que o raio do poro reduz.

As superfícies das partículas sólidas atraem as moléculas de água a fim de reduzir a energia da superfície e estabelecer um equilíbrio, sendo que esta atração pode se estender por várias camadas de moléculas (JENNINGS, 2008). A pressão de desligamento ocorre quando as superfícies sólidas de duas partículas vizinhas se encontram em um estado de equilíbrio de cargas, por causa do líquido adsorvido, fazendo com que as partículas sólidas se afastem, em vez de se atraírem. No entanto, na medida que a espessura da camada de água adsorvida sobre as superfícies sólidas reduz, as forças de atração (Van der Waals) entre os sólidos aumentam (NUNES E FIGUEIREDO, 2006).

A pressão de desligamento atua em áreas de adsorção sobrepostas e a pressão capilar age onde a água é retida por tensão superficial (Figura 68).

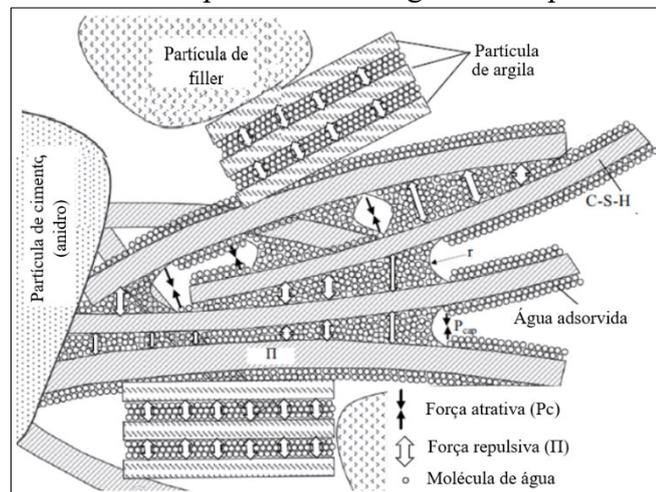
Figura 68: Zonas de pressão de desligamento e de pressão capilar.



Fonte: Adaptado de Liu et al. 2017.

A ilustração das forças de atração e repulsão, resultantes da pressão capilar (P_c) e da pressão de desligamento (Π), em uma pasta de cimento Portland com incorporação de filler calcário e argila, é apresentada na Figura 69. Sendo “ r ” o raio de poro

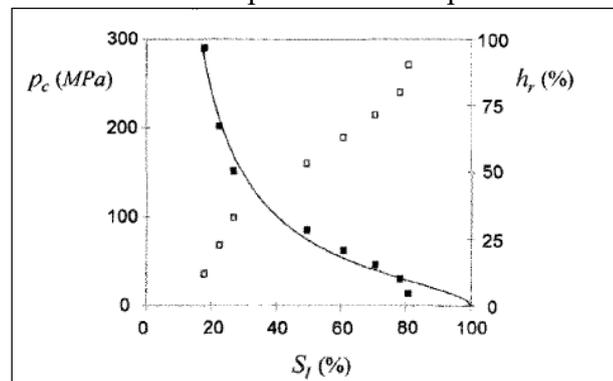
Figura 69: Zonas de pressão de desligamento e pressão capilar



Fonte: Adaptado de Rezvani et al. (2019).

A curva de pressão capilar em função do grau de saturação, pode ser simulada a partir dos valores obtidos nos ensaios de isotermas de dessorção (Figura 70).

Figura 70: Curva de Pressão capilar de uma pasta de cimento Portland.



Fonte: Coussy et al. (2004).

Os valores obtidos nos ensaios de isotermas (quadrados brancos) são utilizados para determinar a pressão capilar (quadrados pretos), enquanto a linha escura representa o ajuste dos pontos experimentais (Figura 70).

2.7.3 Isotermas de sorção

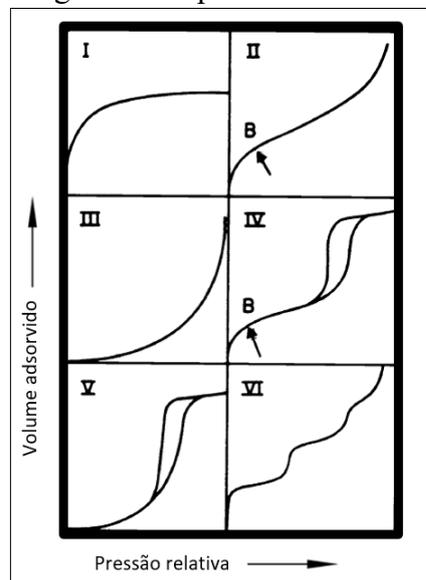
O ensaio de isoterma de sorção com água consiste em determinar o teor mássico de umidade de um material (h_i), confinado sob temperatura controlada e diferentes condições de umidade relativa (ASTM C1498-01, 2001). A umidade relativa pode ser gradativamente aumentada (adsorção) ou reduzida (dessorção).

No ensaio de isoterma de adsorção, ocorre a adsorção e a condensação das moléculas do vapor de água, até a saturação completa dos poros com um determinado raio. Vale ressaltar que as moléculas de água podem ser fisicamente adsorvidas por muitas camadas, mas a segunda camada só pode ser adsorvida após o preenchimento completo da primeira (THOMMES et al. 2015).

No ensaio de isoterma de dessorção, ocorre a remoção das moléculas de água retidas por tensão superficial e adsorvidas sobre os produtos de hidratação, até desestabilização do C-S-H em condições de baixas umidades relativas (THOMMES et al. 2015). Nestes ensaios, as amostras devem apresentar pequena seção transversal e a umidade relativa deve ser reduzida gradualmente, caracterizando um processo de secagem lento, a fim de evitar a fissuração por retração diferencial (VLAHINIC et al. 2009).

Segundo Sing (1985), as isotermas de sorção podem ser agrupadas em seis principais tipos (Figura 71).

Figura 71: Tipos de isotermas.



Fonte: Adaptado de Sing (1985).

As isotermas do tipo I são características dos materiais microporosos, em que os fenômenos de sorção (adsorção ou dessorção) ocorrem em uma única camada. As isotermas do Tipo II e III são características de materiais não porosos ou macroporosos, em que os fenômenos de sorção ocorrem em mono e multicamadas. No entanto, a isoterma do tipo III não evidencia

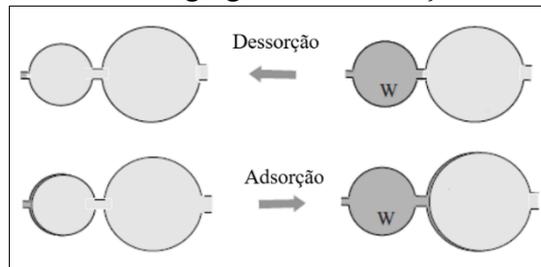
o ponto de inflexão (B), o qual corresponde ao preenchimento completo da monocamada molecular (SING, 1985; THOMMES et al. 2015).

As isotermas do tipo IV são características de materiais mesoporosos, e apresentam comportamento semelhante aos das isotermas do tipo II, em condições de baixa umidade relativa. As isotermas do tipo V são características dos materiais micro e mesoporosos hidrofílicos, que apresentam fortes interações adsorvente (substância sólida) – adsorvato (substância fluída). Em condições de baixa umidade relativa, os comportamentos das isotermas dos tipo V e III são semelhantes. As isotermas do tipo VI são características de materiais não porosos, providos de superfícies uniformes, em que os fenômenos de sorção ocorrem em camada por camada, e a altura do “degrau” representa a capacidade de cada camada adsorvida (SING, 1985; THOMMES et al. 2015).

As divergências dos comportamentos apresentados nas isotermas de adsorção e dessorção dos tipos IV e V significa que estes materiais apresentam comportamento irreversível, devido ao fenômeno da histerese (SING, 1985). A principal razão para que exista a histerese é o mecanismo de bloqueio dos poros, o qual atua em umidades relativas superiores a 25%, mas com maior importância sob alta umidade relativa (> 85%) (JENNINGS et al. 2015).

Nos ensaios de isoterma, a transferência de umidade ocorre da superfície para o interior do material, ao longo da sua rede de poros, através do mecanismo de bloqueio dos poros. Quando existem poros com raios menores seguidos de poros com raios significativamente maiores, ocorrem secções de “estrangulamentos ou gargalos” (Figura 72). Assim, o comportamento da isoterma de dessorção difere ao da adsorção, porque os poros de raios menores só secam sob menores umidades relativas (Equação de Laplace). Desta forma, um poro de maior raio que poderia estar seco sob uma dada umidade relativa, permanece saturado até que se inicie a secagem do poro de menor raio que o precede na rede de poros em direção a superfície do material (COUSSY, 2010; JENNINGS et al. 2015).

Figura 72: Efeito dos “gargalos” na adsorção e na dessorção.



Fonte: Adaptado de Coussy (2010).

O ajuste dos pontos experimentais dos ensaios de isotermas de dessorção pode ser realizado por regressão não linear, a partir dos modelos numéricos de BET e GAB. Estes modelos (BET e GAB) são utilizados para determinar a área superficial, e o modelo BJH é utilizado para determinar a porosidade e o volume de poro acumulado, até a faixa de mesoporos.

Modelo de Langmuir (Equação 55): têm como base a teoria de fisissorção monocamada, em que o adsorvente atua como sítio de adsorção para o adsorvato, com base nas seguintes hipóteses:

- (i) Em condições isotérmicas, o adsorvato possui comportamento de um fluido ideal;
- (ii) O adsorvato possui energia de superfície equivalente à do adsorvente;
- (iii) A probabilidade de ocupação de um sítio é independente da ocupação dos sítios vizinhos, ou seja, supõe-se que não há interações entre as moléculas adsorvidas;
- (iv) A atividade do adsorvato é diretamente proporcional a sua concentração;

- (v) O adsorvato forma uma única camada;
- (vi) Cada sítio de adsorção só pode ser ocupado por uma molécula.

$$h_i = \frac{h_0 \cdot C_L \cdot h_r}{1 + (C_L \cdot h_r)} \quad (54)$$

Sendo que:

h_i = Teor de umidade mássico no equilíbrio (%);

h_r = Umidade relativa (%);

h_0 = Teor de umidade na monocamada (%);

C_L = Constante de Langmuir, associada à energia de superfície do adsorvente (J/m^2).

Modelo de BET (Equação 55): proposto por BET (BRUNAUER et al. 1938), têm como base a teoria de fisissorção multicamadas, servindo como um aperfeiçoado ao modelo de sorção monocamada de Langmuir. A teoria é embasada nas seguintes hipóteses:

- (i) Semelhante à teoria de Langmuir, a superfície adsorvente é retratada como uma matriz de sítios equivalentes, onde as moléculas do fluido são adsorvidas de maneira aleatória;
- (ii) A ocupação de um sítio é independente da ocupação dos sítios vizinhos;
- (iii) As moléculas da primeira camada atuam como sítios para as moléculas da segunda camada, que por sua vez, são atuam como sítios para as moléculas da terceira camada, e assim sucessivamente;
- (iv) A energia de superfície do adsorvato da primeira camada é igual à energia de superfície do adsorvente;
- (v) Com exceção da primeira camada, as camadas sucessivas possuem energia de superfície equivalentes ao calor de vaporização (dessorção) ou de liquefação (adsorção);
- (vi) Na condição de saturação máxima, o número de camadas adsorvidas tende a infinito, como se o adsorvente estivesse imerso no adsorvato.

$$h_i = \frac{h_0 \cdot C_B \cdot h_r}{(1-h_r) \cdot [1-h_r + (C_B \cdot h_r)]} \quad (55)$$

A constante de BET (C_B) representa a diferença de energia superficial entre as moléculas adsorvidas na primeira camada e as moléculas adsorvidas nas camadas adjacentes. Esta constante (C_B) define a faixa de aplicabilidade do modelo (THOMMES et al. 2015):

- $C_B \cong 80$, o ponto de inflexão da isoterma (B) é bem definido e o modelo apresenta boa precisão;
- $C_B < 50$, o ponto de inflexão da isoterma (B) não apresenta um único ponto bem definido. Neste caso, a precisão do ponto de inflexão é questionável;
- $C_B < 2$, o ponto de inflexão da isoterma (B) não pode ser identificado com clareza e o modelo BET não é indicado. Estes são os casos das isotermas dos tipos III e V, as quais não apresentam uma faixa de comportamento “linear” da curva.

Um dos motivos do modelo BET não se adequar a alguns tipos de isotermas, está relacionado com a hipótese de que todas as camadas adsorvidas após a primeira possuem a mesma energia de ligação. A princípio, cada camada adsorvida apresenta diferentes valores de energia, portanto, a avaliação do parâmetro C_B é muito simplificada (ROUQUEROL et al. 1999).

Modelo de GAB (Equação 56): Em aprimoramento à teoria de sorção multicamadas de BET, a teoria de GAB (Guggenheim – Anderson – de Boer) incorporou a hipótese de que as energias de ligação das moléculas adsorvidas a partir da segunda camada, não são semelhantes.

$$h_i = \frac{h_0 \cdot C_G \cdot k_G \cdot h_r}{(1 - k_G \cdot h_r) \cdot (1 - k_G \cdot h_r + C_G \cdot k_G \cdot h_r)} \quad (56)$$

A constante de GAB (C_G) está relacionada com a diferença de energia de superfície entre as moléculas adsorvidas na primeira camada e nas camadas adjacentes. A constante k_G está associada a diferença entre a energia de superfície das moléculas adsorvias a partir da segunda camada e a energia de superfície gerada pela mudança de estado do fluido.

Área superficial (Equação 57): determinada a partir dos valores do teor de umidade mássico na camada primeira camada de moléculas (h_0) e de área da secção transversal da molécula de água adsorvida (A_m).

$$A_s = \frac{h_0 \cdot N_A \cdot A_m}{M} \quad (57)$$

Sendo que:

N_A = Constante de Avogadro (mol^{-1});

M = Massa molecular da água (g/mol);

A_m = Área da secção transversal da molécula de água (m^2);

A_s = Área superficial (m^2/g).

Modelo BJH: proposto por Barrett et al. (1951), é comumente utilizado para simular porosidade, o volume acumulado de mesoporos e a distribuição de tamanho de poros, a partir dos valores de teor de umidade obtidos nos ensaios de isoterma de dessorção, com base nas seguintes hipóteses:

- (i) A estrutura de raio dos poros é homogênea, ou seja, o mecanismo de bloqueio de poros não está ativo;
- (ii) A estrutura de poros é composta por uma sucessão de poros cilíndricos de raios variados, sem interconexões entre os poros;
- (iii) O teor umidade no material está em equilíbrio termodinâmico com o teor do vapor de água do ambiente.

Com base nas premissas do modelo BJH, o volume da porosidade pode ser estimado a partir dos valores de conteúdo de umidade em ambiente saturado, sob condições de altíssima umidade relativa ($\cong 100\%$), e em ambiente seco, sob condições de baixíssima umidade relativa ($\cong 0$). Vale ressaltar que, exceto sob condições de imersão em água, a saturação total dos poros ocorre lentamente, mesmo em ambientes com 100% de umidade relativa. Assim, nos ensaios de isotermas, pode-se assumir que os poros maiores que 100 nm não se encontram saturados, mas são revestidos por uma fina camada de água adsorvida (JENNINGS et al. 2015).

Os poros podem ser classificados de acordo com o seu diâmetro (D_p): os microporos apresentam diâmetro inferior a 2 nm; os mesoporos apresentam diâmetros entre 2 nm e 50 nm; e os macroporos apresentam diâmetro superior a 50 nm (THOMMES et al. 2015).

O fenômeno de condensação capilar pode ser utilizado para determinação do volume de poros acumulados, uma vez que quando a pressão de vaporização atinge o equilíbrio ($P_G - P_L = 0$), o raio de curvatura do menisco capilar (R_m) é descrito de acordo com a Equação de Kelvin-Laplace (Equação 58).

$$R_m = - \frac{2 \cdot \gamma_a \cdot M}{(\rho_L \cdot R_G \cdot T) \cdot \ln h_r} \quad (58)$$

Sendo que:

R_m = raio do menisco do poro (m);

M = massa molecular da água (Kg/mol);

γ_a = energia superficial da água (J/m²);

ρ_L = densidade da água (kg/m³);

R_G = constante universal dos gases (J/mol.K);

T = temperatura (K).

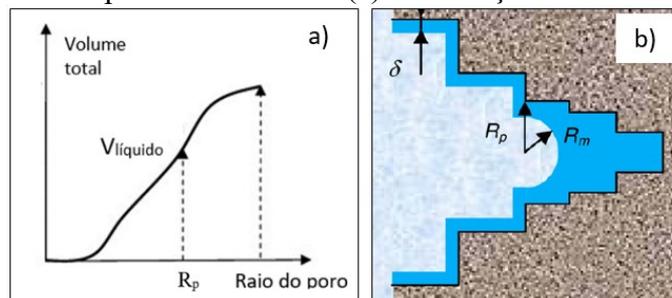
Adotando os valores: $R_G = 8,314$ J/mol.K, $M = 0,01802$ Kg/mol, $\gamma = 0,0728$ J/m², $T = 296$ K (23 °C) e $\rho_L = 10^3$ Kg/m³, na Equação 58 verifica-se que:

- Para 50% de umidade relativa, apenas os poros com raio de menisco inferior a 1,5 nm permanecem saturados;
- Para 85% de umidade relativa, apenas os poros com raio de menisco inferior a 6,5 nm se encontram saturados.

Segundo as análises experimentais cometidas por Jennings et al. (2015), em altas umidades relativas (100% a 85%), apenas os poros capilares com diâmetros dentro do intervalo de 8 nm a 10 µm podem ser secos. Para umidades relativas de 85% a 50%, apenas os poros de gel de baixa densidade com diâmetros de poros entre 4 nm e 8 nm podem ser secos. Os poros de gel de alta densidade, com diâmetros de poros entre 2 nm e 4 nm, podem ser secos em umidades relativas de 50% a 25%. Por sua vez, as moléculas da monocamada só podem ser removidas em ambientes com umidade relativa inferior a 25%, e a sua remoção provoca o colapso parcial do C-S-H. Em pastas de cimento Portland, Jennings et al. (2008) verificaram que o ponto de inflexão (B), referente ao preenchimento da monocamada, ocorre a 11% de umidade relativa.

Em dada temperatura e umidade relativa, o raio de poro estabelece o limite entre a fração volumétrica da rede porosa ocupada pelas fases líquida e gasosa (Figura 73a). A ilustração da estrutura geométrica da rede porosa, com base na acumulação sucessiva de poros cilíndricos de raios com tamanhos decrescentes, é apresentada na Figura 73b.

Figura 73: Volume de poros acumulados (a) e ilustração da estrutura dos poros (b).



Fonte: Adaptado de Geogin et al. (2010).

O raio de poro limite ou crítico (R_p) é descrito como a soma da espessura (δ) de água adsorvida à superfície sólida e do raio do menisco (R_m) formado (Equação 59).

$$R_p = R_m + \delta \quad (59)$$

Sendo que:

R_p = raio do poro crítico (nm);

R_m = raio de poro do menisco (nm);

δ = espessura da camada de moléculas de água adsorvida (nm).

A espessura de fluido adsorvido (δ) sobre a superfície sólida depende da espessura de uma camada de moléculas do fluido (δ_0) e do número de camadas adsorvidas (N_c), conforme Equação 60. Assumindo que a área de recobrimento de uma molécula de água (A_m) é de 10 \AA^2 é possível simular a espessura de uma camada de molécula de água, conforme Equação 61. Considerando que todas as camadas de água apresentam a mesma espessura, o número de camadas adsorvidas (N_c) pode ser determinado a partir do modelo de GAB, de acordo com a Equação 62.

$$\delta = \delta_0 \cdot N_c \quad (60)$$

$$\delta_0 = \frac{M}{\rho_l \cdot A_m \cdot N_A} \quad (61)$$

$$N_c = \frac{h_i}{h_0} = \frac{C_G \cdot k_G \cdot h_r}{(1 - k_G \cdot h_r) \cdot [1 - k_G \cdot h_r + C_G \cdot k_G \cdot h_r]} \quad (62)$$

Assumindo que sob alta umidade relativa (h_{r1}) todos os mesoporos são completamente preenchidos pelo líquido, o maior raio de poro (R_{p1}) apresenta uma espessura de moléculas de água adsorvida (δ_1). Dentro desta espessura, existe um raio interno (R_{m1}) a partir do qual ocorre a dessorção, na medida que umidade relativa reduz. A relação entre o volume do poro (V_{p1}) e o volume interno delimitado pelo menisco (V_{pm}), é expressa conforme Equação 63.

$$V_{p1} = V_{pm} \left(\frac{R_{p1}^2}{R_{m1}^2} \right) \quad (63)$$

Quando a umidade relativa é reduzida de (h_{r1}) para (h_{r2}), um volume de líquido é dessorvido. O volume dessorvido representa a redução do volume de moléculas de água condensada e adsorvida. Portanto, a espessura da camada de moléculas adsorvida reduz progressivamente ($\Delta\delta$), na medida que a umidade relativa reduz. Assim, para uma nova redução da umidade relativa de (h_{r2}) para (h_{r3}), o volume de líquido dessorvido inclui a parcela de moléculas condensada e a parcela de um segundo afinamento da camada adsorvida nos poros de raio superior ao crítico. O volume dos poros com raio inferior ao crítico, para cada redução da umidade relativa, é determinado conforme Equação 64.

$$V_{pn} = \left(\frac{R_{pn}}{R_{mn} + \Delta\delta_n/2} \right)^2 (\Delta V_n - \Delta\delta_n \sum_{j=1}^{n-1} A_p c_j) \quad (64)$$

Assumindo poros cilíndricos, a área de poro (A_p) pode ser calculada de acordo com a Equação 65. O termo “ c_j ” representa as relações entre os raios de poro (menisco e crítico), conforme Equação 66.

$$A_p = \frac{2V_p}{R_p} \quad (65)$$

$$c = \frac{R_m}{R_p} \quad (66)$$

2.7.4 Teoria da Poroelasticidade

A modelagem numérica foi realizada com base na teoria da poroelasticidade, a fim de simular a retração por secagem e elucidar a magnitude das tensões induzidas durante o processo de secagem.

2.7.4.1 Poroelasticidade em meios saturados

O conceito de tensão efetiva proposto inicialmente por Terzagui (1923), leva em conta a pressão hidrostática que ocorre nos poros de uma rocha saturada, denominada de poro-pressão. Este conceito parte do suposto que a pressão hidrostática, gerada pela presença de líquido nos poros de uma rocha saturada, ajuda a reduzir quando uma tensão mecânica é aplicada ao material, pois reduz o contato entre as superfícies das partículas sólidas (HE et al. 2016).

A partir da teoria de Terzagui (1923), Biot (1941) implementou um coeficiente (b) ao conceito de tensão efetiva, com base na premissa de que a tensão efetiva também está relacionada com os módulos volumétricos dos materiais porosos, e não apenas com a pressão hidrostática exercida pelo líquido, como suposto anteriormente por Terzagui. Em síntese, Biot expôs que cada material poroso apresenta uma capacidade peculiar de contribuir com a redução das tensões efetivamente exercidas sobre as superfícies sólidas. Assim, quando uma força externa atua sobre um meio poroso saturado, uma parcela é absorvida pelo líquido, e a parcela remanescente é absorvida pela estrutura sólida do material, conforme Equação 67.

$$\sigma_e = \sigma_i - bP_L \quad (67)$$

Sendo que:

σ_e = tensão efetiva absorvida pela matriz (MPa),

σ_i = tensão total aplicada ao sistema (MPa);

P_L = pressão exercida pelo líquido nos poros (MPa);

b = coeficiente de Biot.

O concreto apresenta um comportamento não linear quando submetido a tensões de compressão ou de tração, devido à sua natureza visco-elástica de pseudo sólido. O diagrama de tensão-deformação de um concreto, nem sempre apresenta proporcionalidade entre tensão aplicada e a deformação resultante, caracterizando o concreto como um material heterogêneo. Contudo, a curva de tensão deformação também aponta que o comportamento do concreto se aproxima ao de um material elástico linear, quando submetido a tensões de pequena ordem de grandeza (NEVILLE, 2016). Com finalidade de simplificar a modelagem numérica, assume-se que o material cimentício é isotrópico e homogêneo, e apresenta comportamento elástico linear, portanto, é regido pelas lei de Hooke.

2.7.4.2 Coeficiente de Biot

Segundo Coussy (2004), o coeficiente de Biot (b) pode ser definido como sendo a parcela da deformação volumétrica, causada pela variação da porosidade, quando a pressão e a temperatura são mantidas constantes ($dP=dT=0$). O coeficiente de Biot aumenta com o aumento da porosidade, tendendo para 1 em casos de materiais muito porosos (gizes). Em contraste,

quando a porosidade é muito pequena como, por exemplo, no caso de alguns tipos de mármore, o coeficiente de Biot se aproxima de 0. Em argamassas com relação a/c de 0,5, o valor do coeficiente de Biot permanece dentro do intervalo de 0,5 a 0,6 e pode ser descrito conforme Equação 68 (BENACHOUR, 2009).

$$b = 1 - \frac{K_0}{K_s} \quad (68)$$

Sendo que:

K_s = módulo volumétrico não drenado, associado à parcela sólida que compõem o material;

K_0 = módulo volumétrico drenado ou módulo volumétrico do material poroso, que leva em a parcela do material preenchida pelos fluidos (estrutura de poros).

A Tabela 10 apresenta os valores do coeficiente de Biot (b) para argamassas com relação a/c de 0,5. Os valores apresentados na Tabela 10 foram calculados conforme Equação 68, a partir dos valores de módulos volumétricos determinados experimentalmente por Benachour (2009) e Rougelot et al. (2009).

Tabela 10: Valores do coeficiente de Biot e modulos volumétricos (K_0 e K_s).

Referencias	Material	B	K_0 (GPa)	K_s (GPa)
Benachour (2009)	Argamassa (15% filler)	0,53	18,85	40,0
	Argamassa (25% filler)		16,57	
	Argamassa (45% filler)		13,71	
Rougelot et al. (2009)	Argamassa 1/3 (CP/areia)	0,63	16,10	34,0

Fonte: Autor.

Benachour (2009) verificou que o aumento da taxa de incorporação de filler calcário reduziu os valores do módulo volumétrico drenado (K_0). Os ensaios de porosimetria por intrusão de mercúrio (PIM) e de absorção de água por capilaridade revelaram que o aumento do teor de filler aumenta a porosidade da argamassa, mas o tamanho dos poros são menores. O refinamento dos poros foi atribuído ao efeito de empacotamento (BENACHOUR, 2009).

Ao assumirmos um material isotrópico e homogêneo, submetido a uma tensão linear, o coeficiente de Poisson (ν) estabelece as relações entre os módulos de elasticidade longitudinal (E), transversal ou de cisalhamento (G) e volumétrico (K_0), conforme Equações 69 e 70.

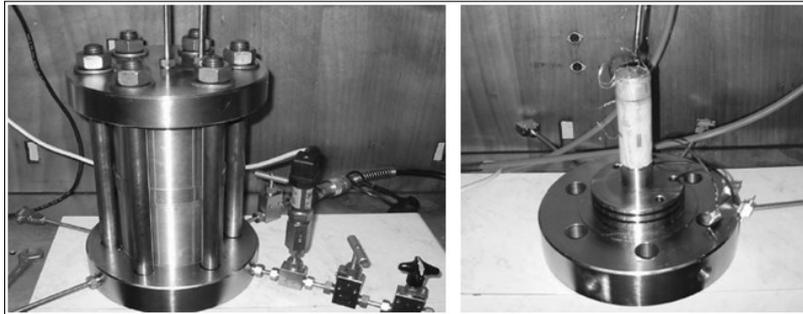
$$K_0 = \frac{E}{3(1-2\nu)} \quad (69)$$

$$G = \frac{E}{2(1+\nu)} \quad (70)$$

O modulo volumétrico drenado (K_0) representa a variação volumétrica de um material exposto a uma tensão uniformemente aplicada em todas as direções. Assim, este módulo (K_0) pode ser determinado experimentalmente, a partir da razão entre a variação da pressão intersticial e a variação de volume do material. Apesar da dificuldade de quantificar os módulos volumétricos (K_0 e K_s), metodologias experimentais e/ou modelos teóricos foram propostos a fim de disponibilizar maiores informações sobre estes parâmetros (VLAHINIC et al. 2009; BENACHOUR, 2009; ROUGELOT et al. 2009; HE et al. 2016).

Benachour (2009) realizou ensaios de drenagem (*drained test*), com objetivo de determinar o módulo volumétrico drenado (K_0). Este ensaio consiste em mensurar as variações volumétricas ($\Delta\varepsilon_v$), quando uma Pressão de confinamento isotrópica ($\sigma_x = \sigma_y = \sigma_z = P_{conf}$) é aplicada em uma célula hidrostática (Figura 74). As variações volumétricas foram mensuradas por três sensores de deslocamentos (*strain gages*), posicionados sobre as superfícies da amostra, enquanto a pressão no interior da célula, foi determinada por um manômetro. O aparato utilizado possui duas válvulas que controlam a pressão interna do sistema, sendo uma localizada na entrada e a outra na saída da célula hidrostática. Para determinar o módulo volumétrico drenado, o gás argônio foi inserido na célula hidrostática, sob pressão de injeção de entrada constante ($P_i = P_{atm}$), enquanto nenhuma pressão de saída (P_s) foi aplicada.

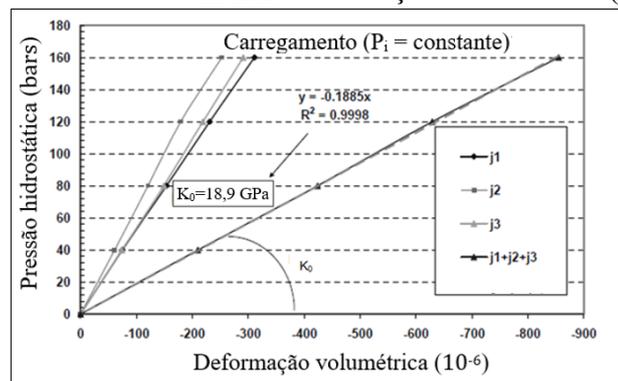
Figura 74: Aparato para determinação dos coeficientes poromecânicos (b , K_0 e K_s).



Fonte: Benachour (2009).

A plotagem dos valores de variação da pressão na célula hidrostática *versus* a deformação volumétrica da amostra (Figura 75), resultam em uma reta, cujo coeficiente angular representa o módulo volumétrico drenado (K_0), conforme Equação 71 (COUSSY, 2004; BENACHOUR, 2009).

Figura 75: Pressão interna *versus* deformação volumétrica (P_i constante).



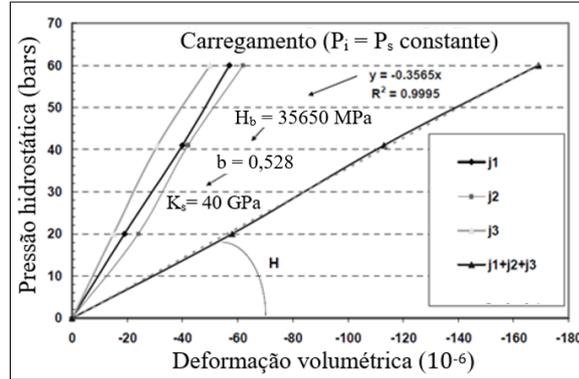
Fonte: Adaptado de Benachour (2009).

$$K_0 = \frac{\Delta P_{conf}}{\Delta \varepsilon_v} \quad (71)$$

O módulo volumétrico não drenado (K_s), foi obtido mantendo a pressão de entrada ($P_i = P_{conf}$) e de saída ($P_s = P_{conf}$) da célula hidrostática constantes. A partir dos dados de variação de pressão interna na célula *versus* variação volumétrica da amostra, foi possível obter a reta cujo coeficiente angular representa uma constante física H_b (Figura 76). Esta constante (H_b),

estabelece as relações entre os módulos volumétricos e o coeficiente de Biot, conforme Equações 72 e 73 (BENACHOUR, 2009).

Figura 76: Pressão interna *versus* deformação volumétrica ($P_i = P_s$).



Fonte: Adaptação de Benachour (2009).

$$\frac{1}{K_s} = \frac{1}{K_0} - \frac{1}{H_b} \quad (72)$$

$$b = \frac{K_0}{H_b} \quad (73)$$

Sendo que:

H_b = constante adimensional estabelecida por Biot.

Vlahinic et al. (2009) propuseram o conceito do módulo volumétrico eficaz (K_e), o qual considera que a porosidade efetiva (φ_e) varia em função do grau de saturação (S_L), conforme Equações 74 e 75. No estudo de Vlahinic et al. (2009), os módulos volumétricos (K_b e K_s) foram determinados experimentalmente e “ φ_0 ” representa a porosidade inicial.

$$\varphi_e(S_L) = \frac{(1-S_L) \cdot \varphi_0}{1-S_L \cdot \varphi_0} \quad (74)$$

$$K_e = K_s - \frac{(K_s - K_0)}{\varphi_0} \cdot \varphi_e(S_L) \quad (75)$$

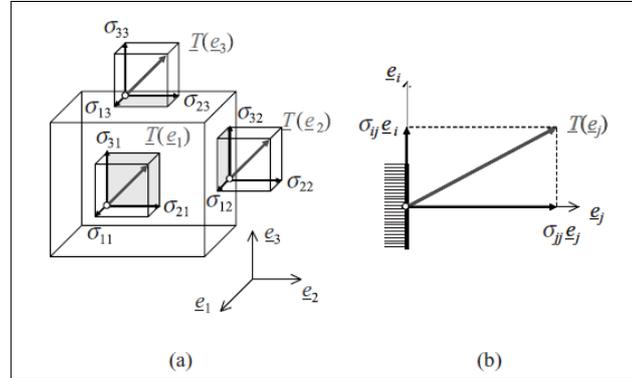
2.7.4.3 Variação Dimensional em Meios Porosos Saturados

A teoria da poroelasticidade proposta por Biot (1941), teve como propósito simular o comportamento de um solo ou rocha saturado, submetido a um carregamento. As hipóteses adotadas na teoria de Biot foram:

- (i) O material é considerado isotrópico e homogêneo;
- (ii) O material é considerado perfeitamente elástico;
- (iii) O material apresenta pequenas deformações (comportamento linear);
- (iv) A água retida nos poros é considerada incompressível;
- (v) O material poroso se encontra no estado saturado;
- (vi) O escoamento do material é regido pela Lei de Darcy.

Assumindo que um volume cúbico infinitesimal de uma amostra de rocha está sujeito à forças internas, o estado de tensões sobre suas faces pode ser representado de acordo com a Figura 77 (COUSSY, 2010).

Figura 77: Estado de tensões: a) componentes do tensor tensão, b) vetores do tensor tensão.



Fonte: Coussy (2010).

O tensor tensão (σ) que atua no cubo elementar é composto por tensões normais (σ_{ij}) e tangenciais (τ_{ij}), as quais podem ser agrupadas de acordo com a matriz apresentada na Equação 76 (BIOT, 1941; COUSSY, 2010):

$$\sigma = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{pmatrix} \cong \begin{pmatrix} \sigma_x & \tau_{xy} & \tau_{xz} \\ \tau_{yx} & \sigma_y & \tau_{yz} \\ \tau_{zx} & \tau_{zy} & \sigma_z \end{pmatrix} \quad (76)$$

Assumindo que o elemento infinitesimal se encontra sob um estado de equilíbrio mecânico, o somatório das forças nos eixos x, y e z ($\sum F_i = 0$) podem ser simplificadas de acordo com as Equações 77 a 79. Os somatórios dos momentos em relação aos eixos x, y e z ($\sum M_i = 0$) resultam que: $\tau_{xy} = \tau_{yx}$, $\tau_{zx} = \tau_{xz}$ e $\tau_{yz} = \tau_{zy}$. Sendo “i” os eixos das coordenadas x, y e z.

$$\frac{\partial \sigma_x}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{yx}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{zx}}{\partial z} = 0 \quad (77)$$

$$\frac{\partial \tau_{xy}}{\partial x} + \frac{\partial \sigma_y}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{zy}}{\partial z} = 0 \quad (78)$$

$$\frac{\partial \tau_{xz}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{yz}}{\partial y} + \frac{\partial \sigma_z}{\partial z} = 0 \quad (79)$$

Os componentes do vetor deslocamento, que representam as deformações (ϵ) nas direções x, y e z foram denominados como u, v e w, respectivamente. Assim, as deformações lineares (ϵ_L) e angulares (γ) podem ser expressas de acordo com as Equações 80 a 85 (BIOT, 1941).

$$\epsilon_x = \frac{\partial u}{\partial x} \quad (80)$$

$$\epsilon_y = \frac{\partial v}{\partial y} \quad (81)$$

$$\varepsilon_z = \frac{\partial w}{\partial z} \quad (82)$$

$$\gamma_{yz} = \frac{\partial w}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial z} \quad (83)$$

$$\gamma_{xz} = \frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x} \quad (84)$$

$$\gamma_{xy} = \frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y} \quad (85)$$

Para materiais isotrópicos e homogêneos com comportamentos elásticos lineares, as teorias que relacionam as tensões e deformações são regidas pela lei de Hooke, com um termo adicional, que considera a influência da pressão do líquido, conforme Equações 86 a 91. Em materiais isotrópicos, a pressão exercida pelo líquido não gera deformações por cisalhamento, assim este termo é adicionado apenas nos componentes normais de deformação (BIOT, 1941).

$$\varepsilon_x = \frac{\sigma_x}{E} - \frac{\nu}{E}(\sigma_y + \sigma_z) + \frac{P_L}{3H_b} \quad (86)$$

$$\varepsilon_y = \frac{\sigma_y}{E} - \frac{\nu}{E}(\sigma_x + \sigma_z) + \frac{P_L}{3H_b} \quad (87)$$

$$\varepsilon_z = \frac{\sigma_z}{E} - \frac{\nu}{E}(\sigma_x + \sigma_y) + \frac{P_L}{3H_b} \quad (88)$$

$$\gamma_{yz} = \frac{\tau_x}{G} \quad (89)$$

$$\gamma_{xz} = \frac{\tau_y}{G} \quad (90)$$

$$\gamma_{xy} = \frac{\tau_z}{G} \quad (91)$$

Sendo que:

σ_i = tensão normal (MPa);

τ = tensão cisalhante ou tangencial (MPa);

ε_i = deformação linear (mm);

γ = deformação por cisalhamento (mm);

ν = coeficiente de Poisson;

E = módulo de elasticidade longitudinal (GPa);

G = módulo de elasticidade transversal ou de cisalhamento (GPa);

P_L = pressão exercida pela água nos poros (MPa);

H_b = constante adicional.

Em materiais isotrópicos e homogêneos, a tensão aplicada é igual em todas as direções ($\sigma_x = \sigma_y = \sigma_z = \sigma_i$). Sendo assim, as deformações por cisalhamento se anulam ($\tau_x = \tau_y = \tau_z = 0$) e a deformação volumétrica total representa a soma das deformações em todas as direções ($\varepsilon_v = \varepsilon_x + \varepsilon_y + \varepsilon_z$). Portanto, as Equações 86 a 91 podem ser simplificadas na Equação 92.

$$\varepsilon_v = \frac{3 \cdot (1 - 2\nu) \cdot \sigma_i}{E} + \frac{P_L}{H_b} \quad (92)$$

Assumindo que nenhuma tensão externa é aplicada ao sistema ($\sigma_i=0$), o primeiro termo da Equação 92 é anulado. Com base nas relações entre o coeficiente de Biot (b), módulo volumétricos (K_0 e K_s) e constante física H_b (Equações 72 e 73), a deformação volumétrica do material pode ser descrita de acordo com a Equação 93. O sinal negativo é utilizado para simbolizar a retração.

$$\varepsilon_v = -\frac{b.P_L}{K_0} \quad (93)$$

2.7.4.4 Variação Dimensional em Meios Porosos Insaturados

Para um meio poroso parcialmente saturado, preenchido por um líquido (água) e uma mistura gasosa (vapor de água e ar), a pressão de poro média (P) pode ser determinada conforme Equação 94 (COUSSY et al. 2004).

$$P = P_G - P_L = S_G P_G - S_L P_L = P_G - P_c S_L \quad (94)$$

Sendo que:

S_L = grau de saturação do material (%);

P_L = pressão exercida pelo líquido no poro (MPa);

S_G = teor de umidade da mistura gasosa (%);

P_G = pressão exercida pela mistura gasosa no poro (MPa).

O valor da pressão exercida pelo líquido no poro (P_L) aumenta durante o processo de secagem e, rapidamente, excede a pressão atmosférica (P_{atm}). Levando em conta que os poros são conectados com a superfície, no momento de equilíbrio de umidade, a magnitude da pressão exercida pelo gás ($P_G=P_v+P_{ar}$) é próxima à pressão atmosférica (0,1 MPa). Por outro lado, mesmo em alta umidade relativa (90%), a pressão do líquido no poro (P_L) é superior a 10 MPa. Portanto, como a pressão exercida pela mistura gasosa (P_G) é muito pequena, em relação à pressão exercida pelo líquido (P_L), pode-se assumir $P_G=0$ (VLAHINIC et al. 2009).

A teoria da poroelasticidade para meios porosos parcialmente saturados, proposta por Coussy et al. (2004), propõe uma pressão de poro equivalente (π), que considera as tensões geradas pelas variações de energia nas interfaces sólido-líquido-gás (U), conforme Equação 95.

$$\pi = P - U \quad (95)$$

Sendo que:

π = pressão de poro equivalente (MPa);

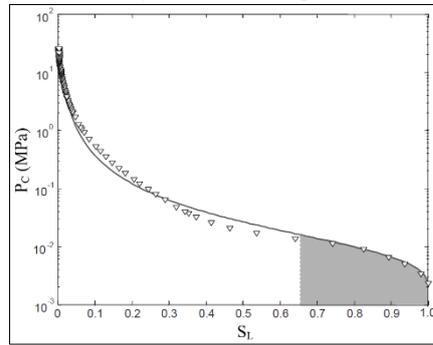
P = pressão média (MPa);

U = tensão associada a energia das interfaces (MPa).

A tensão gerada pela variação de energia nas interfaces (U), pode ser determinada integrando os valores do gráfico pressão capilar *versus* grau de saturação, obtidos a partir de ensaios de isotermas de dessorção, conforme descrito na Equação 96 e ilustrado na Figura 78 (COUSSY et al. 2004; COUSSY, 2010).

$$U = \int_{S_L}^1 p_c(S_L) dS_L \quad (96)$$

Figura 78: Determinação das energias das interfaces (U).



Fonte: Coussy (2010).

A pressão de poro equivalente (π) pode ser determinada de acordo com a Equação 97.

$$\pi = -P_c S_L - \int_{S_L}^1 p_c(S_L) dS_L \quad (97)$$

Para um material homogêneo e isotrópico, as tensões responsáveis pela deformação são uniformes em todas as direções, portanto, a deformação linear (ε_l) em uma única direção equivale a 1/3 da deformação volumétrica total (ε_v) (VLAHINIC et al. 2009; LIU et al. 2016).

No modelo de Bentz et al. (1998), a variação linear é simulada em função da pressão de poro média, conforme Equação 98.

$$\varepsilon_l = \frac{-P_c S_L}{3} \cdot \left(\frac{1}{K_0} - \frac{1}{K_s} \right) \quad (98)$$

O modelo de Coussy et al. (2004) considera a pressão de poro equivalente (π), levando em conta a energia das interfaces (U), conforme Equação 99.

$$\varepsilon_l = \frac{b}{3K_0} \left(-P_c \cdot S_L - \int_{S_L}^1 p_c(S_L) dS_L \right) \quad (99)$$

Segundo Coussy et al. (2004), em condições de 50% de umidade relativa, a parcela de deformação gerada pela energia das interfaces resulta em valores até 30% maiores do que as previstas pelo modelo clássico de Biot. Para Vlahinic et al. (2009), a parcela de deformação gerada pela energia das interfaces é desprezível em ambientes com umidade relativa superior a 50%.

O modelo sugerido por Vlahinic et al. (2009) implementaram o conceito de módulo volumétrico efetivo (K_e), assumindo que a variação dimensional ocorre em função do grau de saturação, conforme Equação 100. O módulo volumétrico efetivo (K_e) é determinado de acordo com a Equação 75. Este modelo é indicado para condições de umidade relativa superior a 50%, em que os efeitos das energias das interfaces podem ser desconsiderados.

$$\varepsilon_l = -\frac{P_c}{3} \cdot \left(\frac{1}{K_0} - \frac{1}{K_e(S_L)} \right) \quad (100)$$

O modelo de Zhang et al. (2012) considera a influência da estrutura de raio dos poros sobre a deformação gerada pela retração por secagem, uma vez que apenas os poros com raio igual ou inferior ao raio crítico podem formar menisco e gerar tensão capilar. Assim, a

deformação linear está diretamente relacionada com o volume total dos poros com raios iguais ou inferiores ao raio crítico (R_p), representados pelo coeficiente v_p , conforme Equação 101. O parâmetro v_p foi ajustado a partir de um modelo baseado na função de distribuição de Raleigh (Equação 102).

$$\varepsilon_l = - \frac{P \cdot v_p}{3} \cdot \left(\frac{1}{K_0} - \frac{1}{K_s} \right) \quad (101)$$

$$v_p = 1 - \exp(-K_r B_i) \quad (102)$$

Sendo que o coeficiente B_i está relacionado com a idade do concreto e com o grau de hidratação do cimento. O grau de hidratação foi determinado por meio de ensaios de calorimetria adiabática, após mensurar o aumento da temperatura de hidratação do concreto, em função do tempo. O parâmetro K_r foi determinado ajustando o modelo aos resultados experimentais.

O modelo de Egan et al. (2017) assume a pressão de poro média (Equação 103), assim como nos modelos de Bentz et al. (1998) e Zhang et al. (2012). Porém, as relações entre os módulos volumétricos foram determinadas a partir da Equação 104.

$$\varepsilon_l = \frac{P}{3K_s} \cdot \left(\frac{1}{(1-\Phi)^2} - 1 \right) \quad (103)$$

$$K_0 = K_s(1 - \Phi)^2 \quad (104)$$

Com base no modelo de Egan et al. (2017), um material com maior porosidade apresenta maior retração por secagem do que um material com menor porosidade, uma vez que que o módulo volumétrico do material poroso (K_0) reduz, na medida que a porosidade aumenta. A distribuição de raio de poros também influencia na variação dimensional, visto que sob uma dada umidade relativa, o raio de poro está diretamente relacionado com o grau de saturação. Assim, dois materiais com porosidade semelhante podem apresentar diferentes valores de grau de saturação, sob a mesma umidade relativa, fato que resulta em diferentes valores de pressão capilar (P_c). Por consequência, um material constituído por menores raios de poros pode apresentar maior retração, em comparação a um material com maiores raios de poros, desde que os dois materiais possuam módulos volumétricos semelhantes (EGAN et al. 2017).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são descritos os materiais e os métodos de ensaio utilizados no presente estudo.

3.1 MATERIAIS

Os materiais utilizados foram: Cimento Aluminoso (CAC), Cimento Portland (CP), Gesso FGD (FGD), Filler Calcário (FC), Cinza Pesada (CZP), Lama Vermelha (LV), areia natural, água e aditivos químicos dos tipos: superplastificantes (SP), modificador de viscosidade (MVA) e retardador de pega (RP).

3.1.1 Aglomerantes

O sistema de aglomerantes foi composto pelo cimento Aluminoso, gesso FGD e cimento Portland. O cimento Aluminoso (CAC) do tipo *Fondu*[®] (Lafarge) foi doado por uma empresa da região da grande São Paulo (SP), enquanto o cimento Portland CPV-ARI (Alta Resistência Inicial) foi doado por uma concreteira da região da grande Florianópolis (SC). Já o gesso FGD (FGD) foi doado no estado bruto, por uma usina termelétrica localizada no Rio Grande do Sul (RS). No item 3.2.1 são apresentados os tratamentos realizados no gesso FGD.

3.1.2 Adições

As dimensões de partículas das adições utilizadas foram inferiores a 75 µm, a fim de promover uma maior interação com as partículas dos aglomerantes. O Filler Calcário (FC) calcítico foi doado por uma empresa estabelecida no município de Botuverá (SC). A Cinza Pesada (CZP) foi doada no estado bruto, pelo Complexo Termelétrico Jorge Lacerda (SC), enquanto a Lama Vermelha (LV) foi doada por uma indústria de Alumina, localizada na região Norte do Brasil. No item 3.2.1 são apresentados os tratamentos realizados no cinza pesada e lama vermelha.

3.1.3 Aditivos

Os aditivos químicos utilizados foram do tipo Superplastificantes (SP), Modificador de Viscosidade (MVA) e Retardador de Pega (RP), com respectivas bases químicas de Policarboxilatos, Biopolímero e Ácido Tartárico. Os aditivos foram empregados a fim de adequar o espalhamento, a coesão e os tempos de pega das argamassas autonivelantes.

3.1.4 Agregado

O agregado miúdo utilizado foi uma areia natural fina, de origem quartzosa, extraída do leito de um rio localizado em Imbituba (SC).

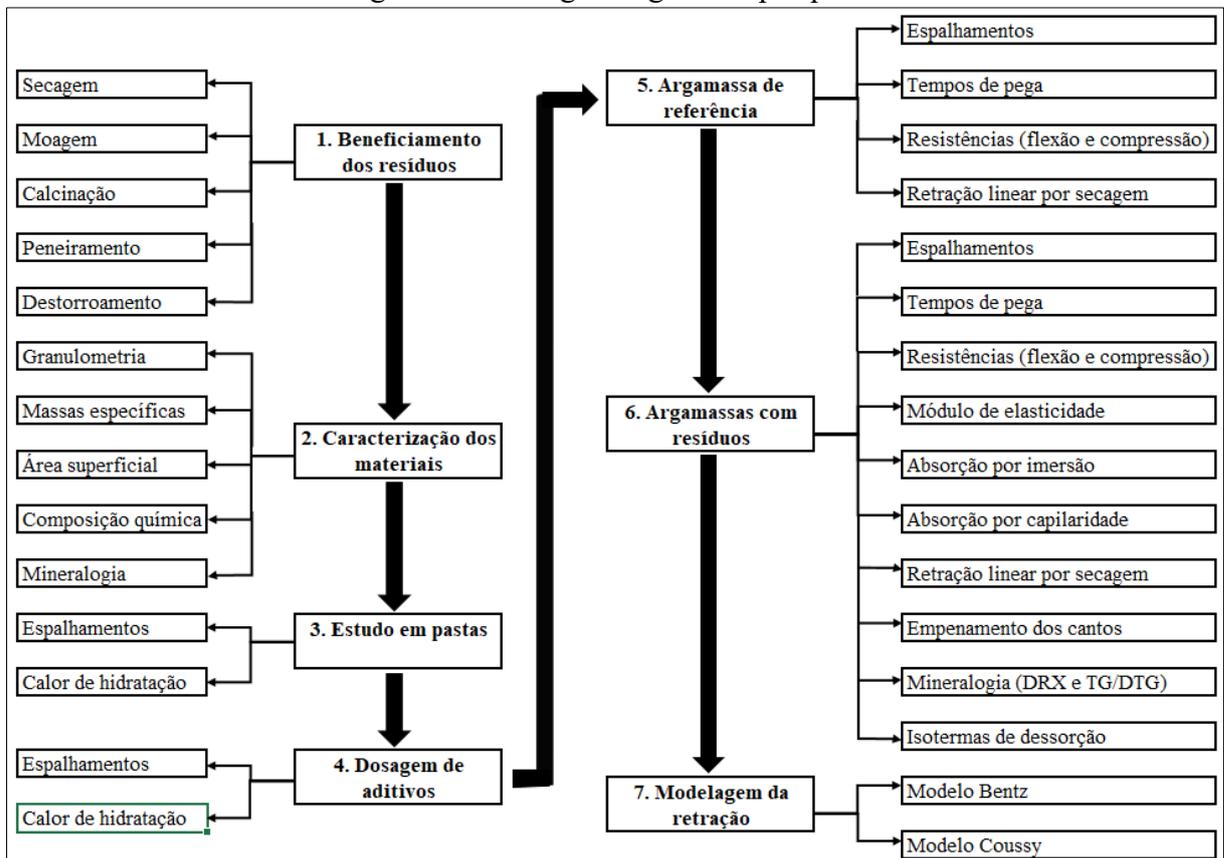
3.1.5 Água

A água utilizada foi disponibilizada pela rede pública local - CASAN (SC).

3.2 MÉTODOS

A metodologia desta pesquisa foi delineada com a perspectiva de avaliar a influência dos teores dos aglomerantes (CAC, FGD, CP) e dos teores e tipos de adições (FC, CZP e LV), sobre as propriedades das argamassas autonivelantes. Com finalidade de simular a variação dimensional e avaliar a magnitude das tensões envolvidas durante a secagem, também foram realizadas modelagens numéricas, a partir dos modelos de Bentz et al. (1998) e Coussy et al. (2004). O fluxograma geral, com as sete principais etapas da pesquisa, é apresentado na Figura 79.

Figura 79: Fluxograma geral da pesquisa.



Fonte: Autor.

Primeiramente, foram realizados tratamentos de secagem, moagem e peneiramento ou calcinação e destorroamento, a fim de promover o beneficiamento dos resíduos (FGD, CZP e LV). Em seguida, os aglomerantes e as adições foram caracterizados, com o propósito de determinar as distribuições granulométricas, massas específicas, áreas superficiais, composições químicas e mineralógicas. Para caracterizar o agregado, foram realizados os ensaios de análise granulométrica e de massa específica.

O estudo em pastas foi realizado com objetivo de avaliar a influência do teor dos aglomerantes sobre o espalhamento e as cinéticas de evolução da temperatura de hidratação, ao decorrer do tempo. Para isso, foram realizados ensaios de espalhamentos e de calorimetria semi-adiabática em pastas.

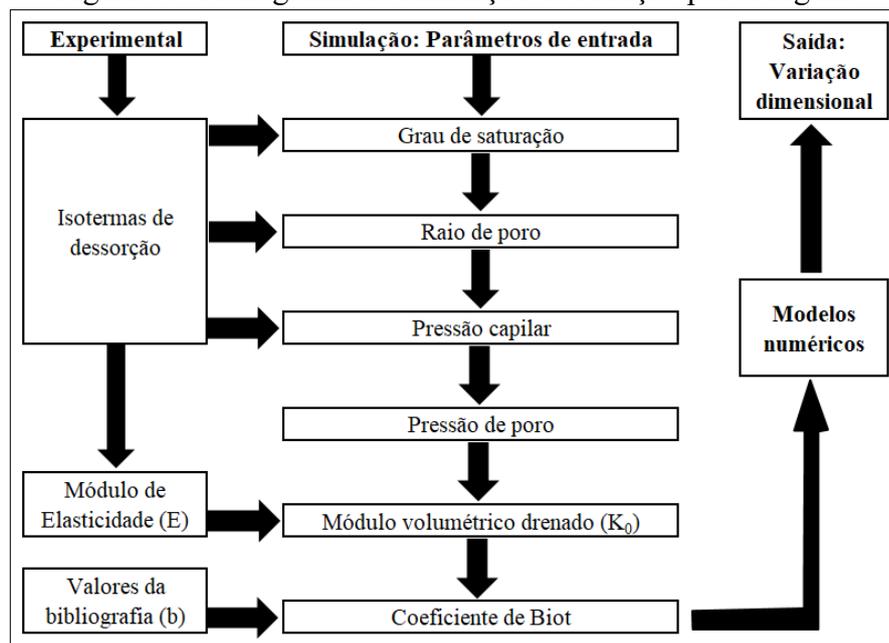
A etapa de dosagem de aditivos foi realizada com objetivo de avaliar a compatibilidade dos aditivos com os aglomerantes. Inicialmente, os aditivos SP e MVA foram dosados com finalidade de obter o espalhamento e a coesão requeridas em argamassas autonivelantes, mantendo o teor de aditivo RP constante. Após determinar os teores dos aditivos SP e MVA, foram realizados ensaios em pastas à base do sistema CAC/FGD/CP/FC, variando o teor de aditivo RP, a fim de ajustar os tempos de pega. Para tanto, foram realizados ensaios de espalhamentos em argamassas e de calorimetria semi-adiabática em pastas.

Para determinar os teores dos aglomerantes dos sistemas de referência, foram realizados ensaios de espalhamentos, tempos de pega, resistências mecânicas (flexão e compressão) e retração linear por secagem, sobre argamassas autonivelantes com diferentes teores de FC, CP e relações CAC/FGD.

A influência das substituições de FC por CZP e LV foi analisada por meio dos ensaios de espalhamentos, tempos de pega, resistências mecânicas (flexão e compressão), módulos de elasticidade, absorção por imersão e por capilaridade, retração linear por secagem, empenamento dos cantos (*curling*) e isotermas de dessorção. Além disso, foram realizadas análises mineralógicas das pastas à base de sistemas com adições de cinza pesada (CAC/FGD/CP/CZP), lama vermelha (CAC/FGD/CP/LV) e filler calcário (CAC/FGD/CP/FC), através de ensaios de Difração de Raios-X (DRX) e de Termogravimetria (TG/DTG).

A partir dos resultados das isotermas de dessorção é possível simular o volume dos poros saturados, o grau de saturação e a pressão capilar, em função da umidade relativa. O coeficiente de Biot (b) foi fixado com base nos valores (mínimos e máximos) disponíveis na bibliografia. Os módulos volumétricos drenados (K_0) foram calculados a partir dos resultados de módulo de elasticidade dinâmico. Com base nestes parâmetros de entrada, os modelos de Bentz et al. (1998) e Coussy et al. (2004) permitem simular a retração por secagem, em função da umidade relativa. O fluxograma da modelagem matemática é apresentado na Figura 80.

Figura 80: Fluxograma de simulação da retração por secagem.



Fonte: Autor.

3.2.1 Beneficiamento dos resíduos

Os resíduos de Gesso FGD (FGD), Cinza Pesada (CZP) e Lama Vermelha (LV) foram disponibilizados no estado bruto, demandando um processo de beneficiamento. O beneficiamento do FGD e da LV foram divididos em quatro etapas: secagem, moagem, calcinação e destorroamento, enquanto, o beneficiamento da CZP foi dividido em três etapas: secagem, moagem e peneiramento. A secagem dos resíduos (FGD, CZP e LV) foi realizada em estufa por 48 horas à 50^oC.

Após secagem, o FGD e a LV foram moídos em um moinho de bolas (*Groschopp Germany*), operando com 77 esferas de alumina (60 mm de diâmetro), a uma velocidade de 60 rotações por minuto, durante uma hora. As moagens do FGD e da LV foram realizadas no Laboratório da Central de Análises da Engenharia Química e de Alimentos (EQA) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), com propósito de homogeneizar os materiais e de desfazer os aglomerados de partículas (torrões) que estes resíduos apresentaram no estado bruto. Após moagem, o FGD foi calcinado a 650^oC por 4 horas, com o propósito de eliminar possíveis impurezas e de obter uma fonte de sulfato de cálcio, com composição química e mineralógica semelhante a anidrita II, com base na metodologia realizada por Schaefer (2013) para sintetizar o fosfogesso. Por sua vez, a lama vermelha foi calcinada à 600^oC por uma hora, com finalidade de potencializar a sua atividade pozolânica, conforme metodologia empregada no estudo de Manfroi et al. (2014). O processo de calcinação destes resíduos (FGD e LV) foi realizada em uma mufla, modelo *Ceramic Furnaces KK 170 SO 1059*, com taxa de aquecimento de 10^oC/min até atingir a temperatura máxima. Após atingir o tempo final de calcinação, a mufla foi desligada e os resíduos foram mantidos no seu interior, até que a temperatura interna estabilizasse com a temperatura ambiente. Por fim, os menores torrões de FGD e LV foram desfeitos manualmente, com auxílio de um almofariz e um pistilo. As etapas de calcinação e destorroamento foram realizadas no Laboratório de Materiais de Construção Civil (LMCC) da UFSC.

Após secagem, a CZP foi submetida a um processo de moagem em um moinho de bolas (Siti MU 75), a fim de obter partículas com dimensões inferiores a 75 µm. Para isso, foram realizados 5 ciclos de 100 minutos de moagem, nos quais o moinho operou com 400 esferas de aço pequenas (32,5g) e 25 esferas de aço grandes (103,7g), a uma velocidade de 40 rotações por minuto. Em seguida, a CZP foi peneirada, visando assegurar partículas com dimensões passantes na peneira de malha 75 µm. A moagem da cinza pesada foi realizada com objetivo de obter um maior espalhamento, visto que este tratamento reduz a porosidade (WYRZYKOWSKI et al. 2016) e a taxa de absorção inicial de água (KIM, 2015) deste resíduo.

3.2.2 Caracterização dos materiais

Para caracterização dos aglomerantes e adições, foram realizados os ensaios de granulometria, massa específica, área superficial, análises químicas e mineralógicas. Para o agregado, foram realizados os ensaios de análise granulométrica e massa específica.

As composições granulométricas dos aglomerantes e adições foram determinadas por meio de um analisador de Distribuição de Tamanho de Partículas (DTP), de marca *LUMiSizer*[®], no Laboratório Interdisciplinar para o Desenvolvimento de Nanoestrutura (LIDEN) da UFSC. A análise granulométrica do agregado foi realizada através do método do peneiramento, em conformidade com a NBR NM 248 (ABNT, 2003).

As massas específicas aparentes do agregado miúdo e das adições (FC, CZP e LV) foram determinadas através do método do picnômetro com água, de acordo com a NBR NM 52 (ABNT, 2009). A massa específica aparente dos aglomerantes (CAC, FGD e CP) foi determinada por meio do método do frasco volumétrico de Le Chatelier, de acordo com a NBR 16605 (ABNT, 2017).

A massa específica absoluta dos aglomerantes e adições foi determinada através de um picnômetro a gás, modelo AccuPyc II 1340 (Micrometics), no Laboratório de Extração Supercrítica e Termodinâmica (LATESC) da UFSC. A porosidade (Φ) foi determinada através da relação entre as massas específicas aparente (M_{ap}) e absoluta (M_{ab}), conforme Equação 105.

$$\Phi = \frac{M_{ab} - M_{ap}}{M_{ab}} \times 100 \quad (105)$$

As áreas superficiais dos cimentos (CAC e CP) foram determinadas através do método de Blaine, em conformidade com a NBR 16372 (ABNT, 2015). Já as áreas superficiais dos resíduos (FGD, CZP e LV) e do filler (FC), foram determinadas por meio de um analisador de área superficial Autosorb-1, na central de análises da Engenharia Química e de Alimentos (EQA) da UFSC. Este equipamento determina a área superficial dos materiais com base no método de BET, a partir dos valores das isotermas de sorção com gás (nitrogênio).

As análises químicas dos aglomerantes e adições foram determinadas por um Espectrômetro de Fluorescência de raios-X por Energia Dispersiva (EDX 7000) sobre três amostras. A perda de massa ao fogo (CO_2) foi determinada na mesma mufla utilizada para calcinar os resíduos de FGD e LV, em conformidade com a NBR NM 18 (ABNT, 2012).

As análises mineralógicas dos aglomerantes e adições foram realizadas através de um Difratorômetro de Raios-X modelo X'Pert Pro (PANalytical) que contém um anodo de cobre ($Cu-K\alpha = 1,54 \text{ \AA}$), no Laboratório Multiusuário de Difração de Raios X (LDRX) da UFSC. Os ensaios foram conduzidos com um passo angular de $0,02^\circ$ e um intervalo 2θ de 7° a 60° .

3.2.3 Procedimento de mistura

O procedimento de mistura utilizado para preparar as pastas e argamassas, foi definido com base na ASTM C1708 (2019) e ajustado em função dos materiais empregados. O aparato utilizado para realizar o procedimento de mistura opera em conformidade com a NBR 7215 (ABNT, 2019). Os materiais secos foram previamente misturados para permitir uma melhor homogeneidade da mistura. De acordo com a ficha técnica do aditivo MVA, em casos de combinações de aditivos, estes devem ser adicionados separadamente, a fim de evitar perda de desempenho dos aditivos. Com base nessas recomendações, os aditivos foram adicionados a mistura em momentos distintos, conforme o seguinte procedimento:

- a) Adicionar os materiais secos a cuba, e misturar durante 60 segundos;
- b) Adicionar 95% da água de amassamento com o aditivo retardador diluído, e misturar em velocidade lenta durante 30 segundos;
- c) Para o misturador, raspar paredes e fundo da cuba, em 30 segundos;
- d) Adicionar o restante da água de amassamento (5%) com o aditivo SP diluído, e misturar em velocidade alta durante 60 segundos;
- e) Parar o misturador, raspar paredes e fundo, e adicionar o aditivo MVA, em 30 segundos;
- f) Misturar em velocidade alta por 210 segundos.

3.2.4 Estudo em pastas

O estudo em pastas foi realizado com objetivo de verificar as influências dos teores dos aglomerantes do sistema CAC/FGD/CP, sobre o espalhamento e a evolução do calor de hidratação. Para isso, foram realizados ensaios de espalhamentos e de calorimetria semi-adiabática em pastas com diferentes relações CAC/FGD (1,86, 2,33, 3,00, 4,00 e 5,67) e teores de CP (20%, 30% e 40%), em relação à massa dos aglomerantes. As porcentagens dos materiais, em massa, e a relação a/aglo (CAC, FGD, CP) são apresentadas na Tabela 11.

Tabela 11: Teores dos materiais (%), em massa.

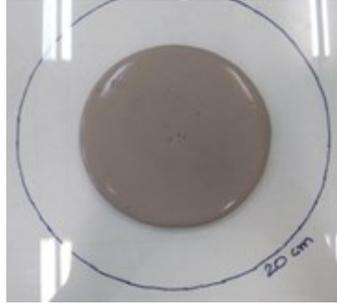
CAC/FGD	CP	CAC	FGD	a/aglo
	20,00	68,00	12,00	0,40
5,67	30,00	59,50	10,50	0,40
	40,00	51,00	9,00	0,40
	20,00	64,00	16,00	0,40
4,00	30,00	56,00	14,00	0,40
	40,00	48,00	12,00	0,40
	20,00	60,00	20,00	0,40
3,00	30,00	52,50	17,50	0,40
	40,00	45,00	15,00	0,40
	20,00	56,00	24,00	0,40
2,33	30,00	49,00	21,00	0,40
	40,00	42,00	18,00	0,40
	20,00	52,00	28,00	0,40
1,86	30,00	45,50	24,50	0,40
	40,00	39,00	21,00	0,40

Fonte: Autor.

3.2.4.1 Espalhamento em pastas

Os espalhamentos das pastas foram realizados sobre uma placa de vidro. O aparato utilizado foi um mini tronco de cone, com dimensões próximas ao do aparato sugerido pela ASTM C1708 (2019) para avaliar os espalhamentos de argamassas autonivelantes. Neste método, o aparato é centralizado acima de uma placa de vidro quadrada, de 80 cm de lado e 0,5 cm de espessura. Após o preenchimento, o aparato é removido na direção vertical, a 10 cm de altura em relação à placa de vidro. O valor final representa a média dos diâmetros de espalhamentos em duas direções perpendiculares. Os teores dos aditivos SP foram dosados com intuito de obter espalhamentos dentro do intervalo de 12 a 15 cm (Figura 81).

Figura 81: Ensaio de espalhamento em pastas.



Fonte: Autor.

3.2.4.2 Calorimetria semi-adiabática

Este ensaio consiste em determinar a variação de temperatura, em função do tempo de hidratação. Para tanto, um fio termopar (tipo K) foi posicionado na metade da altura de uma amostra cilíndrica, com dimensões de, aproximadamente, 10 cm de altura e 5 cm de diâmetro. A variação da temperatura foi processada por um data Logger Hewlett-Packard, modelo 34970A, com leituras a cada minuto.

A cinética de evolução do calor de hidratação foi determinada com base nos valores de variação de temperatura ao decorrer do tempo, capacidade térmica e massa dos aglomerantes, conforme Equação 106.

$$Q_i = \frac{c_s \Delta T_i}{m_c} \quad (106)$$

Sendo que:

Q_i = calor de hidratação no tempo i (J/g);

C_s = capacidade térmica da amostra (J/g);

Δt_i = variação de temperatura no tempo i ($^{\circ}\text{C}$)

m_c = massa de aglomerantes da amostra (J/g).

As capacidades térmicas das amostras foram determinadas a partir dos valores de massa, calor específico e das proporções relativas entre os constituintes das misturas, de acordo com a Equação 107. As taxas de calor liberado, ao longo do tempo transcorrido (ΔQ_i), foram calculadas com base na Equação 108. Os valores de calor específico (Tabela 12) foram os mesmo adotados no estudo de Schaefer (2013).

$$C_s = m_a \sum (g_i \cdot c_i) \quad (107)$$

$$\Delta Q_i = \frac{Q_i}{t_i} \quad (108)$$

Sendo que:

m_a = massa da amostra (g);

c_i = calor específico do constituinte (J/g.K);

g_i = massa do constituinte por massa total da mistura (g/g).

Tabela 12: Valores de calor específico dos constituintes das pastas.

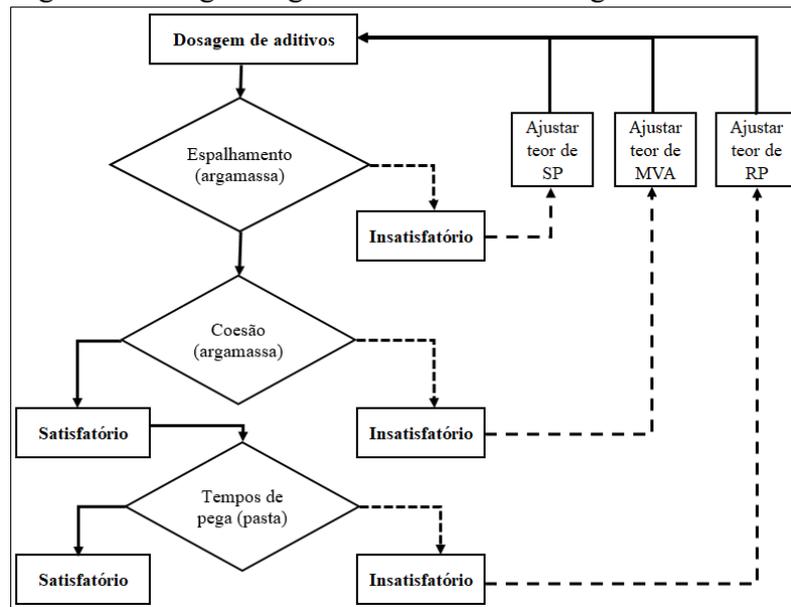
Calor específico (KJ/Kg.K)			
CP	CAC	FGD	Água
0,837	0,837	1,089	4,186

Fonte: Schaefer (2013).

3.2.5 Dosagem de aditivo

A dosagem de aditivos (SP, MVA e RP) foi realizada com objetivo de obter valores de espalhamentos e tempos de pega adequados para sistemas autonivelantes. A primeira etapa da dosagem foi determinar os teores dos aditivos SP e MVA, mantendo o teor de RP constante em 0,02%, para que as argamassas autonivelantes apresentassem grandes espalhamentos, sem sinais de exsudação ou segregação. Após determinar os teores de SP e MVA, foram realizados ensaios de calorimetria semi-adiabática, em pastas com teores de RP variando de 0,02 a 0,05%, em relação à massa dos aglomerantes (CAC, FGD, CP), a fim de ajustar os tempos de pega. O diagrama geral do estudo de dosagem é apresentado na Figura 82.

Figura 82: Diagrama geral do estudo de dosagem de aditivos.

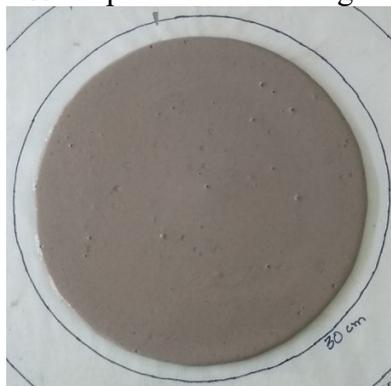


Fonte: Autor.

3.2.5.1 Espalhamento em argamassas

O espalhamento das argamassas foi avaliado por meio da mesma metodologia adotada para determinar o espalhamento das pastas (Figura 83). No entanto, além do mini tronco de cone utilizado nos ensaios em pastas, os ensaios em argamassas também foram realizados através de um tronco de cone, com dimensões próximas às do aparato definido na EFNARC (2005). As dimensões dos aparatos utilizados para determinar os espalhamentos das argamassas são apresentadas na Tabela 13.

Figura 83: Espalhamento em argamassas.



Fonte: Autor.

Tabela 13: Dimensões dos aparatos utilizados nos ensaios de espalhamento.

Aparatos	Diâmetros bases (cm)		Altura (cm)	Volume (cm ³)
	B	B	H	V
Tronco de cone	10	7	5	286,52
Mini tronco de cone	4	2	6	43,96

Fonte: Autor.

Os teores dos aditivos SP e MVA foram ajustados para obter espalhamentos dentro do intervalo de 25 a 30 cm (tronco de cone) e de 11 a 12 cm (mini tronco de cone), com objetivo de garantir a elevada coesão da mistura, sem comprometer o autonivelamento das argamassas. A avaliação da coesão foi realizada visualmente, ao verificar se o espalhamento foi circular e se as bordas das argamassas permaneceram arredondadas, sem sinais de segregação e/ou exsudação, até 24 horas após o ensaio de espalhamento.

3.2.6 Argamassas autonivelantes de referência

Com objetivo de avaliar a influência dos teores dos aglomerantes e filler (FC) nas propriedades das argamassas autonivelantes, foram realizados ensaios de espalhamento, tempos de pega, resistência mecânicas (flexão e compressão) e retração linear por secagem sobre argamassas com diferentes relações CAC/FGD (2,33, 3,00 e 4,00), teores de CP (10% e 20%) e adições de FC (0,2 e 0,3). A relação a/aglo (água/aglomerantes) e o traço (aglomerantes/areia) foram respectivamente mantidas constantes, em 0,55 e 1:1,8, enquanto, a relação a/f (água/CAC+FGD+CP+FC) variou em função do teor de adição (Tabela 14). As porcentagens dos materiais, em massa, são apresentadas na Tabela 15.

Tabela 14: Composições de misturas (Kg/m³).

Aglomerantes(%)		Argamassas autonivelantes (Kg/m ³)						a/f	Consumo de cimento CAC + CP (Kg/m ³)
CAC/FGD	CP	CAC	FGD	CP	FC	Areia	Água		
2,33	10	384,4	164,7	61,0	122,0	1098,2	335,6	0,46	445,37
		375,9	161,1	59,7	179,0	1074,0	328,2	0,42	435,57
	20	343,4	147,2	122,7	122,7	1103,8	337,3	0,46	466,07
		334,7	143,5	119,5	179,3	1075,8	328,7	0,42	454,24
3,00	10	412,0	137,3	61,0	122,1	1098,7	335,7	0,46	473,05
		402,9	134,3	59,7	179,1	1074,5	328,3	0,42	462,63
	20	368,1	122,7	122,7	122,7	1104,3	337,4	0,46	490,80
		358,8	119,6	119,6	179,4	1076,3	328,9	0,42	478,35
4,00	10	439,7	109,9	61,1	122,1	1099,2	335,9	0,46	500,76
		430,0	107,5	59,7	179,2	1075,0	328,5	0,42	489,72
	20	392,8	98,2	122,7	122,8	1104,8	337,6	0,46	515,56
		382,8	95,7	119,6	179,5	1076,7	329,0	0,42	502,47

Fonte: Autor.

Tabela 15: Teores dos materiais (%).

Relação CAC/FGD	Aglomerantes			Aglomerantes e adições				Materiais secos				
	CP	CAC	FGD	CP	CAC	FGD	FC	CP	CAC	FGD	FC	Areia
2,33	10	63	27	8,3	52,5	22,5	16,7	3,3	21,0	9,0	6,7	60,0
		63	27	7,7	48,5	20,8	23,1	3,2	20,3	8,7	9,7	58,1
	20	56	24	16,7	46,7	20,0	16,7	6,7	18,7	8,0	6,7	60,0
		56	24	15,4	43,1	18,5	23,1	6,5	18,1	7,7	9,7	58,1
3,00	10	67,5	22,5	8,3	56,3	18,8	16,7	3,3	22,5	7,5	6,7	60,0
		67,5	22,5	7,7	51,9	17,3	23,1	3,2	21,8	7,3	9,7	58,1
	20	60	20	16,7	50,0	16,7	16,7	6,7	20,0	6,7	6,7	60,0
		60	20	15,4	46,2	15,4	23,1	6,5	19,4	6,5	9,7	58,1
4,00	10	72	18	8,3	60,0	15,0	16,7	3,3	24,0	6,0	6,7	60,0
		72	18	7,7	55,4	13,9	23,1	3,2	23,2	5,8	9,7	58,1
	20	64	16	16,7	53,3	13,3	16,7	6,7	21,3	5,3	6,7	60,0
		64	16	15,4	49,2	12,3	23,1	6,5	20,6	5,2	9,7	58,1

Fonte: Autor.

3.2.6.1 Tempos de pega em argamassas

Os tempos de início e fim de pega foram determinados através do método da agulha de Vicat, em conformidade com a NBR 16607 (ABNT, 2018). Este ensaio consiste em verificar as profundidades de penetração da agulha de Vicat em função do tempo, caracterizando um perfil de enrijecimento da argamassa. As amostras foram moldadas logo após o preparo da mistura, em recipientes com forma de tronco de cone, engendrados com as seguintes dimensões: 4 cm de altura, 4 cm de base maior e 3,5 cm de base menor. Os tempos de pega das argamassas correspondem ao intervalo de tempo transcorrido desde a moldagem até o momento em que a agulha de Vicat penetra na argamassa a uma distância de 4 ± 1 mm da base do aparato (início

de pega), e a uma distância de 0,5 mm da superfície da argamassa (fim de pega) (NBR 16607, ABNT 2018; NBR 9997, ABNT 2015).

Segundo a nota 11 da ASTM C1708 (2019), as argamassas autonivelantes apresentam tempo de início de pega entre 1 e 3 horas. No presente estudo, o teor de aditivo RP foi dosado com objetivo de obter argamassas com tempos de início de pega superior a 90 minutos e de fim de pega inferior a 240 minutos. Os tempos de pega foram estipulados a fim de assegurar que a argamassa apresente um espaço de tempo razoável para aplicação, e ao mesmo tempo, uma cura rápida, que viabilize o tráfego de colaboradores sobre o material após 24 horas de aplicação.

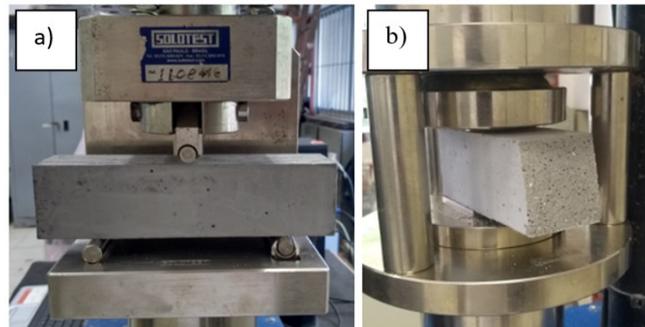
3.2.6.2 Moldagem e cura das argamassas

A moldagem das amostras foi realizada sem necessidade de um processo de adensamento, devido à capacidade de autonivelamento das argamassas produzidas. Após a desmoldagem, as amostras foram curadas em ambiente com temperatura de 23 ± 2 °C e umidade relativa superior a 70%, com exceção das amostras destinadas aos ensaios de retração, as quais foram curadas sob a mesma temperatura (23 ± 2 °C) mas com umidade controlada em $55 \pm 5\%$.

3.2.6.3 Resistências mecânicas

As resistências à flexão foram determinadas sobre três amostras prismáticas (40 x 40 x 160 mm), e as resistências à compressão foram determinadas sobre as seis amostras provenientes dos ensaios de resistências à flexão (Figura 84), conforme metodologia definida na NBR 13279 (ABNT, 2005).

Figura 84: Ensaio de resistência à tração (a) e à compressão (b).



Fonte: Autor.

As resistências à tração na flexão e à compressão, foram calculados com base nas Equações 109 e 110, respectivamente.

$$R_f = \frac{1,5 \times F_f \times l}{40^3} \quad (109)$$

$$R_c = \frac{F_c}{A_0} \quad (110)$$

Sendo que:

R_f = resistência à tração na flexão (MPa);

F_f = carga (N) de ruptura aplicada verticalmente no centro do prisma (Figura 84a);

L_0 = distância entre os suportes (mm);
 R_c = resistência à compressão (MPa);
 F_c = carga (N) aplicada sobre a superfície da amostra (Figura 84b);
 A_0 = área de seção quadrada (40 x 40 mm²), em que a carga (F_c) é aplicada.

3.2.6.4 Retração Linear por secagem

As variações dimensionais das argamassas foram determinadas sobre barras prismáticas (25 x 25 x 285 mm), em conforme com a NBR 15261 (ABNT, 2005). Os valores de retração linear por secagem foram calculados de acordo com as Equações 111 e 112, sendo que o valor final representa a média de três amostras.

$$\Delta\varepsilon = \frac{L_x - L_i}{L_P} \quad (111)$$

$$\Delta\varepsilon (\%) = \frac{L_x - L_i}{L_P} \times 100 \quad (112)$$

Sendo que:

$\Delta\varepsilon$ = variação dimensional (mm/m);

L_x = diferença entre a leitura da amostra e a barra de referência (mm), na idade x;

L_i = diferença entre a leitura da amostra e a barra de referência (mm), em 1 dia;

L_P = distância entre os pinos (mm).

3.2.7 Argamassas autonivelantes com adição de resíduos

Os finos dos resíduos de Cinza Pesada (CZP) e Lama Vermelha (LV) foram utilizados como substitutos da adição de referência (FC). As substituições foram realizada em proporções volumétricas de 50% e 100% do volume de FC. As porcentagens dos materiais, em massa, são apresentadas na Tabela 16. Os traços 1: 0,2; 1,8 e 1: 0,3; 1,8 (aglomerantes: adições: agregado) e as relações a/aglo (0,55) foram as mesmas adotadas nas argamassas autonivelantes de referência (FC). Os teores dos aditivos SP e MVA, foram ajustados para que as argamassas com os resíduos apresentassem espalhamento e coesão compatíveis com as argamassas de referência.

Tabela 16: Teores dos materiais (%).

Sistemas	Agglomerantes e adições (%)						Materiais secos (%)						
	CP	CAC	FGD	FC	CZP	LV	CP	CAC	FGD	FC	CZP	LV	Areia
0,2_FC	16,7	46,7	20,0	16,7	0,00	0,0	6,7	18,7	8,0	6,7	0,0	0,0	60,1
0,2_FC_CZP	16,7	46,7	20,0	8,3	7,00	0,0	6,7	18,7	8,0	3,3	2,8	0,0	60,1
0,2_CZP	16,7	46,7	20,0	0,0	14,0	0,0	6,7	18,7	8,0	0,0	5,6	0,0	60,1
0,2_FC_LV	16,7	46,7	20,0	8,3	0,0	8,4	6,7	18,7	8,0	3,3	0,0	3,4	60,1
0,2_LV	16,7	46,7	20,0	0,0	0,0	16,8	6,7	18,7	8,0	0,0	0,0	6,7	60,1
0,3_FC	15,4	43,1	18,46	23,8	0,0	0,0	6,5	18,1	7,7	9,7	0,0	0,0	58,1
0,3_FC_CZP	15,4	43,1	18,46	11,5	9,7	0,0	6,5	18,1	7,7	4,8	4,1	0,0	58,1
0,3_CZP	15,4	43,1	18,46	0,0	19,3	0,0	6,5	18,1	7,7	0,0	8,1	0,0	58,1
0,3_FC_LV	15,4	43,1	18,46	11,5	0,0	11,6	6,5	18,1	7,7	4,8	0,0	4,9	58,1
0,3_LV	15,4	43,1	18,46	0,0	0,0	24,3	6,5	18,1	7,7	0,0	0,0	9,9	58,1

Fonte: Autor.

Para avaliar a influência da substituição de FC pelos finos dos resíduos (CZP e LV), foram realizados ensaios de espalhamento, tempos de pega, resistência à compressão, resistência à flexão e retração linear por secagem, a partir das mesmas metodologias adotadas na argamassa de referência. Além destes, também foram realizados ensaios de módulo de elasticidade, absorção de água por imersão e por capilaridade, *curling* e isothermas de dessecção. Ainda, foram realizadas análises mineralógicas sobre as pastas dos sistemas CAC/FGD/CP/FC; CAC/FGD/CP/CZP e CAC/FGD/CP/LV, através de ensaios de difração de raios-X (DRX) e de termogravimetria (TG/DTG). A relação a/aglo utilizada para preparar as pastas foi de 0,4 e os teores de aditivos e adições foram os mesmos utilizados nas argamassas.

3.2.7.1 Módulo de elasticidade

Os módulos de elasticidade dinâmicos (E_d) foram determinados por meio do método da Velocidade de Pulso de Ultrassom (VPU), em conformidade com a NBR 15630 (ABNT, 2009). Este ensaio consiste em medir as velocidades de propagação das ondas longitudinais, através de transdutores acoplados às extremidades das amostras. Os ensaios de módulo de elasticidade dinâmico (E_d) foram realizados em amostras cilíndricas de 5 cm de diâmetro por 10 cm de altura, no laboratório do Grupo de Pesquisa em Ensaios Não-Destrutivos (GPEND) da UFSC. A velocidade de propagação das ondas de ultrassom em um meio elástico, homogêneo e isotrópico, é relacionada ao módulo de elasticidade dinâmico, conforme Equação 113 (ABNT NBR 15630, 2009; NEVILLE, 2016).

$$E_d = V_u^2 \cdot \rho \frac{(1+\nu)(1-2\nu)}{1-\nu} \quad (113)$$

Sendo que:

E_d = módulo de elasticidade dinâmico (MPa);

V_u = velocidade de propagação das ondas de ultrassom (mm/ μ s);

ρ = densidade aparente da amostra (Kg/m³);

ν = Coeficiente de Poisson.

3.2.7.2 Absorção de água por imersão

Os ensaios de absorção de água por imersão foram realizado em conformidade com a NBR 9778 (ABNT, 2009), sobre as mesmas amostras utilizadas nos ensaios de módulos de elasticidade. No entanto, a massa seca (m_s) foi determinada por secagem das amostras em temperatura de 50 °C, por 96 horas, uma vez que a temperatura de decomposição da etringita ocorre a partir de 81 °C (SONG et al. 2018). Após secagem, as amostras foram imersas em água por 72 horas, em seguida, a água foi gradativamente aquecida até atingir o ponto de ebulição, e permaneceu nesta condição por 5 horas. Após fervura e estabilização da temperatura das amostras com o ambiente, foram determinadas as massas imersas (m_i), por meio de uma balança hidrostática. Por fim, foram determinadas as massas das amostras em condições saturadas e superfície seca (m_{sat}) através de uma balança de precisão.

A partir das relações entre as massas secas, imersas e saturadas, os índices de vazios, as taxas de absorção por imersão e as massas específicas (seca, saturada e real), foram calculados com base nas respectivas Equações 114 a 118.

$$I_v = \frac{m_{sat} - m_s}{m_{sat} - m_i} \times 100 \quad (114)$$

$$A_i = \frac{m_{sat} - m_s}{m_s} \times 100 \quad (115)$$

$$\rho_s = \frac{m_s}{m_{sat} - m_i} \quad (116)$$

$$\rho_{sat} = \frac{m_{sat}}{m_{sat} - m_i} \quad (117)$$

$$\rho_r = \frac{m_s}{m_s - m_i} \quad (118)$$

Sendo que:

I_v = Índice de vazios (%);

A_i = Absorção de água por imersão (%);

m_s = massa da amostra seca (g);

m_{sat} = massa da amostra saturada (g);

m_i = massa da amostra imersa (g);

ρ_s = massa específica da amostra seca (g/cm³);

ρ_{sat} = massa específica da amostra saturada (g/cm³);

ρ_r = massa específica real da amostra (g/cm³).

3.2.7.3 Absorção por capilaridade

A absorção por capilaridade foi determinada por meio de um procedimento que consiste em medir a variação da altura da coluna de um líquido, contido em um tubo de Mariotte, em função do tempo (Figura 85). Uma mangueira flexível de PVC estabelece o contato entre o líquido presente no tubo de Mariotte e a secção transversal da amostra. Sendo

assim, o índice de absorção por capilaridade representa o volume de líquido absorvido (cm^3) através da seção transversal da amostra (cm^2).

Figura 85: Aparato utilizado nos ensaios de absorção por capilaridade.



Fonte: Autor.

A porcentagem de absorção de água por capilaridade (A_c) foi calculada de acordo com a Equação 119 (ASTM C1794, 2019):

$$A_c = \frac{m_h - m_s}{m_s} \times 100 \quad (119)$$

Sendo que;

A_c = Absorção de água por capilaridade, em porcentagem (%);

m_h = Massa da amostra úmida (g);

m_s = Massa da amostra seca (g).

A absorção de água por capilaridade foi realizada a fim de obter informações sobre a permeabilidade das argamassas. Além disso, este ensaio permite determinar o ângulo de molhamento, por meio da comparação dos coeficientes de sorptividade das argamassas submetidas a dois líquidos penetrantes, a água (destilada) e o álcool (P.A), conforme Equação 120. O álcool é utilizado como líquido de comparação pois apresenta molhabilidade “perfeita”, ou seja, o ângulo de molhamento se aproxima de 0° . O coeficiente de sorptividade representa a inclinação da reta gerada após plotagem dos dados experimentais de índices de absorção inicial (g/cm^2) versus raiz do tempo ($\text{min}^{0,5}$).

$$\cos \theta = \left(\frac{S_{ag}}{S_{al}} \right)^2 \frac{\mu_{ag} \cdot \sigma_{al}}{\mu_{al} \cdot \sigma_{ag}} \quad (120)$$

Sendo que:

θ = ângulo de molhamento ($^\circ$);

μ_{ag} = viscosidade dinâmica da água (1,005 centipoise);

μ_{al} = viscosidade dinâmica do álcool (1,2 centipoise);

σ_{ag} = tensão superficial água-ar (72,75 dynes/cm);

σ_{al} = tensão superficial álcool-ar (23,04 dynes/cm);

S_{ag} = sorptividade da água ($\text{cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \sqrt{t}$);

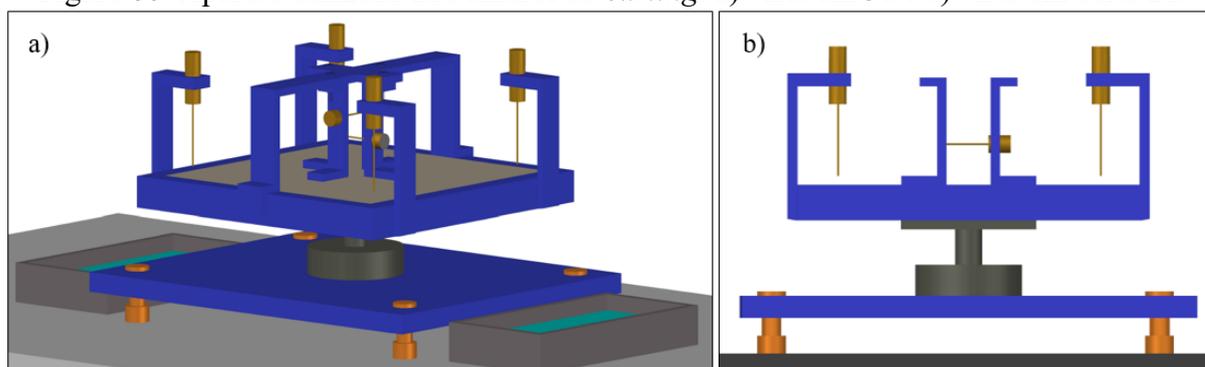
S_{al} = sorptividade do álcool ($\text{cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \sqrt{t}$).

A capacidade de absorção de água por capilaridade pode ser relacionada com a durabilidade dos materiais, tendo em vista que outros agentes externos, como sais e microrganismos, podem ser conduzidos com a água para o interior do material e causar degradação.

3.2.7.4 Empenamento dos cantos (*Curling*)

Os ensaios para avaliar o empenamento dos cantos (*curling*) foram realizados em amostras prismáticas (25 x 335 x 335 mm), por meio de um aparato similar ao utilizado por Péra e Ambroise (2004), Georgin et al. (2008), Le-Bihan et al. (2012) e Scheafer (2013). O aparato (Figura 86), foi desenvolvido pelo *Institut National des Sciences Appliquées* (INSA), em Lyon (França), e aprimorado pelo laboratório de Valores da UFSC, com objetivo de mensurar o efeito *Curling* em ambiente com temperatura e umidade relativa controlada. As variações dimensionais foram mensuradas através de sensores de deslocamento, do tipo Transdutor de Deslocamento Variável Linear (LVDT).

Figura 86: Aparato utilizado nos ensaios de *curling*. a) vista em 3d e a) vista em corte 2d.



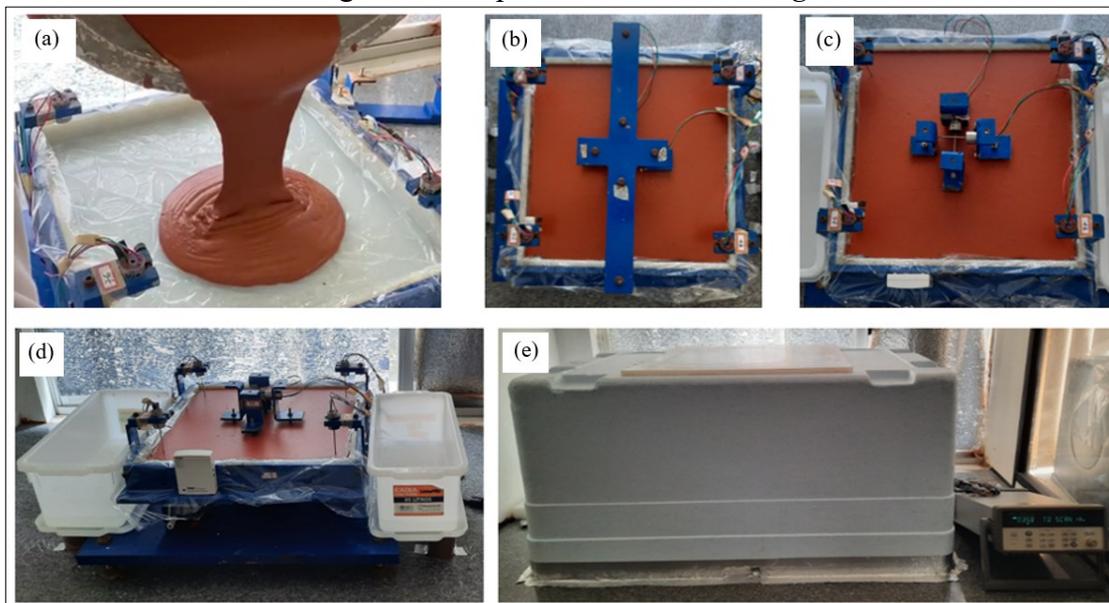
Fonte: Autor.

Os ensaios foram realizados em ambiente com temperatura de $23 \pm 2^{\circ}\text{C}$ e umidade relativa controlada em $55 \pm 5\%$. Para isso, o ambiente de ensaio foi limitado através do posicionamento de uma caixa térmica (170 litros) sobre o aparato e dois recipientes preenchidos com soluções salinas saturadas. A vedação da caixa com a bancada que apoia o aparato e as soluções, foi realizada através de uma fita de alumínio. A umidade relativa do ambiente de ensaio foi estabilizada por soluções preparadas com 1000g de Nitrato de Magnésio PA ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$) e 300 ml de água destilada e deionizada. A umidade e a temperatura do ambiente de ensaio foram monitoradas por um Termo-higrômetro, modelo data logger, de marca HOBO®.

Antes da moldagem, uma folha de plástico foi utilizada para revestir o aparato, a fim de reduzir o atrito com as paredes do molde e promover deslocamentos livres, sem restrições. Em seguida, a argamassa foi moldada sobre o aparato (Figura 87a) e a barra que suporta os LVTDs centrais (Figura 87b) foi fixada até o momento de início de pega da argamassa. O tempo de início de pega foi realizado em paralelo ao ensaio de *curling*, por meio do método da agulha de Vicat. Após a argamassa atingir o tempo de início de pega, a haste que suporta os LVTDs centrais foi removida (Figura 87c) e as soluções salinas foram posicionadas ao lado do aparato (Figura 87d). Em seguida, a caixa térmica foi posicionada sobre o aparato e as soluções, e

vedada (Figura 87e). Após vedação, o equipamento de aquisição de dados foi ligado, dando início as medições de deslocamento.

Figura 87: Etapas do ensaio de *curling*.



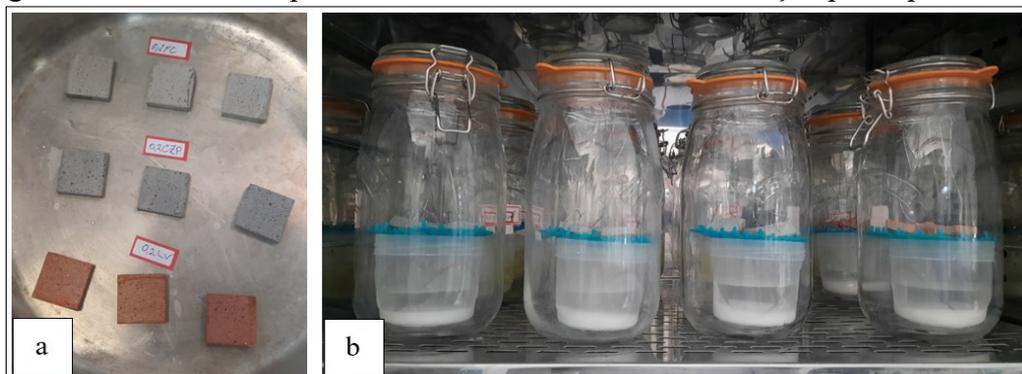
Fonte: Autor.

As variações dimensionais foram coletadas automaticamente por um equipamento de aquisição de dados (*Data Logger*), de marca Hewlett-Packard, modelo 34970A, o qual esteve conectado a um computador para o armazenamento dos dados.

3.2.7.5 Isotermas de desorção com água

Os ensaios de isotermas de desorção foram realizados em conformidade com a ASTM C1498-01 (2001), em amostras (Figura 88a) com dimensões aproximadas de: 5 mm de altura, 25 mm de largura e 25 mm de comprimento. Estas amostras foram obtidas a partir de cortes da seção transversal dos corpos de prova prismáticos (280 x 25 x 25 mm) utilizados anteriormente nos ensaios de retração linear.

Figura 88: Amostras e aparatos utilizado nos ensaios de absorção por capilaridade.



Fonte: Autor.

Inicialmente, as amostras foram secas em estufa à 50°C por 96 horas. Em seguida, as amostras foram acondicionadas em recipientes herméticos com diferentes tipos de sais, os quais são responsáveis por manter a umidade relativa desejada, em um ambiente com temperatura controlada (Figura 88b). As amostras foram ordenadamente inseridas em recipientes com umidade relativa decrescentes de: 96%, 75%, 65%, 31%, 20% e 6%. As umidades dos recipientes foram respectivamente estabilizadas através de soluções saturadas com os seguintes sais: sulfato de potássio (K₂SO₄), cloreto de sódio (NaCl), nitrito de sódio (NaNO₂), cloreto de magnésio (MgCl₂.6H₂O), acetato de potássio (KCH₃CO₂) e hidróxido de potássio (KOH), em estufa à 50°C. Para cada umidade relativa, as massas das amostras foram registradas periodicamente até atingir uma variação máxima de valores de 1%, após três medições consecutivas. Após atingir o equilíbrio mássico no ambiente com menor umidade relativa (6%), as amostras foram secas a 105 °C por 48 horas, para determinar a massa seca.

A variação do teor de umidade das amostras até atingir o equilíbrio mássico foi calculada de acordo com a Equação 121.

$$h_i = \frac{m_e - m_0}{m_0} \times 100 \quad (121)$$

Sendo que;

h_i = teor de umidade mássico (%);

m_e = massa da amostra no estado de equilíbrio (g);

m_0 = massa inicial da amostra, ao ser inserida em um novo ambiente (g).

Os ajustes dos pontos experimentais das isotermas ao modelo de GAB, foi realizado com base no método dos mínimos quadrados não lineares. A partir da previsão do teor de umidade do material, para uma dada umidade relativa, é possível simular o volume de poros, com base no método de BJH. Além disso, os dados de teor de umidade do material em função da umidade relativa, permitem simular o grau de saturação e a pressão capilar, necessários para modelagem numérica da retração por secagem.

3.2.7.6 *Análises mineralógicas*

As análises mineralógicas foram realizadas nas pastas com substituição total do FC por CZP e LV, com objetivo de determinar os produtos de hidratação dos sistemas CAC/FGD/CP/FC, CAC/FGD/CP/CZP e CAC/FGD/CP/LV. Para tanto, foram realizadas análises de Difração de Raios X (DRX) e análises Termogravimétricas (TG/DTG).

Aos 28 dias de cura, as pastas foram fragmentadas e as partes centrais das amostras foram imersas em álcool isopropílico (P.A.) por 72 horas, com objetivo de interromper a hidratação. Após imersão em isopropanol, as amostras foram secas ao ar por 2 horas sob temperatura de 23 ± 2°C, para que o excesso de álcool evaporasse. Em seguida, as amostras foram secas em estufa a 40°C por 72 horas, com base na metodologia adotada por Rocha (2015). Após secagem em estufa, os fragmentos das pastas foram moídos com auxílio de um almofariz e um pistilo. Por fim, o material moído foi peneirado para garantir dimensões inferiores a 75 µm.

De acordo com Zhang e Scherer (2011), o método de troca de solvente com isopropanol pode ser considerado um dos métodos mais eficientes para interromper a hidratação do cimento. O termo troca de solvente é utilizado pois o isopropanol penetra nos poros das amostras, substituindo a água, e assim o processo de hidratação pode ser paralisado. Como o

isopropanol apresenta menor ponto de ebulição, em relação à água, a remoção deste solvente pode ser realizada em condições ambientes sob pressão atmosférica, por filtração à vácuo ou por secagem sob temperaturas consideravelmente menores, em relação ao processo convencional de secagem à 105⁰C. Zhang e Scherer (2011) ressaltam que o método de secagem em altas temperaturas (105⁰C) para interromper a hidratação deve ser evitado, uma vez que pode resultar na desestabilização ou decomposição dos produtos de hidratação. Além disso, o isopropanol apresenta menor tensão superficial em relação à água. Sendo assim, a remoção das moléculas de álcool causa menores danos aos produtos da hidratação, em comparação a remoção das moléculas de água (ZHANG e SCHERER, 2011).

Difração de Raios-X (DRX): Estas análises foram realizadas com objetivo de identificar as fases cristalinas das pastas através de análises qualitativas das composições mineralógicas. Os ensaios de difração de raios-X foram realizados no laboratório de Nanotecnologias (Nanotec) da UFSC, através de um difratômetro de Raios-X, modelo MiniFlex II (Rigaku), dotado de um anodo de cobre (Cu-Kα), o qual emite radiação eletromagnética com comprimento de onda de 1,54 Å. Os registros dos difratogramas foram realizados utilizando um passo angular de 0,02⁰ e um intervalo de análise 2θ de 5⁰ a 60⁰.

A análise qualitativa foi realizada com auxílio do software *X'Pert HighScore Plus* (PANalytical) com base nos difratogramas padrões disponíveis no banco de dados (PDF2 2013). A análise semi-quantitativa das fases foi realizada de acordo com o método da intensidade de pico integrada (MANFROI, 2014), com auxílio do software *Origin Pro Scientific Graphing*. A determinação das áreas de pico integrada foi realizada sobre as fases cristalinas formadas dentro do intervalo 2θ de 5⁰ a 12⁰, uma vez que o principal pico da etringita, em que a intensidade relativa é de 100% (código ICSD 016045), ocorre próximo ao ângulo 2θ de 9⁰. A proporção de cada fase foi determinada integrando o pico de maior intensidade, conforme exemplo apresentado na Equação 122.

$$E (\%) = \frac{A_E}{A_S + A_E + A_{E_M} + A_C} \times 100 \quad (122)$$

Sendo que:

E (%) = teor da fase etringita;

A_S = área integrada do pico mais intenso da fase estratlingita;

A_E = área integrada do pico mais intenso da fase etringita;

A_C = área integrada do pico mais intenso da fase hemicarboaluminato;

A_{E_M} = área integrada do pico associado à sobreposição das fases etringita e monossulfato.

Termogravimetria (TG/DTG): o método termogravimétrico foi empregado porque permite identificar as fases amorfas, servindo como um complemento para as análises de DRX. Os ensaios de termogravimetria (TG/DTG) foram realizados no laboratório de Controle e Processos de Polimerização (LCP) da UFSC, por meio de um Analisador Térmico Simultâneo, modelo STA 448 F3 Jupiter (Netzsch) com rampa de aquecimento de 30 a 600⁰C e taxa de aquecimento de 10 ⁰C/min.

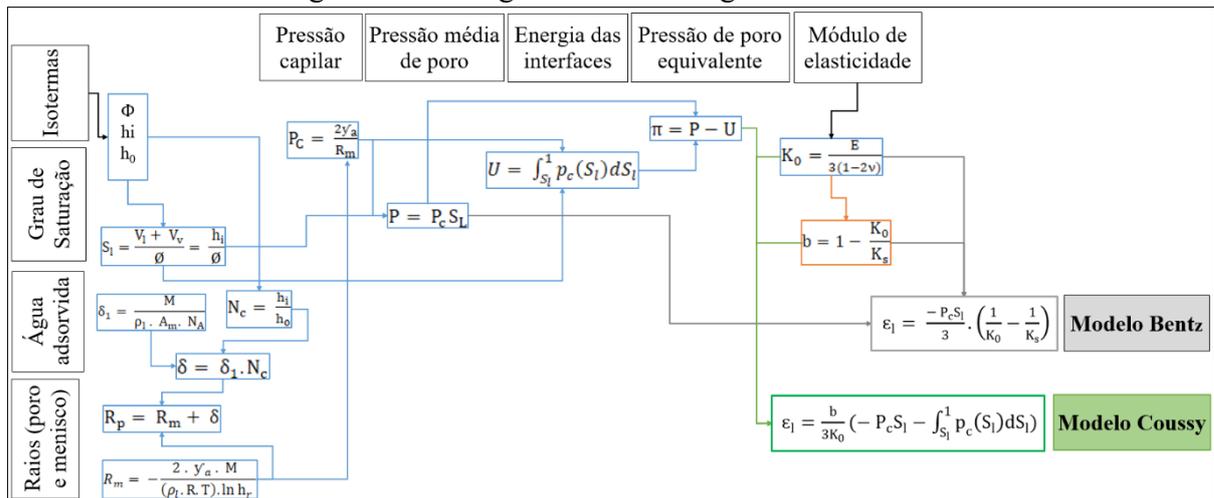
3.2.8 Modelagem numérica da retração por secagem

A modelagem da variação dimensional foi realizada com base nos modelos clássicos de Bentz et al. (1998) e Coussy et al. (2004), assumindo as seguintes hipóteses:

- (i) Material isotrópico e homogêneo;
- (ii) Material apresenta comportamento perfeitamente elástico;
- (iii) Material apresenta comportamento linear (pequenas deformações);
- (iv) Meio poroso insaturado;
- (v) A água contida nos poros é incompressível;
- (vi) O líquido se desloca no espaço poroso de acordo com a Lei de Darcy;
- (vii) Molhamento perfeito ($\theta=0$);
- (viii) A estrutura de poros é constituída por tubos cilíndricos, igualmente dispersos na amostra;
- (ix) Nenhuma força externa é aplicada ao sistema elementar.

O fluxograma da modelagem numérica proposta é apresentado na Figura 89.

Figura 89: Fluxograma da modelagem matemática.



Fonte: Autor.

A porosidade (\emptyset), o teor de umidade mássico do material (h_i) e o teor de umidade na monocamada (h_0) foram determinados a partir do ajuste das isotermas de dessorção (Modelo GAB).

Grau de saturação (S_L): visto na Equação 36.

$$S_L = \frac{V_L}{\emptyset} = \frac{h_i}{\emptyset} \quad (36)$$

Sendo que:

S_L = grau de saturação do material (%);

V_L = volume de líquido (cm^3);

\emptyset = porosidade (%);

h_i = teor de umidade mássico (%).

Espessura da camada de água adsorvida (δ): visto nas Equações 60 a 62.

$$\delta = \delta_1 \cdot N_c \quad (60)$$

$$\delta_1 = \frac{M}{\rho_L \cdot A_m \cdot N_A} \quad (61)$$

$$N_c = \frac{h_i}{h_0} \quad (62)$$

Sendo que:

δ = espessura de água adsorvida (m);

δ_1 = espessura de uma única camada de moléculas de água (m);

N_c = número de camadas de moléculas adsorvidas;

M = volume molar da molécula de água (0,01802 Kg/mol);

ρ_L = densidade da água (10^3 kg/m³);

A_m = área de contato da molécula adsorvida (10^{-19} m²);

N_A = constante de Avogadro ($6,02 \times 10^{23}$ mol⁻¹);

h_0 = teor de umidade na monocamada (%).

Raio do menisco (R_m): visto na Equação 58.

$$R_m = - \frac{2 \cdot \gamma_a \cdot M}{(\rho_L \cdot R \cdot T) \cdot \ln h_r} \quad (58)$$

Sendo que:

R_m = raio do menisco do poro (m);

γ_a = energia superficial da água (0,0728 J/m²);

R_G = constante universal dos gases (8,314 J/mol.K);

T = temperatura (296 K).

Raio de poro crítico (R_p): visto na Equação 59.

$$R_p = R_m + \delta \quad (59)$$

Pressão capilar (P_c): visto na Equação 52. O ângulo de molhamento é assumido como 0° (molhamento completo) e o formato dos poros é considerado cilíndrico.

$$P_c = \frac{2\gamma_a \cdot \cos \theta}{R_m} \quad (52)$$

Pressão média (P): assumindo que a pressão da mistura gasosa (vapor de água e ar) é significativamente menor em relação a pressão exercida pelo líquido, a parcela da pressão do gás pode ser desprezada. Assim, a pressão média foi determinada simplificando a Equação 94.

$$P = P_G - P_c S_L = - P_c S_L \quad (94)$$

Energia das interfaces (U): O gráfico de pressão capilar *versus* o grau de saturação foi determinado a partir dos resultados do ensaio de isotermas de dessorção. A área do gráfico que representa a soma das energias das interfaces (U) foi calculada conforme Equação 96, através do método de 1/3 de Simpson com auxílio dos softwares *Scilab* e *OriginPro*.

$$U = \int_{S_L}^1 p_c(S_L) dS_L \quad (96)$$

Pressão de poro Equivalente (π): Visto na Equação 95.

$$\pi = P - U \quad (95)$$

Módulo volumétrico drenado (K_0): A partir dos resultados dos módulos de Elasticidade dinâmicos (E_d), o módulo volumétrico drenado (K_0) foi calculado conforme Equação 69, adotando um valor de 0,2 para o coeficiente de Poisson (ν).

$$K_0 = \frac{E}{3(1-2\nu)} \quad (69)$$

Coefficiente de Biot (b): Estimado a partir dos valores disponíveis na bibliografia (Tabela 10).

Modelo Bentz et al. (1998): visto na Equação 98.

$$\varepsilon_1 = \frac{P}{3} \cdot \left(\frac{1}{K_0} - \frac{1}{K_s} \right) = -\frac{bP}{3K_0} \quad (98)$$

Modelo Coussy et al. (2004): visto na Equação 99.

$$\varepsilon_1 = \frac{b}{3K_0} \left(-P_c \cdot S_L - \int_{S_L}^1 p_c(S_L) dS_L \right) = -\frac{b\pi}{3K_0} \quad (99)$$

4 RESULTADOS

Neste capítulo são apresentados os resultados experimentais, das simulações numéricas e as discussões dos resultados.

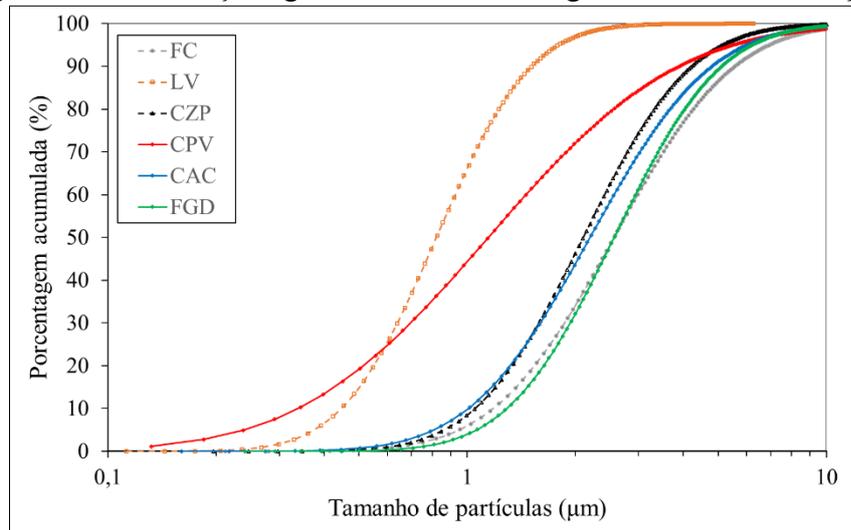
4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

4.1.1 Análises granulométricas

4.1.1.1 Aglomerantes e adições

As distribuições de tamanhos das partículas dos aglomerantes e das adições, são apresentados na Figura 90.

Figura 90: Distribuições granulométricas dos aglomerantes e das adições.



Fonte: Autor.

As curvas de distribuição de tamanhos de partículas do cimento aluminoso (CAC), gesso FGD (FGD), filler calcário (FC) e cinza pesada (CZP) apresentaram valores próximos, sendo que 90% das partículas destes materiais (CAC, FGD, FC e CZP) foram superiores a 1 µm e inferiores a 10 µm. Por outro lado, respectivamente 45,7% e 66,9% das partículas do cimento Portland (CPV) e da lama vermelha (LV) possuíam dimensões inferiores a 1 µm. Por este motivo, o cimento Portland e a lama vermelha apresentaram os menores tamanhos médios de partículas (Tabela 17).

Tabela 17: Tamanho médio de partículas dos aglomerantes e das adições.

Tamanho médio de partículas (μm)	
CAC	2,198
FGD	2,636
CPV	0,998
FC	2,488
CZP	2,064
LV	0,781

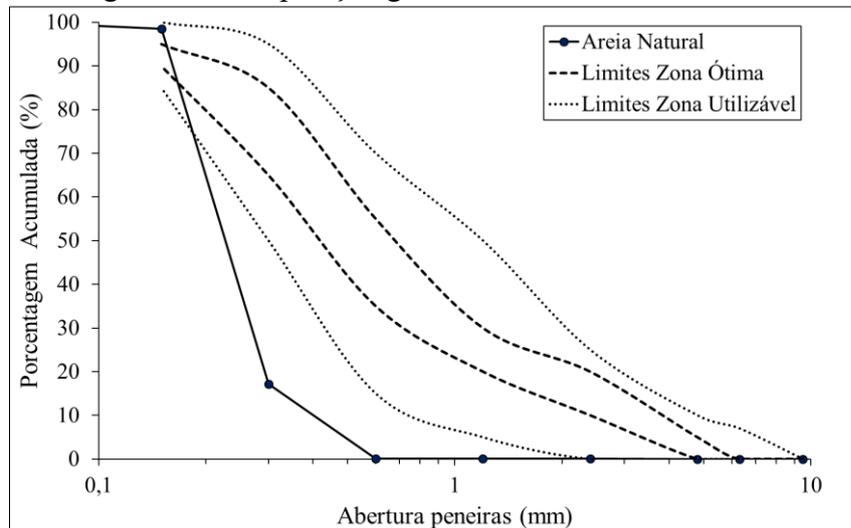
Fonte: Autor.

Dentre os aglomerantes e adições avaliados, a Lama Vermelha (LV) apresentou o menor tamanho médio de partículas. O filler calcário (FC) e a cinza pesada (CZP) apresentaram tamanhos médios de partículas com valores próximos, em relação ao CAC e ao FGD. O pequeno valor médio de partículas do CPV-ARI (Alta resistência inicial) é característico do seu tipo, uma vez que a redução do tamanho de partículas do cimento beneficia a resistência inicial (ODLER, 1998).

4.1.1.2 Agregado

A areia natural apresentou dimensão máxima característica de 0,6 mm, dimensão mínima característica de 0,15 mm e módulo de finura igual a 1,16. A distribuição normal das partículas da areia natural e os limites das zonas (ótima e utilizável) para produção de concreto, conforme orientações da NBR 7211 (ABNT, 2009), são apresentados na Figura 91.

Figura 91: Composição granulométrica da areia natural.



Fonte: Autor.

O ensaio de granulometria revelou que 83% das partículas da areia apresentam dimensões inferiores a 0,30 mm e superiores a 0,15 mm, caracterizando uma granulometria muito fina. Diante deste resultado, a composição da areia natural usada neste estudo não se enquadrou dentro dos padrões de agregado miúdo sugeridos pela NBR 7211 (ABNT, 2009) para produção de concreto. No entanto, as argamassas autonivelantes produzidas com areias finas de dimensões inferiores a 1 mm, mostraram maiores valores de espalhamento e de

resistência à compressão, em comparação às argamassas preparadas com areias de dimensões de partículas inferiores a 3 mm (CAMBAZ et al. 2016).

O teor de finos da areia foi pequeno, visto que a porcentagem de partículas passantes na peneira de malha 75 μm foi inferior a 1%. A escolha de uma areia com baixo teor de finos está relacionada com o foco deste estudo, que teve como prioridade avaliar a influência das partículas finas das adições (FC, CZP e LV) sobre as propriedades das argamassas autonivelantes à base do sistema CAC/FGD/CP.

4.1.2 Massas específicas e porosidade

Os valores das massas específicas (aparente e absoluta) e das porosidades dos aglomerantes e adições são apresentados na Tabela 18. A areia natural apresentou massa específica aparente de 2,64 g/cm^3 .

Tabela 18: Massas específicas e porosidade dos aglomerantes e adições.

Materiais	Massas Específicas (g/cm^3)		Porosidade (%)
	Aparente	Absoluta	
CAC	2,94	3,02	3,69
FGD	2,80	2,87	2,44
CPV	3,13	3,25	2,65
FC	2,87	2,93	2,05
CZP	2,25	2,94	23,47
LV	2,84	3,02	5,96

Fonte: Autor.

As partículas de cinza pesada (CZP) apresentaram menor massa específica aparente, em relação às partículas de filler calcário (FC) e de lama vermelha (LV), mas os valores das massas específicas absolutas de todos as adições foram próximos. As diferenças nos valores das massas específicas (aparente e absoluta) comprovaram que as partículas da cinza pesada possuem maior porosidade, em comparação às partículas do filler calcário e da lama vermelha. Por este motivo, a substituição do filler calcário pelos finos de cinza pesada e lama vermelha foi realizada em proporções volumétricas.

4.1.3 Área superficial

Os valores das áreas superficiais dos aglomerantes e das adições, são apresentados na Tabela 19.

Tabela 19: Área superficial (m^2/g) dos aglomerantes e das adições.

Área superficial	CPV	CAC	FGD	FC	CZP	LV
Blaine	0,42	0,39				
BET			5,00	1,76	3,79	30,22

Fonte: Autor.

Para as adições, a lama vermelha apresentou o maior valor de área superficial, devido à menor dimensão das suas partículas, em relação ao filler Calcário (FC) e à Cinza Pesada (CZP). O resultado de área superficial obtido para a lama vermelha calcinada a 600 $^{\circ}\text{C}$ (Tabela

19) foi maior ao valor de 22,00 m²/g verificado por Anirudh et al. (2021) para a lama vermelha seca a 100^oC. Sobre os cimentos, o cimento Portland (CP) apresentou maior área superficial, devido à menor dimensão das suas partículas, em relação ao cimento Aluminoso (CAC).

4.1.4 Análises químicas

Os resultados das análises químicas dos aglomerantes (CAC, CP e FGD) e das adições (FC, CZP e LV), assim como os seus Desvios Padrões (S_d), são apresentados na Tabela 20.

Tabela 20: Análise química (%) dos aglomerantes e adições.

Óxidos	CAC	S _d	CPV	S _d	FGD	S _d	FC	S _d	CZP	S _d	LV	S _d
CaO	27,4	0,060	55,2	0,117	29,8	0,088	52,6	0,102	1,5	0,013	1,1	0,019
SiO ₂	3,7	0,056	21,4	0,150	6,2	0,070	6,5	0,190	56,0	0,507	23,4	0,651
Al ₂ O ₃	66,7	0,297	4,6	0,105	0,7	0,076			24,7	0,637	17,4	1,118
SO ₃			4,3	0,037	51,0	0,123	0,1	0,030	1,1	0,027	0,2	0,046
MgO	0,6	0,106	8,2	0,257	3,2	0,264						
Fe ₂ O ₃	0,2	0,003	2,4	0,016	0,3	0,003	1,1	0,010	5,1	0,015	41,6	0,084
k ₂ O	0,2	0,012	1,0	0,012	0,3	0,013	0,5	0,014	2,9	0,021	0,1	0,013
SrO	0,1	0,001	0,2	0,020			0,2	0,002				
TiO ₂			0,3	0,009			0,2	0,007	1,1	0,014	5,3	0,048
MnO			0,1	0,004								
BaO	0,2	0,007										
ZrO ₂	0,3	0,002							0,1	0,001	1,1	0,008
V ₂ O ₅											0,2	0,017
CO ₂	0,41	-	2,37	-	8,56	-	38,84	-	7,33	-	9,31	-

Fonte: Autor.

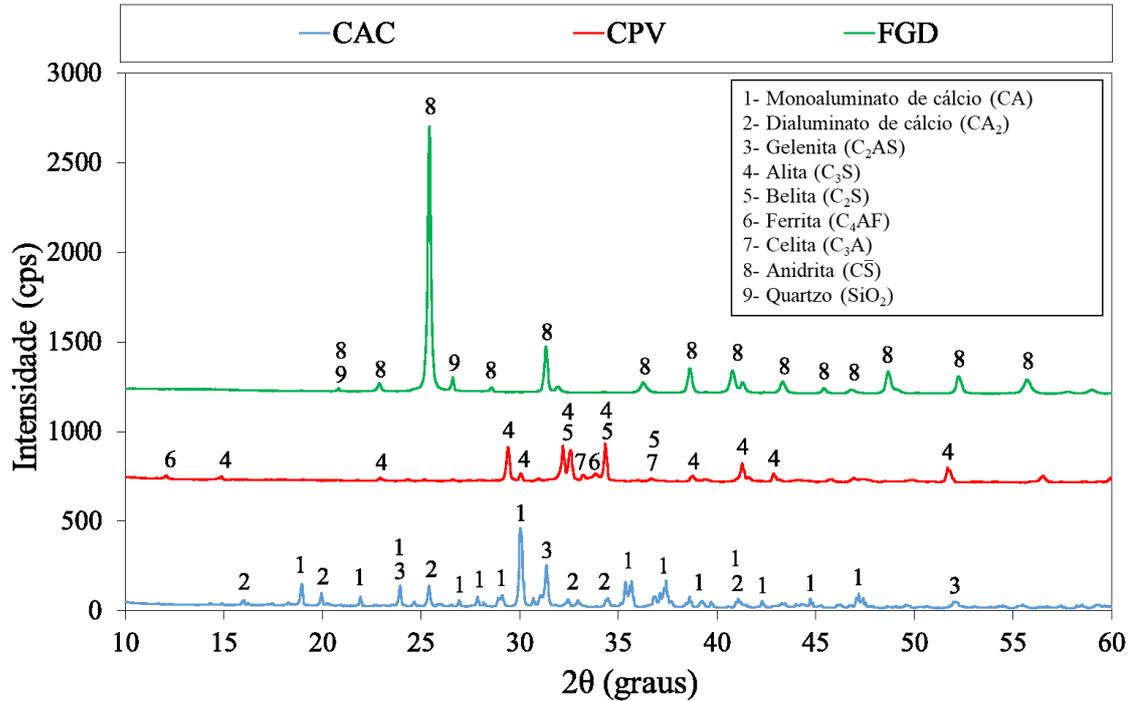
O cimento Portland CPV apresentou teores de perda de massa ao fogo (CO₂) e trióxido de enxofre (SiO₃) inferiores a 6,5% e 4,5%, respectivamente, em conformidades com os valores estabelecidos na NBR 16697 (ABNT, 2018). No entanto, os valores de MgO (8,1%) do CPV foram superiores aos sugeridos na mesma normalização (6,5%). O cimento Aluminoso (CAC) apresentou médio teor de alumina (66,7%). Os principais óxidos presentes no gesso FGD foram SO₃ (51%) e CaO (29,8%), confirmando que esta fonte de Sulfato de Cálcio apresenta composição química similar ao gesso natural.

Sobre as adições, o Filler Calcário (FC) apresentou elevado teor de CaO (52,5%), adequado com sua origem calcítica e com o valor de perda de massa ao fogo (38,8%), devido às reações térmicas de decomposição do calcário (CaCO₃) em dióxido de carbono (CO₂) e óxido de cálcio (CaO). As composições químicas dos resíduos, apresentaram como principais óxidos SiO₂, Al₂O₃ e Fe₂O₃, que constituem, respectivamente, 85,8% e 82,4% dos elementos da cinza pesada (CZP) e da lama vermelha (LV).

4.1.5 Análises Mineralógicas

Os difratogramas dos aglomerantes são apresentados na Figura 92.

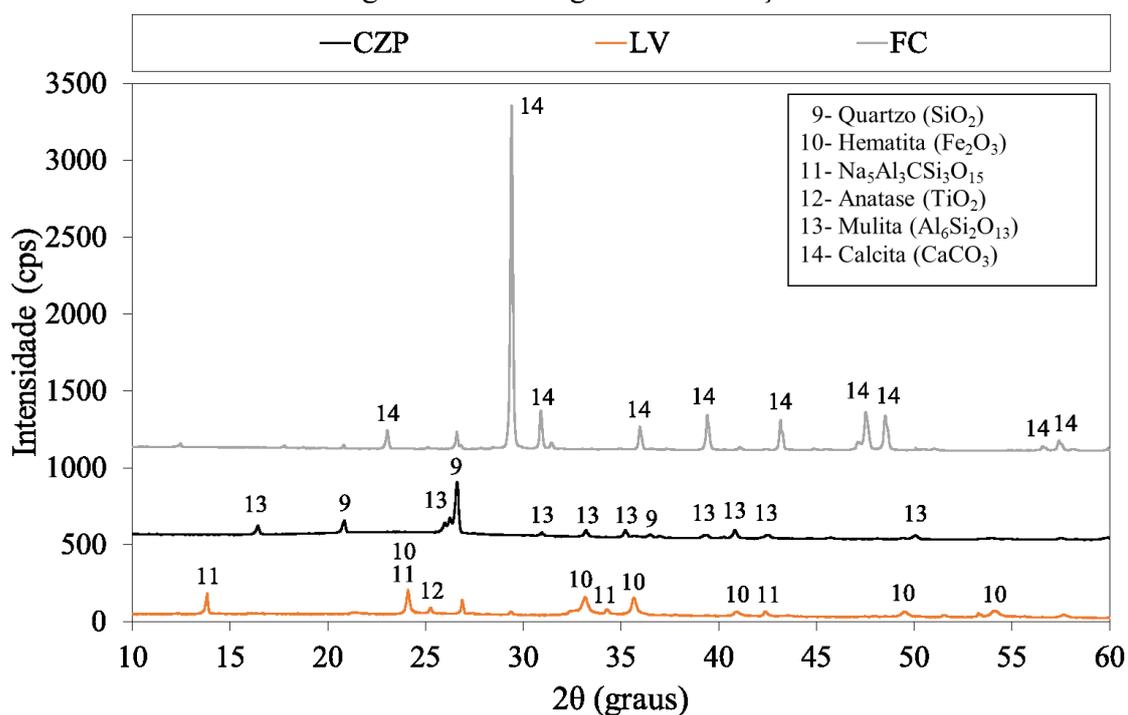
Figura 92: Difratogramas dos aglomerantes.



O cimento Aluminoso (CAC) foi constituído pelas seguintes fases: aluminato monocalcico (1), dialuminato de cálcio (2) e gelenita (3), sendo que a maior intensidade de pico foi verificada na fase CA (1), apontando que esta foi a principal fase do CAC. O gesso FGD (FGD) apresentou padrões de difração de raios-X (DRX) semelhantes a anidrita (CS) natural. Este resultado confirmou que o processo de calcinação do gesso FGD à $650^{\circ}C$ por 4 horas promove uma fonte alternativa de anidrita, assim como verificado para o fosfogesso por Schaefer et al (2017). Por sua vez, o cimento Portland (CPV) foi constituído pelas seguintes fases cristalinas: alita (C_3S), belita (C_2S), ferrita (C_4AF) e celita (C_3A). A maior intensidade de pico do cimento Portland foi observada na fase alita, sendo este resultado de acordo com a mineralogia do CPV-ARI, uma vez que a fase alita é a principal responsável pelo desenvolvimento das resistências mecânicas iniciais (ODLER, 1998).

Os difratogramas das adições são apresentados na Figura 93.

Figura 93: Difratomogramas das adições.



Fonte: Autor.

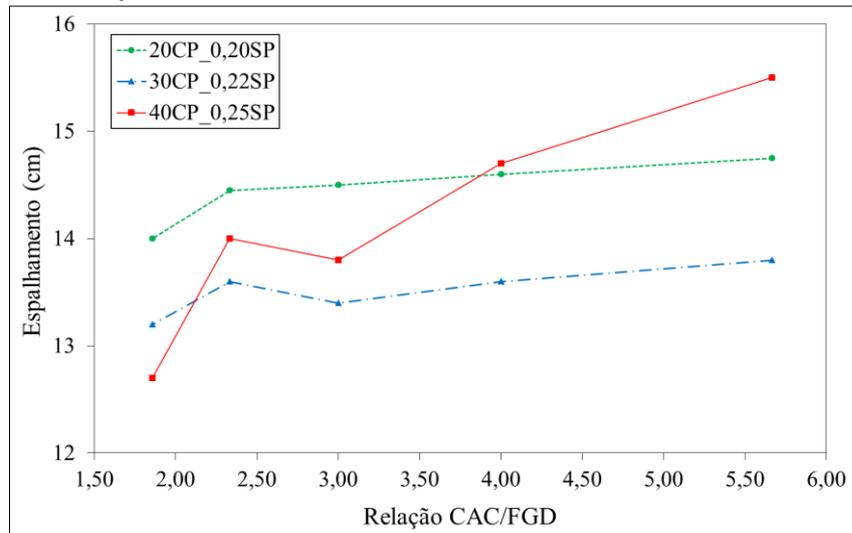
As principais fases detectadas na lama vermelha (LV) foram: hematita (10), Na₅Al₃CSiO₁₅ (11) e quartzo (9). Para a cinza pesada (CZP), as principais fases foram quartzo (9) e mulita (13). As principais fases mineralógicas detectadas na cinza pesada e lama vermelha foram as mesmas constatadas no estudo de Manfroi (2014). Como esperado para o filler calcário calcítico (FC), a principal fase detectada foi a calcita. Em sistemas etringíticos ricos em aluminatos, a adição que apresenta a calcita como principal fase pode promover uma melhor estabilização da etringita, porque evita a sua conversão em monossulfato (BIZZOZERO e SCRIVENER, 2015).

4.2 ESTUDO EM PASTA

4.2.1 Espalhamentos em pastas

Os resultados dos ensaios de espalhamento das pastas preparadas apenas com aditivo SP, diferentes teores de cimento Portland (20%, 30% e 40%) e relações CAC/FGD (1,86, 2,33, 3,00, 4,00 e 5,67), são apresentados na Figura 94.

Figura 94: Espalhamentos de pastas à base dos sistemas CAC/C \bar{S} /CP com 20%, 30% e 40% de CP, relações CAC/FGD de 1,86, 2,33, 3,00, 4,00 e 5,67 e aditivo SP.



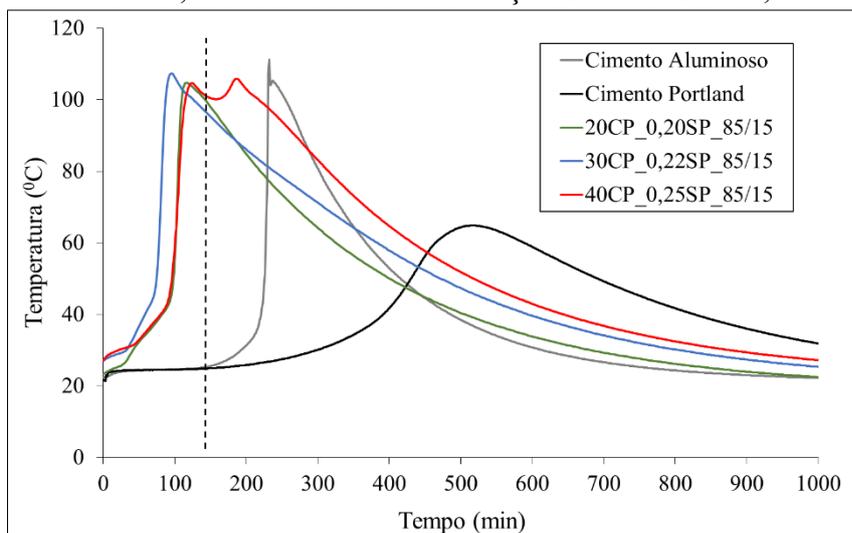
Fonte: Autor.

As pastas com maiores teores de cimento Portland (40%) demandam maior teor de aditivo SP para manter o valor do espalhamento dentro do intervalo de 12 a 15 cm. Visto que o aumento do teor de CP implica na redução do teor de CAC (Tabela 11), a maior demanda de aditivo (SP) das pastas com maiores teores de CP está associada à maior área superficial das partículas de CP, em comparação às partículas do CAC. Para um teor de CP constante, as pastas produzidas com a menor relação CAC/FGD (1,86) apresentaram os menores espalhamentos, sugerindo que o aumento do teor de FGD reduz o espalhamento das pastas, principalmente para maiores teores de CP (40%). A redução dos espalhamentos das pastas com maiores teores de CP e de FGD, pode estar relacionada com a rápida reação da fase alita (C_3A) com a fonte de sulfato de cálcio (CS), que resulta na formação de etringita e no consumo de água (Equação 4).

4.2.2 Cinética de hidratação e tempos de pega

As cinéticas de hidratação das pastas à base dos sistemas CAC, CP e CAC/C \bar{S} /CP, com 20%, 30% e 40% de CP e relação CAC/FGD de 5,67 (85/15), são apresentadas na Figura 95.

Figura 95: Cinéticas de hidratação das pastas, à base dos sistemas CAC, CP e CAC/C \bar{S} /CP com 20%, 30% e 40% de CP e relação CAC/FGD de 5,67.



Fonte: Autor.

As variações das cinéticas de evolução da temperatura dos sistemas CAC/C \bar{S} /CP, confirmaram que as reações de hidratação são influenciadas pelo teor de CP. Dentre os teores de CP testados, a pasta com 30% de CP apresentou a maior velocidade de evolução da temperatura até atingir a temperatura máxima, indicando que as reações de hidratação foram aceleradas.

As curvas de evolução de temperatura das pastas com 20% e 30% de CP apresentaram um pico de temperatura, mas a pasta com 40% de CP apresentou dois picos. Levando em conta que a pasta com 40% de CP foi composta pelo menor teor de FGD (9%), o segundo pico de temperatura foi atribuído à hidratação do CAC, após consumo da fonte de sulfato de cálcio (C \bar{S}). Esta evidência pode ser constatada, ao observar que a pasta à base de CAC apresenta início de evolução da temperatura ao mesmo momento em que a pasta com 40% de CP (51/09/40) altera a cinética da curva (linha tracejada da Figura 95), caracterizando um novo aumento de temperatura até atingir o segundo pico.

No estudo de Lou et al. (2010), o pico de liberação máxima de calor das curvas de calorimetria dos sistemas CAC/C \bar{S} H₂/CP também foi atribuído à reação de formação de etringita. Da mesma forma, o pico verificado após atingir a temperatura máxima foi associado à hidratação do CAC, após consumo do sulfato de cálcio. Lou et al. (2010) confirmaram a formação dos produtos de hidratação por meio de análises de difração de raios-X.

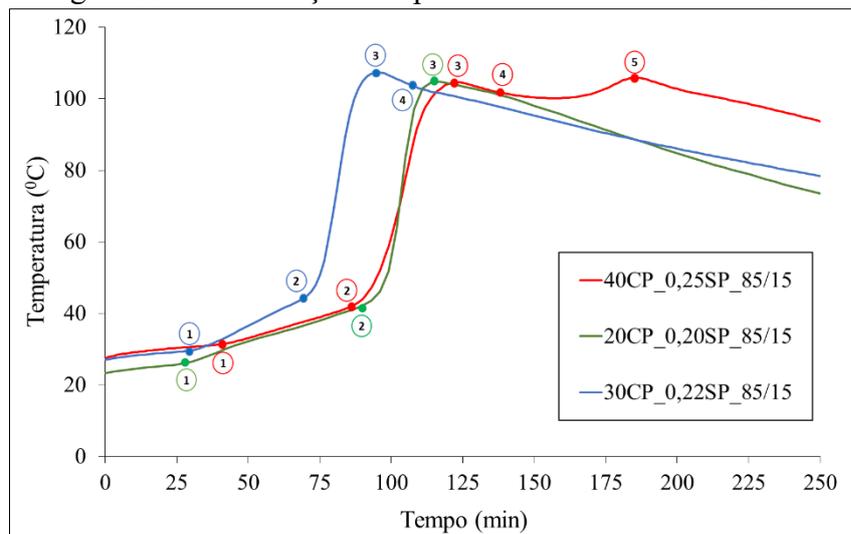
A pasta à base de CP apresentou início de evolução da temperatura em um espaço de tempo próximo ao da pasta à base de CAC, mas por meio de uma cinética mais lenta e com menor variação de temperatura (Figura 95). Assim, a taxa de redução da temperatura em sistemas CAC/C \bar{S} /CP com baixa disponibilidade de sulfato de cálcio (CAC/FGD = 5,67), pode estar relacionada com a hidratação da principal fase do CP (C₃S). Esta evidência foi verificada ao observar que a pasta com menor teor de CP (20%) não apresentou uma mudança expressiva na cinética de redução de temperatura, após atingir a temperatura máxima. No entanto, as pastas com maiores teores de CP (30% e 40%) apresentaram menores taxas de redução de temperatura, em comparação às pastas com 20% de CP.

Os picos verificados nas cinéticas de evolução da temperatura de hidratação (Figura 95) das pastas à base dos sistemas CAC/C \bar{S} /CP, foram:

- 1) Início das reações de hidratação, que resultam, principalmente, na formação de etringita. Esta etapa foi marcada pelo início do espaço de tempo no qual a variação de temperatura é quase linear, ou seja, onde o comportamento da curva se aproxima ao de uma reta;
- 2) Aceleração das reações hidratação, caracterizada por um aumento exponencial da temperatura de hidratação, no instante em que a disponibilidade de íons Ca^+ e SO_4^{-2} na solução torna-se crítica;
- 3) Pico de temperatura máxima, que está principalmente relacionado ao ápice das reações de formação de etringita;
- 4) Variação da taxa de redução de temperatura, a qual mostrou está relacionada com reações de hidratação das fases do CAC e/ou do CP;
- 5) Segundo pico de temperatura, gerado, principalmente, pelas reações de hidratação das fases do CAC, após consumo ou redução significativa da fonte de sulfato de cálcio.

Diante do exposto, o tempo de início de pega (pico 1 da Figura 96) foi considerado o instante no qual a pasta apresenta uma variação de temperatura positiva, contínua e superior a $1^\circ\text{C}/\text{min}$, enquanto, o tempo de fim de pega (pico 3 da Figura 96) foi considerado o instante no qual a pasta atinge a temperatura máxima.

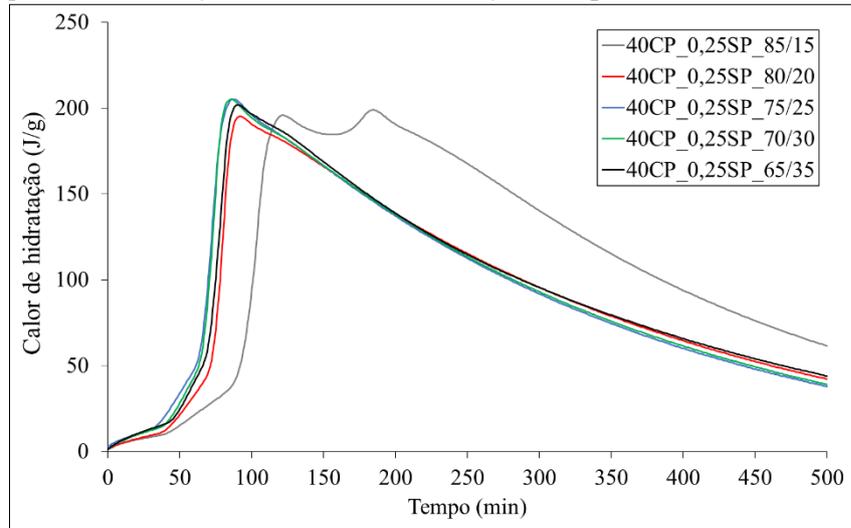
Figura 96: Identificação dos picos dos sistemas CAC/C $\bar{\text{S}}$ /CP.



Fonte: Autor.

As cinéticas de evolução do calor de hidratação das pastas com 40% de CP e relações CAC/FGD de 1,85 (65/35), 2,33 (70/30), 3,00 (75/25), 4 (80/20) e 5,7 (85/15), são apresentadas na Figura 97.

Figura 97: Evolução de calor de hidratação das pastas com 40% de CP.



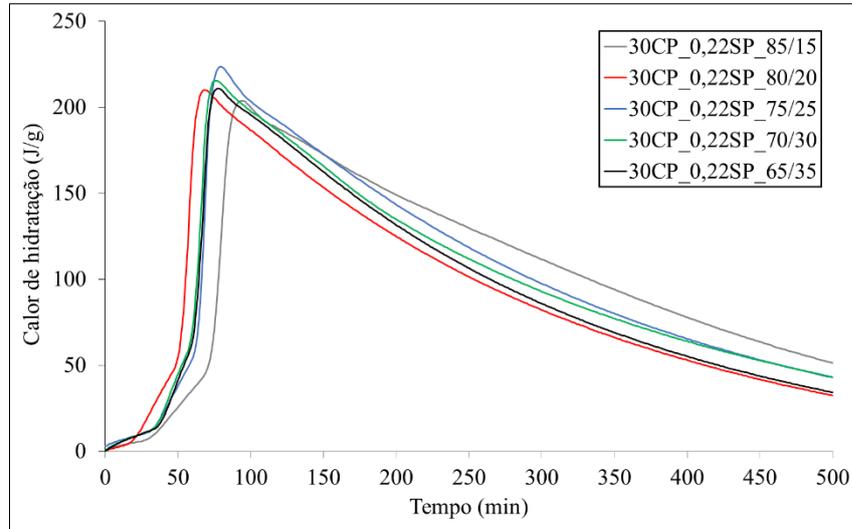
Fonte: Autor.

Para as pastas com 40% de CP, apenas a relação CAC/FGD de 5,67 (85/15) apresentou dois picos. Além do segundo pico de temperatura, a pasta com 40% de CP e relação CAC/FGD de 5,67, também apresentou um maior espaço de tempo entre o início e a aceleração das reações de hidratação, indicando que a redução da disponibilidade de anidrita retardou a etapa de aceleração das reações de hidratação. As pastas com maiores teores de anidrita, representadas pelas relações CAC/FGD de 1,85 (65/35), 2,33 (70/30) e 3,00 (75/25), apresentaram as maiores temperaturas máximas, sugerindo que um maior teor de etringita foi formada.

Vale ressaltar que, com exceção da relação CAC/FGD de 5,67, a variação da taxa de redução de calor (pico 4 da figura 96), observada à aproximadamente 100 min de hidratação das pastas com 40% de CP, demonstrou estar relacionada com a hidratação da principal fase do CP (C_3S), visto que até as misturas com maiores teores de FGD (18% e 21%), respectivamente representadas pelas relações CAC/FGD de 2,33 e 1,86, apresentaram esta alteração na cinética de redução de calor.

As cinéticas de evolução do calor de hidratação das pastas com 30% de CP e diferentes relações CAC/FGD (1,86; 2,33; 3,00; 4,00 e 5,67), são apresentadas na Figura 98.

Figura 98: Evolução de calor de hidratação das pastas com 30% de CP.

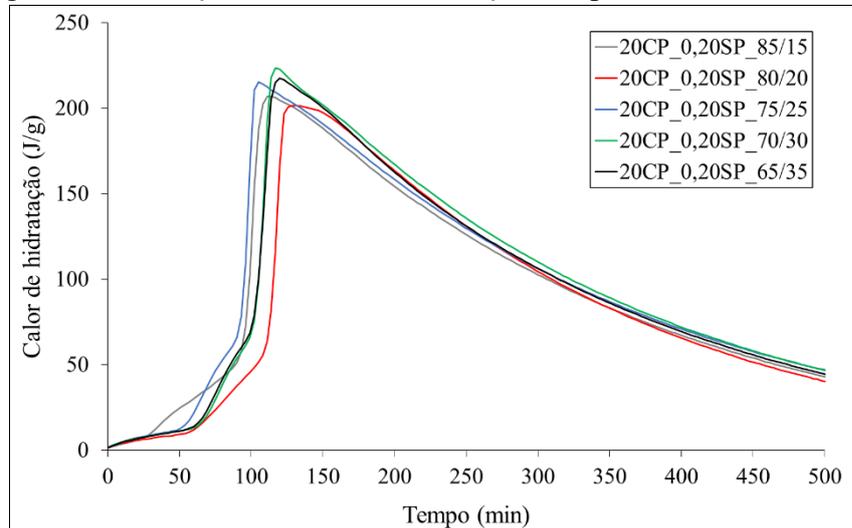


Fonte: Autor.

As pastas com 30% de CP apresentaram apenas um pico de temperatura. Ainda assim, a variação da taxa de redução de calor após atingir a temperatura máxima foi mais nítida na pasta com maior relação CAC/FGD (85/15), apontando que as reações de hidratação dos cimentos CAC (CA) e/ou CP (C_3S) estão envolvidas.

As cinéticas de evolução do calor de hidratação das pastas com 20% de CP e diferentes relações CAC/FGD (1,86; 2,33; 3,00; 4,00 e 5,67), são apresentadas na Figura 99.

Figura 99: Evolução de calor de hidratação das pastas com 20% de CP.

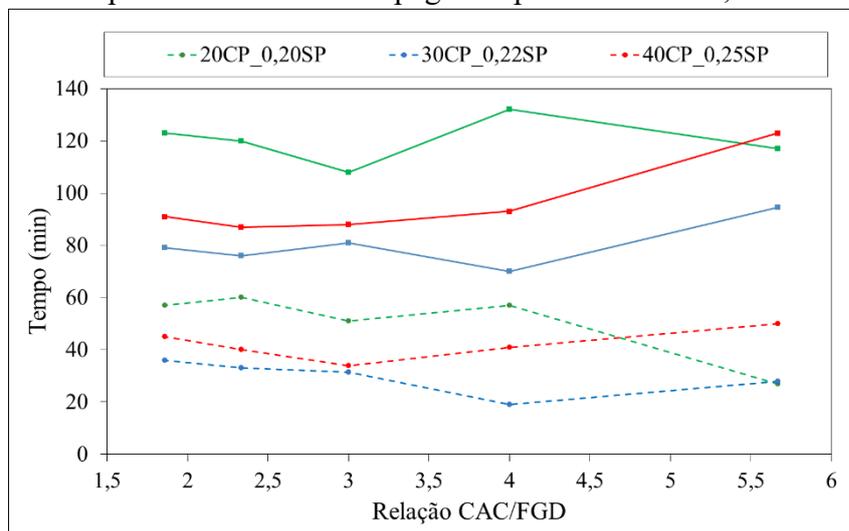


Fonte: Autor.

Para as pastas com 20% de CP, a taxa de redução do calor de hidratação não foi significativamente alterada, indicando que os produtos de hidratação do CAC e do CP ocorreram com menor magnitude, em relação às pastas com 30% e 40% de CP. Nas pastas com 20% de CP, o intervalo de tempo entre o início e a aceleração das reações de hidratação foi menor em sistemas com menores relações CAC/FGD (1,86; 2,33 e 3,00), devido à maior disponibilidade de anidrita para formação de etringita. Ainda, as pastas com 20% de CP e maiores relações CAC/FGD (5,67 e 4,00) apresentaram as menores temperaturas máximas, sugerindo que um menor teor de etringita foi formada.

Os tempos de início e fim de pega das pastas, com diferentes teores de CP (20%, 30% e 40%) e relações CAC/FGD (1,86; 2,33; 3,00; 4,00 e 5,67), são apresentados na Figura 100. Sendo que a linha tracejada representa o início de pega, enquanto a linha contínua corresponde ao fim de pega.

Figura 100: Tempos de início e fim de pega das pastas com 20%, 30% e 40% de CP.



Fonte: Autor.

Para as pastas com 20% de CP, a mistura com maior relação CAC/FGD (5,67) apresentou o menor tempo de início de pega. Este resultado convergiu com o reportado no estudo de Lou et al. (2010), onde os sistemas CAC/C \bar{S} H₂/CP com predominância de CAC e teor de CP constante (20%), apresentaram tempos de início de pega mais curtos, na medida que a relação CAC/FGD aumentou. No entanto, no estudo de Lou et al. (2010), o aumento do teor de FGD (5 a 40%) em sistemas CAC/C \bar{S} H₂/CP com teor de CP (20%) constante, apresentou maior influência sobre os tempos de pega, em comparação com o aumento do teor de CP (5 a 40%), em sistemas CAC/C \bar{S} H₂/CP com teor de FGD (20%) constante. No presente estudo, os tempos de pega foram mais influenciados pelo aumento do teor de CP do que pelo teor de FGD. Esta divergência de resultados está relacionada com os materiais utilizados nos sistemas de aglomerantes, visto que o CP usado por Lou et al. (2010) foi composto por 25% de clínquer de cimento Portland e 75% de filler calcário, portanto apresenta menor reatividade, quando comparado ao cimento CPV-ARI empregado nesta pesquisa. Além disso, a fonte de sulfato de cálcio adotada no presente estudo foi a anidrita (C \bar{S}), a qual apresenta menor taxa de dissolução, portanto reagi mais lentamente (SCHAFER et al. 2017), podendo exercer menor influência sobre os tempos de pega, em relação ao dihidrato (C \bar{S} H₂) usado no estudo de Lou et al. (2010).

As pastas com 30% de CP foram caracterizadas por pequenos tempos de início e fim de pega. Neste caso (30% CP), todos os tempos de início de pega foram inferiores a 40 min, sendo que a pasta com relação CAC/FGD de 4,00 apresentou o menor tempo de início de pega (19 min). As pastas com 40% de CP apresentaram tempos de início de pega próximos à 40 min. Com exceção da relação CAC/FGD de 5,67, as pastas com 20% de CP apresentaram os maiores tempos de início de pega. Levando em conta que todas as pastas produzidas apresentaram pequenos tempos de início de pega, os sistemas CAC/C \bar{S} /CP que proporcionaram maior trabalhabilidade foram considerados mais adequados, pois promovem um maior espaço de tempo para aplicação e/ou transporte do material.

Com base nos resultados dos ensaios de espalhamentos e calor de hidratação em pastas com diferentes teores de aglomerantes, concluiu-se que:

- As pastas com 20% de CP demandam menores teores de aditivo SP, a fim de obter valores de espalhamentos dentro da faixa de 12 a 15 cm, em comparação às pastas com 30% e 40% de CP;
- Para um teor de CP constante, as pastas preparadas com a menor relação CAC/FGD (1,86) apresentaram os menores valores de espalhamento;
- Todas as pastas produzidas com 40% de CP apresentaram variação da taxa de redução de calor de hidratação (pico 4 da Figura 96), sugerindo que ocorreram reações de hidratação envolvendo as fases do CP (C_3S), ou ainda, do CAC (CA), quando o sistema CAC/ C_3S /CP é constituído por um baixo teor de FGD (9%);
- As pastas com 30% de CP apresentaram pequenos tempos de pega, que implicam em curtos tempos de trabalhabilidade, em relação às pastas com 20% de CP, com exceção da relação CAC/FGD de 85/15 (5,67).

Portanto, a dosagem do teor de aditivos foi realizada em pastas e argamassas com 20% de CP e relações CAC/FGD de 2,33, 3,00 e 4,00.

4.3 DOSAGEM DE ADITIVOS

4.3.1 Dosagem de aditivos SP e MVA

Inicialmente, o teor de aditivo RP foi mantido constante em 0,02%, enquanto os teores dos aditivos SP e MVA foram dosados para que as argamassas autonivelantes apresentassem grandes espalhamentos e elevada coesão, sem sinais de exsudação ou segregação. Os teores dos aditivos SP e MVA das argamassas com 20% de CP, são apresentados na Tabela 21.

Tabela 21: Dosagem de aditivos SP e MVA, com RP constante em 0,02%.

CP (%)	FC	CAC/FGD	SP (%)	MVA (%)	RP (%)	E (cm)
20		2,33	0,29	0,07	0,02	26,6
	0,2	3,00	0,28	0,07	0,02	26,4
		4,00	0,27	0,07	0,02	26,5
		2,33	0,32	0,04	0,02	26,6
	0,3	3,00	0,31	0,07	0,02	26,7
		4,00	0,30	0,07	0,02	26,3

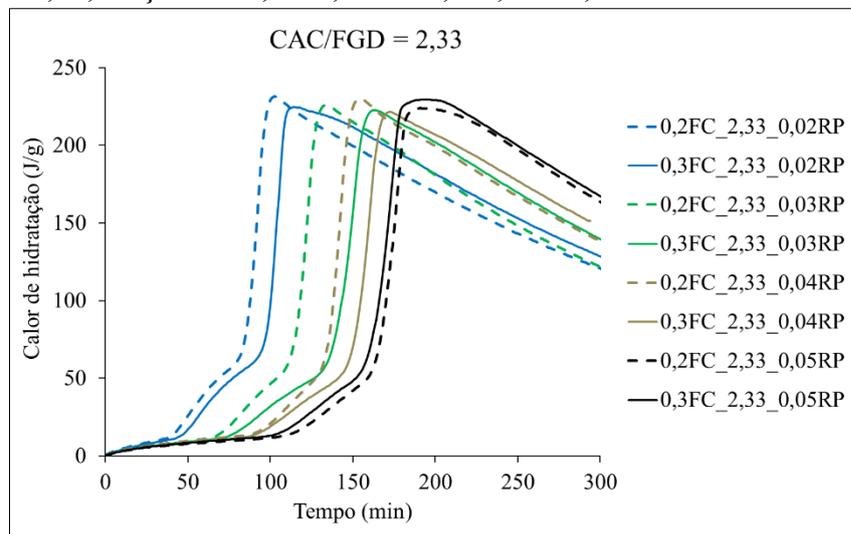
Fonte: Autor.

As argamassas com maiores teores de filler calcário e de gesso FGD apresentaram maior coesão, ou seja, demandaram maior teor de aditivo SP e menor teor de aditivo MVA, a fim de obter um valor de espalhamento próximo. O aumento do teor de filler implica em uma menor relação a/f, fato que promove uma menor disponibilidade de água da mistura. Além disso, o aumento dos teores de FC e de FGD resultam na redução dos teores de CAC e de CP. Portanto, o aumento do teor de partículas com maior área superficial (Tabela 19) mostrou reduzir a capacidade de espalhamento (maior teor de SP), mas melhorou a coesão das argamassas (menor teor de MVA). Em sistemas CAC/FGD, Manfroí (2014) também observou que o aumento do teor de gesso FGD reduz o diâmetro de espalhamento das argamassas, devido à menor área superficial do cimento aluminoso, em relação ao gesso FGD.

4.3.2 Dosagem de aditivo RP

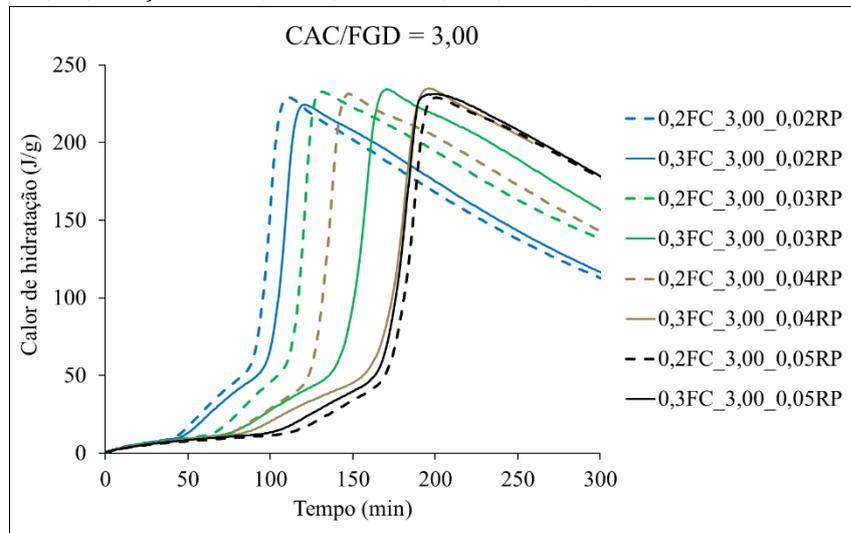
Após determinar os teores de SP e MVA, foram realizados ensaios de calorimetria semi-adiabática em pastas, com teores de RP variando de 0,02 a 0,05%, em relação à massa dos aglomerantes (CAC, FGD, CP). Como os sistemas CAC/CS/CP apresentaram tempos de pega inferiores a 60 min (item 4.2.2), o aditivo Retardador de Pega (RP) foi dosado com objetivo de adequar o tempo de trabalhabilidade (90 a 150 min), sem comprometer o tempo de endurecimento final da argamassa (máximo de 240 min). Os resultados da cinética de evolução do calor de hidratação das pastas com 20% de CP, relações CAC/FGD de 2,33, 3,00 e 4,00, teores de FC de 0,2 e 0,3 e teores de aditivo RP variando de 0,02% a 0,05%, são apresentados nas Figuras 101 a 103.

Figura 101: Evolução do calor de hidratação de pastas com 20% de CP, relação CAC/FGD de 2,33, adições de 0,2 e 0,3 de FC, e 0,02 a 0,05% de aditivo RP.



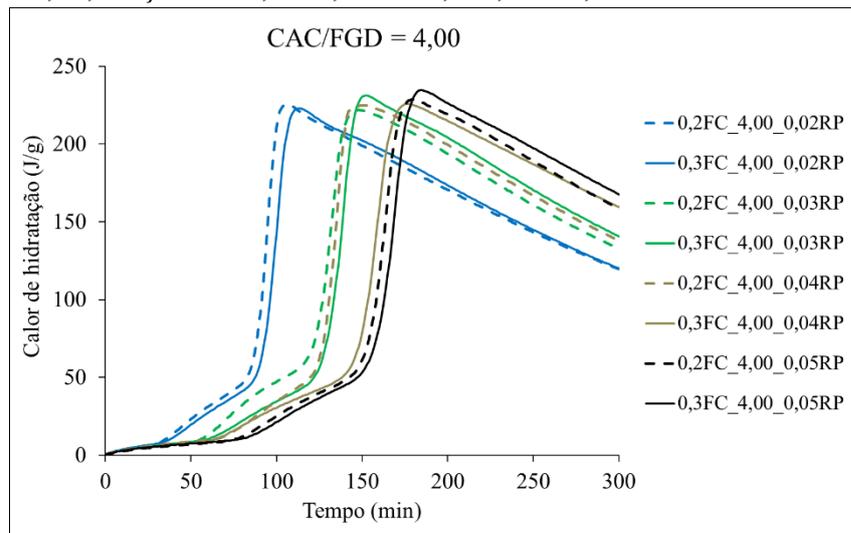
Fonte: Autor.

Figura 102: Evolução do calor de hidratação de pastas com 20% de CP, relação CAC/FGD de 3,00, adições de 0,2 e 0,3 de FC, e 0,02 a 0,05% de aditivo RP.



Fonte: Autor.

Figura 103: Evolução do calor de hidratação de pastas com 20% de CP, relação CAC/FGD de 4,00, adições de 0,2 e 0,3 de FC, e 0,02 a 0,05% de aditivo RP.



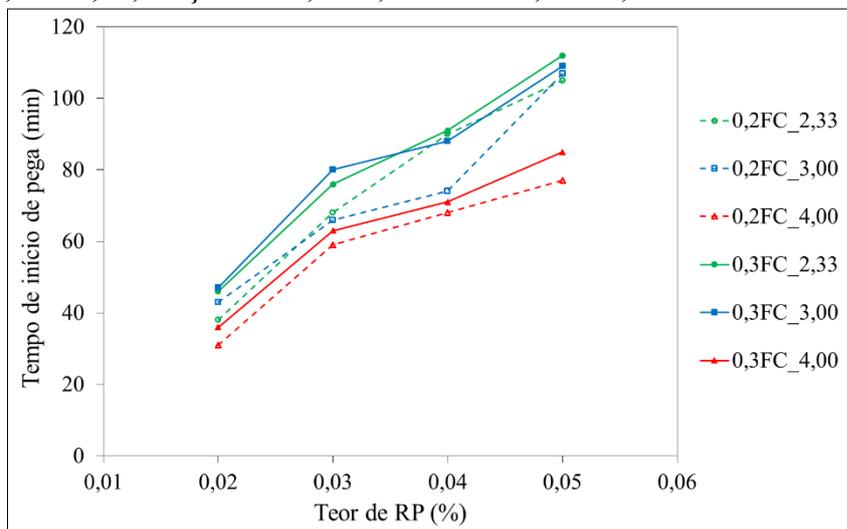
Fonte: Autor.

Em todas as relações CAC/FGD, as pastas com adição de 0,3 de FC apresentaram maiores tempos de pega para teores de aditivo RP variando de 0,02% a 0,04%, devido ao menor teor de aglomerantes, em relação às pastas com 0,2 de FC. Entretanto, para 0,05% de aditivo RP, o teor das adições não apresentou influência na cinética de evolução de calor das pastas, apontando que a dosagem de 0,05% de RP foi eficiente em retardar as reações de hidratação.

Dentre as relações CAC/FGD analisadas (Figuras 101 a 103), para um teor de FC constante, as cinéticas de evolução de calor de hidratação dos sistemas CAC/C \bar{S} /CP/FC com menores relações CAC/FGD (2,33) apresentaram os menores intervalos de tempo entre início e a aceleração das reações de hidratação. Assim como observado no estudo em pastas à base do sistema CAC/C \bar{S} /CP (item 4.2.2), o aumento do teor de FGD acelera as reações de hidratação do sistema CAC/C \bar{S} /CP/FC após o início de pega, devido à maior disponibilidade de íons Ca⁺² e SO₄⁻² na solução.

Os tempos de início de pega das pastas, definidos com base nas cinéticas de evolução do calor de hidratação (Figuras 101 a 103), são apresentados na Figura 104.

Figura 104: Tempos de início de pega de pastas com 20% CP, relações CAC/FGD de 2,33, 3,00 e 4,00, adições de 0,2 e 0,3 de FC e 0,02 a 0,05% de aditivo RP.



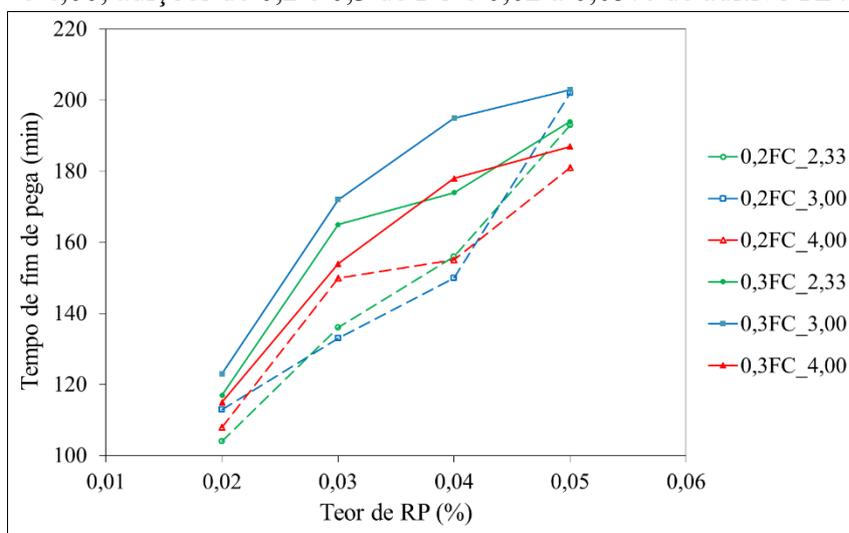
Fonte: Autor.

As pastas com relação CAC/FGD de 4,00 apresentaram os menores tempos de início de pega, para todos os teores de aditivo RP testados, independente do teor de FC. As pastas dosadas com 0,05% de RP e relações CAC/FGD de 2,33 e 3,00 proporcionaram os tempos de início de pega mais adequados (100 a 120 min), visto que proporcionaram um maior tempo de trabalhabilidade, em relação às pastas com relação CAC/FGD de 4.

Os resultados obtidos no estudo de Zhang et al. (2018) para sistemas CAC/C \bar{S} /CP com altos teores de CP (75% a 85%) e no estudo de Lou et al. (2010) para sistemas CAC/C \bar{S} H₂/CP com predominância de CAC, também apontaram que o aumento do teor de sulfato de cálcio promove um aumento do tempo de início de pega. Após o contato do CP com a água, a etringita formada sobre a superfície das partículas de cimento limitam a hidratação do C₃S, caracterizando o período de dormência. Assim, o aumento do teor de FGD (C \bar{S}) pode ter prologando o período de dormência, devido ao maior teor de etringita inicialmente formada sobre as partículas do CP, visto que a hidratação do CP influencia os tempos de início de pega do sistema CAC/C \bar{S} /CP com predominância de CAC (item 4.2.2).

Os tempos de fim de pega das pastas, estabelecidos com base nas cinéticas de evolução do calor de hidratação (Figuras 101 a 103), são apresentados na Figura 105.

Figura 105: Tempos de fim de pega de pastas com 20% CP, relações CAC/FGD de 2,33, 3,00 e 4,00, adições de 0,2 e 0,3 de FC e 0,02 a 0,05% de aditivo RP.



Fonte: Autor.

Para 0,05% de aditivo RP, os tempos de fim de pega não foram significativamente alterados, com variação máxima de 21 min. Os tempos de fim de pega das pastas foram inferiores a 210 min, comprovando que os sistemas de aglomerantes testados apresentam um rápido processo de endurecimento, sendo esta propriedade fundamental para obter uma cura rápida, capaz de promover elevadas resistências mecânicas iniciais (24 horas).

4.4 ARGAMASSAS AUTONIVELANTES DE REFERÊNCIA

Para as pastas com relações CAC/FGD de 2,33, 3,00 e 4,00 e teores de CP dentro do intervalo de 20% a 40%, os resultados mais eficientes de espalhamentos (Figura 94) e tempos de pega (Figura 100) foram obtidos nas misturas com menores teores de CP (20%). Além disso, as cinéticas de evolução do calor mostraram que as pastas com menores teores de CP (20%) apresentam menores reações associadas à hidratação do CAC e/ou do CP, sugerindo que a maior parte das reações de hidratação resultaram na formação de etringita. Sendo assim, a avaliação das argamassas autonivelantes com 10% de CP também mostrou ser interessante do ponto de vista da retração. Portanto, a avaliação das argamassas de referência foi realizada em sistemas CAC/CS/CP, com 10% e 20% de CP, relações CAC/FGD de 2,33, 3,00 e 4,00, e 0,2 e 0,3 de FC.

4.4.1 Espalhamentos e tempos de pega

Os resultados dos ensaios de espalhamento, por meio dos métodos do tronco de cone (E) e do mini tronco de cone (e), e dos tempos de início (IP) e fim (FP) de pega, das argamassas autonivelantes à base dos sistemas CAC/CS/CP com adições de FC, são apresentados na Tabelas 22. As imagens dos ensaios de espalhamento são apresentadas no Apêndice A.

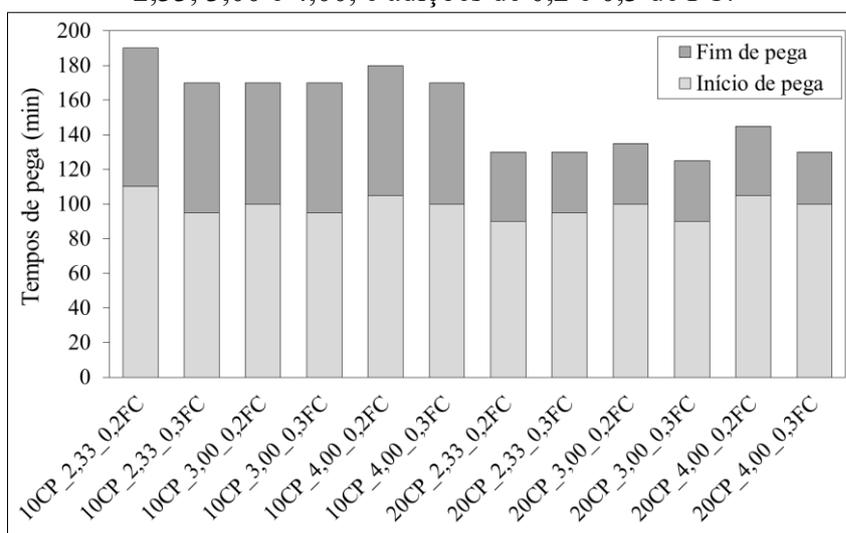
Tabela 22: Espalhamentos e tempos de pega das argamassas com adição de FC.

CAC/FGD	CP	FC	SP (%)	MVA (%)	RP (%)	E (cm)	e (cm)	IP (min)	FP (min)
2,33	0,1	0,2	0,27	0,07	0,05	27,5	11,7	110	190
		0,3	0,30	0,04	0,05	27,3	11,6	95	170
	0,2	0,2	0,30	0,07	0,05	27,6	11,8	90	130
		0,3	0,32	0,04	0,05	27,8	11,8	90	130
3,00	0,2	0,2	0,26	0,07	0,05	27,4	11,7	100	170
		0,3	0,29	0,07	0,05	27,5	11,8	95	170
	0,2	0,2	0,29	0,07	0,05	27,3	11,5	100	135
		0,3	0,31	0,07	0,05	27,3	11,7	90	125
4,00	0,1	0,2	0,25	0,10	0,05	27,4	11,6	105	180
		0,3	0,28	0,07	0,05	27,0	11,9	100	170
	0,2	0,2	0,28	0,07	0,05	27,5	11,5	105	145
		0,3	0,30	0,07	0,05	27,4	11,7	100	130

Fonte: Autor.

O consumo de aditivo SP foi maior nas argamassas com maiores teores de FC, CP e FGD. Os resultados dos tempos de início e fim de pega foram considerados satisfatórios para assegurar as demandas de desempenho, no que se refere aos tempos de trabalhabilidade (90 a 150 min) e de endurecimento (máximo de 240 min) estabelecidos para as argamassas autonivelantes do presente estudo. A comparação dos resultados dos tempos de pega é apresentada na Figura 106.

Figura 106: Tempos de pega das argamassas com 10% e 20% de CP, relações CAC/FGD de 2,33, 3,00 e 4,00, e adições de 0,2 e 0,3 de FC.



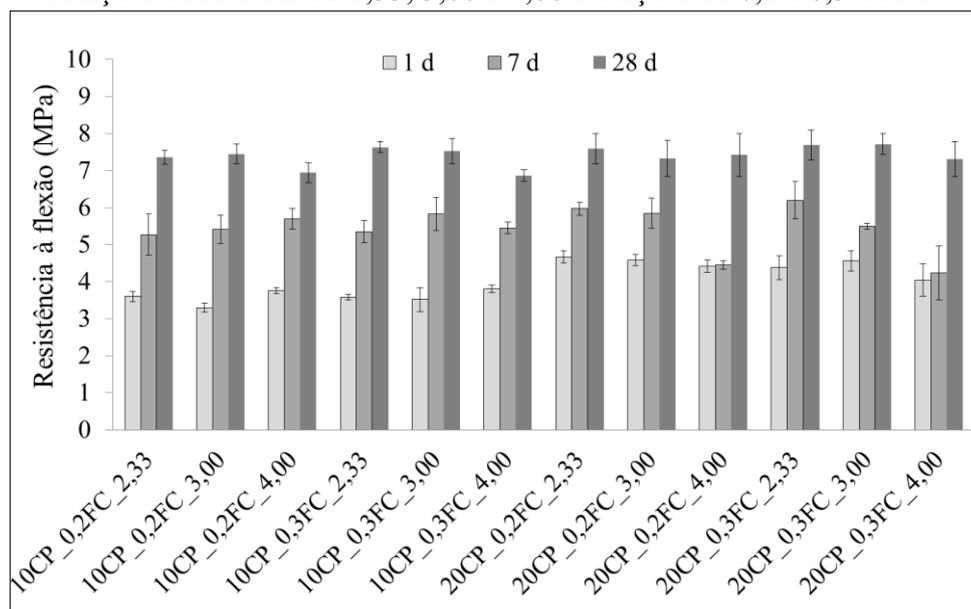
Fonte: Autor.

As argamassas avaliadas apresentaram tempos de início de pega com valores próximos, com variação de máxima de 20 min, confirmando que a dosagem do aditivo RP (ácido tartárico) foi compatível com os sistemas de aglomerantes. No entanto, as argamassas com 20% de CP apresentaram menores tempos de fim de pega, mostrando um processo de endurecimento mais rápido, em relação às argamassas com 10% de CP.

4.4.2 Resistência à tração na flexão

Os valores médios de resistência à tração na flexão (R_f), aos 1, 7 e 28 dias de cura das argamassas à base dos sistemas CAC/C \bar{S} /CP/FC, são apresentados na Figura 107.

Figura 107: Resultados de resistência à flexão das argamassas com 10% e 20% de CP, relações CAC/FGD de 2,33, 3,00 e 4,00 e adições de 0,2 e 0,3 de FC.



Fonte: Autor.

Todas as argamassas produzidas com relações CAC/FGD iguais a 2,33 e 3,00 apresentaram resultados de resistência à flexão de acordo com os valores estabelecidos na ASTM C1708 (Tabela 7), em todas as idades de cura testadas, independente do teor de FC ou de CP. Entretanto, aos 7 dias de cura, as argamassas com 20% de CP e relação CAC/FGD de 4,00 apresentaram resultados médios de resistência à flexão inferiores aos valores mencionados na ASTM C1708.

Para 1 dia de cura, as argamassas com 20% de CP apresentaram maiores valores de resistência à flexão, em relação às argamassas com 10% de CP, indicando um processo de cura inicial (1 dia) mais eficiente. As argamassas com 20% de CP e relação CAC/FGD de 4,00, não apresentaram evolução de resistência à flexão entre 1 e 7 dias de cura, fato que resultou em valores menores de resistência à flexão aos 7 dias, em relação aos demais sistemas testados. No entanto, aos 28 dias de cura, as relações CAC/FGD das argamassas com 20% de CP não apresentaram diferenças significativas dos valores de resistência à flexão.

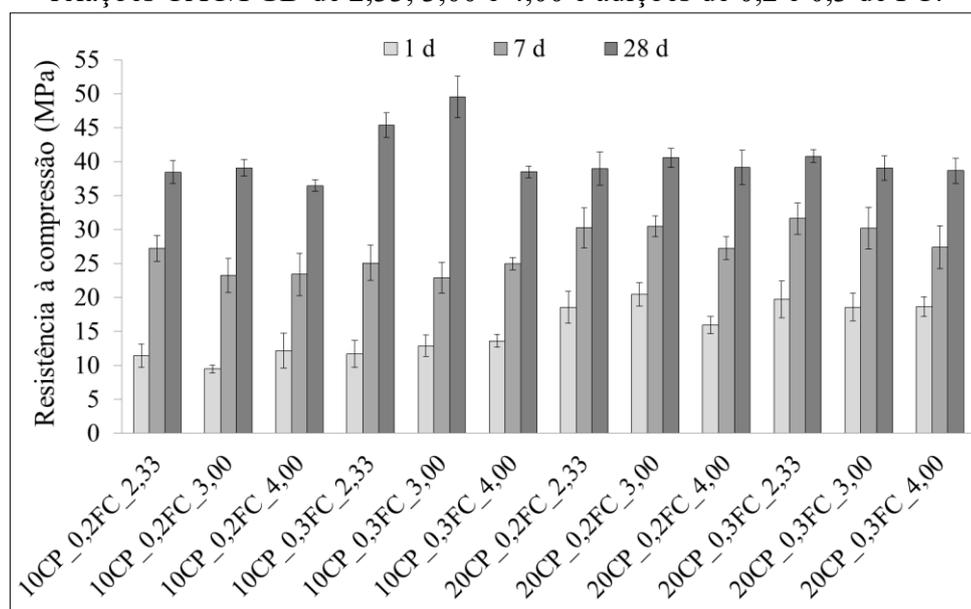
Aos 28 dias de cura, as argamassas 10% de CP e relações CAC/FGD de 4,00 apresentaram menores valores de resistência à flexão, em relação às argamassas com 10% de CP e relações CAC/FGD de 2,33 e 3,00.

Levando em conta que os sistemas com relações CAC/FGD de 4,00 apresentaram os menores valores de resistência à flexão aos 7 (20% de CP) e 28 dias (10% de CP), a resistência à flexão mostrou evoluir mais lentamente em sistemas com menor disponibilidade de C \bar{S} .

4.4.3 Resistência à compressão

Os resultados de resistência à compressão médios (R_c), aos 1, 7 e 28 dias de cura das argamassas à base dos sistemas CAC/C \bar{S} /CP/FC, são apresentados na Figura 108.

Figura 108: Resultados de resistência à compressão das argamassas com 10% e 20% de CP, relações CAC/FGD de 2,33, 3,00 e 4,00 e adições de 0,2 e 0,3 de FC.



Fonte: Autor.

As argamassas com 20% de CP apresentaram valores de resistência à compressão em conformidade com a ASTM C1708 (2019). Entretanto, as argamassas com 10% de CP apresentaram menores valores de resistência à compressão inicial (1 dia), em relação aos estipulados na ASTM C1708 (2019).

Em concordância com os resultados de resistência à flexão, as argamassas com 20% de CP apresentaram maiores valores de resistência à compressão na idade inicial (1 dia), em relação às argamassas com 10% de CP. Estes resultados apresentaram coerência com os menores tempos de fim de pega verificados nas argamassas com 20% de CP.

Diferente dos resultados de resistência à flexão obtidos aos 7 dias de cura, as argamassas com 20% de CP e relações CAC/FGD de 4,00 não apresentaram valores significativamente menores, em relação aos demais sistemas (10% e 20% de CP). Mesmo assim, as argamassas com 20% de CP e relação CAC/FGD de 4,00, apresentaram menores valores médios de resistência à compressão, em relação às argamassas com relações CAC/FGD de 2,33 e 3,00.

Para 10% de CP, as argamassas com relação CAC/FGD de 4,00 apresentaram menores valores de resistência à compressão aos 28 dias, em relação às argamassas com relações CAC/FGD de 2,33 e 3,00, convergindo com os resultados de resistência à tração. Além disso, aos 28 dias, o aumento do teor de adição promoveu um acréscimo dos valores de resistência à compressão das argamassas com 10% de CP, principalmente, para as relações CAC/FGD de 2,33 e 3,00. Neste caso (10% de CP), além dos efeitos físicos (nucleação e empacotamento) o efeito químico das partículas de FC também pode ter contribuído para aumentar as resistências à compressão, uma vez que a presença de calcita pode promover uma melhor estabilização da etringita, em sistema CAC/C \bar{S} /CP com altos teores de CAC (> 63%). Na medida em que a disponibilidade de C \bar{S} reduz, as fases aluminatos (CA, CA₂ e C₃A) podem reagir com a calcita e formar carboaluminatos (Equações 31 e 32), evitando, ou reduzindo, a taxa de conversão de etringita em monossulfato (BIZZOZERO e SCRIVENER, 2015).

Para o sistema CAC/C \bar{S} /CP com predomínio de CAC, as principais reações de hidratação ocorrem de acordo com as Equações 4, 24 e 25, desde que haja disponibilidade de C \bar{S} . Além destas, as reações de hidratação das fases do CP ocorrem em função do seu tipo e teor. No caso do CAC, as reações de hidratação também estão relacionadas com os teores e tipos das fases presentes em seu clínquer, porém, ocorrem com maior magnitude na ausência de uma fonte de C \bar{S} . A partir das reações de hidratação que envolvem os constituintes dos sistemas CAC/C \bar{S} /CP/FC, algumas hipóteses dos possíveis fatores que afetaram as resistências mecânicas (flexão e compressão), são apontadas a seguir:

Influência do CP: o cimento Portland de Alta Resistência Inicial (CPV-ARI) utilizado neste estudo é constituído principalmente pela fase Alita (C₃S), sendo esta considerada a principal responsável pelo desenvolvimento das resistências mecânicas iniciais em sistemas à base de CP (OLDER, 1998). Levando em conta que, mesmo em sistemas ricos em alumina (CSA/C \bar{S} /CP) a reatividade inicial da alita é alta (WOLF et al. 2021), o aumento do teor de CP do sistema CAC/C \bar{S} /CP pode ter acelerado a formação de etringita (Equação 24), devido à maior disponibilidade de hidróxido de cálcio (CH). Além disso, as argamassas com 20% de CP podem ter formado maior teor de C-S-H (Equação 1), o qual pode ter contribuído com o aumento das resistências mecânicas iniciais (compressão e flexão).

Influência do C \bar{S} : de uma forma geral, os sistemas CAC/C \bar{S} /CP com teores de FGD superiores a 20% (Tabela 15), representados pelas relações CAC/FGD de 2,33 e 3,00, não mostraram variações relevantes dos valores de resistências mecânicas (flexão e compressão), principalmente para 20% de CP. No entanto, os sistemas com menores teores de FGD (64/16/20) apresentaram os menores valores de resistência à flexão aos 7 dias de cura, enquanto, os sistemas com segundo menor teor de FGD (72/18/10) apresentaram os menores valores de resistência à flexão aos 28 dias de cura. Portanto, é plausível argumentar que após o consumo ou redução significativa da disponibilidade de C \bar{S} , a resistência à flexão evolui mais lentamente. Dentre os motivos pelo qual está evidenciada ocorre, pode-se destacar que a Equação 24 resulta em maior teor de etringita formada, mas demanda um maior consumo de C \bar{S} , em relação as Equações 4 e 25. Além disso, estes resultados também podem estar relacionados com as conversões de fases dos produtos de hidratação, visto que após o consumo do sulfato de cálcio, pode ocorrer a conversão de etringita em monossulfato (Equações 5 e 26), por consequência, a porosidade aumenta e as resistências mecânicas tendem a reduzir (MARTIN, 2013).

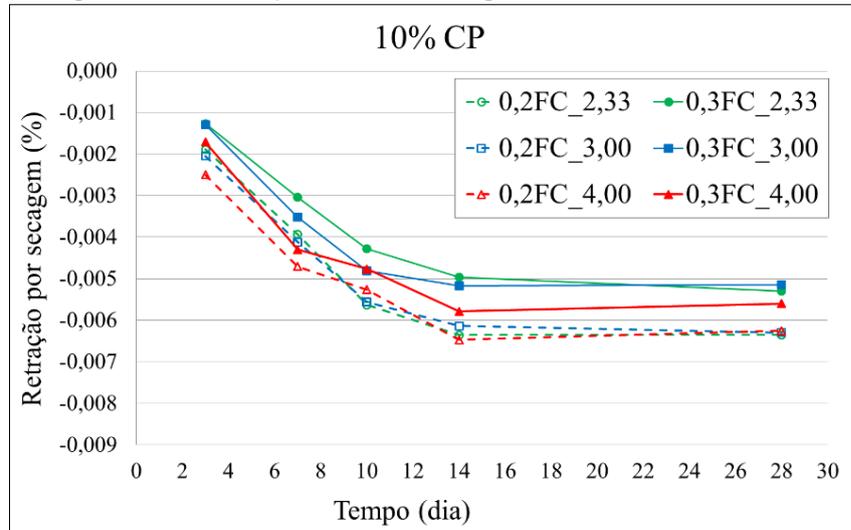
Influência do FC: neste estudo, o aumento do teor de adição implica em um menor teor de aglomerantes e de agregado, por volume de argamassa, mas também implica em uma menor relação a/f. Assim, a redução da relação a/f pode ter sido um dos motivos pelo qual as resistências mecânicas não reduziram nas argamassas com menores teores de aglomerantes (0,3_FC). Além disso, o aumento do teor de FC pode ter beneficiado os efeitos de empacotamento e nucleação (WANG et al. 2018), que são favoráveis as resistências mecânicas.

Com base nos valores de resistência à compressão e à flexão, concluiu-se que o processo de cura inicial (1 e 7 dias) foi mais eficiente nas argamassas com 20% de CP e relações CAC/FGD de 2,33 e 3,00.

4.4.4 Retração Linear por secagem

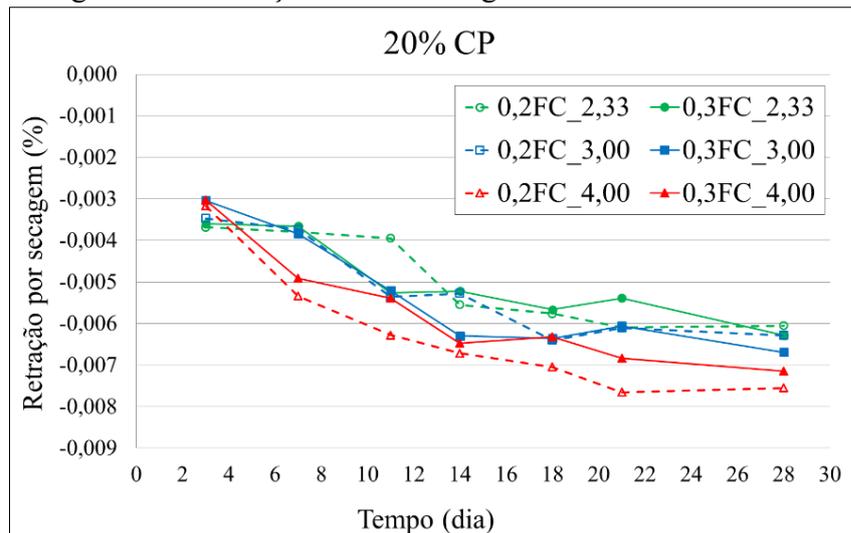
Os resultados de retração linear por secagem das argamassas à base dos sistemas CAC/C \bar{S} /CP com 10% e 20% de CP, relações CAC/FGD de 2,33, 3,00 e 4,00 e adição de 0,2 e 0,3 de FC, são respectivamente apresentados nas Figuras 109 e 110.

Figura 109: Retração linear das argamassas com 10% de CP.



Fonte: Autor.

Figura 110: Retração linear das argamassas com 20% de CP.



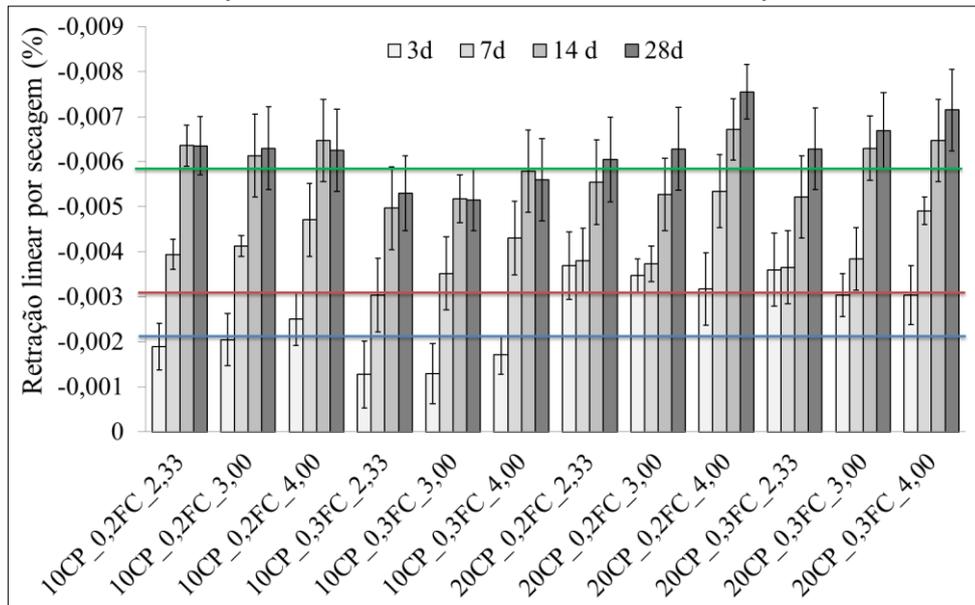
Fonte: Autor.

Os valores médios de retração linear por secagem obtidos aos 28 dias (Figuras 109 e 110) foram menores aos valores médios recomendados pela ASTM C1708 (2019) para 3 dias de cura de argamassas autonivelantes (Tabela 9). Portanto, os sistemas avaliados apresentaram bom desempenho em compensar a retração por secagem.

Para as argamassas com 10% de CP, o aumento do teor de adição de FC mostrou reduzir os valores médios de retração linear a partir de 10 dias de cura. Aos 28 dias de cura, as argamassas com os mesmos teores de FC apresentaram valores de retração linear próximos, independente da relação CAC/FGD. Por outro lado, em sistemas com 20% de CP, as argamassas com relação CAC/FGD de 4,00 apresentaram os maiores valores de retração linear aos 28 dias de cura, independente do teor de FC.

A comparação dos resultados de retração linear é apresentada na Figura 111.

Figura 111: Comparação dos resultados de retração linear dos sistemas CAC/C \bar{S} /CP/FC com 10% e 20% de CP, relações CAC/FGD de 2,33, 3,00 e 4,00 e adições de 0,2 e 0,3 de FC.



Fonte: Autor.

Na idade inicial de cura (3 dias), as argamassas com 10% de CP e 0,3 de FC apresentaram menores valores de retração linear (linha azul da Figura 111), em relação às argamassas com 20% de CP. Por outro lado, as argamassas com 10% de CP, relação CAC/FGD de 4,00 e 0,2 de FC não apresentaram menores valores de retração linear (linha vermelha da Figura 111), em relação às argamassas com 20% de CP. Estes resultados apontam que o aumento do teor de FC foi benéfico em reduzir a retração por secagem das argamassas com 10% de CP, especialmente em sistemas com menor disponibilidade de C \bar{S} (CAC/FGD = 4). Sendo assim, estes resultados podem estar relacionados com o melhor processo de estabilização da etringita, porque os sistemas CAC/C \bar{S} /CP com 10% de CP são constituídos por altos teores de CAC (> 63%). Além disso, os maiores valores de retração por secagem obtidos nas argamassas com 20% de CP aos 3 dias de cura, podem estar relacionados com o aumento do teor de C-S-H e/ou com a redução do conteúdo de etringita, uma vez que os sistemas com 20% de CP apresentam menores teores de CAC e FGD e maiores teores de CP, em relação aos sistemas com 10% de CP (Tabela 15). O estudo de calorimetria em pastas (item 4.2.2) sugeriu que o aumento do teor de CP (20% a 40%) resulta em um aumento das reações associadas à hidratação do CP e/ou do CAC.

Para os sistemas com 20% de CP, as argamassas com relação CAC/FGD de 4,00 (64/16/20) apresentaram valores de retração por secagem significativamente maiores aos 7 dias, em relação às argamassas com relações CAC/FGD de 2,33 e 3,00. Estas argamassas (64/16/20) também apresentaram valores de resistência à flexão significativamente menores, em relação às argamassas com 20% de CP e relações CAC/FGD de 2,33 e 3,00. Portanto, a hipótese de que os sistemas com menores teores de FGD (16%) podem ter promovido uma maior taxa de conversão da etringita apresenta coerência, uma vez que a conversão da etringita em monossulfato aumenta a porosidade, fato que favorece a redução das resistências mecânicas e o aumento da variação dimensional.

Aos 28 dias de cura, apenas as argamassas com 20% de CP e relação CAC/FGD de 4,00 apresentaram maiores valores de retração por secagem em relação às argamassas com 10% de CP e relações CAC/FGD de 2,33 e 3,00 (linha verde da Figura 111).

Com base nos resultados de tempos de pega e resistências mecânicas (flexão e compressão), concluiu-se que as argamassas com 20% de CP desempenham um processo de cura inicial (1 dia) mais eficiente, principalmente nas composições com relações CAC/FGD de 2,33 e 3,00. Nestes sistemas (20% CP), as argamassas com relações CAC/FGD de 2,33 e 3,00 apresentaram maiores resistências à flexão e melhor estabilidade dimensional aos 7 dias de cura, em relação às argamassas com relações CAC/FGD de 4,00. Além disso, aos 28 dias de cura, as argamassas 20% de CP e relações CAC/FGD de 2,33 e 3,00 não apresentaram variação significativa de valores de retração linear, em relação às argamassas com 10% de CP, independente do teor de FC.

Visto que as argamassas com 20% de CP e relações CAC/FGD de 2,33 e 3,00 não apresentaram variações relevantes dos valores de espalhamentos, tempos de pega, resistências mecânicas (flexão e compressão) e retração por secagem, a relação CAC/FGD de 2,33 foi escolhida porque permite incorporar um maior teor de resíduo (FGD) e reduzir o consumo de cimentos (Tabela 14). Além disso, de acordo com os cálculos estequiométricos cometidos por Manfroi (2014) para os sistemas binários CAC/C \bar{S} H_x, a relação teórica para formar um conteúdo máximo de etringita é de 1,86 (65/35), portanto, a relação CAC/FGD de 2,33 é a que mais se aproxima da “ideal”. Vale ressaltar que a relação CAC/FGD de 1,86 não foi avaliada nas argamassas de referência (item 4.4) porque mostrou reduzir os espalhamentos das pastas com 20% de CP (item 4.2.1).

Portanto, a produção das argamassas autonivelantes com adições dos resíduos de cinza pesada e lama vermelha foi realizada em sistemas CAC/FGD/CP (56/24/20) com 20% de CP, relação CAC/FGD de 2,33 e adições de 0,2 e 0,3.

4.5 ARGAMASSAS AUTONIVELANTES COM ADIÇÕES DE RESÍDUOS

A influência dos finos de Cinza Pesada (CZP) e Lama Vermelha (LV), sobre as propriedades das argamassas autonivelantes à base do sistema CAC/FGD/CP (56/24/20), foi avaliada realizando substituições volumétricas parciais (50%) e totais (100%) do filler calcário (FC) por CZP e por LV.

4.5.1 Espalhamentos e tempos de pega

Os valores obtidos nos ensaios de espalhamentos, por meio dos métodos do tronco de cone (E) e do mini troco de cone (e), e de tempos de início (IP) e fim (FP) de pega, são apresentados na Tabela 23. As imagens dos ensaios de espalhamento são apresentadas no Apêndice B.

Tabela 23: Espalhamentos e tempos de pega das argamassas autonivelantes com substituições parciais e totais de FC por CZP e por LV.

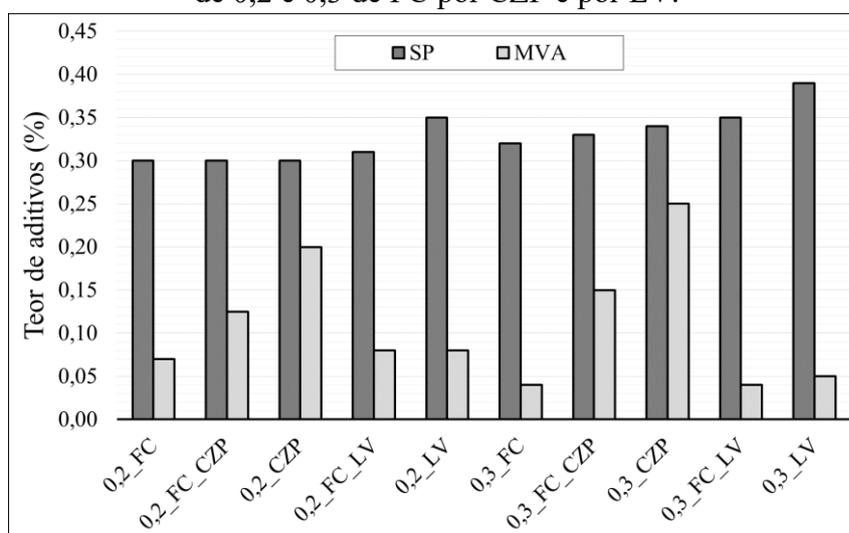
Sistemas	SP (%)	MVA (%)	RP (%)	E (cm)	e (cm)	IP (min)	FP (min)
0,2_FC	0,30	0,07	0,05	27,6	11,8	90	130
0,2_FC_CZP	0,30	0,125	0,05	28,1	12,0	105	140
0,2_CZP	0,30	0,20	0,05	26,9	11,4	110	170
0,2_FC_LV	0,31	0,08	0,05	27,5	11,7	100	140
0,2_LV	0,35	0,08	0,05	27,1	11,6	105	145
0,3_FC	0,32	0,04	0,05	27,8	11,8	90	130
0,3_FC_CZP	0,33	0,15	0,05	27,0	11,2	110	155
0,3_CZP	0,34	0,25	0,05	26,9	11,2	115	170
0,3_FC_LV	0,35	0,05	0,05	27,6	11,5	90	135
0,3_LV	0,39	0,05	0,05	26,8	11,1	95	135

Fonte: Autor.

A ASTM C1708 (2019) estabelece que os espalhamentos (e) das argamassas autonivelantes devem variar entre 12,5 e 15 cm. Entretanto, as argamassas com maiores teores de CZP apresentaram sinais de exsudação para espalhamentos superiores a 13 cm. A exsudação deste sistema (0,3_CZP) é provocada pela liberação gradativa da água inicialmente absorvida pelas partículas de CZP, devido à sua elevada porosidade. Por este motivo, os valores dos espalhamentos (e) foram definidos entre 11 e 12 cm, visando garantir um espalhamento que proporcione o autonivelamento da argamassa, sem sinais de exsudação e/ou segregação. Por outro lado, os valores dos espalhamentos obtidos pelo método do tronco de cone (E), apresentaram conformidade com a revisão bibliográfica para argamassas autonivelantes (Tabela 6). Portanto, a espalhamento e a coesão das argamassas produzidas foram consideradas adequadas à sistemas autonivelantes.

As demandas pelos aditivos SP e MVA são apresentas na Figura 112.

Figura 112: Teores de aditivos SP e MVA das argamassas com substituições (parciais e totais) de 0,2 e 0,3 de FC por CZP e por LV.



Fonte: Autor.

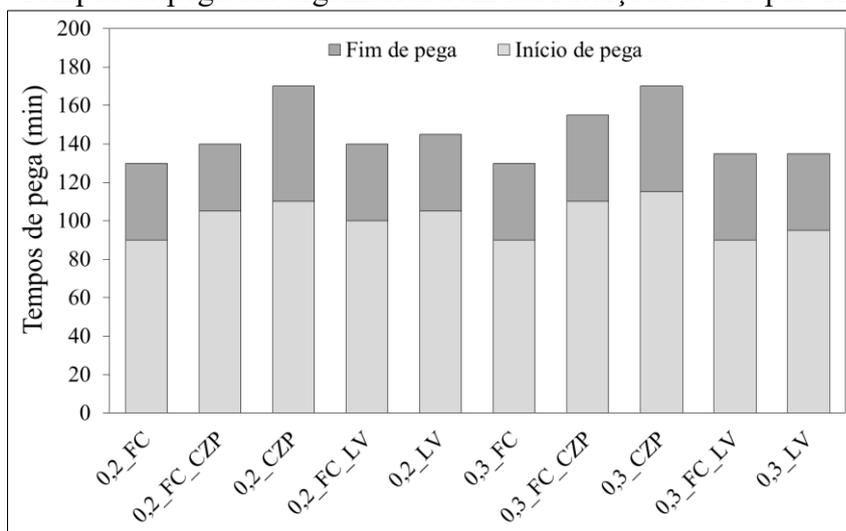
A substituições de FC por CZP não afetaram os espalhamentos das argamassas, devido ao tamanho das partículas de CZP empregadas neste estudo, uma vez que a redução do tamanho

das partículas da CZP reduz a absorção inicial de água (KIM, 2015), portanto, beneficia o espalhamento (HIM e LEE, 2011). Mesmo assim as partículas de CZP apresentam porosidade significativamente maior em relação às partículas de FC e LV (Tabela 18), sendo que esta propriedade mostrou aumentar a tendência à exsudação. Os sinais de exsudação foram observados após 20 min dos ensaios de espalhamento em argamassas com maiores teores de CZP (0,3_CZP) e espalhamentos superiores a 13 cm (e) e 30 cm (E). Por esta razão, a substituição de FC por CZP aumentou a demanda por aditivo MVA.

A substituições de FC por LV reduziram o espalhamento das argamassas, devido à maior área superficial das partículas de LV. Entretanto, a elevada área superficial das partículas de lama vermelha proporcionaram boa coesão das argamassas autonivelantes, visto que mesmo sob maiores teores de SP, as misturas com lama vermelha não demandaram maiores teores de MVA, em relação às referências (0,2_FC e 0,3_FC). Liu e Poon (2016) verificaram que a substituição de cinza volante por lama vermelha também melhorou a coesão de argamassas autoadensáveis.

Os tempos de pega das argamassas com substituições (parciais e totais) de FC por CZP e por LV são apresentados na Figura 113.

Figura 113: Tempos de pega das argamassas com substituições de FC por CZP e por LV.



Fonte: Autor.

As argamassas com substituições totais de FC por CZP e por LV apresentaram tempos de início e fim de pega superiores aos de referência (0,2_FC e 0,3_FC), principalmente para a CZP. Ainda assim, todas as argamassas apresentaram tempos de pega em conformidade com a ASTM C1708 (2019) e foram considerados adequados às condições de trabalhabilidade (90 a 150 min) e endurecimento (até 240 min) definidas neste estudo.

Os atrasos dos tempos de pega verificados nas argamassas com substituições totais do FC pelos resíduos (CZP e LV) foi atribuído ao processo de cura interna, no qual a evolução das reações de hidratação ocorre mais lentamente, na medida que a água inicialmente absorvida pelos finos de CZP e LV é disponibilizada na mistura. As argamassas com substituição total de FC por CZP apresentaram maiores tempos de pega, em comparação às argamassas com substituição total de FC por LV. Este resultado sugeriu que a disponibilidade gradativa de água ocorreu com maior magnitude nas argamassas com maiores teores de CZP (0,3_CZP), em concordância com a maior predisposição à exsudação observada nestes sistemas. Além disso, o maior teor de aditivo MVA, requerido na argamassa com substituição total de FC por CZP,

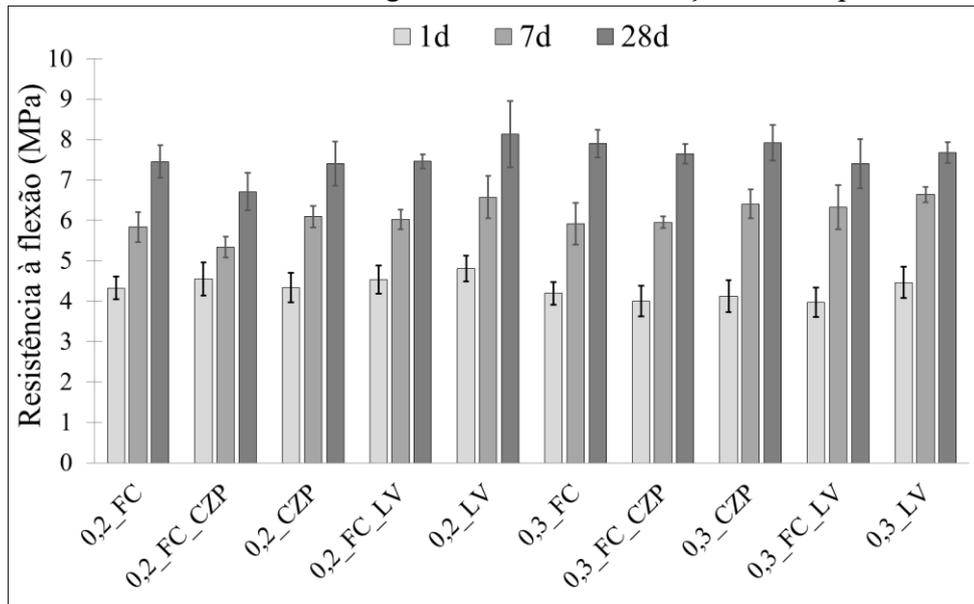
pode retardar o tempo de pega, uma vez que promove uma maior retenção inicial de água, sendo esta particularidade favorável ao efeito de cura interna e ao grau de hidratação (FIGUEIREDO et al. 2019).

No estudo de Oruji et al. (2017), a substituição de cimento Portland por cinza pesada também resultou em um atraso nos tempos de pega de argamassas. Por outro lado, as partículas de FC podem atuar como pontos de nucleação, onde os produtos de hidratação podem se precipitar, aumentando a velocidade das reações de hidratação (WANG et al. 2018). Portanto, a substituição total de FC por CZP beneficia os casos em que o material demanda um maior espaço de tempo trabalhável.

4.5.2 Resistências mecânicas

Os resultados de resistências à flexão das argamassas com substituições (parciais e totais) de FC por CZP e por LV aos 1, 7 e 28 dias de cura são apresentados na Figura 114.

Figura 114: Resistência à flexão das argamassas com substituições de FC por CZP e LV.

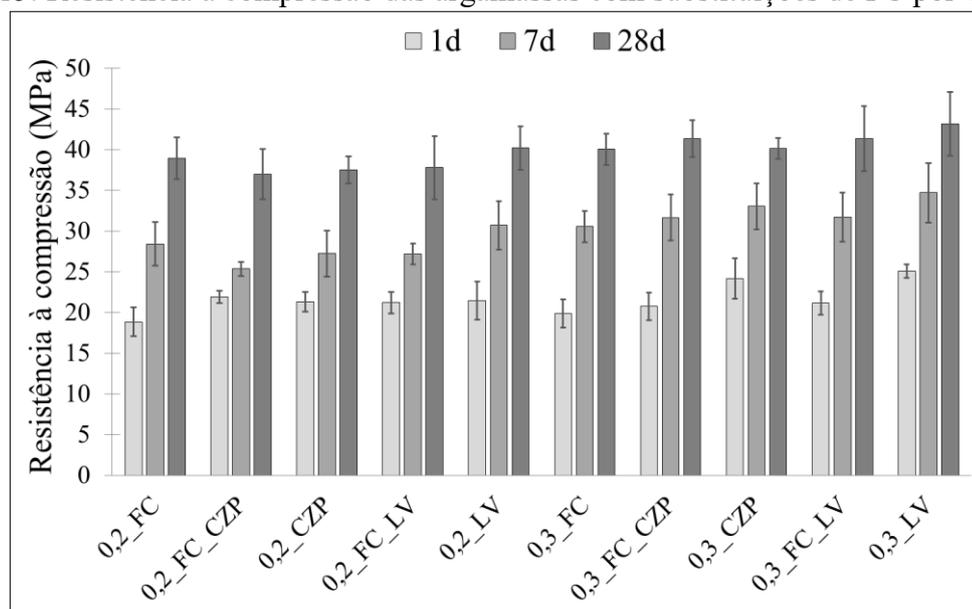


Fonte: Autor.

As substituições (parciais e totais) de 0,2 e 0,3 de FC por CZP não apresentaram influência relevante sobre os valores de resistência à flexão, em todas as idades testadas. Da mesma forma, as substituições (parciais e totais) de 0,2 de FC por LV não mostraram grande influência sobre os valores de resistência à flexão, em todas as idades de cura avaliadas. No entanto, a substituição total de 0,3 de FC por LV apontou um aumento da resistência à flexão aos 7 dias de cura. Aos 7 dias, o sistema com maiores teores de LV (0,3_LV) apresentou um maior valor de resistência à flexão em relação às argamassas com 0,2 de adição, exceto quando comparado ao sistema com substituição total de FC por LV (0,2_LV). Aos 28 dias de cura, as substituições (parciais e totais) de FC por CZP e por LV não apresentaram grandes variações de valores de resistência à flexão.

Os resultados de resistências à compressão das argamassas com substituições (parciais e totais) de FC por CZP e por LV aos 1, 7 e 28 dias de cura são apresentados na Figura 115.

Figura 115: Resistência à compressão das argamassas com substituições de FC por CZP e LV.



Fonte: Autor.

Em todas as idades testadas, as argamassas apresentaram elevadas resistências à tração na flexão e à compressão, em conformidade com a ASTM C1708 (2019). Na idade inicial de cura (1 dia), os resultados de resistências à compressão obtidos neste estudo foram superiores aos reportados em argamassas autonivelantes à base de CP com consumo de cimento superior a 600 Kg/m³ (SCOLARO e ROCHA 2021) e próximos aos valores relatados aos 7 dias de cura de argamassas autonivelantes à base de cimento Portland com consumo de cimento de 323 Kg/m³ (ANJOS et al. 2020).

Na idade inicial de cura (1 dia), as substituições totais de FC por CZP e por LV promoveram um aumento dos valores médios de resistência à compressão, principalmente nas argamassas com maiores teores de substituição (0,3_CZP e 0,3_LV). Com base nos menores tempos de fim de pega verificados nas argamassas com adição de FC, esperava-se obter maiores resistências à compressão iniciais nestes sistemas. Estes resultados mostram que as partículas de CZP e de LV promoveram um melhor processo de cura inicial. Esta evidência pode estar relacionada ao fenômeno de cura interna, uma vez que rápida absorção de água promovida pelos finos dos resíduos reduz a relação a/f inicial, enquanto a sua liberação gradativa permite manter a umidade interna do material sob um nível mais elevado. No caso da CZP, a rápida absorção é promovida pela sua elevada porosidade (Tabela 18). No caso da LV, a rápida absorção é causada pela elevada área superficial das suas partículas (Tabela 19), e também pela sua maior porosidade em relação ao FC (Tabela 18).

Apesar dos maiores valores médios de resistência à compressão obtidos nas argamassas com substituição totais de 0,3 de FC por CZP e LV aos 7 dias de cura, nenhuma diferença expressiva foi constatada. Aos 28 dias de cura, as substituições parciais e totais de FC por CZP e por LV não mostraram influência significativa sobre os valores de resistências à compressão, assim como observado nos ensaios de resistência à flexão.

Levando em conta que os processos de beneficiamento realizados sobre os resíduos (CZP e LV) podem potencializar a atividade pozolânica das partículas de CZP (KIM, 2015) e de LV (MANFROI et al. 2014), o motivo pelo qual as substituições de FC por CZP e LV não influenciaram significativamente os valores de resistência à compressão aos 28 dias de cura, foi atribuído a indisponibilidade de hidróxido de cálcio (CH) aos 28 dias de cura (item 4.5.7), que

é fundamental para que ocorram as reações pozolânicas. A indisponibilidade da fase CH aos 28 dias de cura está relacionada com as reações de hidratação do sistema CAC/C \bar{S} H_x/CP (Equação 24) e com o baixo teor de CP (20%) do sistema adotado (56/24/20), fato que resulta na formação de baixos teores de CH, quando comparado a um sistema à base de CP.

Portanto, para sistemas CAC/FGD/CP, as substituições de FC por CZP e por LV mostraram maior influência sobre as resistências mecânicas (flexão e compressão) nas idades iniciais de cura (1 e 7 dias), principalmente para os sistemas com maiores teores de adição.

4.5.3 Módulo de elasticidade

Os valores das velocidades de propagação das ondas de ultrassom (V_u) e dos módulos de elasticidade dinâmicos (E_d) aos 28 dias de cura das argamassas com substituições (parciais e totais) de 0,2 e 0,3 de FC por CZP e por LV, são apresentados na Tabela 24.

Tabela 24: Velocidades de propagação de ondas de ultrassom e módulos de elasticidade dinâmicos das argamassas com substituições de FC por CZP e por LV.

Sistemas	V_u (Km/s)	E_d (GPa)
0,2_FC	3,96	29,10
0,2_FC_CZP	4,06	30,90
0,2_CZP	4,02	30,31
0,2_FC_LV	4,00	30,59
0,2_LV	4,07	30,59
0,3_FC	4,16	31,43
0,3_FC_CZP	4,12	30,39
0,3_CZP	4,19	32,09
0,3_FC_LV	3,98	29,60
0,3_LV	3,97	30,26

Fonte: Autor.

As velocidades de propagação das ondas de ultrassom foram próximas a 4 Km/s. Em comparação às argamassas à base de CP, os resultados obtidos no presente estudo foram similares aos relatados (3,8 a 4,1 Km/s) por Scolaro (2020), e superiores aos reportados (2,6 a 3,3 Km/s) por Cambaz et al. (2016).

As velocidades de propagação das ondas de ultrassom são maiores em amostras mais densas e homogênea (CAMBAZ et al. 2016), portanto, as substituições de FC por CZP e por LV não mostraram alterar a densidade e a heterogeneidade das amostras aos 28 dias de cura. Cabe destacar que a avaliação aprofundada da heterogeneidade de um material poroso é uma tarefa complexa, que envolve uma série de parâmetros, tais como, porosidade aberta, distribuição de tamanho de poros, interconexão entre poros, tortuosidade, entre outros. Estes aspectos são discutidos nos itens 4.5.4, 4.5.5 e 4.5.8.

De uma forma geral, as argamassas apresentaram valores de módulo de elasticidade próximos a 30 GPa, com variação máxima de 3,3 GPa. Estes resultados apontam que quando pequenos níveis de tensões são aplicadas, as argamassas produzidas apresentam capacidade semelhante de resistir a deformação, em coerência com os resultados de resistências mecânicas aos 28 dias. Portanto, as substituições (parciais e totais) de FC por CZP e por LV não apresentaram influência significativa sobre as propriedades mecânicas aos 28 dias de cura (módulo de elasticidade, resistência à compressão e resistência à flexão).

4.5.4 Absorção de água por imersão

Os valores das massas específicas (M_{esp}), absorção de água por imersão e índices de vazios, aos 28 dias de cura das argamassas com substituições (parciais e totais) de 0,2 e 0,3 de FC por CZP e por LV, são apresentados na Tabela 25.

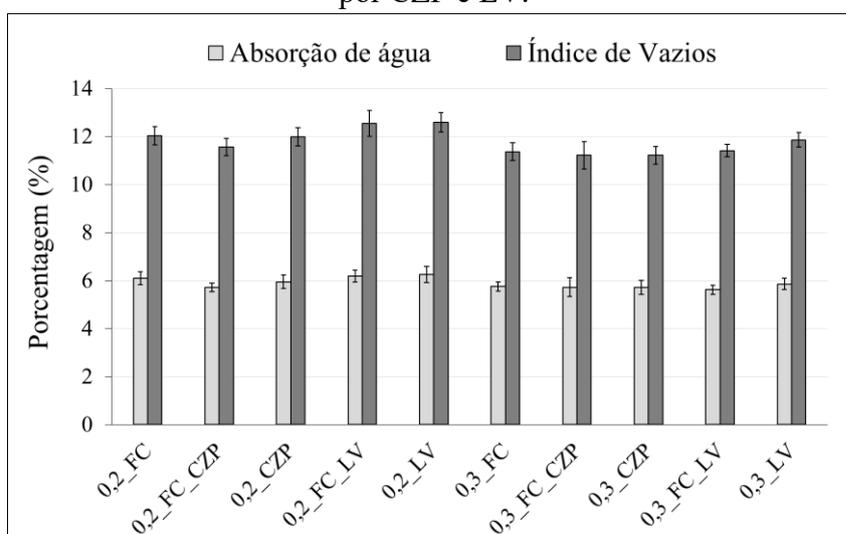
Tabela 25: Massas específicas, absorção de água por imersão e índices de vazios das argamassas com substituições de FC por CZP e por LV.

Sistemas	M_{esp} (g/cm ³)			Absorção de água		Índice de Vazios	
	Seca	Saturada	Real	(%)	S_d	(%)	S_d
0,2_FC	1,97	2,09	2,24	6,1	0,27	12,0	0,27
0,2_FC_CZP	2,02	2,14	2,28	5,7	0,18	11,6	0,18
0,2_CZP	2,01	2,13	2,29	5,9	0,28	12,0	0,28
0,2_FC_LV	2,03	2,16	2,32	6,2	0,24	12,5	0,24
0,2_LV	2,01	2,14	2,30	6,3	0,34	12,6	0,34
0,3_FC	1,98	2,09	2,23	5,8	0,19	11,4	0,19
0,3_FC_CZP	1,96	2,07	2,21	5,7	0,39	11,2	0,39
0,3_CZP	1,96	2,07	2,21	5,7	0,29	11,2	0,29
0,3_FC_LV	2,03	2,15	2,29	5,6	0,19	11,4	0,19
0,3_LV	2,02	2,14	2,30	5,9	0,23	11,9	0,23

Fonte: Autor.

Os resultados de índices de vazios obtidos neste estudo (11 a 12,5%) foram inferiores aos relatados por Sclaro e Rocha (2021) em argamassas autonivelantes à base de CP (20 a 22%). A comparação dos resultados de absorção de água e índice de vazios é apresentada na Figura 116.

Figura 116: Absorção de água e índices de vazios das argamassas com substituições de FC por CZP e LV.



Fonte: Autor.

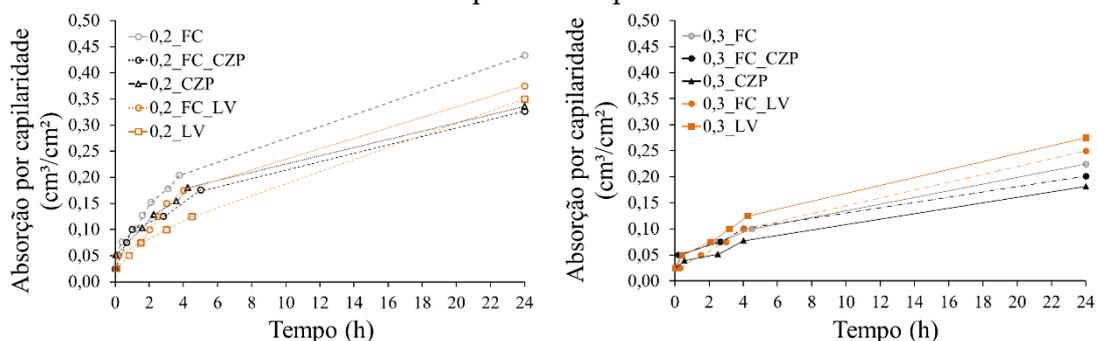
As substituições de FC por CZP e por LV não mostraram influenciar os valores das massas específica, índice de vazios e absorção por imersão das argamassas autonivelantes, sendo estes resultados coerentes com as semelhanças de valores das propriedades mecânicas aos 28 dias de cura (módulo de elasticidade, resistências à flexão e à compressão).

4.5.5 Absorção por capilaridade

A permeabilidade de um material poroso não depende apenas da sua porosidade, mas também da distribuição de tamanho de raio de poros, conectividade dos poros e tortuosidade (GEORGIN et al. 2010). Visto que todas as argamassas produzidas apresentaram absorção de água por imersão e índice de vazios com valores próximos, a capacidade de ascensão capilar foi associada, principalmente, a distribuição de tamanho de poros, a conectividade dos poros e a tortuosidade.

Os resultados de absorção de água das argamassas com substituições (parciais e totais) de 0,2 e 0,3 de FC por CZP e por LV aos 28 dias de cura são apresentados nas Figuras 117.

Figura 117: Absorção de água por capilaridade das argamassas com substituições de 0,2 e 0,3 de FC por CZP e por LV.



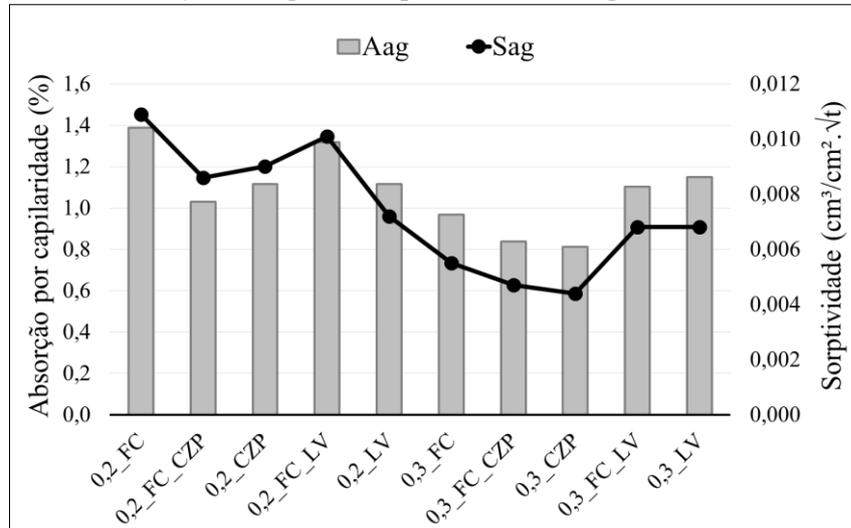
Fonte: Autor.

O aumento do teor de adição mostrou reduzir a absorção de água por capilaridade, principalmente no caso do filler calcário, sugerindo que as argamassas com maiores teores de adição apresentam menor conectividade dos poros, maior tortuosidade, ou ainda, maior heterogeneidade de raio de poros. Levando em conta que as argamassas com 0,3 de adição são constituídas por menores teores de aglomerantes (CAC, FGD, CP), a razão para estas argamassas apresentarem menores valores de absorção de água por capilaridade foi atribuída à menor relação a/f e ao efeito de empacotamento das adições. Em sistemas binários CAC/C \bar{S} H $_{0,5}$, Manfroi et al. (2015) mostrou que a lama vermelha pode atuar como filler, quando empregada como substituta de até 15% da massa dos aglomerantes (CAC e FGD).

As substituições de 0,2 de FC por CZP e por LV resultaram em reduções dos valores de absorção capilar por 24 horas. Para 0,3 de adição, a variação dos valores de absorção de água por capilaridade das argamassas foi menor, em relação a variação apresentada nas argamassas com 0,2 de adição. Ainda assim, as substituições de 0,3 de FC por CZP mostraram reduzir o volume de água absorvida por 24 horas, mas as substituições de 0,3 de FC por LV, mostraram aumentar o volume de água absorvida por 24 horas.

Os valores das taxas de absorção capilar (Equação 119) e os coeficientes de sorptividade são apresentados na Figura 118. O coeficiente de sorptividade representa a velocidade de absorção inicial de água (até 6 horas) em função da raiz do tempo.

Figura 118: Absorção de água e sorptividade das argamassas autonivelantes.



Fonte: Autor.

Os coeficientes de sorptividade obtidos neste estudo ($0,0044$ a $0,011 \text{ cm}^3/\text{cm}^2.\sqrt{t}$), foram próximos aos reportados em argamassas autonivelantes à base de CP, elaboradas com traço de 1:2 (cimento: areia) e relação a/c de 0,5 (CARVALHO, 2015). No estudo de Carvalho (2015), as substituições volumétricas do cimento Portland (CPV) por cinza pesada e por resíduos da construção civil (RCD) resultaram em coeficientes de sorptividade com valores dentro de um intervalo de $0,006$ a $0,01 \text{ cm}^3/\text{cm}^2.\sqrt{t}$.

Para 0,2 de adição, as substituições de FC por CZP e por LV mostraram reduzir os coeficientes de sorptividade em relação à referência, assim como observado na absorção de água por capilaridade durante 24 horas. Contudo, as argamassas com substituições totais de FC por CZP e por LV (0,2_CZP e 0,2_LV) apresentaram valores de absorção de água próximos após 24 horas de ensaio, mas as argamassas com adições de LV apresentaram menores valores de absorção de água durante as primeiras horas de ensaio, que refletiram em menores valores de sorptividades. Estes resultados sugerem que as argamassas com adição de 0,2 de LV apresentam maior tortuosidade, menor conectividade dos poros, ou ainda, maior heterogeneidade de raio de poros, em relação às argamassas com 0,2 de adição de FC e de CZP.

As substituições de 0,3 de FC por CZP reduziram os valores de sorptividade inicial das argamassas, porém as substituições de 0,3 de FC por LV aumentaram os valores de sorptividade. Estes resultados apresentaram a mesma tendência dos índices de absorção de água por capilaridade até 24 horas. Os resultados dos ângulos de molhamento (θ) e dos coeficientes de Sorptividade, com água (S_{ag}) e álcool (S_{al}), são apresentados na Tabela 26.

Tabela 26: Ângulo de molhamento e sorptividades das argamassas autonivelantes.

Sistemas	S_{ag} ($\text{cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \sqrt{t}$)	S_{al} ($\text{cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \sqrt{t}$)	θ ($^\circ$)
0,2_FC	0,0109	0,0168	83,66
0,2_FC_CZP	0,0086	0,0164	85,88
0,2_CZP	0,0090	0,0153	84,80
0,2_FC_LV	0,0101	0,0154	83,52
0,2_LV	0,0072	0,0153	86,69
0,3_FC	0,0055	0,0136	87,57
0,3_FC_CZP	0,0047	0,0137	88,26
0,3_CZP	0,0044	0,0097	86,93
0,3_FC_LV	0,0068	0,0092	81,75
0,3_LV	0,0068	0,0109	84,14

Fonte: Autor.

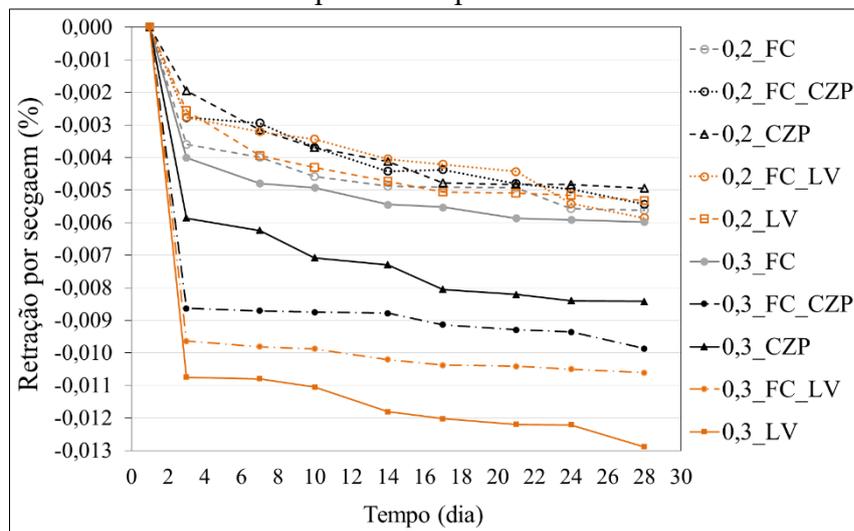
Todas as argamassas apresentaram valores de ângulo de molhamento superiores a 80° , indicando que as superfícies sólidas apresentam baixa molhabilidade, devido aos pequenos valores de sorptividade, que refletiram em uma pequena capacidade de ascensão capilar. O coeficiente de sorptividade pode ser relacionado com a durabilidade dos materiais, tendo em vista que agentes externos, tais como sais, ácidos e microrganismos, podem ser conduzidos com a água para o interior do material e causar degradação.

4.5.6 Variação dimensional por secagem

4.5.6.1 Retração linear

Os resultados de retração linear por secagem das argamassas com substituições (parciais e totais) de 0,2 e 0,3 de FC por CZP e por LV são apresentados na Figura 119.

Figura 119: Retração linear por secagem das argamassas com 0,2 e 0,3 de substituições de FC por CZP e por LV.



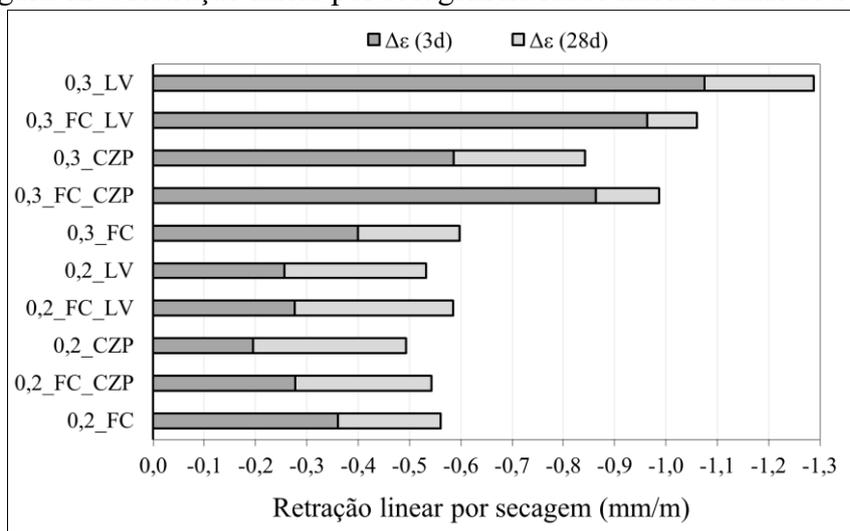
Fonte: Autor.

Em todas as idades de cura, as argamassas produzidas apresentaram valores de retração por secagem inferiores aos definidos na ASTM C1708 (2019), confirmando que o sistema de aglomerantes adotado apresentou bom desempenho em compensar a retração por secagem. Aos 28 dias de cura, os maiores valores de retração por secagem apresentados na Figura 119 (0,3_LV) foram próximos aos menores valores obtidos em argamassas autonivelantes à base dos sistemas CAC/C \bar{S} H $_x$ /CP com altos teores de CP (ZHANG et al. 2018) e dez vezes menores em comparação às argamassas autonivelantes à base de CP (SCOLARO e ROCHA, 2021).

De uma forma geral, as substituições parciais e totais de 0,2 de FC por CZP e por LV não mostraram diferença expressiva dos valores de retração por secagem aos 28 dias de cura. No entanto, as substituições de 0,2 de FC por CZP e por LV mostraram reduzir os valores de retração por secagem na idade inicial de cura (3 dias), principalmente as substituições totais. Por outro lado, as substituições de 0,3 de FC por CZP e por LV resultaram em maiores valores de retração por secagem, principalmente, em virtude da variação dimensional gerada na idade inicial de cura (3 dias).

Os valores de retração linear por secagem nas idades iniciais (3 dias) e avançadas (28 dias) são apresentados na Figura 120.

Figura 120: Retração linear por secagem na idade inicial e final de cura.

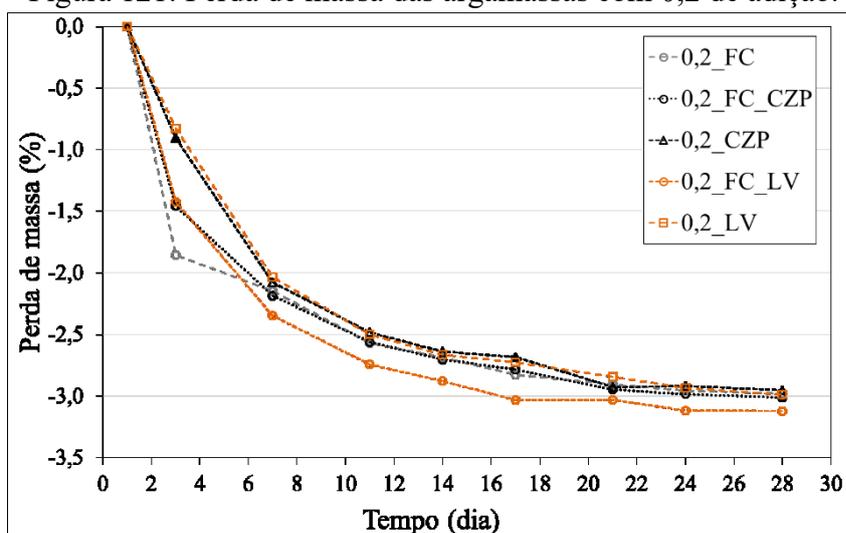


Fonte: Autor.

O aumento do teor de adição promoveu um aumento dos valores de retração por secagem nas idades iniciais e finais de cura, principalmente nas argamassas com os resíduos. Este resultado pode estar relacionado com a redução do teor de aglomerantes das argamassas com 0,3 de adição, visto que o sistema CAC/C \bar{S} /CP apresenta capacidade de compensar a retração por secagem. No entanto, a magnitude dos valores de retração por secagem das argamassas com substituições parciais e totais de 0,3 de FC por CZP e por LV, em relação à referência (0,3_FC), aponta que parâmetros adicionais estão envolvidos. No caso das argamassas com substituições de 0,3 de FC por CZP e por LV, o fator preponderante sobre os valores da retração por secagem aos 28 dias de cura, foi a variação dimensional na idade inicial de cura (3 dias).

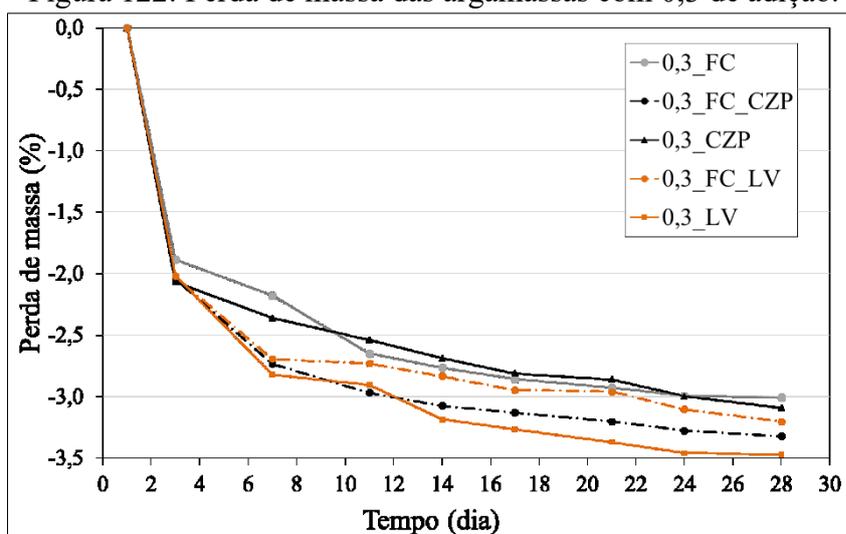
Os resultados de perda de massa das argamassas com substituições de 0,2 e 0,3 de FC por CZP e por LV são respectivamente apresentados nas Figuras 121 e 122.

Figura 121: Perda de massa das argamassas com 0,2 de adição.



Fonte: Autor.

Figura 122: Perda de massa das argamassas com 0,3 de adição.



Fonte: Autor.

As argamassas com substituições de 0,2 de FC por CZP e por LV apresentaram menor perda de massa na idade inicial de cura (3 dias), indicando que os finos dos resíduos testados podem ter reduzido a perda de água para o ambiente (cura interna), contribuindo assim com a redução da retração por secagem inicial (3 dias). No entanto, as argamassas com substituições de 0,3 de FC por CZP e por LV não apresentaram redução dos valores de perda de água na idade inicial de cura (3 dias). Este resultado pode estar associado à maior liberação gradativa de água em sistemas com maiores teores de resíduos (0,3_CZP e 0,3_LV). Segundo Egan et al. (2017), quando as inclusões são mais permeáveis do que a pasta de cimento pode ocorrer um aumento da perda de umidade, com base na hipótese de que a água inicialmente absorvida dentro dos poros das adições é liberada durante a secagem.

De acordo com a equação de Laplace (Equação 52), a magnitude da pressão capilar está diretamente associada ao raio do poro, portanto a distribuição de tamanho de poros do material influencia na retração por secagem. Dito isso, os maiores valores de retração por secagem verificados nas argamassas com maiores teores de LV (0,3_LV) podem estar associados ao maior volume de mesoporos, apontados nos ensaios de isotermas de dessorção

(item 4.5.8). No entanto, as argamassas com maiores teores de cinza pesada (0,3_CZP) não apresentaram volume de mesoporos significativamente maiores em relação à referência (item 4.5.8), mas a retração por secagem foi alterada. Esta é uma indicação de que, em idades iniciais, a porosidade ou a distribuição de raios de poros das argamassas com maiores teores de resíduos pode ter sido diferente dos outros sistemas avaliados, sendo esta evidência coerente com os maiores valores de resistências à compressão inicial (1 dia) destes sistemas (0,3_CZP e 0,3_LV).

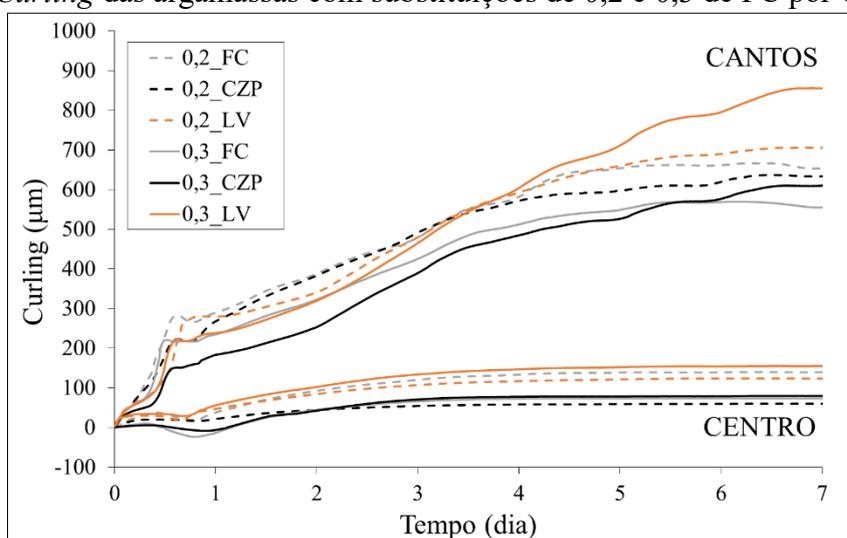
Vale ressaltar que os produtos de hidratação e as suas morfologias e porcentagens, assim como as suas reações de conversões de fases, também podem ter influenciado a retração por secagem inicial (3 dias), já que as composições químicas e os teores (0,2 e 0,3) das adições avaliadas (FC, CZP e LV) influenciam os produtos de hidratação aos 28 dias (item 4.5.7).

4.5.6.2 Empenamento dos cantos (*Curling*)

Os ensaios de *curling* e de isotermas de dessorção foram realizados sobre argamassas com substituições totais de 0,2 e 0,3 de FC por CZP e por LV, visto que estas argamassas apresentaram resultados de espalhamentos, tempos de pega, resistências mecânicas (flexão e compressão) e retração linear por secagem adequados para argamassas autonivelantes, e que a realização dos ensaios de *curling* e isotermas de dessorção demandam um grande espaço de tempo.

Os resultados dos deslocamentos médios nos cantos e no centro das argamassas com substituições totais de 0,2 e 0,3 de FC por CZP e por LV são apresentados na Figura 123.

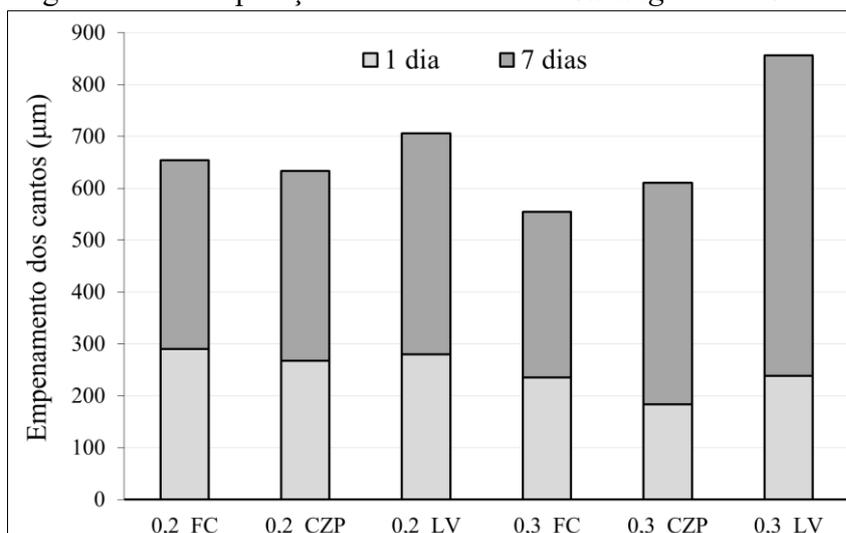
Figura 123: *Curling* das argamassas com substituições de 0,2 e 0,3 de FC por CZP e por LV.



Fonte: Autor.

O maior valor médio de *curling* apresentado na Figura 123 ($\cong 850 \mu\text{m}$) foi inferior ao menor valor médio de *curling* ($\cong 1000 \mu\text{m}$) relatado em argamassas autonivelantes à base dos sistemas CAC/C $\bar{\text{S}}$ /CP com predominância de C $\bar{\text{S}}$, e significativamente inferior ao menor valor médio de *curling* ($\cong 3000 \mu\text{m}$) obtido em argamassas autonivelantes à base dos sistemas CAC/C $\bar{\text{S}}$ /CP com predominância de CP (SCHAEFER, 2013).

A comparação dos resultados de *curling* aos 1 e 7 dias é apresentado na Figura 124.

Figura 124: Comparação dos resultados de *curling* em 1 e 7 dias.

Fonte: Autor.

As substituições de 0,2 de FC por CZP e por LV não mostraram grandes variações dos valores de empenamento dos cantos em 1 e 7 dias de cura, indicando que o gradiente de umidade ao longo da espessura da argamassa não foi significativamente alterado durante o processo de secagem, assim como, a capacidade dos sistemas em resistir a deformação.

No entanto, a substituição de 0,3 de FC por CZP promoveu uma redução dos valores de empenamento dos cantos na idade inicial de cura (1 dia), sugerindo que as camadas da argamassa mais próximas à superfície permaneceram sob um maior teor de umidade durante o primeiro dia do ensaio. Este resultado foi atribuído ao efeito de cura interna, visto nos ensaios de espalhamento que os sistemas com maiores teores de CZP (0,3_CZP) proporcionam uma maior taxa de liberação gradativa de água. Jaafri et al. (2019) também observaram que a substituição (25% e 50%) de CP por cal hidráulica natural (NHL) reduz os deslocamentos dos cantos, por conta da capacidade de retenção de água da cal hidráulica, que permite manter o teor de umidade interna do sistema sob um nível mais elevado (cura interna).

Por outro lado, a argamassa com substituição de 0,3 de FC por CZP (0,3_CZP) apresentou maior valor de *curling* entre 1 e 7 dias de cura, sugerindo que as camadas mais próximas à base da argamassa de referência (0,3_FC) secaram mais rapidamente, e assim atingiram uma menor variação de umidade, em relação às camadas mais próximas à superfície. Este resultado indica que as camadas de base da argamassa com maiores teores de CZP (0,3_CZP) secaram mais lentamente, por conta do efeito de cura interna.

A substituição de 0,3 de FC por LV não afetou os valores de *curling* em 1 dia de cura, indicando que a liberação gradativa de água promovida pelos sistemas com maiores teores de LV (0,3_LV) foi menos intensa, em comparação com os sistemas com maiores teores de CZP (0,3_CZP). Esta evidência também foi constatada nos ensaios de espalhamentos e tempos de pega.

Aos 7 dias de cura, a substituição de 0,3 de FC por LV apresentou um aumento expressivo dos valores médios de deslocamentos dos cantos, indicando que os sistemas com maiores teores de LV (0,3_LV) promovem um maior gradiente de umidade entre as camadas da argamassa, ao decorrer do processo de secagem. Para 50% de umidade relativa, a remoção das moléculas de água ocorre nos poros de gel ($4 \text{ nm} < D_p < 8 \text{ nm}$), através do mecanismo de bloqueio dos poros (JENNINGS et al. 2015). Portanto, os maiores valores de empenamento dos cantos obtidos nas argamassas com maiores teores de LV (0,3_LV) foi relacionado ao maior

volume de mesoporos (item 4.5.8), uma vez que o processo de secagem destes poros ocorre mais lentamente e exerce forte influência sobre a deformação do material (Equação de Laplace).

Assim como na retração linear, os produtos de hidratação, as suas morfologias e as reações de conversão de fase, também podem estar envolvidos nos deslocamentos dos cantos, pois influenciam na distribuição de raio de poros e na capacidade de resistir a deformação.

4.5.7 Análises mineralógicas

As análises mineralógicas foram realizadas sobre as pastas dos sistemas CAC/FGD/CP/FC, CAC/FGD/CP/CZP e CAC/FGD/CP/LV com 0,2 e 0,3 de adição, aos 28 dias de cura.

4.5.7.1 Análises de Difração de Raios-X

Os difratogramas das pastas com 0,2 e 0,3 de adições de FC, CZP e LV são respectivamente apresentados nas Figuras 125 e 126. Sendo que, E: Etringita ($C_6A\bar{S}_3H_{32}$), M: Monossulfato ($C_4A\bar{S}H_{18}$), H: Hemicarboaluminato ($C_4A\bar{C}_{0,5}H_{11}$), S: Estratlingita (C_2ASH_8), 1: Monoaluminato de cálcio (CA), 3: Gelenita (C_2AS), 9: Quartzo (SiO_2), 10: Hematita (Fe_2O_3) e 14: Calcita ($CaCO_3$).

Figura 125: Difratogramas das pastas com substituições de 0,2 de FC por CZP e por LV.

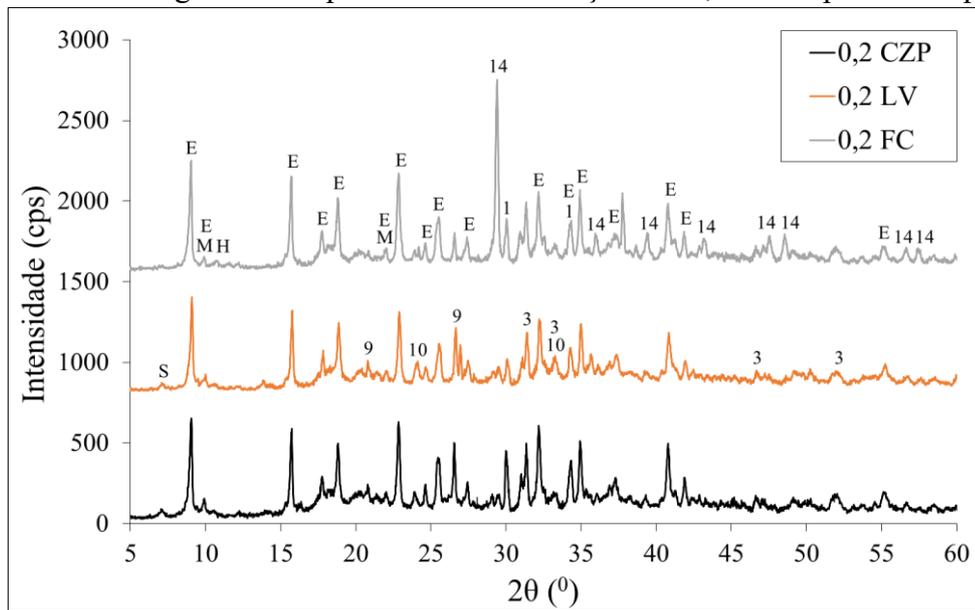
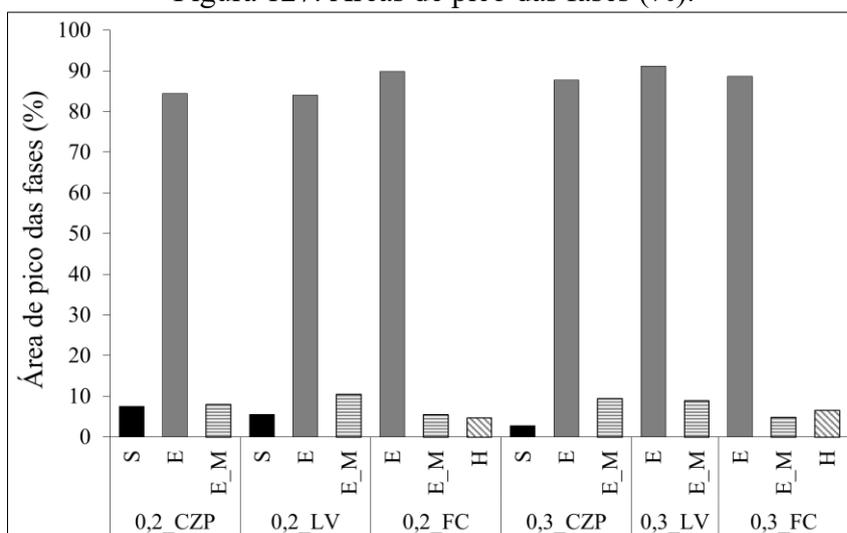


Figura 127: Áreas de pico das fases (%).



Fonte: Autor.

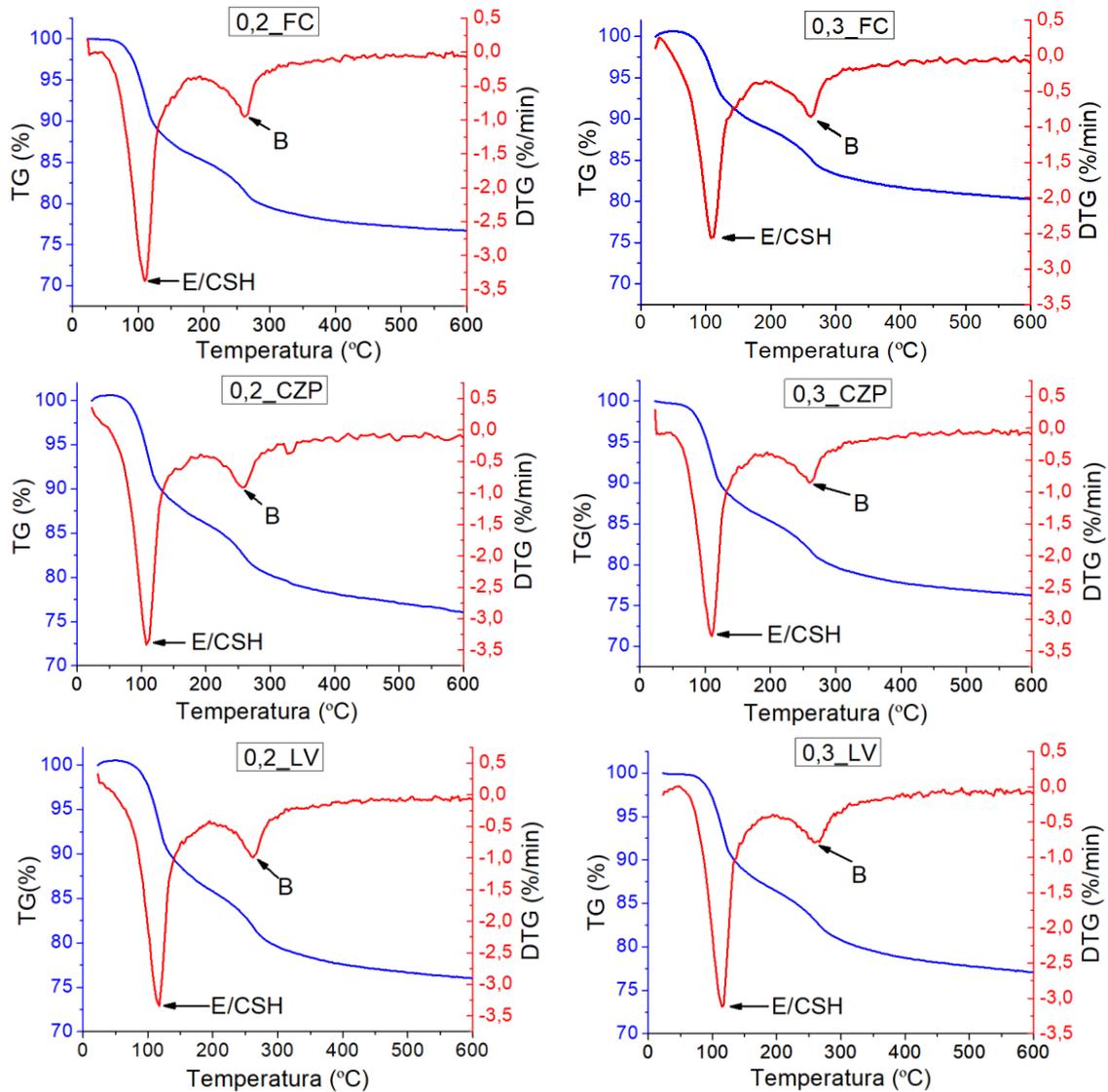
Aos 28 dias de cura, a área associada ao principal pico de etringita (E) não grandes diferenças de valores, variando de 84% a 91%. Para 0,2 de adição, as substituições de FC por CZP e por LV resultaram na redução da área associada ao principal pico de etringita, indicando que um menor teor desta fase foi formada. Diante deste resultado, os maiores valores das áreas de pico associados à sobreposição das fases etringita e monossulfato (E_M) das pastas com 0,2 de CZP e de LV, sugerem que as pastas com os resíduos (CZP e LV) formaram maiores teores de monossulfato, em relação à referência (0,2_FC). As substituições de 0,3 de FC por CZP e por LV não mostraram influência sobre o teor de etringita, mas um aumento do teor da área de pico associado ao monossulfato foi observado.

Com base nas Equações 26 e 31, os menores teores associados à fase monossulfato e a presença da fase hemicarboalumino (C), evidenciam que os sistemas CAC/C \bar{S} /CP com adição de FC apresentaram melhor capacidade de estabilização da etringita, quando comparado aos sistemas com os resíduos (CZP e LV). Este resultado foi relacionado aos menores valores de retração linear por secagem entre 3 e 28 dias, obtidos nas argamassas de referência (0,2_FC e 03_FC).

4.5.7.2 Análises Termogravimétrica

Os termogramas das pastas com 0,2 e 0,3 de adições de FC, CZP e LV são apresentados na Figura 128. Sendo que: B: Gibsita (AH₃) e E/CSH: sobreposição das Etringita (C₆A \bar{S} ₃H₃₂) e Silicato de Cálcio Hidratado (C-S-H).

Figura 128: Termogramas das pastas com substituições de 0,2 e 0,3 de FC por CZP e por LV.



Fonte: Autor.

O pico de perda de massa associada à fase etringita se manifesta dentro do intervalo de 100 a 125°C, enquanto o pico referente a fase monossulfato pode ser detectado dentro do intervalo de 180 a 200°C. O pico de perda de massa referente a fase etringita se sobrepõe ao da fase C-S-H, fato que dificulta a quantificação direta destas fases. A fase gibsita amorfa (AH_3) pode ser detectada dentro do intervalo de 200 e 350°C (QOKU et al. 2017). Por sua vez, os picos de decomposição relacionados às fases CAH_{10} e C_2AH_8 podem ser detectadas dentro do intervalo de 125 a 200°C, enquanto o pico de perda de massa referente a fase C_3AH_6 pode ser detectado em temperaturas de aproximadamente 300°C (OLDER, 1998).

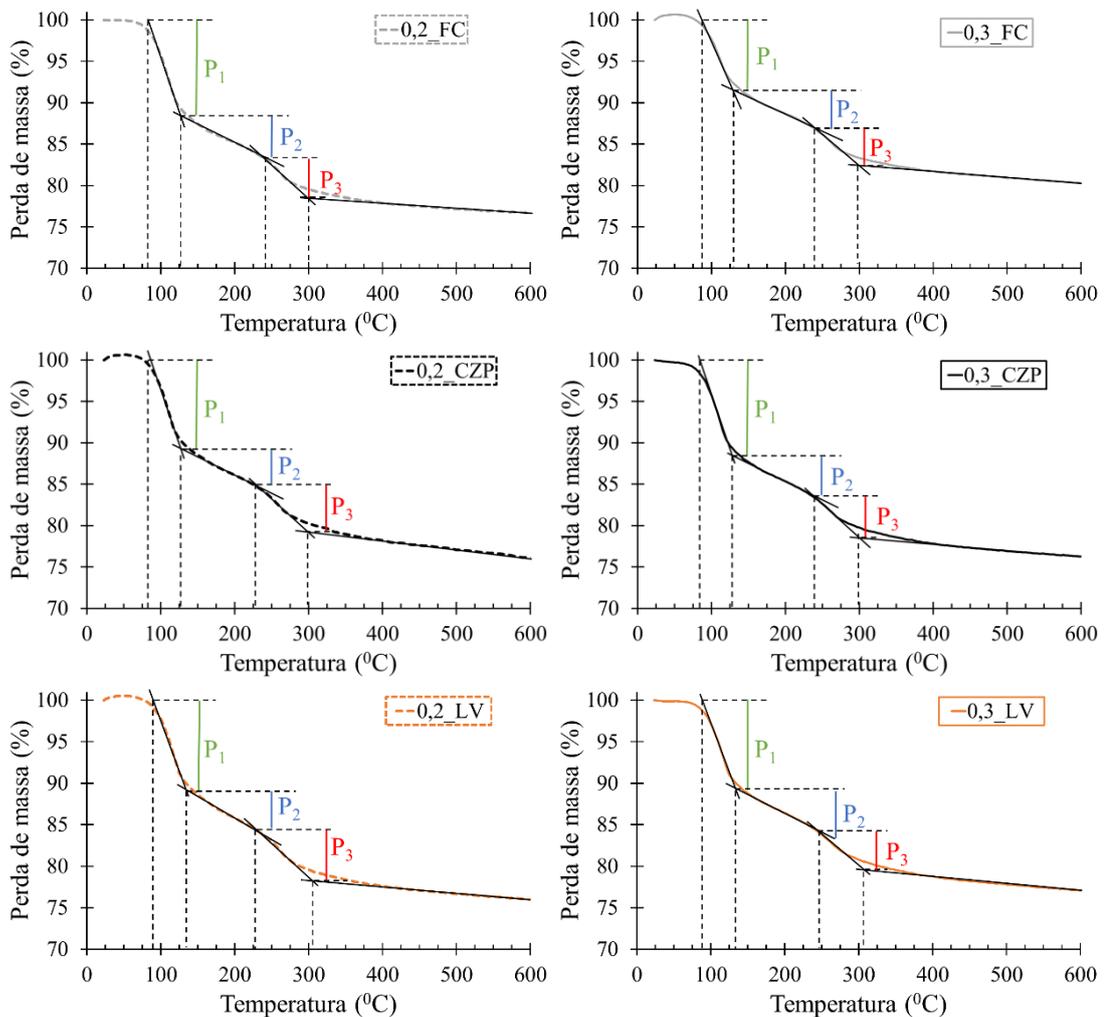
Neste contexto, o pico observado dentro do intervalo de 70 a 150°C foi atribuído, principalmente, às fases etringita e C-S-H. É importante salientar que os menores picos observados dentro do intervalo de 150 a 200°C podem estar associados as fases monossulfato, CAH_{10} e C_2AH_8 , e que a pequena amplitude destes picos apontam teores significativamente menores, em relação à principal fase do sistema (etringita). As fases CAH_{10} e C_2AH_8 não foram identificadas nas análises de difração de raios-X, devido aos seus pequenos teores e/ou às sobreposições com outras fases.

O segundo pico do termograma, observado dentro do intervalo de 225 a 300 °C foi associado, principalmente à decomposição da fase gibsita (AH_3), mas também pode incluir um pequeno conteúdo da fase C_3AH_6 , visto que menores picos próximos a 300°C também foram observados.

As análises termogravimétricas são métodos indicados para identificação da fase portlandita (CH), uma vez que a sua decomposição resulta na formação de um pico evidente entre 425 e 550 °C (TAYLOR, 1999). Assim como nas análises de difração de raios-X, o pico referente à fase Portlandita (CH) não foi detectado nas análises termogravimétricas (TG/DTG). A indisponibilidade de Portlandita aos 28 dias foi considerada como a principal razão pela qual as adições pozolânicas (CZP e LV) não apresentaram maiores resistências à compressão em idades mais avançadas. Além disso, a ausência da fase Portlandita em sistemas com adição de FC confirmou que o hidróxido de cálcio proveniente do CP foi consumido pelas reações de hidratação do sistema $\text{CAC}/\text{CS}/\text{CP}$ (Equação 24).

Com objetivo de elucidar a magnitude da perda de massa associada às decomposições das fases, as curvas de perda de massa foram divididas em três etapas (Figura 129).

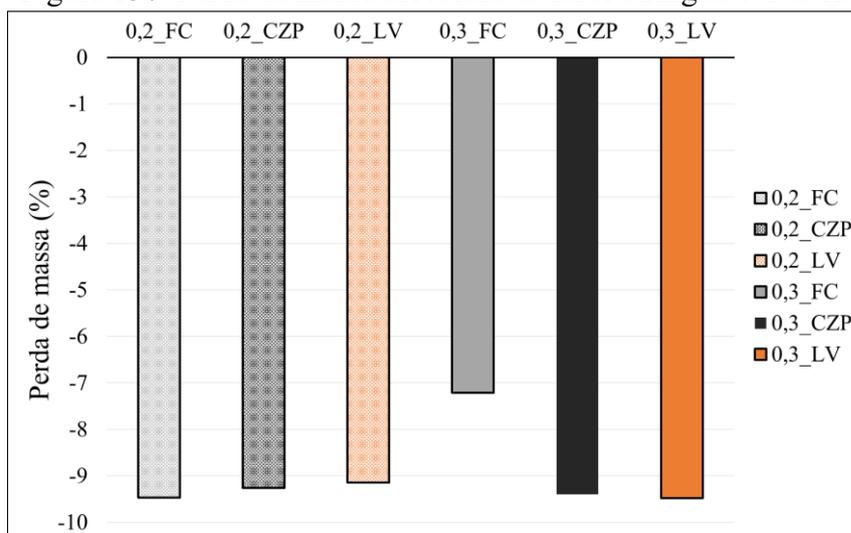
Figura 129: Etapas de perda de massa das pastas com substituições de 0,2 e 0,3 de FC por CZP e LV.



Fonte: Autor.

A primeira etapa (P_1) foi atribuída, principalmente, às fases etringita e C-S-H, e a terceira etapa (P_3) foi associada à fase gibsita. A segunda etapa (P_2) está relacionada com a sobreposição das fases etringita, C-S-H e monossulfato, ou ainda, fases CAH_{10} e C_2AH_8 de menor intensidade. A comparação dos valores de perda de massa do pico associado à decomposição das fases etringita e C-S-H (P_1) é apresentada na Figura 130.

Figura 130: Perda de massa associada às fases etringita e C-S-H.



Fonte: Autor.

As substituições de 0,2 de FC por CZP e por LV não mostraram influenciar os valores de perda de massa associados as fases etringita e C-S-H. No entanto, as substituições de 0,3 de FC por CZP e por LV promoveram um aumento do pico de perda de massa associado as fases etringita e C-S-H. Nas análises de difração de raios-X, as substituições de 0,3 de FC por CZP e por LV não influenciaram o teor de etringita. Estes resultados sugerem que os sistemas com maiores teores de resíduos (0,3_CZP e 0,3_LV) formaram um maior conteúdo de C-S-H, ou seja, o aumento do teor de adições pozolânicas favoreceu a hidratação do CP.

Levando em conta a característica de elevada resistência inicial do cimento usado (CPV-ARI), a formação de C-S-H pode ter contribuído com os maiores valores de resistências à compressão inicial (1 dia) verificados nas argamassas com maiores teores de resíduos (0,3_CZP e 0,3_LV). Por outro lado, a formação de C-S-H também pode estar associada à maior retração inicial por secagem dos sistemas com maiores teores de resíduos (0,3_CZP e 0,3_LV), porque diferente da etringita, o C-S-H não apresenta capacidade de compensar a retração.

4.5.8 Isotermas de dessorção

Os valores dos teores de umidade mássicos (h_i) em função da umidade relativa (h_r) e os valores de área superficial das argamassas são apresentados na Tabela 27. Os parâmetros h_0 , C_G e k_G foram determinados ajustando os pontos experimentais ao modelo de GAB, com base no método dos mínimos quadrados.

Tabela 27: Teores de umidade mássico, parâmetros de ajuste das isotermas e área superficial.

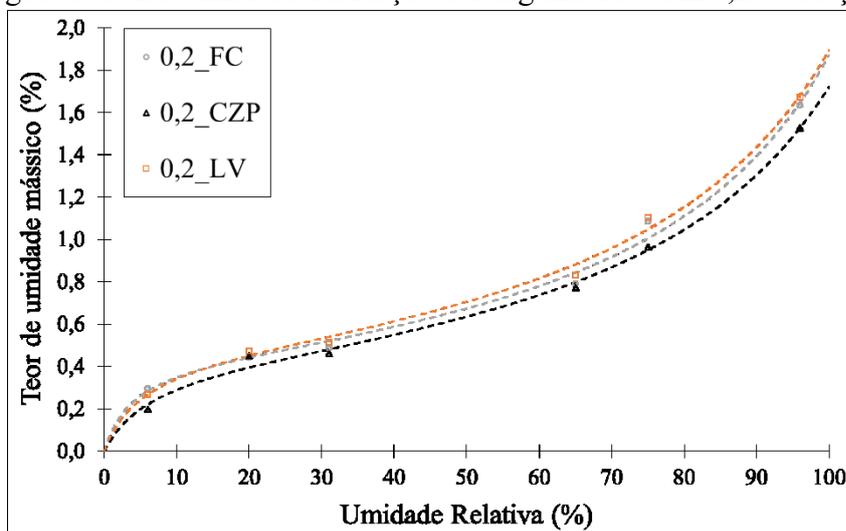
Sistemas	Umidade relativa (%)						Parâmetros			Área superficial (m ² /g)
	96	75	65	31	20	6	h ₀ (%)	C _G	k _G	
	Teor de umidade mássico (%)									
0,2_FC	1,635	1,085	0,791	0,487	0,443	0,296	0,434	34,73	0,77	14,49
0,2_CZP	1,528	0,963	0,774	0,462	0,450	0,195	0,427	20,60	0,76	14,26
0,2_LV	1,674	1,106	0,833	0,515	0,475	0,266	0,467	25,43	0,76	15,60
0,3_FC	1,391	0,939	0,699	0,414	0,393	0,262	0,383	34,61	0,76	12,79
0,3_CZP	1,355	0,957	0,725	0,469	0,446	0,215	0,440	22,62	0,71	14,70
0,3_LV	1,752	1,241	0,961	0,628	0,541	0,437	0,531	66,98	0,73	17,74

Fonte: Autor.

Em alta umidade relativa (96%), os valores dos teores de umidade mássicos apresentados na Tabela 27 foram próximos aos reportados em argamassas autonivelantes à base dos sistemas CAC/C $\bar{S}H_x$ /CP com predominância de C $\bar{S}H_x$ (SCHAEFER, 2013), e menores em relação às argamassas autonivelantes à base de CP (SCOLARO e ROCHA, 2021). Estes resultados indicam que os sistemas avaliados no presente estudo apresentam menor mesoporosidade ($D_p < 50$ nm), em relação aos sistemas à base de CP. Vale ressaltar que o processo de secagem dos mesoporos exerce forte influência sobre a retração, visto que estão associados a maiores níveis de tensões internas, em comparação à secagem dos macroporos (Equação de Laplace).

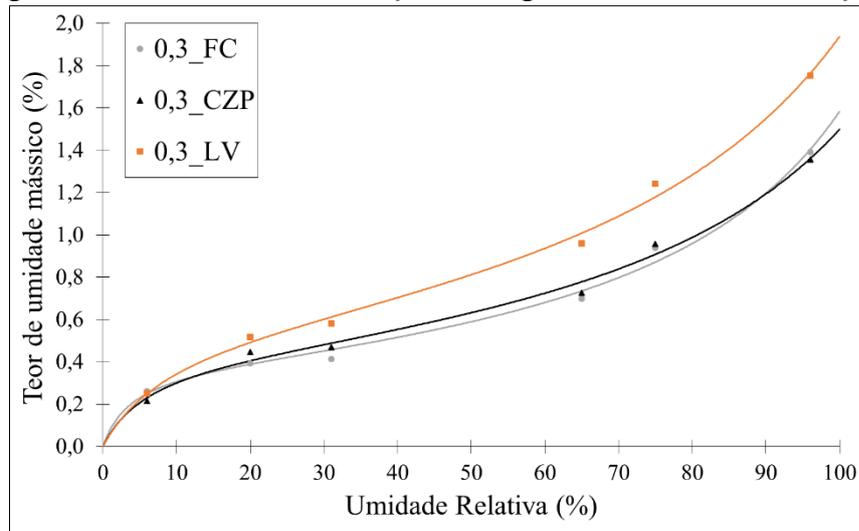
Os ajustes das isotermas de desorção das argamassas com substituições totais de 0,2 e 0,3 de FC por CZP e por LV são respectivamente apresentados nas Figura 131 e 132.

Figura 131: Isotermas de desorção das argamassas com 0,2 de adição.



Fonte: Autor.

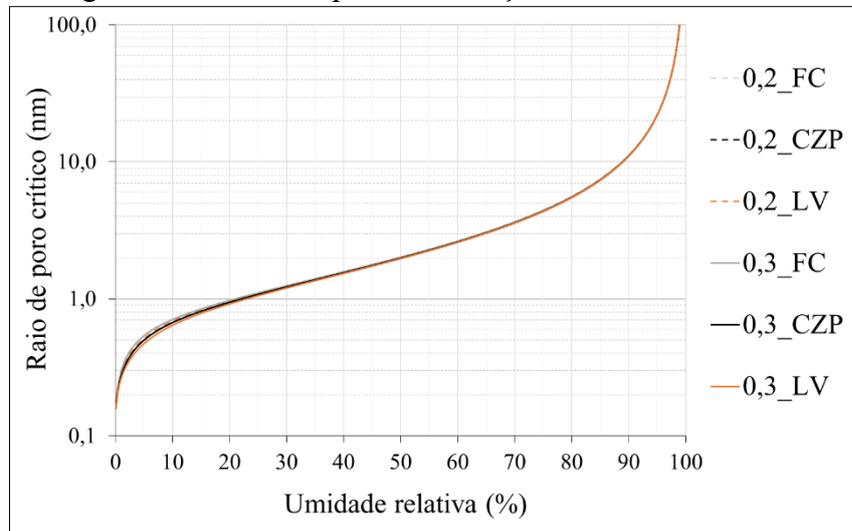
Figura 132: Isotermas de dessorção das argamassas com 0,3 de adição.



Fonte: Autor.

O comportamento das curvas apresentadas nas Figuras 131 e 132 se assemelham às isotermas do tipo II, características de materiais macroporosos. As argamassas com maiores teores de LV apresentaram maiores teores de umidade em baixa umidade relativa (h_0), caracterizando uma maior área superficial. Os valores dos raios de poros críticos (R_p) em função da umidade relativa são apresentados na Figura 133.

Figura 133: Raios de poros em função da umidade relativa.



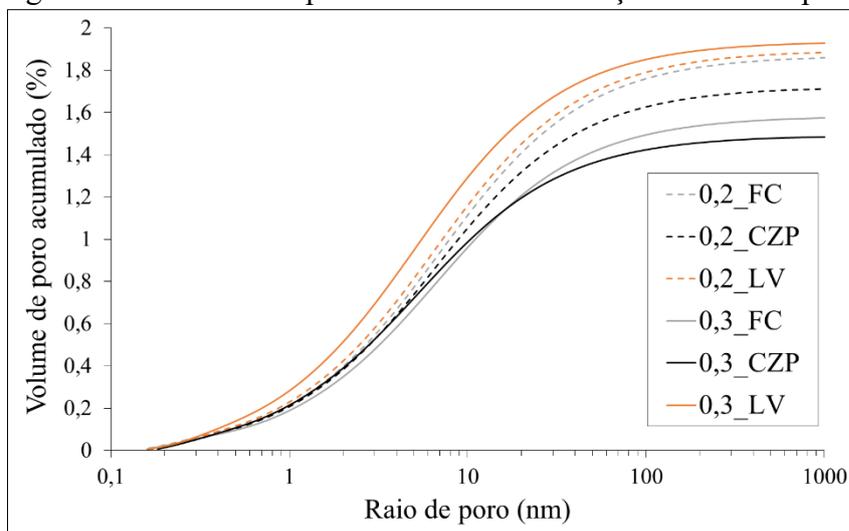
Fonte: Autor.

Para condições de umidade relativa inferior a 90%, os poros capilares com raios superiores a 10 nm não se encontram saturados. Para umidades relativas superiores a 85%, apenas os poros com raios superiores a 7 nm se encontram saturados. Para umidades relativas dentro do intervalo de 75% a 50%, os poros com raios de 2 nm a 4 nm sofrem perda de umidade. Os poros com raios dentro do intervalo de 1 nm a 2 nm secam sob umidades relativas de 20% a 50%. Já os poros com raios inferiores a 1 nm (microporos) secam em condições de umidades relativas inferiores a 20%.

Em condições de alta umidade relativa (100%), os macroporos ($D_p > 50$ nm) não se encontram saturados, mas sim revestidos por moléculas de água adsorvida (JENNINGS et al.

2015). O volume de poro acumulado, determinado após subtrair o teor de água adsorvida nos poros insaturados do conteúdo de umidade mássico (Equação 64), é apresentado na Figura 134.

Figura 134: Volume de poro acumulado em função do raio de poro.



Fonte: Autor.

Para 0,2 de adição, a substituição de FC por CZP promoveu uma redução do volume de mesoporos ($10 \text{ nm} < R_p < 25 \text{ nm}$). A substituição de 0,2 de FC por LV não influenciou o volume de poros acumulado ($R_p < 25 \text{ nm}$), mas um incremento do volume dos poros dentro do intervalo de 1 nm a 10 nm foi notado.

Para 0,3 de adição, a substituição FC por CZP não mostrou influência relevante sobre o volume de poros, ainda assim, foi observado um pequeno aumento de volume dos poros de gel ($1 \text{ nm} < R_p < 4 \text{ nm}$) e um redução do volume de poros dentro do intervalo de 20 a 100 nm. Por sua vez, a substituição de 0,3 de FC por LV promoveu um aumento do volume de poros com raios inferiores a 1 nm (microporos). Além disso, a substituição de 0,3 de FC por LV resultou em um aumento expressivo do volume de poros acumulados.

Visto que as substituições totais de 0,3 de FC por CZP e por LV não apresentaram variações significativas dos valores de índices de vazios, o maior volume de poros com raios inferiores a 25 nm obtidos argamassas com maiores teores de LV (0,3_LV), sugere que ocorreu um efeito de refinamento dos poros. Este efeito foi atribuído às menores dimensões de partículas da LV, em relação às partículas do FC e da CZP (Figura 90), uma vez que o efeito de empacotamento pode ser intensificado quando as partículas das adições são inferiores às do cimento (WANG et al. 2018).

Levando em conta que as argamassas com maiores teores de LV (0,3_LV) apresentaram as maiores variações dimensionais, por retração linear e por deslocamento dos cantos (*curling*), o volume de mesoporos mostrou ser um parâmetro relevante sobre a deformação por secagem de argamassas dosadas com mesmo teor de aglomerantes.

Com base no programa experimental desenvolvido neste estudo, as substituições de 0,2 de FC por CZP e LV reduziram a retração por secagem inicial (3 dias), enquanto as substituições de 0,3 de FC por CZP e LV aumentaram os valores de resistência à compressão inicial (1 dia). Embora as substituições de 0,3 de FC por CZP e LV tenham mostrado aumentar a retração inicial (3 dias), todas as argamassas produzidas apresentaram valores de espalhamentos, tempos de pega, resistências mecânicas e retração linear por secagem adequados a sistemas autonivelantes.

Os resultados de resistência à compressão (1 dia) e de retração linear (3 dias) iniciais apontam que os sistemas com maiores teores de resíduos (0,3_CZP e 0,3_LV) apresentaram porosidade e/ou distribuição de poros diferentes, em relação aos outros sistemas avaliados (0,2_FC, 0,2_CZP, 0,2_LV e 0,3_FC).

Zhang et al. (2018) constatou que a resistência à compressão é significativamente influenciada pelo tamanho dos poros, visto que as argamassas com menores tamanhos de poros (< 50 nm) mostraram maiores resistências, mesmo tendo apresentado maior porosidade. No estudo de Hajibabae et al. (2016), o aumento do tempo de cura úmida promoveu o efeito de refinamento dos poros. Sendo assim, as argamassas com maiores teores de resíduos (0,3_CZP e 0,3_LV) podem ter gerado uma estrutura de poros com raios menores em idades iniciais, devido à elevada absorção inicial de água (redução da relação a/f) promovida pelos resíduos. Além disso, a liberação gradativa da água inicialmente absorvida pelos resíduos permite que a umidade interna do material se mantenha sob um nível mais elevado, fato que mostrou ser favorável ao efeito de refinamento dos poros (HAJIBABAE et al. 2016).

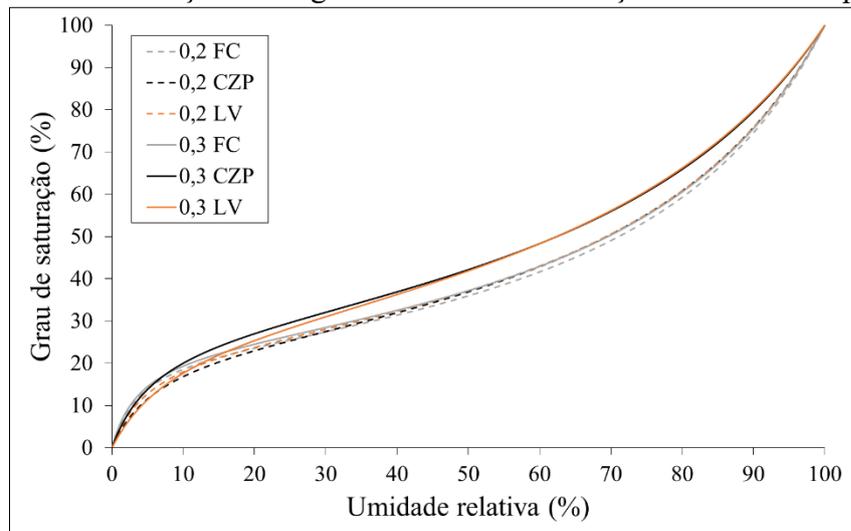
Os sistemas com maiores teores de resíduos apresentaram maiores teores de C-S-H, o qual é promovido pela hidratação do cimento Portland. O cimento CPV-ARI é constituído por partículas finas (Figura 90) e maiores teores de C₃S (Figura 92). A elevada área superficial das partículas do CP e a alta reatividade inicial do C₃S são características que também podem ter contribuído com o refinamento dos poros em idades iniciais.

A redução do tamanho dos poros pode aumentar a retração por secagem de argamassas curadas à 50% de umidade relativa, uma vez que nesta condição ocorre a secagem dos mesoporos, os quais influenciam significativamente na deformação do material. Este ponto de vista é coerente com os maiores valores de retração linear inicial (3 dias) obtidos nos sistemas com maiores teores de resíduos (0,3_CZP e 0,3_LV).

4.5.9 Modelagem numérica

As simulações dos valores de pressão capilar (P_c) e umidade relativa (h_r) em função do grau de saturação (S_L), determinados a partir dos ajustes das isotermas de dessorção, são apresentadas no apêndice C. A comparação dos valores simulados de grau de saturação em função da umidade relativa, para as argamassas com substituições totais de FC por CZP e LV é apresentada na Figura 135.

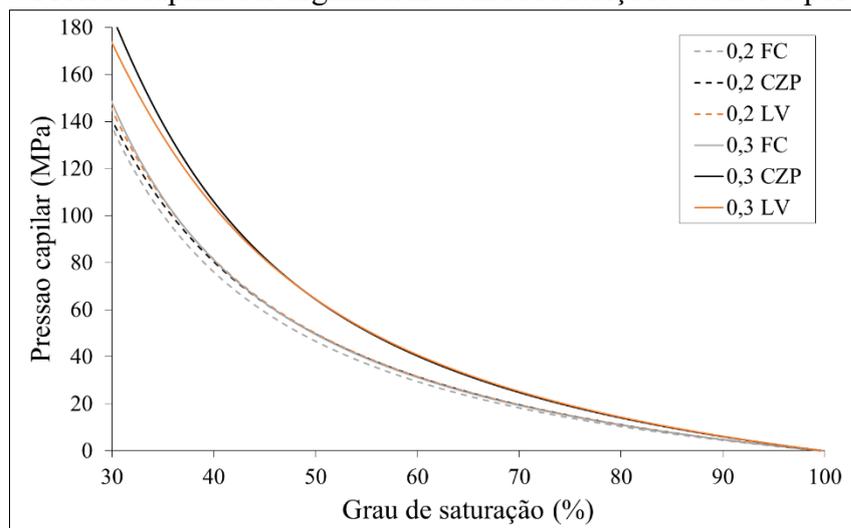
Figura 135: Grau de saturação das argamassas com substituições totais de FC por CZP e LV.



Fonte: Autor.

Para uma determinada umidade relativa, os valores de grau de saturação variaram em função do volume e do raio dos poros. As substituições totais de 0,2 de FC por CZP e LV não apresentaram variações relevantes sobre os valores de grau de saturação em função da umidade relativa. Ainda, as argamassas com 0,2 de adição apresentaram valores de grau de saturação com valores semelhantes aos obtidos nas argamassas com adição de 0,3 de FC, em todas as condições de umidade relativa simuladas. No entanto, as substituições de 0,3 de FC por CZP e por LV resultaram em maiores valores de grau de saturação, principalmente para umidades relativas dentro do intervalo de 40% a 70%. Para umidades relativas superiores a 50%, as argamassas apresentaram grau de saturação maior que 30%. As argamassas com maiores valores de grau de saturação apresentam maior pressão capilar (Figura 136).

Figura 136: Pressão capilar das argamassas com substituições totais FC por CZP e LV.

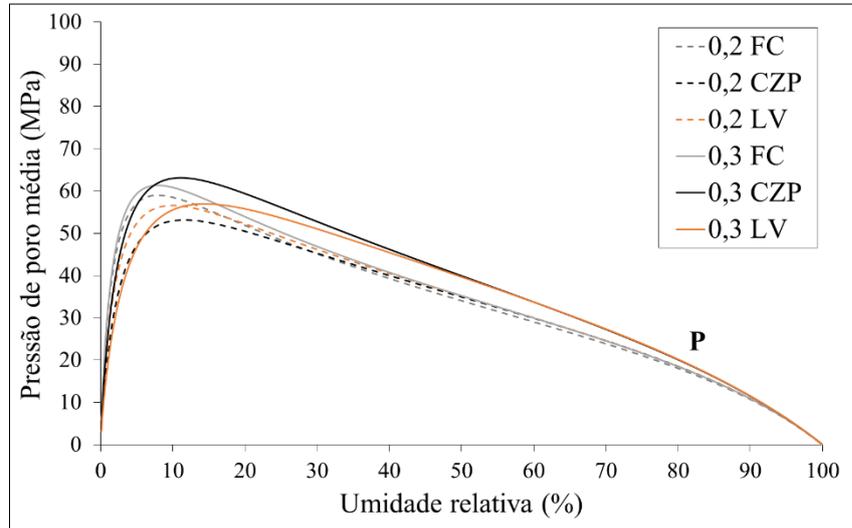


Fonte: Autor.

Na medida em que o grau de saturação reduz até 30%, os sistemas com maiores teores de resíduos (0,3_CZP e 0,3_LV) estão associados a maiores valores de pressão capilar. As

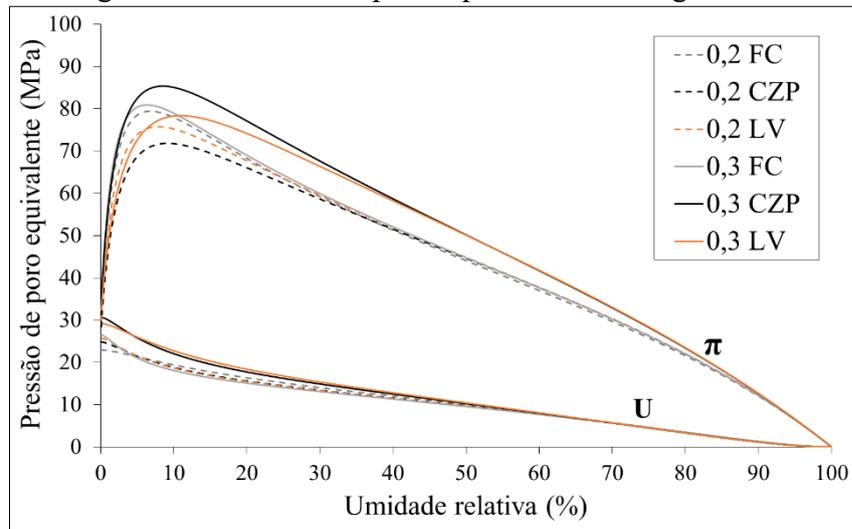
simulações da pressão de poro média (P) e da pressão de poro equivalente (π), em função da umidade relativa, são respectivamente apresentadas nas Figuras 137 e 138.

Figura 137: Pressão de poro média das argamassas.



Fonte: Autor.

Figura 138: Pressão de poro equivalente das argamassas.



Fonte: Autor.

As simulações apresentadas nas Figuras 137 e 138 evidenciam que as argamassas com maiores teores de resíduos (0,3_CZP e 0,3_LV) estão sujeitas a maiores tensões sob 50% de umidade relativa, enquanto as argamassas com 0,3 de adição de FC apresentaram valores próximos aos das argamassas com 0,2 de adição. Portanto, as simulações serviram para elucidar que as argamassas com maiores teores de resíduos (0,3_CZP e 0,3_LV) foram submetidas a maiores níveis de tensões nos poros, contribuindo assim com o aumento da retração linear, uma vez que os módulos de elasticidades foram semelhantes em todos os sistemas avaliados.

Os módulos volumétricos (K_0) das argamassas foram determinados conforme Equação 69, a partir dos valores dos módulos de elasticidade dinâmicos. Os valores do coeficiente de Biot das argamassas foram estimados com base na bibliografia (Tabela 10). Os limites dos valores do coeficiente de Biot (b) e os valores dos módulos volumétricos (K_0) utilizados na modelagem são apresentados na Tabela 28.

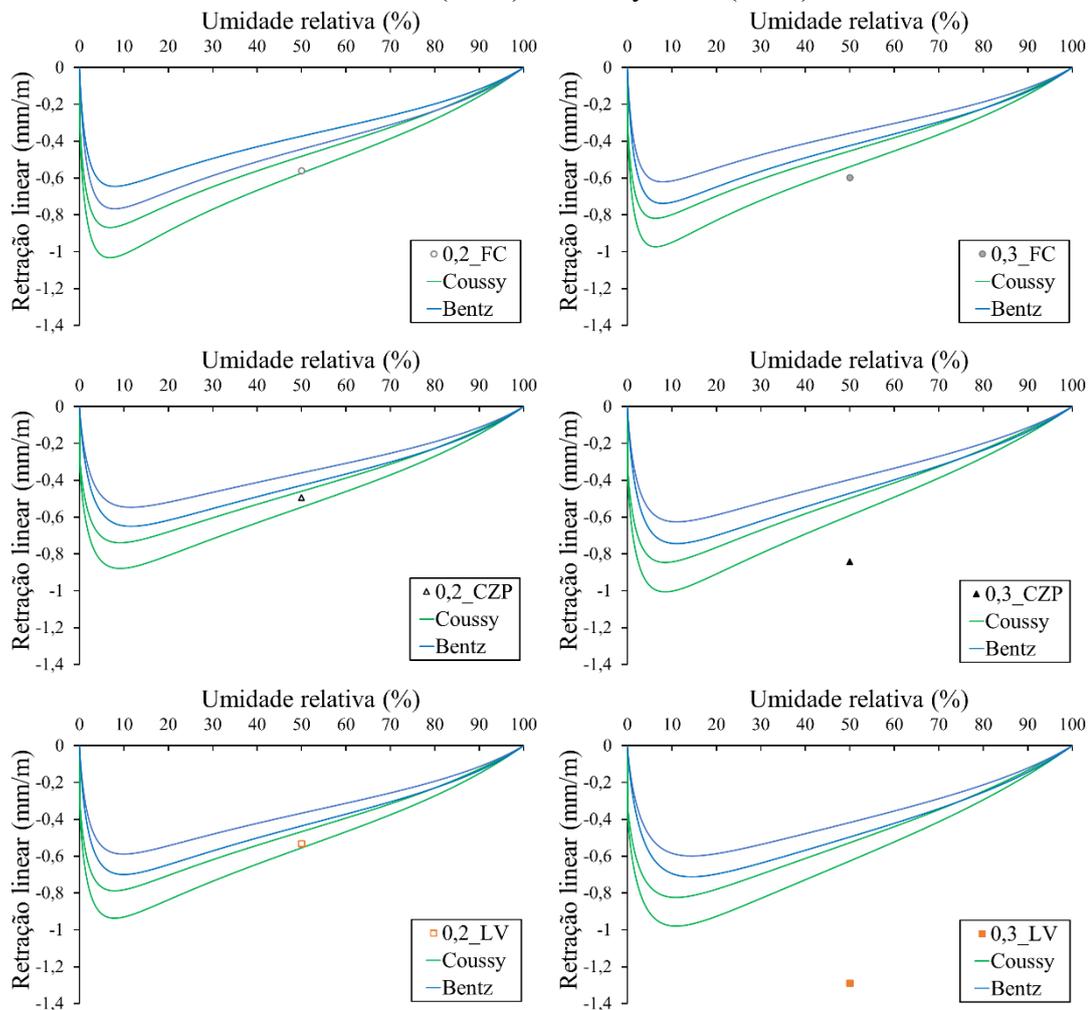
Tabela 28: Parâmetros mecânicos da modelagem.

Sistemas	B	K ₀ (GPa)
0,2_FC	0,53 a 0,63	16,16
0,2_CZP	0,53 a 0,63	17,16
0,2_LV	0,53 a 0,63	17,00
0,3_FC	0,53 a 0,63	17,46
0,3_CZP	0,53 a 0,63	17,83
0,3_LV	0,53 a 0,63	16,81

Fonte: Autor.

As simulações numéricas da retração linear por secagem, com base nos modelos de Bentz et al. (1998) e Coussy et al. (2004), são apresentadas na Figura 139.

Figura 139: Modelagem numérica da retração linear por secagem, com base nos modelos de Bentz et al. (1998) e Coussy et al. (2004).



Fonte: Autor.

Para $50 \pm 5\%$ de umidade relativa, as simulações realizadas com base no modelo de Bentz et al. (1998) mostraram subestimar as deformações impostas pela retração por secagem, em relação aos valores obtidos experimentalmente. Nesta umidade relativa ($50 \pm 5\%$), o modelo

baseado na pressão de poro equivalente apresentou melhor precisão da retração, em comparação ao modelo fundamentado na pressão de poro média. Isto porque o modelo com base na pressão de poro média contabiliza apenas a pressão capilar (P_c), mas as tensões envolvidas com as energias das interfaces são desprezadas.

Na umidade relativa avaliada ($50 \pm 5\%$), o modelo com base na pressão de poro equivalente (COUSSY et al. 2004) proporcionou boa previsão da retração por secagem para as argamassas com 0,2 de adição. No entanto, as simulações numéricas das argamassas com maiores teores de adição apresentaram divergências com os resultados experimentais, principalmente nos sistemas com maiores teores de cinza pesada e de lama vermelha (0,3_CZP e 0,3_LV). Ainda assim, os dois modelos avaliados mostraram boa previsão qualitativa da variação dimensional, visto que os valores de retração simulados para os sistemas com maiores teores de resíduos (0,3_CZP e 0,3_LV) foram maiores, em relação à referência (0,3_FC) e às argamassas com 0,2 de adição.

A divergência dos resultados teóricos e práticos foi relacionada as simplificações do modelo, uma vez que a argamassa é um material heterógeno, que apresenta comportamento visco-elasto-plástico com deformações, como microfissuração e fluência (ROUGELOT et al. 2009), e não elástico linear como idealizado nos parâmetros da modelagem empregada. Dito isso, os sistemas com maiores teores de resíduos podem ter sofrido maiores deformações permanentes, visto que estes sistemas apresentaram os maiores níveis de tensões internas.

Por fim, conclui-se que a modelagem numérica com base na teoria da poroelasticidade simplificada é uma ferramenta útil e de simples aplicação para avaliação qualitativa da retração por secagem. No entanto, em condições de média umidade relativa (50%), os altos níveis de tensões nos poros promovem deformações permanentes (microfissuras), fato que pode resultar em uma menor precisão dos valores simulados, em relação aos obtidos experimentalmente.

5 CONCLUSÃO

No estudo sobre as argamassas autonivelantes de referência (FC), os resultados dos tempos de fim de pega e de resistências mecânicas (flexão e compressão) iniciais (1 dia) mostraram que os sistemas CAC/C \bar{S} /CP com 20% de CP apresentam um processo de cura mais rápido, em comparação aos sistemas CAC/C \bar{S} /CP com 10% de CP, independente da relação CAC/FGD (2,33, 3,00 e 4,00) ou do teor de FC (0,2 e 0,3).

Para os sistemas CAC/C \bar{S} /CP com 20% de CP, as argamassas com relação CAC/FGD de 4,00 apresentaram menores valores de resistência à flexão e maiores valores de retração linear aos 7 dias de cura, em comparação aos sistemas com relações CAC/FGD de 2,33 e 3,00. Embora as argamassas com 20% de CP e relações CAC/FGD de 2,33 e 3,00 tenham mostrado desempenhos semelhantes, a relação CAC/FGD de 2,33 foi escolhida porque permite incorporar um maior teor de resíduos (FGD) e reduzir o consumo de cimentos (CAC e CP). Além disso, o incremento do teor de FGD do sistema CAC/FGD/CP pode ser favorável à formação e/ou à estabilização da etringita, uma vez que após o consumo de C \bar{S} pode ocorrer a conversão de etringita em monossulfato. Portanto, a produção das argamassas com adições de resíduos (CZP e LV) foi realizada em sistemas CAC/C \bar{S} /CP (56/24/20) com 20% de CP e relação CAC/FGD de 2,33.

A substituição total de FC por LV aumentou a demanda por aditivo SP, devido à elevada área superficial das partículas de LV, enquanto, a substituição total de FC por CZP aumentou a demanda por aditivo MVA a fim de evitar exsudação, que pode ser ocasionada pela elevada porosidade da CZP. As substituições de FC por CZP e por LV resultaram em maiores tempos de pega, principalmente nas argamassas com substituições totais de FC por CZP. Este resultado foi associado ao maior teor de aditivo MVA e à maior taxa de liberação de água, constatada pela maior predisposição à exsudação dos sistemas com maiores teores de CZP (0,3_CZP). Portanto, as substituições totais de FC por CZP beneficiam os casos que demandam maior tempo de trabalhabilidade.

As substituições totais de 0,3 de FC por CZP e por LV promoveram maiores valores de resistência à compressão inicial (1 dia), que foi associado a redução da relação a/f, devido à rápida absorção inicial de água das partículas dos resíduos (CZP e LV). Além disso, a liberação gradativa da água inicialmente absorvida (cura interna) pode ter favorecido a resistência à compressão inicial (1 dia), uma vez que permite manter o teor de umidade interna do material sob um nível mais elevado. Por outro lado, as substituições de FC por CZP e por LV não influenciaram as resistências mecânicas (flexão e compressão) das argamassas aos 28 dias de cura. A razão pela qual as adições pozolânicas não favoreceram as resistências aos 28 dias foi atribuída à indisponibilidade de hidróxido de cálcio (CH), verificada através de análises mineralógicas (DRX e TG/DTG).

Para 0,2 e 0,3 de adição, as substituições parciais e totais de FC por CZP e por LV não influenciaram os valores de módulo de elasticidade das argamassas aos 28 dias. Estes resultados convergiram com às semelhanças dos valores de resistências mecânicas (flexão e compressão), massas específicas, absorção por imersão e índices de vazios das argamassas aos 28 dias. No entanto, os resultados de absorção de água por capilaridade e de isoterms de dessorção mostraram que a tortuosidade, a conectividade e a distribuição de tamanho de poros pode ser influenciada pelas substituições de FC por CZP e por LV.

As substituições totais de 0,2 de FC por CZP e por LV mostraram reduzir os valores de retração por secagem e perda de massa na idade inicial de cura (3 dias). Estes resultados foram relacionados ao efeito de cura interna. No entanto, as substituições de 0,3 de FC por CZP e por LV resultaram em maiores valores de retração por secagem. Em comparação à referência

(0,3_FC), as argamassas com maiores teores de resíduos (0,3_CZP e 0,3_LV) não apresentaram redução dos valores de perda de massa na idade inicial de cura (3 dias), fato que pode estar relacionado com o aumento da taxa de liberação da água inicialmente absorvida pelos resíduos. As análises mineralógicas (DRX e TG/DTG) mostraram que os sistemas 0,3_CZP e 0,3_LV formam um maior teor de C-S-H, o qual não apresenta capacidade de compensar a retração, mas pode contribuir com a resistência à compressão inicial, especialmente, porque está é a principal características do cimento Portland utilizado (CPV - ARI).

Nos ensaios de *curling*, a substituição de 0,3 de FC por CZP reduziu o valor do *Curling* no primeiro dia de cura, mas aos 7 dias de cura, a variação dimensional foi semelhante à referência (0,3_FC). Este resultado indica que o sistema 0,3_CZP secou mais lentamente, fato que foi associado ao efeito de cura interna. A substituição de 0,3 de FC por LV não afetou os valores de *curling* em 1 dia, mas promoveu maiores deslocamentos dos cantos aos 7 dias, sugerindo que os sistemas com maiores teores de LV (0,3_LV) apresentaram um maior gradiente de umidade entre as camadas internas e superficiais, ao decorrer do processo de secagem. Este resultado foi atribuído ao maior volume de mesoporos do sistema 0,3_LV, em relação à referência (0,3_FC), uma vez que o processo de secagem dos mesoporos ocorre mais lentamente, por meio do mecanismo de bloqueio dos poros.

Nos ensaios de isotermas, a substituição de 0,3 de FC por LV mostrou aumentar o volume acumulado de mesoporos ($R_p < 25$ nm). Levando em conta que as substituições de 0,3 de FC por LV não apresentaram grande influência sobre os índices de vazios, o maior volume de mesoporos das argamassas com maiores teores de LV (0,3_LV) sugere que ocorreu um efeito de refinamento dos poros, devido às menores dimensões de partículas da LV, em relação às partículas do FC e da CZP. Visto que o sistema 0,3_LV apresentou as maiores variações dimensionais por secagem (retração linear e *curling*), o volume de mesoporos mostrou ser um parâmetro chave sobre a deformação das argamassas dosadas com mesmo teor de aglomerantes e relação a/f. De fato, o processo de secagem dos mesoporos promove maiores níveis de tensões internas, em comparação à secagem dos macroporos (Equação de Laplace).

Embora as análises de difração de raios-X tenham confirmado que a etringita é o principal produto de hidratação do sistema CAC/CS̄/CP, as composições químicas e os teores das adições (FC, CZP e LV) mostraram influenciar as fases etringita, estratlingita, monossulfato e hemicarboaluminato, assim como nos seus respectivos teores. A fase estratlingita não foi formada nas pastas de referência (02_FC e 0,3_FC) e mostrou ser influenciada pelos teores de óxido de silício da adição, teores de aglomerantes e relação a/f. A fase hemicarboaluminato só foi detectada nas pastas de referência, as quais formaram menores teores de monossulfato em relação as pastas com adições de resíduos (CZP e LV). Este resultado confirmou que a adição de FC favorece a estabilização da etringita, evitando a sua conversão em monossulfato. Esta evidência foi associada aos menores valores de retração linear entre 3 e 28 dias verificados nas argamassas de referência (02_FC e 0,3_FC). As análises mineralógicas (DRX e TG/DTG) mostraram que as pastas preparadas com maiores teores de resíduos (0,3_CZP e 0,3_LV) formam maiores teores de C-S-H em relação à referência (0,3_FC), sugerindo que os sistemas com maiores teores de adições pozolânicas favoreceram a hidratação do CP.

As simulações realizadas com base na pressão de poro média (P) mostraram subestimar as deformações impostas pela retração por secagem, em relação aos valores obtidos experimentalmente. Por outro lado, as simulações fundamentadas na pressão de poro equivalente (π) proporcionaram boas previsões das variações dimensionais, exceto para as argamassas com 0,3 de adição. Mesmo assim, as simulações para $50 \pm 5\%$ de umidade relativa serviram para elucidar que a magnitude das tensões internas foi maior nos sistemas com maiores teores de resíduos (0,3_CZP e 0,3_LV). As divergências dos resultados teóricos e experimentais foram relacionadas com as simplificações do modelo, uma vez que a argamassa é um material

heterógeno, que sofre deformações permanentes (microfissuração) durante o processo de secagem.

Por fim, conclui-se que todas as argamassas produzidas apresentaram valores de espalhamento, tempos de pega, resistências mecânicas (compressão e flexão) e retração linear por secagem adequadas à sistemas autonivelantes. Portanto, os resíduos empregados (FGD, CZP e LV) foram capazes de garantir um bom desempenho das argamassas autonivelantes, podendo ainda, aprimorar as suas propriedades, em relação aos sistemas de referência (FC). As substituições totais de 0,2 de FC por CZP e por LV promovem menor retração linear por secagem inicial (3 dias), enquanto as substituições totais de 0,3 de FC por CZP e por LV proporcionaram maiores valores de resistência à compressão inicial (1dia).

REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, R. D.; BRITO, B. L. F.; ROCHA, C. A. A.; TOLEDO FILHO, R. D. Efeito da substituição do cimento por filler calcário na hidratação e propriedades mecânicas de matrizes à base de cimento. **IBRACON** - Anais do 610 Congresso Brasileiro do Concreto, 2019.
- ALRIFAI, A.; AGGOUN, S.; KADRI, A.; KENAI, S.; KADRI, E.H. Paste and mortar studies on the influence of mix design parameters on autogenous shrinkage of self-compacting concrete. **Construction and Building Materials**, v. 47, p. 969-976, 2013.
- American Coal Ash Association (ACAA). Coal Combustion Product (CCP) Production & Use Survey Report; 2014.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM C128**: Standard Test Method for Relative Density (Specific Gravity) and Absorption of Fine Aggregate, ASTM International, 2015.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM C1498-01**: Standard Test Method for Hygroscopic Sorption Isotherms of Building Materials, ASTM International, 2001.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM C150**: Standard Specification for Portland Cement, ASTM International, 2021.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM C157**: Standard Test Method for Length Change of Hardened Hydraulic-Cement Mortar and Concrete, ASTM International, 2017.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM C1698**: Standard Test Method for Autogenous Strain of Cement Paste and Mortar, ASTM International, 2019.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM C1702**: Standard Test Method for Measurement of Heat of Hydration of Hydraulic Cementitious Materials Using Isothermal Conduction Calorimetry, ASTM International, 2014.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM C1708**: Standard Test Methods for Self-leveling Mortars Containing Hydraulic, 2019.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM C1761/C1761M**: Standard Specification for Lightweight Aggregate for Internal Curing of Concrete, ASTM International, 2017.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM C1794**: Determination of the Water Absorption Coefficient by Partial Immersion, ASTM International, 2019.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM C311-11b**: Standard Test Methods for Sampling and Testing Fly Ash or Natural Pozzolans for Use in Portland-Cement Concrete, ASTM International, 2011.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM C642**: Standard Test Method for Density, Absorption, and Voids in Hardened Concrete, ASTM International, 2013.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM C845**: Standard Specification for Expansive Hydraulic Cement, ASTM International, 2018.

ANDRADE NETO, J. S.; TORRE, A. G.; KIRCHHEIM, A. P. Effects of sulfates on the hydration of Portland cement – A review. **Construction and Building Materials**, v. 279, 122428, 2021.

ANDRADE, L. B. **Análise da influência da substituição do agregado miúdo natural por materiais granulares porosos residuais na fase plástica do concreto**. Tese (doutorado), Universidade federal de Santa Catarina (UFSC), Florianópolis (SC), 2008.

ANIRUDH, M.; REKHA, K. S.; VENKATESH, C.; NERELLA, R. Characterization of red mud based cement mortar; mechanical and microstructure studies. **Materials Today: Proceedings**, v. 43, parte 2, p. 1587-1591, 2021.

ANJOS, M. A. S.; ARAÚJO, T. R.; FERREIRA R. L. S.; FARIAS, E. C.; MARTINELLI, A. E. Properties of self - leveling mortars incorporating a high - volume of sugar cane bagasse ash as partial Portland cement replacement. **Journal of Building Engineering**, v. 32, n. 101694, 2020.

ARSLAN, F.; BENLI, A.; KARATAS, M. Effect of high temperature on the performance of self-compacting mortars produced with calcined kaolin and metakaolin. **Construction and Building Materials**, v. 256, 119497, 2020.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13279**: Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos – Determinação da resistência à tração na flexão e à compressão, Rio de Janeiro, 2005.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13847**: Cimento Aluminoso para uso em materiais refratários, Rio de Janeiro, 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15261** – Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos - Determinação da variação dimensional (retração ou expansão linear), Rio de Janeiro, 2005.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15630**: Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos - Determinação do módulo de elasticidade dinâmico através da propagação de onda ultra-sônica, Rio de Janeiro, 2008.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 16372**. Cimento Portland e outros materiais em pó - Determinação da finura pelo método de permeabilidade ao ar (Método de Blaine), Rio de Janeiro, 2015.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 16605**: Cimento Portland e outros materiais em pó – Determinação da massa específica, Rio de Janeiro, 2017.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 16607**: Cimento Portland — Determinação dos tempos de pega, Rio de Janeiro, 2018.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 16697**: Cimento Portland — Requisitos, Rio de Janeiro, 2018.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 5752**. Materiais pozolânicos - Determinação do índice de desempenho com cimento Portland aos 28 dias, Rio de Janeiro, 2014.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7211**: Agregados para concreto, Rio de Janeiro, 2009.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7215**: Cimento Portland — Determinação da resistência à compressão de corpos de prova cilíndricos, Rio de Janeiro, 2019.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 9778**: Argamassa e concreto endurecidos - Determinação da absorção de água, índice de vazios e massa específica, Rio de Janeiro, 2009.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 9997**: Cimento Aluminoso — Determinação da consistência normal e dos tempos de pega, Rio de Janeiro, 2015.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR NM 18**: Cimento Portland — Análise química — Determinação de perda ao fogo, Rio de Janeiro, 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR NM 248**: Agregados — Determinação da composição granulométrica, Rio de Janeiro, 2003.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR NM 52**: Agregado Miúdo — Determinação da massa específica e massa específica aparente, Rio de Janeiro, 2009.

BARLUENGA, G.; OLIVARES, F. H. Self-levelling cement mortar containing grounded slate from quarrying waste. **Construction and Building Materials**, v. 24, p. 1601–1607, 2010.

BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. **Journal of the American Chemical Society**, v. 73, p. 373-380, 1951.

BENACHOUR Y. **Analyse de l'influence de l'ajout de taux élevé de fillers calcaires sur les propriétés physiques, mécaniques, microstructurales, de transfert et de durabilité des mortiers**. These (Doutorado), Universidade Mentouri de Constantine, France, 2009.

BENLI, A.; KARATAŞ, M.; BAKIR, Y. An experimental study of different curing regimes on the mechanical properties and sorptivity of self-compacting mortars with fly ash and silica fume. **Construction and Building Materials**, v. 144, p. 552 – 562, 2017.

- BENTZ, D.P.; GARBOCZI, E.J.; QUENARD, D. Modelling drying shrinkage in reconstructed porous materials: Application to porous vycor glass. **Modelling and Simulation in Material Science and Engineering**, v. 6, p. 211–236, 1998.
- BIOT, M. A. General theory of three-dimensional consolidation. **Journal of Applied Physics**, v. 12, p. 155 - 164, 1941.
- BISHOP, M.; BARRON, A. R. Cement Hydration Inhibition with Sucrose, Tartaric Acid, and Lignosulfonate: Analytical and Spectroscopic Study. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 45, p. 7042 – 7049, 2006.
- BIZZOZERO, J.; GOSSELIN, C.; SCRIVENER, K. L. Expansion mechanisms in calcium aluminate and sulfoaluminate systems with calcium sulfate. **Cement and Concrete Research**, v. 56, p. 190-202, 2014.
- BIZZOZERO, J.; SCRIVENER, K. L. Limestone reaction in calcium aluminate cement–calcium sulfate systems. **Cement and Concrete Research**, v. 76, p. 159-169, 2015.
- BOUKHELKHAL, A.; AZZOUZ, L.; KENAI, S.; KADRI, E. H.; BENABED, B. Combined effects of mineral additions and curing conditions on strength and durability of self-compacting mortars exposed to aggressive solutions in the natural hot-dry climate in North African desert region. **Construction and Building Materials**, v. 197, p. 307 – 318, 2019.
- BREILLY, A.; FADLALLAH, S.; FROIDEVAUX, V.; Colas, A.; Allais, F. Origin and industrial applications of lignosulfonates with a focus on their. **Cement and Concrete Research**, v. 301, n. 124065, 2021.
- BREUGEL, V. K. Numerical modelling of volume changes at the early ages - Potential, pitfalls and challenges. **International RILEM Workshop - Shrinkage of Concrete**, p. 271 - 286, 2000.
- BRITISH STANDARD INSTITUTION – **BS ISO 1920-8**: Determination of Drying Shrinkage of Concrete for Samples Prepared in the Field or in the Laboratory, Reino Unido (UK), 2009.
- BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Contribution from the Bureau of Chemistry and Soilds and George Washington University**, 1938.
- BUREAU OF INDIAN STANDARDS. **BIS IS 1199**: Specification for Method of Water Absorption Test Concrete. New Delhi, Índia, 1959.
- CAMBAZ, M.; TOPÇU, I. B.; ATESIN, O. Effect of admixture ratio and aggregate type on self-leveling screed properties. **Construction and Building Materials**, v. 116, p. 321-325, 2016.

CARVALHO, H. D. S. **Análise da retração por secagem em argamassas autonivelantes utilizando adições minerais como substitutos parciais do cimento Portland**. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Florianópolis, 2015.

CARVALHO, H. D. S.; ROCHA, J. C.; CHERIAF, M. Effect of the residual fine elements and contribution on fresh properties of self-leveling mortars. **Brazilian Conference on Composite Materials**, BCCM4 – 40, Rio de Janeiro, 2018.

CHERIAF, M.; ROCHA, J. C.; PÉRA, J. Pozzolanic properties of pulverized coal combustion bottom ash. **Cement and Concrete Research**, v. 29, p. 1387 – 1391, 1999.

CHOTARD, T. J.; BONCOEUR-MARTEL, M. P.; SMITH, A.; DUPUY, J. P.; GAULT, C. Application of X-ray computed tomography to characterise the early hydration of calcium aluminate cement. **Cement and Concrete Composites**, v. 25, p. 145-152, 2003.

ITAMBÉ, Cimento Itambé. **Processo de Fabricação do Cimento**, disponível em: <<https://www.cimentoitambe.com.br/processo-fabricacao-cimento/video.php>>. Acesso em: dez. 2021.

COPPOLA, L.; COFFETTI, D.; CROTTI, E. Use of tartaric acid for the production of sustainable Portland-free CSA-based mortars. **Construction and Building Materials**, v. 171, p. 243 – 249, 2018.

CÓRDOBA, PATRICIA. Status of Flue Gas Desulphurisation (FGD) systems from coal-fired power plants: Overview of the physic-chemical control processes of wet limestone FGDs. **Fuel**, v. 144, p. 274 – 286, 2015.

COUSSY, O. **Mechanics and Physics of Porous Solids**. France: John Wiley and Sons, Ltd, 2010.

COUSSY, O. **Mechanics of porous continua**. John Wiley & Sons, New York, 1995.

COUSSY, O. **Porosity Mechanics**. John Wiley and Sons, Ltd, França, 2004.

DAMTOFT, J.S.; LUKASIK, J.; HERFORT, D.; SORRENTINO, D.; GARTNER, E.M. Sustainable development and climate change initiatives. **Cement and Concrete Research**, v. 38, p. 115-127, 2008.

DENG, M.; TANG, M. Formation and expansion of ettringite crystals. **Cement and Concrete Research**, v. 24, p. 119-126, 1994.

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

European Coal Combustion Products Association, **ECOBA**: Production and Utilisation of CCPs in Europe (EU 15), 2012.

European Federation for Specialist Construction Chemicals and Concrete System. **EFNARC**: The European Guidelines for Self-Compacting Concrete. Norfolk, UK, 2005.

EUROPEAN STANDARD. **EN 12350**: Testing fresh concrete - Part 8: Self-compacting concrete - Slump-flow test, 2019.

EUROPEAN STANDARD. **EN 196-3**: Methods of testing cement - determination of setting time and soundness. European Committee for Standardization, 1987.

FELEKOGLU, B.; TOSUN, K.; BARADAN, B.; ATUN, A.; UYULGAN, B. The effect of fly ash and limestone fillers on the viscosity and compressive strength of self-compacting repair mortars. **Cement and Concrete Research**, v. 36, p. 1719-1726, 2006.

FERRARI, L.; KAUFMANN, J.; WINNEFELD, F.; PLANK, J. Interaction of cement model systems with superplasticizers investigated by atomic force microscopy, zeta potential, and adsorption measurements. **Journal of Colloid Interface Science**, v. 347, p. 15-24, 2010.

FIGUEIREDO, S. C.; ÇOPUROĞLU, O.; SCHLANGEN, E. Effect of viscosity modifier admixture on Portland cement paste hydration and microstructure. **Construction and Building Materials**, Especial Issue, v. 212, p. 818-840, 2019.

GEORGIN, J. F.; AMBROISE, J.; PÉRA, J.; REYNOUARD, J. M. Development of self-leveling screed based on calcium sulfoaluminate cement: modelling of curling due to drying. **Cement and Concrete Composites**, v. 30, p. 769–778, 2008.

GEORGIN, J. F.; LE BIHAN, T.; AMBROISE, J.; PÉRA, J. Early-age behavior of materials with a cement matrix. **Cement and Concrete Composites**, v. 40, p. 997-1008, 2010.

GEORGIN, J. F.; PRUD'HOMME, E. Hydration modelling of an ettringite-based binder. **Cement and Concrete Research**, v. 76, p. 51-51, 2015.

GOBBO, L. A. **Aplicação da difração de raios-x e método de Rietveld no estudo de cimento Portland**. Tese (Doutorado), Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 2009.

GUNEYISI, E.; GESOGLU, M.; GHANIM, H.; IPEK, S.; TAHA, I. Influence of the artificial lightweight aggregate on fresh properties and compressive strength of self-compacting mortars. **Construction and building materials**, v.116, p. 151-158, 2016.

HAGENTOFT, C.E. **Chapter 5. Moisture - in Introduction to Building Physics**. Malmö, Holmbergs, p. 87-118, 2011.

HAJIBABAEI, A.; GRASLEY, Z.; LEY, M.T. Mechanisms of dimensional instability caused by differential drying in wet cured cement paste. **Cement and Concrete Research**, v. 79, p. 151-158, 2016.

HE, J; RUI, Z; LING, K. A new method to determine Biot's coefficients of Bakken samples. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 35, p. 259 – 264, 2016.

HENS, H. **Chapter 2: Mass transfer - In Building Physics Heat, Air and Moisture**. Fundamentals and Engineering Methods with Examples and Exercises. Leuven, Ernst and Sohn, p. 123-263, 2007.

HIM, H. K.; LEE H. K. Use of power plant bottom ash as fine and coarse aggregates in high-strength concrete. **Construction and Building Materials**, v. 25, p. 1115 - 1122, 2011.

ISRAELACHVILI, J. N. **Intermolecular and Surface Forces**. Terceira edição, Universidade da California, Santa Bárbara, California, USA, 2003.

ITIM, A.; EZZIANE, H.; KADRI, E.H. Compressive strength and shrinkage of mortar containing various amounts of mineral additions. **Construction and Building Materials**, v. 25, p. 3603-3609, 2011.

JAAFRI, R; SAMOUH, H.; ROZIERE, E. ALAM, S. Y.; WISNIEWSKI, V.; LOUKILI, A. Experimental and numerical analysis of curling behavior of natural hydraulic lime - cement based mortars. **Cement and Concrete Research**, v. 117, p. 1-15, 2019.

JENNINGS, H. M. Refinements to colloid model of C-S-H in cement: CM-II. **Cement and Concrete Research**, v. 38, p. 275-289, 2008.

JENNINGS, H. M.; KUMAR, A.; GAURAV, S. Quantitative discrimination of the nanopore-structure of cement paste during drying: New insights from water sorption isotherms. **Cement and Concrete Research**, v. 76, p. 27-36, 2015.

JUENGER, M. C. G.; WINNEFELD, F.; PROVIS J. L.; IDEKER, J. K. Advances in alternative cementitious binders. **Cement and Concrete Research**, v. 41, p. 1232-1243. 2011.

KARATAŞ, M.; BENLİ, A.; ERGİN, A. Influence of ground pumice powder on the mechanical properties and durability of self-compacting mortars. **Construction and Building Materials**, v. 150, p. 467 - 479, 2017.

KATSIADRAMIS, A.B.; SOTIROPOULOU; PANDERMARAKIS, Z.G. Rheological and Mechanical Response Modifications for a Self-Leveling Mortar. **EPJ Web of Conferences** 6, 23002, 2010.

KHAIRUL, M. A.; ZANGANEH, J.; MOGHTADERI, B. The composition, recycling and utilisation of Bayer red mud. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 141, p. 483-498, 2019.

KIM, H. K. Utilization of sieved and ground coal bottom ash powders as a coarse binder in high-strength mortar to improve workability. **Construction and Building Materials**, v. 91, p. 57 - 64, 2015.

KOGA, G. Y.; ALBERT, B.; NOGUEIRA, P. N. On the hydration of Belite-Ye'elimitate-Ferrite (BYF) cement pastes: Effect of the water-to-cement ratio and presence of fly ash. **Cement and Concrete Research**, v. 137, 2020, 106215.

LEI, D. Y.; GUO, L. P.; SUN, W.; LIU, J. P.; MIAO, C. W. Study on properties of untreated FGD gypsum-based high-strength building materials. **Construction and Building Materials**, v. 153, p. 765 - 773, 2017.

LI, N.; XU, L.; WANG, R.; LI, L.; WANG, P. Experimental study of calcium sulfoaluminate cement-based self-leveling compound exposed to various temperatures and moisture conditions: Hydration mechanism and mortar properties. **Cement and Concrete Research**, v. 108, p. 103 - 115, 2019.

LIBRE, N.A.; KHOSHNAZAR, R.; SHEKARCHI, M. Relationship between fluidity and stability of self-consolidating mortar incorporating chemical and mineral admixtures. **Construction and Building Materials**, v. 24, p. 1262-1271, 2010.

LIU, L.; WANG, X.; CHEN, H.; WAN, C. Microstructure-based modelling of drying shrinkage and microcracking of cement paste at high relative humidity. **Construction and Building Materials**, v. 126, p. 410-425, 2016.

LIU, L.; WANG, X.; CHEN, H.; WAN, C.; ZHANG, M. Numerical modeling of drying shrinkage deformation of cement-based composites by coupling multiscale structure model with 3D lattice analyses. **Computers and Structures**, v. 178, p. 88 - 104, 2017.

LIU, R. X.; POON, C. S. Effects of red mud on properties of self-compacting mortar. **Journal of Cleaner Production**, volume 135, pages 1170 - 1178, 2016.

LIU, R.X.; POON, C.S. Utilization of red mud derived from bauxite in selfcompacting concrete. **Journal of Cleaner Production**, volume 112, pages 384 - 391, 2016.

LIU, X.; ZHANG, N. Utilization of red mud in cement production: a review. **Waste Management & Research**, v. 29, p. 1053-1063, 2011.

LOU, W.; GUAN, B.; WU, Z. Calorimetric study of ternary binder of calcium aluminate cement, Portland-limestone cement and FGD gypsum. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 101, p. 119 – 127, 2010.

LUZ, C. A.; ROCHA, J. C.; M, CHERIAF.; PERA. J. Use of sulfoaluminate cement and bottom ash in the solidification/stabilization of galvanic sludge. **Journal of Hazardous Materials**, v. 136, p. 837 a 845, 2006.

LYRA , A. C. P. L.; AMARAL, A. J. R.; DANTAS, J. O. C.; DANTAS, J. R. A. Gipsita, **Balanço Mineral Brasileiro**, DNPM/PE, 2001.

MANFROI, E. P. **Desenvolvimento de aglomerantes ecoeficientes com encapsulamento de metais pesados**. Tese (Doutorado), Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Florianópolis, 2014.

MANFROI, E. P.; CHERIAF, M.; ROCHA, J.C. Microstructure, mineralogy and environmental evaluation of cementitious composites produced with red mud waste. **Construction and Building Materials**, v. 67, p. 29-36, 2014.

MANFROI, E. P.; CHERIAF, M.; ROCHA, J.C. Development of eco-efficient binders to encapsulation of heavy metals. **NOCMAT - The International Conference on Non-conventional Materials and Technologies**, 2015.

MARTIN, C.; LAWRENCE, P.; RINGOT, E. Efficiency of mineral admixtures in mortars: Quantification of the physical and chemical effects of fine admixtures in relation with compressive strength. **Cement and Concrete Research**, v. 36, p. 264-277, 2006.

MARTIN, T. D. **Mezclas Ternarias de Cemento Portland Cemento de Aluminato de Calcio y Sulfato Cálcico: Mecanismos de Expansión**. Tese (Doutorado), Universidade Plotécnica da Catalunya, Barcelona, Espanha, 2013.

MEDDAH, M. S.; TAGNIT-HAMOU, A. Pore structure of concrete with mineral admixtures and its effect on self-desiccation shrinkage. **ACI Materials Journal**, v. 106, p. 241-250, 2009.

MEDEIROS, J. L.; SILVA, M. S.; GOMES, G. W. O.; MOTA, L. C. Efeito da umidade no módulo de elasticidade dinâmico de argamassas de Cimento. **II Simpósio Brasileiro sobre reabilitação das construções**, Ceará, Brasil, 2019.

MEHDIPOUR, I.; VAHDANI, M.; AMINI, K.; SHEKARCHI, M. Linking stability characteristics to material performance of self-consolidating concrete-equivalent-mortar incorporating fly ash and metakaolin. **Construction and Building Materials**, v. 105, p. 206-217, 2016.

MEHTA, P. K. Mechanism of expansion associated with ettringite formation. **Cement and Concrete Research**, v. 3, p. 1-6, 1973.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto: Microestrutura, Propriedades e Materiais**, 2ª Ed., **IBRACON**, São Paulo, 2014.

MOONEN, L.; NOVEM, B. V. PGD Gypsum and Self-Levelling Floor Screeds. **Studies in Environmental Science**, v. 48, p. 507- 512, 1991.

NEVILLE, A. M. **Propriedades do concreto**. Ed. Pini, 5ª edição. São Paulo: BOOKMAN, 2016.

NUNES, N.L.; FIGUEIREDO, A.D. **Retração do Concreto de Cimento Portland**. **Boletim Técnico**. São Paulo: Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 2006.

ODLER, I. **Lea's Chemistry of Cement and Concrete**. Ed. Peter C. Hewlett, 4th edition, p. 241-271, 1998.

OGAWA, K.; ROU, D. M. C_4A_3S Hydration, ettringite formation, and its expansion mechanism: II. Microstructural observation of expansion. **Cement and Concrete Research**, v. 12, p. 101-109, 1982.

ONISHI, K.; BIER, T. A. Investigation into relations among technological properties, hydration kinetics and early age hydration of self-leveling underlayments. **Cement and Concrete Research**, v. 40, p. 1034-1040, 2010.

ORUJI, S.; BRAKE, N. A.; NALURRI, L.; GUDURU, R. K. Strength activity and microstructure of blended ultra-fine coal bottom ash-cement mortar. **Construction and Building Materials**, v. 153, p. 317-326, 2017.

PELLETIER-CHAIGNAT, L.; WINNEFELD, F.; LOTHENBACH, B.; MÜLLER, C. J. Beneficial use of limestone filler with calcium sulphoaluminate cement. **Construction and Building Materials**, v. 26, p. 619-627, 2012.

PÊRA, J.; AMBROISE, J. New applications of calcium sulfoaluminate cement. **Cement and Concrete Research**, v. 34, p. 671-676, 2004.

PINAZO, G. A.; CUESTA, A.; MATÉ, M. G.; SANTACRUZ, I.; LOSILLA E. R.; SANFÉLIX, S. G.; FAUTH, F.; ARANDA, M. A. G.; DE LA TORRE, A. G. In-situ early-age hydration study of sulfobelite cements by synchrotron powder diffraction. **Cement and Concrete Research**, v. 56, p. 12-19, 2014.

PLANK, J.; WINTER, C. H. Competitive adsorption between superplasticizer and retarder molecules on mineral binder surface. **Cement and Concrete Research**, v. 38, p. 599 – 605, 2008.

QOKU, E.; BIER, T. A.; WESTPHAL, T. Phase assemblage in ettringite-forming cement pastes: A X-ray diffraction and thermal analysis characterization. **Journal of Building Engineering**, v. 12, p. 37–50, 2017.

RAFIEIZONOOZ, M.; MIRZA, J.; SALIM, M. R.; HUSSIN, M. W.; KHANKHAJE, E. Investigation of coal bottom ash and fly ash in concrete as replacement for sand and cement. **Construction and Building Materials**, v. 116, p. 15-24, 2016.

REZVANI, M.; PROSKE, T.; GRAUBNER, C. A. Modelling the drying shrinkage of concrete made with limestone-rich cements. **Cement and Concrete Research**, v. 115, p. 160–175, 2019.

RIZWAN, S. A.; BIER, T. A. Blends of limestone powder and fly-ash enhance the response of self-compacting mortars. **Construction and Building Materials**, v. 27, p. 398-403, 2012.

ROCHA, C. A. A. **Influência da pressão e temperatura de cura e da adição de nacl e kcl no comportamento de pastas para cimentação de poços de petróleo**. Tese (Doutorado), Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Rio de Janeiro, 2015.

ROUGELOT, T.; SKOCZYLAS, F.; BURLION, N. Water desorption and shrinkage in mortars and cement pastes: Experimental study and poromechanical model. **Cement and Concrete Research**, v. 39, p. 36 – 44, 2009.

ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. **Adsorption by Powders and Porous Solids**. France, Elsevier Ltd, 1999.

SAHMARAN, M.; CHRISTIANTO, H.A.; YAMAN, I.O. The effect of chemical admixtures and mineral additives on properties of self-compacting mortars. **Cement & Concrete Composites**, v. 28, p. 432-440, 2006.

SANTOS, F. I. G.; ROCHA, J. C.; CHERIAF, M. Influência da cinza pesada empregada em substituição ao agregado natural nos mecanismos de transferência de umidade em argamassas. **Revista Matéria**, v. 12, p. 253 – 268, 2007.

SCHAEFER, C. O. **Valorização de fonte alternativa de sulfato de cálcio para a produção de argamassas autonivelantes**. Tese (Doutorado), Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Florianópolis (SC), 2013.

SCHAEFER, C. O.; CHERIAF, M.; ROCHA, J. C. Production of Synthetic Phosphoanhydrite and Its Use as a Binder in Self-Leveling Underlayment's (SLU). **Materials**, v. 10, 2017.

SCOLARO, T.P. **Influência de diferentes fileres nas propriedades mecânicas e na retração de argamassas autonivelantes**. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Florianópolis (SC), 2020.

SCOLARO, T.P.; ROCHA, J. C. Effect of filler nature on mechanical performance and drying shrinkage of self-leveling mortars. **IBRACON – Structures and Materials Journal**, v. 14, n. 3, 2021.

SCRIVENER, K. L.; CAPMAS, A. Calcium Aluminate Cements. **Lea's Chemistry of Cement and Concrete**, quarta edição, p. 713 a 782, 1998.

SEIFERT, S.; NEUBAUER, J.; GOETZ-NEUNHOEFFER F. Spatially resolved quantitative in-situ phase analysis of a self-leveling compound. **Cement and Concrete Research**, v. 42, p. 919-917, 2012.

SING, K. S. W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R. A.; ROUQUÉROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. **International Union of Pure and Applied Chemistry**, v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985.

SINGH, N. B.; MIDDENDORF, B. Calcium sulphate hemihydrate hydration leading to gypsum crystallization. **Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials**, v. 53, p. 57 - 77, 2007.

SONG, H.; JEONG, Y.; BAE, S.; JUN, Y.; YOON, S.; EUN OH, J. A study of thermal decomposition of phases in cementitious systems using HT-XRD and TG. **Construction and Building Materials**, v. 169, p. 648 - 661, 2018.

TAYLOR, H.F.W. **Cement Chemistry**. Thomas Telford Ltd, 1990.

TAZAWA, E. I.; SATO, R.; SAKAI, E.; MIYAZAWA, S. Work of JCI Committee on autogenous shrinkage. **International RILEM Workshop - Shrinkage of Concrete**, p. 21-40, 2000.

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVIER, J. P.; REINOSO, F. R.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the

evaluation of surface area and pore size distribution. IUPAC Technical Report, **International Union of Pure and Applied Chemistry**, v. 87, p. 1051–1069, 2015.

VENKATESH, C.; NERELLA, R.; CHAND, M. S. R. Comparison of mechanical and durability properties of treated and untreated red mud concrete. **Materials Today: Proceedings**, v. 27, p. 284 – 287, 2020.

VIYASUN, K.; ANURADHA, R.; THANGAPANDI, K.; KUMAR D. S.; SIVAKRISHNA, A.; GOBINATH, R. Investigation on performance of red mud based concrete. **Materials Today: Proceedings**, v. 39, p. 796–799, 2021.

WANG, D.; SHI, C.; FARZADNIA, N.; SHI, Z.; JIA, H.; OU, Z. A review on use of limestone powder in cement-based materials: Mechanism, hydration and microstructures. **Construction and Building Materials**, v. 181, p. 659 - 672, 2018.

WANG, S.; JIN, H.; DENG, Y.; XIAO, Y. Comprehensive utilization status of red mud in China: A critical review. **Journal of Cleaner Production**, v. 289, n. 121536, 2021.

WOLF, J. J.; JANSEN, D.; GOETZ-NEUNHOEFFER, F.; NEUBAUER, J. Relating phase transitions to pore size distributions and mechanical mortar properties in CSA-OPC-C\$ based systems – The potential impact of delayed straelingite formation. **Cement and Concrete Research**, v. 147, 2021, 106496.

WU, L.; FARZADNIA, N.; SHI, C.; ZHANG, Z.; WANG, H. Autogenous shrinkage of high performance concrete: A review. **Construction and Building Materials**, v. 149, p. 62 - 75, 2017.

WYRZYKOWSKI, M. ; GHOURCHIAN, S. ; SINTHUPINYO, S.; CHITVORANUND, N.; CHINTANA , T.; LURA, P. Internal curing of high performance mortars with bottom ash. **Cement and Concrete Research**, v. 71, p. 1 – 9, 2016.

XU, L.; LI, N. WANG, R. WANG, P. A comprehensive study on the relationship between mechanical properties and microstructural development of calcium sulfoaluminate cement based self-leveling underlayments. **Construction and Building Materials**, v. 163, p. 225 - 234, 2018.

XU, L.; WU, K.; ROBLER, C.; WANG, P.; LUDWIG, H.M. Influence of curing temperatures on the hydration of calcium aluminate cement/Portland cement/calcium sulfate blends. **Cement and Concrete Composites**, v. 80, p. 298-306, 2017.

YANG, J.; LIU, L.; LIAO, Q.; WU, J.; Li, J.; ZHANG, L. Effect of superabsorbent polymers on the drying and autogenous shrinkage properties of self-leveling mortar. **Construction and Building Materials**, v. 201, p. 401-407, 2019.

YANG, J.K.; XIAO, B. Development of unsintered construction materials from red mud wastes produced in the sintering alumina process. **Construction and Building Materials**, v. 22, p. 2299 – 2307, 2008.

YANG, L.; ZHANG, Y.; YAN, Y. Utilization of original phosphogypsum as raw material for the preparation of self-leveling mortar. **Journal of Cleaner Production**, volume 127, pages 204-213, 2016.

ZHANG, J; SCHERER, G. W. Comparison of methods for arresting hydration of cement. **Cement and Concrete Research**, v. 41, p. 1024-1036, 2011.

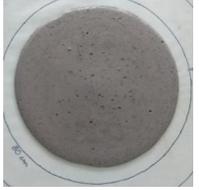
ZHANG, S.; XU, X. MEMON, S. A.; DONG, Z.; Li, D.; CUI, H. Effect of calcium sulfate type and dosage on properties of calcium aluminate cement-based self-leveling mortar. **Construction and Building Materials**, v. 167, p. 253 – 262, 2018.

ZHANG, Y.; YU, P.; PAN, F.; HE, Y. The synergistic effect of AFt enhancement and expansion in Portland cement-aluminate cement-FGD gypsum composite cementitious system. **Construction and Building Materials**, v. 190, p. 985 – 994, 2018.

ZHANG, J.; HOU, HAN, Y. Micromechanical modeling on autogenous and drying shrinkages of concrete. **Construction and Building Materials**, v. 29, p. 230 – 240, 2012.

APÊNDICE A – Espalhamento das argamassas autonivelantes de referência

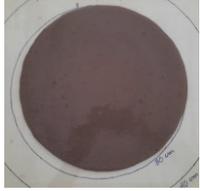
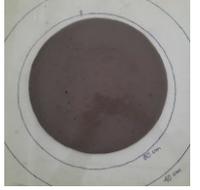
Tabela 29: Imagens de argamassas autonivelantes com 10% e 20% de CP.

	20% CP 2,33 CAC/FGD 0,2 FC		10% CP 2,33 CAC/FGD 0,2 FC
	20% CP 3,00 CAC/FGD 0,2 FC		10% CP 3,00 CAC/FGD 0,2 FC
	20% CP 4,00 CAC/FGD 0,2 FC		10% CP 4,00 CAC/FGD 0,2 FC
	20% CP 2,33 CAC/FGD 0,3 FC		10% CP 2,33 CAC/FGD 0,3 FC
	20% CP 3,00 CAC/FGD 0,3 FC		10% CP 3,00 CAC/FGD 0,3 FC
	20% CP 4,00 CAC/FGD 0,3 FC		10% CP 4,00 CAC/FGD 0,3 FC

Fonte: Autor.

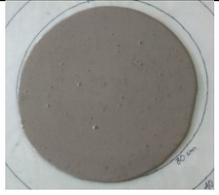
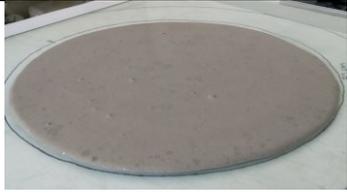
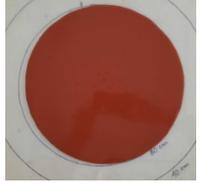
APÊNDICE B – Espalhamento das argamassas autonivelantes com adições de resíduos.

Tabela 30: Imagens de argamassas autonivelantes com substituições parciais e toais de 0,2 de FC por CZP e por LV .

		100% FC
		50% FC 50% CZP
		100% CZP
		50% FC 50% LV
		100% LV

Fonte: Autor.

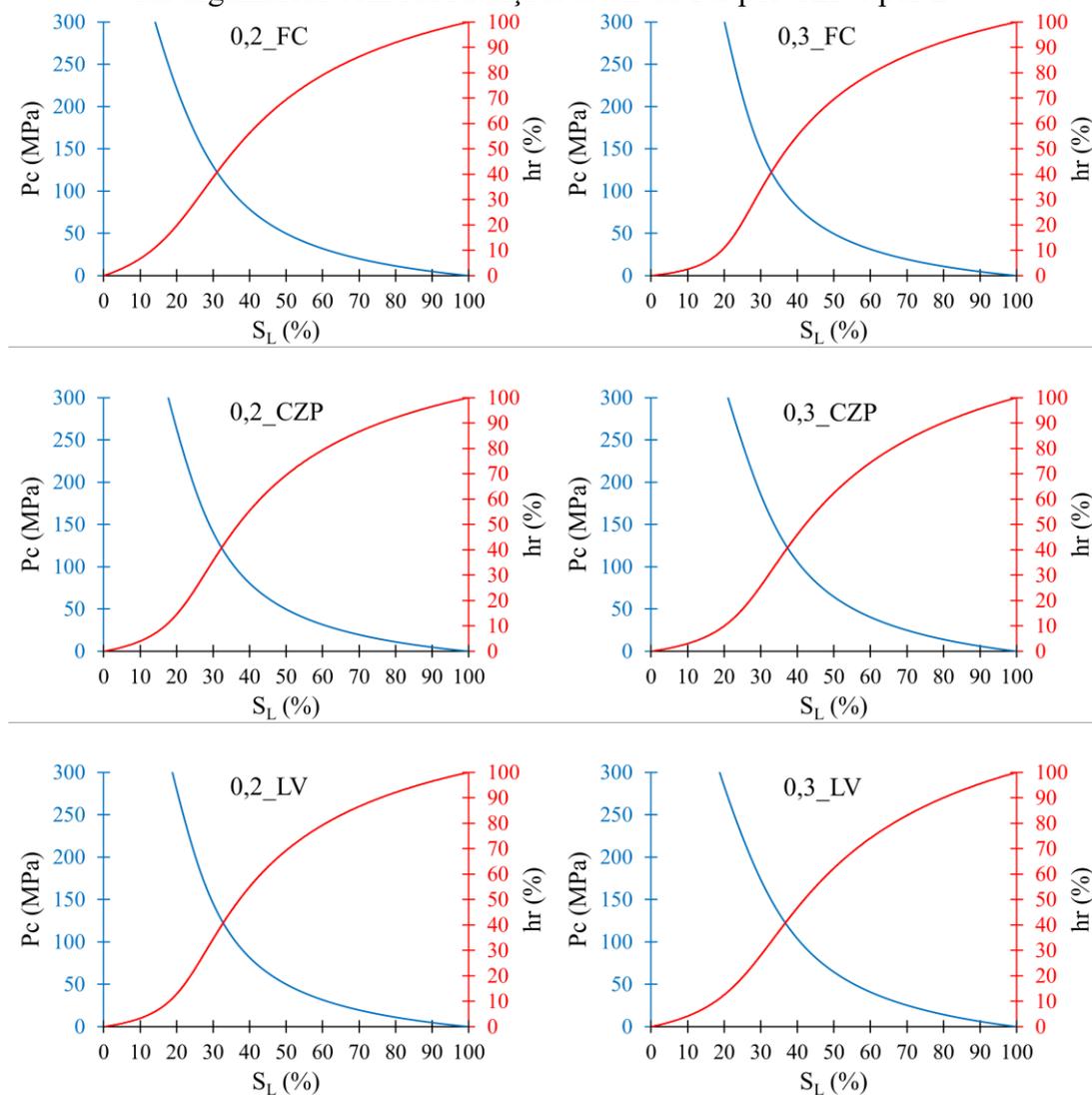
Tabela 31: Imagens de argamassas autonivelantes com substituições parciais e toais de 0,3 de FC por CZP e por LV .

		100% FC
		50% FC 50% CZP
		100% CZP
		50% FC 50% LV
		100% LV

Fonte: Autor.

APÊNDICE C – Simulações de pressão capilar (P_c) e umidade relativa (h_r), em função do grau de saturação (S_L).

Figura 140: Pressão capilar (P_c) e umidade relativa (h_r), em função do grau de saturação (S_L), das argamassas com substituições totais de FC por CZP e por LV.



Fonte: Autor.