



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

Rafael Dors Sakata

**Matrizes cimentícias de concreto de ultra-alto desempenho com filler  
calcário.**

Florianópolis

2021



Rafael Dors Sakata

**Matrizes cimentícias de concreto de ultra-alto desempenho com filler  
calcário.**

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. Wellington Longuini Repette Dr.

Florianópolis

2021

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

Dors Sakata, Rafael

Matrizes cimentícias de concreto de ultra-alto desempenho com fíler calcário / Rafael Dors Sakata ; orientador, Wellington Longuini Repette, 2021.  
221 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Florianópolis, 2021.

Inclui referências.

1. Engenharia Civil. 2. Concreto de ultra-alto desempenho. 3. Fíler calcário. 4. Empacotamento. 5. Tratamento térmico. I. Longuini Repette, Wellington. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós Graduação em Engenharia Civil. III. Título.

Rafael Dors Sakata

**Matrizes cimentícias de concreto de ultra-alto desempenho com filler calcário.**

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

---

Prof. Guilherme Aris Parsekian, Dr.  
Universidade Federal de São Carlos  
(UFSCar)

---

Prof. Paulo Cesar Correia Gomes, Dr.  
Universidade Federal de Alagoas  
(UFAL)

---

Prof. Philippe Jean Paul Gleize, Dr.  
Universidade Federal de Santa Catarina  
(UFSC)

---

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

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.  
Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil

---

Prof. Wellington Longuini Repette, Dr.  
Orientador

Florianópolis, 2021.



Dedico este trabalho aos meus amados pais, Regina e Arlindo, e irmãos, Annelise e Rodrigo.



## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pela vida, saúde e pela minha família.

Em seguida agradeço as pessoas que foram essenciais nestes anos de estudo, meus queridos pais Arlindo Kazeryoshi Dors Sakata e Regina Brigida Dors Sakata, pelo amor, confiança e apoio para conquistar meus sonhos. Aos meus queridos irmãos Rodrigo Dors Sakata e Annelise Dors Sakata Ribeiro pelo amor e incentivo. Ao meu cunhado Fabricio Nascimento Ribeiro pela amizade e incentivo. Ao meu sócio e amigo Luis Gustavo Rodrigues pela amizade e apoio, por possibilitar a minha vinda a Florianópolis ao cuidar da nossa obra, e por ser tão paciente. Ao amigo Paulo Ricardo de Matos pela amizade e inspiração, também por ter me acolhido em sua casa, suas contribuições foram essenciais para esta tese. Ao amigo Vitor Madureira Novo pela amizade e apoio, pela viagem mais extraordinária e por me acolher em sua casa. Aos amigos Fernando Anghinoni Marin e Matheus Felipe Marcon pela amizade e companhia em várias aventuras.

Agradeço ao meu orientador Wellington Longuini Repette, que me honra com sua orientação, confiança e ensinamentos desde o mestrado. Obrigado pelo suporte, paciência e tempo.

Aos membros da banca examinadora, professores Guilherme Aris Parsekian, Paulo Cesar Correia Gomes, Philippe Jean Paul Gleize e Roberto Caldas de Andrade Pinto, pela disponibilidade de avaliar o trabalho e pelas contribuições.

Ao professor Carlos Eduardo Maduro de Campos e ao Laboratório Multiusuário de Difração de Raios X (LDRX) da UFSC, pelo apoio nos ensaios de DRX e valiosos ensinamentos sobre DRX. Ao professor Fabiano Raupp-Pereira e Ma. Juliana Acordi Monsani, do grupo VALORA da UNESC, pelo apoio nos ensaios de picnometria a hélio, BET e BJH. Ao Dr. Cristiano Binder e Ma. Patrícia Bodanese Prates, do LabMat da UFSC, pelo apoio nos ensaios de MEV-EDS.

Às empresas que doaram os materiais: Calcário Botuvera Mineração Rio do Ouro (fíler calcário), Supremo Secil Cimentos (cimento), GCP Applied Technologies (aditivo), Elkem (sílica ativa).

Aos amigos Rudiele Shankoski e Ronaldo Pilar pelo apoio, inspiração e incentivo. Aos amigos Eduardo Graeff, Lucas Onghero, Vinícius Uliano, César Casagrande, Lidiane Jochem, Joana Formica, Heitor Theodoro, Jéssica Cavalca, Marcelo Esposito, Gisanara Dors, Artur Ruviano, Giovanni Ramos, Laura Silvestro, Adriano Bonatto, Jonathan Estrela, Ricardo Voss, Waldir Reineher e Vitor Luiz Martini Piva (in memoriam).

A querida nonna Humilde (in memorian) e nonno Jacob (in memorian), a querida batian Aparecida (in memorian), sendo meus modelos de bondade, fé e humildade.

À Universidade Federal de Santa Catarina, especialmente ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil – PPGEC, a seus professores e funcionários, em especial a Mari e a Priscila Ferreira. Ao Laboratório de Materiais de Construção Civil da UFSC (LMCC) e ao Laboratório de Aplicação de Nanotecnologia em Construção Civil (NANOTEC-LAB, UFSC).

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Fundação de Amparo à Pesquisa e Inovação do Estado de Santa Catarina (FAPESC) pelo suporte financeiro, por meio de bolsa de estudo e financiamento dos equipamentos utilizados na pesquisa. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

“Não devemos deixar de explorar, e o fim de toda a nossa exploração, será chegar aonde começamos e conhecer o lugar pela primeira vez.”

(T. S. Eliot, 1943)



## RESUMO

O concreto de ultra-alto desempenho (CUAD) é um material cimentício que apresenta resistências à compressão acima de 120 MPa, com elevada durabilidade e trabalhabilidade. O CUAD utiliza alta quantidade de cimento e sílica ativa em sua composição, gerando elevado custo e impacto ambiental. Desse modo, há interesse científico e tecnológico no uso de elevadas quantidades de fíler calcário (FC) em CUAD. Neste trabalho foram estudadas as influências de diferentes teores de fíler calcário em substituição ao cimento (25, 50 e 75%) e tamanhos de fíler calcário ( $D_{50}$  de 8, 16 e 32  $\mu\text{m}$ ) em pastas de CUAD. O tratamento térmico a 90 °C durante 48 horas foi avaliado. O empacotamento granular, comportamento reológico, hidratação do cimento, resistência mecânica, porosidade e microestrutura foram analisados. O empacotamento aumentou com a diminuição do tamanho do FC. Os ensaios reológicos apresentaram ajuste não linear de Herschel-Bulkley. O aumento da quantidade de FC e a diminuição de seu tamanho, diminuíram a viscosidade aparente e a tensão de escoamento. O aumento da quantidade de FC nas pastas, aumentou o grau de hidratação do clínquer. A resistência à compressão das pastas com 25% de FC foram equivalentes à da referência. Resistências à compressão de 120 e 63 MPa, aos 91 dias, foram alcançadas com 50% e 75% de FC respectivamente. A porosidade aumentou com o aumento da quantidade de FC, porém, porosidades próximas à referência foram verificadas nas pastas com 25 e 50% de FC. A análise quantitativa por DRX demonstrou que até 365 dias de hidratação do cimento, o tamanho do FC não alterou os produtos de hidratação. O tratamento térmico (TT) aumentou a resistência à compressão aos 7 dias, porém, aos 28 e 91 dias as resistências à compressão das pastas com TT, ficaram menores que as das pastas sem tratamento. Houve aumento do grau de hidratação do clínquer aos 7 dias com o TT.

**Palavras-chave:** Concreto de ultra-alto desempenho, fíler calcário, empacotamento, tratamento térmico.



## ABSTRACT

Ultra-high performance concrete (UHPC) is a cementitious material with compressive strengths above 120 MPa, high durability and workability. UHPC uses a high amount of cement and silica fume, generating high cost and environmental impact. Thus, there is scientific and technological interest in using high amounts of limestone in UHPC. This thesis studied the influence of different limestone contents in replacement of cement (25, 50 and 75%) and limestone sizes (D50 of 8, 16 and 32  $\mu\text{m}$ ) in UHPC pastes. Thermal treatment at 90 °C for 48 hours was evaluated. Granular packing, rheological behavior, cement hydration, mechanical strength, porosity, and microstructure were analyzed. Packing increased with decreasing limestone size. The rheological tests showed a nonlinear Herschel-Bulkley fit. The increase in the amount of limestone, and the decrease in its size, decreased the apparent viscosity and the yield stress. The increase in the amount of limestone in the pastes increased the degree of hydration of the clinker. The compressive strength of the pastes with 25% limestone were equivalent to the reference. Compressive strengths of 120 and 63 MPa, at 91 days, were achieved with 50% and 75% FC respectively. The porosity increased with the increment limestone; however, porosities close to the reference were verified in the pastes with 25 and 50% of limestone. Quantitative analysis by XRD showed that up to 365 days of cement hydration, the FC size did not change the hydration products. The heat treatment (TT) increased the compressive strength at 7 days, however, at 28 and 91 days, the compressive strengths of the TT pastes were lower than those untreated. There was an increase in the degree of clinker hydration at 7 days with TT.

**Keywords:** Ultra-high performance concrete. Limestone. Packaging. Heat treatment.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Curvas granulométricas acumuladas ideais para maior empacotamento das partículas, segundo Fuller, Andreasen/Andersen e Funk/Dinger. ....	44
Figura 2 – Adsorção da água em diferentes quantidades nas partículas de cimento. ....	47
Figura 3 – Comparação do espalhamento de CUAD sem filer calcário (a) e com 50% de filer calcário em substituição ao cimento (b). ....	52
Figura 4 - Distribuições granulométricas dos materiais. ....	71
Figura 5 – Micrografias de elétrons secundários do cimento. ....	73
Figura 6 – Alterações nos $D_{50}$ em relação ao tempo de moagem dos FC. ....	75
Figura 7 – Granulometrias de diferentes moagens dos FC-8 $\mu\text{m}$ e FC-16 $\mu\text{m}$ (a) e a granulometria utilizada do cimento e dos FC (b). ....	76
Figura 8 – Micrografias de elétrons secundários do filer calcário. (a) 32 $\mu\text{m}$ , (b) 16 $\mu\text{m}$ , (c) 8 $\mu\text{m}$ . ....	77
Figura 9 – Micrografias de elétrons secundários da sílica ativa. ....	79
Figura 10 – Distribuição granulométrica das pastas REF com 8% de sílica ativa ( $P_{\text{mix}}$ ), comparadas com CPFT ( $P_{\text{target}}$ ) com “ $n$ ” de 0,23 (a) e 0.34 (b). ....	83
Figura 11 - Cone para Mini Slump. ....	87
Figura 12 – Efeito do $n$ , no somatório de área do RSS, para a composição B-8. ....	98
Figura 13 – Efeito da quantidade e tamanho do FC no módulo de distribuição com área de RSS mínima. ....	99
Figura 14 – Curvas das misturas ( $P_{\text{mix}}$ ) e curvas ideais ( $P_{\text{tar}}$ ) das composições com $n= 0,23$ . ....	100
Figura 15 – Curvas das misturas ( $P_{\text{mix}}$ ) e curvas ideais ( $P_{\text{tar}}$ ) das composições com $n$ para RSS mínimo. ....	101
Figura 16 – Valores de RSS para os diferentes tamanhos e quantidades de FC, utilizando os valores de $n$ com menores RSS. ....	102
Figura 17 – IPS para as diferentes composições. ....	105
Figura 18 – Empacotamento através da consolidação por centrifugação. ....	105
Figura 19 – Água removida no ensaio de consolidação por centrifugação. ....	107
Figura 20 – Água/aglomerante finais após ensaio de consolidação por centrifugação. ....	108
Figura 21 – Correlações entre RSS, IPS e empacotamento por centrifugação. ....	109
Figura 22 – Curvas de fluxo ( $\pm$ desvio padrão) e valores de $n$ das pastas de CUAD. ....	111
Figura 23 – Viscosidade plástica equivalente calculada até 100/s e viscosidade plástica aparente em 10/s. ....	112

Figura 24 – Propriedades reológica das pastas; (a) mini slump; (b) tensão de escoamento; (c) viscosidade em $10 \text{ s}^{-1}$ e (d) área de histerese. ....	113
Figura 25 – Correlações entre a viscosidade plástica aparente ( $\mu$ ) em $10/\text{s}$ e índices de empacotamento. ....	115
Figura 26 – Resistencia mecânica à compressão aos 3, 7, 28 e 91 dias.....	117
Figura 27 – Comparativo da resistência mecânica à compressão aos 91 dias e empacotamento pela consolidação por centrifugação. ....	119
Figura 28 – Correlações entre a resistência à compressão aos 91 dias e índices de empacotamento. ....	119
Figura 29 – Módulo dinâmico.....	121
Figura 30 – Correlação entre o módulo de elasticidade calculado e o módulo dinâmico aos 419 dias. ....	123
Figura 31 – Correlação entre resistência à compressão aos 91 dias e módulo dinâmico aos 98 dias. ....	123
Figura 32 – Volume de poros permeáveis a água aos 419 dias. ....	124
Figura 33 – Volume de poros permeáveis ao gás hélio aos 120 dias.....	126
Figura 34 – Porosidade acumulada segundo método BJH aos 300 dias. ....	128
Figura 35 – Volumes de poros menores que 8 nm, entre 8 e 38 nm, e totais. ....	128
Figura 36 – Correlações entre índices de porosidade. a) todas as composições. b) retiradas as pastas B-16 e B32 da porosidade em água e C-8 da porosidade BJH. ....	130
Figura 37 – Correlações entre a resistência à compressão aos 91 dias e índices de porosidade. a) todas as composições. b) retiradas as pastas B-16 e B32 da porosidade em água e C-8 da porosidade BJH. ....	131
Figura 38 – Fluxo de calor liberado pelas pastas nas primeiras 48 horas. a) REF; b) pastas A; c) pastas B; d) pastas C. ....	132
Figura 39 – Calor acumulado pelas pastas nas primeiras 72 horas. a) REF; b) pastas A; c) pastas B; d) pastas C. ....	133
Figura 40 – Fluxo de calor liberado pelo cimento nas primeiras 72 horas. a) REF; b) pastas A; c) pastas B; d) pastas C. ....	134
Figura 41 – Calor acumulado pelo cimento nas primeiras 72 horas. a) REF; b) pastas com A; c) pastas B; d) pastas C. ....	134
Figura 42 – Picos principais de calor. a) Valores normalizados por grama de pasta; b) Valores normalizados por grama de cimento. ....	135

Figura 43 – Calor acumulado. a) Valores normalizados por grama de pasta; b) Valores normalizados por grama de cimento.....	136
Figura 44 – Período de indução do cimento. ....	136
Figura 45 – DRX <i>in situ</i> da pasta REF durante as primeiras 48 horas. ....	138
Figura 46 – DRX <i>in situ</i> , silicatos e portlandita das pastas REF (a), A-8 (b), A-16 (c) e A-32 (d). ....	139
Figura 47 – DRX <i>in situ</i> , aluminatos das pastas REF (a), A-8 (b), A-16 (c) e A-32 (d).....	142
Figura 48 – DRX <i>in situ</i> , inertes das pastas REF (a), A-8 (b), A-16 (c) e A-32 (d).....	144
Figura 49 – DRX <i>in situ</i> dos silicatos e fluxo de calor das pastas REF (a), A-8 (b), A-16 (c) e A-32 (c). ....	146
Figura 50 – DRX <i>in situ</i> dos aluminatos e fluxo de calor das pastas REF (a), A-8 (b), A-16 (c) e A-32 (c).....	147
Figura 51 – Correlação do grau de hidratação do cimento aos 2 dias e calor liberado na hidratação do cimento das pastas REF (a), A-8 (b), A-16 (c) e A-32 (c).....	148
Figura 52 – Água quimicamente combinada aos 7 e 28 dias. ....	150
Figura 53 – Análise quantitativa dos silicatos, portlandita e amorfo nas idades de 2, 7, 28, 91 e 365 dias.....	151
Figura 54 – Análise quantitativa da portlandita nas idades de 2, 7, 28, 91 e 365 dias.....	154
Figura 55 – Análise quantitativa dos aluminatos (aluminato, etringita, hemicarbonato, monocarbonato e ferrita) nas idades de 2, 7, 28, 91 e 365 dias. ....	155
Figura 56 – Análise quantitativa dos inertes (calcita, dolomita, periclase e quartzo) nas idades de 2, 7, 28, 91 e 365 dias. ....	157
Figura 57 – Grau de hidratação do cimento. ....	158
Figura 58 – Imagens BSE (500x) das pastas REF, A-8, B-8 e C-8 aos 28 dias.....	159
Figura 59 – Imagens BSE das pastas REF, B-8, B-16 e B-32 aos 28 dias.....	160
Figura 60 – Localização e análises de EDS e respectivos EDS da pasta A-8 aos 28 dias. ....	161
Figura 61 – Destaque da alita, belita e ferrita por intensidade de cor. BSE da pasta B-8 com magnificação de 500x.....	162
Figura 62 – Comparativo de alita, belita e ferrita quantificados por DRX e por imagens aos 28 dias.....	163
Figura 63 – Resistência à compressão das pastas aos 7, 28 e 91 dias com tratamento térmico (TT) e sem: a) REF, b) A-8, c) B-8 e d) C-8. ....	164
Figura 64 – Resistência à compressão das pastas aos 7, 28 e 91 dias com tratamento térmico (TT) e sem: a) REF, b) B-8, c) B-16 e d) B-32. ....	165

Figura 65 – Análise quantitativa dos silicatos, portlandita e amorfo nas idades de 7 ,28, 91 e 365 dias. Pastas com tratamento térmico e sem: a) REF; b) A-8; c) B-8; d) C-8.....	166
Figura 66 – Análise quantitativa dos silicatos, portlandita e amorfo, nas idades de 7 ,28, 91 e 365 dias. Pastas com tratamento térmico e sem: a) REF; b) B-8; c) B-16; d) B-32. ....	168
Figura 67 – Análise quantitativa dos aluminatos (aluminato, etringita, hemicarbonato, monocarbonato e ferrita) nas idades de 7 ,28, 91 e 365 dias. Pastas com tratamento térmico e sem: a) REF; b) A-8; c) B-8; d) C-8. ....	169
Figura 68 – Análise quantitativa dos aluminatos (aluminato, etringita, hemicarbonato, monocarbonato e ferrita) nas idades de 7 ,28, 91 e 365 dias. Pastas com tratamento térmico e sem: a) REF; b) B-8; c) B-16; d) C-32.....	171
Figura 69 – Análise quantitativa dos inertes (calcita, dolomita, periclase e quartzo) nas idades de 7 ,28, 91 e 365 dias. Pastas com tratamento térmico e sem: a) REF; b) A-8; c) B-8; d) C-8. ....	172
Figura 70 – Análise quantitativa dos inertes (calcita, dolomita, periclase e quartzo) nas idades de 7 ,28, 91 e 365 dias. Pastas com tratamento térmico e sem: a) REF; b) B-8; c) B-16; d) B-32.....	173
Figura 71 – Grau de hidratação do cimento com e sem tratamento térmico. ....	174
Figura 72 – Imagens BSE (500x) das pastas REF, A-8, B-8 e C-8, com e sem tratamento térmico, aos 28 dias.....	175
Figura 73 – Imagens BSE (500x) das pastas B-8, B-16 e B-32, com e sem tratamento térmico, aos 28 dias.....	177
Figura 74 – Comparativo de alita, belita e ferrita, das pastas com tratamento térmico, quantificados por DRX e por imagens aos 28 dias. ....	178
Figura 75 – DRX de 3 horas na porta-amostra de 27 mm, do cimento e suas fases.....	205
Figura 76 – DRX de três horas do FC-8 e suas fases.....	207
Figura 77 – DRX da sílica ativa. (a) Sílica ativa ZB 2 horas e 30 minutos, (b) Sílica ativa 27mm 3 horas e 30 minutos com corundum. ....	209
Figura 78 – Resistência à compressão de pastas com diferentes teores de sílica ativa.....	211
Figura 79 – Valores de RSS e porcentagem do RSS acumulado. (a) REF e (b) B-8.....	215
Figura 80 – Valores de RSS, porcentagem do RSS acumulado e da área acumulada. (a) REF e (b) B-8.....	217
Figura 81 – Picos calculados da alita aos 28 dias das pastas REF, A-8, B-8 e C-8.....	219
Figura 82 – Estrutura amorfa calculada do C-S-H aos 28 dias das REF, A-8, B-8 e C-8 (linhas preta, vermelha, azul e verde respectivamente). ....	219

Figura 83 – Estrutura amorfa calculada do C-S-H aos 28 dias das B-8, B-16 e B-32 (linhas preta, vermelha e azul respectivamente).....	220
Figura 84 – Estrutura amorfa calculada do C-S-H aos 7, 28, 91 e 365 dias (linhas preta, vermelha, azul e verde respectivamente) das pastas REF, A-8, B-8 e C-8. ....	221



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição típica de CPR e principais propriedades.....	38
Tabela 2 – Resultados de ensaios de espalhamento em CUAD. ....	51
Tabela 3 – Exemplos de curas térmicas realizadas em CUAD e seus efeitos na resistência à compressão. ....	64
Tabela 4 – Ensaio realizado.....	70
Tabela 5 – Nomenclatura das pastas. ....	70
Tabela 6 – Propriedades físicas e químicas do cimento CP V – ARI. ....	72
Tabela 7 – Análise quantitativa de fases do cimento.....	73
Tabela 8 – Propriedades físicas e químicas do filer calcário.....	74
Tabela 9 – Análise quantitativa de fases do filer calcário. ....	76
Tabela 10 – Propriedades físicas e químicas da sílica ativa 971 U. ....	78
Tabela 11 – Análise quantitativa de fases da sílica ativa. ....	78
Tabela 12 – Propriedades e informações do aditivo superplastificante.....	79
Tabela 13 – Composições das pastas de CUAD com filer calcário. ....	80
Tabela 14 – Nomenclatura das pastas.....	97
Tabela 15 – Valores de áreas específica superficiais e fatores de forma para os materiais anidros. ....	103
Tabela 16 – Características da solução para cálculo do IPS das partículas separadamente...	103
Tabela 17 – Características da solução para cálculo do IPS das pastas. ....	104
Tabela 18 – Contribuições das fases hidratadas no módulo de elasticidade calculado. ....	122
Tabela 19 – Análise quantitativa de fases do cimento.....	206
Tabela 20 – Análise quantitativa de fases do filer calcário. ....	208
Tabela 21 – Análise quantitativa de fases da sílica ativa. ....	210
Tabela 22 – Composições das pastas com diferentes teores de sílica ativa. ....	211



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

a/c	Relação água/cimento
a/ag	Relação água/aglomerante
a/fi	Relação água/finos
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASTM	<i>American Society of Testing and Materials</i>
CAD	Concreto de alto desempenho
C-S-H	Silicato de cálcio hidratado
CPFT	<i>Cumulative percent finer than</i>
CPR	Concreto de pós reativos
CP V ARI	Cimento Portland de alta resistência inicial
CUAD	Concreto de ultra-alto desempenho
D <sub>50</sub>	Diâmetro passante acumulado de 50% das partículas
DRX	Difração de raios X
EFA	Espessura do filme de água
EN	<i>European Standards</i>
IPS	<i>Inter particle space</i>
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
PIM	Porosimetria por intrusão de mercúrio
NANOTEC	Laboratório de Aplicações de Nanotecnologia em Construção Civil
NBR	Norma brasileira registrada
f <sub>c</sub>	Resistência à compressão
FC	Fíler calcário
PIM	Porosimetria por intrusão de mercúrio
Pof	Porosidade da fração sólida no empacotamento máximo
RSS	<i>Residual Sum of Squares</i>
SA	Sílica ativa
TG	Termogravimetria
TT	Tratamento térmico



## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>29</b>
1.1 JUSTIFICATIVA DA PESQUISA .....	30
1.2 ORIGINALIDADE .....	32
1.3 OBJETIVO GERAL.....	34
1.4 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	34
1.5 DELIMITAÇÕES DO TRABALHO .....	34
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>37</b>
2.1 CONCRETO DE ULTRA-ALTO DESEMPENHO .....	37
2.2 FÍLER CALCÁRIO EM MATERIAIS CIMENTÍCIOS .....	40
2.3 EMPACOTAMENTO DE PARTÍCULAS .....	42
2.4 REOLOGIA APLICADA A MATERIAIS CIMENTÍCIOS .....	48
<b>2.4.1 Efeitos do filer calcário na reologia de materiais cimentícios .....</b>	<b>52</b>
2.5 PROPRIEDADES MECÂNICAS.....	53
<b>2.5.1 Efeitos do filer calcário nas propriedades mecânicas .....</b>	<b>55</b>
2.6 HIDRATAÇÃO DO CIMENTO PORTLAND .....	56
<b>2.6.1 Efeitos do filer calcário na hidratação do cimento .....</b>	<b>58</b>
2.7 MICROESTRUTURA .....	59
<b>2.7.1 Efeitos do filer calcário na microestrutura .....</b>	<b>61</b>
2.8 TRATAMENTO TÉRMICO.....	62
<b>SÍNTESE DA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>65</b>
<b>3 PROGRAMA EXPERIMENTAL .....</b>	<b>69</b>
3.1 MATERIAIS .....	71
<b>3.1.1 Cimento .....</b>	<b>71</b>
<b>3.1.2 Fíler calcário .....</b>	<b>73</b>
<b>3.1.3 Sílica ativa .....</b>	<b>77</b>
<b>3.1.4 Aditivo superplastificante .....</b>	<b>79</b>

3.2 MÉTODOS DE ENSAIOS .....	80
3.2.1 Proporcionamento das misturas e preparação das amostras .....	80
3.2.2 Tratamento térmico .....	82
3.2.3 Empacotamento de partículas.....	82
3.2.4 Propriedades no estado fresco .....	85
3.2.5 Propriedades no estado endurecido.....	87
3.2.6 Caracterização da porosidade.....	88
3.2.7 Ensaios para avaliação da hidratação do cimento Portland .....	90
3.2.8 Análise de imagens .....	94
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	97
4.1 EMPACOTAMENTO .....	97
4.1.1 Modelo modificado de Andreasen e Andersen .....	97
4.1.2 IPS .....	102
4.1.3 Consolidação por centrifugação .....	105
4.1.4 Correlações entre índices de empacotamento .....	108
4.1.5 Conclusões parciais .....	109
4.2 COMPORTAMENTO REOLÓGICO .....	109
4.2.1 Conclusões parciais .....	116
4.3 PROPRIEDADES MECÂNICAS .....	116
4.3.1 Resistência à compressão.....	116
4.3.2 Módulo de elasticidade dinâmico.....	120
4.3.3 Conclusões parciais .....	124
4.4 POROSIDADE .....	124
4.4.1 Volume de poros permeáveis a água .....	124
4.4.2 Picnometria a hélio.....	126
4.4.3 BJH.....	127
4.4.4 Correlações entre índices de porosidade.....	129

4.4.5 Correlações entre índices de porosidade e resistência à compressão .....	130
4.4.6 Conclusões parciais .....	131
4.5 CALORIMETRIA ISOTÉRMICA DE CONDUÇÃO .....	132
4.5.1 Conclusões parciais .....	137
4.6 DRX <i>IN SITU</i> .....	137
4.6.1 Conclusões parciais .....	145
4.6.2 Comparativo entre DRX <i>in situ</i> e calorimetria.....	145
4.6.3 Conclusões parciais .....	149
4.7 ANÁLISE QUANTITATIVA DE FASES POR DRX .....	149
4.7.1 Conclusões parciais .....	158
4.8 MEV-EDS .....	159
4.8.1 Conclusões parciais .....	163
4.9 TRATAMENTO TÉRMICO.....	163
4.9.1 Resistência à compressão .....	163
4.9.2 Análise quantitativa de fases por DRX.....	166
4.9.3 Grau de hidratação.....	173
4.9.4 MEV .....	174
4.9.5 Conclusões parciais .....	178
5 CONCLUSÃO.....	181
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	185
APÊNDICE A – ANÁLISES COMPLEMENTARES DE DRX DOS MATERIAIS.....	205
APÊNDICE B – ESTUDO PRELIMINAR EM PASTA .....	211
APÊNDICE C – CÓDIGOS ICSD E AMCS D UTILIZADOS .....	213
APÊNDICE D – CÁLCULOS DE RSS DO MAA.....	215
APÊNDICE E – ANÁLISES COMPLEMENTARES DOS RESULTADOS DE DRX.....	219



## 1 INTRODUÇÃO

O concreto de ultra-alto desempenho (CUAD) é um aprimoramento do concreto de alto desempenho (CAD), com rigorosa seleção dos materiais e convencionalmente com ausência de agregados graúdos. É um concreto que apresenta elevada resistência mecânica à compressão, acima de 120 MPa conforme ASTM C1856 (2017), elevada trabalhabilidade e durabilidade. Este desempenho deve-se à densa microestrutura obtida pela alto empacotamento da composição, ausência de agregados graúdos, baixa relação água/cimento (a/c), uso de sílica ativa e superplastificantes (LARRARD; SEDRAN, 1994; SHI *et al.*, 2015). Na grande maioria de suas aplicações, o CUAD é reforçado com fibras. Com o uso de fibras metálicas, sua tenacidade, resistência à compressão e à tração aumentam, podendo substituir parcial ou totalmente o uso de armaduras (RICHARD; CHEYREZY, 1994; YOO; BANTHIA, 2016). Um maior empacotamento da pasta de CUAD pode melhorar a trabalhabilidade do concreto, possibilitando reduzir a quantidade de água adicionada à composição. Os efeitos no empacotamento da incorporação de fíler calcário, em pastas de CUAD, foram analisados nesta tese.

Esta categoria de concreto vem sendo estudada desde a década de 1990. O CUAD tem potencial para ser usado na indústria de pré-moldados, tanto para construções de estruturas de pontes e outras obras de arte, quanto para artefatos decorativos, como acabamentos verticais, horizontais ou até móveis. Com suas propriedades únicas, tanto no estado fresco quanto endurecido, sua aplicação pode se estender para outras áreas da construção, como reabilitações de estruturas e em ligações de estruturas muito solicitadas (FEHLING *et al.*, 2008).

Entre os pontos positivos do CUAD estão, a diminuição do volume de concreto, promovendo a diminuição do peso da estrutura e aumento da vida útil da estrutura, pois possui altas resistências mecânicas, baixa permeabilidade e alta durabilidade. Os pontos negativos do CUAD estão relacionados ao alto consumo de cimento, sílica ativa e superplastificantes, gerando um alto custo e possível aumento do impacto ambiental da estrutura (WANG *et al.*, 2017). Contudo, o CUAD tende a ter um menor consumo de cimento por MPa, quando comparado ao concreto convencional, o tornando mais ecoeficiente neste aspecto (DAMINELI *et al.*, 2010). Uma maneira de diminuir o custo e o impacto ambiental do CUAD, mantendo um desempenho equivalente, é através do uso de fíler calcário. Observaram-se resultados promissores no uso de 25 e 50% de fíler calcário em substituição ao cimento neste trabalho. Não houve diminuição da resistência a compressão com o uso de 25% de fíler calcário, quando

comparado com a referência, e quanto 50% foi utilizado, a resistência à compressão foi superior a 120 MPa.

Na indústria de pré-moldados, algumas técnicas são utilizadas para otimizar os processos de fabricação, sendo o tratamento térmico uma delas. O tratamento térmico aumenta a cinética de hidratação do cimento no CUAD, diminuindo o tempo necessário para alcançar uma dada resistência mecânica (HIREMATH; YARAGAL, 2017). Contudo, apesar do tratamento térmico auxiliar no ganho de resistência nas primeiras idades, as resistências podem ser menores em idades avançadas, como aos 91 dias. Assim, foram analisados nessa tese os efeitos no estado endurecido até 91 dias, do tratamento térmico a 90 °C, realizado durante dois dias. Os resultados obtidos nesta tese indicaram que, o tratamento térmico apenas aumenta a resistência à compressão nas primeiras idades, porém, em idades mais avançadas, há detrimento nessa resistência.

O filer calcário (FC) é um material geralmente inerte, utilizado nos cimentos, concretos convencionais, concretos de alto desempenho e autoadensáveis. O uso de filer calcário mais fino que o cimento, tende a melhorar as propriedades do CUAD. Contudo, para se produzir filer calcário mais fino que o cimento, é necessário um maior gasto energético com sua moagem.

Sendo assim esta pesquisa tem o intuito de contribuir para o conhecimento sobre uso de filer calcário de diferentes tamanhos (diâmetros médios de 8 µm, 16 µm e 32 µm), e diferentes teores de substituição ao cimento (25, 50 e 75% em volume), em pastas de concreto de ultra-alto desempenho, contemplando o uso de tratamento térmico (90 °C).

## 1.1 JUSTIFICATIVA DA PESQUISA

O CUAD apresenta elevada resistência mecânica, baixa permeabilidade e alta durabilidade. Possibilitando a concepção de novos tipos de obras ou elementos, a construção de edificações com maior vida útil, além da possibilidade de aprimoramento das obras e elementos já estabelecidos. Para melhor entender e ampliar o uso do CUAD no Brasil, fazem-se necessários estudos que definam quais os parâmetros utilizados no proporcionamento e controle do CUAD. São necessários estudos de como as substituições dos aglomerantes por fileres e adições, influenciam o estado fresco e endurecido do CUAD, quais os efeitos do tratamento térmico no estado endurecido do CUAD. O estudo do filer calcário em CUAD é relevante, pois possibilita a substituição de cimento e sílica ativa (materiais mais caros e com maior impacto ambiental), pelo filer calcário, que é abundante no Brasil. A substituição de

cimento e sílica ativa por filer calcário em baixos teores (10 a 30%), não apresentam detrimento das propriedades do CUAD.

Após alcançadas as propriedades requeridas do CUAD, um ponto importante para sua viabilização é a diminuição do seu impacto ambiental, diminuindo a quantidade de cimento e superplastificantes utilizados. O uso de adições e diferentes tipos de filer em substituição ao cimento e sílica ativa já foram estudados em diversos trabalhos como, cinza volante (CHEN *et al.*, 2018; ZHAO; SUN, 2014), escória de alto forno (PYO; KIM, 2017; WU *et al.*, 2017; YAZICI *et al.*, 2008), pó de vidro (SOLIMAN; TAGNIT-HAMOU, 2016), metakaolin (TAFRAOUI *et al.*, 2009), cinza da casca de arroz (TUAN *et al.*, 2011) e materiais a base de coral reciclado (WANG *et al.*, 2017). O uso de filer calcário também foi estudado em CUAD (BURROUGHS *et al.*, 2017; CAMILETTI *et al.*, 2014; HUANG *et al.*, 2017; LIU *et al.* 2011; WU *et al.*, 2018).

Pela baixa relação água/aglomerante (a/ag) utilizada em CUAD, uma parte do cimento não reage. Segundo Taylor (1997), a quantidade de água necessária para a hidratação completa do cimento, corresponde a uma relação água/cimento (a/c) em torno de 0,38, podendo variar conforme sua composição química. A água excedente a essa, é empregada para promover a trabalhabilidade da mistura. O uso de relações a/c inferiores 0,38 nos CUAD (em geral, na ordem de 0,20), faz com que as partículas de cimento não hidratem completamente. Mesmo não reagindo completamente, devido ao elevado grau de empacotamento do CUAD (alto volume de sólidos), elevadas resistências à compressão são alcançadas. Foi verificado que o uso de filer calcário aumenta o teor de hidratação do cimento (HUANG *et al.*, 2017), passando de 36% para o CUAD sem FC, para 80% quando 74% de FC foi utilizado. Isso ocorre porque há menos cimento para a mesma quantidade de água, aumentando a relação a/c real, enquanto a relação água/finos (a/fi) é mantida. Portanto, é possível que parte do cimento seja substituído por filer calcário no CUAD com a manutenção da resistência mecânica (BURROUGHS *et al.*, 2017).

O uso de filer calcário finamente moído (8  $\mu\text{m}$  de diâmetro médio) se mostrou viável para uso em CUAD (HUANG *et al.*, 2017). No entanto, o filer calcário, disponível para a venda no Brasil, normalmente é mais grosso, com diâmetro médio entre 30 e 40  $\mu\text{m}$ . Para diminuir o tamanho do filer calcário, seria necessária moagem adicional, o que não é comum na indústria cimenteira e de pré-moldados, além de aumentar o gasto energético. Diferentes tamanhos de partículas, também afetam o empacotamento das pastas de CUAD, gerando dúvida se o uso de

fíler calcário mais grosso é viável para uso em CUAD. Portanto, verificou-se nesta tese, qual a influência do tamanho de fíler calcário em pastas de CUAD, no estado fresco e endurecido.

O CUAD tem potencial para estruturas pré-moldadas, onde o uso de tratamento térmico é uma técnica comum. Todavia, apesar de acelerar o ganho de resistências nas primeiras idades, o tratamento térmico pode diminuir as resistências do CUAD em idades mais avançadas. Verificou-se nesta tese, a influência do tratamento térmico na hidratação e propriedades mecânicas de pastas de CUAD com fíler calcário.

Portanto, esse trabalho busca esclarecer a influência do tamanho e teor do fíler calcário em pastas de CUAD. Avaliar os efeitos do uso do tratamento térmico a 90 °C durante dois dias, estudando a influência do tamanho e teor de FC no estado endurecido e na microestrutura. Os resultados obtidos ajudam a elucidar o melhor proporcionamento de CUAD com fíler calcário, tanto em concretos para elementos moldados *in loco*, quanto pré-moldados, além da escolha sobre o uso ou não de tratamento térmico, principalmente na indústria. A redução da quantidade de cimento em CUAD, com a substituição do cimento por fíler calcário, diminui o custo e o impacto ambiental desta categoria de concreto.

A escolha de estudar a pasta de CUAD foi estabelecida para retirar a influência do agregado miúdo. Além disso, os ensaios microestruturais foram realizados apenas em pasta (DRX, MEV, BJH), podendo ser correlacionados diretamente com outras propriedades.

## 1.2 ORIGINALIDADE

A contribuição desta tese está em proporcionar um melhor entendimento sobre o efeito do tamanho, e teor de substituição de cimento e sílica ativa por fíler calcário em matrizes de CUAD, contemplando o uso de tratamento térmico (90 °C).

A seguir são apresentados os estudos sobre o uso de FC em CUAD, mais relevantes com o assunto desta tese, de modo a auxiliar na elucidação de sua originalidade. Liu *et al.* (2011) estudaram a influência da substituição de 20% de cimento por fíler calcário, com tratamento térmico de 90 °C, durante 72 horas, na resistência à compressão e na microestrutura. Camiletti *et al.* (2014) verificaram o efeito de substituições de até 15% de cimento por fíler calcário, com tamanhos médios de 0,015 µm e 12 µm, no espalhamento de tronco de cone, na resistência à compressão, na cinética de hidratação e na retração por secagem. Huang *et al.* (2017) estudaram a influência da substituição de até 74% de cimento por fíler calcário, de diâmetro médio de 8 µm, na resistência à compressão, na cinética de hidratação e microestrutura. Burroughs *et al.* (2017) verificaram o efeito da substituição de até 15% de

cimento por filer calcário, de diâmetro médio de 27  $\mu\text{m}$ , no espalhamento de tronco de cone e na resistência à compressão. Arora *et al.* (2018b) estudaram a substituição de até 10% de cimento por filer calcário, de diâmetro médio de 1,5 e 3  $\mu\text{m}$ , em pastas ternárias e quaternárias de cimento, cinza volante e metacaulim, analisaram o empacotamento granular, reologia, cinética de hidratação, porosidade e resistência à compressão. Verificou-se, portanto, que os trabalhos utilizaram diferentes tamanhos de FC, gerando dúvidas sobre influência do tamanho do FC no CUAD.

Em relação a pastas de cimento Portland com filer calcário, porém não em CUAD. Briki *et al.* (2021) estudaram os efeitos do tamanho do FC na hidratação do cimento, substituindo 20% de cimento por FC, com diâmetros médios de 2  $\mu\text{m}$  e 130  $\mu\text{m}$ . Portanto, mesmo trabalhos recentes de autores conceituados, ainda não investigaram completamente o que acontece na cinética de hidratação do cimento, principalmente nas primeiras horas, com diferentes tamanhos e teores de FC em pastas de cimento Portland.

Outro ponto pouco estudado é a questão do empacotamento granular em pastas de CUAD. Os trabalhos mencionados acima, comentam sobre a importância do empacotamento granular no dimensionamento do CUAD, porém somente Arora *et al.* (2018b) estudaram o empacotamento em pastas de CUAD com filer calcário, através de modelos microestruturas. Outros trabalhos em CUAD sem filer calcário, estudaram empacotamento. Yu *et al.* (2014) e Yu *et al.* (2015) estudaram o empacotamento de CUAD através do método modificado de Andreasen e Andersen, nesses trabalhos, a quantidade de areia foi fixa e apenas a quantidade de cimento e adições foi alterada. Ragalwar *et al.* (2020) estudaram a influência do módulo de distribuição ( $q$ ), calculado através do método modificado de Andreasen e Andersen, em propriedades do estado endurecido de CUAD. Putten *et al.* (2017b) estudaram o empacotamento de pastas de CUAD, através do método de consolidação por centrifugação, com diferentes tipos de sílica ativa.

Diante disso, a originalidade deste trabalho consiste em cinco pontos principais. A literatura atual não trata, de forma sistemática, como o tamanho do filer calcário, em valores próximos aos do cimento (micrométricos e não nanométricos), afetam o empacotamento, reologia e hidratação em pastas de CUAD. O estudo do tratamento térmico em pastas de CUAD, com filer calcário de diferentes tamanhos, é inédito. Além disso, é inexistente o uso da técnica de DRX *in situ* para verificar a cinética de hidratação, das fases do cimento Portland, em pastas de CUAD com filer calcário, de diferentes tamanhos.

### 1.3 OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho é estudar a influência da substituição do cimento e sílica ativa, por filer calcário de diferentes tamanhos e teores, em pastas de CUAD, com ou sem tratamento térmico.

### 1.4 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para atingir o objetivo, estipularam-se os seguintes objetivos específicos:

- I. Definir o teor de sílica ativa na pasta referência;
- II. Produzir pastas de CUAD com substituições do cimento e sílica ativa, por filer calcário de diferentes tamanhos, com características adequadas no estado fresco;
- III. Determinar propriedades de empacotamento;
- IV. Avaliar como o filer calcário altera as propriedades reológicas das pastas;
- V. Analisar como o filer calcário altera a hidratação do cimento Portland;
- VI. Determinar a resistência a compressão ao longo do tempo e porosidade, no estado endurecido das pastas de CUAD;
- VII. Analisar a microestrutura das pastas;
- VIII. Avaliar os efeitos do tratamento térmico a 90°C durante dois dias das pastas de CUAD.

### 1.5 DELIMITAÇÕES DO TRABALHO

Vários fatores podem afetar o desempenho do CUAD. Algumas variáveis foram fixadas, de modo a priorizar a investigação do efeito do uso do filer calcário, em pastas de CUAD, tais como;

- Foram utilizadas três distribuições granulométricas de filer calcário, vendida comercialmente ( $D_{50} = 32 \mu\text{m}$ ), próxima à distribuição granulométrica do cimento ( $D_{50} = 16 \mu\text{m}$ ) e mais fina que o cimento ( $D_{50} = 8 \mu\text{m}$ ).
- Foi utilizado uma temperatura e um tempo de tratamento térmico (90 °C e 48 horas).

- Não foram utilizadas fibras e areia, optando-se por investigar a pasta (isso é, a matriz) de CUAD com fíler calcário, visando potencializar os efeitos relacionados ao tamanho e teor de FC.



## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 CONCRETO DE ULTRA-ALTO DESEMPENHO

A ASTM C1856 (2017) define o concreto de ultra-alto desempenho como: uma mistura cimentícia que possui resistência a compressão especificada mínima de 120 MPa, geralmente contendo fibras, e outras propriedades avaliadas por métodos normatizados, que atendem aos requisitos especificados de durabilidade, ductibilidade e tenacidade.

Nas últimas quatro décadas, pesquisadores de todo o mundo tem procurado desenvolver materiais cimentícios de alto desempenho. Exemplos disso são: cimento compactado a quente (ROY *et al.*, 1972); cimento livre de macro defeitos (ou *macro defect free cement* - MDF) (BIRCHALL *et al.* 1981); concreto densificado com partículas pequenas (ou *densified with small particles* - DSP) (BACHE, 1981); concreto de pós reativos (ou *reactive powder concrete* - RPC) (RICHARD; CHEYREZY, 1994); concreto de ultra-alto desempenho (ou *ultra- high performance concrete* - UHPC) (LARRARD; SEDRAN, 1994).

O Concreto de Pós Reativos (CPR) foi apresentado por Richard e Cheyrezy (1994), sua concepção segue quatro princípios:

- Aumento da homogeneidade através do uso de agregados miúdos, de no máximo 300  $\mu\text{m}$ , e ausência de agregados graúdos;
- Aumento do empacotamento dos materiais secos, minimizando a quantidade necessária de água para fluidificar o concreto;
- Melhoria da microestrutura, aceleração das reações pozolânicas da sílica ativa com temperatura. O uso de tratamento térmico a 90 °C durante dois dias, apresentou aumentos de 30% na resistência mecânica;
- Obtenção do comportamento dúctil com uso de microfibras metálicas.

A composição do CPR é caracterizada pela alta quantidade de aglomerantes, alta quantidade de cimento, relações a/c baixas, uso de sílica ativa, pó de quartzo, superplastificantes e fibras metálicas. O CPR foi exemplificado com duas composições por Richard e Cheyrezy (1994), o CPR 200 e o CPR 800, as duas composições estão apresentadas na Tabela 1. O CPR 200 é apresentado com tratamento térmico, durante 2 dias a 90 °C ( $f_c = 230\text{MPa}$ ), ou sem tratamento ( $f_c = 170\text{MPa}$ ). Esta composição é misturada, lançada e vibrada da mesma maneira que o concreto convencional. O CPR 800 necessita de tratamento térmico a temperaturas

próximas a 250 °C, aplicação de pressão antes e durante a pega, para chegar a resistências de até 776 MPa.

Tabela 1 – Composição típica de CPR e principais propriedades.

Componente	CPR 200 (kg/m <sup>3</sup> )	CPR 800 (kg/m <sup>3</sup> )
Cimento Portland	955	1000
Sílica ativa	239	230
Pó de quartzo (D <sub>50</sub> = 10µm)		390
Areia fina (150 - 600 µm)	1051	500
Fibras metálicas	191	630
Água total	153	180
Superplastificante (Poliacrilato)	15	18
Pressão de compactação		50 MPa
Tratamento térmico	20 °C / 90 °C	250 °C - 400 °C
Resistência à compressão (MPa)	170 - 230	490 – 680
Resistência a tração (MPa)	25 - 60	45 – 102
Módulo de elasticidade	54 a 60 GPa	65 a 75 GPa

Fonte: Richard e Cheyrezy (1994)

O termo concreto de ultra-alto desempenho foi introduzido por De Larrard e Sedran (1994). Os autores propuseram um novo modelo de empacotamento, o modelo de suspensão sólida. O modelo busca aumentar o empacotamento dos materiais seco, diminuindo assim a porosidade inicial da pasta e a espessura máxima de pasta (ou *maximum paste thickness* - MPT). Para diminuir a MPT, um agregado de menor diâmetro é desejado, como uma areia de distribuição granulométrica uniforme. Portanto, um concreto de ultra-alto desempenho é, geralmente, uma argamassa de ultra-alto desempenho. A composição ótima apresentada por De Larrard e Sedran (1994) apresentou 164 MPa de resistência à compressão aos 28 dias, sem tratamento térmico, e 235 MPa aos 7 dias após tratamento térmico de 2 dias a 90 °C.

A ASTM C1856 (2017) apresenta a metodologia para fabricação e teste de corpos de prova de ultra-alto desempenho. Esta norma é aplicável para CUAD com resistência a compressão de pelo menos 120 MPa, com diâmetro máximo de agregado de 5 mm, e espalhamento de 200 a 250 mm conforme ASTM C1437 (2020).

Segundo Li *et al.* (2018), a maioria dos CUAD apenas utilizam agregados miúdos, pois os agregados graúdos tendem a causar uma diminuição na resistência do concreto. Entre as causas destas perdas de resistência pelos agregados graúdos estão: uso de agregados com menores resistências que a pasta; zona de transição entre a pasta e o agregado menos resistente

que a matriz; nos pontos de contato entre dois agregados há uma concentração de tensões. Ainda assim, estes autores produziram concretos de mais de 130 MPa, utilizando agregados graúdos de basalto com até 16 mm e 2% de fibras metálicas.

O CPR e o CUAD são concretos de ultra-alta resistência à compressão que utilizam normalmente apenas materiais finos (isso é, sem agregados graúdos). São concretos que, apesar da relação a/ag baixa, podem ser misturados e lançados como os concretos convencionais. No restante do trabalho, todos os materiais cimentícios de ultra-alta resistência (com  $f_c > 120$  MPa), foram denominados concreto de ultra-alto desempenho, para simplificação e melhor entendimento.

A primeira aplicação na América do Norte em CUAD, foi uma ponte de pedestres construída em Sherbrooke, no Canadá em 1997. Para vencer o vão de 60 metros foram utilizados 6 segmentos pré-moldados de CUAD, com tablado de 3 cm de espessura. Desde então várias utilizações de CUAD foram observadas no Canadá e nos Estados Unidos. Foram executados em CUAD elementos pré-moldados leves, como coberturas para uma estação de trem (em 2004), e peças para pontes de pedestres em Calgary no Canadá (em 2007). Nos Estados Unidos a primeira ponte rodoviária, produzida com CUAD, foi concluída em Wapello Mars Hill em 2006 (PERRY *et al.*, 2017).

A ponte para pedestres Sakata-Mirai foi a primeira ponte do Japão construída com CUAD. A ponte de 50 m que foi construída em outubro de 2002 está localizada a 3,4 km da costa do Japão, na cidade Sakata. O uso de CUAD possibilitou diminuir drasticamente o peso da obra, de 283 toneladas para 57 toneladas, diminuindo os custos com fundações, especialmente importante no Japão, que está sujeito a terremotos. Outro ponto positivo do uso de CUAD foi a diminuição do custo de manutenção, devido à alta durabilidade do CUAD. O CUAD utilizado passou por 1100 ciclos de gelo-degelo, não apresentando redução no módulo elástico dinâmico. A ponte foi construída em seis partes pré-moldadas, curadas a 90 °C por 48 horas. Durante os invernos, a ponte é atacada por ventos corrosivos contendo cloretos, para verificar a necessidade de manutenção, alguns corpos de prova foram colocados no interior da ponte. Após 5 anos da execução, os corpos de prova foram analisados. O coeficiente de difusão de cloretos no concreto foi de apenas  $1,48 \times 10^{-4}$  cm<sup>2</sup>/ano, menor que o coeficiente de  $19 \times 10^{-4}$  cm<sup>2</sup>/ano das mesmas peças, imersas durante 2,5 anos em solução de 1,9% de NaCl. Para comparação, um concreto de alta resistência com relação a/c 0,30, teve o coeficiente de difusão de  $1.400 \times 10^{-4}$  cm<sup>2</sup>/ano, após imersão em solução 1,9% de NaCl por 2,5 anos (TANAKA *et al.*, 2010).

O Ductal<sup>®</sup> é um CUAD utilizado em todo o mundo, sua resistência à compressão chega a 200 MPa. O uso desta tecnologia permite os projetistas criarem seções mais esbeltas, maiores vãos, soluções mais leves e inovadoras em suas formas. As propriedades de durabilidade, abrasão e impacto também são maiores que em concretos convencionais. O Ductal<sup>®</sup> é utilizado em obras como pontes, de pedestres e rodoviárias. A ponte de pedestres de Glenmore/Legsby, em Calgary no Canadá, foi construída em peça única de 33,6 metros em CUAD, a armadura foi pós-tracionada, e foi utilizado tratamento térmico, a 90 °C por 48 horas (PERRY; SEIBERT, 2008). A ponte de Sunyudo para pedestres, em Seoul na Coreia do Sul, é uma das mais famosas construções em CUAD, possui 120 m de vão, construídos com seis vigas tipo pí, pré-moldadas e pós-tracionadas (REBENTROST; WIGHT, 2008).

A sede da fundação Louis Vuitton, finalizada em 2014, em Paris na França, utilizou em sua fachada 19.000 painéis pré-fabricados únicos de CUAD branco. A concepção da obra, inspirada em *icebergs*, necessitou de uso extensivo de modelagem 3D. Os projetistas desejavam utilizar fechamentos em materiais cimentícios brancos. A solução encontrada utilizou CUAD e CUAD, com resistências entre 115 e 135 MPa. Os painéis produzidos tinham dimensões médias de 149×39,3×2,5 cm, pensando menos de 40 kg (AUBRY *et al.*, 2013).

O CUAD também pode ser utilizado em pilares, treliças e passarelas como no Museu das Civilizações Européias e Mediterrâneas, na França (MAZZACANE *et al.*, 2013), mobiliário residencial e urbano (MONAI; SCHNABL, 2008), conexões entre fundação e estrutura de turbinas eólicas marítimas (MOELLER, 2008), elementos estruturais pré-moldados, como lajes (HÁJEK; FIALA, 2008) e escadas (AARUP, 2008), reabilitações de estruturas de concreto, como em pontes, barreiras e pilares rodoviários degradados (BRUHWILER; DENARIÉ, 2008).

## 2.2 FÍLER CALCÁRIO EM MATERIAIS CIMENTÍCIOS

O filer calcário refere-se a partículas com tamanhos menores que 80 µm que são moídas de rochas de calcário. Este material é normalmente considerado uma adição inerte (LIU *et al.*, 2011). As rochas calcárias consistem principalmente de minerais cálcicos com vestígios de alumina, ferro e óxidos alcalinos. Estas rochas são bastante impermeáveis, duras e compactas. Geralmente, os minerais calcita e dolomita estão presentes no calcário (GUPTA *et al.*, 2020). Os três polimorfos do carbonato de cálcio (CaCO<sub>3</sub>) são a calcita (trigonal), aragonita (ortorrômbica) e vaterita (hexagonal), sendo a calcita a mais estável das três. Mukhopadhyay *et al.* (2019) indicam que, por se tratar de uma rocha natural, diversas impurezas podem ser

encontradas, com a pirita, dolomita, ankerita, siderita, além de impurezas feldspáticas, siliciosas e argilosas.

A ABNT NBR 16697:2018 (2018) indica o uso de material carbonático em todas as classes de cimento Portland normatizados no Brasil, sendo limitado a até 15% nos cimentos CP II-E e CP II-Z, 25% no CP II-F e a 10% nos CP III, CP IV e CP V. A norma indica que o material carbonático deve ter o mínimo 75% de carbonato de cálcio, portanto, o fíler calcário calcítico se enquadra neste quesito. A norma europeia EN 197-1 (2000) e a ASTM C595 (2018), permitem composições de cimento Portland com até 35% e 15% de fíler calcário, respectivamente.

O fíler calcário atua nos materiais cimentícios através de quatro mecanismos distintos: o efeito fíler, de nucleação, de diluição e o efeito químico. Estes mecanismos podem ser explicados resumidamente como:

- Efeito fíler: está relacionado principalmente com o tamanho das partículas. Quando as partículas de fíler calcário são mais finas que as de cimento, o fíler calcário preenche vazios entre as partículas de cimento, melhorando a distribuição de tamanho de partículas, aumentando o empacotamento. Isto resulta em uma diminuição na demanda de água, aumento da resistência à compressão e durabilidade (CYR *et al.*, 2006).

- Efeito de nucleação: o fíler calcário proporciona núcleos de nucleação para os produtos de hidratação precipitarem, acelerando as reações de hidratação (SOROKA; STERN, 1976) e melhorando o grau de hidratação do cimento (CYR *et al.*, 2006). A energia superficial e capacidade de adsorção do fíler calcário, aumentam quando seu tamanho diminui (BENTZ *et al.*, 2015). O fíler calcário tende a nuclear mais hidratos que outras adições (como quartzo, escória). Fazendo com que o efeito da nucleação do fíler calcário seja mais pronunciado, quando comparado a outras adições. (BERODIER; SCRIVENER, 2014)

- Efeito de diluição: o uso do fíler calcário em substituição ao cimento, aumenta a disponibilidade de água para o cimento, pois há menos cimento na composição e mesma quantidade de água. Como resultado o grau de hidratação do cimento tende a aumentar. Entretanto, a quantidade de produtos de hidratação diminui, pela menor quantidade de cimento. (CYR *et al.*, 2006; DESCHNER *et al.*, 2012; SCRIVENER *et al.*, 2015).

- Efeito químico: em geral, 4% de adição de fíler calcário já é suficiente para formar carboaluminatos em matrizes de cimento Portland (LOTHENBACH *et al.*, 2008). O efeito químico é influenciado pelo tamanho do fíler calcário, quantidade de alumina do cimento ou de alguma adição utilizada. O fíler calcário pode reagir com o C<sub>3</sub>A ou C<sub>4</sub>AF do cimento, ou

com aluminatos de alguma adição (como presente no metacaulim) para produzir carboaluminatos. Como as fases aluminatos no clínquer são limitadas, o efeito químico do filer calcário normalmente é baixo (KAKALI *et al.*, 2000; MENÉNDEZ *et al.*, 2003; WEERDT *et al.*, 2011).

Pesquisas recentes mostram o potencial da combinação do filer calcário com a argila calcinada, o LC<sup>3</sup>, cimentos de calcário e argila calcinada (*calcinated clay limestone cements*). Segundo Scrivener *et al.* (2018) estes dois materiais são abundantes no mundo todo, mais acessíveis que outras adições minerais. Os autores indicam que com a calcinação de argilas contendo caulinita, entre 700 e 850°C, produz metacaulim (Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>), um alumino silicato amorfo, com propriedades pozolânicas. Este metacaulim pode formar aluminatos hidratados, reagir com a portlandita formando C-(A)-S-H, além de reagir com a filer calcário, formando carboaluminatos (ANTONI *et al.*, 2012). Argilas calcinadas com 40% de caulinita apresentaram no LC<sup>3</sup>, resistências mecânicas comparáveis ao cimento Portland. Uma das composições propostas para o LC<sup>3</sup> é de 50% de clínquer, 30% de argila calcinada, 15% de filer calcário e 5% de gesso. Essa composição demonstrou ser comparável em desempenho, em relação ao cimento Portland, sendo economicamente viável, também diminuindo o impacto ambiental da produção do cimento Portland.

As altas quantidades de cimento e sílica ativa utilizadas nas misturas de CUAD aumentam o seu custo e seu impacto ambiental, visto que a produção de cimento gera altas quantidades de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>). Para diminuir o impacto ambiental do CUAD, o filer calcário pode ser utilizado em substituição ao cimento (BURROUGHS *et al.*, 2017).

### 2.3 EMPACOTAMENTO DE PARTÍCULAS

O empacotamento de partículas é um tema de interesse em várias áreas técnicas. Quando a eficiência do empacotamento das partículas é maximizada, independente do pó ou do veículo de transporte, o volume aparente do pó compactado é minimizado e a carga de sólidos é maximizada. Este conceito se aplica em armazenamento e transporte de pó, além de suspensões em uma variedade de indústrias. O pó pode ser qualquer sólido e o veículo de transporte pode ser um fluido, um líquido ou gás. Em suspensões concentradas de sólidos, dado uma quantidade fixa de sólidos, se o empacotamento for maximizado, a viscosidade é minimizada, isso porque é necessária uma menor quantidade de líquido para preencher o volume de vazios, proporcionando mais líquido para separar as partículas (DINGER; FUNK,

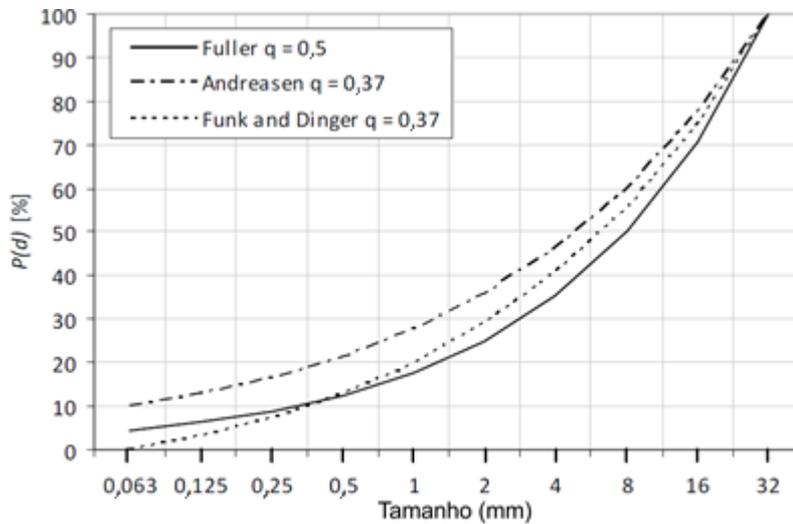
1994). O termo densidade de empacotamento, se refere a razão entre o volume máximo de sólidos presentes em um dado recipiente, e o volume do recipiente, o restante é vazio.

Segundo De Larrard e Sedran (1994) o conceito de um empacotamento elevado é um parâmetro importante para se proporcionar CUAD. Para se obter um maior empacotamento, as seguintes técnicas podem ser utilizadas:

- Curvas granulométricas otimizadas, as diferentes partículas são combinadas para que a distribuição granulométrica da mistura, seja a mais próxima de uma curva ótima, como o modelo de Andreasen e Andersen (1930);
- Modelos de empacotamento de partículas são modelos analíticos que calculam o empacotamento da mistura, baseado na geometria combinada dos grupos de partículas, como o modelo de suspensão sólida (SSM – sólido suspension model) de Larrard e Sedran (1994) ;
- Modelos de elementos discretos, esta categoria de modelo, gerado por computador, gera uma estrutura das partículas “virtual” para uma dada distribuição de tamanhos de partículas.
- Ensaios de empacotamento via úmida, como no método de empacotamento via úmida proposto por Wong e Kwan (2008).

Uma técnica relativamente simples, para aumentar o empacotamento das partículas, é a das curvas granulométricas otimizadas. Normalmente se utiliza o modelo de Dinger e Funk (1993), também conhecido como modelo Modificado de Andreasen e Andersen (MAA), este é uma melhoria da curva de Andreasen e Andersen (1930), sendo uma melhoria da curva de Fuller (FULLER; THOMPSON, 1907). As diferenças das três curvas podem ser visualizadas na Figura 1.

Figura 1 – Curvas granulométricas acumuladas ideais para maior empacotamento das partículas, segundo Fuller, Andreasen/Andersen e Funk/Dinger.



Fonte: Fennis (2011).

O modelo Modificado de Andreasen e Andersen (MAA) consiste na criação de uma curva acumulada granulométrica ideal, onde as partículas menores preenchem os espaços das maiores continuamente, aumentando desta forma o empacotamento. O modelo MAA é amplamente utilizado para dimensionamento de CUAD, visto que as únicas informações necessárias para o utilizar são as distribuições dos tamanhos das partículas. A Equação 1 demonstra a curva alvo do modelo MAA, onde são necessários apenas 3 parâmetros de entrada, relacionados a distribuição granulométrica dos materiais.

$$\frac{CPFT}{100\%} = \frac{D^n - D_s^n}{D_L^n - D_s^n}$$

Equação 1

Onde:

- CPFT = *Cumulative percent finer than* (Porcentagem acumulada mais fina que);
- $D^n$  = Tamanho da partícula;
- $D_s^n$  = Tamanho da menor partícula;
- $D_L^n$  = Tamanho da maior partícula;
- $n$  = Módulo de distribuição.

Dinger e Funk (1994) indicam que em um ambiente de 3 dimensões, o módulo de distribuição “ $n$ ” com alto empacotamento das partículas é 0,37. Segundo os autores módulos

menores que 0,37, tendem a diminuir a porosidade, pois a adição de partículas cada vez mais finas tende a diminuir a porosidade para próximo de zero. Portanto, com as distribuições granulométricas das partículas do CUAD, se tem os  $D^n$ ,  $D_s^n$  e  $D_L^n$ . O valor do módulo de distribuição deve ser 0,37 ou menor.

O modelo modificado de Andreasen e Andersen atua como uma função alvo para proporcionar as composições ( $P_{target}$ ). Ajustando-se as proporções de cada material, chega-se um ajuste ideal entre a curva alvo e a curva granulométrica acumulada (WANG *et al.*, 2017). Utilizando-se o método dos mínimos quadrados compara-se a diferença entre a curva alvo e a curva da composição através da seguinte equação:

$$RSS = \sum_{i=1}^n (P_{mix}(D_i^{i+1}) - P_{targ}(D_i^{i+1}))^2 \quad \text{Equação 2}$$

Onde:

- $RSS$  = soma dos quadrados dos residuais (*residual sum of squares*);
- $P_{mix}$  = quantidade acumulada passante da mistura (*mix*);
- $P_{targ}$  = quantidade acumulada passante conforme CPFT alvo (*target*);

Quando o desvio da curva da composição com a curva alvo é minimizada, a composição do CUAD é considerada a melhor (HÜSKEN, 2010). Portanto, quanto menor o  $RSS$ , mais próxima à curva granulométrica acumulada da mistura (*mix*), se aproxima da curva alvo (*target*).

Os modelos de empacotamento de partículas são baseados em equações matemáticas, que descrevem como partículas de diferentes tamanhos interagem geometricamente. Os modelos calculam uma densidade de empacotamento teórica, baseada na distribuição dos tamanhos de partículas e na densidade de empacotamento das partículas separadas. O Modelo de Suspensão Sólida (SSM – Sólid Suspension Model) de Larrard e Sedran (1994) usa como base o modelo de Mooney (MOONEY, 1951), que considera um empacotamento randômico de partículas, como uma suspensão de alta viscosidade. Estes modelos são mais complexos que os de curvas granulométricas otimizadas, pois precisam de ensaios para verificar os empacotamentos das partículas separadas, misturadas ou em solução. Cada modelo utiliza alguma metodologia para definir os parâmetros de entrada nas equações, existem modelos que utilizam a reologia para definir alguns parâmetros dos pós, como o de Hoang *et al.* (2016).

Os modelos de elementos discretos são resultados de simulações da estrutura virtual das partículas, onde o tamanho, formato e localização das partículas são conhecidos. Desta maneira, a estrutura virtual pode ser utilizada para calcular a densidade de empacotamento. Arora *et al.* (2018a) simularam a microestrutura em três dimensões, a partir de distribuições acumuladas dos tamanhos das partículas. Com esta simulação, foram extraídas informações geométricas para analisar diferentes combinações de CUAD.

Segundo Funk e Dinger (1994) conhecendo o volume de sólidos, a área superficial volumétrica e a fração de poros de uma pasta é possível calcular a distância entre todas as partículas da suspensão, o espaço de separação entre partículas (IPS – *interparticle separation distance*). Segundo os autores após o preenchimento dos poros pelo fluido, o restante do fluido irá causar a separação das partículas, promovendo a fluidez da suspensão. Assumindo que o fluido separando as partículas, está distribuído igualmente na suspensão, é possível calcular a distância que separa as partículas. Grazia *et al.* (2019) estudaram a relação do IPS com reologia de concreto. Os autores verificaram que, quanto maior o IPS, menor foi a energia necessária para fluir o material, devido ao maior espaço entre as partículas, promovendo a mobilidade. Matos *et al.* (2021) verificaram que com o aumento do IPS, ocorreu a diminuição da viscosidade e tensão de escoamento em pastas de cimento.

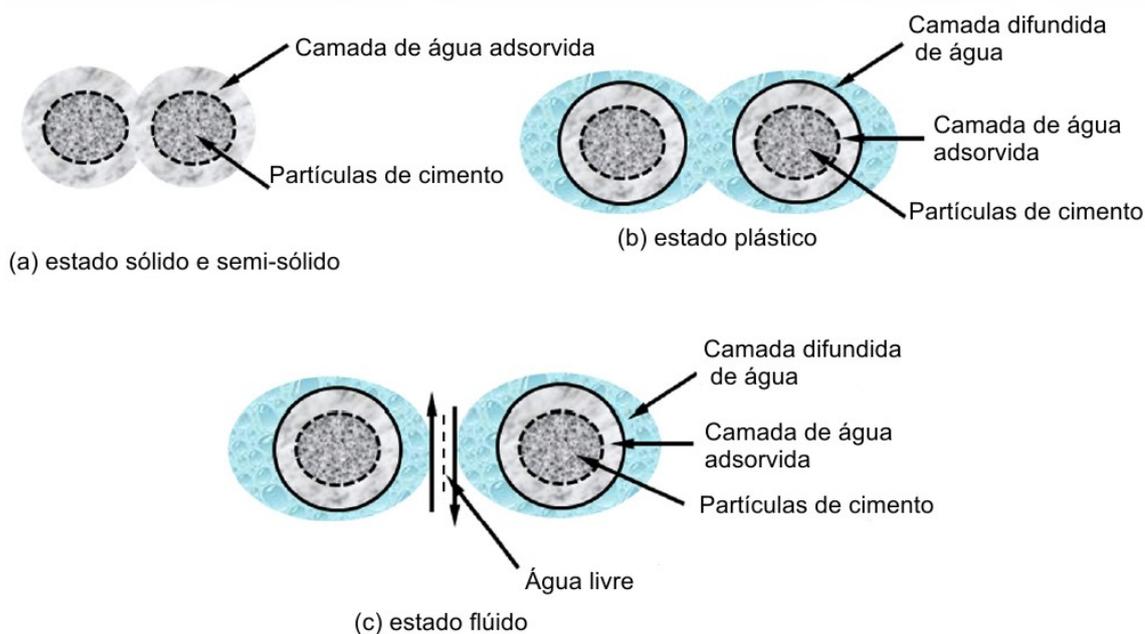
A Espessura do Filme de Água (EFA) influencia a reologia e o empacotamento dos concretos. A hipótese da EFA é explicada por Zhao *et al.* (2016) através da Figura 2, que demonstra como a água atua nas partículas de cimento em 3 diferentes formas:

a) Quando a água entra inicialmente em contato com o cimento, devido à eletricidade estática da superfície e outros efeitos, as moléculas da água são adsorvidas na superfície do cimento. Somente com esta quantidade de água o concreto se apresenta seco e duro.

b) Com a adição de mais água uma camada de água difundida começa a se formar. Esta camada ainda está fisicamente ligada às partículas sólidas, mas quando submetida a uma força externa ela se deforma plasticamente. A espessura desta camada depende da composição mineralógica das partículas (potencial químico), tamanho e formato, composição química dos íons adsorvidos e condições externas. Os superplastificantes aumentam a repulsão entre as partículas, diminuindo o tamanho da camada de água difundida nas partículas, aumentando assim a quantidade de água livre e a fluidez.

c) Por fim com adicional incremento de água, esta fica livre para se mover. Esta água livre pode aumentar a distância entre as partículas e lubrificá-las. Nesta fase a pasta flui quando exposta a um esforço de cisalhamento.

Figura 2 – Adsorção da água em diferentes quantidades nas partículas de cimento.



Fonte: Zhao *et al.* (2016).

Wong e Kwan (2008) propuseram um método de verificação do empacotamento via úmida que pode ser realizado com ou sem superplastificante. Com as informações de densidade de empacotamento, é possível calcular a menor relação de vazios da mistura. A partir desta menor relação de vazios, ao se adicionar mais água a mistura, esta água irá difundir nas partículas ou ficar livre. Portanto, se dividir esta quantidade de água adicional pela área das partículas que compõem a mistura pode-se calcular a espessura da camada de água, que na média, envolve as partículas (LI; KWAN, 2013). Kwan e Fung (2012) verificaram a influência do teor de superplastificante e da EFA, na tensão de escoamento e na viscosidade de argamassas de cimento Portland. Com o aumento do EFA houve uma diminuição tanto da tensão de escoamento, quanto da viscosidade.

Segundo Fennis (1999) a densidade de empacotamento de um pó pode ser determinado através de consolidação via centrifugação. O procedimento indicado pelo autor é:

- Misturar a pastas com superplastificante;
- Colocar a pasta em tubos de 90 mm de altura e 22 mm de diâmetro;

- Determinar a massa da pasta colocada, conhecendo, portanto, a quantidade de pó e água no começo do teste;
- Centrifugar o tubo por 10 minutos a 4000 rotações por minuto em uma centrífuga com diâmetro de 300 mm;
- Após a centrifugação retirar a camada de água formada no topo e pesar a água.

Através desse procedimento as partículas da pasta são compactadas, portanto, menos água é necessária para preencher os vazios entre as partículas compactadas. Logo, a amostra apresenta excesso de água, que pode ser quantificada. Determinando a quantidade de água removida, a quantidade de água e partículas na amostra compactada é conhecida, possibilitando calcular a densidade de empacotamento para esta energia de compactação. Mbasha *et al.* (2020) verificaram que houve alteração no empacotamento por consolidação via centrifugação, quando a gipsita foi substituída por hemidrato, devido possivelmente a diferenças nas formas das partículas. Stefancic *et al.* (2017) estudaram a influência da alumina ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), no empacotamento de consolidação por centrifugação. Os autores verificaram que, com o aumento da quantidade de alumina houve a diminuição da quantidade de água removida durante o ensaio. Devido provavelmente a presença de um filme de água fortemente adsorvido, nas partículas de alumina, que não foi retirado pela força centrífuga.

O método de empacotamento via consolidação por centrifugação, possui a vantagem de ser realizado com a mesma composição do material analisado. É diferente do método de empacotamento via úmida proposto por Wong e Kwan (2008) que se baseia na leitura da densidade aparente com diferentes relações a/c.

## 2.4 REOLOGIA APLICADA A MATERIAIS CIMENTÍCIOS

Reologia é o estudo do fluxo e deformação da matéria quando sobre a influência de uma força mecânica. O comportamento reológico de um fluido é basicamente definido por dois parâmetros, a viscosidade e a tensão de escoamento. A viscosidade é a relação entre esforço de cisalhamento e a taxa de cisalhamento, a tensão de escoamento é força cisalhante necessária para tirar o material do repouso e iniciar um fluxo (BOTELLA, 2005).

O comportamento reológico de materiais cimentícios é influenciado pela concentração, composição química e distribuição de tamanho das partículas sólidas, presença e teor de aditivos químicos que alteram a viscosidade do meio líquido e a dispersão das partículas, energia de mistura e histórico de cisalhamento (YAHIA, 2014).

As curvas de fluxo, que correspondem a tensão cisalhante em função da taxa de cisalhamento, podem ser determinadas de duas maneiras. Pode-se utilizar a taxa de velocidade controlada ou a tensão controlada. A taxa de cisalhamento controlada consiste na aplicação de um incremento controlado na taxa de cisalhamento e determinado seu efeito na tensão cisalhante. A tensão controlada consiste em impor uma tensão cisalhante e medir a taxa de deformação do material (BOTELLA, 2005).

O modelo de Newton assume que existe uma proporcionalidade direta entre a tensão aplicada ( $\tau$ ) e a taxa de deformação sofrida ( $\dot{\gamma}$ ), sendo seu comportamento descrito pela Equação 3:

$$\tau = \mu \times \dot{\gamma} \quad \text{Equação 3}$$

Onde  $\mu$  é a constante de proporcionalidade, isso é, a viscosidade. De uma forma simples, a viscosidade é a propriedade que indica se um fluido escoar mais ou menos facilmente durante o fluxo (BOTELLA, 2005). Os materiais cimentícios são suspensões concentradas, não apresentam o comportamento de fluido newtoniano.

Muitos fluidos têm capacidade de suportar uma quantidade de tensão antes de iniciar o escoamento. A tensão de escoamento ( $\tau_0$ ) é a tensão necessária para que um fluido inicie um fluxo (BOTELLA, 2005). O modelo de Bingham (Equação 4) descreve um material que apresenta tensão de escoamento e uma proporcionalidade linear entre a tensão aplicada e a taxa de deformação sofrida (BINGHAM, 1916). Este modelo é utilizado em pastas cimentícias e concretos convencionais, pois descreve de forma razoável o fluxo em várias ocasiões, possibilitando medir os parâmetros  $\tau_0$  e  $\mu$  (AHARI *et al.* 2015; BANFILL, 2006; HU; LARRARD, 1996).

$$\tau = \tau_0 + \mu \times \dot{\gamma} \quad \text{Equação 4}$$

Existem casos nos quais a relação entre a tensão aplicada e a taxa de deformação aplicada não é linear. Um material é dito fluidificante (*shear-thinning*), quando a viscosidade diminui à medida que há um aumento na taxa de cisalhamento. Do contrário, quando ocorre o aumento da viscosidade, com o aumento da taxa de cisalhamento, o material possui um comportamento dilatante (*shear-thickening*) (BOTELLA, 2005). Em materiais cimentícios, o comportamento reológico pode ser dilatante ou fluidificante, dependendo da concentração de sólidos, quantidade de aditivos superplastificantes ou promotores de viscosidade, tamanho e

forma das partículas, interação interpartículas, entre outros (NGUYEN *et al.*, 2011;YAHIA, 2011). Um dos modelos mais usados em materiais cimentícios, que descreve o comportamento dilatante ou fluidificante é o modelo de Herschel-Bulkley. Quanto maior o valor absoluto do índice pseudoplástico, mais evidente é o comportamento fluidificante ou dilatante (YAHIA, 2014).

Diferentemente dos modelos de Newton e Bingham, a viscosidade não é um parâmetro presente no modelo de Herschel-Bulkley, isso porque a viscosidade neste caso não é constante e varia em função da taxa de cisalhamento. Portanto, para a caracterização do material, pode-se definir dois parâmetros: a viscosidade dinâmica e a viscosidade aparente, em uma dada taxa de cisalhamento. A viscosidade dinâmica corresponde à inclinação da reta tangente, em uma dada taxa de cisalhamento. A viscosidade aparente corresponde à inclinação de uma reta secante à curva na origem, com uma dada taxa de cisalhamento, assumindo um valor constante para estes dois pontos (BOTELLA, 2005).

A tixotropia é o fenômeno que ocorre quando a viscosidade diminui com o tempo ao se aplicar um esforço cisalhante no material, e quando o esforço é cessado a viscosidade aumenta. Isso ocorre porque, quando há a aplicação de um esforço cisalhante em uma suspensão, algumas estruturas internas podem ser desfeitas, e quando o esforço é cessado as estruturas internas voltam a se reestruturar. Roussel *et al.* (2012) atribui a origem do comportamento tixotrópico em pastas cimentícias, à rede de interações coloidais entre as partículas de cimento, e aos primeiros hidratos, formados preferencialmente nos pontos de contato entre os partículas de cimento.

Hoang *et al.* (2016) estudaram a relação entre a reologia e empacotamento de CUAD. Segundo os autores, após definidos os materiais a serem utilizados na pasta, a combinação ideal de agregados, ou seja, com maior empacotamento, pode ser determinada pela maior fluidez do concreto. Foram realizados ensaios de espalhamento de tronco de cone e a reologia rotacional (viscosidade). Foi verificado que nas composições com menores viscosidades, devido aos maiores graus de empacotamento dos agregados, maiores foram as resistências à compressão.

O uso de um modelo tridimensional teórico e parâmetros reológicos foram utilizados por Arora *et al.* (2018) para proporcionar CUAD. O empacotamento é resultado do tamanho das partículas, da sua distribuição granulométrica, e características de superfície, estas propriedades influenciam na reologia. Um concreto com melhores propriedades reológicas dispersa melhor as partículas, que auxiliam na moldagem e aumentam o calor liberado na hidratação do cimento. O uso de diferentes adições em substituição ao cimento alterou consideravelmente a reologia das pastas. Foi verificado que o uso de misturas ternárias e

quaternárias, melhoraram o empacotamento, modificaram os produtos da hidratação e diminuíram o tamanho dos poros.

A ASTM C1856 (2017) indica a realização do ensaio de espalhamento conforme ASTM C1437 (2020), para caracterizar o estado fresco do CUAD. Neste ensaio, um tronco de cone, com 50 mm de altura, 70 mm de abertura superior, 100 mm de abertura inferior, é preenchido com CUAD, sendo realizadas 25 quedas padronizadas. Quando o CUAD é autoadensável, não são necessárias as quedas, o espalhamento é medido após elevação do tronco de cone. No caso de pastas cimentícias, o espalhamento pode ser caracterizado pelo ensaio de *mini slump*, que utiliza o cone de Kantro. A Tabela 2 traz resultados de espalhamento de trabalhos de CUAD, conforme ASTM C1437 (2020).

Tabela 2 – Resultados de ensaios de espalhamento em CUAD.

Referência	Realização de 25 quedas	Espalhamento (mm)	Relação a/aglo	Teor de superplastificante (%)
(DILS; BOEL; DE SCHUTTER, 2013)	Não	300 ± 50	0,17	1,85% de sólidos
(RANDL et al., 2014)	Não	280 a 310	0,234 a 0,305	4,11%
(CHOI et al., 2016)	Não	150 a 250	0,15 a 0,17	4 a 10%
(HOANG; HADL; TUE, 2016)	Não	245 a 278	0,25	3%
(AHMAD; ZUBAIR; MASLEHUDDIN, 2015)	Sim	180 a 220	0,15 a 0,20	1 a 3,5%
(SOLIMAN; TAGNIT-HAMOU, 2016)	Sim	190 a 220	0,189	1,61% de sólidos

Fonte: Elaborada pelo autor.

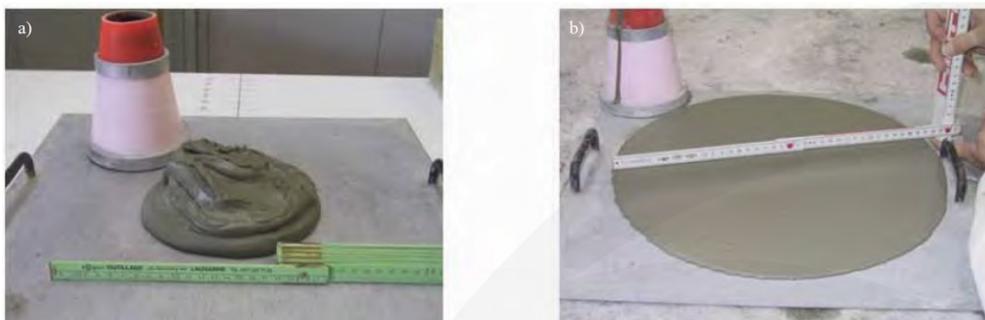
Altas dosagens de superplastificantes são normalmente utilizadas em CUAD, melhorando a reologia e retenção da trabalhabilidade. Superplastificantes baseados em polímeros policarboxilatos, funcionam principalmente pelo efeito de afastamento estérico entre as partículas (KHAYAT *et al.*, 2019). Segundo Plank (2009) a sílica ativa possui carga superficial positiva, como o cimento. Portanto, a sílica ativa compete com o cimento para a adsorção das moléculas de superplastificante. Como a área específica superficial da sílica ativa é muito maior que a do cimento, a dispersão da sílica ativa é mais necessária para aumentar a fluidez do CUAD, do que a dispersão do cimento.

### 2.4.1 Efeitos do filer calcário na reologia de materiais cimentícios

Quando o filer calcário é utilizado em pastas de CUAD, a viscosidade das misturas tende a diminuir. As forças de atração entre o filer calcário e o cimento são menores que entre partículas de cimento, portanto, o uso de filer calcário irá reduzir as forças interpartículas, ajudando a diminuir a viscosidade (ARORA *et al.*, 2018).

O uso de CUAD com 50% de filer calcário em substituição ao cimento foi utilizado em uma reabilitação de ponte, na Eslovênia (DENARIÉ, 2009). O uso do filer calcário com diâmetro médio de 10,5  $\mu\text{m}$ , aumentou significativamente a fluidez do CUAD. Como pode ser observado na Figura 3, o espalhamento passou de 170 mm para 400 mm, quando 50% do cimento foi substituído por filer calcário. A redução do consumo de cimento teve um efeito positivo na redução do custo e impacto ambiental do CUAD.

Figura 3 – Comparação do espalhamento de CUAD sem filer calcário (a) e com 50% de filer calcário em substituição ao cimento (b).



Fonte: Denarié (2009).

Wang *et al.* (2012) produziram CUAD com tecnologias comuns e agregados graúdos de até 20 mm. O cimento foi substituído por 20 e 40% de filer calcário com relação  $a/ag$  0,16. A consistência do concreto foi medida pelo espalhamento de cone de abrams de 30 cm de altura, sem quedas em mesa padronizada. O uso de 20% e 40% de filer calcário aumentou o espalhamento, passando de 450 mm, para 680 mm e 690 mm respectivamente. As resistências à compressão aumentaram de 142 MPa para 150 MPa, com 20% de filer calcário, aos 28 dias, já com 40% a resistência à compressão diminuiu para 130 MPa.

O uso de filer calcário de diferentes diâmetros médios, 0,7  $\mu\text{m}$ , 3  $\mu\text{m}$ , 6  $\mu\text{m}$  e 12  $\mu\text{m}$ , e em diferentes teores de substituição pelo cimento (5%, 10% e 15%), foi estudado em CUAD com relação  $a/c$  de 0,25 por Camiletti *et al.* (2014). O aditivo superplastificante utilizado foi do tipo policarboxilato e fixado em 3% da massa de cimento. A consistência dos concretos foi

medida através da porcentagem de aumento de diâmetro de um tronco de cone, após 25 quedas, portanto, o concreto não era autoadensável. O filer calcário aumentou a fluidez das misturas, chegando a aumentar em 80% a fluidez com 15% de filer calcário de 12  $\mu\text{m}$ . O uso de 15% de filer calcário, de 0,7  $\mu\text{m}$ , aumentou a fluidez em 30%. Segundo os autores, a fluidez aumentou devido a maior disponibilidade de água. As partículas mais finas de filer calcário, comparando ao cimento, empacotaram melhor a mistura, liberando água presente entre as partículas mais grossas.

Burroughs *et al.* (2017) estudaram a substituição de cimento e pó quartzo, por filer calcário de 27  $\mu\text{m}$ , em CUAD com relação  $a/ag$  0,15. A consistência do concreto foi avaliada pela a medida do diâmetro de espalhamento, de tronco de cone, após 25 quedas. A fluidez aumentou em 25% quando 15% de filer calcário foi utilizado. Segundo os autores, sendo utilizada a mesma quantidade de superplastificante, ao substituir parte do cimento por filer calcário, havia mais aditivo por grama de cimento, melhorando a dispersão das partículas.

## 2.5 PROPRIEDADES MECÂNICAS

A relação  $a/ag$  é a propriedade do proporcionamento dos concretos que mais influencia a resistência à compressão. Relações  $a/ag$  menores que 0,30 são necessárias para obter resistências à compressão próximas a 100 MPa. Para resistências à compressão acima de 120 MPa as relações  $a/ag$  devem ser menores que 0,28 (AÏTCIN, 2004).

Para produzir concretos com relações  $a/ag$  tão baixas, necessita-se de um aditivo superplastificante, com alto poder de dispersão das partículas, e um proporcionamento dos materiais que promova um alto empacotamento. Gerando assim uma composição que necessita de uma menos água para poder fluir (WONG; KWAN, 2008).

Segundo De Larrard e Sedran (1994), o segundo parâmetro que governa a resistência à compressão do concreto é a espessura máxima de pasta (MPT - Maximum Paste Thickness), que representa a distância média entre dois agregados, assumindo que cada agregado é envolvido por uma camada de pasta. Quanto menor for o MPT, maior é a resistência à compressão do concreto, isso se dá pelo efeito de confinamento dos agregados. Para diminuir o MPT pode-se diminuir o tamanho do agregado, como no CUAD, que normalmente utiliza apenas agregados miúdos.

O módulo de elasticidade é outra propriedade do CUAD, do estado endurecido, que precisa ser conhecida. Existem três categorias módulos de elasticidade, utilizados para calcular a deformação elástica do concreto frente a tensão, o módulo de elasticidade estático, dinâmico

e a flexão. O módulo de elasticidade dinâmico corresponde a uma deformação pequena e instantânea. Este módulo de elasticidade é geralmente 20%, 30% e 40% maior, que o módulo de elasticidade estático, para concretos de alta, média e baixa resistência respectivamente (MEHTA; MONTEIRO, 2014).

Livi (2017) estudou o comportamento do módulo de elasticidade dinâmico em pastas de CUAD, com relação a/ag 0,25. O módulo aumentou com a idade e com o aumento da pressão confinante, exercida durante o estado fresco. O módulo de elasticidade dinâmico, a pressão ambiente, foi de 27 GPa, 33 GPa e 35 GPa nas idades de 1, 7 e 28 dias respectivamente.

A ASTM C642 (2013) apresenta um método para calcular a quantidade de vazios no concreto endurecido. O método consiste em determinar a massa corpo de prova com diferentes umidades, seco, saturado após imersão e saturado após imersão e fervura. Também é necessário medir a massa aparente imersa. Com os valores obtidos é possível calcular a densidade aparente e volume de poros permeáveis.

O método Barret-Joyner-Halenda, (BJH) (BARRETT; JOYNER; HALENDA, 1951) possibilita medir a distribuição de poros na faixa dos mesoporos (2nm-50nm), através das informações de adsorção ou dessorção do nitrogênio, em diferentes pressões relativas à pressão de saturação. Existe uma relação entre a isoterma de dessorção do nitrogênio, na temperatura do nitrogênio líquido, e a distribuição de volume de poros. Duas premissas são feitas entre o equilíbrio da fase gasosa e da fase adsorvida, durante a dessorção. A primeira é que há uma adsorção física nas paredes do poro (que ocorreria igualmente em um poro ou em uma superfície plana), e a segunda é que há condensação nos capilares. Com o aumento da pressão relativa de nitrogênio, ocorre o acúmulo de camadas de nitrogênio adsorvidas. A partir de uma certa pressão, estas camadas preenchem os poros e condensam. A partir dessas premissas, a partir da curva de dessorção, é possível calcular o volume e o diâmetro dos poros.

Yu *et al.* (2014) estudaram o efeito do uso de até 5% de nanosílica em substituição ao cimento, em CUAD. O ar incorporado no estado fresco aumentou com o aumento do teor de nanosílica, devido ao aumento da viscosidade. Contudo, com o uso de até 4% de nanosílica, houve diminuição da porosidade e aumento da resistência à compressão, devido ao efeito de nucleação da nanosílica. A nucleação da nanosílica aumentou a hidratação do cimento Portland, preenchendo os poros com produtos hidratados.

### 2.5.1 Efeitos do filer calcário nas propriedades mecânicas

Liu *et al.* (2011) substituíram 20% do cimento por filer calcário. Após 24 horas da mistura, os corpos de prova foram curados a 90 °C durante 72 horas. A resistência à compressão aos 7 dias diminuiu de 154 MPa para 125 MPa, com 20% de substituição. Foi verificado através de DRX, que o filer calcário reagiu com as fases aluminatos do cimento, formando carboaluminatos.

Wang *et al.* (2012) verificaram que, ao utilizar 20% de filer calcário em substituição ao cimento, as resistências à compressão em todas as idades aumentaram. No entanto, ao utilizar 40%, houve queda na resistência, ainda assim apresentou resistência de 164 MPa aos 365 dias. Os autores indicam que o filer calcário, apesar de ser um material inerte, acelera a hidratação do cimento e da sílica ativa, aumenta o grau de hidratação, melhora a compactidade, e dispersa melhor os produtos hidratados.

A resistência à compressão de CUAD, com relações a/ag, 0,165, 0,18 e 0,20, e substituição de 30% do cimento por filer calcário (10 µm de diâmetro médio), foi estudada por Yu *et al.* (2015). As resistências à compressão dos concretos produzidos com filer calcário, foram menores que dos concretos referência, para todas as relações a/ag estudadas. Para a relação a/ag 0,20, a resistência à compressão da referência foi de 120MPa, enquanto da composição com filer calcário foi de 112MPa. Segundo os autores, devido às baixas relações a/ag, a água adsorve nos finos, portanto, ao adsorver água, o filer calcário diminui a quantidade de água disponível para a hidratação do cimento, reduzindo a quantidade de produtos hidratados, conseqüentemente a resistência à compressão do CUAD.

A dosagem de CUAD, com substituições de até 15% de cimento por filer calcário, diminuiu ligeiramente a resistência à compressão, segundo resultados apresentados por Burroughs *et al.* (2017). As resistências a compressão foram de 193 MPa, 190 MPa, 187 MPa e 185 MPa para o CUAD referência e com 5%, 10% e 15% de filer calcário, respectivamente. Segundo os autores, a substituição do filer calcário pelo cimento, é uma maneira de diminuir o custo e o impacto ambiental do CUAD, sem reduzir significativamente a resistência à compressão.

Huang *et al.* (2017) encontraram resistências à compressão em CUAD de 185 MPa, 170 MPa e 120 MPa, com substituições de cimento por filer calcário de 34%, 54% e 74% respectivamente. A resistência à compressão da referência foi de 160 MPa. Os autores indicam que o empacotamento das composições diminuiu com o aumento do filer calcário, contudo, isto deve estar relacionado também à diminuição da quantidade de sílica ativa. Todavia, essa

redução do empacotamento, não afetou a resistência à compressão das composições com 34% e 54% de filer calcário. A composição com 74% de filer calcário teve redução na resistência à compressão, devido a menor quantidade de aglomerantes, onde os produtos hidratados foram insuficientes para preencher os vazios, como ocorreu nas outras composições.

## 2.6 HIDRATAÇÃO DO CIMENTO PORTLAND

A expressão hidratação do cimento Portland, é usada para cobrir um número de processos físicos-químicos e termodinâmicos, que se desenvolvem simultaneamente ou sequencialmente, quando o cimento Portland entra em contato com a água (AITCIN, 2008).

Segundo Aitcin (2008) a hidratação do cimento Portland corresponde a:

- Uma sucessão de reações químicas que transformam as fases anidras do cimento Portland em fases hidratadas;
- Progressivo desenvolvimento de uma estrutura na pasta hidratada de cimento, que no caso do concreto é manifestada inicialmente pela perda de trabalhabilidade e aumento de resistência mecânica;
- Aumento de temperatura;
- Alterações de volume aparente e absoluto da pasta;
- Diminuição da condutividade elétrica da solução intersticial do concreto fresco.

Scrivener *et al.* (2015) discorreram sobre os avanços do entendimento da hidratação do cimento Portland. Segundo os autores, a teoria da formação de uma camada de proteção na superfície das partículas de cimento, que inibiria a hidratação após o primeiro contato com a água, não concordava com as evidências experimentais. A teoria “geoquímica” de dissolução, explicaria melhor a hidratação do cimento Portland. Nesta teoria, a taxa de dissolução é simplesmente dependente da subsaturação da solução, em relação à fase dissolvida.

O aspecto essencial dessa teoria geoquímica é que em altos graus de subsaturação, a dissolução das fases é rápida e energeticamente favorável a formação de covas, sendo “buracos” que surgem no clínquer, devido à dissolução das fases do cimento. Em um certo grau de subsaturação, que pode ser várias ordens de grandeza menor que a solubilidade de equilíbrio, a taxa de dissolução desacelera dramaticamente, já que as covas já não podem se formar, ou não contribuem tão significativamente, gerando uma pausa na dissolução (período de indução). Durante o período de indução, a taxa de reação é lenta e a dissolução depende apenas da concentração da solução. Após isso o sistema se torna mais dinâmico: assim que os íons são

removidos da solução, pela precipitação dos hidratos (como a portlandita), a subsaturação aumenta, elevando a taxa de dissolução das fases do clínquer para repor os íons na solução. Inicialmente, na fase de aceleração, há a formação rápida de agulhas de C-S-H externamente as partículas (C-S-H externo), porém há uma certa distância que essas agulhas iniciais podem alcançar, a partir da qual o crescimento se torna mais lento. A fase de desaceleração inicia quando a superfície das partículas de cimento está completamente coberta de agulhas, não sendo mais possível que o C-S-H cresça dessa maneira. A partir desse momento um C-S-H mais denso é formado internamente nas partículas (C-S-H interno). Após o período de desaceleração, a falta de espaço é um dos fatores que diminuem a taxa de reação (SCRIVENER *et al.*, 2019).

As reações de hidratação do cimento Portland são exotérmicas. A quantidade total de calor liberado e as taxas de liberação de calor pela hidratação, podem ser utilizadas para verificar a reatividade dos compostos do cimento, para caracterizar o início de pega e endurecimento do cimento (MEHTA; MONTEIRO, 2014).

Adições e fileres utilizados em CUAD podem substituir parte do cimento Portland, sem perder suas propriedades mecânicas (YU *et al.*, 2017). Devido à baixa relação a/c do CUAD, nem todas as partículas de cimento conseguem se hidratar, boa parte das partículas de cimento ficam anidras. Pelo efeito de diluição das adições e fileres, as partículas de cimento têm mais água disponível, aumentando seu grau de hidratação (WANG. *et al.*, 2019).

Abdulkareem *et al.* (2018) verificaram que o uso de 30% de escória de alto forno em substituição ao cimento Portland provocou uma aceleração na hidratação do CUAD. O pico de calor do CUAD com escória ocorreu aos 335 minutos, enquanto o pico de calor do concreto de referência ocorreu aos 502 minutos. Isso foi devido a nucleação heterogênea promovida pela adição. No entanto, não houve detrimento no calor total liberado. Já com 50 e 80% de substituições, houve desaceleração da hidratação e diminuição no calor total liberado. Os autores atribuíram este efeito à menor atividade pozolânica da escória de alto forno.

Soliman e Tagnit-Hamou (2016) estudaram os efeitos da substituição de 20%, 40% e 50% de cimento Portland por pó de vidro, de diâmetro médio de 12  $\mu\text{m}$ , em CUAD. O uso de 20% de pó de vidro reduziu o pico máximo de fluxo de calor, passando de 2,5 mW/g para 1,7 mW/g, e o calor total liberado, passando de 130 mW/g para 90 mW/g. Estas reduções ocorreram devido à diminuição do volume de cimento, e conseqüente diminuição da hidratação do cimento. Mesmo diminuindo o calor de hidratação, todos os CUAD produzidos com pó de vidro obtiveram resistências à compressão próximas à composição referência.

O uso de até 5% de nanosílica de 120 nm de diâmetro médio, aumentou o pico de liberação de calor na calorimetria isotérmica no CUAD, de 2,3 mW/g para 2,5 mW/g, indicando

um aumento na hidratação pelo efeito de nucleação. O período indução do CUAD foi de 30 horas. Isso se deve ao fato da alta quantidade de aditivos superplastificante utilizados (10% em relação ao cimento), porém, o uso de 5% de nanosílica diminuiu este período para 10 horas (YU *et al.*, 2014). O uso de 5% de nanosílica aumentou o grau de hidratação do CUAD de 57% para 67%.

O uso de DRX *in situ* para quantificação do consumo de alita foi realizado por Clark e Barnes (1995). Os autores fizeram medidas a cada 20 minutos, dos ângulos de  $16^{\circ} 20'$  a  $65^{\circ} 20'$  durante 16 horas. Segundo os autores, o DRX *in situ* é importante para estudos em sistemas com muitos componentes, como o cimento, pois é possível determinar as taxas de formação e consumo. Uma vantagem da técnica é as leituras serem coletadas *in situ*, removendo ambiguidades devido à parada de hidratação, ou outros processos relacionados a hidratação do cimento (como a carbonatação). Zhang e Scherer (2011) compararam diversos métodos para interromper a hidratação do cimento, dentre elas a secagem por congelamento e troca de solventes. Os autores verificaram que, todos os métodos de interrupção da hidratação, afetaram os resultados microestruturais. O de DRX *in situ* foi utilizado para pesquisar, por exemplo, reações pozolânicas (SNELLINGS *et al.*, 2009), materiais amorfos (SNELLINGS *et al.*, 2014) e C-S-H (BERGOLD *et al.*, 2013).

### 2.6.1 Efeitos do fíler calcário na hidratação do cimento

Lothenback *et al.* (2008) verificaram que o uso de 4% de FC em substituição ao clínquer já é o suficiente para alterar os hidratos, principalmente relacionados com o aluminato. O uso do FC aumentou o pico de calor liberado de 266 J/g/h para 276 J/g/h, o calor total liberado até 72h foi similar, de 274 J/g para a pasta com FC e 275 J/g para a pasta referência. Através de análises de DRX, foi verificado que a presença de FC estabilizou a fase monocarbonato, ao invés da fase monossulfato. A estabilização do monocarbonato também estabilizou indiretamente a etringita. Houve um aumento de volume dos produtos hidratados com o uso de FC. A porosidade da argamassa produzida com 4% de FC foi de 11,87% enquanto a argamassa referência foi de 11,99%, medidos através de PIM (Porosimetria por intrusão de mercúrio).

Zajac *et al.* (2014) indicam que a fase monocarbonato, não hemicarbonato, é termodinamicamente a fase estável, relacionada ao carbono do FC. Inicialmente o hemicarbonato é formado, transformando-se lentamente nas primeiras semanas em monocarbonato. Os autores encontraram uma queda de 1 a 3% da calcita inicial, que ocorreu principalmente até os 7 dias, indicando o consumo da calcita. O uso de 1% de FC diminuiu a

quantidade de hemicarbonato e monocarbonato formados, porém quando 3% e 9% de FC foram utilizados, quantidades próximas de hemicarbonato e monocarbonato foram formados. Indicando não haver o aumento desses hidratos com o aumento da quantidade de FC utilizada. A resistência a compressão ensaiada em argamassa, não foi impactada pela quantidade de hemicarbonato e monocarbonato das amostras.

Yu *et al.* (2015) analisaram os efeitos da substituição de 30% do cimento por fíler calcário, cinza volante e escória de alto forno, no calor de hidratação de CUAD. O uso do fíler calcário de 10  $\mu\text{m}$  de diâmetro médio, aumentou o período de indução em 10 horas. Os autores indicam que devido a maior quantidade de superplastificante por grama de cimento disponível, íons  $\text{Ca}^{2+}$  da solução dos poros, podem ser adsorvidos nas superfícies dos polímeros do superplastificante, prevenindo a nucleação, dissolução das partículas e precipitação da portlandita (JANSEN *et al.*, 2012). Outra explicação para o atraso nas reações é que o superplastificante adsorve na superfície do cimento, diminuindo a taxa de dissolução do cimento e a taxa de crescimento de produtos hidratados na superfície.

Huang *et al.* (2017) estudaram substituições de 34%, 54% e 74% de cimento e sílica ativa, por fíler calcário de 8  $\mu\text{m}$ , em CUAD. A calorimetria isotérmica, realizada por 28 dias, demonstrou que a maior parte de hidratação dos CUAD ocorreu nos primeiros três dias. A hidratação do CUAD sem fíler calcário apresentou o maior período de indução, devido ao maior uso de superplastificante para chegar à consistência requerida. O calor liberado até os 28 dias das pastas referência, com 34% de FC e com 54% de FC, foi de 0,37  $\text{kJ/m}^3$ , 0,37  $\text{kJ/m}^3$  e 0,35  $\text{kJ/m}^3$ . Isto ocorreu porque as partículas de cimento hidrataram mais, ou seja, uma menor parte das partículas de cimento ficaram inertes.

## 2.7 MICROESTRUTURA

O tipo, quantidade, tamanho, forma e distribuição das fases de um material, constituem sua microestrutura. A microscopia eletrônica de varredura (MEV) permite a visualização direta da microestrutura dos produtos hidratados (MEHTA; MONTEIRO, 2014). A termogravimetria (TG), a difração de raios X (DRX), a porosimetria por intrusão de mercúrio (PIM) e o MEV, são algumas técnicas utilizadas para analisar a microestrutura de materiais cimentícios. A microestrutura da pasta endurecida de cimento Portland é constituída de fases hidratadas (principalmente C-S-H, portlandita e aluminatos de cálcio hidratados), poros e material anidro não hidratado.

Arora *et al.* (2018), utilizando análises de TG, verificaram que o grau de hidratação do cimento diminuiu de 61% para 46%, quando a relação a/c passou de 0,32 para 0,20. O uso de adições e fileres, em substituição ao cimento, aumenta a quantidade água disponível para o cimento, aumentando o grau de hidratação, possibilitando a manutenção das resistências mecânicas. Os autores substituíram até 30% do cimento por cinza volante, metacaulim, sílica ativa e filer calcário, em pastas com relação a/c 0,20. A resistência à compressão das pastas produzidas ternárias e quaternárias, ficaram próximas à pasta referência, em torno de 85 MPa.

Yu *et al.* (2014) verificaram que o uso de nanosílica diminuiu a quantidade de portlandita no CUAD. A perda de massa nos ensaios de TG, referente a decomposição da portlandita, passou de 6,65% na amostra referência, para 4,14% quando na amostra com 5% de nanosílica. Isso demonstra a reação pozolânica da nanosílica, onde há o consumo de portlandita para formação de C-S-H. O volume de poros permeáveis a água diminuiu de 16,8% para 16,5% quando 4% de nanosílica foi utilizada, e a resistência à compressão aumentou de 60 MPa para 70 MPa. Na amostra referência, uma alta quantidade de lâminas bem formadas de Portlandita foi observada, o que implica que sem a nanosílica a porosidade do concreto é relativamente maior e há espaço para o crescimento de cristais da portlandita. Na amostra com 4% de nanosílica pôde-se observar uma matriz densa, com pequena quantidade de poros, estruturas semelhantes a folhas de C-S-H e poucos cristais de portlandita. No CUAD com 4% de nanosílica foi observado aumento na quantidade de poros de ar incorporado no CUAD, isso porque a nanosílica aumentou a viscosidade do CUAD no estado fresco, aumentando assim a quantidade de ar incorporado durante a mistura (YU *et al.*, 2014).

Lee *et al.* (2018) estudaram a influência da substituição de 20% do cimento por sílica ativa, na hidratação do CUAD. Os diâmetros médios das sílicas eram de 0,3  $\mu\text{m}$  e 1  $\mu\text{m}$ , para as sílicas M1U e M2U respectivamente. Através de ressonância magnética nuclear, verificou-se que aos 4 dias, a pasta com a sílica ativa M1U havia reagido 100%, enquanto a pasta com a sílica ativa M2U havia reagido 15% aos 28 dias. Esta diferença pode ser atribuída aos diferentes tamanhos da sílica ativa, onde o menor tamanho da sílica ativa M1U aumentou a reatividade. Entretanto, a maior reatividade da M1U não refletiu em aumentos de resistência à compressão aos 28 dias, sendo que os dois CUAD apresentaram resistências à compressão equivalentes, próximas a 165 MPa. Ensaios de PIM foram realizados aos 1, 4 e 28 dias. Com 1 dia os CUAD apresentaram uma menor quantidade de poros com diâmetros entre 10 e 100 nm e uma quantidade maior de poros entre 4 e 10 nm. Aos 4 dias, os poros entre 10 e 100 nm já não existiam, a maior parte dos poros apresentaram diâmetros menores que 7 nm. Aos 28 dias a

maior parte dos poros possuía diâmetros inferiores a 5 nm. As porosidades aos 28 dias, foram de 5,37% e 3,73%, para as pastas produzidas com M1U e M2U respectivamente.

Através do uso de imagens, Soliman *et al.* (2016) verificaram que devido ao alto empacotamento e o uso de adições finas, o CUAD é significativamente mais denso e homogêneo que o concreto convencional. A portlandita não foi visualizada, provavelmente por ter sido consumida pelas reações pozolânicas da sílica ativa. Não foram visualizados poros capilares e fissuras, porém, foram observados poros esféricos de ar incorporado.

### **2.7.1 Efeitos do filer calcário na microestrutura**

Yu *et al.* (2015) analisaram os produtos de hidratação de CUAD com substituição do cimento por filer calcário, cinza volante e escória de alto forno, através de TG, 30%. Verificaram-se quantidades próximas de portlandita em todas as composições até os 91 dias. Segundo os autores a reação da nanosílica (3% em relação ao cimento) com a portlandita, limitou a quantidade de portlandita para as reações pozolânicas da cinza volante, e de hidratação da escória de alto forno. Portanto, a cinza volante e escória de alto forno, não reagindo com a portlandita, apresentaram-se apenas como fileres.

O desenvolvimento das principais fases cristalinas, amorfas e água livre, de CUAD com filer calcário, calculados através de análise quantitativa de fases (Rietveld), foi apresentado por Huang *et al.* (2017). Na pasta referência, 40% do cimento (24% alita, 10% belita e 6% ferrita) da pasta não foi hidratado após 56 dias. Isto se deve principalmente à falta de água para as reações de hidratação e espaço para os produtos hidratados. Com o aumento do teor de filer calcário, a quantidade de cimento anidro, ou seja, não hidratado, diminuiu. A quantidade de anidros passou para 20%, 10% e 5% quando 34, 54 e 74% de filer calcário foram utilizados em substituição aos aglomerantes, respectivamente. Os autores também estudaram a microestrutura de CUAD com filer calcário, através de MEV. Quanto maior a quantidade de filer calcário nas composições, menor foi a quantidade visualizada de cimento anidro. Após quatro dias de hidratação, a portlandita começou a ser consumida pela reação pozolânica da sílica ativa, onde o aumento da quantidade de filer calcário acelerou o consumo de portlandita/clínquer. Na pasta referência, a quantidade em massa de portlandita/cimento foi de 0,07, passando para 0,14 quando utilizados 74% de filer calcário. O aumento do grau de hidratação do cimento, proporcionado pelo filer calcário, aumentou a quantidade de portlandita/cimento. Como a relação sílica ativa/cimento foi utilizada constante, a quantidade de portlandita/sílica ativa aumentou, potencializando o uso da sílica ativa.

Huang *et al.* (2017) também verificaram a porosidade de CUAD com filer calcário através de PIM. As porosidades aos 28 dias foram de 7,8%, 8,2%, 11% e 16% para as pastas referência, com 34%, 54%, 74% de filer calcário em substituição ao cimento, respectivamente. A composição com 34% de filer calcário, apresentou os resultados mais próximo aos da referência, contudo a pasta com filer calcário apresentou poros mais finos que a referência. Isto pode ser benéfico para a durabilidade do CUAD.

Arora *et al.* (2018a) estudaram a porosidade total e o diâmetro crítico de poros, através de PIM, em pastas ternárias (sem filer calcário) e quaternárias (com 5% de filer calcário) de CUAD. Os autores substituíram até 30% do cimento por cinza volante, metacaulim, sílica ativa e filer calcário, em pastas com relação a/c 0,20. O uso de 5% de filer calcário, nas pastas quaternárias, aumentou ligeiramente a porosidade, de 16% para 18%. Porém, este aumento de porosidade não diminuiu a resistência à compressão. O diâmetro crítico dos poros não foi alterado pelo filer calcário, quando comparadas as pastas ternárias e quaternárias, ficando próximo a 0,022  $\mu\text{m}$ . Segundo os autores, a reação do filer calcário com aluminatos resultam na formação de carboaluminatos, que ocupam vazios, diminuindo a porosidade. Portanto, o uso de filer calcário, com adições que possuem aluminatos, é uma estratégia benéfica para o desempenho e sustentabilidade do CUAD.

## 2.8 TRATAMENTO TÉRMICO

Para realizar a cura do CUAD, é necessário considerar a temperatura e a umidade. Como em qualquer material cimentício, manter uma temperatura apropriada é crítico para alcançar a taxa de reação desejada. Devido às baixas quantidades de água no CUAD, é importante eliminar a perda da água para o meio externo, selando ou mantendo o concreto em ambiente com alta umidade relativa (RUSSEL; GRAYBEAL, 2013).

Na indústria de pré-moldados, há a possibilidade de acelerar as reações de hidratação, acelerando o aumento da resistência mecânica, com o uso de tratamento térmico. A NBR 9062:2017 (ABNT, 2017) indica o uso de temperatura máxima de cura de 70 °C, para concretos pré-moldados, com incremento máximo de 20 °C/h e decréscimo máximo de 30 °C/h.

A ASTM C1856 (2017) indica dois tipos de tratamento térmico para CUAD, após desmoldagem. Quando utilizadas fibras metálicas, é indicado o tratamento térmico a  $90 \pm 3^\circ\text{C}$ , por  $48 \pm 1$  h, em umidade relativa de  $95 \pm 3\%$ . Quando utilizadas fibras não metálicas, a indicação é o tratamento térmico a  $60 \pm 3^\circ\text{C}$ , por  $72 \pm 1$  h, em umidade relativa de  $95 \pm 3\%$ .

Durante o período de aquecimento e resfriamento, a taxa de mudança de temperatura não pode ser maior que 10 °C/h.

Para alcançar resistências à compressão acima de 150 MPa, o CUAD é normalmente aquecido em baixas idades (até 2 dias) por 24 a 48 horas a 90 °C. Este tratamento térmico acelera a reação pozolânica da sílica ativa com o hidróxido de cálcio (FEHLING *et al*, 2008).

Yazici *et al.* (2008) estudaram as propriedades mecânicas de CUAD com adições minerais, com diferentes tratamentos térmicos. O tratamento térmico utilizado foi a vapor a 100 °C, por seis e doze dias (taxa de aquecimento de 11 °C/h). A resistência à compressão aos 28 dias do concreto referência, aumentou de 112 MPa para 125 MPa, com tratamento térmico de seis dias e para 155 MPa no de doze dias.

Ipek *et al.* (2011) estudaram a influência de diferentes tratamentos térmicos em CUAD com diferentes teores de fibras metálicas. Os tratamentos foram realizados em água por 3 dias a 90 °C após a desforma, e após 3, 5 e 7 dias da desforma. O concreto referência apresentou resistência à compressão de 125 MPa, aos 28 dias. O tratamento térmico após a desforma aumentou a resistência para 180 MPa, os tratamentos realizados posteriormente apresentaram resistências de 170 MPa.

Rahmatabadi (2015) estudaram tratamentos térmicos em CUAD. Os corpos de prova ficaram nos moldes durante o primeiro dia, em seguida foram realizados tratamentos térmicos de três dias em água a 60 °C e 90 °C. A resistência a compressão aos 28 dias do concreto referência foi de 156 MPa, passando para 184 MPa e 196 MPa, com os tratamentos de 60 °C e 90 °C respectivamente. As maiores diferenças entre o concreto referência e o concretos do tratamento térmico a 90° foram encontradas aos 7 dias, de 50 MPa (175 MPa e 125 MPa), diminuindo para 25MPa (200 MPa e 175 MPa) aos 56 dias.

Diferentes regimes de cura foram estudados por diversos autores em CUAD, um resumo dos regimes de curas estudados e os efeitos na resistência à compressão, de algumas referências estão apresentados na Tabela 3. Observou-se que, geralmente, os trabalhos utilizaram 48 horas de curas úmidas ou a vapor a 90 °C após 1 dia da mistura, obtendo aumentos nas resistências à compressão.

Tabela 3 – Exemplos de curas térmicas realizadas em CUAD e seus efeitos na resistência à compressão.

Referência	Início do TT	Temperatura	Tempo de TT	Efeito na resistência à compressão (28 dias)
(LARRARD, DE; SEDRAN, 1994)	4 dias	90 °C	48 horas	de 120,6 MPa para 235,8 MPa
(VANDERLEI, 2004)	1 dia	80 °C	16, 24 e 48 horas	16h – 162 MPa 24h – 166 MPa 48h – 187 MPa
(TAFRAOUI et al., 2009)	1 dia	90 °C e 150 °C	48 horas	20 °C - 98 MPa 90 °C – 133 MPa 150 °C – 141 MPa
(DILS, 2015)	2 dias	90 °C	48 horas	de 125 MPa para 167 MPa
(ALSALMAN; DANG; MICAH HALE, 2017)	1 dia	90 °C	72 horas	de 117 MPa para 145 MPa
(WU; SHI; HE, 2017)	1 dia	90 °C	48 horas	de 150 MPa para 200 MPa
(HIREMATH; YARAGAL, 2017)	1 dia	90 °C	12 horas	1 dia e 12h: de 42 MPa para 111 MPa

Fonte: Elaborada pelo autor.

## SÍNTESE DA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O concreto de ultra alto-desempenho apresenta alta resistência (acima de 120 MPa), baixa porosidade e alta durabilidade. Normalmente é produzido com agregados miúdos, sílica ativa e fibras metálicas. Suas propriedades advêm de uma matriz cimentícia densa, com baixa relação água/aglomerante e bem empacotada. Este material apresenta propriedades diferentes dos concretos convencionais, possibilitando novas aplicações. Diversas obras já foram realizadas em CUAD, principalmente nos países de primeiro mundo.

O fíler calcário é largamente utilizado como adição ao cimento. Em diversos países, é adicionado nos cimentos, visto que o calcário é a adição mais próxima das cimenteiras, sendo a matéria-prima principal da produção do cimento. É possível de substituir parte do cimento por fíler calcário em CUAD, sem perda de suas propriedades mecânicas. Isso ocorre principalmente pelo efeito de diluição, onde ao diminuir a quantidade de cimento, para uma mesma quantidade de água, possibilita-se uma maior hidratação das partículas do cimento.

Um maior empacotamento granular das partículas é sempre desejado no CUAD. Em uma amostra mais bem empacotada, é necessário menos água para preencher os vazios entre as partículas, liberando mais água para fluir a composição. Entre os métodos para avaliar o empacotamento estão: as curvas granulométricas otimizadas; os modelos de empacotamento de partículas; os modelos de elementos discretos e os ensaios de empacotamento via úmida. O espaço de separação entre as partículas (IPS), também reflete o empacotamento granular da composição. A consolidação por centrifugação é um método que possibilita verificar o excesso de água presente na pasta, refletindo o grau de empacotamento. Nesta tese foram analisados a curva granulométrica otimizada, pelo método modificado de Andreasen e Andersen, o IPS e a consolidação por centrifugação.

A ASTM C1856 (2017) define que o CUAD deve ter espalhamento de 200 mm a 250 mm, no ensaio de tronco de cone, com 25 quedas em mesa padronizada. Para avaliar a trabalhabilidade de pastas cimentícias, pode-se utilizar o espalhamento com o cone de Kantro. O modelo de Herschel-Buckley é indicado para materiais que alteram a viscosidade, quando a taxa de cisalhamento altera. A tixotropia do cimento ocorre devido à rede de interações coloidais entre as partículas, e a formação dos primeiros hidratos. O superplastificante é utilizado para alcançar as baixas relações a/ag do CUAD, sua quantidade é determinante para as propriedades reológicas da pasta. A sílica ativa, devido a sua alta área específica superficial, mesmo em pequenas quantidades, influencia os parâmetros reológicos. O fíler calcário em CUAD tende a aumentar a fluidez das composições. As forças de atração entre o fíler calcário

e o cimento são menores que as partículas de cimento, reduzindo assim as forças interpartículas. Nesta tese os ensaios de reometria rotacional e *mini slump* foram realizados.

A hidratação do cimento é a sucessão de processos químicos que transformam as fases do cimento ( $C_3S$ ,  $C_2S$ ,  $C_3A$ ,  $C_4AF$ ) em produtos hidratados (C-S-H, portlandita, etringita etc.). As reações do cimento Portland são exotérmicas, portanto, a quantidade e taxas de calor liberado, podem ser analisadas em um calorímetro isotérmico. O método de Rietveld permite quantificar as fases anidras e hidratadas do cimento, através de análises de DRX. A técnica de DRX *in situ* possibilita analisar a hidratação do cimento, e formação de fases hidratadas, desde as primeiras horas. O filer calcário, apesar de ser considerado inerte, pode reagir com os aluminatos do cimento, ou de outras adições, formando carboaluminatos (hemicarbonato e monocarbonato). Substituições de cimento por filer calcário até aproximadamente 30%, em pastas de CUAD, não diminuem o calor total liberado nas reações dos primeiros dias, isso é atribuído ao maior grau de hidratação do clínquer nas pastas com filer calcário. A calorimetria isotérmica, o DRX *in situ* e o DRX em idades mais avançadas, foram estudados nesta tese.

A microestrutura da pasta de cimento é constituída pelo tipo, quantidade, tamanho, forma e distribuição de suas fases. Análises de imagens através de MEV, principalmente por elétrons retroespehados, possibilitam uma visualização direta da microestrutura. O tipo e quantidade de fases podem ser analisados através de TG e DRX, a porosidade pode ser analisada por PIM, BJH e MEV. Substituições de cimento por filer calcário até cerca de 30%, em pastas de CUAD, não aumentam sua porosidade, devido, novamente, ao maior grau de hidratação do cimento em pastas com filer calcário. Com o aumento da hidratação, a quantidade de hidratos formados é próxima à formada nas pastas sem filer calcário, preenchendo os poros similarmente. A microestrutura foi verificada através de porosidade em água, porosidade por gás hélio, BJH, DRX e MEV nesta tese.

Baixos teores de substituição do cimento por filer calcário, não diminuem a resistência à compressão do CUAD. No entanto, alguns trabalhos apresentaram diminuição da resistência à compressão, mesmo com baixos teores de filer calcário. Teores mais elevados, como 50% e 75% de substituição do cimento por filer calcário, tendem a diminuir a resistência à compressão do CUAD, devido a menor quantidade de aglomerante. Nesta tese foram analisados a resistência à compressão e o módulo de elasticidade dinâmico.

A ASTM C1856 (2017) permite especificar tratamento térmico para CUAD com fibras metálicas. O procedimento ocorre após desmoldagem, a 90 °C durante 48 horas, em ambiente com umidade relativa maior que 95%. O tratamento térmico a 90 °C é realizado para aumentar a reatividade da sílica ativa do CUAD, contudo também acelera as reações do cimento. Nas

primeiras idades, as diferenças de resistência mecânica, entre os CUAD com tratamento térmico e sem, são maiores, estas diferenças diminuem com o passar do tempo. O tratamento térmico de 90 °C durante 48 horas foi estudado nesta tese, foram analisadas a resistência à compressão, DRX e MEV.



### 3 PROGRAMA EXPERIMENTAL

Nesta seção são abordados os materiais e os métodos utilizados, com objetivo do avanço no conhecimento do tema proposto, assim como a reprodutibilidade da pesquisa. Na seção materiais são apresentadas as caracterizações dos materiais empregados. Nos métodos são apresentados os ensaios realizados para estudar o empacotamento, propriedades no estado fresco, hidratação do cimento Portland, propriedades no estado endurecido, porosidade e análise de imagens.

A maior parte do programa experimental foi realizado no NANOTEC da Engenharia Civil da UFSC, Florianópolis/SC. Todavia contou-se com apoio do Laboratório Multiusuário de Difração de Raios X (LDRX), da física da UFSC de Florianópolis/SC, representado pelo professor Dr. Carlos Eduardo Maduro de Campos, para os ensaios de DRX in situ e demais ensaios de DRX. O apoio para os ensaios de picnometria a hélio, BET e BJH, veio do Grupo de Pesquisa em Valorização de Resíduos como Estratégia para o Desenvolvimento da Economia Circular (VALORA), da engenharia de materiais da UNESC de Criciúma/SC, representados pelo professor Dr. Fabiano Raupp-Pereira e pela Ma. Juliana Acordi Monsani. O apoio para os ensaios de MEV-EDS veio do Laboratório de Materiais (LabMat), da engenharia mecânica da UFSC, de Florianópolis/SC, representados pelo professor Dr. Cristiano Binder e Ma. Patrícia Bodanese Prates.

A Tabela 4 apresenta os ensaios realizados, a quantidade de idades e amostras.

Tabela 4 – Ensaio realizados.

Ensaio	Idades	Quantidade de amostras
Empacotamento - MAA	-	-
IPS	-	-
Consolidação por centrifugação	-	2
Reometria rotacional	-	4
Mini slump	-	1
Resistência à compressão	4	6
Módulo de elasticidade dinâmico	9	2
Volume de poros permeáveis	1	2
Picnometria a hélio	1	1
BJH	1	1
Calorimetria isotérmica	até 72h	1
DRX <i>in situ</i>	até 48h	1
Análise quantitativa de fases	4	1
Análise de imagens	1	1
Resistência à compressão - TT	1	1
Análise quantitativa de fases - TT	1	1
Análise de imagens - TT	1	1

Fonte: Elaborada pelo autor.

Para avaliar a influência do tamanho e teor de fíler calcário em pastas de CUAD, além da influência do tratamento térmico, foram definidas como variáveis:

- Três distribuições granulométricas de fíler calcário, um vendido comercialmente FC-32  $\mu\text{m}$  ( $D_{50} = 32 \mu\text{m}$ ), um próximo ao tamanho do cimento FC-16  $\mu\text{m}$  ( $D_{50} = 16 \mu\text{m}$ ) e um menor que o cimento FC-8  $\mu\text{m}$  ( $D_{50} = 8 \mu\text{m}$ );
- Três teores de substituição (25, 50 e 75%);
- Uma temperatura e um tempo de cura térmica (90 °C e 48 horas).

As pastas foram nomeadas da seguinte maneira:

Tabela 5 – Nomenclatura das pastas.

		D <sub>50</sub> do FC		
		8 $\mu\text{m}$	16 $\mu\text{m}$	32 $\mu\text{m}$
		REF - referência		
Quantidade de FC	0%			
	25%	A-8	A-16	A-32
	50%	B-8	B-16	B-32
	75%	C-8	C-16	C-32

Fonte: Elaborada pelo autor.

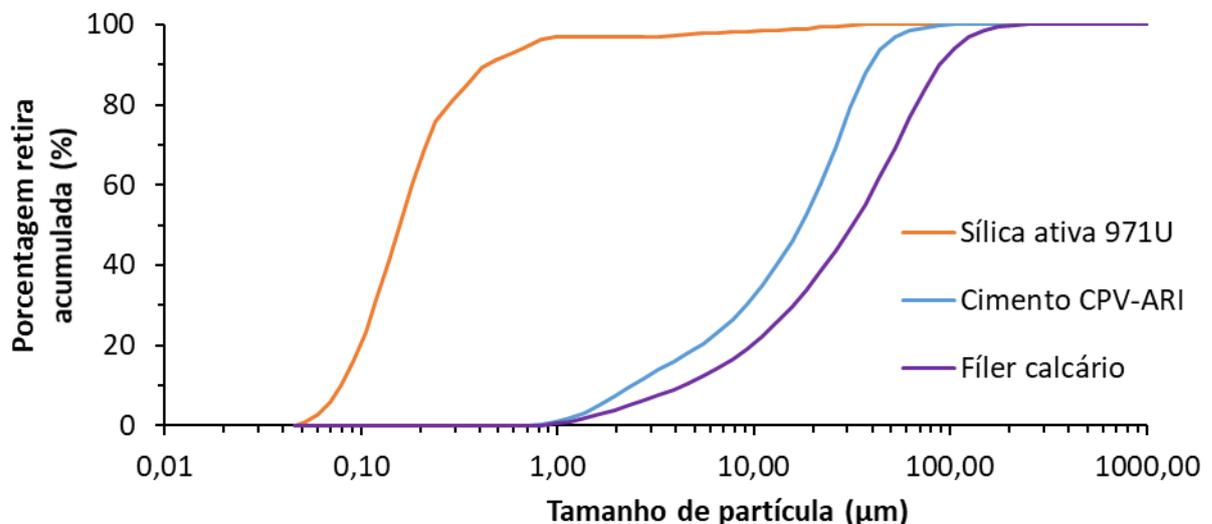
### 3.1 MATERIAIS

Nesta pesquisa foram utilizados: cimento Portland, fíler calcário (FC), sílica ativa (SA) e aditivo superplastificante (SP).

#### 3.1.1 Cimento

O cimento utilizado foi um CP V – ARI. A escolha desse cimento se deu pela elevada finura e baixa quantidade de adições, cerca de 10% de calcita e dolomita, conforme análise quantitativa de DRX. As características físicas e químicas estão apresentadas na Tabela 6. O equipamento utilizado para as análises químicas por espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX), foi um espectrômetro de raio-X Axios-Max da Panalytical. O equipamento utilizado para verificar a área superficial específica (BET - Brunauer, Emmett, Teller) foi um NovaWin da Quantachrome, utilizando a porção relativa a dessorção do nitrogênio. As distribuições granulométricas dos materiais estão apresentadas na Figura 4. O equipamento utilizado para a granulometria do cimento e do FC foi um granulômetro a laser Microtrac S3500. A distribuição granulométrica das partículas primárias da sílica ativa foi fornecida pelo fabricante, onde foi utilizado um granulômetro a laser Mastersizer 2000. Esta distribuição das partículas não aglomeradas, somente foi possível após aplicação de ultrassom para dispersão. As partículas primárias de SA apresentaram  $D_{50}$  de  $0,158 \mu\text{m}$ .

Figura 4 - Distribuições granulométricas dos materiais.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 6 – Propriedades físicas e químicas do cimento CP V – ARI.

Propriedades	Ensaio	Unidade	Valor	
Físicas	Massa específica	g/cm <sup>3</sup>	3,12	
	Tempo de início de pega	h : min	02:52	
	Tempo de fim de pega	h : min	03:29	
	BET	m <sup>2</sup> /g	1.934	
	Blaine	cm <sup>2</sup> /g	4474	
	Retido # 200	%	0,43	
	Retiro # 325	%	2,68	
	D <sub>50</sub>	µm	15,4	
	Resistência 1 dia	MPa	21,8	
	Resistência 3 dia	MPa	36,9	
	Resistência 7 dia	MPa	42,6	
	Resistência 28 dia	MPa	51,2	
	Químicas			<b>Fabricante</b>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		%	4,25	4.294
SiO <sub>2</sub>		%	18,69	18.868
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		%	2,96	2.974
CaO		%	60,12	58.923
MgO		%	4,08	5.900
SO <sub>3</sub>		%	3,23	3,1
K <sub>2</sub> O		%		0,852
MnO		%		0,098
Na <sub>2</sub> O		%		0,268
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		%		<0,05
TiO <sub>2</sub>		%		0,263
BaO		%		0,19
Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		%		0,063
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		%		<0,05
PbO		%		<0,05
SrO		%		0,122
ZnO		%		<0,05
ZnO/Hf		%		<0,05
CaO livre		%	0,75	
Perda ao fogo	%	3,06	4.169	
Resíduo insolúvel	%	0,75		

Foram realizadas análises complementares, referentes as informações do DRX dos materiais. Estas estão apresentadas no APÊNDICE A – ANÁLISES COMPLEMENTARES DE DRX DOS MATERIAIS. A Tabela 7 apresenta as fases do cimento, quantificadas através de DRX, pelo método de Rietveld. O cimento possui como principal fase a alita, seguida da belita e ferrita, a quantidade de aluminato encontrada foi menor que 3%.

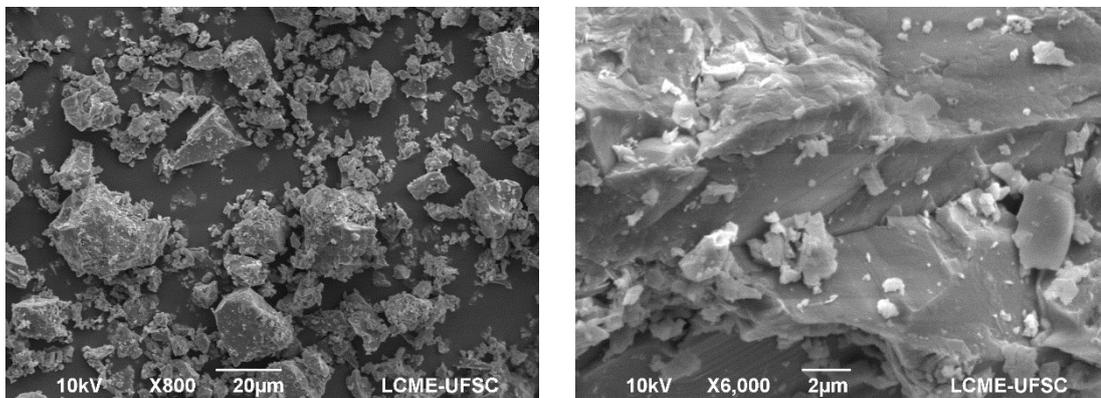
Tabela 7 – Análise quantitativa de fases do cimento.

CP V-ARI	
Alita	52,57
Belita	15,09
Aluminato	2,58
Calcita	8,76
Ferrita	10,76
Gipsita	1,91
Dolomita	1,78
Periclase	5,30
Quartzo	0,36
Arcanita	0,91

Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 5 apresenta as micrografias do cimento. As imagens dos pós foram adquiridas utilizando um microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM-6390LV com os sinais de elétrons secundários (SE). Percebe-se que as partículas de cimento são angulares, com aglomeração das menores partículas e superfícies lisa.

Figura 5 – Micrografias de elétrons secundários do cimento.



Fonte: Elaborada pelo autor.

### 3.1.2 Fíler calcário

Foi utilizado um fíler calcário calcítico da região de Botuverá, SC. As propriedades físicas e químicas do FC estão apresentadas na Tabela 8. O diâmetro passante acumulado de 50% das partículas ( $D_{50}$ ) do fíler calcário adquirido da mineradora tinha 32  $\mu\text{m}$ .

Tabela 8 – Propriedades físicas e químicas do filer calcário.

Propriedades	Ensaio	Unidade	Valor
Físicas	Massa específica	g/cm <sup>3</sup>	2,75
	BET FC-32	m <sup>2</sup> /g	1.583
	BET FC-16	m <sup>2</sup> /g	1.830
	BET FC-8	m <sup>2</sup> /g	3.640
Químicas	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	1.162
	SiO <sub>2</sub>	%	4.816
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	0,596
	CaO	%	50.269
	MgO	%	2.442
	K <sub>2</sub> O	%	0,372
	MnO	%	<0,05
	Na <sub>2</sub> O	%	0,069
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	%	0,062
	TiO <sub>2</sub>	%	0,108
	BaO	%	<0,05
	Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	<0,05
	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	<0,05
	PbO	%	<0,05
	SrO	%	0,156
	ZnO	%	<0,05
ZnO/Hf	%	<0,05	
Perda ao fogo	%	40.106	

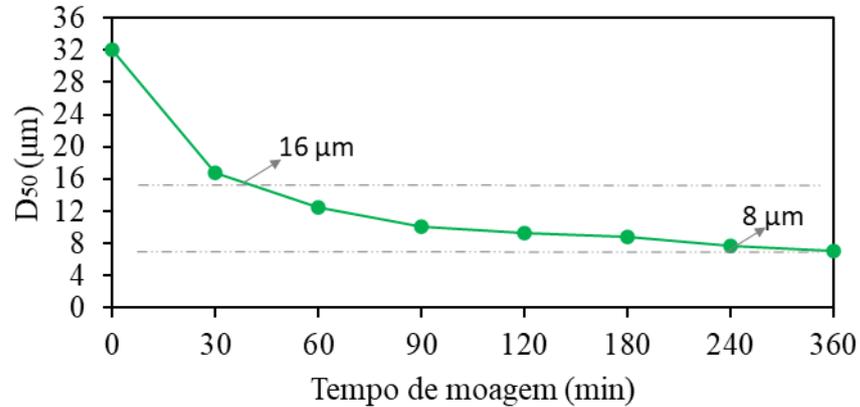
Fonte: Elaborada pelo autor.

Para se alcançar os D<sub>50</sub> de 16 µm e 8 µm, o filer calcário foi seco em estufa a 105 °C e moído em um moinho planetário Pulverisette 6 da Fritsch. A escolha dos tamanhos de FC utilizados no trabalho foram definidas pelos seguintes critérios:

- D<sub>50</sub> = 8 µm, é uma distribuição granulométrica utilizada por alguns trabalhos em CUAD (CAMILETTI *et al.*, 2013; CASAGRANDE, 2017; HUANG *et al.*, 2017; YU *et al.*, 2015). O filer calcário mais fino do que o cimento tem maior potencial de nucleação dos produtos hidratados e de aumento no empacotamento;
- D<sub>50</sub> = 16 µm, é uma distribuição granulométrica próxima do cimento, o que possibilitará verificar o efeito da substituição do cimento por uma partícula inerte de mesmo tamanho;
- D<sub>50</sub> = 32 µm, é uma distribuição granulométrica com dobro do D<sub>50</sub> do cimento, também é comercialmente disponível para o uso em concreto, não necessitando de moagem adicional.

Foram realizadas moagens com diferentes tempos para se chegar aos  $D_{50}$  desejados (Figura 6). Foram utilizadas 10 bolas de ágata de 20 mm, recipiente de ágata e 100 g de FC por vez.

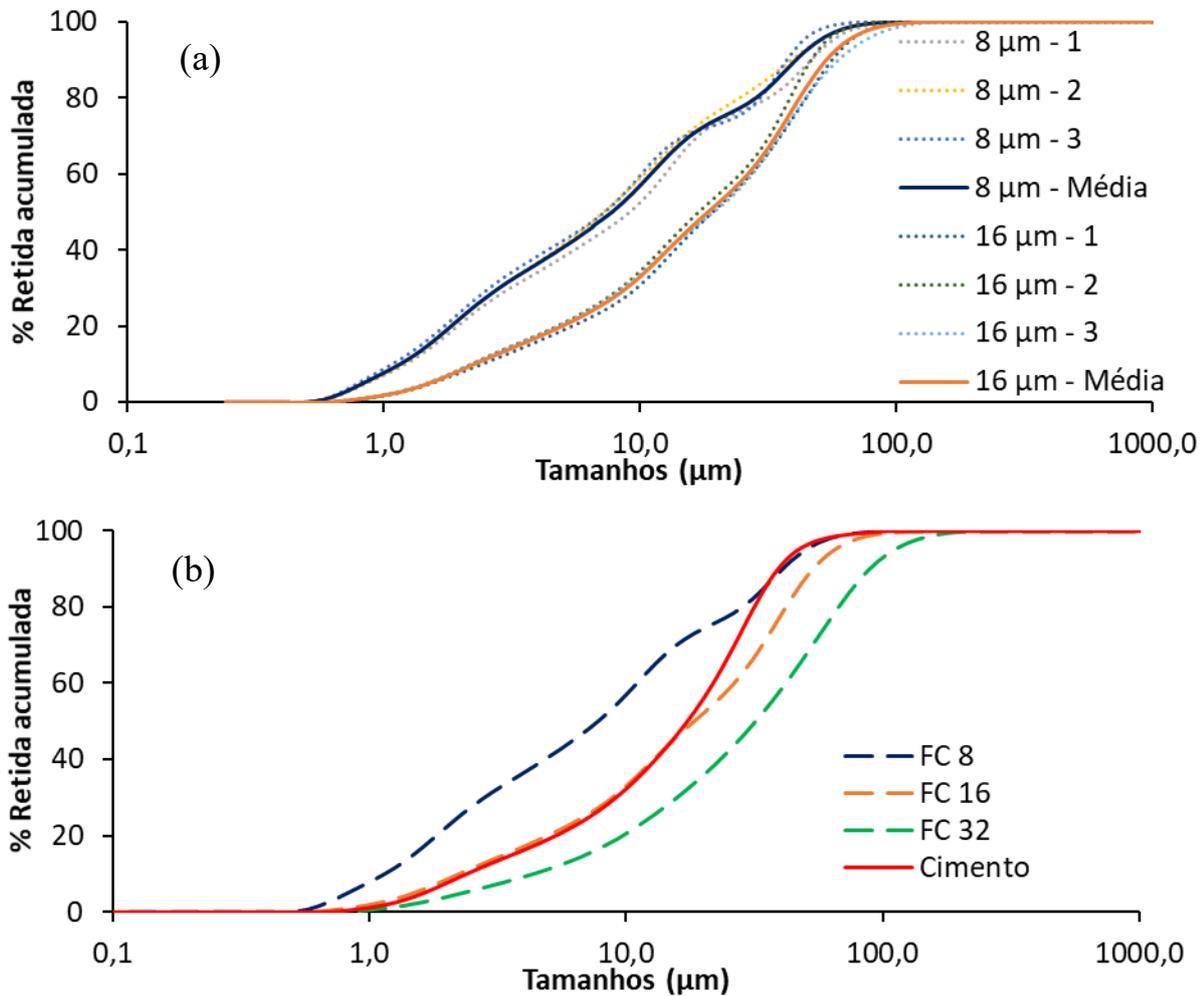
Figura 6 – Alterações nos  $D_{50}$  em relação ao tempo de moagem dos FC.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Os tempos de moagem escolhidos foram de 30 minutos para o FC de  $16 \mu\text{m}$  e 240 minutos para  $8 \mu\text{m}$ . Foi verificado que o procedimento de moagem foi homogêneo através da granulometria a laser de 3 moagens diferentes. A Figura 7 mostra as granulometrias de três moagens dos FC, as médias dos três ensaios, a granulometria final utilizada do cimento e dos FC.

Figura 7 – Granulometrias de diferentes moagens dos FC-8  $\mu\text{m}$  e FC-16  $\mu\text{m}$  (a) e a granulometria utilizada do cimento e dos FC (b).



Fonte: Elaborada pelo autor.

A Tabela 9 apresenta as fases do filer calcário, quantificadas através de DRX, pelo método de Rietveld. A calcita é a principal fase do filer calcário utilizado, representando 86%, seguido da dolomita, portanto trata-se de um filer calcário calcítico.

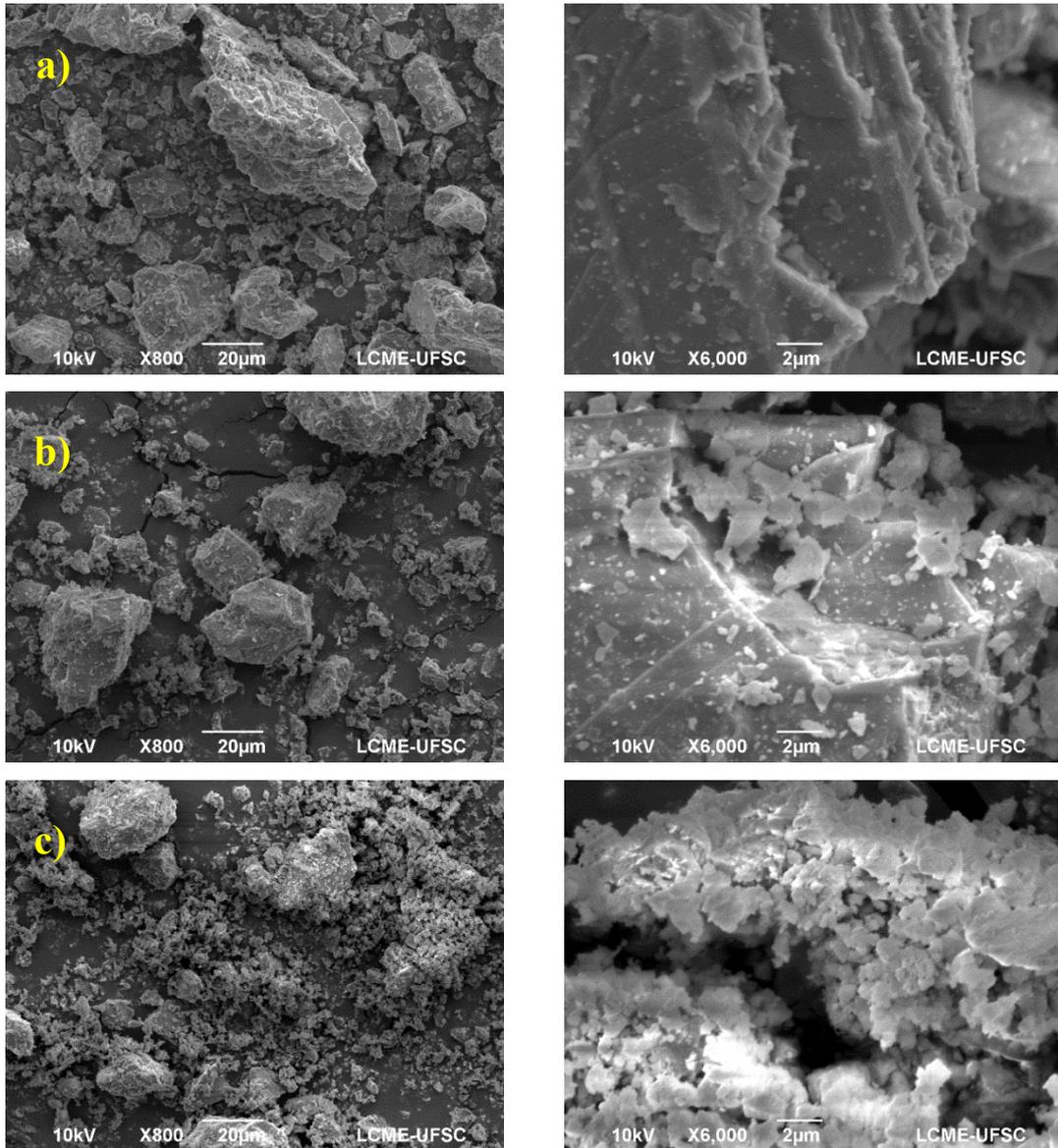
Tabela 9 – Análise quantitativa de fases do filer calcário.

Filer calcário	
Fase	% em peso
Calcita	86,68
Dolomita	8,63
Quartzo	2,27
Ilita	1,77
Caolinita	0,40
Albita	0,26

Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 8 apresenta imagens dos fileres. Percebe-se que com a moagem adicional as partículas ficaram mais arredondadas e, principalmente no FC-8, aumentou a quantidade de partículas menores aglomeradas nas maiores.

Figura 8 – Micrografias de elétrons secundários do filer calcário. (a) 32  $\mu\text{m}$ , (b) 16  $\mu\text{m}$ , (c) 8  $\mu\text{m}$ .



Fonte: Elaborada pelo autor.

### 3.1.3 Sílica ativa

A sílica ativa (SA) utilizada foi a 971U da Elkem, não densificada. As características físicas e químicas da SA estão na Tabela 10. As características de densidade aparente e as propriedades químicas foram fornecidas pelo fabricante.

Tabela 10 – Propriedades físicas e químicas da sílica ativa 971 U.

Propriedades	Ensaio	Unidade	Valor
Físicas	Massa específica	g/cm <sup>3</sup>	2,20
	Densidade aparente	kg/m <sup>3</sup>	300
	BET	m <sup>2</sup> /g	28.195
Químicas	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	0,20
	SiO <sub>2</sub>	%	98,40
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	0,01
	CaO	%	0,20
	MgO	%	0,10
	SO <sub>3</sub>	%	0,10
	K <sub>2</sub> O	%	0,20
	Na <sub>2</sub> O	%	0,15
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	%	0,03
	Cl	%	0,01
	H <sub>2</sub> O	%	0,20
	Carbono livre	%	0,50
Perda ao fogo	%	0,50	

Fonte: Elaborada pelo autor.

A Tabela 11 apresenta as fases do filer calcário, quantificadas através de DRX, pelo método de Rietveld.

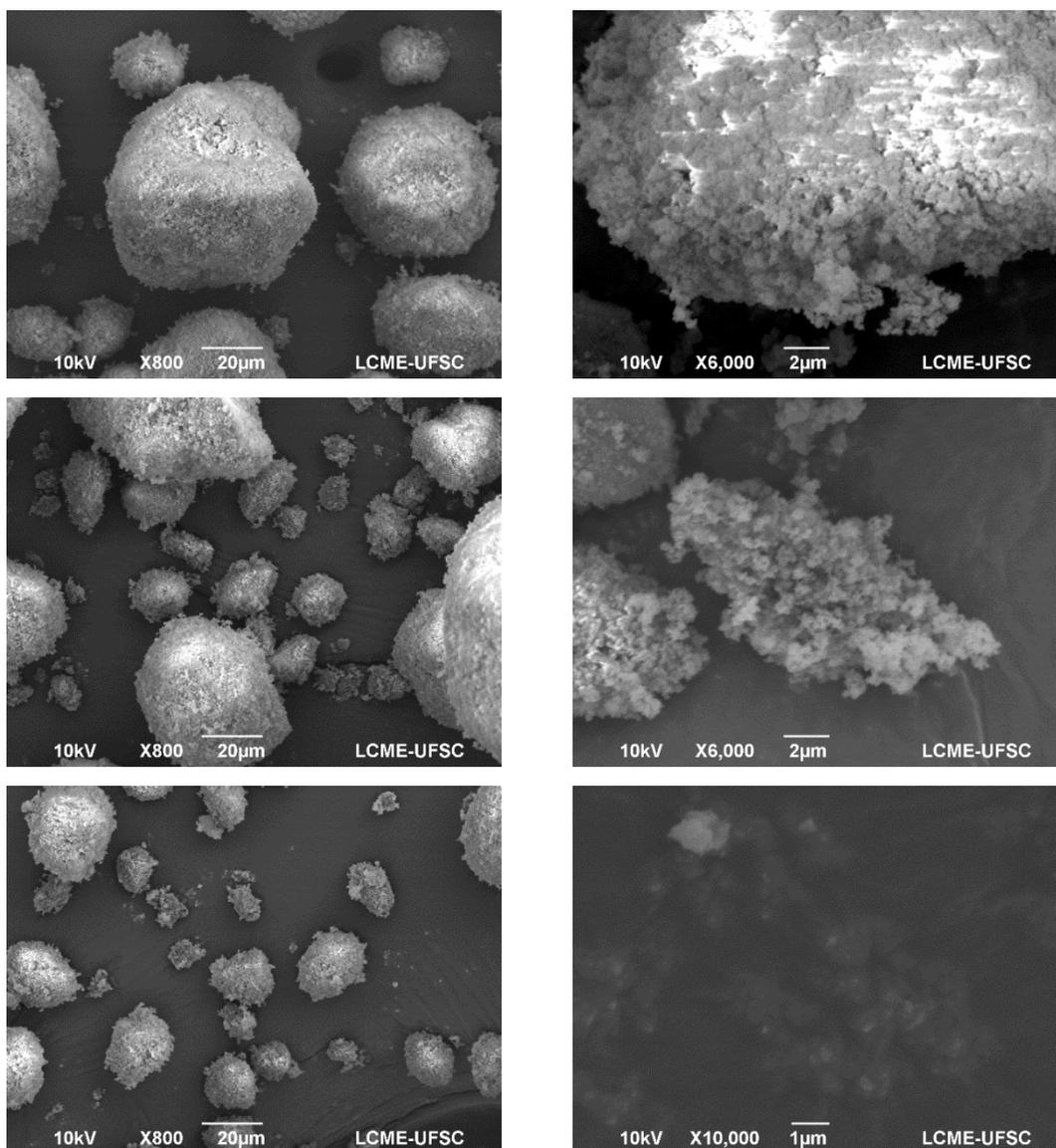
Tabela 11 – Análise quantitativa de fases da sílica ativa.

Sílica ativa	
Fase	% em peso
Sílica ativa	99,80
Quartzo	0,12
Carbeto de silício - SiC	0,08

Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 9 apresenta micrografias da SA. Percebe-se que houve a formação de aglomerados entre 1 e 60 µm. A superfície destes aglomerados é rugosa e o formato é arredondado. Foi possível visualizar partículas menores que 1 µm, indicando que o tamanho da partícula primária é menor que 1 µm.

Figura 9 – Micrografias de elétrons secundários da sílica ativa.



Fonte: Elaborada pelo autor.

### 3.1.4 Aditivo superplastificante

Um aditivo superplastificante à base de policarboxilato foi utilizado, por ser um aditivo de alta eficiência na dispersão. A Tabela 12 traz as características físicas e químicas fornecidas pelo fabricante.

Tabela 12 – Propriedades e informações do aditivo superplastificante.

<b>Propriedade</b>	<b>Valor</b>
Densidade	$1,09 \pm 0,2 \text{ g/cm}^3$
% de sólidos (em peso)	39%
pH	$5,5 \pm 1,0$
Dosagem recomendada	0,3 – 2,0% da massa de cimento

Fonte: Fabricante.

### 3.2 MÉTODOS DE ENSAIOS

Foram realizados ensaios preliminares na pasta referência (sem filer calcário) para definição da quantidade de sílica ativa. Este estudo preliminar está apresentando no APÊNDICE B – ESTUDO PRELIMINAR EM PASTA. O aditivo foi dosado para a pasta referência atingir 140 mm, no ensaio de *mini slump* com o cone de Kantro.

O procedimento experimental foi dividido em duas etapas. A primeira etapa, trata do estudo do uso de diferentes teores e distribuições granulométricas de filer calcário, em pastas de CUAD. A segunda etapa, trata da influência do teor e distribuição granulométrica do filer calcário em pastas de CUAD, quando utilizado tratamento térmico (TT).

#### 3.2.1 Proporcionalamento das misturas e preparação das amostras

Para avaliar a influência do tamanho e teor do filer calcário, em pastas de CUAD, foram confeccionadas pastas com a mesma relação água/finos (a/fi) 0,20, em massa, e 8% de sílica ativa em relação à massa de cimento. O teor de substituição de filer calcário pelos aglomerantes (cimento e sílica ativa), foi realizado em volume nos teores de 25, 50 e 75%. A quantidade de superplastificante utilizada foi de 3% em relação à massa de cimento, a água do aditivo (60%) foi retirada da quantidade final de água.

As composições finais estão apresentadas na Tabela 13.

Tabela 13 – Composições das pastas de CUAD com filer calcário.

	Composição em volume l/m <sup>3</sup>				Composição em massa (kg/m <sup>3</sup> )			
	0%	25%	50%	75%	0%	25%	50%	75%
<b>Sílica ativa</b>	63	48	32	16	140	105	70	35
<b>Cimento Portland</b>	559	420	280	140	1746	1309	873	436
<b>Filler Calcário</b>	0	156	311	467	0	428	857	1285
<b>Aditivo SP*</b>	21	16	10	5	52	39	26	13
<b>Água</b>	377	377	377	377	377	377	377	377

\* Aditivo na composição em volume se refere à massa de sólidos (40%), na composição em massa se refere à solução (100%).

Fonte: Elaborada pelo autor.

As pastas de CUAD foram preparadas em um misturador de alto cisalhamento, axial, com hastes tipo cawles de 2 cm de diâmetro, na velocidade de 10.000 rpm, 150 ml por rodada. O procedimento de mistura foi o seguinte:

- 1 minuto de mistura manual dos materiais secos;
- 30 segundos de mistura manual de 3/8 do material seco, com 100% da água misturada e 100% do aditivo;
- 1 minuto de mistura, no misturador;
- Adição de 3/8 da mistura e raspagem do recipiente, durante 1 minuto;
- 1 minuto e 30 segundos de mistura, no misturador;
- Adição de 1/8 da mistura e raspagem do recipiente, durante 1 minuto;
- 1 minuto e 30 segundos de mistura, no misturador;
- Adição de 1/8 da mistura e raspagem do recipiente, durante 1 minuto;
- 1 minuto e 30 segundos de mistura, no misturado;
- Raspagem do recipiente durante 30 segundos;
- 30 segundos de mistura, no misturador.

A hidratação das amostras foi interrompida aos 7, 28, 91 e 365 dias por meio troca de solvente. Os procedimentos para parada de hidratação, foram baseados nas indicações do guia para análises microestruturais de materiais cimentícios, referentes a preparação de amostras (WINNEFELD *et al.*, 2016). As preparações das amostras foram realizadas em laboratório climatizado a 23°C. Para os ensaios de DRX, as amostras foram moídas a seco em almofariz de ágata, e passadas entre peneiras com aberturas de 1 mm a 0,1 mm. Após a moagem, 2 ml de pó foram colocados em 50 ml de isopropanol, agitado por 30 minutos, e então retirado o material sólido com vácuo, filtrando em peneira de nylon de 15 µm, durante 10 minutos. Por fim, o material foi colocado em estufa a 40 °C, por 10 minutos, moído e passado na peneira com abertura de 45 µm. Este procedimento é semelhante ao recomendado pela RILEM TC 238-SCM (SNELLINGS *et al.*, 2018). Para os ensaios de MEV, foram utilizados discos de 2 mm de altura por 19 mm de diâmetro. Os discos foram colocados em 50 ml de isopropanol durante 7 dias, o solvente foi renovado no segundo dia. Após 7 dias, os discos foram secos em vácuo por 10 minutos e colocado em estufa a 40 °C por 10 minutos. As amostras foram mantidas em dessecador com vácuo e sílica gel, até a realização dos ensaios.

### 3.2.2 Tratamento térmico

O tratamento térmico foi realizado conforme ASTM C1856 (2017) para CUAD com fibras metálicas. Foi realizado 24 horas após a mistura das pastas, em banho-maria, com controle eletrônico da temperatura da água, modelo Dubnoff da Nova ética a 90 °C por 48 horas. Através dos sensores e visor do equipamento, foi feito o controle de temperatura. As taxas de aquecimento e resfriamento foram de 10 °C/h. Os corpos de prova foram colocados em recipientes plásticos, contendo água saturada de cálcio, para não perderem cálcio durante o ensaio. Após o tratamento térmico, os corpos de prova foram colocados em câmara úmida a  $23 \pm 2$  °C.

### 3.2.3 Empacotamento de partículas

#### 3.2.3.1 Modelo modificado de Andreasen e Andersen

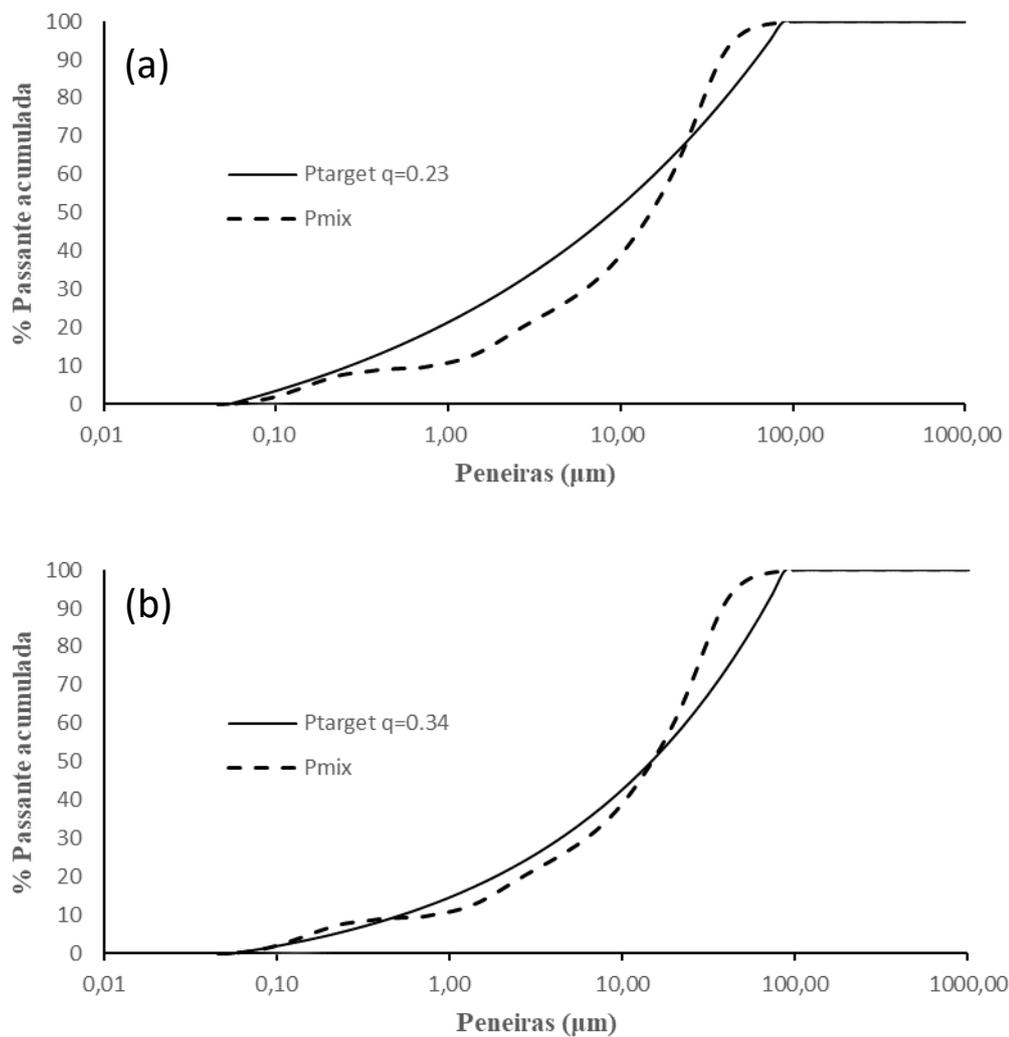
As composições das pastas foram analisadas por três métodos de empacotamento. O modelo Modificado Andreasen e Andersen (MAA) (DINGER; FUNK, 1994), IPS e consolidação por centrifugação. O MAA e o IPS utilizam as curvas granulométricas acumuladas para caracterizar o empacotamento, desta maneira, verificou-se que todas as pastas possuíam empacotamentos granulares diferentes. Já o método de consolidação por centrifugação é um ensaio de desempenho, que verifica o empacotamento real ao medir a água removida. Desta maneira, foi possível analisar a influência do empacotamento nas propriedades das pastas, de CUAD com FC.

O empacotamento das composições, através do modelo MAA foi avaliado por duas maneiras, através do valor de RSS com “ $n$ ” fixo e, pelo valor de  $n$  que gera o menor RSS. Através da primeira avaliação, foi possível mostrar qual composição mais se aproximou da curva alvo com um  $n$  fixo. Na segunda avaliação, foi avaliado como o módulo de distribuição “ $n$ ” afeta o empacotamento.

Para ilustrar essas duas maneiras de avaliar o modelo MAA, a Figura 10, demonstra as distribuições granulométricas da pasta referência com 8% de sílica ativa. A curva granulométrica da sílica ativa (material mais fino) inicia em 0,052  $\mu\text{m}$ , portanto, este foi o valor atribuído ao  $D_s$ . A curva granulométrica do cimento termina em 88  $\mu\text{m}$ , sendo este o valor atribuído ao  $D_L$ . O valor de  $n$  utilizado foi de 0,23 para esta curva alvo ( $P_{target}$ ), sendo um valor utilizado em diversas pesquisas. Neste caso o valor de RSS foi de 3492. Os cálculos foram realizados através de planilha eletrônica produzida pelo autor. Nota-se que a composição

granulométrica dos materiais ( $P_{mix}$ ), possui uma quantidade maior de partículas que a curva alvo, entre 0,10  $\mu\text{m}$  e 0,5  $\mu\text{m}$ , e entre 17  $\mu\text{m}$  e 50  $\mu\text{m}$ . Além disso, possui uma menor quantidade de partículas na faixa entre 0,5  $\mu\text{m}$  e 17  $\mu\text{m}$  em relação à curva alvo. Quando alterado o  $n$  para 0,34 (valor iterativo que mais minimizou o RSS), o RSS diminuiu de 3492 para 1618. Isso demonstra que, essa distribuição granulométrica, é melhor caracterizada com módulo de distribuição 0,34. O efeito da alteração do  $n$  para 0,34 pode ser constatado na Figura 10 (b).

Figura 10 – Distribuição granulométrica das pastas REF com 8% de sílica ativa ( $P_{mix}$ ), comparadas com CPFT ( $P_{target}$ ) com “ $n$ ” de 0,23 (a) e 0.34 (b).



### 3.2.3.2 Inter particle space

O IPS foi calculado conforme indicado por Funk e Dinger (1994) (Equação 5).

$$IPS = \frac{2}{ASV} \times \left[ \frac{1}{V_s} - \left( \frac{1}{1 - P_{of}} \right) \right] \quad \text{Equação 5}$$

Onde:

- IPS – *inteparticle separation distance* ( $\mu\text{m}$ ) (distância de separação inter partículas);
- ASV – área superficial volumétrica dos pós da suspensão, obtida através de BET e massa específica ( $\text{m}^2/\text{cm}^3$ );
- $V_s$  – Fração volumétrica de sólidos na suspensão;
- Pof – Fração da porosidade interpartículas do pó, no estado compactado.

### 3.2.3.3 Consolidação por centrifugação

O modelo MAA e o IPS consideram apenas o tamanho das partículas e as consideram esferas perfeitas, porém, os materiais utilizados para produzir o CUAD têm texturas e formas diferentes. O uso de partículas finas gera forças interpartículas, que interferem no empacotamento. Por isso, estes métodos funcionam bem como um ponto de partida, porém, ensaios físicos são necessários para verificar o empacotamento real.

A influência do uso de diferentes tamanhos e teores de filer calcário no empacotamento, considerando as diferentes texturas, formas e forças interpartículas, foi avaliada através do método de consolidação por centrifugação. O equipamento utilizado foi uma centrífuga K14-4000 da Kasvi, com rotor K14-4005 de 118 mm de raio, disponível no Nanotec. Inicialmente duas amostras de cada composição com 30 g, foram colocadas em tubos plásticos de 50 ml e tampadas. A velocidade utilizada foi de 4000 rpm. Foram realizados ensaios preliminares, com diversos tempos de centrífuga para melhor entendimento do ensaio. As amostras foram centrifugadas em sessões de 30 minutos, repetido este procedimento até 120 minutos. Após cada sessão a água foi retirada e pesada, em uma balança de precisão. Este procedimento foi definido, para minimizar a evaporação da água durante o ensaio. Cada ensaio foi realizado em duas amostras independentes, para verificar a variabilidade do ensaio.

Segundo Putten *et al.* (2017a) a densidade de empacotamento para este método é calculada conforme Equação 6 (PUTTEN, VAN DER *et al.*, 2017b). O empacotamento inicial

se refere ao empacotamento teórico dos materiais antes da mistura, sendo calculado conforme Equação 7.

$$PD = \frac{1000}{1000 + \rho_{m\u00e9dio} \times \frac{m_{\u00e1gua}}{m_{p\u00f3}}} \quad \text{Equa\u00e7\u00e3o 6}$$

Onde:

- $PD$  – *Packing density* (Densidade de empacotamento);
- $\rho_{m\u00e9dio}$  – Densidade m\u00e9dia dos p\u00f3s;
- $m_{\u00e1gua}$  – Massa de \u00e1gua na composi\u00e7\u00e3o;
- $m_{p\u00f3}$  – Massa de p\u00f3s na composi\u00e7\u00e3o.

$$PD_{inicial} = \frac{V_{P\u00f3}}{V_{P\u00f3} - V_{\u00e1gua}} \quad \text{Equa\u00e7\u00e3o 7}$$

Onde:

- $PD_{inicial}$  – *Packing density* (Densidade de empacotamento) inicial;
- $V_{P\u00f3}$  – Volume de p\u00f3 na composi\u00e7\u00e3o;
- $V_{\u00e1gua}$  – Volume de \u00e1gua na composi\u00e7\u00e3o.

### 3.2.4 Propriedades no estado fresco

#### 3.2.4.1 Reometria

As propriedades reol\u00f3gicas das pastas foram avaliadas com o re\u00f4metro Haake Mars III da empresa Thermo Scientific. A geometria escolhida foi a do tipo vane de quatro lâminas. Segundo Haist *et al.* (2020) a geometria vane \u00e9 \u00fatil para materiais heterog\u00eaneos que podem escorregar durante a descida do rotor. No entanto, o campo de cisalhamento dessa geometria \u00e9 indefinido e n\u00e3o resulta em uma medi\u00e7\u00e3o direta. Saak *et al.* (2001) demonstraram que, pastas ciment\u00edcias de rela\u00e7\u00e3o a/c 0,30, apresentaram escorregamento quando ensaiadas em geometrias de cone conc\u00e9ntrico, o que n\u00e3o ocorreu quando a geometria vane foi utilizada. Arora *et al.* (2018) estudaram a reologia de CUAD com a geometria vane, indicando que essa geometria elimina problemas com escorregamentos. Matos *et al.* (2020) utilizaram a geometria vane para estudar pastas de CUAD, com diferentes res\u00edduos de pedreiras. Ensaios realizados previamente

com as geometrias placa a placa, e cone concêntrico, não apresentaram resultados próximos, quando feitas repetições. Contudo, a geometria Vane demonstrou valores próximos quando feitas repetições. O rotor tem altura de 16,0 mm e diâmetro de 22,0 mm. O recipiente cilíndrico tem diâmetro de 27,2 mm, que foi preenchido com 25 ml de pasta. A temperatura da amostra foi mantida constante em  $23 \pm 1$  °C. Os ensaios reológicos foram conduzidos segundo as seguintes etapas:

- Pré-cisalhamento à 100/s durante 30 segundos;
- Repouso por 10 segundos;
- Aumento da taxa de cisalhamento de 0,1 até 100/s, mantida constante por 20 segundos nos patamares de 0,1; 0,5; 2,5; 10; 25; 40; 55; 70; 85 e 100/s;
- Decréscimo da taxa até 0,1/s, com paradas de 20 segundos nos mesmos patamares.

Os parâmetros reológicos foram obtidos ajustando a curva decrescente de fluxo, pelo modelo de Herschel-Bulkley (Equação 8), que descreve a tensão de escoamento em um comportamento não linear das pastas (MAYBURY *et al.*, 2017; VANCE *et al.*, 2015; WALLEVIK *et al.*, 2015). A tensão de escoamento foi calculada utilizando os passos abaixo das taxas de 10/s, visando maior precisão do ponto em que a curva cruza na taxa 0 de cisalhamento. De Larrard *et al.* (1998) testaram a reologia de diversos concretos, foi verificado uma relação entre os parâmetros “K” e “n” da equação de Herschel-Bulkley. Os autores propuseram a Equação 9, que calcula a viscosidade plástica equivalente ( $\mu_{eq}$ ), definida como a linha reta mais ajustada à curva dada pela equação de Herschel-Bulkley. O comportamento tixotrópico das pastas foi avaliado pelo cálculo da área de histerese, entre as porções crescente e decrescente, das curvas de fluxo. Todas as amostras foram medidas 4 vezes, em diferentes misturas, de modo a verificar a repetibilidade. A tixotropia foi associada a área de histerese entre as curvas de subida e descida.

$$\tau = \tau_0 + K \times \gamma^n$$

Equação 8

Onde:

- $\tau$  : tensão cisalhante (Pa);
- $\tau_0$  : tensão de escoamento (Pa);
- $\gamma$  : taxa de cisalhamento (1/s);
- K : índice de consistência;

- $n$  : índice pseudoplástico.

$$\mu_{eq} = \frac{3K}{n+2} \times (\gamma_{max})^{n-1} \quad \text{Equação 9}$$

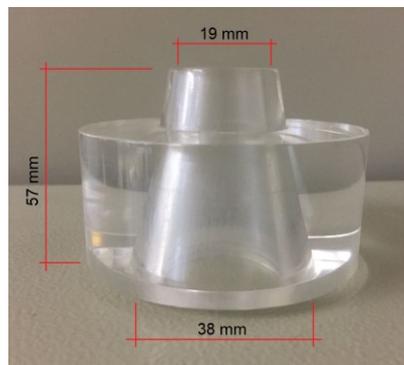
Onde:

- $\mu_{eq}$  : viscosidade aparente (Pa.s);
- $\gamma_{max}$  : taxa de cisalhamento plástica equivalente;

#### 3.2.4.2 Mini slump

O *mini slump* cone tem as dimensões do trabalho apresentado por Kantro (1980) (Figura 11). O cone foi erguido verticalmente, medidos dois espalhamentos perpendiculares, o valor utilizado foi a média destas medidas. Este ensaio foi realizado uma vez, logo após o término da mistura.

Figura 11 - Cone para Mini Slump



Fonte: (MATOS *et al.*, 2020)

### 3.2.5 Propriedades no estado endurecido

#### 3.2.5.1 Resistência à compressão

Para determinação da resistência à compressão das pastas de CUAD foram moldados 24 corpos de prova cilíndricos de 2 cm de diâmetro por 4 cm de altura, sendo 6, 8, 6 e 4 rompidos aos 3, 7, 28 e 91 dias respectivamente. A ASTM C1856 (2017) indica o uso de corpos de prova de 7,5 cm de diâmetro e 15 cm de altura, porém os equipamentos disponíveis no laboratório são para ensaios em corpos de prova menores, como a cortadora metalográfica e a prensa de 50 kN. Além disto a quantidade de material necessário para produzir corpos de prova maiores,

principalmente o FC moído, inviabilizaria a pesquisa. Para o tratamento térmico, foram moldados 10 corpos de prova, sendo 4, 3 e 3 utilizados para as resistências aos 7, 28 e 91 dias respectivamente. Os corpos de prova tiveram suas faces, superior e inferior, retificadas com uma cortadeira metalográfica de precisão, de baixa velocidade, Isomet da Buehler. Para retirada das bolhas maiores de ar incorporado das amostras, a base de um moinho de bolas Pulverisette 0, foi utilizado como mesa vibratória. Os corpos de prova foram colados com fita dupla face em uma placa de madeira, colocada sobre a mesa vibratória, e vibrada por 1 minuto na menor amplitude.

Após a moldagem, os corpos de prova foram acondicionados em câmara úmida com temperatura de 23°C e 100% de umidade relativa por 24 horas. A taxa de compressão indicada pela ASTM C1856 (2017) é de  $1,0 \pm 0,05$  MPa/s, porém foi utilizada uma taxa de compressão ligeiramente menor, 0,8 MPa/s. Esta foi a taxa de compressão utilizada nos ensaios preliminares. A prensa utilizada foi uma Instron modelo 5569, com capacidade de 50 kN.

A massa específica, foi obtida pela divisão entre a massa e o volume de cada corpos de prova ensaiado, como medida de controle de qualidade.

### 3.2.5.2 Módulo de elasticidade dinâmico

O módulo de elasticidade dinâmico foi determinado conforme ASTM C 215 (2014). Os ensaios foram realizados em dois corpos de prova cilíndricos, de 29 mm de diâmetro por 72 mm de altura. O equipamento utilizado foi um Sonelastic da ATCP Engenharia.

## 3.2.6 Caracterização da porosidade

A porosidade foi caracterizada através de três ensaios: a porosidade em água conforme ASTM C642-13, a porosidade através da densidade absoluta obtida por gás hélio, e a distribuição da porosidade obtida por BJH.

### 3.2.6.1 Volume de poros permeáveis

A permeabilidade em água foi realizada conforme a norma ASTM C642 (2013), em 2 CPs de 419 dias de hidratação para cada composição. Os corpos de prova eram cilíndricos de 29 mm de diâmetro e 72 mm de altura, os mesmos utilizados no ensaio de módulo dinâmico.

Para determinação da densidade e porcentagem de vazios na pasta, a sequência de procedimentos são os seguintes:

- Determinação da massa seca, secar a pasta em estufa a  $110 \pm 5$  °C, por no mínimo 24 horas. Deixar a pasta esfriar a temperatura de 20 a 25°C em dessecador e determinar a sua massa. Caso haja dúvida se a pasta está totalmente seca, seca-se novamente, até a diferença de massa ser de no máximo 0,5% entre dois procedimentos de secagem;
- Determinação da massa saturada, imergir a pasta em água, a cerca de 21 °C, por no mínimo 48 horas, ou até que duas medidas de massa apresentem um acréscimo não maior que 0,5%, em 24 horas;
- Determinação da massa saturada após ebulição, ferver a pasta em água por 5 horas. Deixar o corpo de prova resfriar naturalmente, por não menos que 14 horas, até chegar a temperatura de 20 a 25 °C;
- Determinação da massa aparente imersa, suspender a pasta por um fio após imersão e fervência, determinar a massa aparente em água.

O volume de poros permeáveis, é calculado através da diferença da densidade aparente submersa com a densidade seca, divididos pela densidade aparente submersa.

### 3.2.6.2 Picnometria a hélio

O equipamento utilizado para analisar a densidade absoluta, foi um analisador automático de densidade, modelo Ultrapyc 1200e da Quantachrome. As amostras foram analisadas com 91 dias de hidratação. O pó passante na peneira 200 (75 µm), foi aquecido em estufa a 105°C por 24 horas, para retirada da umidade. A temperatura ambiente durante o ensaio foi de 24°C e a pressão do gás hélio utilizada foi de 23 psi.

Segundo a ASTM C642 (2013), com a densidade absoluta determinada, como a determinada pelo método da densidade através de gás hélio, é possível calcular o volume de poros através da Equação 10. O volume de poros permeáveis a hélio foi calculado da seguinte forma:

$$V_{\text{poros}} = \left( \frac{D_{\text{absoluta}} - D_{\text{seca}}}{D_{\text{absoluta}}} \right) \times 100 \quad \text{Equação 10}$$

Onde:

- $V_{\text{poro}}$  – Volume de poros;

- Dabsoluta – Densidade absoluta (picnometria a hélio);
- Dseca – Densidade da amostra seca em estufa.
- 

### 3.2.6.3 BJH

A distribuição de tamanho de poros por BJH (Barrett-Joyner-Halenda) foi calculada com a Equação 11, conforme apresentado por Lowell *et al.* (2004).

$$V_p = \left( \frac{\bar{r}_p}{\bar{r}_k} \right) [\Delta V_{liq} - (\Delta t \Sigma S \times 10^{-4})] \quad \text{Equação 11}$$

Onde:

- $V_p$  – Volume do poro ( $\text{cm}^3$ );
- $\bar{r}_p$  - Raio do poro médio ( $\text{Å}$ );
- $\bar{r}_k$  - Raio do poro de Kelvin médio ( $\text{Å}$ );
- $\Delta V_{liq}$  - Diferença de volume de líquido, correspondente a diferença de volume de gás por grama de amostra ( $\text{cm}^3/\text{g}$ );
- $\Delta t \Sigma S$  - Mudança de volume do filme adsorvido nas paredes do poro, onde o centro havia evaporado anteriormente, por grama de amostra ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ).

O equipamento utilizado foi um Quantachrome Novawin. A amostra utilizada foi o pó passante na peneira 200 ( $75 \mu\text{m}$ ), com 91 dias de hidratação. Os dados de volume de gás para cada P/Po das curvas de dessorção, foram utilizados para os cálculos. Para conferência dos cálculos, as curvas de distribuição calculadas foram comparadas com as curvas disponibilizadas pelo equipamento.

## 3.2.7 Ensaio para avaliação da hidratação do cimento Portland

### 3.2.7.1 Calorimetria isotérmica

A cinética da reação de hidratação do cimento Portland foi avaliada através de calorimetria isotérmica, utilizando o calorímetro TAM Air da TA Instruments. O equipamento utilizado possui um sistema de aquisição de dados, com frequência média de leitura a cada 40 segundos, limite de detecção de  $4 \mu\text{W}$  e precisão de  $\pm 20 \mu\text{W}$ .

Após 15 minutos do início da mistura das pastas, 10g de mistura fresca foi colocada na ampola de 20ml e lacrada. Foi medido o calor liberado durante 72 horas à 23 °C. Finalizando o ensaio, os dados foram coletados e normalizados em relação à massa de cimento, conforme preconiza a norma ASTM C1679 (2014). Este ensaio foi realizado em uma amostra de cada composição.

O período de indução foi obtido graficamente, conforme sugerido por Betioli (2009). Segundo os autores este período pode ser obtido pela intersecção da linha de base horizontal, com as extrapolações das linhas de regressão do primeiro pico de calor (período de pré-indução), do pico de aceleração, que determina o início do período de aceleração.

### 3.2.7.2 Análise quantitativa de fases

Para o entendimento da hidratação do cimento, foram feitos dois ensaios de DRX. O *in situ* foi realizado para melhor entender a hidratação durante as primeiras idades (48h), possibilitando correlacionar os resultados com a calorimetria. O DRX em maiores idades, até 365 dias, foi realizado para melhor analisar a resistência mecânica e a porosidade.

A técnica de DRX possibilita, através do método de Rietveld, quantificar as fases mineralógicas presentes em uma amostra (RIETVELD, 1969; RIETVELD, 2014). Ao todo foram necessárias 192 horas do equipamento de DRX para os resultados de DRX *in situ*, 27 horas para os materiais anidros, 48 horas para os materiais hidratados e 36 horas para os materiais hidratados com tratamento térmico. Foram realizadas 388 análises Rietveld para quantificar os ensaios *in situ*, 13 para os materiais anidros, 40 para os materiais hidratados e 30 para os materiais hidratados com tratamento térmico. Foram quantificadas 5.044 fases nos ensaios *in situ*, 85 fases dos materiais anidros, 520 fases dos materiais hidratados e 390 fases dos materiais hidratados com tratamento térmico.

A análise quantitativa de fases foi realizada utilizando DRX *in situ* no Laboratório Multiusuário de Difração de Raios X da UFSC (LDRX). O equipamento utilizado foi um difratômetro de raios X X'Pert Pro (PANalytical), equipado com o detector XCellerator, operando em 45 kV e 40 mA, com radiação  $\text{CuK}\alpha_{1,2}$ , e comprimento de onda de 1,5418 Å. O alcance de varredura foi de 7-55° 2 $\theta$ , tamanho do passo de 0,0167° 2 $\theta$  e tempo de contagem de 24,765 segundos. As amostras foram giradas horizontalmente a duas revoluções por segundo. As medições foram registradas até 48 horas a 22 °C, com início em cerca de 30 minutos após o primeiro contato entre o cimento e a água. Cada varredura levou cerca de 10 minutos. O filme Kapton foi utilizado para minimizar a perda de água e contaminações externas. Três amostras

foram ensaiadas simultaneamente, com o uso de um braço robótico, fornecendo um padrão de DRX para cada amostra a cada 30 minutos.

O programa computacional TOPAS v5 (COELHO, 2018) e o arquivo de dados da ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*) e da AMCSD (*American Mineralogist Crystal Structure Database*), foram utilizados para as análises quantitativas de fases, através do método de Rietveld. Os códigos ICSD e AMCSD utilizados estão apresentados no APÊNDICE C – CÓDIGOS ICSD E AMCSD UTILIZADOS. O *background* foi ajustado utilizando um polinômio Chebyshev de primeira ordem (linear), e a contribuição amorfa/nanocristalina do C-S-H foi ajustada utilizando um modelo de planos cristalino (hkl – índices de Miller de um plano cristalográfico), utilizado por Bergold (BERGOLD *et al.*, 2013). Para chegar na precisão desejada, foram criados modelos do Kapton e da água livre através da criação de pseudo-fases hkl. Este mesmo procedimento foi utilizado por Bergold *et al.* (2013). A fração de peso absoluto de cada fase foi determinada pelo método do padrão externo, utilizando uma amostra de corundum coberta por Kapton.

O conhecimento das fases dos anidros é necessário nos ensaios de DRX *in situ*, pois nos primeiros momentos da reação, as fases ainda não reagiram. Após os refinamentos dos materiais anidros, os parâmetros de rede e tamanhos de cristalitos das fases dos materiais anidros, foram restringidos a valores médios das análises, com máximos e mínimos variando em +/- 1%. Para o ajuste dos picos foi utilizada a abordagem de parâmetros fundamentais (*fundamental parameters*) e calculado pelo método FWHM (*full-width at half-maximum*) pela equação Lorentziana. O cálculo do tamanho de cristalito foi realizado considerando micro deformação (*strain*) Lorentziana.

Diferentes tempos de ensaios de DRX e porta-amostras foram estudados. Inicialmente foram feitos ensaios de 30 minutos. Em um segundo momento, com mais tempo, foram feitos ensaios de duas a três horas, melhorando a resolução dos picos. As porta-amostras utilizadas foram a zero background (ZB) com preparação pela frente (*frontloading*) e o 27 mm com preparação por trás (*backloading*). Saoût *et al.* (2011) verificaram que diferentes preparações alteram os resultados da QPA (*Quantitative Phase Analysis* – análise quantitativa de fases), indicando que a preparação *backloading* é preferível a *frontloading*. O ZB é produzido com monocristais de silício, diminuem a intensidade do background. A vantagem do ZB é a pequena quantidade de material necessária para o ensaio, possuindo uma cavidade de 15 mm de diâmetro e 0,2 mm de profundidade. A desvantagem do uso do ZB é que, para preparar a camada lisa a ser analisada, utiliza-se um vidro para levemente compactar a amostra. Gerando maiores orientações preferenciais em algumas fases. A porta-amostra de 27 mm possui uma cavidade

maior, de 27 mm de diâmetro e 2,4 mm de altura, que impossibilita seu uso com pequena quantidade material. A porta-amnosta de 27 mm pode ser carregada com a técnica de *backloading*, que não pressiona tanto o material, gerando menores orientações preferenciais.

Para verificar a qualidade das análises foi utilizado o fator de perfil ponderado ( $R_{wp}$  – *Weighted profile R-factor*) segundo Equação 12 (TOBY, 2006). O  $R_{wp}$  abaixo de 10% é um valor tido como aceitável para as análises de Rietveld. Todavia, a análise visual do ajuste entre o difratograma e o perfil calculado é essencial. A média dos valores de  $R_{wp}$  das quatro análises do cimento foi de 7,2%, para as 6 análises de filer calcário foi de 12,7% e nas três análises de sílica ativa 2,5%. O  $R_{wp}$  do filer calcário ficou maior, pois se trata de uma matéria-prima natural (não sintetizada), com fases fora do limite de detecção da análise. O baixo  $R_{wp}$  da sílica ativa é devido ao perfil criado pelo método PONKCS para a fase amorfa.

$$R_{wp} = 100 \times \left\{ \frac{\sum_i^n w_i [y_i(obs) - y_i(calc)]^2}{\sum_i^n w_i [y_i(obs)]^2} \right\}^{1/2} \quad \text{Equação 12}$$

Onde:

- $w_i = \frac{1}{\sqrt{y_{obs}}}$  – É uma função de peso estatístico;
- $y_i(obs)$  – Contagem observada no i-ésimo passo;
- $y_i(calc)$  – Contagem calculado no i-ésimo passo.

O processo de mistura das pastas foi o mesmo utilizado nos demais ensaios, evitando alterações na cinética de hidratação do cimento devido a cisalhamentos diferentes (BERODIER; SCRIVENER, 2014). As pastas A e REF foram ensaiadas. Essas composições foram escolhidas, pois apresentavam a maior quantidade de cimento Portland. Neste ensaio foi utilizado o padrão externo de alumina. Utilizando o padrão externo, a quantificação é realizada pela comparação dos fatores de escala da amostra, com um padrão externo bem caracterizado, em condições idênticas de ensaio. Também é necessário conhecer o valor do coeficiente de absorção de massa (MAC – *mass absorption coefficient*), da amostra e do padrão externo. Para isso, foram realizados ensaios de FRX do cimento e do filer calcário. Para a sílica ativa, os dados do fabricante foram utilizados, de 98% de SiO<sub>2</sub>. Com os valores dos óxidos dos materiais, o valor de MAC das composições foi calculado conforme Equação 13. Os valores de MAC ficaram em 75,86, 71,84, 67,82 e 63,86 para as composições com 0, 25, 50 e 75% de FC, respectivamente. Conhecendo os valores de densidade e volume da célula unitária, fator de

escala e MAC do corundum (padrão) e da amostra, foram calculadas as quantidades das fases conforme Equação 14 (JANSEN *et al.*, 2011).

$$MAC = \sum_{i=1}^n \mu_i \times X_i \quad \text{Equação 13}$$

Onde:

- $\mu_i$  – MAC elemento i;
- $X_i$  – fração em peso do elemento i.

$$W_i = \frac{S_i \rho_i V_i^2}{S_s \rho_s V_s^2} w_s \frac{\mu_i}{\mu_s} \quad \text{Equação 14}$$

Onde:

- $W_i$  – Fração em peso da fase i;
- $w_s$  – Fração de peso da fase padrão na amostra padrão externa (que leva em consideração o grau de cristalinidade da amostra padrão externa);
- $S$  – Fator de escala refinado da fase (i) e do padrão externo (s).
- $\rho$  – Densidade da fase (i) e do padrão externo (s).
- $V$  – Volume da célula unitária da fase (i) e do padrão externo (s) em  $\text{\AA}^3$ .
- $\mu$  – MAC da fase (i) e do padrão externo (s) em  $\text{\AA}^3$ .

### 3.2.8 Análise de imagens

As imagens de MEV foram realizadas em um microscópio VEGA3 da TESCAN, com os sinais de elétrons retroespehados (BSE), operando a 15 kV, em câmara a vácuo. Aos 28 dias de hidratação, a hidratação das amostras foi interrompida por troca de solvente. Para avaliar a composição química das amostras, foram realizadas análises de espectrometria de energia dispersiva (EDS). O equipamento utilizado para o EDS foi um X-Act PentaFET Precision da Oxford Instruments, ligado ao MEV. As amostras foram polidas em uma politriz a 25 hz manualmente. Foram utilizadas lixas decrescentes de carbetto de silício (#400, #600, #800, #1000 e #1200). Cada amostra foi polida durante 1 minuto em cada lixa, utilizando álcool

isopropílico como lubrificante. Após cada polimento, o excesso de pó foi retirado com ar comprimido. Por fim, as amostras foram recobertas com uma fina camada de ouro.



## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A seguir estão os resultados encontrados nessa tese, inicialmente o empacotamento e o comportamento reológico são apresentados, referentes à composição e ao estado fresco das pastas de CUAD. Em seguida são apresentadas as propriedades mecânicas e porosidade, referentes ao estado endurecido. A análise da hidratação das pastas contém calorimetria isotérmica, DRX e MEV. Por fim, o estudo sobre o tratamento térmico é apresentado.

A Tabela 14 apresenta novamente a nomenclatura das pastas.

Tabela 14 – Nomenclatura das pastas

REF – Referência – 0% de FC	FC D <sub>50</sub> =8μm	FC D <sub>50</sub> =16μm	FC D <sub>50</sub> =32μm
25% de FC	A-8	A-16	A-32
50% de FC	B-8	B-16	B-32
75% de FC	C-8	C-16	C-32

Fonte: Elaborada pelo autor.

Quando apresentadas as barras de erros nos gráficos, estas se referem a mais ou menos um desvio padrão.

As nomenclaturas dos fileres calcários são:

- FC-8 → Filer calcário com D<sub>50</sub>=8μm
- FC-16 → Filer calcário com D<sub>50</sub>=16μm
- FC-32 → Filer calcário com D<sub>50</sub>=32μm

### 4.1 EMPACOTAMENTO

#### 4.1.1 Modelo modificado de Andreasen e Andersen

As adições normalmente possuem tamanhos diferentes que o cimento, em vários estudos de CUAD, a quantidade de areia é fixa e somente o empacotamento da pasta muda (SONG *et al.*, 2018). Por isso, é importante entender como o empacotamento granular da pasta de CUAD influencia suas propriedades. Segundo o modelo MAA, quanto mais a curva da mistura ( $P_{mix}$ ) se aproximar da curva alvo ( $P_{tar}$ ), maior é o  $R^2$  e menor o valor do RSS, produzindo um maior grau de empacotamento (YU, *et al.*, 2016).

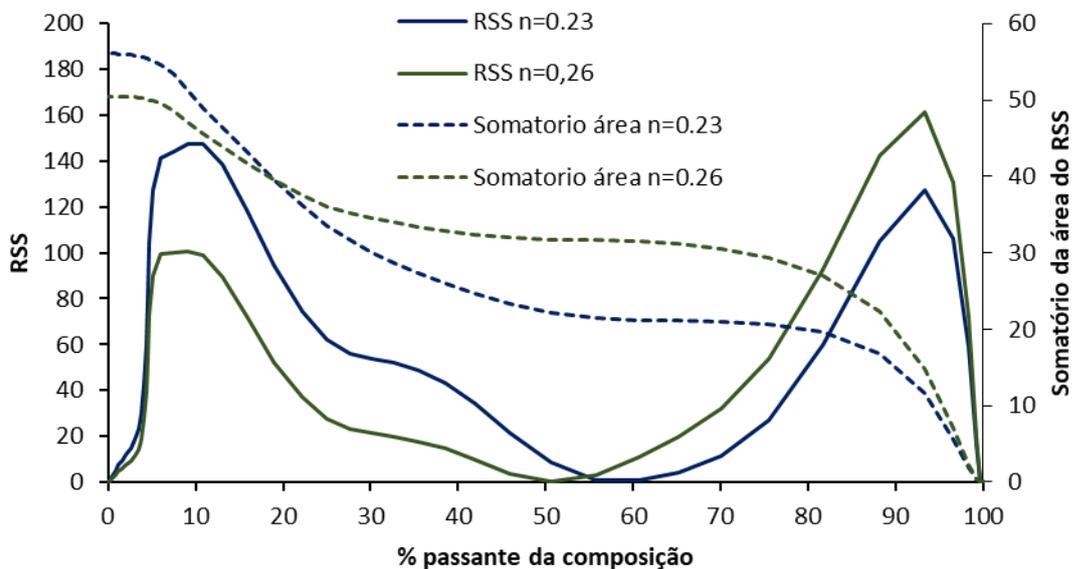
O cálculo da soma dos quadrados dos residuais (RSS – *residual sum of squares*), é obtido pela soma dos quadrados das diferenças, entre a curva granulométrica da mistura ( $P_{mix}$ )

e a curva granulométrica ideal ( $P_{target}$  ou  $P_{tar}$ ), do modelo Modificado de Andreasen e Andersen (MAA). Portanto, quanto menor o RSS, mais próximas à curva  $P_{mix}$  estará da  $P_{tar}$ . Isso significa que, a curva granulométrica utilizada, está mais próxima do empacotamento granular ideal (maior empacotamento).

Encontrou-se uma dificuldade na análise do RSS, pois ele soma as diferenças de todas as faixas de tamanhos de partículas utilizadas. Para contornar este efeito foi utilizada a área do gráfico do RSS (Área RSS). A área do RSS é proporcional ao volume de material entre as faixas granulométricas, e não a quantidade de faixas. A explicação do cálculo realizado, com exemplos, está apresentada no APÊNDICE D – CÁLCULOS DE RSS DO MAA.

O módulo de distribuição  $n$  no valor de 0,23, é utilizado em diversos trabalhos de CUAD (LIM *et al.*, 2019; QIAN *et al.*, 2020). Este valor foi utilizado para as análises, também foi encontrado o valor de  $n$  que minimiza a área do RSS. Um exemplo da diferença entre os valores de  $n$ , no somatório da área do RSS, pode ser verificado na Figura 12. Quando o  $n$  utilizado foi 0,23, o valor do somatório da área do RSS foi de 56, este valor diminuiu para 50 quando o  $n$  foi de 0,26. Indicando que a curva  $P_{mix}$  se aproximou mais da curva  $P_{tar}$ , com o  $n$  de 0,26. Para simplificar a nomenclatura o somatório da área do RSS foi nomeado como RSS.

Figura 12 – Efeito do  $n$ , no somatório de área do RSS, para a composição B-8.

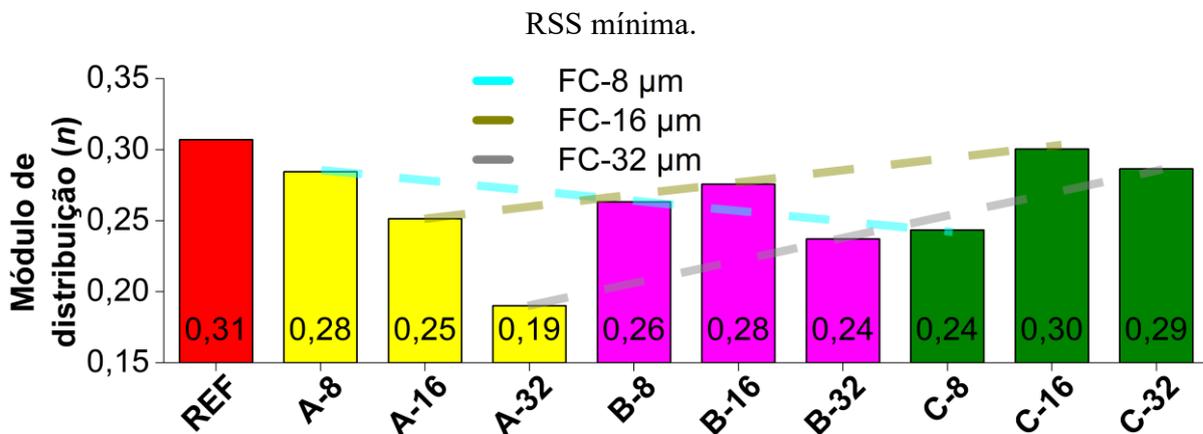


Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 13 expõem os valores de módulo de distribuição  $n$  que produziram os menores valores de área de RSS. Todos os valores de  $n$  quando FC foi utilizado, diminuíram quando comparados ao  $n$  da pasta REF, 0,307. Um menor valor  $n$  indica uma curva

granulométrica mais horizontal e com uma maior distribuição de tamanhos de partículas. O FC-8 é mais fino que o cimento, o módulo de distribuição  $n$  diminui de 0,28 para 0,24, quando a substituição passa de 25% para 75%. O FC-16 tem sua distribuição granulométrica parecida com o do cimento, o módulo de distribuição  $n$  aumentou de 0,25 para 0,30, quando a substituição passou de 25% para 75%. Um  $n$  maior produz uma curva mais vertical com menor distribuição de tamanhos de partículas. O FC-32 também aumentou o  $n$ , 0,19 a 0,29, com o aumento da quantidade de FC. O valor de  $D_s$  utilizado foi de 0,052  $\mu\text{m}$ , referente ao menor diâmetro da sílica ativa. Diferentes valores de DL alteraram os valores de  $n$ , visto que o  $n$  determina a curvatura da curva alvo na equação do modelo MAA. Os DL das pastas REF e com FC-8 é 88  $\mu\text{m}$ . Os valores de DL das pastas com FC-16 e FC-32 são maiores, 124  $\mu\text{m}$  e 209  $\mu\text{m}$  respectivamente. Esta diferença entre os DL explicam o menor  $n$  das composições A-16 e A32, quando comparados com ao A-8, pois o FC-8 é mais fino e, teoricamente, teria um  $n$  menor em todas as porcentagens de substituição.

Figura 13 –Efeito da quantidade e tamanho do FC no módulo de distribuição com área de



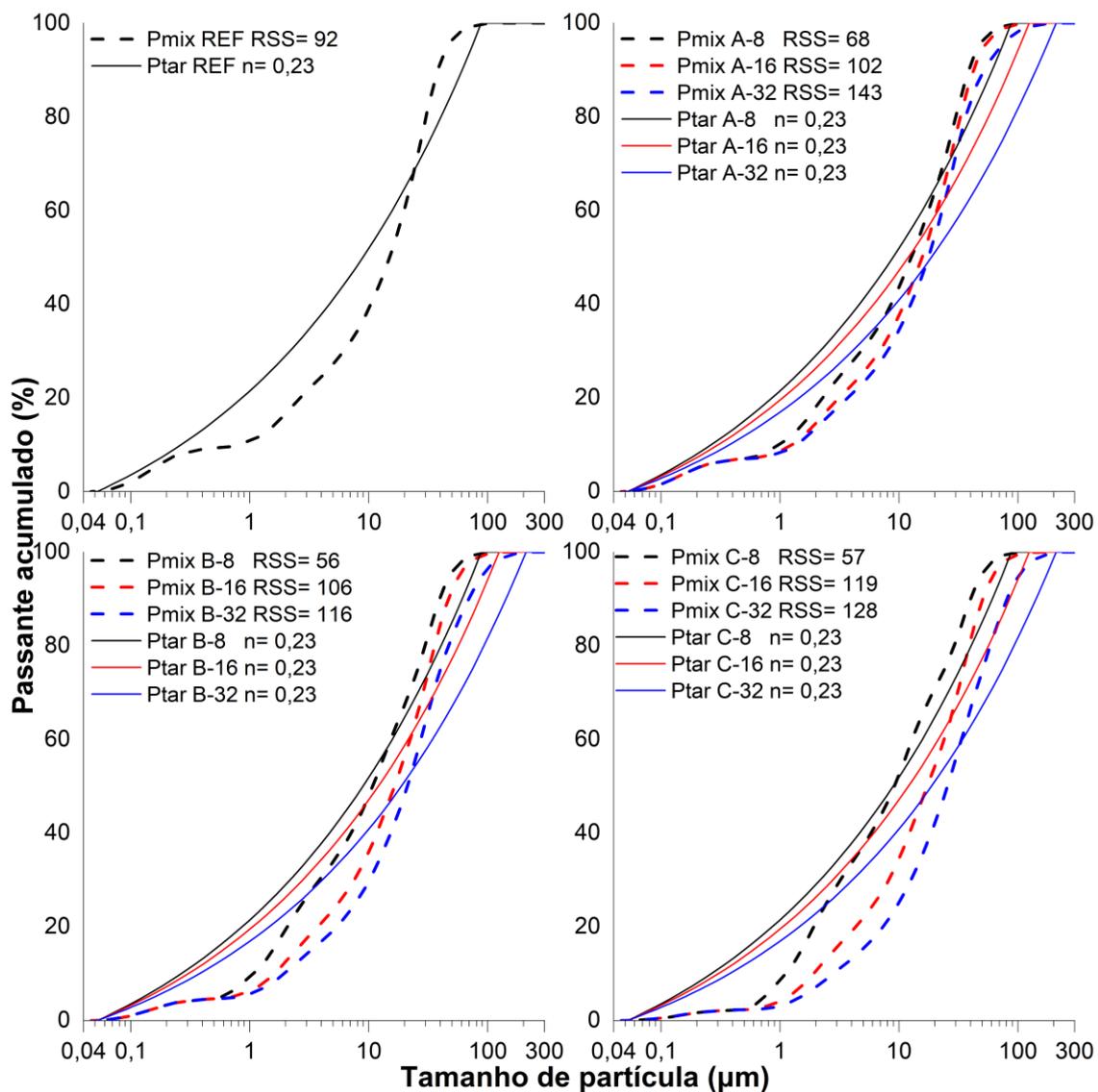
Fonte: Elaborada pelo autor.

Ragalwar *et al.* (2020) estudaram diferentes efeitos do  $n$  em CUAD. Quando o valor de  $n$  aumentou, a relação agregados/pasta aumentou, devido ao maior tamanho das partículas de areia. O mesmo ocorreu aqui para o FC-16 e FC-32, mais grossos que o cimento, com o aumento do uso destes, o valor de  $n$  aumentou. O contrário ocorreu para o FC-8, mais fino que o cimento. Mehdipour e Khayat (2017) estudaram a relação entre o  $n$  e a densidade de empacotamento, para misturas binárias e ternárias em pastas de cimento. Os autores indicaram que um valor otimizado de  $n$  é entre 0,21 e 0,235, para uma maior densidade de empacotamento. Enquanto valores maiores que 0,25, e menores que 0,21, diminuiriam o empacotamento.

Segundo os valores de  $n$  indicados no trabalho neste trabalho, as pastas C-8, A-16 e B-32 são as mais empacotadas.

A Figura 14 mostra as curvas granulométricas ideais ( $P_{tar}$ ) com o  $n$  de 0,23. A composição REF apresentou RSS de 92. Nas pastas A, B e C o uso do FC-8 diminuiu os valores de RSS, com valores entre 56 e 68 indicando aumento no empacotamento. O contrário ocorreu com os usos dos FC-16 (valores entre 102 e 119) e FC-32 (valores entre 116 e 143), que aumentaram o RSS, através do aumento do distanciamento da  $P_{mix}$  com a  $P_{tar}$ .

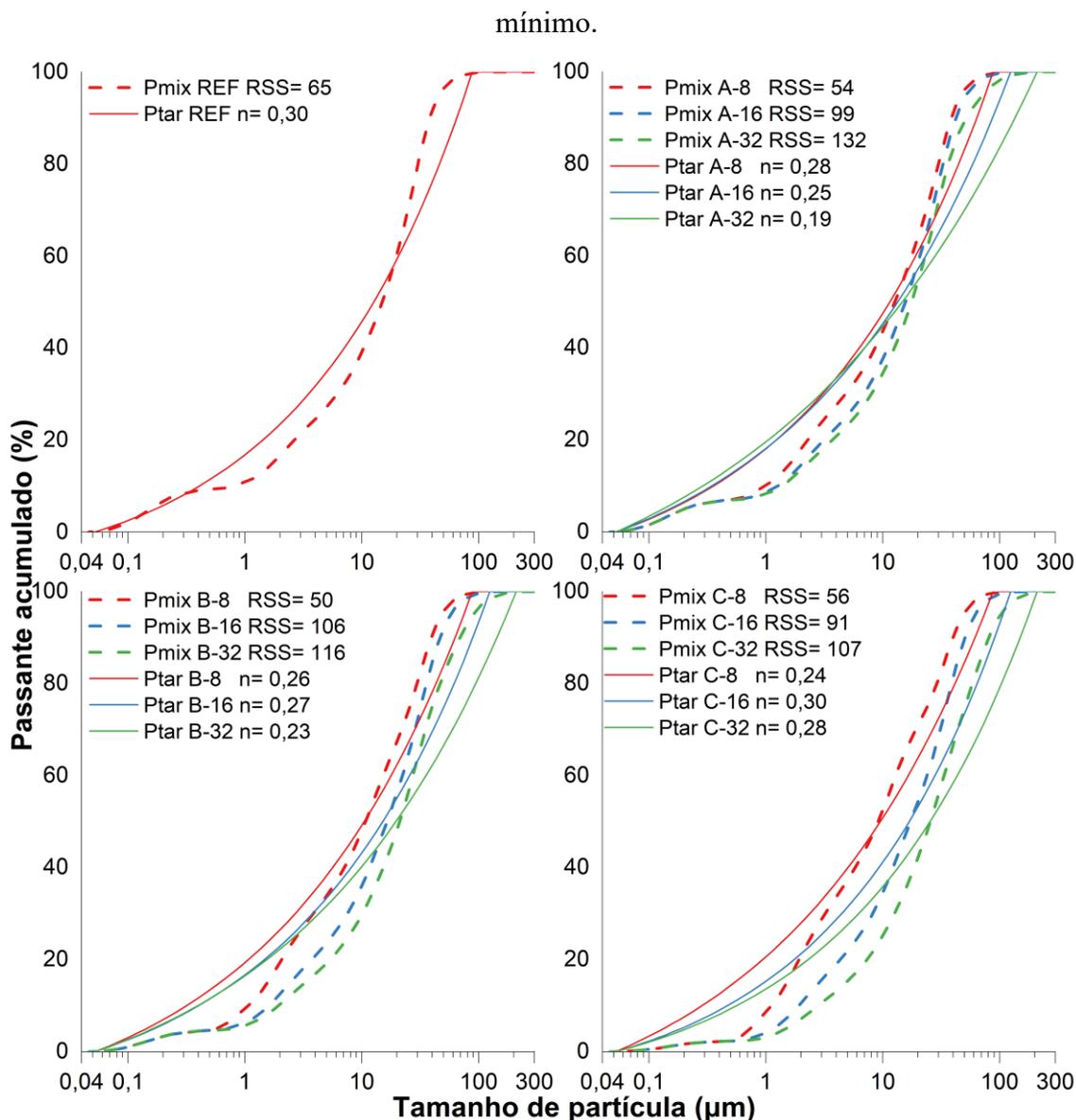
Figura 14 – Curvas das misturas ( $P_{mix}$ ) e curvas ideais ( $P_{tar}$ ) das composições com  $n=0,23$ .



Fonte: Elaborada pelo autor.

As curvas granulométricas ideais ( $P_{tar}$ ) com  $n$  para o RSS mínimo estão ilustradas na Figura 15.

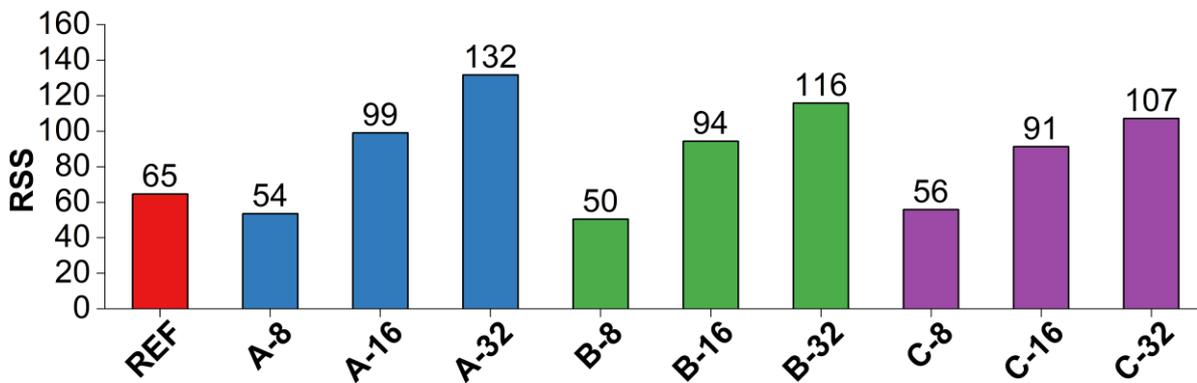
Figura 15 – Curvas das misturas ( $P_{mix}$ ) e curvas ideias ( $P_{tar}$ ) das composições com  $n$  para RSS



Fonte: Elaborada pelo autor.

Os valores de RSS, com  $n$  para os RSS mínimos, estão apresentados na Figura 16. A composição REF apresentou RSS de 65. Novamente nas pastas A, B e C, o uso do FC-8 diminuiu os valores de RSS, com valores entre 50 e 56 indicando aumento no empacotamento. O contrário ocorreu com os usos dos FC-16 (valores entre 91 e 106) e FC-32 (valores entre 107 e 132). Portanto, verificou-se que as composições apresentaram empacotamentos granulares diferentes, desta forma, foi possível estudar como outras propriedades são influenciadas pelo empacotamento.

Figura 16 – Valores de RSS para os diferentes tamanhos e quantidades de FC, utilizando os valores de  $n$  com menores RSS.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Funk e Dinger (1994) demonstraram através de simulações computacionais em três dimensões, que além do módulo de distribuição  $n$ , a relação  $D_s/D_L$  também afeta a porosidade. Quanto mais baixa a relação  $D_s/D_L$ , maior é a amplitude de tamanhos de partículas, portanto, há mais partículas menores para preencher os vazios das maiores. A porosidade é menor quando o  $n$  está entre 0,2 e 0,4 e a relação  $D_s/D_L$  é menor que  $8,6 \times 10^{-3}$ . As relações  $D_s/D_L$  do REF e pastas A, B e C são respectivamente:  $4,9 \times 10^{-3}$ ,  $4,9 \times 10^{-3}$ ,  $3,5 \times 10^{-3}$  e  $1,7 \times 10^{-3}$ . Portanto, as composições com FC-16 e FC-32, por terem maior amplitude de tamanhos de partículas, deveriam apresentar uma menor porosidade que a REF e a FC-8, para o mesmo valor de  $n$ .

#### 4.1.2 IPS

Para o cálculo do IPS, foram utilizados os valores de área específica superficial dos pós, através do método BET. Também foram calculadas as áreas superficiais específicas através da granulometria, considerando todas as partículas esferas perfeitas. O fator de forma foi calculado como a razão entre a área específica superficial do BET, e a área específica teórica por granulometria a laser. Os valores estão apresentados na Tabela 15. O fator de forma próximo a 1 corresponde a uma partícula esférica e lisa. A moagem do FC-32 diminuiu o fator de forma do FC-16 e FC-8, se aproximando do formato esférico.

Tabela 15 – Valores de áreas específica superficiais e fatores de forma para os materiais anidros.

	Cimento	SA	FC-8	FC-16	FC-32
Area específica superficial por BET (m <sup>2</sup> /cm <sup>3</sup> )	6,03	62,03	10,01	5,03	4,35
Area específica superficial teórica por granulometria (m <sup>2</sup> /cm <sup>3</sup> )	0,95	45,26	2,04	1,00	0,60
Fator de forma	6,37	1,37	4,91	5,04	7,25

Fonte: Elaborada pelo autor.

A Tabela 16 apresenta o IPS para cada material conforme Equação 5. Foram considerados os mesmos volumes de água (37,7%) e de sólidos (62,3%) em volume, utilizados nas pastas. O valor de Pof se refere a porosidade teórica do sistema, na condição de máximo empacotamento, quando todas as partículas estão em contato. Calculado segundo o método apresentado por Dinger e Funk (1994), que modifica o algoritmo de Westman e Hugill (1930) para granulometrias contínuas, considerando que distribuições próximas (monodispersões) apresentam cerca de 40% de porosidade. Quanto maior for o Pof, maior é o valor do terceiro termo da Equação 5, portanto, menor é o IPS. Isso parece ser contraintuitivo, porém, este valor é de uma monodispersão crítica que produz a maior porosidade. Por exemplo, caso ela tenha o valor de 50%, as partículas menores podem empacotar nos seus vazios, diminuindo o IPS. Contudo, se o valor for de apenas 10% não é possível empacotar tantas partículas entre elas, aumentando o IPS. Devido a sua maior área específica e maior Pof, a sílica ativa apresentou o menor IPS, isso era esperado já que suas partículas são mais finas. Entre os FC o FC-8 apresentou IPS menor que o cimento, enquanto os demais apresentaram IPS maiores. Portanto, para as pastas com os mesmos teores de FC, espera-se que o IPS seja menor nas pastas com FC-8.

Tabela 16 – Características da solução para cálculo do IPS das partículas separadamente.

Material	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	ASE (m <sup>2</sup> /g)	ASV (m <sup>2</sup> /cm <sup>3</sup> )	Volume de sólidos	Pof (vol%)	IPS (μm)
Cimento	3,12	1,934	6,03	0,62	17,5	0,130
SA	2,2	28,195	62,03	0,62	20,9	0,011
FC-8	2,75	3,640	10,01	0,62	13,0	0,091
FC-16	2,75	1,830	5,03	0,62	13,7	0,177
FC-32	2,75	1,583	4,35	0,62	13,0	0,210

Fonte: Elaborada pelo autor.

A Tabela 17 expõem os valores utilizados para o cálculo do IPS das pastas.

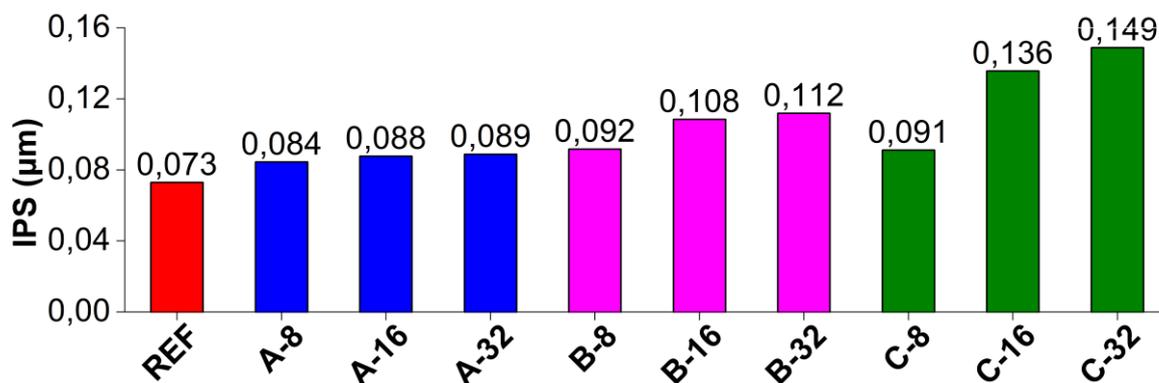
Tabela 17 – Características da solução para cálculo do IPS das pastas.

Composição	ASV (m <sup>2</sup> /cm <sup>3</sup> )	Volume de sólidos	Pof (vol%)	IPS (μm)
REF	11,74	0,62	15,02	0,073
A-8	11,31	0,62	11,33	0,084
A-16	10,06	0,62	14,07	0,088
A-32	9,89	0,62	14,22	0,089
B-8	10,87	0,62	9,66	0,092
B-16	8,39	0,62	13,09	0,108
B-32	8,05	0,62	13,42	0,112
C-8	10,44	0,62	11,44	0,091
C-16	6,71	0,62	13,03	0,136
C-32	6,20	0,62	12,57	0,149

Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 17 apresenta os valores de IPS. A composição REF apresentou o menor IPS devido a maior quantidade de sílica ativa, aumentando sua área superficial específica (ASE) e volumétrica (ASV), também devido ao maior Pof. Entre as composições com os mesmos teores de FC, as composições com FC-8 apresentaram os menores valores de IPS, devido principalmente a maior área específica do FC-8, obtendo maiores valores de ASV. Isto ocorreu mesmo nas composições em que o FC-8 obteve os menores Pof, sendo preponderante o efeito da maior área superficial. O IPS aumentou com o aumento da quantidade de FC, devido principalmente a menor quantidade de SA, diminuindo o ASV. Quanto maior for o IPS, as partículas estarão mais separadas, indicando um menor empacotamento das partículas sólidas. Conforme Funk e Dinger (1994), com o aumento do IPS, menor é a energia de dissipação em fluxo (cisalhamento) devido à interação entre as partículas, diminuindo a viscosidade. No entanto, Damineli *et al* (2016) não encontraram relação direta entre a viscosidade e o IPS em pastas com relações a/fi de 0,20 a 0,45.

Figura 17 – IPS para as diferentes composições.

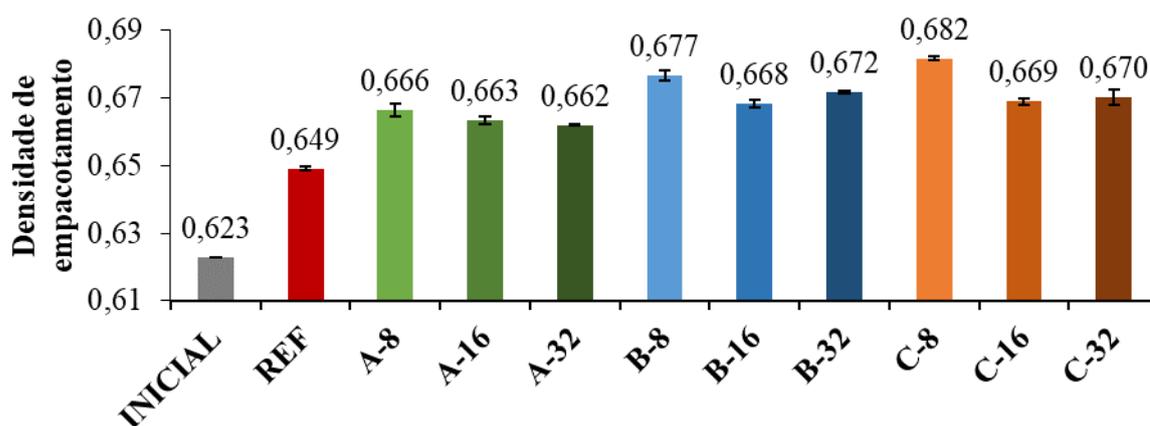


Fonte: Elaborada pelo autor.

#### 4.1.3 Consolidação por centrifugação

A Figura 18 ilustra os resultados dos ensaios de empacotamento através da consolidação por centrifugação, calculados conforme Equação 6. Os valores correspondem a média e um desvio padrão, de 2 amostras. O empacotamento inicial se refere ao empacotamento teórico dos materiais antes da mistura (Equação 7). Como os volumes de sólidos e água, são os mesmos para todas as composições, a densidade de empacotamento inicial foi de 0,623.

Figura 18 – Empacotamento através da consolidação por centrifugação.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A pasta REF apresentou a menor densidade de empacotamento dentre todas, indicando a substituição de cimento por FC produziu aumento na densidade de empacotamento. Para o mesmo teor de substituição, o FC-8 foi o mais eficiente em aumentar a densidade de empacotamento, enquanto o FC-16 e o FC-32 produziram efeitos semelhantes. O FC-8 também

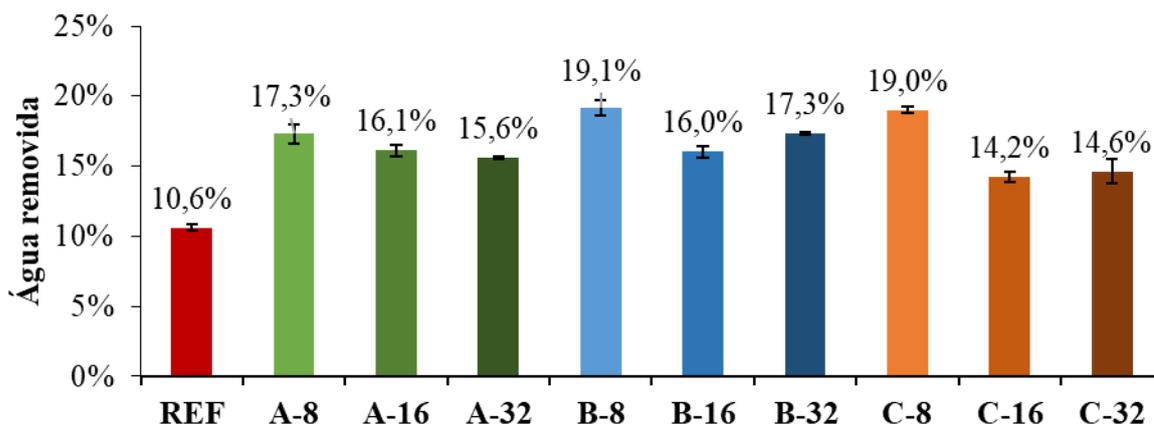
apresentou melhores resultados nas outras duas caracterizações de empacotamento, devido ao preenchimento da faixa granulométrica entre o cimento e a sílica ativa. A densidade de empacotamento aumentou com o aumento da quantidade de FC. Van Der Putten *et al.* (2017) encontraram densidades de empacotamento de 0,702, 0,693 e 0,683 para relações a/ag entre 0,14, 0,15 e 0,16 respectivamente. Segundo os autores a relação entre estas variáveis é linear. Segundo esta equação linear, a densidade de empacotamento para relação a/ag 0,20 seria 0,643, valor próximo ao 0,649 encontrado na pasta REF.

Os valores de IPS foram menores quando o FC-8 foi utilizado. Nas pastas de CUAD a água deve ser suficiente para preencher os vazios entre as partículas, evitando vazios de ar não preenchidos. Empacotando melhor os materiais, o volume destes vazios diminui. Após preencher os vazios entre as partículas, a água deve formar filmes entre as partículas, promovendo lubrificação e fluidez (CHEN *et al.*, 2020). Portanto, diminuindo o IPS através do uso de partículas mais finas, aumentou o empacotamento das pastas com FC-8.

A Figura 19 expõem a água removida relativas à água inicial da mistura. Nota-se que as misturas que utilizaram o FC-8 perderam mais água que os demais FC. O ensaio de consolidação por centrifugação, utiliza a densidade das composições para seu cálculo (Equação 6). As pastas com mais FC possuem uma densidade menor que a pasta REF, pois o FC tem densidade de 2,75, enquanto o cimento tem densidade de 3,12. Portanto, com a mesma quantidade de água removida das pastas A-8 e B-32, de 17,3%, a densidade de empacotamento foi de 0,666 para A-8 e 0,672 para B-32, pois a pasta B-32 tinha menor densidade.

O aditivo superplastificante tem como efeito principal a liberação da água dos aglomerados, auxiliando na dispersão. As pastas A, B e C possuíam 75%, 50% e 25% do aditivo presente na pasta REF, e mesmo assim, foi possível remover mais água das pastas com FC. Caso o efeito da remoção de água neste ensaio, fosse apenas relacionado à quantidade de aditivos disponíveis, a água removida nas composições, com mesmas quantidades de FC, deveriam ser iguais. Todavia, o efeito do empacotamento foi significativo, principalmente para o FC-8. O efeito da menor atração entre o fíler calcário e o cimento, reduzindo as forças interpartículas é significativo, pois mesmo com 25% do aditivo da REF, as composições com 75% de FC, removeram quantidades semelhantes de água às removidas pelas outras composições com FC.

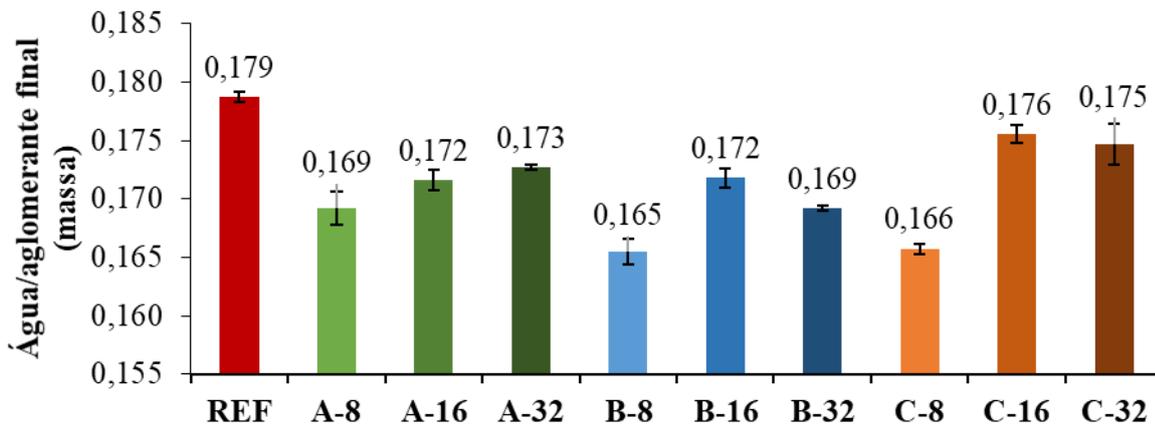
Figura 19 – Água removida no ensaio de consolidação por centrifugação.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 20 apresenta as relações  $a/ag$  após a água ser removida no ensaio de consolidação por centrifugação. Verifica-se que as pastas com FC, possuem a possibilidade de retirar parte da água inicial, melhorando suas propriedades mecânicas no estado endurecido. Entre os três teores de substituição, as que apresentam maiores possibilidades de retirada de água, são as composições com FC-8. Os decréscimos máximos das relações  $a/ag$  ficaram entre 11% para a pasta REF, e 17% para a pasta B-8. Fennis *et al* (2008) encontraram reduções de 40%, 21% e 18% da relação  $a/ag$ , em pastas com relações  $a/ag$  0,50, 0,42 e 0,35 respectivamente. Em pastas com relação  $a/ag$  0,20, há menos água disponível para lubrificar as partículas, portanto, menos água poderia ser retirada. Ensaio de empacotamento como este, indicam potencial em diminuir a quantidade de água. Possibilitando o aumento da resistência e durabilidade. No entanto, seria necessário verificar se as propriedades reológicas seriam adequadas.

Figura 20 – Água/aglomerante finais após ensaio de consolidação por centrifugação.



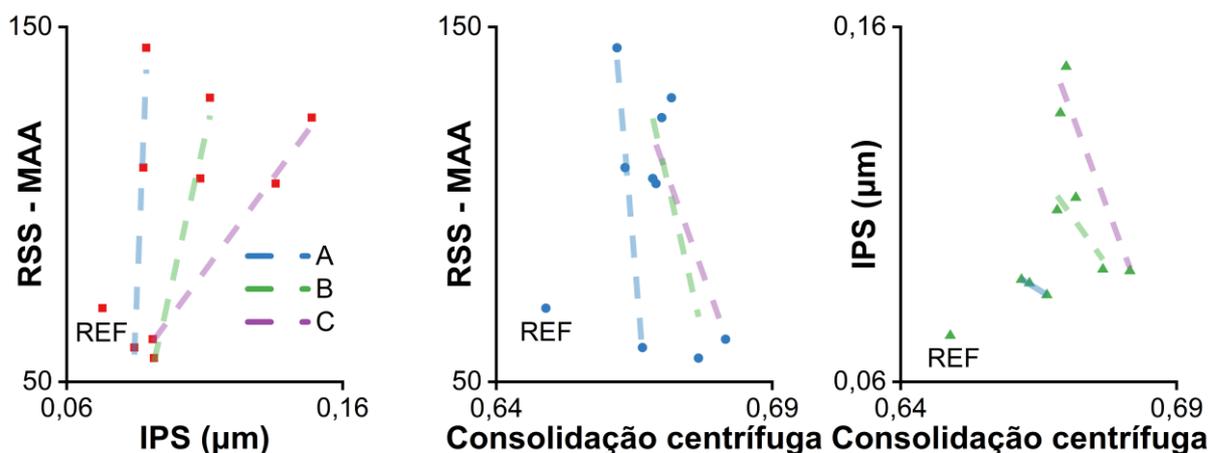
Fonte: Elaborada pelo autor.

#### 4.1.4 Correlações entre índices de empacotamento

A Figura 21 apresenta as correlações entre os índices de empacotamento. Percebe-se que as análises de caracterização granular, o IPS e o RSS, foram refletidos no ensaio de desempenho da consolidação por centrifugação. Sendo que a consolidação por centrifugação ficou conforme o esperado, segundo as outras duas análises. As correlações foram coerentes nas pastas com mesmas quantidades de FC, visto que são composições bem diferentes (25%, 50% e 75% de FC). Analisando as tendências das pastas A, B e C separadamente, percebem-se as seguintes tendências:

- Quando o IPS aumenta, há o aumento da área RSS. Quando há o aumento do IPS há o aumento do distanciamento das partículas. O aumento do distanciamento das partículas, indica que a composição está se afastando de uma curva granular melhor empacotada, ou seja, aumento do RSS.
- Quando empacotamento por consolidação por centrifugação aumenta, há a diminuição do RSS. Isso era o esperado, pois, quanto menor o RSS, mais próxima à curva da composição está da curva *target*, ou seja, mais bem empacotada.
- Com o aumento do empacotamento da consolidação por centrifugação há a diminuição do IPS. Isso era esperado, pois, quanto menor o IPS, mais próximas às partículas estão e conseqüentemente, maior é o empacotamento.

Figura 21 – Correlações entre RSS, IPS e empacotamento por centrifugação.



Fonte: Elaborada pelo autor.

#### 4.1.5 Conclusões parciais

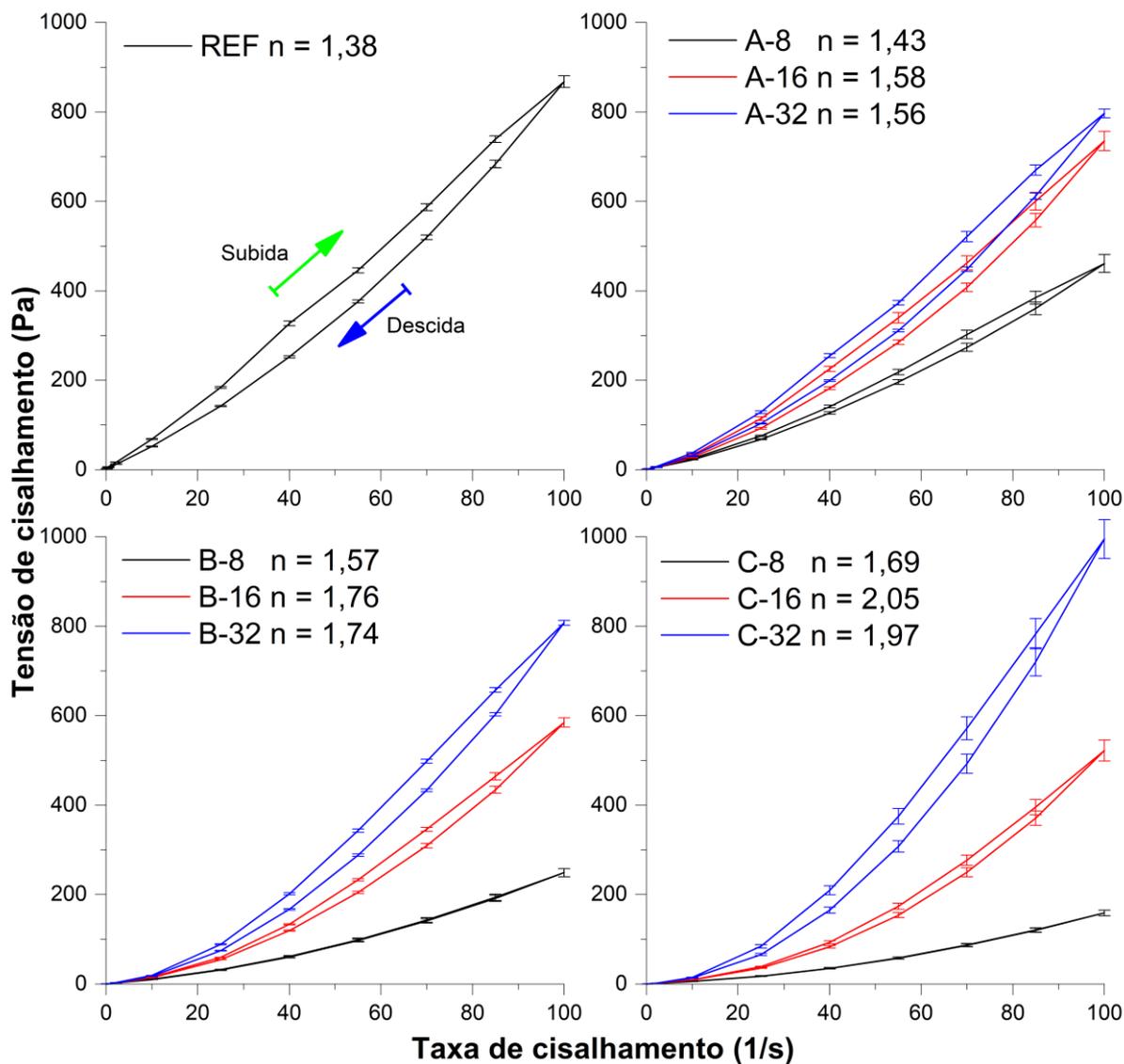
A diminuição do tamanho do FC aumentou progressivamente o empacotamento. O melhor empacotamento foi apresentado pelo FC-8, que promoveu a diminuição do RSS e diminuição do IPS. O aumento do empacotamento da consolidação por centrifugação, quando o FC-8 foi utilizado, comprovou sua maior compacidade, onde devido a menor quantidade de vazios intergranulares, mais água foi removida. Houve correlações entre as pastas com os mesmos tamanhos de FC e seus índices de empacotamento. Indicando que as análises do empacotamento de pastas de CUAD, podem ser feitas pelo método MAA, pela análise do IPS e pela consolidação por centrifugação. Através da consolidação por centrifugação, verificou-se que o uso de FC no CUAD possibilita o estudo da retirada de água da composição, podendo melhorar suas propriedades no estado endurecido.

#### 4.2 COMPORTAMENTO REOLÓGICO

A Figura 22 apresenta as curvas de fluxo e os valores de  $n$  (índice pseudoplástico - Equação 8), referentes as porções decrescentes das curvas de fluxo. As barras de erro correspondem ao desvio padrão dos valores medidos, em quatro amostras independentes. Todas as curvas ajustadas pelo modelo de Herschel-Buckley, tiveram coeficientes de correlação ( $r$ ) maiores que 0,99. Todas as pastas apresentaram comportamento dilatante, demonstrado pelos valores de  $n$  maiores que 1. O efeito dilatante é caracterizado quando a viscosidade aparente aumenta, com o aumento da taxa de cisalhamento. Este efeito ocorreu devido ao alto volume

de sólidos e teor de superplastificante utilizado. Em taxas de cisalhamento baixas, as partículas estão ordenadas em camadas, quando a taxa chega a um certo valor crítico, um fluxo desordenado começa. Neste fluxo desordenado há a formação de *hydroclusters*, aglomerados dinâmicos de partículas, formadas pelas forças hidrodinâmicas do fluido, obstruindo o fluxo (FEYS *et al.*, 2009). Os polímeros soltos do superplastificante, ou seja, não adsorvidos, também podem gerar obstrução do fluxo. Segundo Felekoglu (2014) as longas cadeias poliméricas do superplastificantes de terceira geração, são orientadas na direção do fluxo em altas taxas de cisalhamento. Contudo, os polímeros adsorvidos nas superfícies das partículas, servem como obstrução para os polímeros livres, promovendo o acúmulo de polímero entre as partículas, fora da região de fluxo. O autor indica que, este acúmulo de polímeros, conectam as partículas, gerando “molas” fracas paralelas ao fluxo, aumentando a viscosidade da pasta.

Figura 22 – Curvas de fluxo ( $\pm$  desvio padrão) e valores de  $n$  das pastas de CUAD.



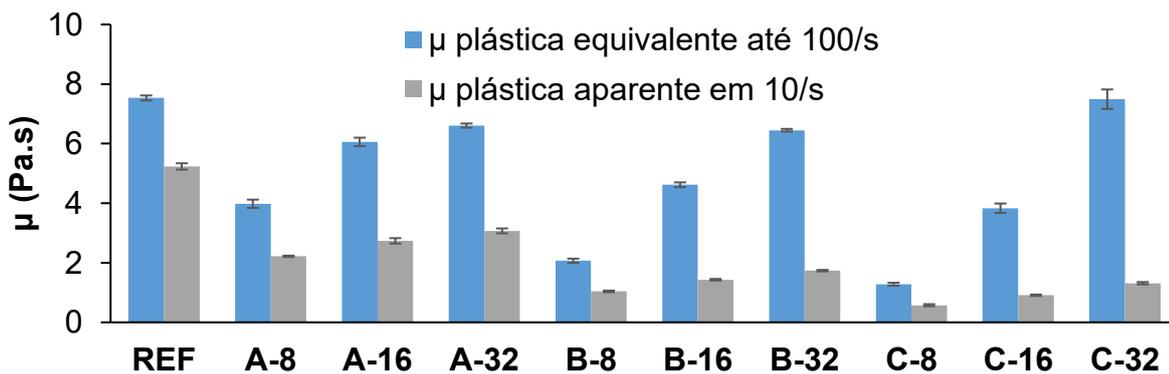
Fonte: Elaborada pelo autor.

A sílica ativa é um material fino e esférico que fica inserido entre as partículas maiores, reduzindo o atrito entre as partículas pelo efeito de rolamento (WU *et al.*, 2019). A quantidade de SA é de 10,1%, 7,6%, 5,1% e 2,5%, em relação ao volume de sólidos, para 0, 25%, 50% e 75% de FC. O aumento do comportamento dilatante (aumento do  $n$ ), com o acréscimo da quantidade de FC, pode ser explicado pela redução da SA, visto que esse material auxilia na redução do atrito entre as partículas, liberando água presa nos aglomerados. A quantidade de superplastificante, também diminuiu com o aumento do uso de FC, que poderia diminuir o  $n$  por ter menos SP na solução, obstruindo o fluxo. Todavia, o efeito da menor quantidade de SA, foi mais pronunciado que a diminuição da quantidade de SP.

O menor comportamento dilatante apresentados pelo uso do FC-8, pode ser explicado por duas hipóteses. As composições com FC-8 apresentaram maiores empacotamentos, diminuindo a quantidade de vazios intersticiais, diminuindo a tendência de aglomeração (MAYBURY *et al.*, 2017). O aditivo superplastificante também adsorve na superfície do FC (ALONSO *et al.*, 2013), e como o FC-8 tem área superficial específica maior que as demais partículas de cimento e outros FC, ele adsorve mais superplastificante. Isso diminui a quantidade de superplastificante não adsorvido disponível para aumentar a viscosidade no líquido.

A Figura 23 compara a viscosidade plástica equivalente calculada com todos os valores da curva, até 100/s conforme Equação 9, e a viscosidade aparente em 10/s. Encontrou-se uma incoerência com os resultados de viscosidade plástica equivalente calculada até 100/s, pois as pastas A-32, B-32 e C-32 apresentaram viscosidades plásticas comparáveis à da pasta REF. Contudo, estas pastas, durante o manuseio, mostraram-se mais fluidas. Já a viscosidade aparente em 10/s destas pastas, apresentaram-se menores que a da pasta REF. Considerando que aplicações práticas de concretos apresentam taxas de cisalhamento entre 10/s e 20/s, as viscosidades aparentes em 10/s foram as analisadas (FEYS *et al.*, 2013; RAMOS *et al.*, 2020; VANCE *et al.*, 2015).

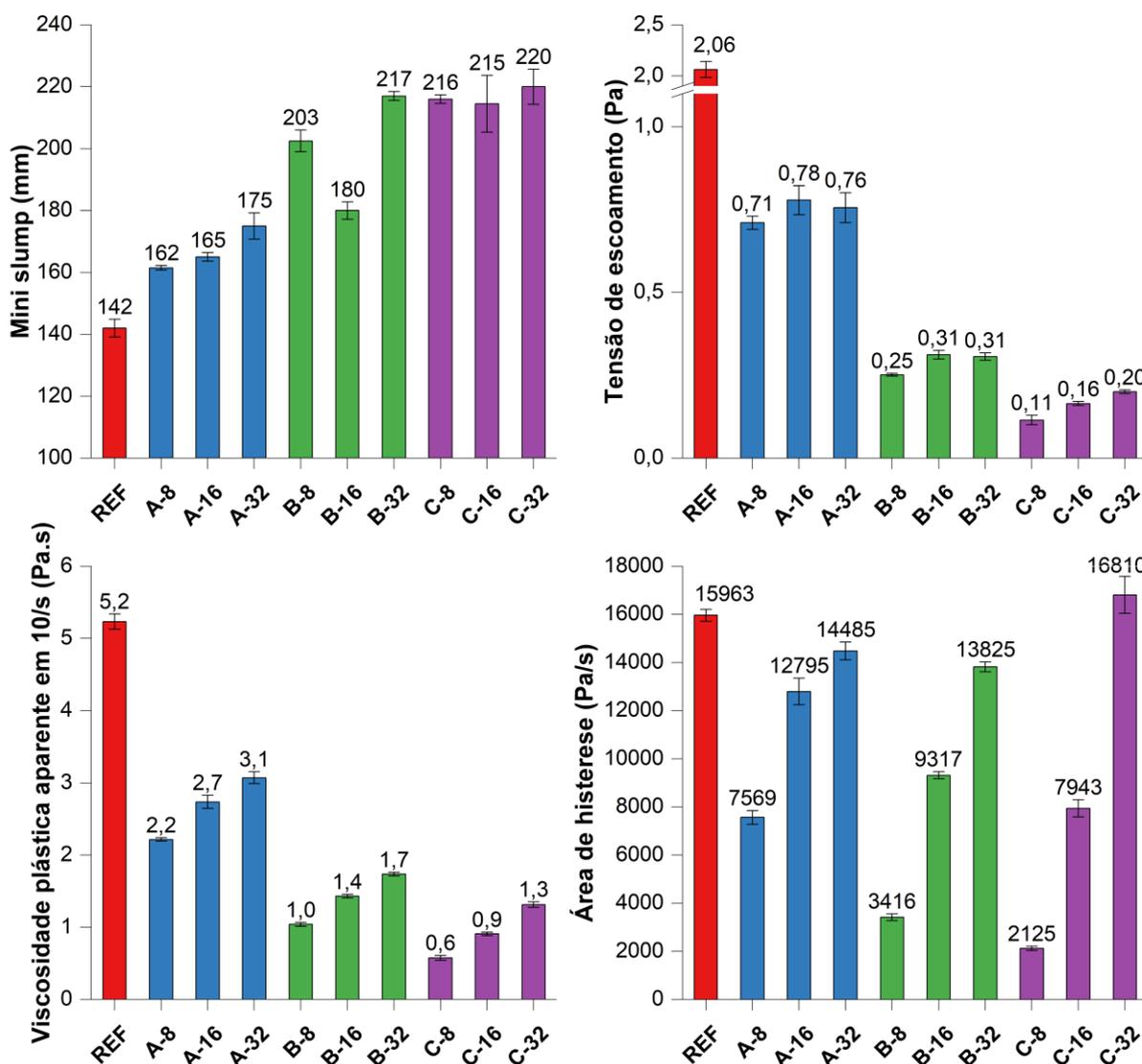
Figura 23 –Viscosidade plástica equivalente calculada até 100/s e viscosidade plástica aparente em 10/s



Fonte: Elaborada pelo autor.

As propriedades reológicas das pastas estão expostas na Figura 24. Com o aumento da quantidade de FC, os espalhamentos do mini slump e as tensões de escoamento diminuíram.

Figura 24 – Propriedades reológica das pastas; (a) mini slump; (b) tensão de escoamento; (c) viscosidade em  $10\text{ s}^{-1}$  e (d) área de histerese.



Fonte: Elaborada pelo autor.

O espalhamento do mini slump e tensões de escoamento ficaram entre 162 e 175 mm e 0,71 e 0,78 Pa respectivamente, nas pastas A. Os espalhamentos do mini slump e tensões de escoamento ficaram entre 215 e 220 mm, e 0,11 e 0,20 Pa respectivamente, para as pastas C. Este aumento na fluidez da pasta de CUAD com o aumento do FC, possibilita o estudo da retirada de água da composição, com a possível manutenção da trabalhabilidade, que melhoraria as propriedades no estado endurecido.

O ensaio de espalhamento de mini-slump foi afetado pelos diferentes tamanhos de FC. Era esperado que os maiores espalhamentos ocorressem nas pastas com menores tensões de escoamento. Essa tendência ocorreu entre as diferentes quantidades de FC utilizadas, todavia

essa tendência não foi verificada entre as pastas com mesmas quantidades de FC. Possivelmente porque as tensões de escoamento não tiveram grandes diferenças nas pastas com mesmas quantidades de FC, não refletindo no ensaio de mini-slump.

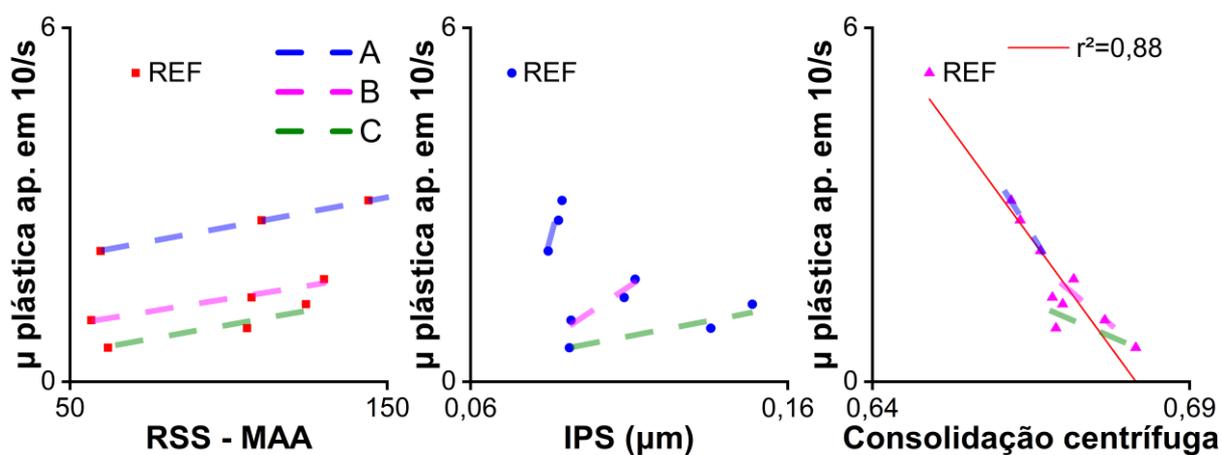
Segundo Flatt (2004), pastas de cimento, inicialmente são misturas de partículas sólidas carregadas positivamente e negativamente, em um líquido coloidal. Devido ao alto pH e concentração de  $\text{Ca}^{2+}$  da fase líquida, as forças de coesão estão relacionados com as interações iônicas (CHOUGNET *et al.*, 2008). A diferença das cargas superficiais das partículas de cimento é a razão da coagulação das partículas, gerando as tensões de escoamento. O uso de superplastificantes de policarboxilato diminuem as tensões de escoamento principalmente pelo efeito estérico, separando as partículas (FELEKOĞLU, 2014). O FC-8 apresentou uma área específica de  $3.640 \text{ m}^2/\text{g}$ , o FC-16 de  $1.830 \text{ m}^2/\text{g}$  e o FC-32 de  $1.583 \text{ m}^2/\text{g}$ . Portanto, as pastas produzidas com FC-8 possuíam mais área para o superplastificante adsorver, aumentando a eficácia deste em separar as partículas. Visto isto, as pastas produzidas com o FC-8 apresentaram as menores tensões de escoamento. O maior empacotamento das pastas produzidas com FC-8, também auxiliou na diminuição da tensão de escoamento, visto que, com maior empacotamento, há mais água livre.

A viscosidade em 10/s diminuiu com o aumento da quantidade de FC. Aumentando a quantidade de FC de 25% para 75% a viscosidade diminuiu de 3,2 Pa.s para 1,3 Pa.s em média. Para a mesma quantidade de FC, a diminuição do diâmetro do FC diminuiu a viscosidade. Isso deve estar relacionado ao aumento do empacotamento e diminuição do fator de forma das partículas de FC, sendo os fatores de forma de 7,25, 5,04 e 4,91 para os FC-32, FC-16 e FC-8 respectivamente.

A tixotropia (área de histerese entre as curvas de subida e descida) diminuiu com o aumento da quantidade de FC, com exceção da pasta C-32. A diminuição do tamanho do FC, diminuiu a tixotropia. Isto deve estar relacionado com o aumento do empacotamento e com a diminuição do fator de forma discutidos anteriormente.

Segundo Kwan e Wong (2008), o efeito do empacotamento na fluidez é melhor explicado em termos de excesso de água necessária para preencher os vazios, entre as partículas sólidas. Segundo os autores, uma maior densidade de empacotamento reduz a quantidade de vazios. Portanto, para a mesma quantidade de água, há mais água em excesso cobrindo e dispersando as partículas, aumentando a fluidez. A Figura 25 apresenta as correlações entre a viscosidade em 10/s e os índices de empacotamento.

Figura 25 – Correlações entre a viscosidade plástica aparente ( $\mu$ ) em 10/s e índices de empacotamento.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Houve uma correlação ( $r^2=0,88$ ) entre a viscosidade plástica aparente, em 10/s, e o empacotamento por consolidação por centrifugação. Quando analisadas as pastas A, B e C separadamente, identificaram-se as seguintes tendências:

- Entre o RSS e a viscosidade, percebe-se que o aumento do RSS (distanciamento da curva granulométrica da curva alvo/menor empacotamento), aumenta a viscosidade. Isto concorda com a hipótese de que, com um menor empacotamento (maior RSS), há menos água livre disponível para fluir o material (maior viscosidade).
- Percebe-se que, com o aumento do IPS (afastamento das partículas/diminuição do empacotamento), há o aumento da viscosidade. Isso vai contra o esperado em pastas cimentícias com maiores relações  $a/fi$  (menores quantidades de sólidos), que indicam que, com a diminuição do IPS, as partículas estarão mais próximas, aumentando assim o atrito entre elas e a viscosidade do sistema. Por exemplo, Varhen *et al.* (2016) encontraram aumento da viscosidade com a diminuição do IPS, em pastas com relação  $a/fi$  0,33. No entanto, para pastas com baixas relações  $a/fi$  (maiores quantidades de sólidos), o maior empacotamento, advindo, dentre outros fatores do menor IPS, diminui a quantidade de vazios entre as partículas. Desta forma, a quantidade de água necessária para preencher estes vazios diminui, aumentando a quantidade de água disponível para fluir o material, diminuindo a viscosidade.
- Entre o empacotamento da consolidação por centrifugação e a viscosidade plástica aparente, verificou-se que, com o aumento do empacotamento, há a diminuição da viscosidade. Este ensaio físico corrobora com os cálculos realizados do RSS e IPS. O aumento do empacotamento pela centrífuga é devido ao aumento da quantidade de água retirada no

ensaio, devido a maior quantidade de água livre. Portanto, as composições com maiores empacotamentos possuem mais água livre, fazendo com que o material flua com mais facilidade em uma dada taxa de cisalhamento. Soliman e Tagnit-Hamou (2017), também verificaram a diminuição da viscosidade com o aumento da densidade de empacotamento em CUAD.

#### **4.2.1 Conclusões parciais**

Os ensaios reológicos apresentaram ajuste não linear de Herschel-Bulkley. As pastas com FC-8 apresentaram os menores índices pseudoplásticos, devido ao seu maior empacotamento, menor fator de forma e maior adsorção de superplastificante. O aumento da quantidade de FC aumentou a fluidez das pastas. Portanto, com o aumento da quantidade de FC, há a possibilidade de estudar a retirada de água da composição, mantendo uma trabalhabilidade estipulada. A diminuição do tamanho de FC também aumentou a fluidez das pastas. Isso deve estar relacionado, principalmente no caso do FC-8, ao seu maior empacotamento e a diminuição do fator de forma promovidos pela moagem. A forte correlação entre a viscosidade aparente e o empacotamento da consolidação por centrifugação indicou que, a água excedente ao preenchimento dos vazios, é um dos fatores responsáveis pela variação na viscosidade.

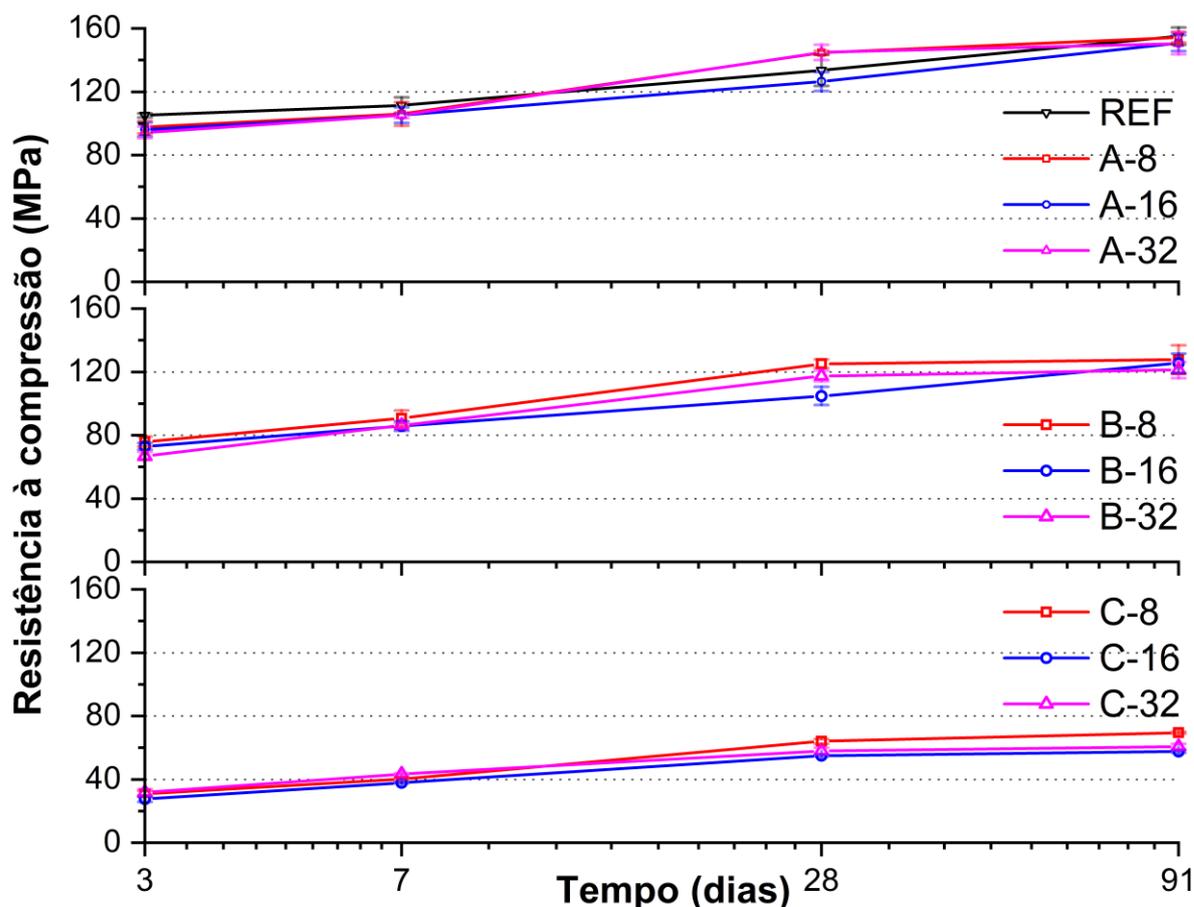
### **4.3 PROPRIEDADES MECÂNICAS**

#### **4.3.1 Resistência à compressão**

A Figura 26 mostra as resistências à compressão aos 3,7,28 e 91 dias. As resistências foram reduzidas em 7%, conforme preconizado na NBR 5739 (ABNT, 2018b), devido à relação altura/diâmetro do corpo de prova utilizado (1,25). O controle de qualidade do ensaio foi realizado através da densidade dos corpos de prova, as médias dos desvios padrões, calculados para cada composição, foram

de 10,8, 10,8, 9,2 e 8,4 g/cm<sup>3</sup> aos 3, 7, 28 e 91 dias respectivamente. As densidades das pastas aos 91 dias, ficaram em 2354 g/cm<sup>3</sup>, 2353 g/cm<sup>3</sup>, 2314 g/cm<sup>3</sup> e 2269 g/cm<sup>3</sup>, para as pastas REF e médias das A, B e C, respectivamente. Portanto, todos os resultados de resistência à compressão foram utilizados, os poucos espúrios encontrados, não foram retirados.

Figura 26 – Resistência mecânica à compressão aos 3, 7, 28 e 91 dias.



Fonte: Elaborada pelo autor.

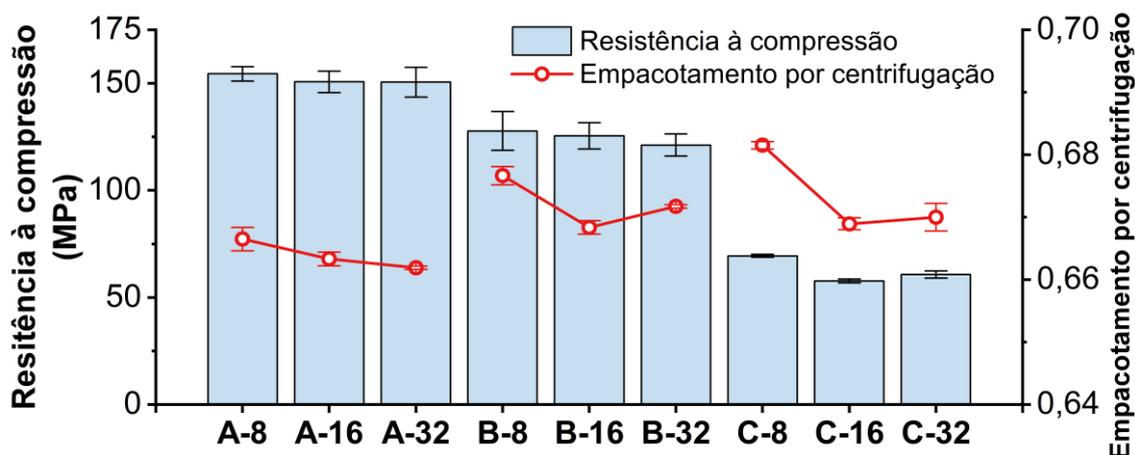
As resistências à compressão apresentaram as mesmas tendências da hidratação do cimento (seção 4.7-DRX). As pastas A tiveram resistências pouco abaixo da referência aos 7 e 28 dias, porém, aos 28 dias, as pastas A-8 e A-32 apresentaram maiores resistências. Aos 91 dias as pastas A obtiveram resistências próximas da referência (155 MPa). As pastas B apresentaram resistências 20% menores em média que a referência, todavia, aos 91 dias apresentaram resistências acima de 120 MPa. As pastas C apresentaram cerca de 40% da resistência da referência, como era esperado pelos resultados de hidratação, não sendo consideradas pastas de CUAD. Contudo, estas pastas, mesmo com 75% de FC, apresentaram altos desempenhos, com resistência de 69 MPa aos 91 dias na pasta C-8. Huang *et al* (2017) encontraram resistências à compressão aos 56 dias, de 155, 170, 165 e 120 MPa em CUAD, com substituições de 0, 34, 54 e 74% de aglomerantes por FC respectivamente, com relações a/c de 0,16. No trabalho destes autores, o aumento da resistência à compressão com 34 e 54% de substituições, ocorreu devido ao aumento da reação pozolânica da sílica ativa (teor de 23% em relação à massa de cimento). O cimento também possuía 10% a mais de alita e 5% a mais

de belita que o utilizado neste trabalho, gerando mais C-S-H. Dingqiang (2020) encontraram resistências à compressão aos 28 dias de 125 MPa e 117 MPa, em CUAD com 0 e 30% de FC respectivamente, usando relação a/ag de 0,18.

As resistências a compressão geralmente foram maiores nas pastas com FC-8 e menores nas pastas com FC-16. Isso pode estar relacionado a uma melhor dispersão do cimento pelo FC-8, devido ao seu menor tamanho. Briki *et al.* (2021) estudaram a substituição de 20% de cimento por FC, com diâmetros médios de 2  $\mu\text{m}$  e 130  $\mu\text{m}$ , em pastas com relação a/c 0,50. Os autores verificaram, através de microscopia, que as partículas mais finas de FC, produziram uma microestrutura mais densa, onde as partículas estavam mais bem dispersas entre o cimento, já o FC mais grosso apresentou poros maiores. A microestrutura mais densa quando o FC mais fino foi utilizado, em um aumento da resistência a compressão, com valores de 45 MPa aos 91 dias, quando o FC mais grosso foi utilizado a resistência foi de 40 MPa. Contudo, no trabalho destes autores, a diferença entre os diâmetros foi maior que a utilizada nesta tese, e não houve este efeito expressivamente, como pode ser observado nas seções 4.4.3-BJH e 4.8-MEV-EDS, a microestrutura das pastas eram semelhantes.

Van Der Putten *et al.* (2017b) encontraram uma relação entre a densidade de empacotamento, por consolidação por centrifugação, e a resistência à compressão, em pastas com relação a/ag 0,25. A Figura 27 apresenta os valores de resistência mecânica à compressão, aos 91 dias, e os empacotamentos por consolidação por centrifugação. A tendência entre a resistência à compressão e o empacotamento, é mais evidente nas pastas A e C, já nas pastas B, a resistência da B-16 foi maior que a da B-32, sendo o empacotamento da B-16 menor que a da B-32. No entanto, devido aos desvios padrões das resistências, não há como afirmar a relação causal entre estas propriedades.

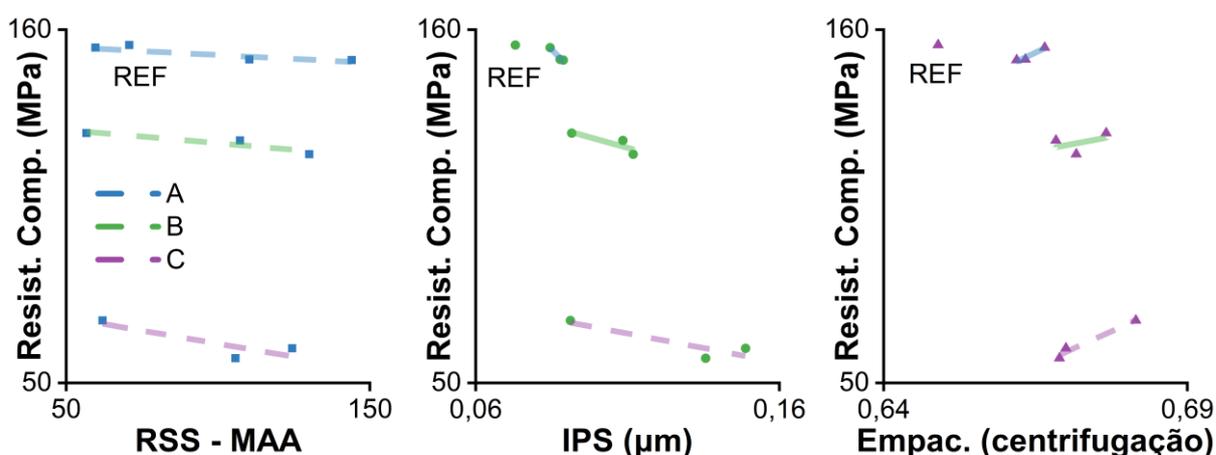
Figura 27 – Comparativo da resistência mecânica à compressão aos 91 dias e empacotamento pela consolidação por centrifugação.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 28 apresenta correlações entre a resistência à compressão aos 91 dias e índices de empacotamento. Quando analisadas as pastas A, B e C separadamente, observa-se ligeira tendência entre as variáveis. Como discutido nas correlações entre a viscosidade e os índices de empacotamento, quando há a diminuição da área RSS, diminuição do IPS e aumento do empacotamento pela consolidação por centrifugação, há o aumento do empacotamento das composições. É possível perceber o aumento da resistência à compressão, com o aumento do empacotamento, em todas as pastas com os mesmos teores de FC. Esta tendência ocorre principalmente pelas composições com FC-8, que apresentaram maiores empacotamentos.

Figura 28 – Correlações entre a resistência à compressão aos 91 dias e índices de empacotamento.



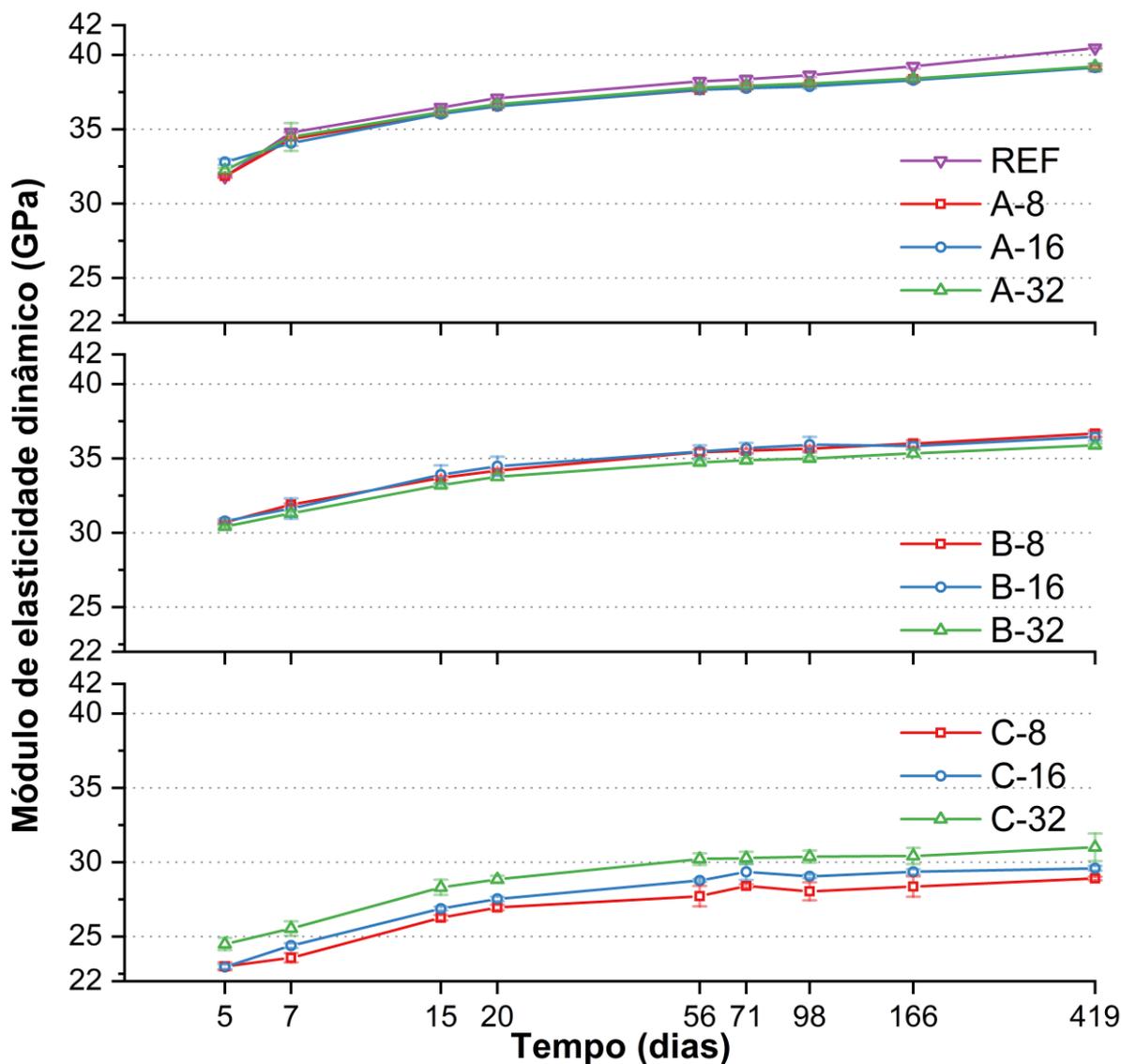
Fonte: Elaborada pelo autor.

Soliman e Tagnit-Hamou (2017) e Chen *et al.* (2021), também encontraram aumento da resistência à compressão com o aumento da densidade de empacotamento. Este efeito, do aumento do empacotamento no aumento da resistência à compressão, pode estar relacionado a uma melhor distribuição do C-S-H entre as partículas anidras, afetando a distribuição espacial da mesoporosidade, já que não há diferenças significativas nos produtos de hidratação, como constatado na seção 4.7-DRX. Han *et al.* (2018) estudaram a relação entre a distribuição da porosidade de pastas de cimento, medida através de microtomografia computadorizada, em sincrotron, e simulações de resistência a tração. Os autores verificaram que, o padrão de fissuração é regido além da porosidade, pela distribuição espacial da porosidade, mais especificadamente, pelo comprimento característico da distribuição de vazios. Zhang *et al.* (2020) apresentaram uma revisão das técnicas utilizadas para modelar a microestrutura de pastas de cimento hidratadas. Segundo os autores, as propriedades elásticas das fases podem ser analisadas através de nanoindentação ou simulações atômicas, porém, existem desafios para caracterizar as resistências mecânicas, necessitando de mais pesquisas para prever e medir as propriedades das fraturas.

#### 4.3.2 Módulo de elasticidade dinâmico

A pasta referência apresentou os maiores módulos dinâmicos, provavelmente devido ao maior módulo do clínquer anidro (Figura 29) (FORD *et al.*, 2020). As densidades aparentes aos 419 dias das pastas REF, A-8, A-16 e A-32, foram de 2,316, 2,293, 2,288 e 2,290 g/cm<sup>3</sup> respectivamente. As pastas A e B apresentaram módulos dinâmicos semelhantes, entre os diferentes diâmetros. A pasta C-32 apresentou os maiores valores, seguida das pastas C-16 e C-8, estas diferenças podem estar relacionadas ao ar incorporado durante a mistura, pois a densidade aos 419 dias da pasta C-32 foi de 2,210 g/cm<sup>3</sup>, seguidas da C-16, 2,197 g/cm<sup>3</sup> e C-8, 2,196 g/cm<sup>3</sup>. Livi (2017) estudou o módulo de elasticidade dinâmico em pastas de CUAD, com relação a/ag 0,25. O módulo de elasticidade dinâmico, encontrados pela autora, foram de 27 GPa, 33 GPa e 35 GPa nas idades de 1, 7 e 28 dias respectivamente. Valores inferiores aos encontrados na pasta REF, devido à sua menor relação a/ag.

Figura 29 – Módulo dinâmico.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Pode-se pensar na pasta de cimento endurecida como sendo constituída de C-S-H de baixa densidade, C-S-H de alta densidade, portlandita, cimento anidro e poros capilares (CHEN, 2014). Segundo Ouyang *et al.* (2020), pode-se estimar o módulo elástico da pasta de cimento, considerando o cimento anidro, portlandita e poros capilares, inclusões envolvidas pela matriz de C-S-H. O cálculo é realizado através do somatório das quantidades das fases, multiplicadas por seus respectivos módulos de elasticidade, onde o módulo de elasticidade dos poros é zero. Valentini *et al.* (2014) calcularam o módulo de elasticidade de pastas de cimento, através de suas fases hidratadas e porosidade, encontrando boas correlações. Considerando os valores de módulo de elasticidade, das fases hidratadas do cimento, apresentadas por Valentini *et al.*

(2014), a porosidade realizada através de gás hélio, e quantidades de fases aos 365 dias, foram calculadas as contribuições de cada fase do cimento para o módulo de elasticidade (Tabela 18).

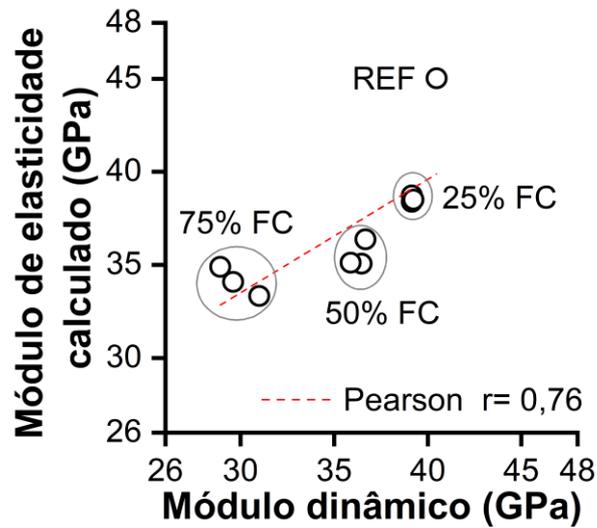
Tabela 18 – Contribuições das fases hidratadas no módulo de elasticidade calculado.

Pastas	Porosidade	Módulo de elasticidade (GPa)										Módulo de elasticidade calculado	Módulo dinâmico (419 dias)
	hélio (120 dias)	Alita 135	Belita 137	Aluminato 138	Ferrita 130	Ettingita 25	C-S-H 30	Portlandita 51	Calcita 86	Dolomita 63	Quartzo 97		
REF	18%	14,0	9,9	0,6	6,4	1,1	16,0	1,9	4,1	0,8	0,2	45,0	40,5
A-8	22%	7,6	7,0	0,5	3,4	0,6	13,1	1,9	13,6	1,0	0,5	38,4	39,2
A-16	21%	7,2	6,6	0,4	3,4	0,7	13,5	1,8	13,7	0,9	0,5	38,7	39,2
A-32	20%	7,2	6,5	0,4	3,1	0,6	13,6	1,8	13,4	0,9	0,6	38,5	39,2
B-8	23%	1,3	2,9	0,2	1,3	0,5	9,9	2,1	25,8	1,8	1,1	36,4	36,7
B-16	23%	0,8	2,5	0,2	1,3	0,6	10,3	2,0	24,9	1,7	0,8	35,1	36,5
B-32	23%	1,2	2,7	0,2	1,5	0,5	9,9	2,2	25,1	1,5	0,7	35,1	35,9
C-8	30%	0,0	0,1	0,1	0,0	0,5	5,6	1,2	38,5	2,2	1,3	34,9	28,9
C-16	30%	0,0	0,3	0,0	0,0	0,5	5,4	1,3	38,0	2,3	1,2	34,1	29,6
C-32	29%	0,0	0,3	0,1	0,1	0,3	5,2	1,4	36,4	2,2	1,1	33,3	31,0

Fonte: Elaborada pelo autor.

Percebe-se que para nas pastas A e B, as diferenças entre os módulos calculados e medidos foram pequenas, 2% em média. No entanto, para a pasta REF houve uma diferença de 11%, que pode estar relacionado ao ar incorporado durante a mistura. As pastas C também apresentaram diferenças, de 14% em média, que podem estar relacionadas a formação de C-S-H menos denso, de 22 GPa ao invés de 30 GPa (VANDAMME *et al.* 2010). A Figura 30 apresenta a correlação ( $r=0,76$ ) entre o módulo de elasticidade calculado e o dinâmico. Portanto, foi possível estimar aproximadamente, o comportamento mecânico das pastas de CUAD, através da análise de suas fases e porosidade.

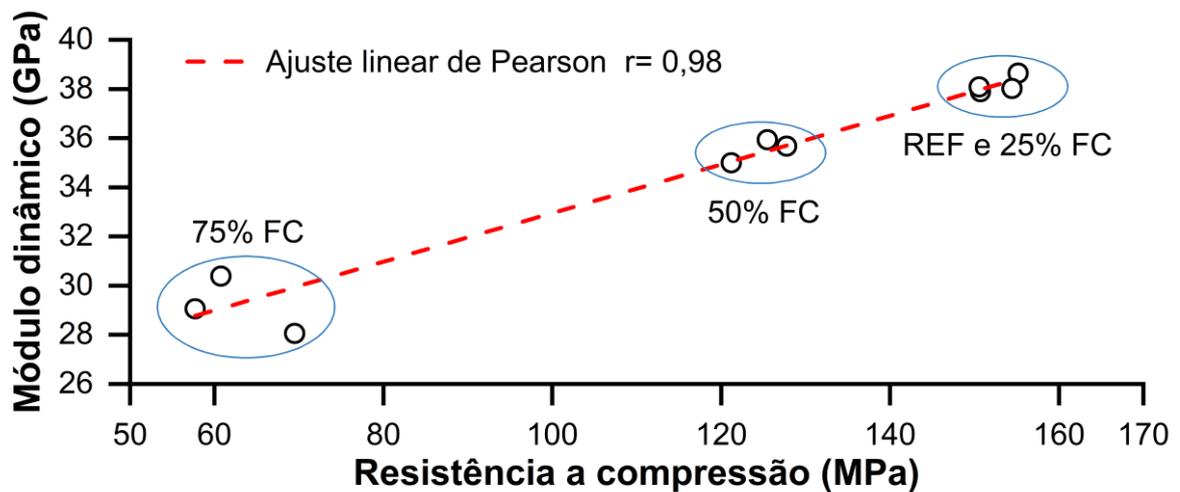
Figura 30 – Correlação entre o módulo de elasticidade calculado e o módulo dinâmico aos 419 dias.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 31 apresenta a correlação entre a resistência à compressão, aos 91 dias, e o módulo dinâmico aos 98 dias ( $r=0,98$ ). Destaca-se que o ensaio de módulo dinâmico, sendo uma técnica não destrutiva, é uma ferramenta interessante para avaliar a resistência a compressão de pastas de CUAD.

Figura 31 – Correlação entre resistência à compressão aos 91 dias e módulo dinâmico aos 98 dias.



Fonte: Elaborada pelo autor.

### 4.3.3 Conclusões parciais

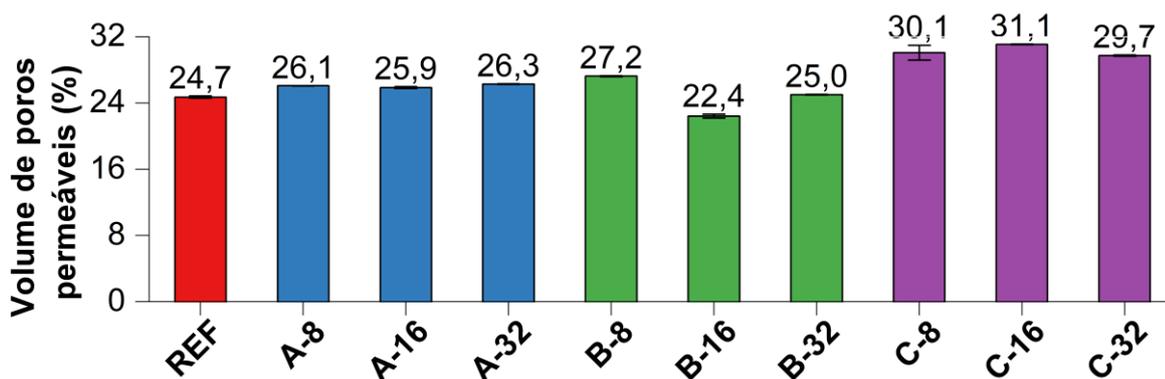
As resistências à compressão aos 91 dias, alcançadas pelas pastas REF e A foram equivalentes, cerca de 155 MPa; as pastas B alcançaram resistências superiores a 120 MPa, as pastas C apresentaram alto desempenho (média de 63 MPa). O tamanho do FC utilizado, não apresentou tendência em alterar a resistência com o passar do tempo. Todavia, encontraram-se correlações entre a resistência à compressão aos 91 dias e o empacotamento, porém as diferenças entre as resistências foram pequenas. A diferença entre as pastas A, aos 91 dias, ficou em 3,8 MPa, 6,6 MPa nas pastas B e 11,8 MPa nas pastas C. Houve aumento do módulo dinâmico até os 419 dias. Contudo, novamente, não houve tendência de alteração do módulo dinâmico com o diâmetro do FC. Foi possível calcular, aproximadamente, o módulo elástico, através da quantidade de fases e porosidade das pastas, encontrando uma correlação entre o módulo elástico calculado e o módulo dinâmico. Por fim, encontrou-se boa correlação entre a resistência à compressão e o módulo dinâmico.

## 4.4 POROSIDADE

### 4.4.1 Volume de poros permeáveis a água

A Figura 32 apresenta os volumes de poros permeáveis aos 419 dias, os ensaios foram realizados em dois corpos de prova. A referência apresentou uma das menores porosidades, seguida das pastas A, B-8 e C. As pastas A e C não apresentaram alterações na porosidade, com o uso de diferentes tamanhos de FC. Já as pastas B não seguiram uma tendência, sendo que a pasta B-8 apresentou a maior porosidade, seguido das pastas B-32 e B-16. Nas pastas C, a pasta C-16 apresentou o maior volume de poros permeáveis a água.

Figura 32 – Volume de poros permeáveis a água aos 419 dias.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Os corpos de prova (CPs) da pasta B-32 e principalmente da pasta B-16, apresentaram comportamento diferente dos demais durante o ensaio. Enquanto estes CPs chegaram à estabilidade (diferença de massa menor que 0,5%) em 168 horas, durante a secagem, os demais chegaram após 120 horas. O mesmo ocorreu durante a saturação, estes CPs chegaram à estabilidade após 312 horas, enquanto os demais chegaram em apenas 72 horas. Isso indica que estas duas composições foram menos permeáveis à água que as demais, possivelmente possuíam mais poros inacessíveis ao meio externo e, tiveram valores de volumes de poros permeáveis menores que a pasta B-8.

Yu *et al.* (2014) encontraram volumes de poros permeáveis em torno de 17%, em CUAD com relação a/ag de 0,23. Se for considerado que os agregados utilizados não possuíam porosidade (39% em volume), a pasta analisada pelos autores teria cerca de 27% de porosidade, valor pouco superior ao encontrado na pasta REF.

Pyo e Kim (2017) encontraram porosidades de 1 a 4% em CUAD com relação a/c 0,22, e resistências de 150 MPa. No entanto, os autores indicam que seus resultados de porosidade estão consideravelmente menores que os encontrados na literatura. Vigneshwari *et al.* (2018), Salahuddin *et al.* (2020) e Ghafari *et al.* (2014) também encontraram porosidades em água de 1 a 4% em materiais de resistência semelhante. Ghafari *et al.* (2014) encontraram porosidades divergentes, 6,35% de porosidade através de MIP, valor superior ao da porosidade em água de 1,12%. Em volume, a quantidade de água usada nas pastas foi de 377 l/m<sup>3</sup>, ou seja, a porosidade inicial relacionada a água foi de 37,7%. As pastas C com 75% de FC, onde 75% das partículas são praticamente inertes, apresentaram valores de 30% de porosidade. Portanto, os resultados dos trabalhos mencionados, de 1 a 4% de porosidade, estão distantes dos resultados deste trabalho e provavelmente equivocados. Os resultados de porosidade por densidade absoluta (picnometria a hélio) corroboram com os valores encontrados nos ensaios de porosidade em água.

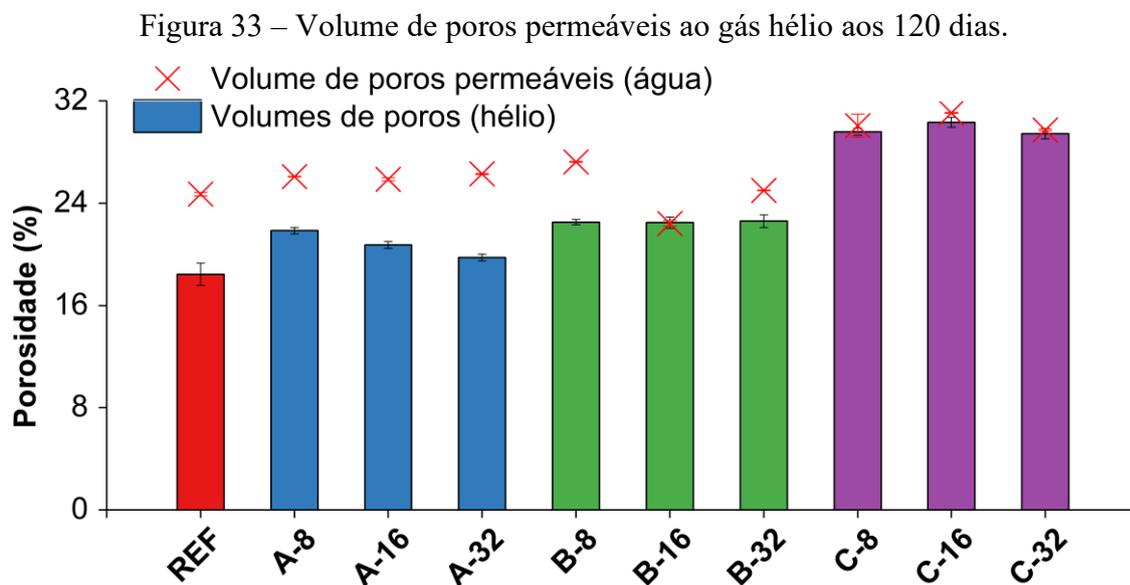
Esta diferença de valores para o mesmo ensaio, comparando os valores encontrados nos trabalhos mencionados acima (1 a 4%), pode estar relacionada ao tamanho do corpo de prova utilizado, e a rigorosidade em se chegar à constância da massa (0,5% de diferença entre duas medidas). A ASTM C642 indica a secagem das amostras por não menos que 24 horas, e pelo menos mais 24 horas quando a amostra estiver saturada. Para a saturação é necessário no mínimo 48 horas. Nesses procedimentos, indicam-se repetições até chegar-se a diferenças menores que 0,5%, entre duas medidas (24 horas), indicando a constância da massa. Todavia, para se chegar a esta constância, foram necessárias 168 horas (7 dias) na secagem e 336 horas (14 dias) para a saturação, em corpos de prova cilíndricos pequenos, de 30 mm de diâmetro e

70 mm de altura, CPs menores que os utilizados nos trabalhos mencionados ( $d=100$  mm,  $h=50$  mm). Para comparação, se forem utilizados os pesos encontrados após 24 horas de secagem e 48 horas de saturação, a pasta REF passa de 24,7% de porosidade para 19,9%, a amostra B-16 de 22,4% para 1,82%, e a amostra B-32 de 25% para 5,8%. Como comentado, a necessidade dos longos tempos de secagem e saturação, foram devidos às pastas B-16 e B-32.

Dingqiang *et al.* (2020) estudaram CUAD com relações a/ag de 0,18 e  $1060 \text{ kg/m}^3$  de areia, encontrando 10,4% em poros de 7 a  $12 \mu\text{m}$ , através de tomografia computacional de raios X. Esta é uma das técnicas mais avançadas de medição de porosidade, valor superior aos dos 1 a 4% mencionados nos trabalhos citados acima, mesmo ao analisar apenas uma pequena faixa de tamanho de poros.

#### 4.4.2 Picnometria a hélio

O volume de poros permeáveis a hélio foi calculado através da Equação 10, aos 120 dias. A Figura 33 apresenta os volumes de poros permeáveis ao gás hélio e os poros permeáveis à água. Nota-se que, o aumento da quantidade de FC aumentou a porosidade. A diferença entre os diâmetros de FC apareceu nas pastas A, onde o aumento do tamanho do FC diminuiu a porosidade. O volume de poros permeáveis em água, foi maior que a porosidade com hélio nas composições REF, A e B, porém, nas pastas C os valores ficaram próximos. Neste ensaio, percebeu-se que as pastas B possuem as mesmas porosidades, indicando que, houve alguma interferência no ensaio de porosidade em água nas amostras B-16 e B-32.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Krus *et al.* (1997) reportaram porosidades de 7,3% através de picnometria a hélio, 7,6% através de PIMm e 27% através de saturação em água, em pastas de relação a/c 0,20 e 10% de SA. Os autores indicam que a proximidade entre as medidas de picnometria a hélio e o PIM ocorreram devido ao equipamento de PIM, que chegava a poros de 0,4 nm, enquanto o de picnometria a hélio chegava a 0,22 nm. Sobre a diferença com a porosidade em água, os autores indicam que, sendo os átomos de hélio menores que as moléculas de água, a porosidade pelo método de picnometria a hélio, deveria ser igual ou maior que em água. Para os autores, a diferença entre as medidas se deu porque a água, sendo um líquido fortemente polarizado, pode entrar entre as camadas minerais do material, aumentando as distâncias entre elas, criando poros. Para confirmar esta hipótese, os autores verificaram que houve expansão quando o material foi saturado com água, e não apresentou expansão quando foi saturado com hexano (líquido não polar).

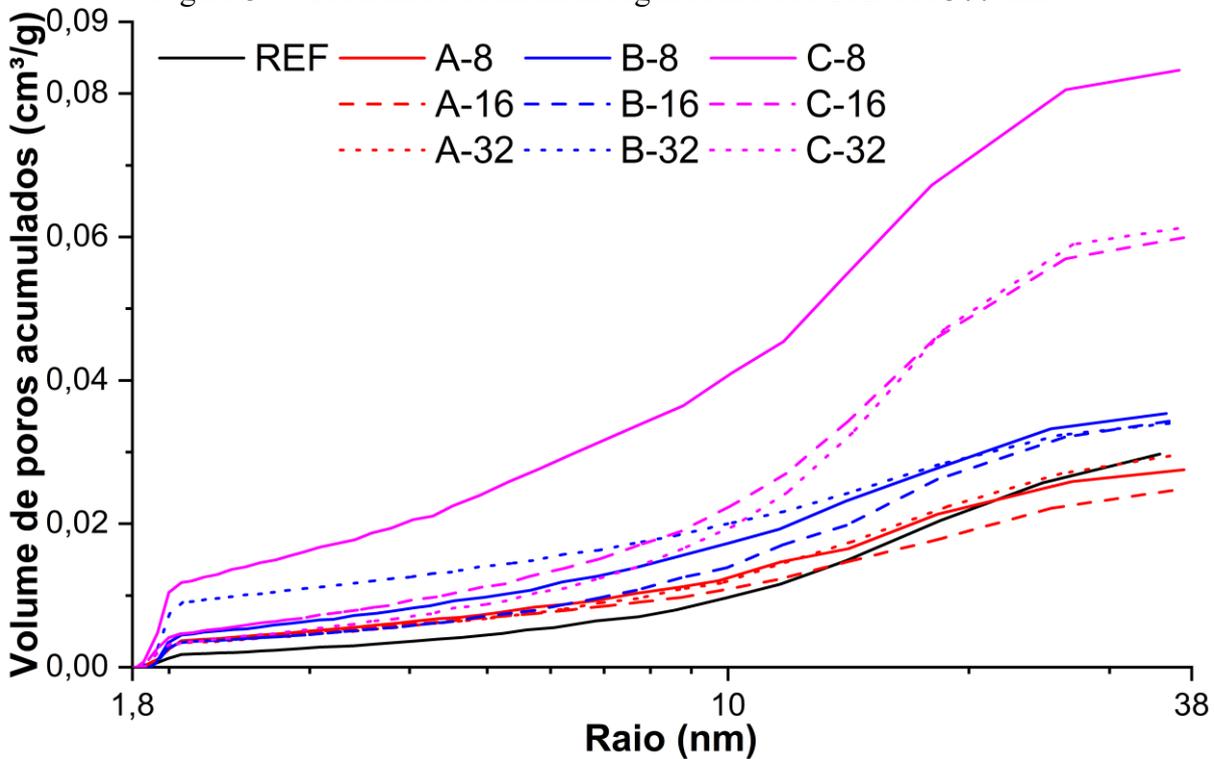
Tracz (2016) realizou ensaio de porosimetria, em pastas com relação a/c 0,30 (483 l de água/m<sup>3</sup>). O autor encontrou os valores de 31,4%, 24,4% e 17,3% de porosidades, utilizando as técnicas de saturação em água, picnometria a hélio e intrusão de mercúrio respectivamente. Segundo o autor, o valor menor do método de intrusão de mercúrio, foi devido ao seu equipamento não identificar poros menores que 3,75 nm e maiores que 0,25 mm. Segundo o autor, a técnica de picnometria a hélio permitiu a medição de maior alcance de tamanho de poros, porém, poucos átomos de hélio puderam penetrar em poros menores que 0,25 nm.

#### 4.4.3 BJH

A Figura 34 mostra a distribuição da mesoporosidade aos 300 dias. O poro crítico para a entrada do nitrogênio foi o mesmo para todas as pastas, 1,95 nm. As pastas com os menores volumes de mesoporos, foram as pastas A, 0,025 a 0,029 cm<sup>3</sup>/g. Percebe-se que a pasta REF (0,030 cm<sup>3</sup>/g) possui volume de poros equivalente aos das pastas A, porém, apresentou menores quantidades de poros mais finos, entre 2 e 15 nm. As pastas B apresentaram volumes de peros entre 0,034 e 0,036 cm<sup>3</sup>/g. As pastas C apresentaram as maiores porosidades, com valores entre 0,060 e 0,083 cm<sup>3</sup>/g. A proximidade dos volumes de poros, para uma mesma quantidade de FC, reflete os resultados de resistência à compressão, que ficaram próximos. Apenas a pasta C-8 apresentou porosidade maior que as demais pastas C. A pasta C-8 apresentou a maior resistência à compressão entre as pastas C, portanto, pode ter ocorrido alguma alteração durante a preparação, aumentando sua porosidade neste ensaio. Os valores encontrados ficaram próximos

aos de Li *et al.* (2020), que encontraram valores de 0,039cm<sup>3</sup>/g, 0,033cm<sup>3</sup>/g, 0,057 cm<sup>3</sup>/g em pastas com 0, 40 e 80% de FC respectivamente, em pastas com relação a/ag 0,20.

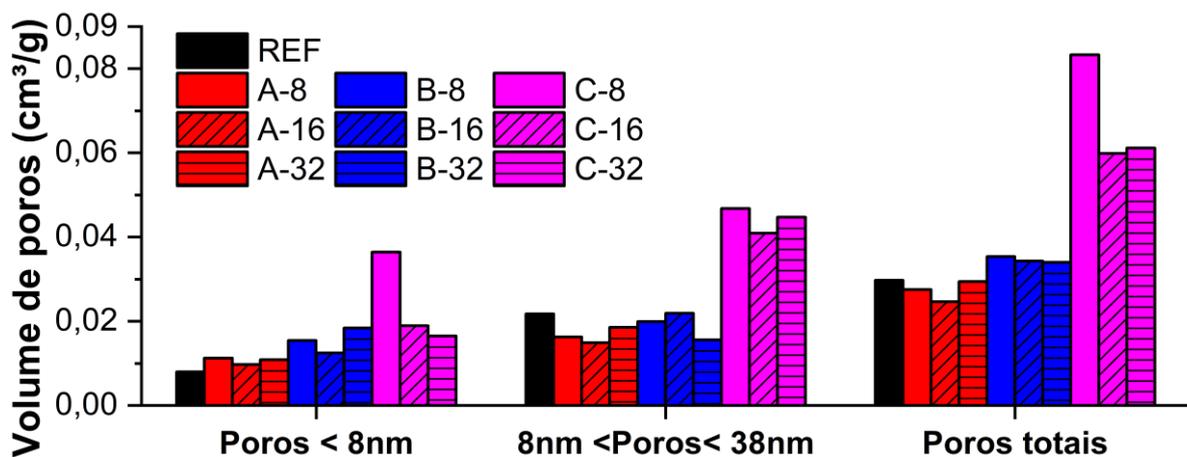
Figura 34 – Porosidade acumulada segundo método BJH aos 300 dias.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Segundo Li *et al.* (2020) a porosidade através do método BJH pode ser dividida em duas, a dos poros do gel C-S-H (entre 3 e 8nm) e a de pequenos capilares (entre 8 e 50nm). A Figura 35 apresenta as porosidades divididas nestas duas categorias.

Figura 35 – Volumes de poros menores que 8 nm, entre 8 e 38 nm, e totais.



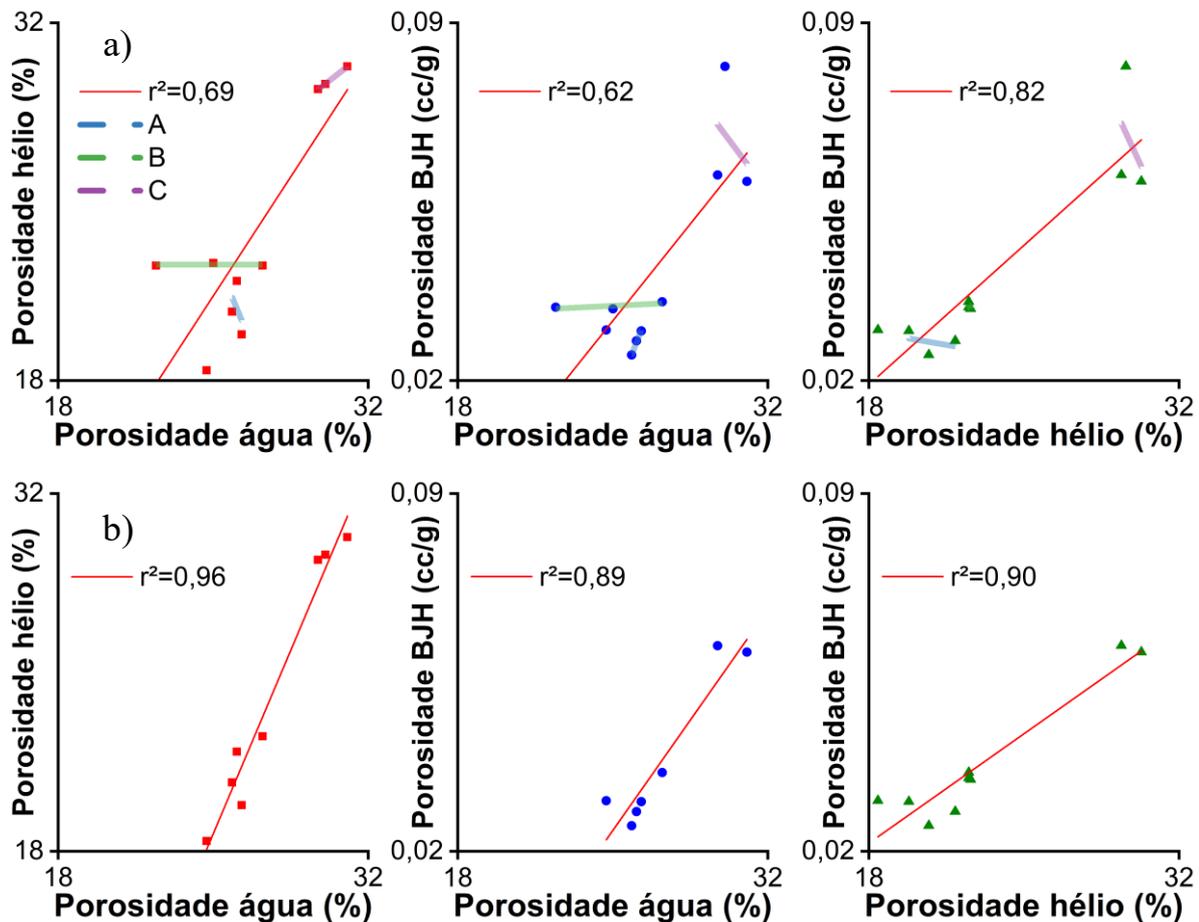
Fonte: Elaborada pelo autor.

Observa-se que, a quantidade de poros de gel C-S-H ( $>8 \mu\text{m}$ ) aumentou, com o aumento da quantidade de FC utilizada, indicando que um C-S-H menos denso e mais poroso, foi formado nas pastas com maiores quantidades de FC. Isso concorda com a proposição de que existem dois tipos de C-S-H, um mais denso interno e outro menos denso externo (*inner* e *outer* C-S-H) (SCRIVENER *et al.*, 2015). Quando há mais espaço e mais partículas para nuclear, como no caso das pastas com maiores quantidades de FC, o C-S-H externo tem mais espaço para ser produzido, aumentando a porosidade do C-S-H. Os pequenos poros capilares são controlados principalmente pela quantidade de água e produtos de hidratação (LI *et al.*, 2020). As quantidades de produtos de hidratação da pasta REF foram as maiores, indicando maior consumo de água, seguida das pastas A e B. Isso indicaria que a pasta REF teria menos poros capilares. Contudo, o que pode ter ocorrido nas pastas A e B, é a colmatação destes poros por C-S-H externo, que ocupam mais volume que o interno. Já para as pastas C, há mais água livre, gerando mais poros capilares. A mesma tendência, de diminuição de poros capilares pequenos com aumento da quantidade de FC (20, 40 e 60% de substituição), ocorreu no trabalho de Li *et al.* (2020).

#### 4.4.4 Correlações entre índices de porosidade

A Figura 36-a apresenta as correlações entre os índices de porosidade. Quando todas as composições foram analisadas, verificaram-se correlações entre a porosidade em água com a porosidade com hélio ( $r^2=0,69$ ) e porosidade por BJH ( $r^2=0,62$ ). Também houve correlação ( $r^2=0,82$ ) entre a porosidade BJH e a porosidade com hélio. Conforme esperado, todas as correlações foram positivas, ou seja, quando ocorreu aumento da porosidade em um ensaio, houve aumento no outro ensaio. Percebe-se que, caso fossem retiradas as pastas B-16 e B-32 da porosidade em água, e a pasta C-8 da porosidade por BJH, consideradas espúrios, as correlações entre todas as pastas aumentaram (Figura 36-b). Estas correlações ocorreram principalmente pelas maiores porosidades das pastas C. Quando analisadas as pastas A, B e C separadamente, não há uma tendência, devido as pequenas diferenças entre os valores encontrados entre as pastas com mesmas quantidades de FC. Indicando que o tamanho do FC teve pouca influência nas porosidades.

Figura 36 – Correlações entre índices de porosidade. a) todas as composições. b) retiradas as pastas B-16 e B32 da porosidade em água e C-8 da porosidade BJH.



Fonte: Elaborada pelo autor.

#### 4.4.5 Correlações entre índices de porosidade e resistência à compressão

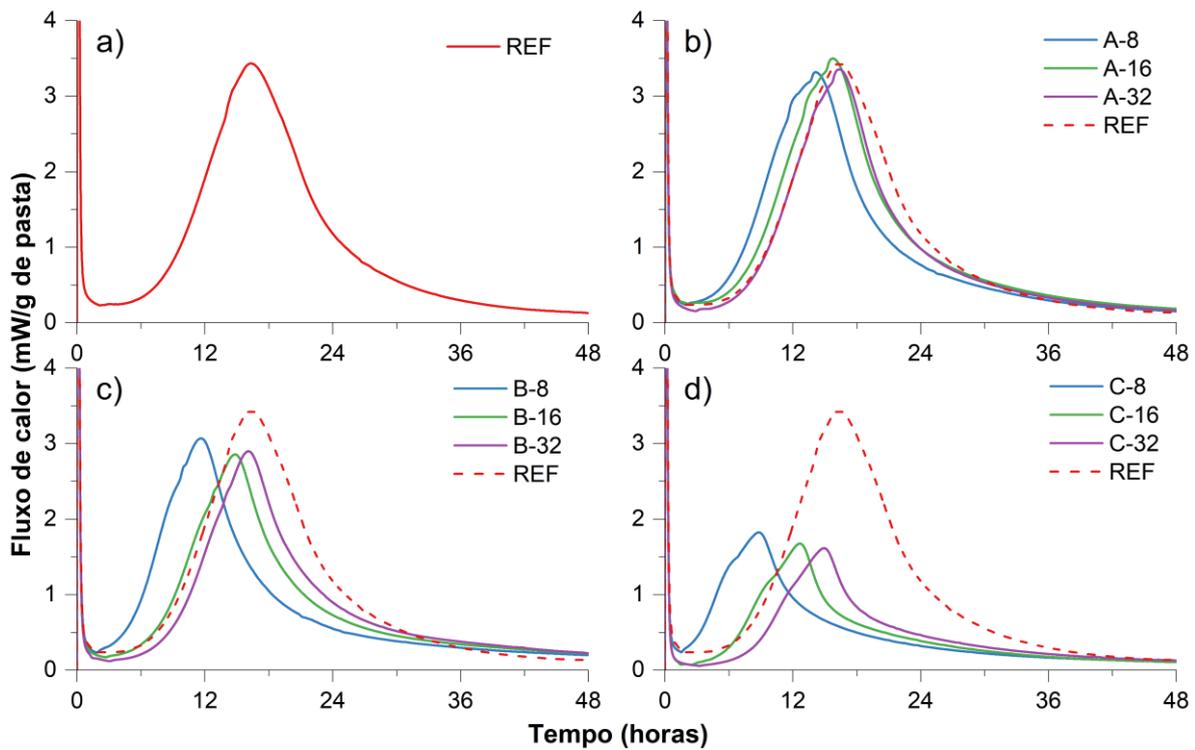
A Figura 37-a apresenta as correlações entre a resistência à compressão aos 91 dias e os índices de porosidade. Quando analisadas todas as composições, verificaram-se correlações entre a resistência à compressão e a porosidade em água ( $r^2=0,63$ ), porosidade com hélio ( $r^2=0,95$ ) e porosidade BJH ( $r^2=0,82$ ). Como esperado, com a diminuição da porosidade houve o aumento da resistência à compressão. Novamente aqui, desconsiderando os mesmos espúrios mencionados acima, todas as correlações aumentaram (Figura 37-b). Nota-se que, as pastas A, B e C separadamente não apresentaram tendências, devido às porosidades e resistências à compressão, terem pequenas diferenças entre as pastas com as mesmas quantidades de FC.



#### 4.5 CALORIMETRIA ISOTÉRMICA DE CONDUÇÃO

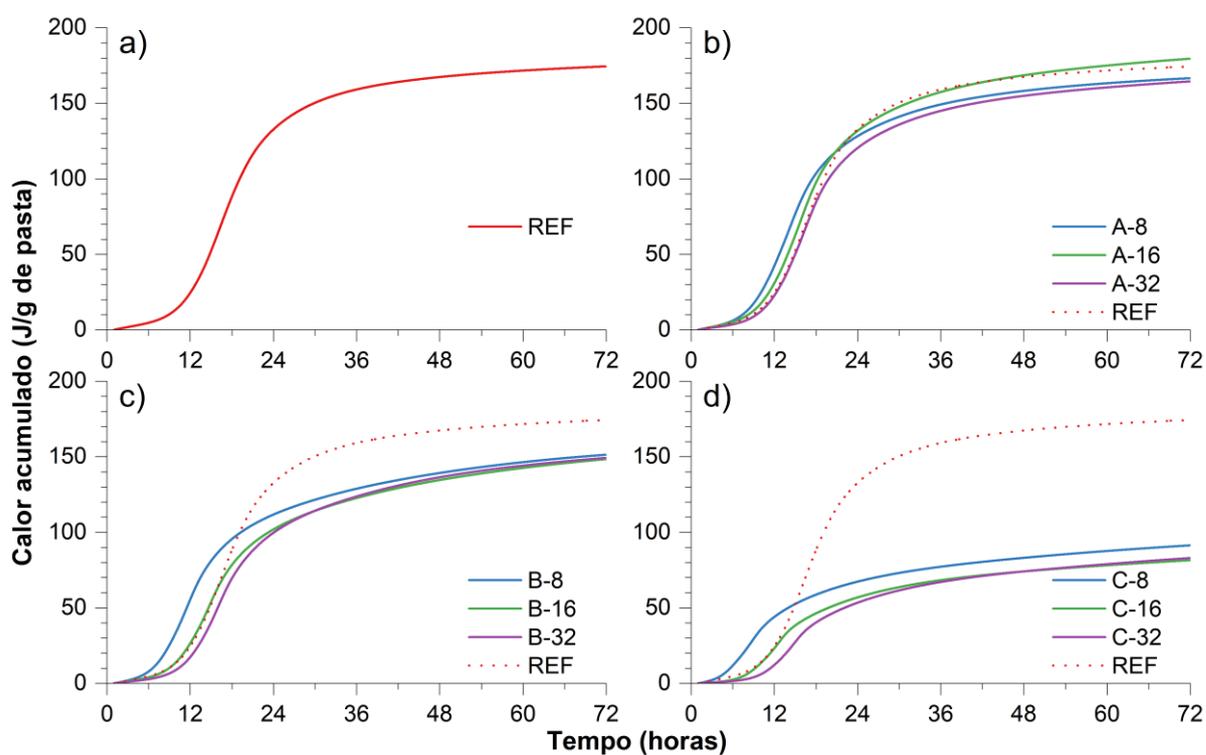
As Figura 38 e Figura 39 ilustram o fluxo de calor e o calor acumulado respectivamente, das pastas de CUAD. Estes valores foram normalizados por grama de pasta. Nota-se que, nas pastas A, não houve diminuição do calor de hidratação, quando comparadas com a pasta REF. Nas pastas B e C houve diminuição, indicando diminuição nas reações de hidratação, devido as menores quantidades de clínquer.

Figura 38 – Fluxo de calor liberado pelas pastas nas primeiras 48 horas. a) REF; b) pastas A; c) pastas B; d) pastas C.



Fonte: Elaborada pelo autor.

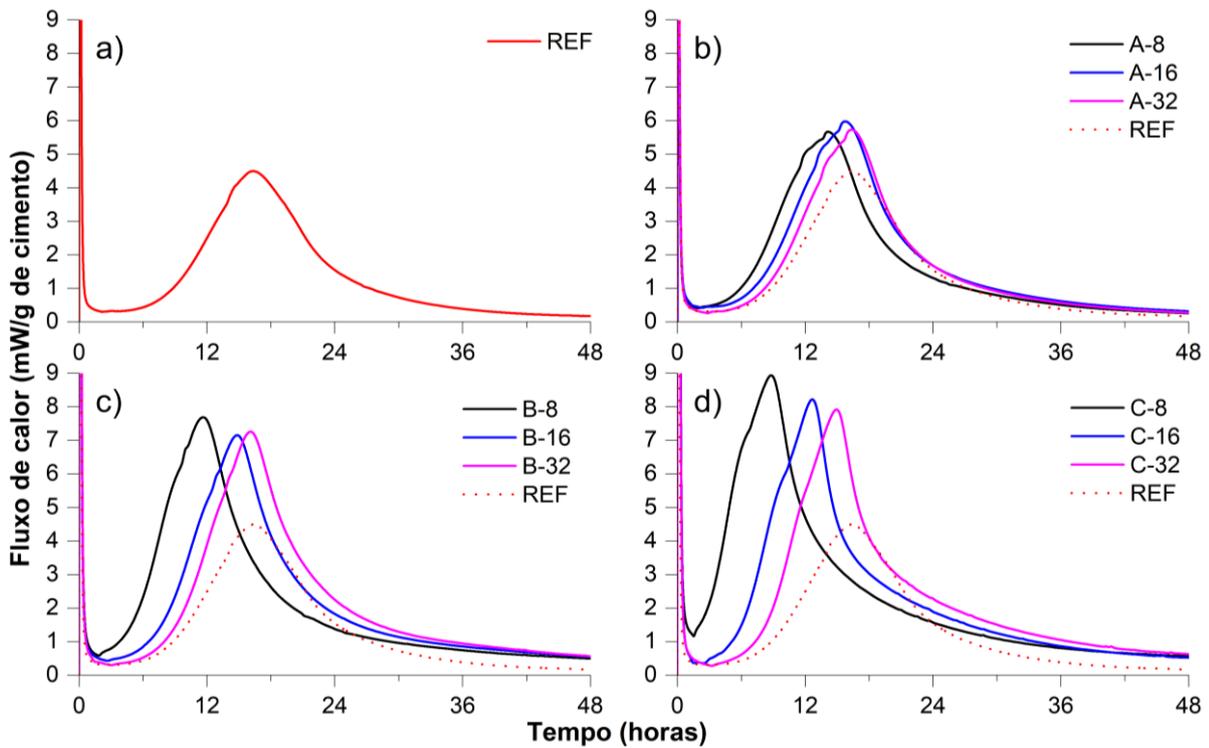
Figura 39 – Calor acumulado pelas pastas nas primeiras 72 horas. a) REF; b) pastas A; c) pastas B; d) pastas C.



Fonte: Elaborada pelo autor.

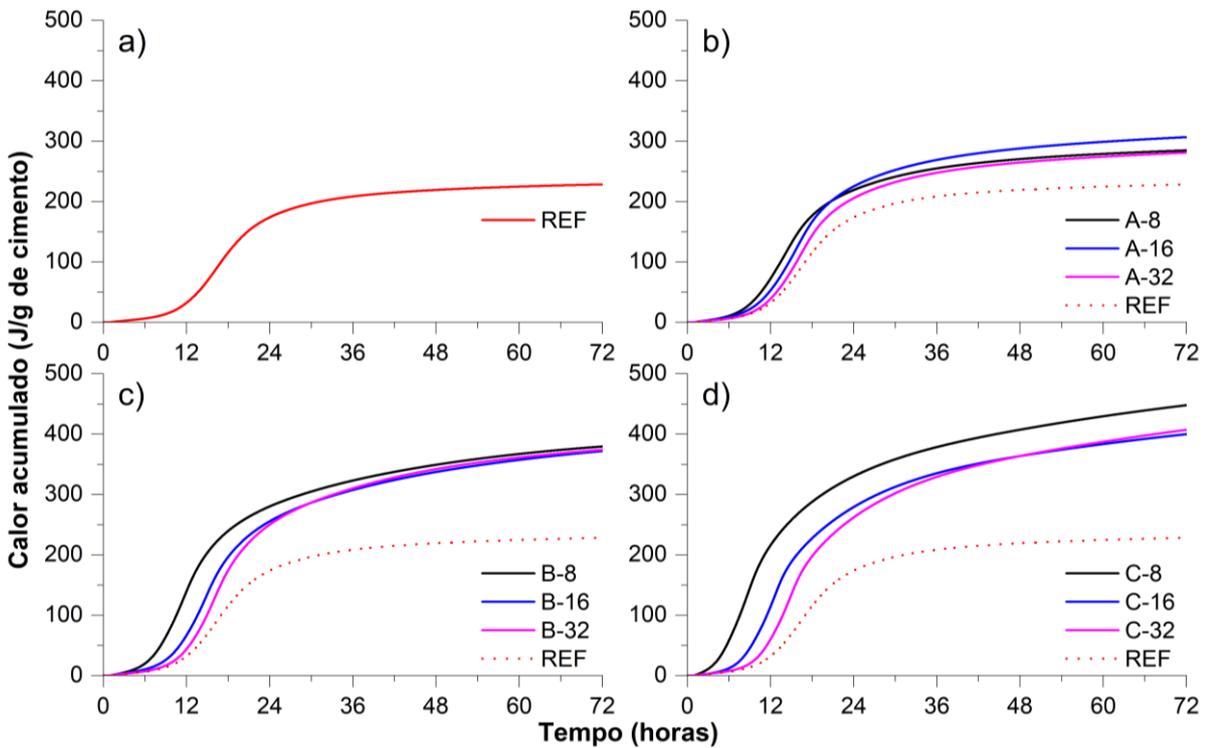
As Figura 40 e Figura 41 apresentam os fluxos de calor e o calor das pastas, com os valores normalizados por grama de cimento. Observa-se aumento gradativo de calor liberado, com o aumento da quantidade de FC. Este aumento é atribuído ao maior grau de hidratação das partículas de cimento, promovido pela maior quantidade de água disponível para hidratar, além do efeito de nucleação, promovido pelas partículas de fíler calcário, discutido na seção 2.2.

Figura 40 – Fluxo de calor liberado pelo cimento nas primeiras 72 horas. a) REF; b) pastas A; c) pastas B; d) pastas C.



Fonte: Elaborada pelo autor.

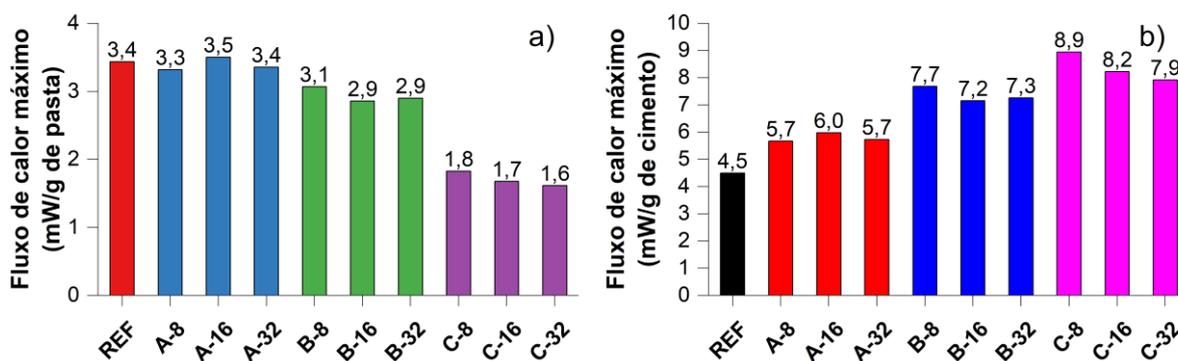
Figura 41 – Calor acumulado pelo cimento nas primeiras 72 horas. a) REF; b) pastas com A; c) pastas B; d) pastas C.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 42 apresenta os valores do pico principal de calor de cada pasta, normalizados tanto para a quantidade de pasta, quanto para a quantidade de cimento das amostras. Os picos de calor das pastas A, B e C foram equivalentes, 20% menores e 50% menores respectivamente, quando comparados com a pasta REF. Quando apenas o cimento foi considerado, o aumento do uso de FC aumentou continuamente os picos de calor, demonstrando maiores graus de hidratação do clínquer. Os picos de calor tiveram pequena influência pelo tamanho do FC. Quando o tamanho do FC diminuiu (aumentando a área específica), os picos aumentaram nas pastas B e C, contudo, o FC-8 apresentou o menor valor dentre as pastas A. Kang *et al.* (2019) apresentaram picos de calor de 3,80, 4,80, e 5,60 mW/g do cimento, em pastas com relação a/ag 0,192, e substituição de 0, 25 e 50% de FC. Portanto, os aumentos de picos de calor ficaram em 26% e 47% para as substituições de 25 e 50%, semelhantes aos que encontrados aqui, de 28% e 60% para os mesmos níveis de substituição.

Figura 42 – Picos principais de calor. a) Valores normalizados por grama de pasta; b) Valores normalizados por grama de cimento.

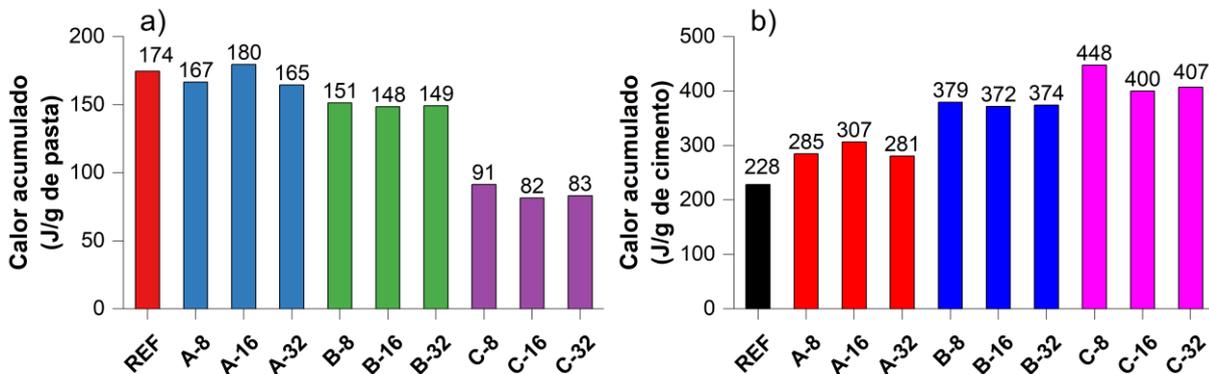


Fonte: Elaborada pelo autor.

O calor acumulado nas primeiras 72 horas está apresentado na Figura 43, normalizados tanto para a quantidade de pasta, quanto para a quantidade de cimento das amostras. Os resultados seguiram as mesmas tendências, encontradas nos resultados dos picos principais de calor. As pastas A obtiveram valores próximos de calor acumulado quando comparados com a REF, a pasta com FC-16 apresentou um aumento de 3% em relação à REF. As pastas B apresentaram uma queda média de 14% no calor acumulado, em relação à REF. A redução foi em média de 50% para as pastas C. O tamanho do FC influenciou principalmente as composições com FC-16, a pasta A-16 obteve o maior valor acumulado, porém, a pasta C-16 obteve o menor valor. Quando apenas o cimento foi considerado, notou-se o aumento da hidratação das partículas de cimento com o aumento da quantidade de FC. Os resultados são

semelhantes aos encontrados por Huang *et al.* (2017), que substituíram 34%, 54% e 74% de FC em pastas com relação a/ag de 0,16. Os autores obtiveram diminuições de 0%, 6% e 50% no calor acumulado com 34%, 54% e 74% de substituições respectivamente. Já Kang *et al.* (2019) encontraram reduções no calor acumulado de 10% e 25%, em pastas de CUAD com 25% e 50% de substituições do cimento por FC.

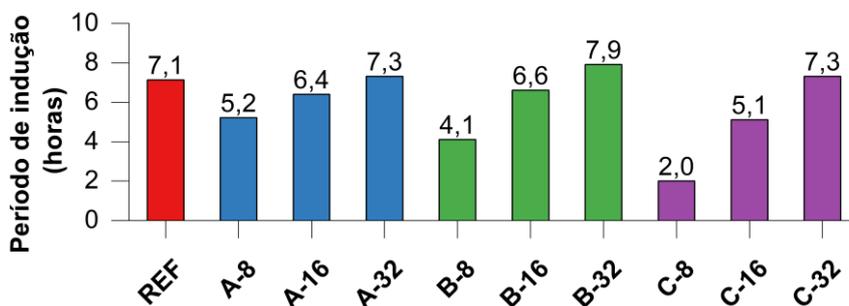
Figura 43 – Calor acumulado. a) Valores normalizados por grama de pasta; b) Valores normalizados por grama de cimento.



Fonte: Elaborada pelo autor.

O período de indução foi influenciado pela quantidade e o tamanho do FC de diferentes maneiras (Figura 44).

Figura 44 – Período de indução do cimento.



Fonte: Elaborada pelo auto

O FC-8 reduziu continuamente o período de indução conforme o aumento da quantidade. O FC-16 ligeiramente reduziu o período de indução com 25 e 50% de substituição, já com 75% de substituição houve uma redução considerável (2 horas). Finalmente, o FC-32 aumentou o período de indução em todas as pastas. Isto pode ser explicado por três questões. A primeira é que com o aumento da quantidade de FC, a quantidade de superplastificante

utilizada diminuiu. O uso de SP do tipo policarboxilato retarda a hidratação do cimento, prevenindo a nucleação de fases e crescimento de produtos hidratados. Ao utilizar menos SP, esse retardo é menor (LI *et al.*, 2017). A quantidade de SP em sólidos foi de 21, 16, 10 e 5 kg/m<sup>3</sup> nas pastas REF, A, B e C respectivamente. A segunda é que as partículas de FC agem como núcleos de hidratação. Desta forma, a dissolução do C<sub>3</sub>S ocorre mais rapidamente, acelerando as reações de hidratação (DING *et al.*, 2020). O efeito da diminuição da quantidade de SP e aumento dos núcleos de hidratação, aceleraram as reações nas pastas com FC-8, diminuindo o período de indução. O efeito de nucleação não foi tão pronunciado nas pastas FC-16, devido ao seu maior tamanho, porém, a diminuição da quantidade de SP acelerou as reações de hidratação. As pastas com FC-32 tiveram o efeito contrário, devido ao seu maior tamanho possuíam menos núcleos de hidratação, retardando as reações, mesmo com menores quantidades de SP. Por último, a aceleração pelo efeito filer nas reações de hidratação do clínquer, são explicadas pelo aumento do cisalhamento durante a mistura, que pode ter sido mais expressivo nas pastas com menores tamanhos de FC (BERODIER; SCRIVENER, 2014).

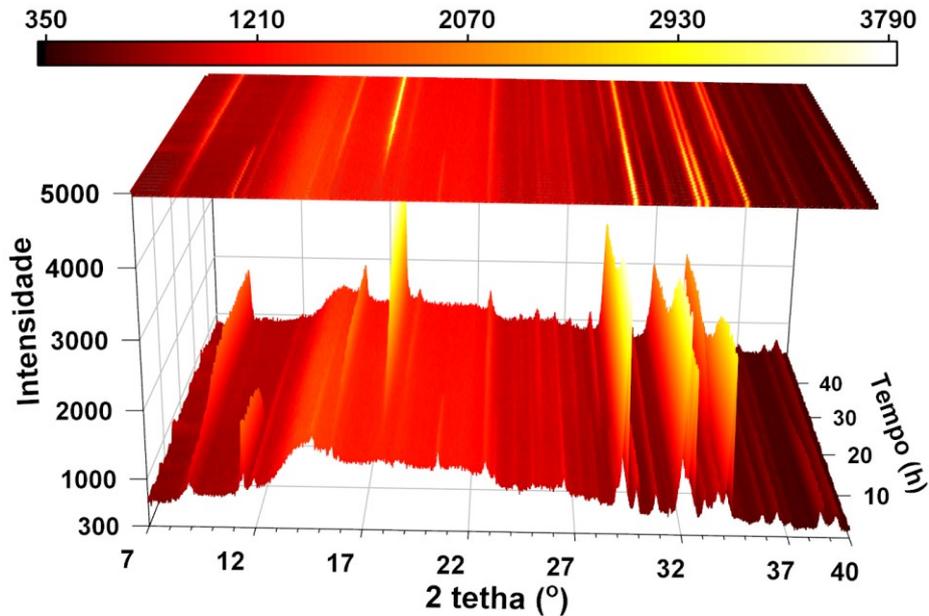
#### 4.5.1 Conclusões parciais

O calor acumulado não diminuiu quando 25% de FC foi utilizado, o uso de 50% de FC o diminuiu em 14% e 75% de FC em 50%. Em todos os casos houve aumento do calor liberado pelo cimento, demonstrando o aumento do grau de hidratação do cimento. O período de indução reduziu com a diminuição do tamanho do FC, devido a maior quantidade de núcleos de hidratação.

#### 4.6 DRX *IN SITU*

A Figura 45 apresenta a evolução das fases durante o ensaio de DRX *in situ* da amostra REF.

Figura 45 – DRX *in situ* da pasta REF durante as primeiras 48 horas.



Fonte: Elaborada pelo autor.

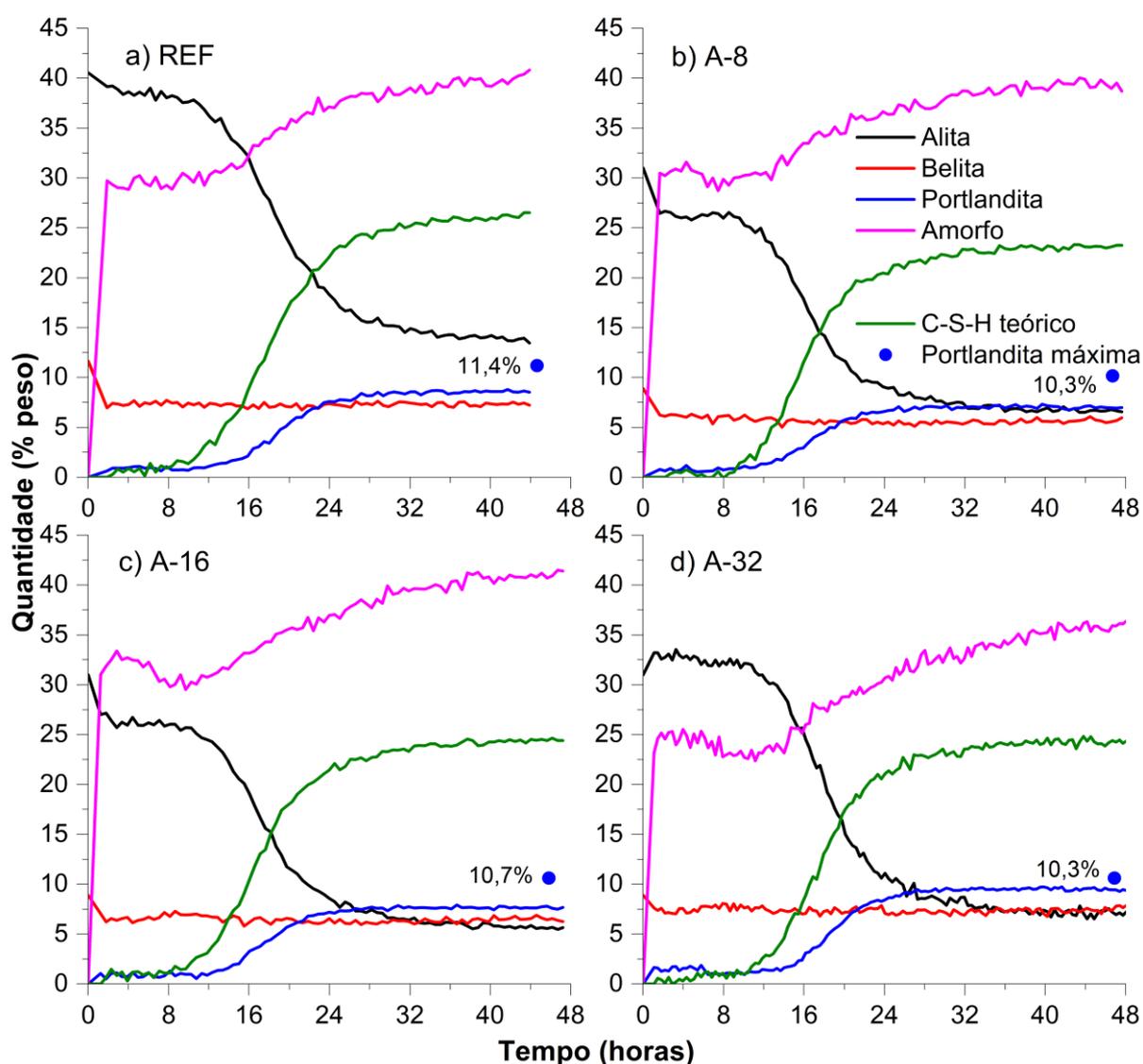
É possível perceber a diminuição dos picos da alita entre  $33^\circ 2\theta$  e  $35^\circ 2\theta$ , nas primeiras horas. O pico principal da gipsita nos  $12^\circ 2\theta$ , desaparece após algumas horas. Após o início do período da aceleração, entre as 7 e 18 horas, é possível observar o aumento do pico da portlandita nos  $18^\circ 2\theta$  e da etringita nos  $9^\circ 2\theta$  e  $15^\circ 2\theta$ . O halo amorfo verificado desde a primeira leitura é referente ao filme de poliamida Kapton e água.

Os quantitativos encontrados foram divididos em silicatos, aluminatos e inertes. As fases relacionadas aos silicatos foram a alita ( $C_3S$ ), belita ( $C_2S$ ), Portlandita ( $Ca(OH)_2$  ou CH), C-S-H teórico (C-S-H) e amorfo. As relacionadas aos aluminatos foram o aluminato ( $C_3A$ ), ferrita ( $C_4AF$ ), etringita ( $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32 H_2O$ ), gipsita ( $CaSO_4 \cdot 2 H_2O$ ) e arcanita ( $K_2SO_4$ ). As fases inertes foram a calcita ( $CaCO_3$ ), dolomita ( $CaMg(CO_3)_2$ ), periclase (MgO) e quartzo ( $SiO_2$ ).

Nos primeiros minutos de contato com a água há uma rápida dissolução da alita devido à baixa saturação da solução. Após esta dissolução inicial, há um período de indução, onde a taxa de dissolução é menor que a inicial. Quando ocorre a supersaturação de cálcio na solução, a portlandita começa a precipitar. Neste momento, o período de aceleração inicia, onde há a dissolução acelerada da alita e formação de C-S-H. Após o período de aceleração, a formação de C-S-H começa a diminuir de ritmo. Isso pode ocorrer porque há menos espaço para formar novos hidratos ou menos íons disponíveis (SCRIVENER *et al.*, 2015).

A Figura 46 apresenta as evoluções das quantidades das fases silicatos e portlandita até 48 horas, referentes as pastas REF e A. São apresentadas as quantidades iniciais de alita e belita no tempo 0. Os tempos dos ensaios foram corrigidos para o primeiro contato da água com o cimento. Outra informação indicada nos gráficos é a quantidade de portlandita máxima.

Figura 46 – DRX *in situ*, silicatos e portlandita das pastas REF (a), A-8 (b), A-16 (c) e A-32 (d).



Fonte: Elaborada pelo autor.

As Equação 15 e Equação 16 mostram as reações de hidratação da alita ( $C_3S$ ) e belita ( $C_2S$ ) respectivamente (SCRIVENER *et al.*, 2004). Através do cálculo estequiométrico da reação da alita, foi possível calcular a quantidade máxima de portlandita, considerando o consumo de alita durante o ensaio. Verifica-se que os valores máximos de portlandita

calculados, ficaram acima dos valores quantificados, isso ocorre porque nem toda alita consumida forma C-S-H e portlandita, parte dela fica ionizada na solução.



Onde:

- $C_3S$  – alita;
- $C_2S$  – belita;
- $C_{1,7}SH_4$  – C-S-H;
- $H$  –  $H_2O$  - água;
- $CH$  –  $Ca(OH)_2$  – portlandita.

Através dos mesmos cálculos estequiométricos da reação da alita e belita, foi calculada a quantidade teórica de C-S-H, apresentado nas figuras como “C-S-H teórico”. Ressalta-se que, este cálculo foi realizado para representar a quantidade de C-S-H que, em teoria, a dissolução da alita e belita produziu. Contudo, a formação de C-S-H não é perfeitamente sincronizada com a dissolução destas fases, como apresentadas nas próximas figuras. A quantidade inicial da dissolução da belita provavelmente é resultado da variação do ensaio, e não da real dissolução desta fase, já que a belita reage em idades mais avançadas. Bergold *et al.* (2013) verificaram a semelhança entre a quantificação através método PONKCS e através do cálculo estequiométrico do consumo da alita. Esta informação é importante no caso do DRX *in situ*, pois, a quantidade de amorfo presente já é alta nas primeiras medidas. Este amorfo inicial é principalmente a água, o filme kapton e sílica ativa presente na solução.

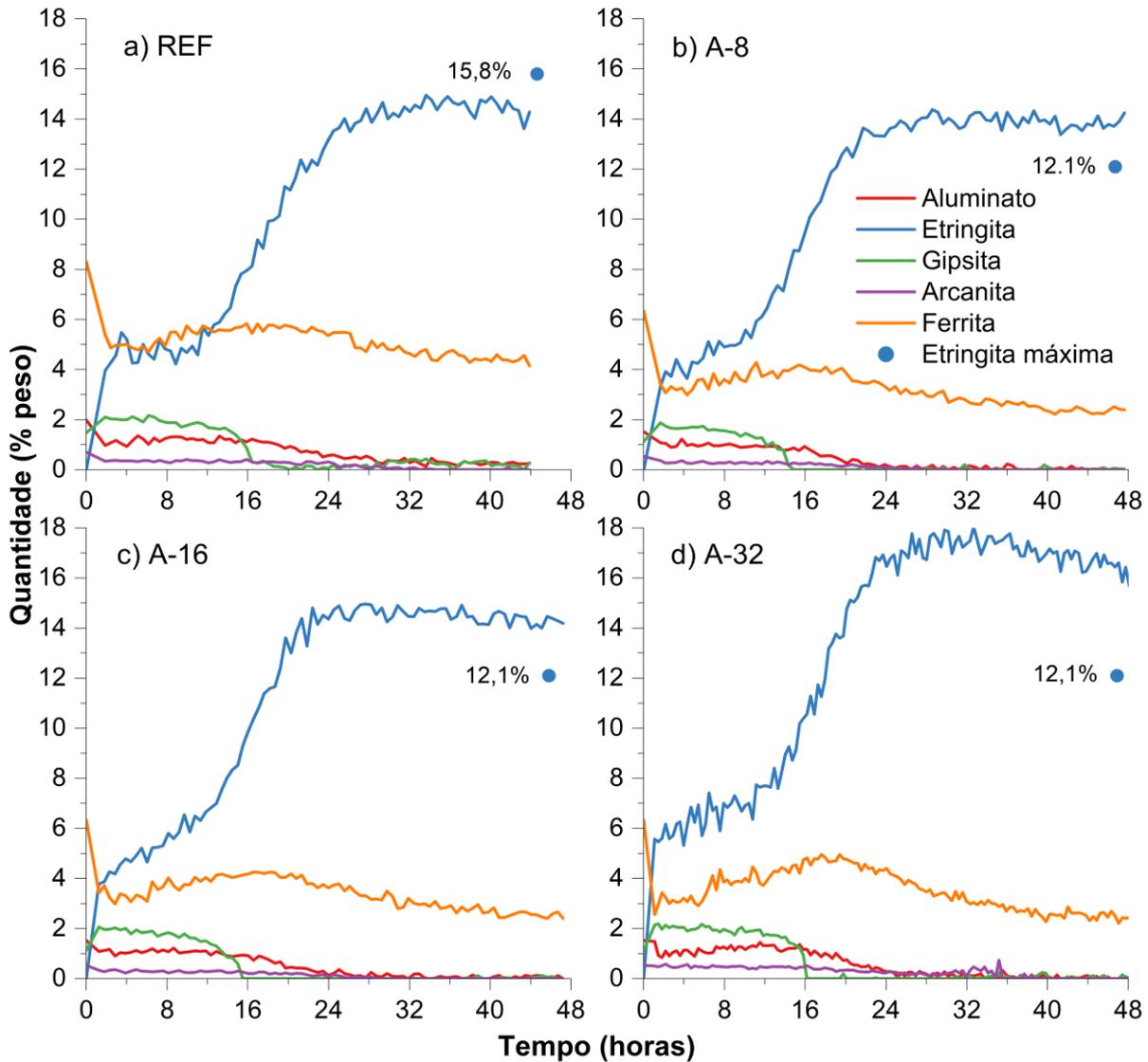
A quantidade de alita inicial na REF ficou próxima das primeiras leituras, nas pastas A-8 e A-16, estas ficaram abaixo das iniciais, enquanto na pasta A-32 as primeiras leituras ficaram acima da inicial. Essa variação pode ser atribuída a variabilidade do ensaio. Bergold *et al.* (2013) estudaram a reação da alita em pastas com relação a/c 0,5, com DRX *in situ* até 46 horas. Segundo os autores, o consumo de alita foi de 25%, gerando 21% de C-S-H e 6% de portlandita ao final do período de análise. Os valores encontrados para a pasta REF ficaram em um consumo de alita parecido, 25%, gerando 26% de C-S-H e 8% de Portlandita. Todas as pastas apresentaram valores menores de belita nas primeiras leituras do que as iniciais, dentro da margem de erro de 2 a 3% em peso, para as fases principais.

O consumo da alita gera portlandita, que aparece de maneira coerente com a cinética de hidratação da alita. Após o período de aceleração e desaceleração, as leituras de alita e portlandita estabilizaram. As leituras de portlandita ficaram dentro dos valores esperados, abaixo da portlandita máxima calculada, isso porque a dissolução da alita libera íons  $\text{Ca}^{2+}$  na solução, que não reflete em uma precipitação imediata da portlandita. Percebe-se que, durante o período de maior reação, houve o aumento da quantidade de amorfo, indicando a formação de C-S-H. Na pasta REF, houve um maior consumo de alita e geração de C-S-H, isso porque a pasta REF possuía mais cimento. Todavia, a quantidade de alita anidra durante as primeiras 48 horas da pasta REF, ficou em torno de 15%, enquanto nas pastas A, este valor ficou em torno de 7%.

Nas reações dos aluminatos (aluminato, ferrita), inicialmente há uma rápida reação do aluminato que produz etringita. Após esta reação inicial, um período de baixa reação se inicia, sua duração depende do tipo e quantidade de sulfatos no sistema. Após o consumo de todo sulfato, a reação acelera. Isso indica que a adsorção de íons sulfato diretamente na superfície do aluminato é responsável por este período de baixa reação (MINARD *et al.*, 2007). O período de baixa reação do aluminato deveria terminar após o final do período de aceleração da alita, garantindo um endurecimento correto (BULLARD *et al.*, 2011).

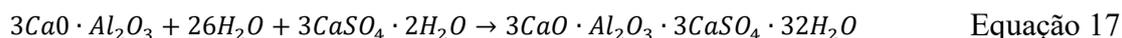
A Figura 47 apresenta as evoluções das fases aluminatos e dos sulfatos (gipsita e arcanita). São apresentadas as quantidades iniciais de aluminato, ferrita, gipsita e arcanita no tempo 0.

Figura 47 – DRX *in situ*, aluminatos das pastas REF (a), A-8 (b), A-16 (c) e A-32 (d).



Fonte: Elaborada pelo autor.

A reação de formação de etringita está apresentada na Equação 17 (BROWN *et al.*, 1986). Através desta reação foi calculado a quantidade máxima de etringita que poderia ser formada, a partir da quantidade inicial de gipsita e arcanita. A quantidade de etringita apresentada na REF ficou abaixo da quantidade máxima de etringita, enquanto nas pastas A os valores ficaram acima. Uma hipótese para maior quantidade de etringita nas pastas com FC é que parte ânion sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) presente na etringita foi substituída pelo ânion carbonato. Barnett *et al.* (2001) mostram a semelhança dos DRX da etringita-sulfato e a etringita-carbonato. Segundo Matshei e Glasser (2010) a solubilidade de cerca de 12% de carbonato na etringita pode acontecer a 20 °C. Considerando 14% de etringita, se 12% de sulfato for substituído por carbonato, 1,7% de etringita-carbonato pode ter sido formado.



Onde:

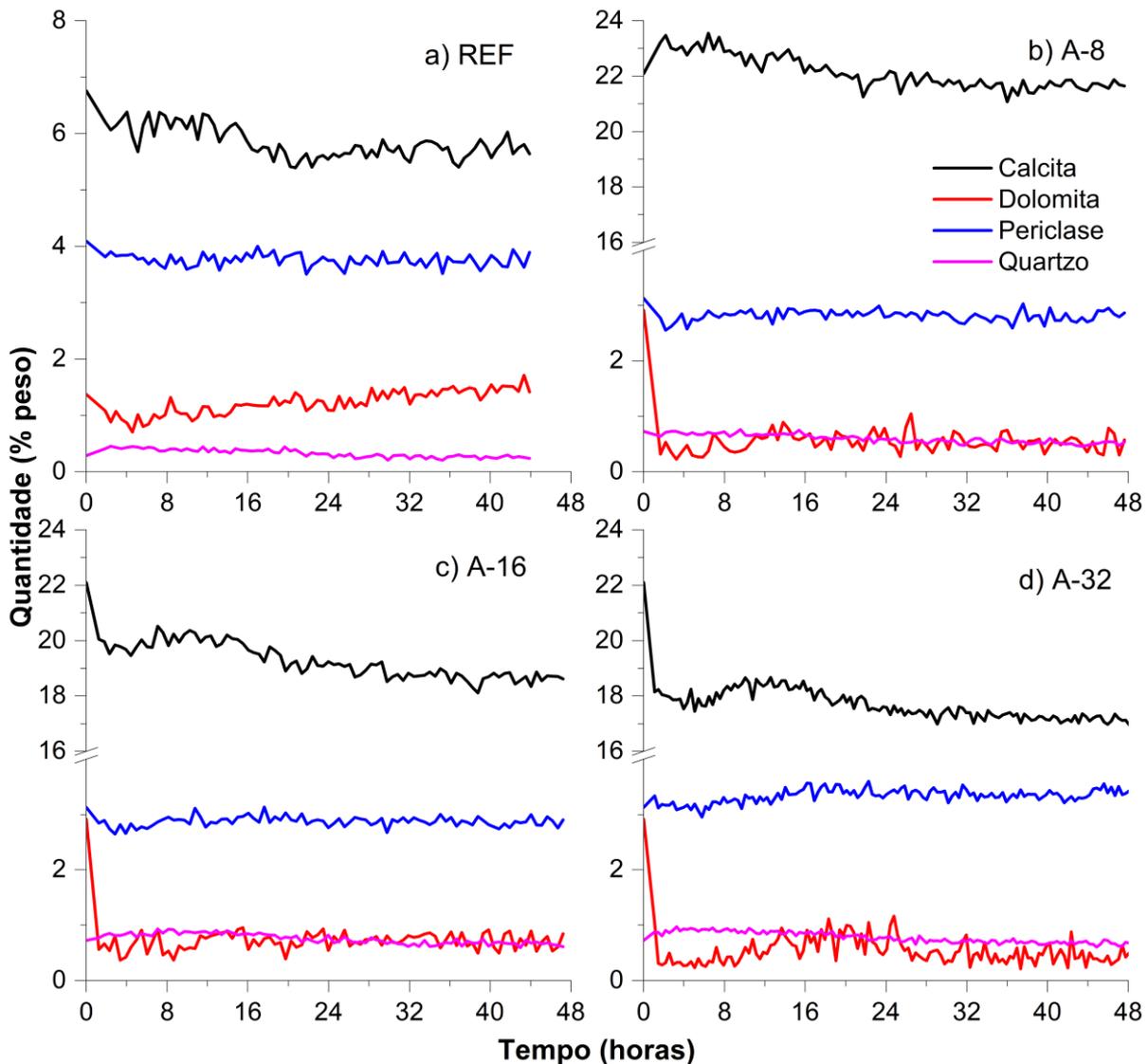
- $3CaO \cdot Al_2O_3$  – Aluminato;
- $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  – Gipsita;
- $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$  – Etringita.

As primeiras leituras de aluminato ( $C_3A$ ) foram menores que as quantidades iniciais, indicando consumo inicial. Isso está coerente com a quantidade inicial de etringita formada, visto que as primeiras leituras ocorreram após cerca de 1 hora da mistura. O aluminato ficou estável por um período de 15 a 17 horas, e a partir desse momento foi consumido novamente, produzindo etringita. O consumo mais intenso do aluminato se estendeu até as 25, 24, 23 e 22 horas nas pastas REF, A-32, A-16 e A-8. A diminuição do tamanho do FC acelerou a reação do aluminato. A cinética da reação do aluminato é controlada pela dissolução da gipsita e da arcanita. Após a dissolução da gipsita houve a aceleração da reação do aluminato e iniciou-se a dissolução da arcanita. Após o consumo da arcanita a reação do aluminato diminuiu de ritmo. A dissolução em diferentes períodos de diferentes tipos de sulfatos no cimento é conhecida, Jansen *et al.* (2011) verificaram que em uma pasta cimentícia com anidrita e gipsita, a anidrita começou a ser consumida somente após o consumo de toda gipsita.

Os ensaios apresentaram consumo da ferrita nas primeiras horas. No entanto, isso deve estar relacionado com o erro do ensaio, visto que a ferrita é pouco reativa nas primeiras idades e que após algum tempo de ensaio, houve o aumento desta fase. A pasta A-32 apresentou após 19 horas um valor próximo ao esperado no início do ensaio.

A Figura 48 mostra os materiais com pouca reatividade ou que não reagem nas pastas de cimento, os inertes (calcita, dolomita, periclase e quartzo). A precisão do ensaio é algo em torno de 2 a 3% em peso, portanto, algumas variações estão dentro desse intervalo. A calcita e a dolomita são inseridas como filer calcário no cimento. O filer calcário é uma adição que diminui os custos e o impacto ambiental da produção do cimento. A NBR 16697 (2018a) possibilita inserir até 10% de filer calcário no CP V. Apesar de ser muitas vezes considerado inerte, o ânion carbonato pode substituir o ânion sulfato na etringita, também pode reagir com a etringita formando hemicarbonato e monocarbonato. Apenas 4% de filer calcário pode suprimir a reação da etringita em monossulfato, gerando em seu lugar monocarbonato e mantendo a quantidade de etringita estável (LOTHENBACH *et al.*, 2008). O quartzo e a periclase são materiais advindos da matéria-prima do clínquer (DUSKO *et al.*, 2018).

Figura 48 – DRX *in situ*, inertes das pastas REF (a), A-8 (b), A-16 (c) e A-32 (d).



Fonte: Elaborada pelo autor.

A quantidade de calcita na REF ficou próxima dos valores iniciais durante todo o ensaio. Já quando 25% de FC foi utilizado, as quantidades de calcita desviaram 2% para os FC-8 e FC-16, e 4% para os FC-32. O mesmo ocorreu com a dolomita, onde as leituras deram 1% enquanto o valor inicial foi de 3%. Estes desvios são esperados devido à variabilidade do ensaio. Outro fator que influencia estas diferenças é a sobreposição dos picos de calcita com a alita, e da dolomita com a belita, como pode ser constatado na Figura 75 (Apêndice A). A periclase e o quartzo tiveram quantidades próximas das iniciais, e estáveis. Isso indica uma boa estabilidade nas leituras e precisão nas quantificações, visto que os picos de periclase e quartzo são bem definidos e não possuem sobreposições consideráveis, com os picos das principais fases do cimento.

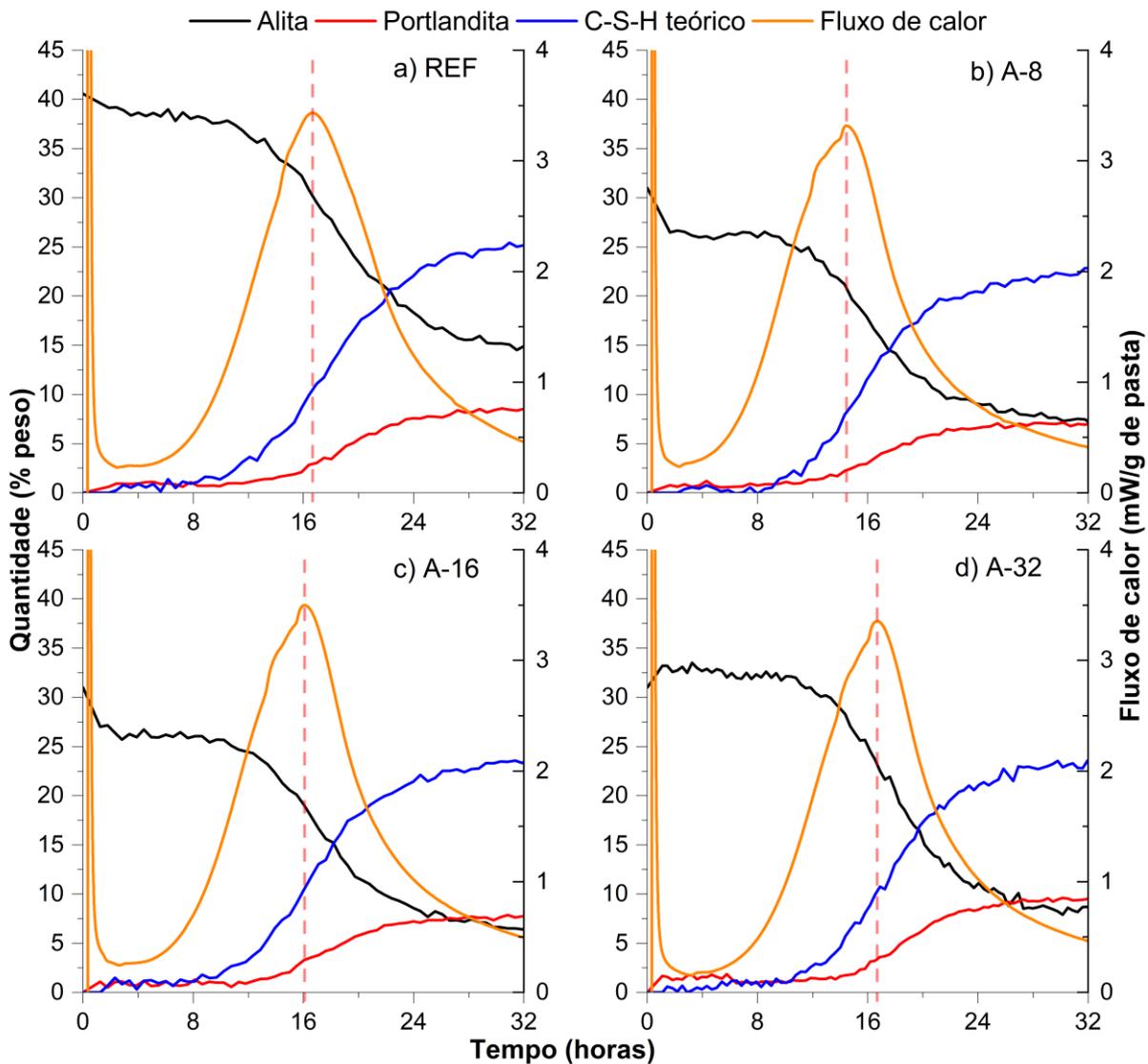
#### 4.6.1 Conclusões parciais

Os resultados do DRX *in situ* demonstraram que o uso de 25% de FC nas pastas de CUAD não diminuiu a quantidade de alita consumida, não diminuindo a quantidade de C-S-H e portlandita formadas nas primeiras 48 horas. O aluminato foi consumido após 24 horas do início da reação, gerando etringita. A gipsita foi consumida antes do pico de hidratação da alita, indicando que o cimento utilizado era sub-sulfatado. A arcanita iniciou sua dissolução após o consumo de toda gipsita. Os inertes não apresentaram padrões de reação. Os diferentes tamanhos de FC, não alteraram consideravelmente as quantidades de produto de hidratação.

#### 4.6.2 Comparativo entre DRX *in situ* e calorimetria

A Figura 49 ilustra a evolução das fases silicatos e o fluxo de calor. Nota-se que o calor de hidratação está relacionado principalmente a formação de C-S-H pela alita. Quando há o início do consumo da alita, há a formação do C-S-H, aumentando o fluxo de calor das pastas. Quando o consumo de alita se torna menos intenso, o fluxo de calor diminui. Destaca-se que o fluxo de calor máximo (linha vertical tracejada), coincide com o período de consumo mais intenso da alita, antecipado com a diminuição do diâmetro do FC. Segundo Berodier e Scrivener (2014), a aceleração pelo efeito filer nas reações de hidratação do clínquer, são explicadas pelo aumento do cisalhamento durante a mistura e, no caso do FC, no aumento da quantidade de núcleos de hidratação, devido a sua superfície favorável. Como a área específica do FC-8 é maior, a quantidade de superfícies para os produtos de hidratação reagirem aumenta, acelerando a reação. O fluxo de calor das pastas REF e A apresentam valores próximos. Isso é devido ao consumo próximo de alita, 25%.

Figura 49 – DRX *in situ* dos silicatos e fluxo de calor das pastas REF (a), A-8 (b), A-16 (c) e A-32 (d).

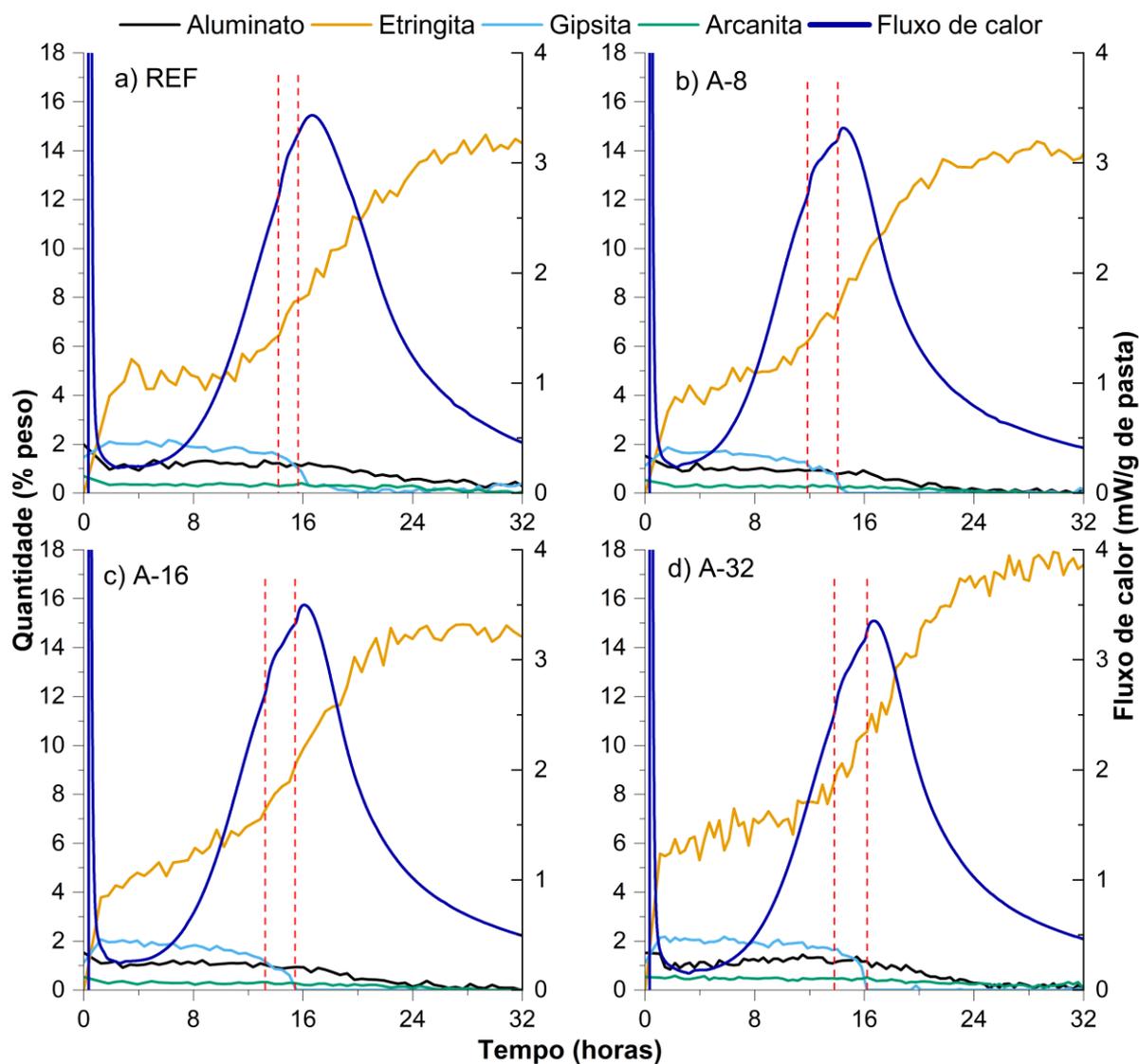


Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 50 expõe a evolução das fases aluminatos e o fluxo de calor. Na calorimetria isotérmica, a fase aluminato apresenta um aumento de reação pontual, normalmente após o pico principal da reação da alita. A gipsita é adicionada ao clínquer para que a reação do aluminato aconteça depois da reação da alita. Isso é necessário principalmente para que não ocorra a pega instantânea do cimento. Todavia, nas pastas estudadas, a reação do aluminato ocorreu antes do pico principal de fluxo de calor, indicando que o cimento utilizado era sub-sulfatado. A quantidade de aditivo superplastificante utilizada, não contribuiu para este efeito, pois, este cimento foi utilizado em uma pasta com  $a/c$  0,50 sem aditivos, e também apresentou a reação mais intensa dos aluminatos antes do pico de fluxo de calor (AZEVEDO *et al.*, 2021). O início

da reação do aluminato ocorre quando há a diluição da gipsita, liberando íons sulfato, que com o aluminato, formam etringita. Esta reação está demarcada entre as linhas tracejadas verticais vermelhas. É possível distinguir que, o momento de maior liberação de calor dos aluminatos, ocorre durante a diluição da gipsita e maior formação de etringita. O mesmo efeito ocorreu no trabalho de Jansen *et al.* (2011) em pastas cimentícias com relação a/c 0,50.

Figura 50 – DRX *in situ* dos aluminatos e fluxo de calor das pastas REF (a), A-8 (b), A-16 (c) e A-32 (d).



Fonte: Elaborada pelo autor.

O grau de hidratação do cimento pode ser calculado pela Equação 18 (HUANG *et al.*, 2017).

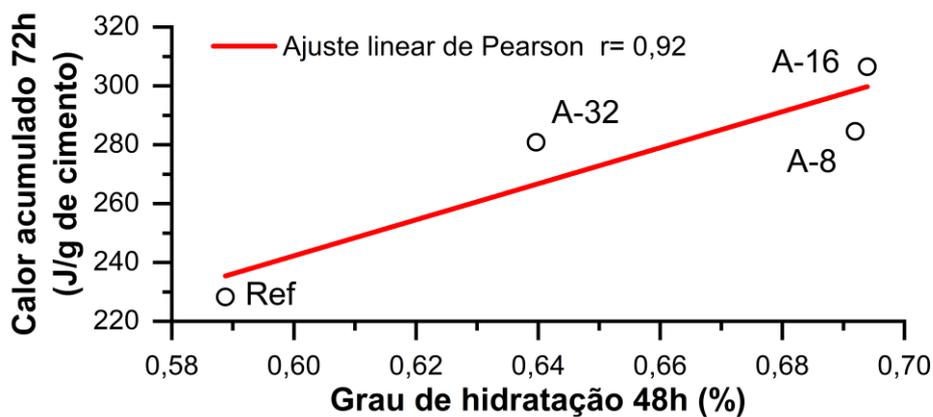
$$GH(t) = 1 - \frac{(C_3S + C_2S + C_3A + C_4AF)(t)}{(C_3S + C_2S + C_3A + C_4AF)(t = 0)} \quad \text{Equação 18}$$

Onde:

- $GH(t)$  – Grau de hidratação no tempo  $t$ ;
- $(C_3S + C_2S + C_3A + C_4AF)(t)$  – Quantidade de fases anidras do cimento no tempo  $t$ ;
- $(C_3S + C_2S + C_3A + C_4AF)(t = 0)$  – Quantidade de fases anidras do cimento antes do início da hidratação.

A Figura 51 apresenta os graus de hidratação do cimento após 48 horas e o calor acumulado após 72 horas. É possível verificar a correlação ( $r=0,92$ ) entre a quantidade de fases que reagiram do cimento e o calor de hidratação liberado. A pasta REF, apesar de ter maior quantidade de clínquer, obteve menor grau de hidratação e calor acumulado por grama de cimento. A substituição de 25% de cimento por FC aumentou o grau de hidratação do cimento e conseqüentemente, o calor acumulado por grama de cimento.

Figura 51 – Correlação do grau de hidratação do cimento aos 2 dias e calor liberado na hidratação do cimento das pastas REF (a), A-8 (b), A-16 (c) e A-32 (c).



Fonte: Elaborada pelo autor.

### 4.6.3 Conclusões parciais

Ao comparar os resultados do DRX *in situ* e da calorimetria, verificou-se que a diminuição do tamanho do FC, pelo efeito do aumento da nucleação, antecipou a reação da alita, diminuindo o período de indução. A diminuição do tamanho do FC também antecipou a dissolução da gipsita, acelerando a reação do aluminato.

### 4.7 ANÁLISE QUANTITATIVA DE FASES POR DRX

Foram realizadas análises complementares referentes aos resultados de DRX, estas estão apresentadas no APÊNDICE E – ANÁLISES COMPLEMENTARES DOS RESULTADOS DE DRX.

A massa total dos sólidos não permanece constante durante a hidratação do cimento. Com o passar do tempo, a água da mistura é quimicamente combinada aos produtos hidratação, preenchendo os poros iniciais. Os resultados com base nos sólidos totais, de pastas que tiveram sua hidratação parada, devem ser corrigidos conforme Equação 19 (WINNEFELD *et al.*, 2016).

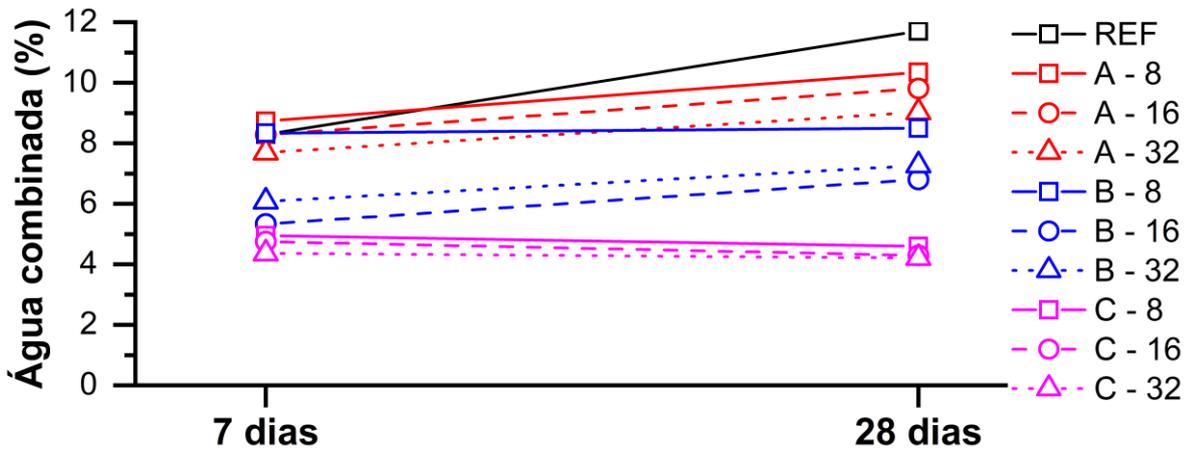
$$W_{\text{redimensionado}} = \frac{W_{\text{Rietveld}}}{(1 - BW) \times (1 + a/c)} \quad \text{Equação 19}$$

Onde:

- $W_{\text{redimensionado}}$  – Peso da fase redimensionada;
- $W_{\text{Rietveld}}$  – Peso calculado através de Rietveld;
- $BW$  – *Bound Water* (água quimicamente combinada).

A água quimicamente combinada é definida como a diferença entre a massa seca a 25 °C e 500 °C, divididos pela massa seca a 500 °C (SCHÖLER *et al.*, 2015). O ensaio de perda de massa com a temperatura, foi realizado em uma mufla aos 7 e 28 dias, em pastas com a hidratação parada por isopropanol. Verificou-se que há um aumento na água quimicamente combinada com o passar do tempo, para a maioria das pastas (Figura 52), isso era esperado pelo aumento da quantidade de produtos hidratados. Apenas as pastas C não apresentaram aumento da água quimicamente combinada, isso pode estar relacionado a menor quantidade de clínquer presente nessas pastas, onde a maior parte dos produtos de hidratação já foi formada aos 7 dias. Os valores encontrados aos 28 dias foram utilizados para as idades de 91 e 365 dias.

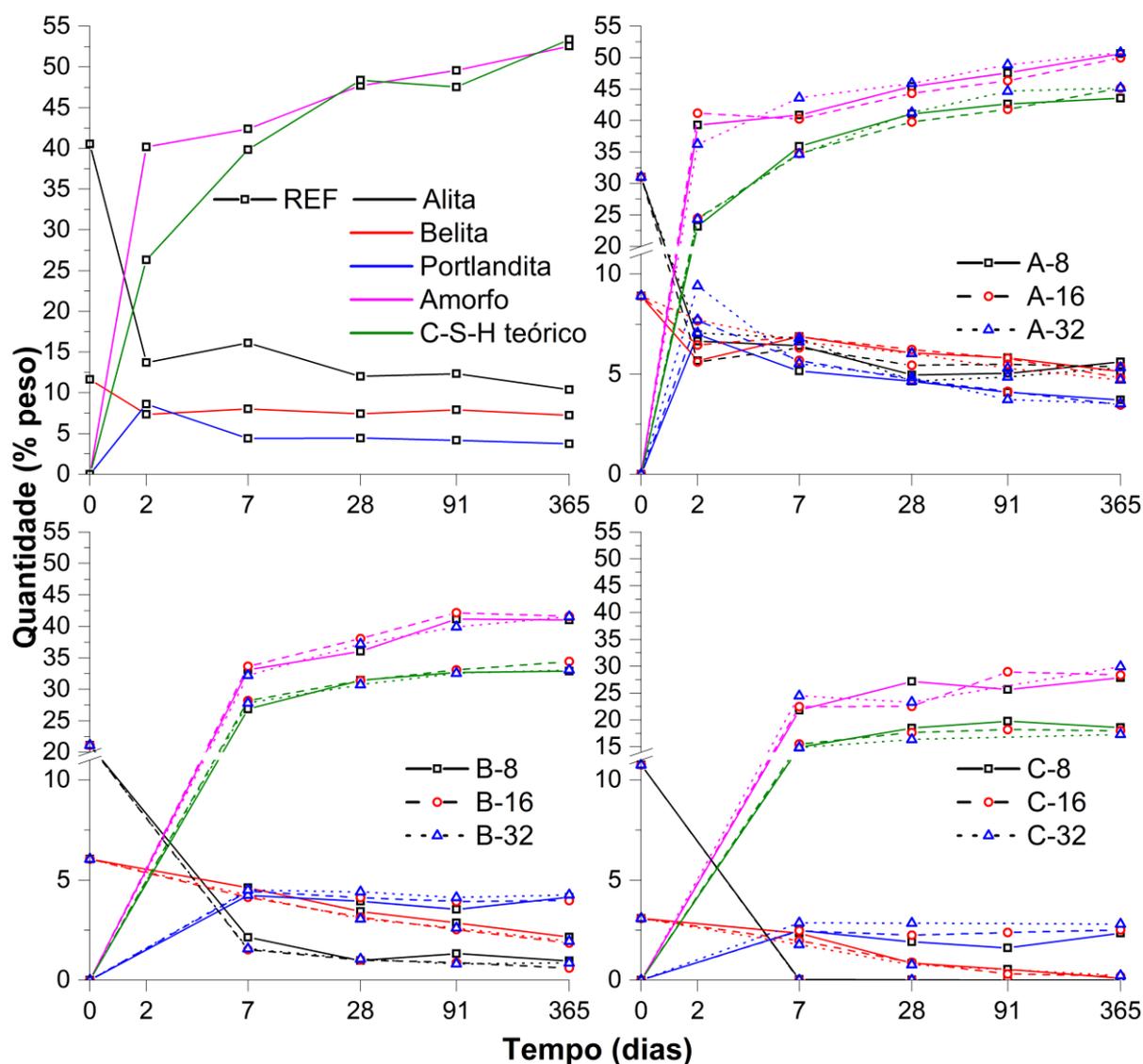
Figura 52 – Água quimicamente combinada aos 7 e 28 dias.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 53 mostra as quantidades relativas aos silicatos, portlandita e amorfo, até os 365 dias. As quantidades iniciais, no dia 0, referem-se aos materiais anidros da composição. As quantidades referentes ao segundo dia, das pastas REF e A, foram obtidas dos ensaios *in situ*. Percebe-se uma tendência parecida entre os produtos de hidratação das amostras, com as mesmas quantidades de FC. Indicando que, a hidratação do cimento até os 365 dias, foi pouco afetada pelos diferentes diâmetros de FC.

Figura 53 – Análise quantitativa dos silicatos, portlandita e amorfo nas idades de 2, 7, 28, 91 e 365 dias.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A quantidade de alita anidra na REF após 365 dias, é a maior (10,3%) que nas demais pastas, mostrando aumento na hidratação da alita nas pastas com FC. Isto está relacionado a maior disponibilidade de água para hidratar o cimento, nas pastas com FC. Para as pastas B e C, a alita foi praticamente consumida já nos primeiros 7 dias. A belita apresentou um consumo de 37 e 45% nas pastas REF e A, durante os primeiros 7 dias, depois ficou constante até os 365 dias. Já nas composições B e C apresentaram consumos da belita durante o período, consumindo 67% e 95% respectivamente aos 365 dias. A belita possivelmente hidratou mais nas pastas B e C, pela maior disponibilidade de água. Segundo Jensen *et al* (1999), a belita necessita de uma umidade relativa maior que 90% para reagir. A fase amorfa refere-se ao cálculo da diferença de

100%, com a soma de todas as fases conhecidas. O amorfo está relacionado principalmente com o C-S-H, e com a sílica ativa nas primeiras idades. A quantidade de amorfo também é influenciada por fases presentes nas amostras não utilizadas no refinamento. O C-S-H teórico foi calculado conforme as equações Equação 15 e Equação 16, referentes as reações da alita e belita respectivamente, e Equação 20, referente a reação pozolânica da SA (BENTZ *et al.*, 2000). As tendências de aumento do amorfo e do C-S-H teórico foram parecidas. Na pasta REF, o C-S-H teórico ficou bastante próximo da quantidade de amorfo. Já para as pastas com FC houve uma diferença entre elas, que ficou constante dos 7 aos 365 dias.



Onde:

- $CH$  –  $\text{Ca(OH)}_2$  – portlandita;
- $S$  –  $\text{SiO}_2$  – sílica ativa;
- $H$  –  $\text{H}_2\text{O}$  – água.

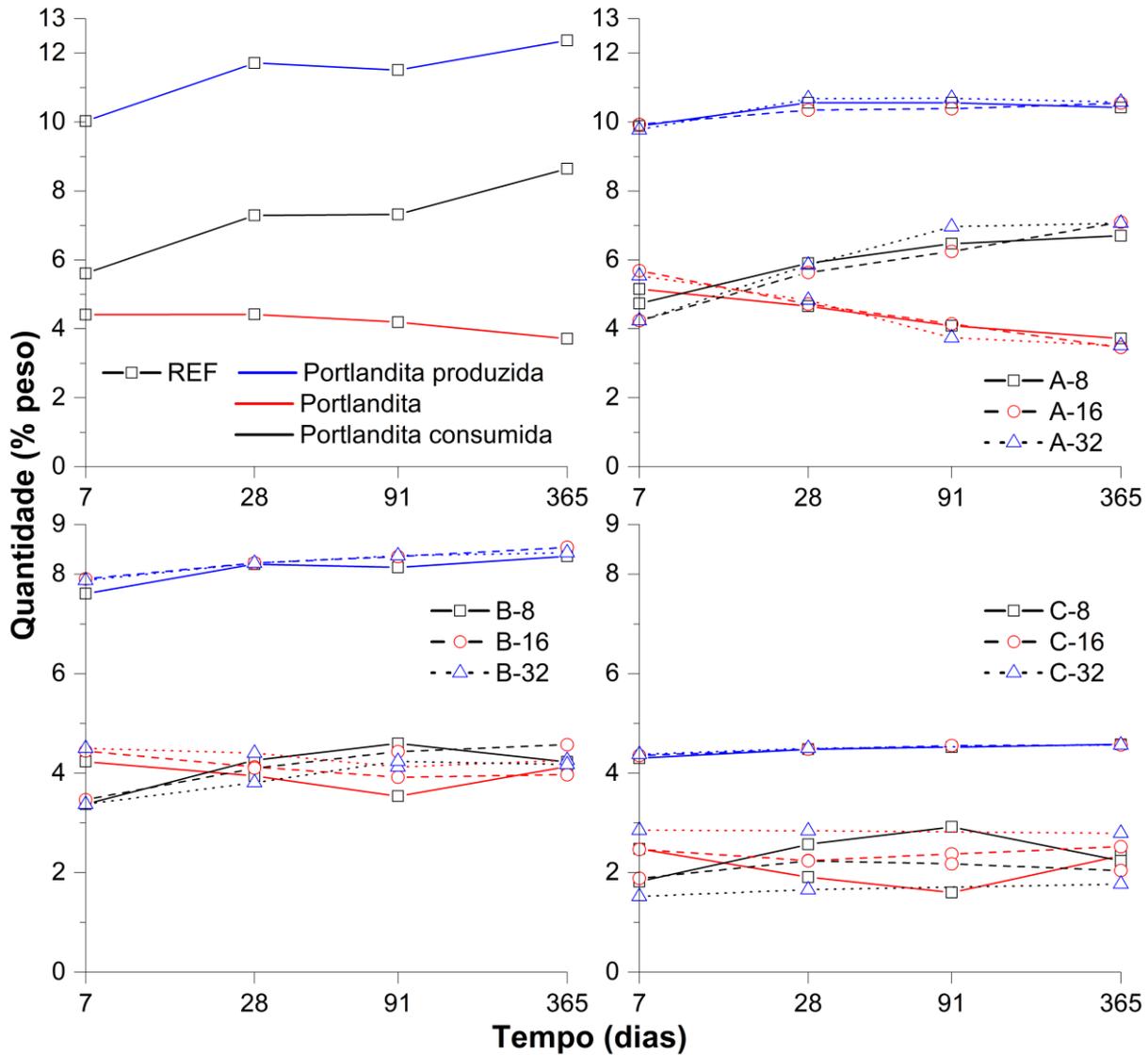
Analisando o C-S-H teórico, percebe-se que a pasta REF apresentou as maiores quantidades aos 365 dias (53%), seguida das pastas A (44%), B (33%) e C (18%). As pastas A, B e C possuem 25, 50 e 75% de FC respectivamente, em substituição ao cimento e sílica ativa, caso o cimento produzisse menos C-S-H linearmente com a quantidade de FC, as quantidades de C-S-H seriam 39%, 26% e 13% para as pastas A, B e C respectivamente. No entanto, com a diminuição da quantidade de cimento, houve o aumento do grau de hidratação do clínquer, gerando maiores quantidades de C-S-H. Naber *et al.* (2019) estudaram através de DRX a formação de C-S-H em pastas com relação a/c 0,56. Após 112 dias os consumos de alita (41%) e belita (13,5%) haviam sido quase completos, restando apenas 3% de belita. Com estes consumos foi reportado a formação de 40,1% de C-S-H e 15,6% de Portlandita. Quando 25% de SA foi utilizado em uma pasta de relação a/c 0,65, aos 112 dias 54,5% de C-S-H foi gerado a partir de 29,1% de alita e 7,5% de belita, sendo a portlandita totalmente consumida aos 28 dias. Através destes resultados, é possível verificar a ação pozolânica da SA no consumo da portlandita. Na pasta REF aos 91 dias 28,2% de alita, 3,7% de belita e 7% (dos 11%) de portlandita foram consumidas, gerando 47,5% de C-S-H. Estes valores ficaram próximos dos encontrados por Naber *et al.* (2019), quando utilizaram 25% de SA. Huang *et al.* (2017) encontraram 45% de amorfo após o consumo de 26% de alita, aos 30 dias, em pastas com

relação a/c de 0,20 e 23% de SA. Valores comparáveis aos encontrados aqui, onde foram consumidas 28,2% de alita e o amorfo ficou em 47,7%.

Apesar de a pasta REF ter formado mais C-S-H até os 91 dias (47%) do que a pasta A-8 (42%) (como exemplo das pastas A), as resistências à compressão aos 91 dias foram as mesmas. Isso pode estar relacionado ao espaço ocupado por este C-S-H. Aos 91 dias a pasta REF possuía 12,3%, 7,9%, 4,3% e 1,4% de alita, belita, calcita e dolomita respectivamente, enquanto a pasta A possuía 5,0%, 5,8%, 16,5% e 1,6% para estas respectivas fases. A soma destas fases ficou em 26% para a pasta REF e 29% para a pasta A. Estas fases são anidras, o entorno delas, quando preenchidos com a fase resistente C-S-H, promovem a resistência mecânica. Portanto, a soma das fases anidras destacadas e o C-S-H para a pasta REF ficou em 73,5%, e em 71,7% para a pasta A-8. O que pode explicar a proximidade das resistências encontradas entre a pasta REF e as pastas A, portanto, aos 365 dias, a pasta REF deve possuir mais resistência que as pastas A, visto que a soma destas fases aos 365 dias para a REF é de 77,1%, e 71,7% para a pasta A-8.

A Figura 54 evidencia as quantidades de portlandita produzidas, conforme consumo da alita e belita, e as quantidades de portlandita quantificadas pelo DRX. A diferença entre estas duas quantidades é a portlandita consumida. A quantidade de portlandita produzida, foi calculada considerando que o consumo dos primeiros 7% da alita não geram portlandita precipitada (MOUNANGA *et al.*, 2004). Na pasta REF, verificou-se que as leituras de portlandita no DRX entre os 7 e 365 dias foram constantes, todavia, o consumo aumenta com o tempo, visto que houve a produção de portlandita pelas reações da alita e belita. Já para as pastas A, a produção de portlandita é mais estável, e as leituras diminuem com o passar do tempo, demonstrando também o consumo da portlandita. Nas pastas B e C, que possuem menos sílica ativa, não há uma tendência clara, possivelmente quase toda SA já reagiu até os 28 dias. Destaca-se que, mesmo após 365 dias, havia portlandita presente nas amostras, indicando que, caso tivesse sido utilizado mais SA, a quantidade de C-S-H produzida teria sido maior, possibilitando aumentar a resistência mecânica e diminuir a porosidade.

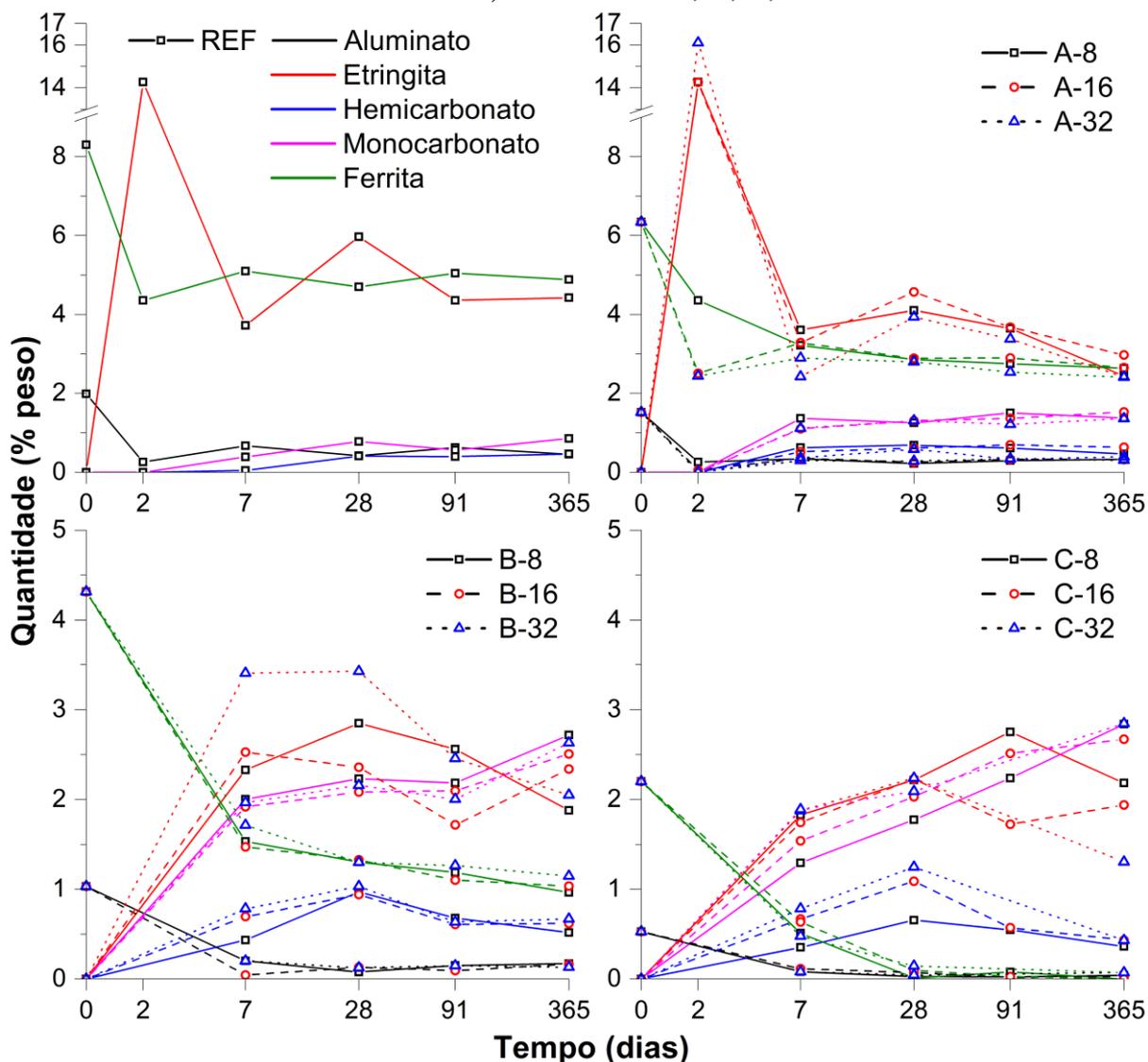
Figura 54 – Análise quantitativa da portlandita nas idades de 2, 7, 28, 91 e 365 dias.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 55 expõem os dados relacionados aos aluminatos. O aluminato ( $C_3A$ ), como observado nos DRX *in situ*, é quase totalmente consumido nos dois primeiros dias. Devido a maior quantidade de clínquer não hidratados das pastas REF e A, uma quantidade de aluminato ainda aparece em idades mais avançadas.

Figura 55 – Análise quantitativa dos aluminatos (aluminato, etringita, hemicarbonato, monocarbonato e ferrita) nas idades de 2, 7, 28, 91 e 365 dias.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A etringita aos dois dias, considerando a reação dos sulfatos, deveria ser 15,8%, 12,1%, 8,2% e 4,2% nas pastas REF, A, B e C respectivamente. Os valores apresentados após os 7 dias ficaram abaixo dos esperados. Na maioria dos trabalhos pesquisados, a etringita aumenta dos 7 para os 28 dias. Huang *et al.* (2017) estudaram pastas de cimento com relação a/ag 0,16 e não encontraram diminuição da etringita até os 56 dias. A diminuição da etringita encontrada nesta pesquisa deve estar relacionada ao preparo das amostras. Snellings (2016) apresentou uma diminuição de 18% para 9% de etringita, comparando a preparação da amostra fresca (sem parar a hidratação) cortada e polida, e a amostra em pó, com parada de hidratação por troca de solvente (isopropanol). Este efeito fica claro quando se compara as amostras frescas a dois dias, retiradas das medidas *in situ*, e a queda aos 7 dias das amostras em pó, com parada de hidratação

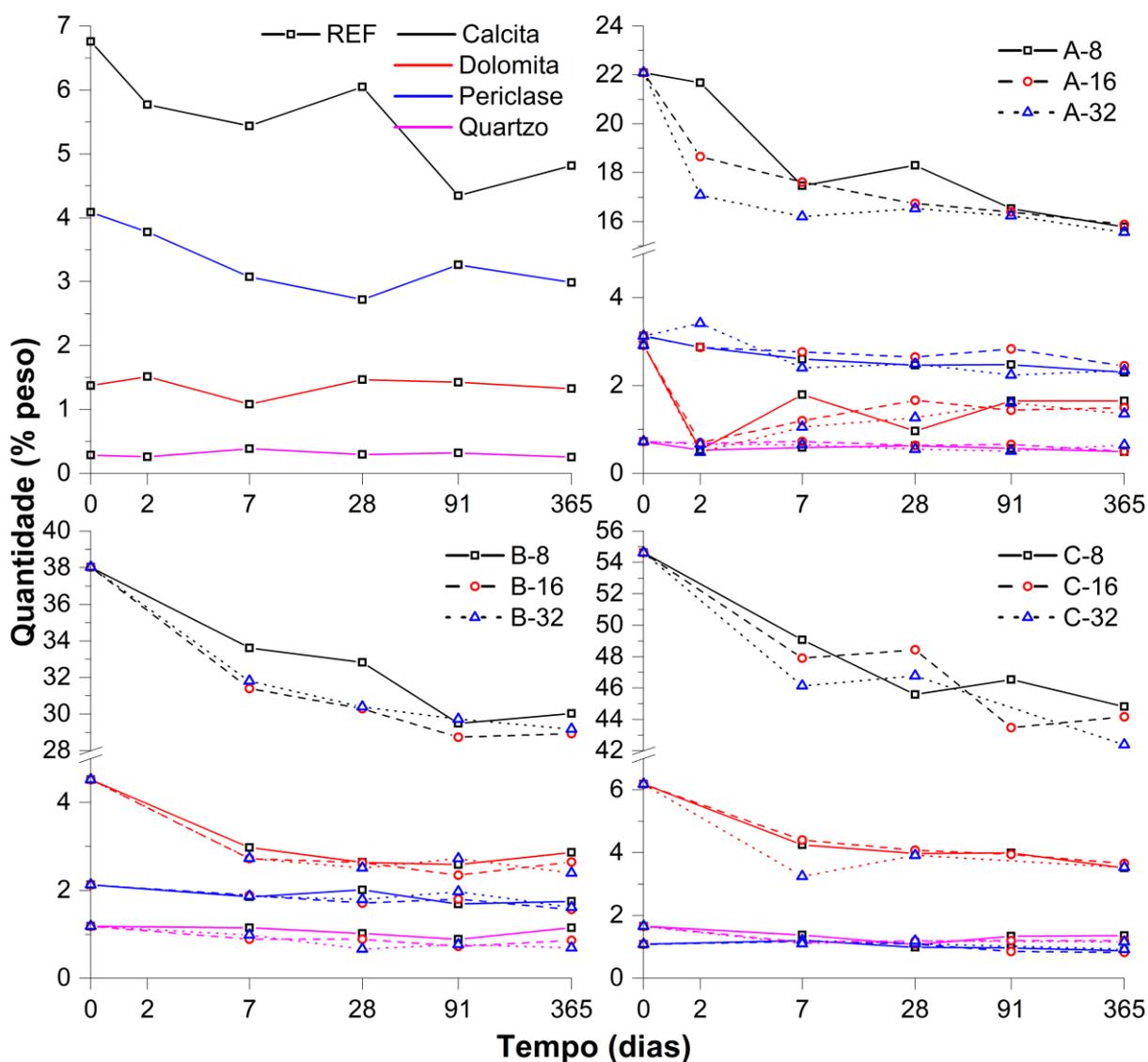
com isopropanol. Portanto, os valores encontrados dos 7 aos 365 dias de etringita são menores que os reais. A pasta REF possuía 2% de aluminato, 1,5% de gipsita e 0,7% de arcanita, que produziram 14,3% de etringita no segundo dia, aos 91 foram quantificados 0,4% de hemicarbonato e 0,6% de monocarbonato. Naber *et al.* (2019) utilizaram cimento com 4,5% de aluminato e 2,8% de anidrita ( $\text{CaSO}_4$ ), em pastas com relação a/c 0,56, que produziu 10,5% de etringita e 2,1% de monossulfato no segundo dia, aos 84 dias as quantidades foram de 9,3% de etringita e 1,7% de monossulfato.

A etringita pode reagir, formando hemicarbonato e monocarbonato. Ressalta-se aqui que foi testada a fase monossulfato em todas as análises, com resultados muito baixos ou nulos. Lothenback *et al.* (2008) verificaram que na presença de 4% de FC, monocarbonato foi formado no lugar de monossulfato. A quantidade de hemicarbonato e monocarbonato, aumentam com o aumento da quantidade de FC. Isso era esperado visto a maior quantidade de íon carbonato disponível para reagir. Contudo, segundo Briki *et al.* (2021) a quantificação através de DRX das fases hemicarbonato e monocarbonato podem não ser precisas, visto que estas podem perder cristalinidade durante a preparação e medição das amostras, também pelo conhecimento limitado de estruturas cristalinas destas fases. Snellings (2016) demonstrou que o monocarbonato não é muito afetado pela preparação (disco fresco/pó isopropanol). Já o hemicarbonato apresentou diminuição de 50% quando a parada de hidratação foi realizada com isopropanol. Portanto, os valores de hemicarbonato encontrados neste trabalho podem estar menores que os reais. As pastas B e C apresentam aos 365 dias, cerca de 0,5% de hemicarbonato e 3% de monocarbonato.

Os consumos relativos de ferrita aos 365 dias ficaram em 41%, 59%, 75% e 99% para as pastas REF, A, B e C respectivamente. Os maiores consumos de ferrita nas pastas B e C, provavelmente ocorreram devidos ao efeito de diluição, provocado pelo FC.

A Figura 56 ilustra as fases inertes ou pouco reativas. A calcita diminuiu consideravelmente após 365 dias. Em termos absolutos, houve consumos de 1,9%, 6,3%, 8,6% e 10,8% de calcita para as pastas REF, A, B e C respectivamente. Huang *et al.* (2017) encontraram diminuições de calcita em suas pastas de relação a/ag 0,16, e teores de FC de 34%, 54% e 74%. Contudo, encontrou consumos menores, a pasta com 74% de FC consumiu 4% de calcita. Comparando os resultados, podem ter ocorrido diferenças nos refinamentos por Rietveld, ou a menor quantidade de água utilizada por Huang *et al.* (2017), diminuiu a dissolução da calcita. Nas pastas com FC, houve consumo da dolomita, em menores quantidades. A periclase e o quartzo apresentaram valores iguais aos iniciais.

Figura 56 – Análise quantitativa dos inertes (calcita, dolomita, periclase e quartzo) nas idades de 2, 7, 28, 91 e 365 dias.

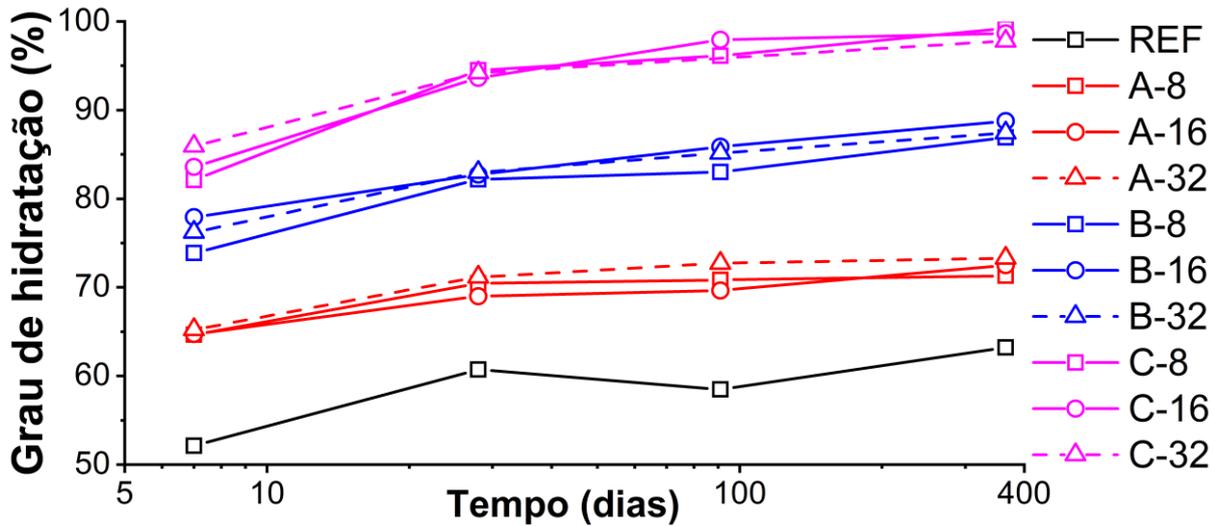


Fonte: Elaborada pelo autor.

Fica claro que o grau de hidratação do cimento aumentou, com o aumento de FC nas composições (Figura 57). O aluminato foi consumido em todas as pastas já nos primeiros dias. Boa parte dos anidros das pastas REF e A foram formados por alita, belita e ferrita. Já as pastas B consumiram quase toda alita, boa parte da belita e ferrita. As pastas C, consumiram quase toda alita, belita e ferrita. O grau de hidratação das pastas A, aos 28 dias, ficou em média 70%, valor menor que o encontrado por Snellings *et al.* (2014) de 85%. No trabalho destes autores a relação a/ag utilizada foi de 0,40 (mais água) e houve uma substituição de 30% do cimento por metacaulim, gerando uma maior hidratação do cimento. Os graus de hidratação encontrados por Huang *et al.* (2017) foram de 39%, 53%, 65% e 80% em pastas com 0, 34%, 54%, 74% de

FC, aos 60 dias, valores menores que os encontrados aqui, provavelmente pela menor relação a/ag 0,16 (menos água) em suas pastas.

Figura 57 – Grau de hidratação do cimento.



Fonte: Elaborada pelo autor.

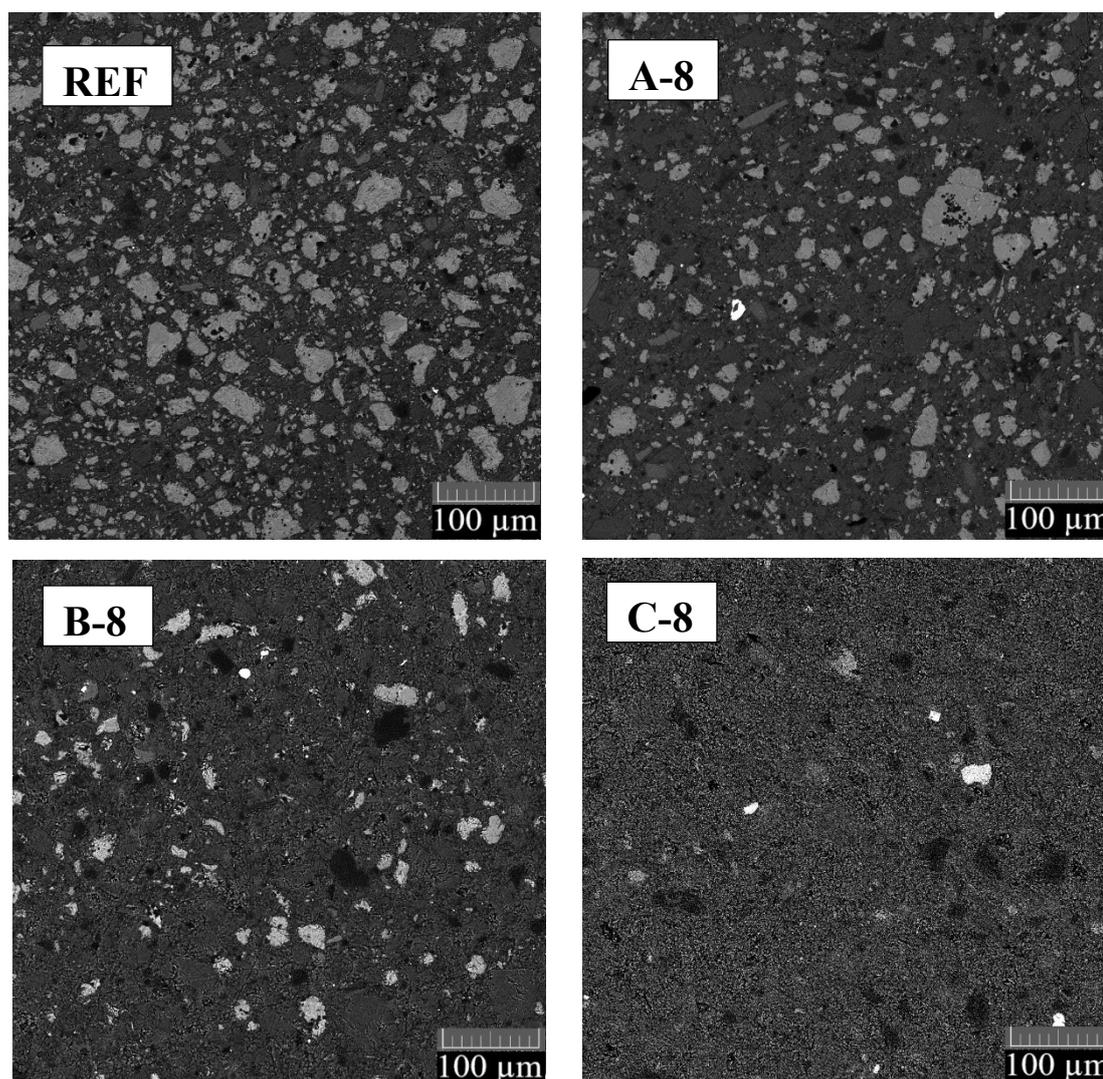
#### 4.7.1 Conclusões parciais

Os resultados de DRX até os 365 dias, indicaram que a reação de hidratação do clínquer foi mais intensa até os 28 dias, porém, continuando com menos intensidade até os 365 dias. Com o aumento da quantidade de FC, houve a diminuição da quantidade de fases do clínquer. Com 50% de FC praticamente toda alita foi consumida, com 75% de FC toda alita, belita e ferrita foram consumidas. As pastas REF e A, apresentaram consumos de portlandita até os 365 dias, indicando reação pozolânica da SA. A preparação das amostras, com parada de hidratação com isopropanol, destruiu parte da etringita, dificultando sua análise. No entanto, notou-se um aumento de hemicarbonato e monocarbonato até 365 dias. A calcita diminuiu com o tempo, indicando dissolução. O íon carbonato pode ter sido alocados na etringita, ou utilizado na formação de hemicarbonato e monocarbonato. O grau de hidratação do clínquer aumentou continuamente com o aumento da quantidade de FC. Não foram identificadas alterações nas reações de hidratação do clínquer, com a alteração do tamanho do FC. Constatando que o tamanho do FC e o empacotamento das pastas, não alteraram as reações de hidratação do cimento.

#### 4.8 MEV-EDS

A Figura 58 apresenta imagens de MEV com elétrons retroespehados (BSE), das pastas REF, A-8, B-8 e C-8. Nota-se, pelas fases mais claras, maior quantidade de clínquer anidro na pasta referência. Com o aumento da quantidade de FC, a quantidade de clínquer anidro nas pastas diminuiu. Com o uso de 75% de FC, pouco clínquer continuou anidro.

Figura 58 – Imagens BSE (500x) das pastas REF, A-8, B-8 e C-8 aos 28 dias.

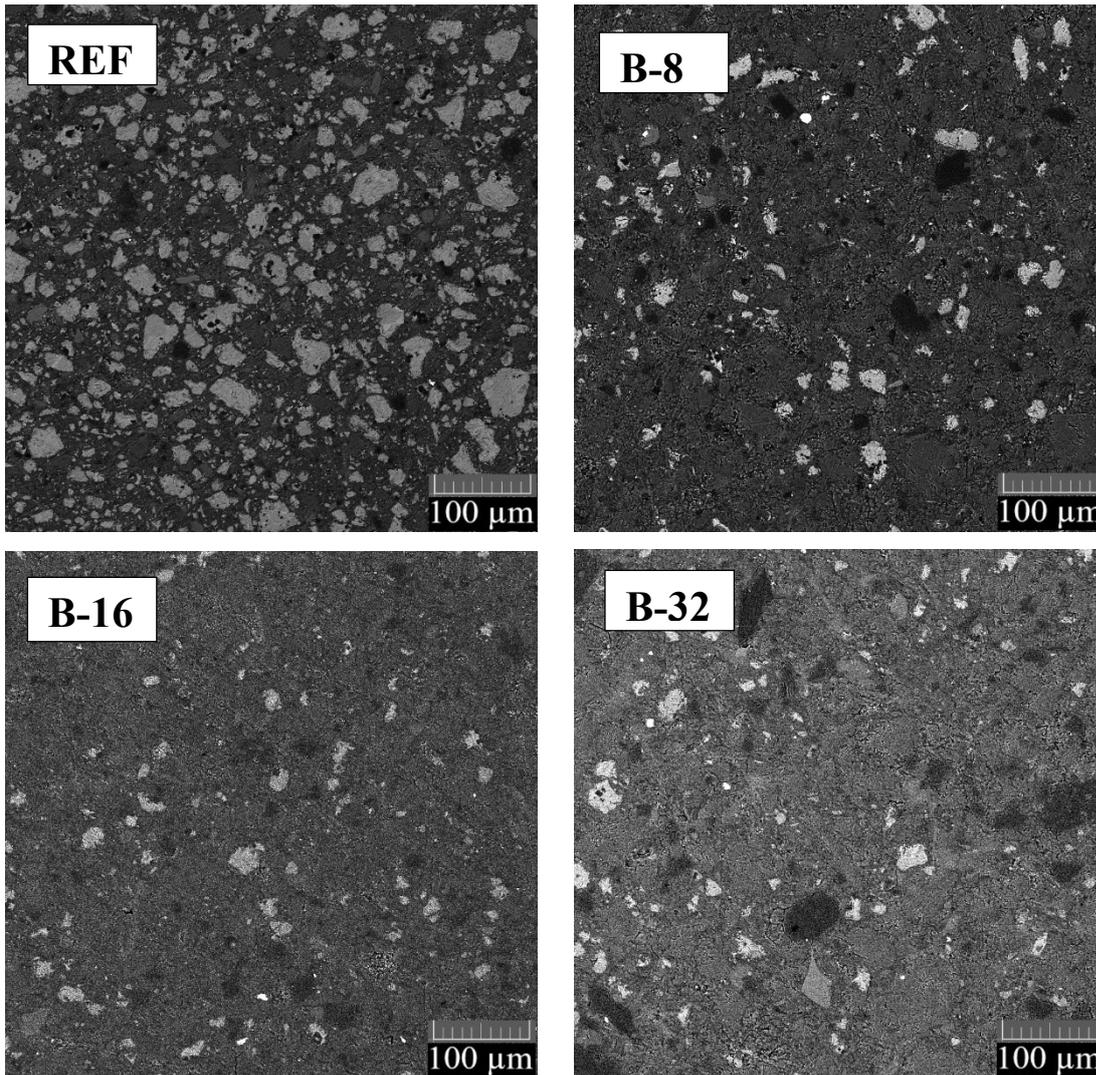


Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 59 mostra as pastas REF, B-8, B-16 e B-32. Visualmente, percebe-se que a distribuição e quantidade de clínquer anidro, foi semelhante entre as pastas com 50% de FC. Demonstrando que a microestrutura no estado endurecido, foi pouco afetada pelo tamanho do FC. Briki *et al.* (2021) ao estudar a substituição de 20% de cimento por FC, com diâmetros

médios de 2  $\mu\text{m}$  e 130  $\mu\text{m}$ , encontraram uma melhor dispersão do FC mais fino, enquanto o uso do FC mais grosso apresentou poros maiores. No entanto, a diferença era de 128  $\mu\text{m}$  entre os tamanhos de FC, maior que os utilizados nesta tese, diferença máxima de 24  $\mu\text{m}$ , portanto, o efeito na porosidade não foi expressivo, como pode ser verificado na seção 4.4.3-BJH.

Figura 59 – Imagens BSE das pastas REF, B-8, B-16 e B-32 aos 28 dias.

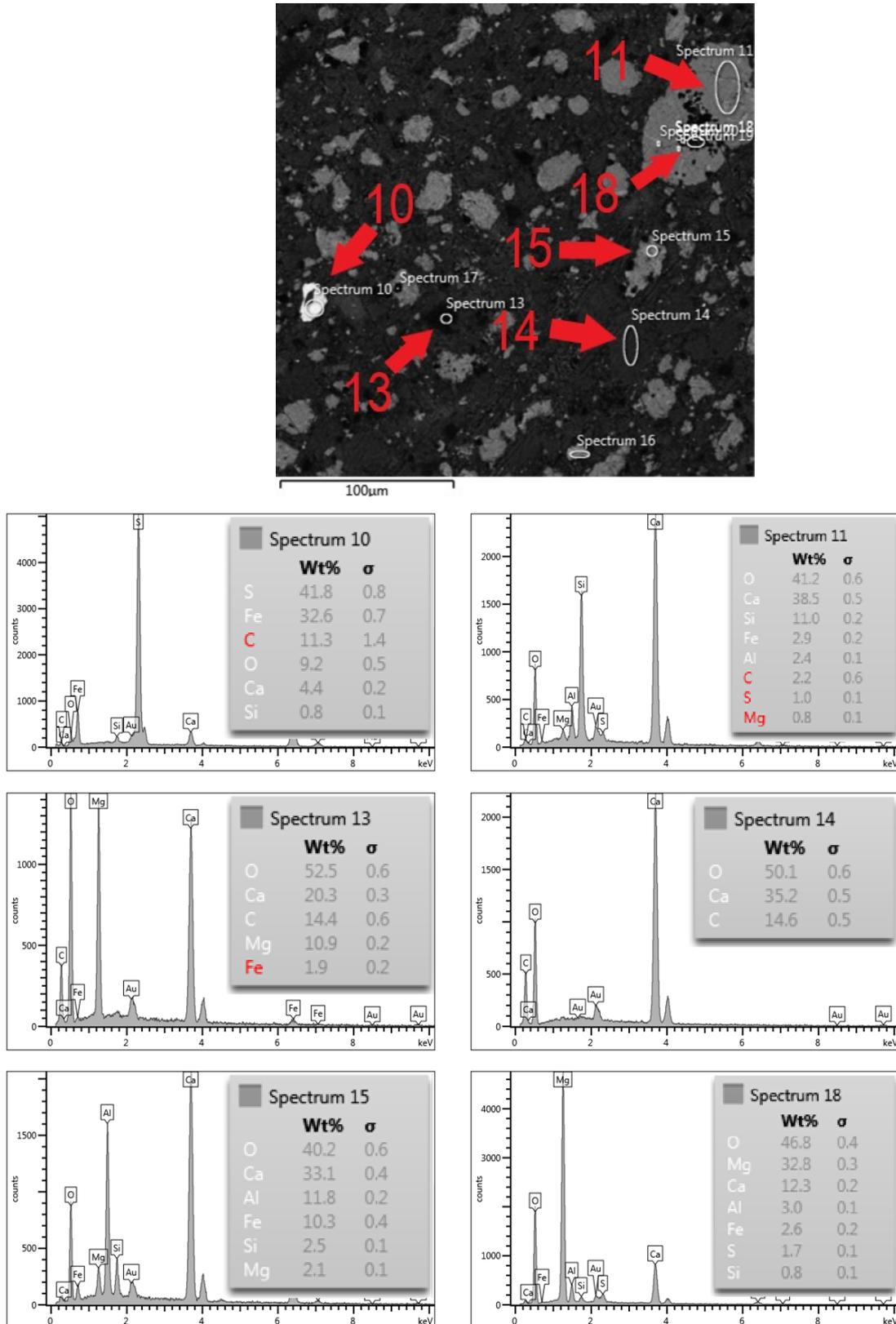


Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 60 apresenta as localizações e análises de EDS. O espectro 10, na cor branca, é provavelmente, uma partícula de sulfato ferroso ( $\text{FeSO}_4$ ). Esta fase pode estar relacionada a diminuição do cromo VI, em cromo III, utilizada como agente redutor durante a moagem do clínquer. O cromo se faz presente no cimento através de sua matéria-prima. Segundo Erdem *et al.* (2011) e Matos e Nóbrega (2009) o cromo VI é tóxico e o III não. Segundo os autores, em locais próximos à indústria de cimento, este elemento pode se acumular no solo, em plantas e

provocar dermatites e câncer em pessoas. A União Européia exige, desde 2003, que hajam menos de 2 partes por milhão de cromo VI no cimento (EUROPEAN UNION, 2003).

Figura 60 – Localização e análises de EDS e respectivos EDS da pasta A-8 aos 28 dias.

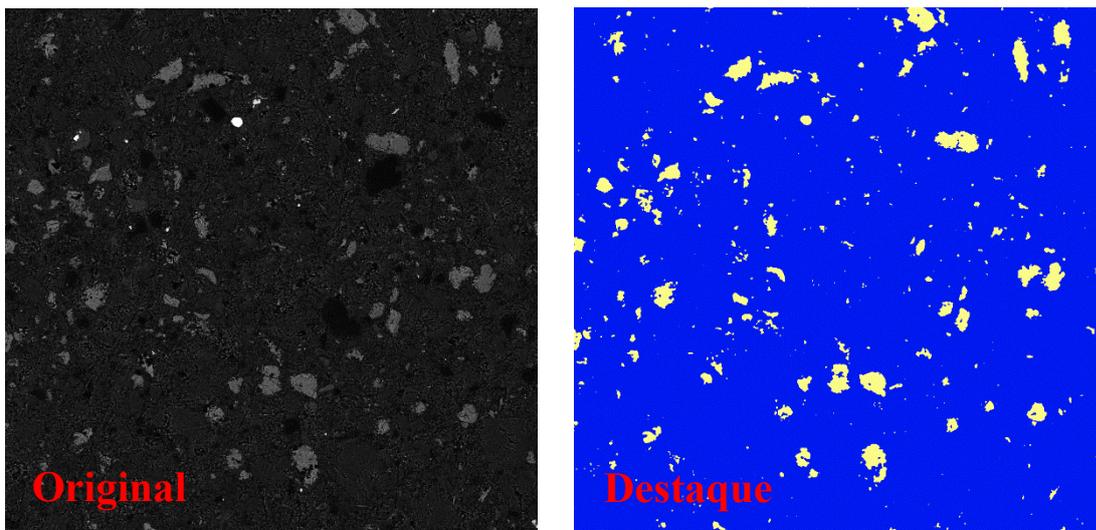


Fonte: Elaborada pelo autor.

O espectro 11, em cinza claro, apresenta a alita ( $C_3S$ ) do clínquer inerte, com as fases intersticiais formadas por ferrita ( $C_4AF$ ) e aluminato ( $C_3A$ ). O espectro 13, em cinza escuro, apresenta a dolomita ( $CaMg(CO_3)_2$ ). Em cinza uniforme e liso, o espectro 14 apresenta a calcita ( $CaCO_3$ ). O espectro 15, em um tom cinza mais claro que a alita, apresenta o aluminato e a ferrita, envoltos de alita. Pontos pretos dentro do clínquer, apresenta a periclase ( $MgO$ ) no espectro 18. Entre as fases identificadas no BSE, a única não quantificada por DRX foi o sulfato ferroso, que apareceu em poucas imagens.

Foram realizadas imagens de elétrons retro-espelhados das pastas REF, A-8, B-8, B-16, B-32 e C-8 aos 28 dias. Utilizando os softwares ImageJ (SCHNEIDER *et al.*, 2012) e Multispec (BIEHL; LANDGREBE, 2002), foi possível quantificar o clínquer anidro (Figura 61).

Figura 61 – Destaque da alita, belita e ferrita por intensidade de cor. BSE da pasta B-8 com magnificação de 500x.



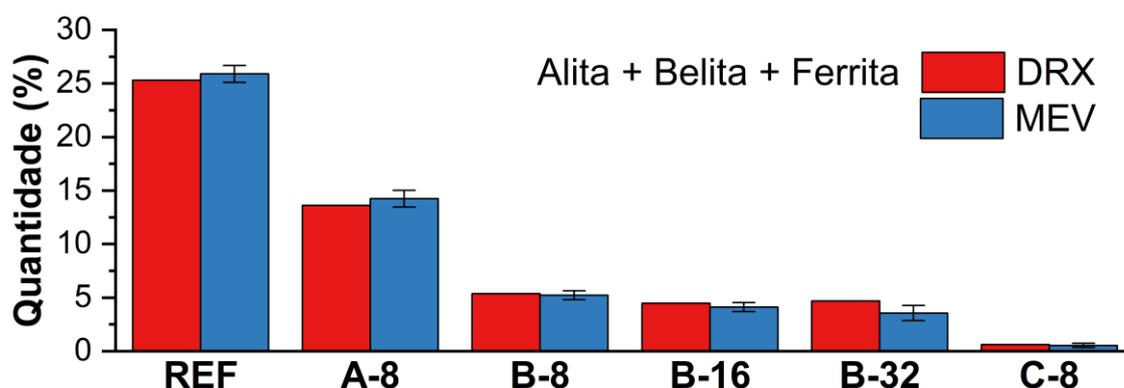
Fonte: Elaborada pelo autor.

Foram analisadas 5 imagens de cada pasta, com magnificações de 500x, 800x e 1000x (3x). A classificação das imagens foi realizada através da diferenciação entre as partes mais claras (alita, belita e ferrita), e outras (fases hidratadas, fíler calcário, periclase e outras). As classificações foram efetuadas por máxima verossimilhança gaussiana, e pela máquina de vetor de suporte. Pela baixa quantidade de imagens, foram utilizados os quantitativos resultantes das 3 imagens, que mais se aproximaram das quantidades quantificadas por DRX.

A Figura 62 mostra os resultados das quantificações por análise de imagem, em comparação aos quantitativos apresentados por DRX. Evidencia-se a semelhança encontrada

entre as técnicas. O comparativo entre técnicas é importante para validar os resultados. Percebe-se, também nas análises de imagem, o aumento na hidratação do clínquer. Caso 25% do clínquer da pasta REF fosse retirado, a alita iria de 26,5% para 19,8%, sem aumento da hidratação. No entanto, na pasta com 25% de FC encontraram-se 14,2% de alita, demonstrando um aumento no grau de hidratação do clínquer. Scrivener *et al.* (2004) compararam a quantificação do cimento anidro em pastas de cimento, através do método de Rietveld e imagens de BSE. Os autores encontraram resultados próximos utilizando 50 imagens, com magnificação de 800x.

Figura 62 – Comparativo de alita, belita e ferrita quantificados por DRX e por imagens aos 28 dias.



Fonte: Elaborada pelo autor.

#### 4.8.1 Conclusões parciais

As fases quantificadas por DRX foram encontradas nas análises de EDS, em imagens BSE. A fase sulfato ferroso, que não foi quantificada por DRX, foi identificada nas imagens, em pouca quantidade. Com o aumento da quantidade de FC, a quantidade de clínquer anidro diminuiu. O tamanho do FC não alterou a quantidade de clínquer anidro. A quantificação das fases anidras do clínquer, foram comparáveis às quantificações por DRX. Foram identificados aumentos no grau de hidratação do clínquer com o aumento da quantidade de FC.

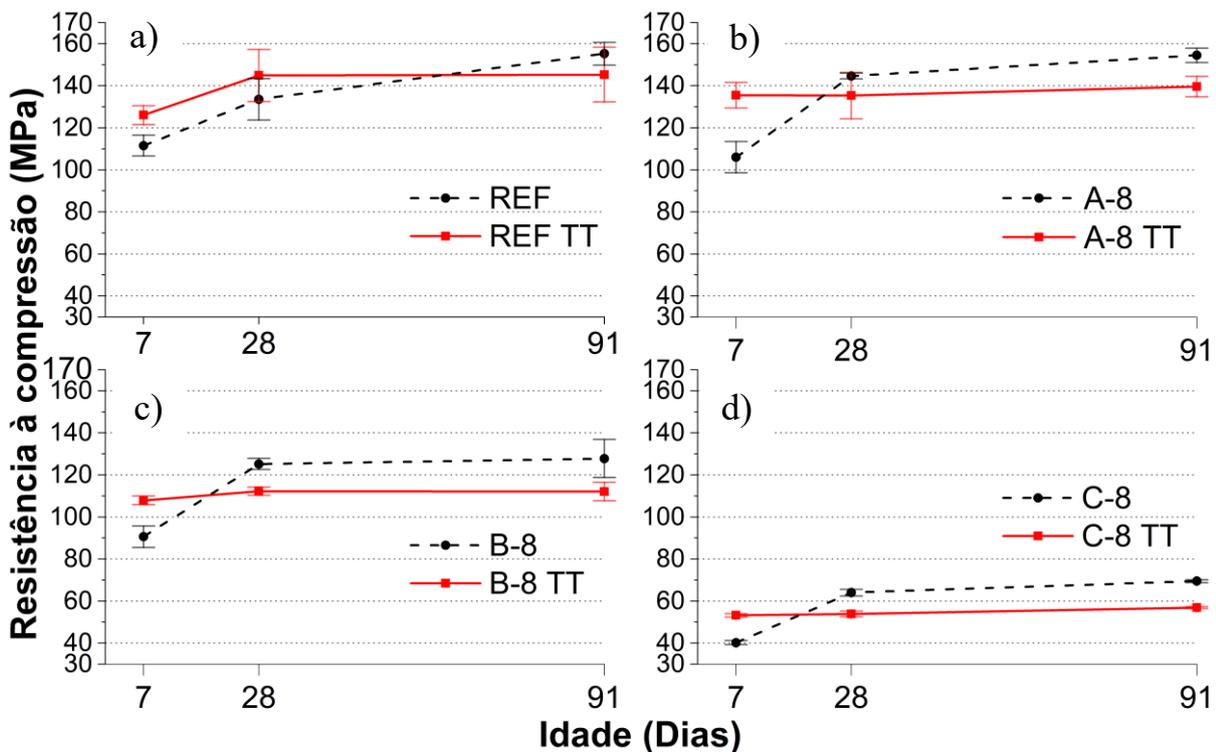
### 4.9 TRATAMENTO TÉRMICO

#### 4.9.1 Resistência à compressão

A Figura 63 compara as resistências à compressão aos 7, 28 e 91 dias, das pastas REF, A-8, B-8 e C-8, com tratamento térmico (TT) e sem. A pasta REF TT apresentou aumento de resistência entre os 7 e 28 dias, já dos 28 aos 91 dias não houve aumento em resistência. As

pastas com FC com TT, apresentaram pequeno, ou nenhum, aumento de resistência entre os 7 e 91 dias. Comparando as pastas com TT e as pastas sem tratamento, a pasta REF TT obteve maiores resistências aos 7 e 28 dias, porém, aos 91 dias a pasta sem tratamento apresentou maior resistência. Nas pastas com FC com TT, apresentaram maiores resistências somente aos 7 dias, nas idades mais avançadas, as pastas sem tratamento apresentaram resistências maiores. A pasta B-8 com TT teve uma redução de 11% de resistência, quando comparada com a pasta sem tratamento, aos 28 e 91 dias.

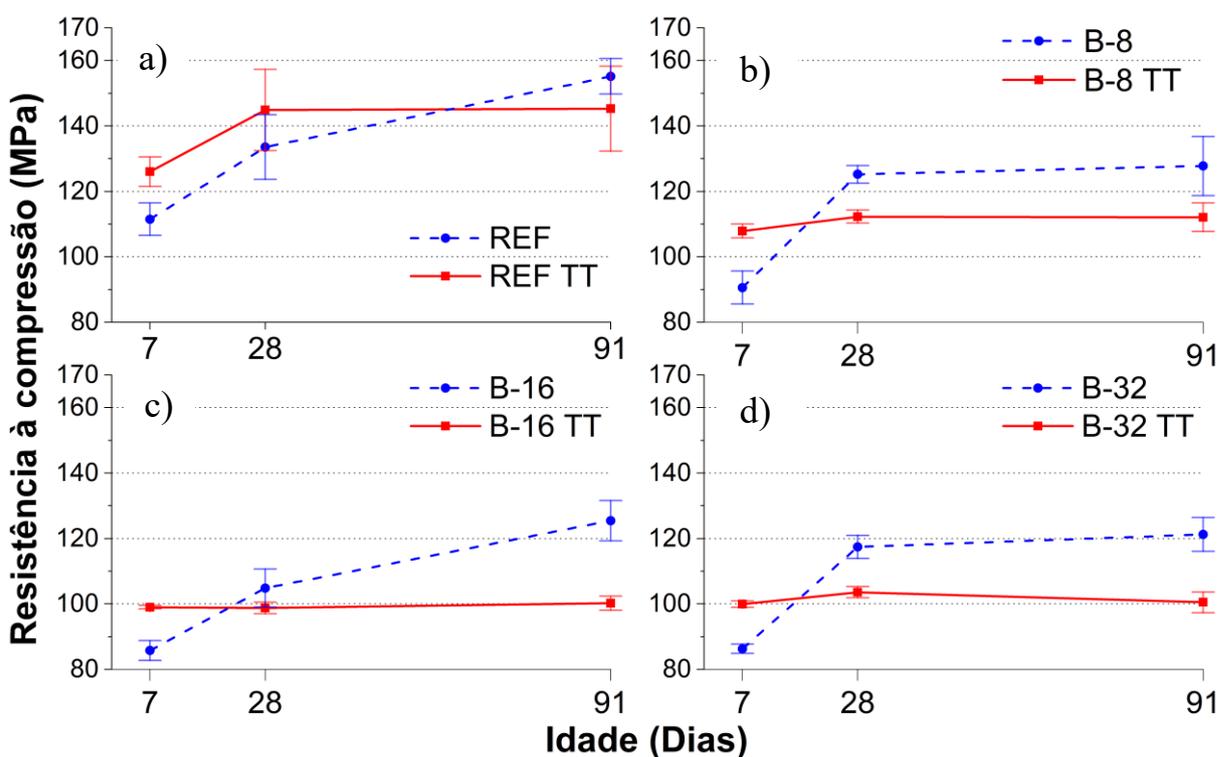
Figura 63 – Resistência à compressão das pastas aos 7, 28 e 91 dias com tratamento térmico (TT) e sem: a) REF, b) A-8, c) B-8 e d) C-8.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 64 compara as resistências à compressão das pastas com TT e sem tratamento, das pastas REF e B. Nota-se que todas as pastas B com TT, não houve aumento de resistência após os 7 dias. Indicando que, quando realizado TT, a máxima resistência já é alcançada aos 7 dias. Ocorreu diminuição das resistências aos 91 dias com o TT, quando comparadas com as pastas sem TT, a resistência à compressão diminuiu em 20% na pasta B-16, quando realizado o TT. Destaca-se que, a pasta B-8 apresentou as maiores resistências com TT e sem tratamento, entre as pastas B.

Figura 64 – Resistência à compressão das pastas aos 7, 28 e 91 dias com tratamento térmico (TT) e sem: a) REF, b) B-8, c) B-16 e d) B-32.



Fonte: Elaborada pelo autor.

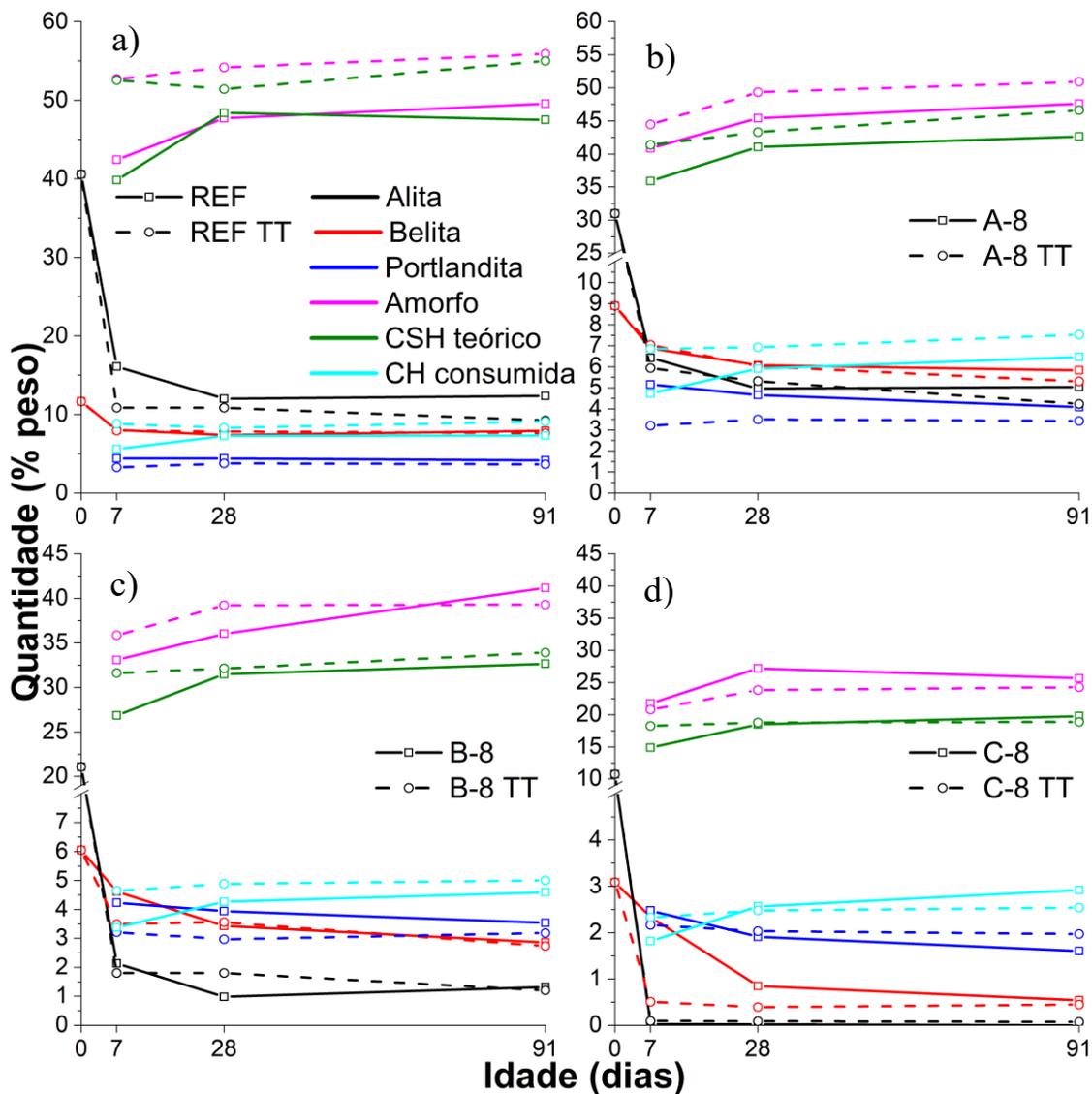
Li *et al.* (2016) encontraram aumento 60 MPa para 125 MPa na resistência à compressão, aos 4 dias, com o uso de 2 dias a 90 °C de TT, em CUAD com relação a/ag 0,18. Zhu *et al.* (2020) observaram aumento de 130 MPa para 140 MPa (8% de aumento) na resistência à compressão aos 28 dias, de CUAD com relação a/ag 0,18 respectivamente, aos 28 dias, utilizando 2 dias de tratamento térmico a 90 °C. Este resultado ficou próximo ao aumento de 8% na resistência à compressão da pasta REF, aos 28 dias, que passou de 133 MPa para 145 MPa. Mo *et al.* (2021) estudaram CUAD com relações a/ag 0,20, com tratamento térmico de 90 °C durante dois dias. Os autores verificaram que a resistência máxima já era praticamente alcançada aos 3 dias, de 83 MPa quando realizado TT, no entanto, a resistências aos 90 dias do CUAD sem TT foi maior, 86 MPa. Kang *et al.* (2017) estudaram TT de 60 e 90 °C por 2 dias, em CUAD. Segundo os autores quando 60 °C foi utilizado no TT as resistências entre 7 e 91 dias aumentaram (de 179 MPa para 191 MPa), enquanto quando utilizado 90 °C, as resistências entre 7 e 91 dias diminuiram (de 209 MPa para 204 MPa). As menores resistências à compressão nas pastas com TT, podem estar relacionadas a formação de C-S-H menos denso (externo) com o TT, visto que o C-S-H mais denso (interno) precisa de mais tempo para ser formado (SCRIVENER *et al.*, 2015). Outra hipótese é a formação de etringita tardia, que se

decompõem em temperaturas acima de 70 °C durante o TT (TAYLOR *et al.*, 2001). Todavia, seriam necessárias mais evidências para verificar a formação de etringita tardia, como medidas de expansão e imagens da microestrutura.

#### 4.9.2 Análise quantitativa de fases por DRX

A água quimicamente combinada utilizada nos cálculos QPA, das pastas com TT, for a mesma utilizada nas pastas sem tratamento. A Figura 65 compara as fases silicato, portlandita e amorfo, das pastas REF, A-8, B-8 e C-8, com TT e sem tratamento.

Figura 65 – Análise quantitativa dos silicatos, portlandita e amorfo nas idades de 7, 28, 91 e 365 dias. Pastas com tratamento térmico e sem: a) REF; b) A-8; c) B-8; d) C-8.

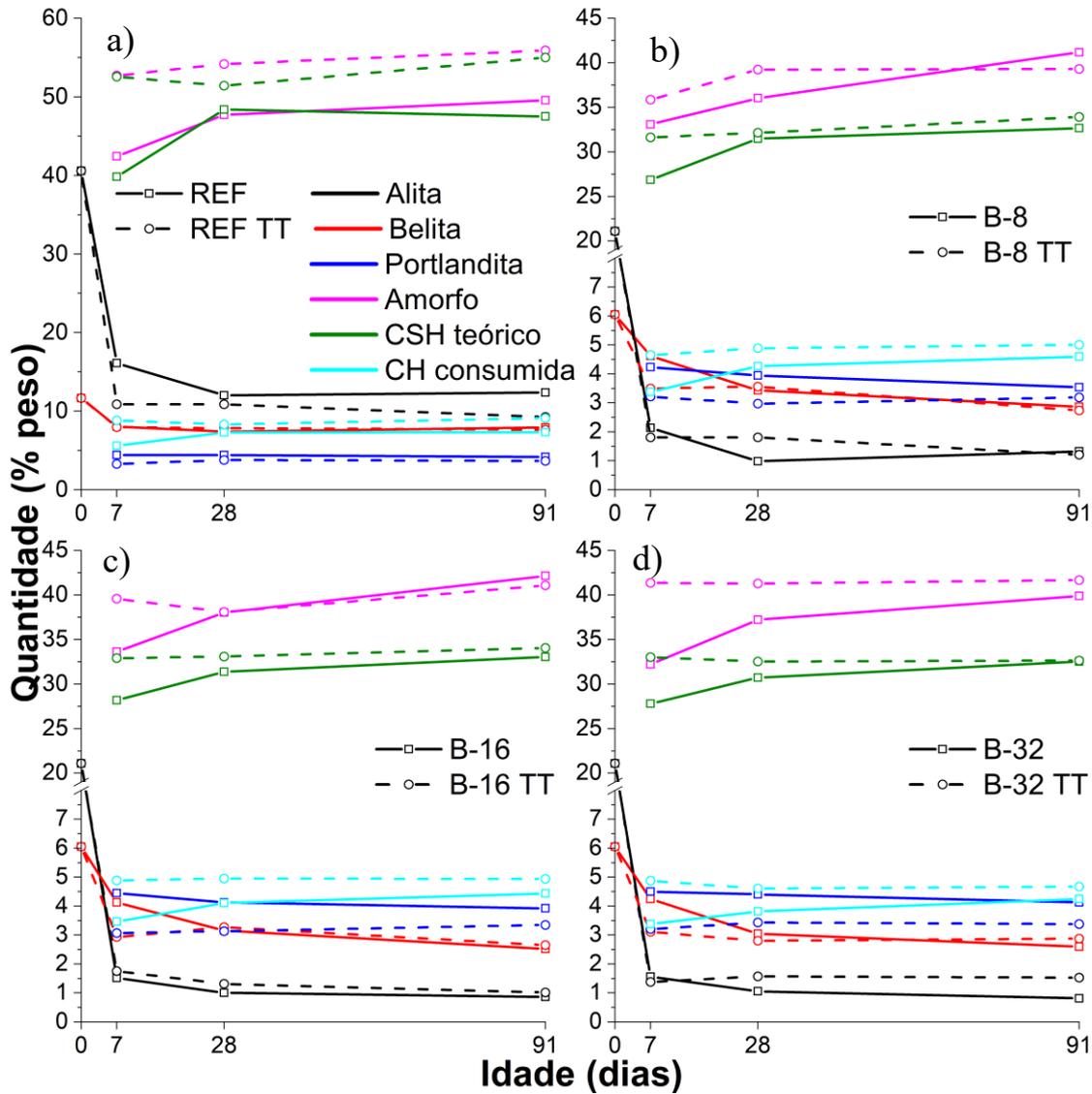


Fonte: Elaborada pelo autor.

Percebe-se que em todos os casos, o C-S-H teórico foi maior nas pastas com TT, demonstrando que o TT acelerou a hidratação da alita, belita e a reação da portlandita. Isso fica claro ao verificar as menores quantidades de alita e belita, e maior quantidade de CH (portlandita) consumida nas pastas com TT. Segundo Richard e Cheyrezy (1994), o banho térmico a 90°C por dois dias, aumenta a reatividade da sílica ativa, consumindo mais hidróxido de cálcio. Nota-se que apesar de o TT ter aumentado a quantidade de C-S-H, após os 7 dias não houve aumento de C-S-H, enquanto nas pastas sem tratamento houve aumento do C-S-H após os sete dias. O amorfo novamente seguiu a mesma tendência do C-S-H teórico. Von Werder *et al.* (2021) verificaram que o TT de 144 horas a 90°C, consumiu mais portlandita que o TT de 20 horas. Os autores indicam que o consumo da portlandita ocorre devido às reações pozolânicas da SA, que poderia utilizar a água da decomposição da etringita após os 70 °C. No trabalho de Kang *et al.* (2017), a portlandita foi quantificada através de TGA, com o TT de 90° durante dois dias, houve maior consumo de portlandita devido à aceleração das reações pozolânicas, e aumento das resistências à compressão.

A Figura 66 apresenta os silicatos, portlandita e amorfo, das pastas REF e B, com TT e sem tratamento. Observa-se as mesmas tendências das fases nas três pastas B, indicando que o diâmetro do FC não alterou a hidratação dos silicatos após TT.

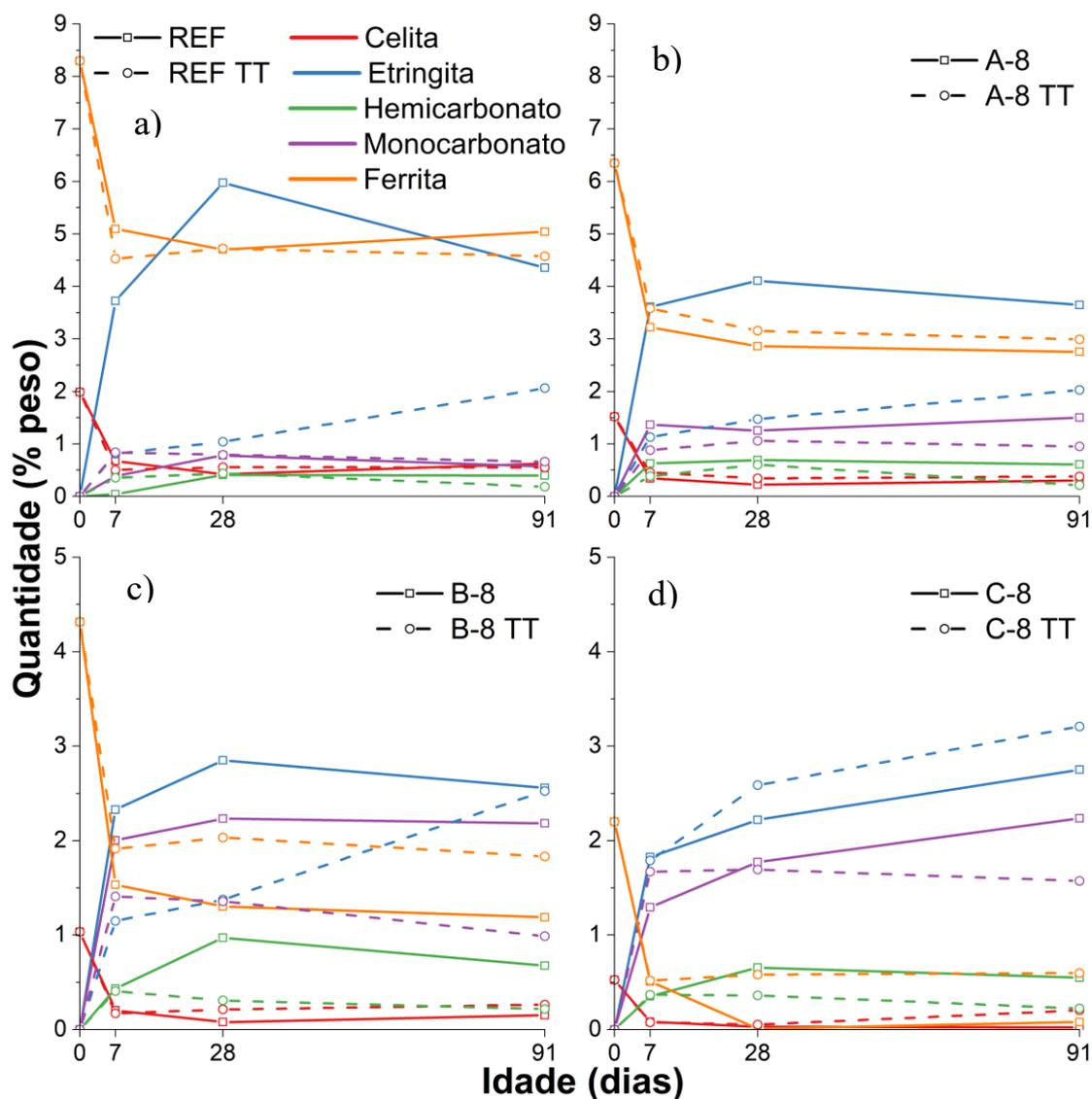
Figura 66 – Análise quantitativa dos silicatos, portlandita e amorfo, nas idades de 7, 28, 91 e 365 dias. Pastas com tratamento térmico e sem: a) REF; b) B-8; c) B-16; d) B-32.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 67 compara os aluminatos das pastas REF, A-8, B-8 e C-8, com TT e sem tratamento. Foi testada a fase monossulfato, porém, como nas pastas sem tratamento, apresentou nenhuma ou quase nenhuma quantidade (máximo 0,2%). O TT não alterou a cinética de reação do aluminato ( $C_3A$ ), visto que este já havia reagido nas primeiras 24 horas. A ferrita foi menos consumida nas pastas com TT e FC, mais evidentemente nas pastas B-8 e C-8. Como não houve um aumento da quantidade de hemicarbonato e monocarbonato nas pastas com TT, não houve aceleração na produção destas fases pelo TT.

Figura 67 – Análise quantitativa dos aluminatos (aluminato, etringita, hemicarbonato, monocarbonato e ferrita) nas idades de 7, 28, 91 e 365 dias. Pastas com tratamento térmico e sem: a) REF; b) A-8; c) B-8; d) C-8.



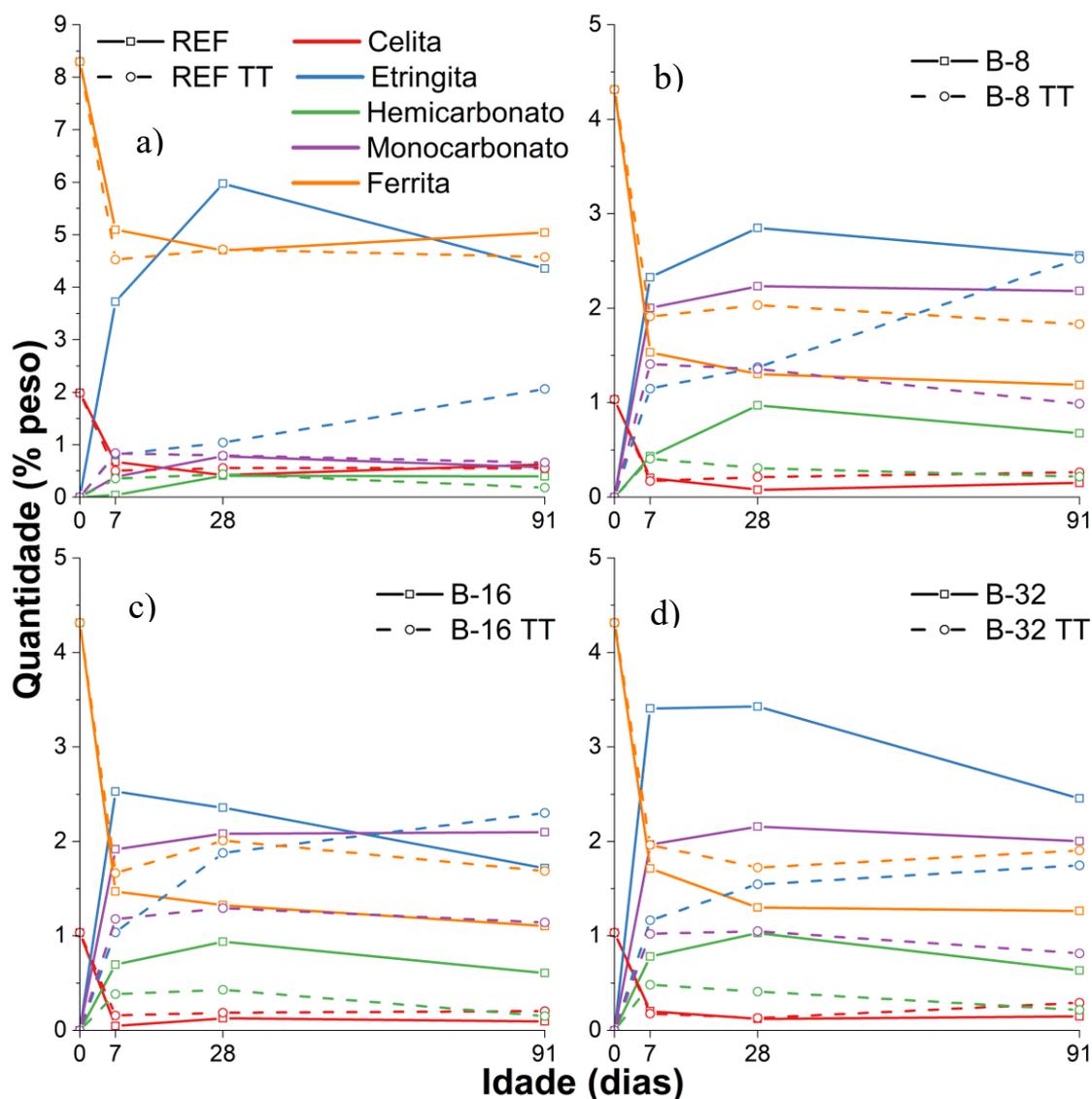
Fonte: Elaborada pelo autor.

A etringita nas pastas REF, A-8 e B-8 diminuiu consideravelmente com o TT. É importante salientar que o consumo do aluminato, e maior crescimento de etringita, ocorreu entre as 16 horas e 24 horas do início da hidratação, e que o banho térmico se iniciou somente após 24 horas da mistura. O TT pode ter causado decomposição da fase etringita. No entanto, ressalta-se novamente que a parada de hidratação com isopropanol, deve ter destruído boa parte da etringita. Contudo, como as preparações das amostras foram sempre as mesmas, e houve uma diminuição sistemática da etringita após o TT (quantidades aos 7 dias), há a indicação que o tratamento térmico decompôs parte da etringita.

Von Werder *et al.* (2021) estudaram o DRX após tratamento térmico de 90 °C por 20 horas e 144 horas, os ensaios foram realizados em discos polidos, com menores danos a fase etringita. Segundo os autores houve uma diminuição significativa na fase etringita após o TT, verificada através da diminuição das intensidades de etringita por DRX, porém, mesmo após 144 horas de TT, esta não havia sido completamente decomposta. Kang *et al.* (2017) verificaram, também através da comparação das intensidades por DRX, que após TT de 60 °C não houve decomposição da etringita, quando 90 °C foi utilizado a etringita foi decomposta. A estabilidade da etringita depende da temperatura, pressão, umidade relativa, tamanho de cristalito e perfeição da fase (ZHOU; GLASSER, 2001). Taylor *et al.* (2001) relatam a instabilidade da etringita em temperatura acima de 70° C, e o perigo da formação da etringita tardia, que pode gerar expansão, fissuras, aumento da porosidade e consequente diminuição da resistência mecânica. Segundo os autores, a formação da etringita tardia acontece a partir de íons fornecidos pelo C-S-H ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$  e  $\text{H}_2\text{O}$ ), monossulfato ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  e  $\text{H}_2\text{O}$ ) e solução dos poros ( $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ ). A etringita tardia também pode obter íons de alumínio e ferro da ferrita.

A Figura 68 apresenta os aluminatos das pastas REF e B, com TT e sem tratamento. Percebe-se que as fases possuem quantidades próximas em todas as leituras, indicando que o tamanho do FC não alterou a hidratação dos aluminatos.

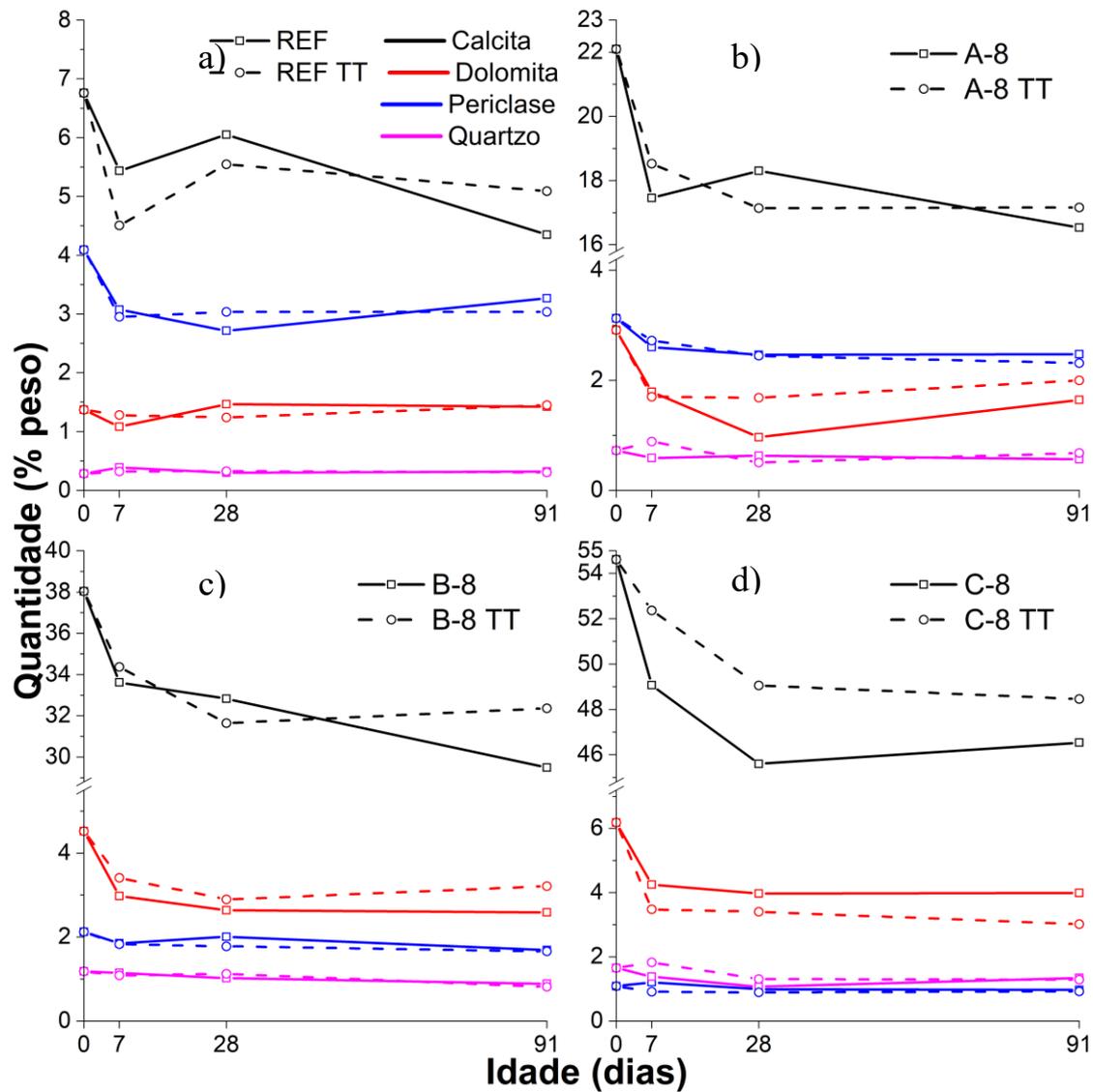
Figura 68 – Análise quantitativa dos aluminatos (aluminato, etringita, hemicarbonato, moncarbonato e ferrita) nas idades de 7, 28, 91 e 365 dias. Pastas com tratamento térmico e sem: a) REF; b) B-8; c) B-16; d) C-32.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 69 apresenta os inertes das pastas REF, A-8, B-8 e C-8, com TT e sem tratamento. Geralmente o TT diminuiu o consumo de calcita e dolomita. O íon carbonato destas fases entra na composição do hemicarbonato e moncarbonato, como observado na Figura 67, a quantidade de hemicarbonato e moncarbonato diminuiram com o TT. As fases periclase e quartzo não tiveram alteração com o TT.

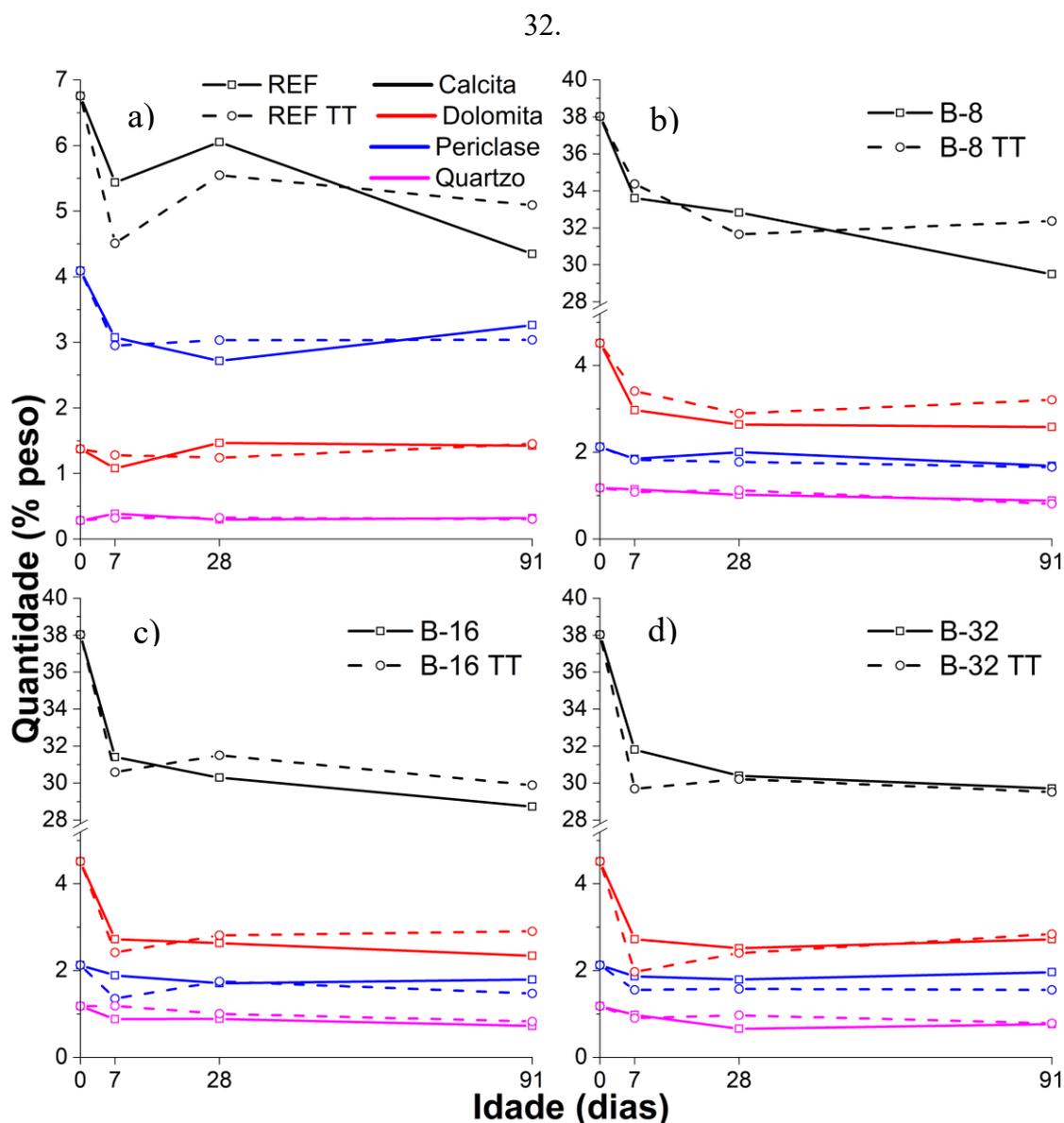
Figura 69 – Análise quantitativa dos inertes (calcita, dolomita, periclase e quartzo) nas idades de 7, 28, 91 e 365 dias. Pastas com tratamento térmico e sem: a) REF; b) A-8; c) B-8; d) C-8.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 70 apresenta os inertes das pastas REF e B, com e sem tratamento térmico. Os diferentes tamanhos de FC não alteram significativamente as quantidades das fases inertes.

Figura 70 – Análise quantitativa dos inertes (calcita, dolomita, periclase e quartzo) nas idades de 7, 28, 91 e 365 dias. Pastas com tratamento térmico e sem: a) REF; b) B-8; c) B-16; d) B-



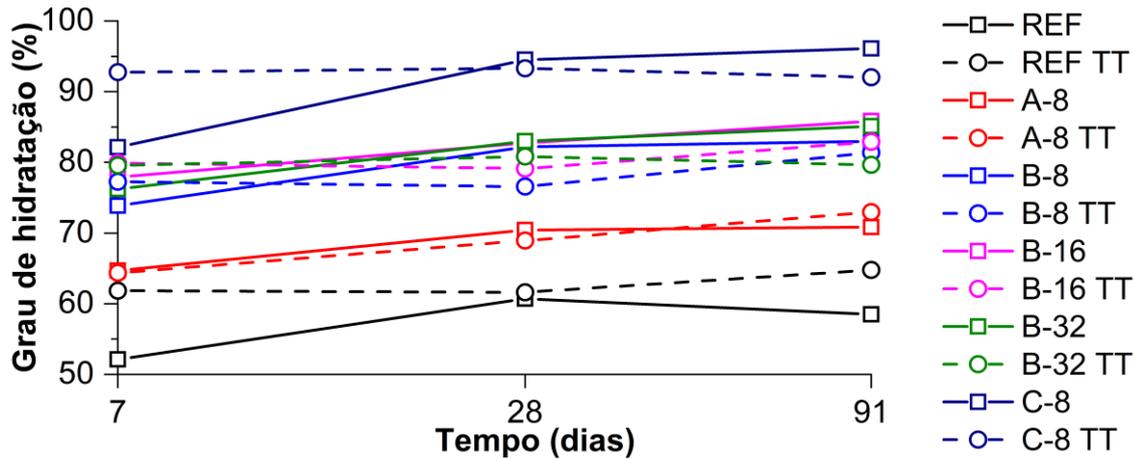
Fonte: Elaborada pelo autor.

#### 4.9.3 Grau de hidratação

A Figura 71 ilustra o grau de hidratação do cimento das pastas com TT e sem tratamento. Percebe-se que, exceto para a pasta A-8, o tratamento térmico aumentou o grau de hidratação do cimento aos 7 dias. Após esta maior hidratação inicial, aos 28 dias, as pastas sem tratamento chegam aos mesmos, ou a maiores, graus de hidratação. Já aos 91 dias, os graus de hidratação das pastas REF e A-8, com TT, são maiores que as sem tratamento. O inverso ocorre nas pastas B e C-8. Isto ocorreu porque nas pastas REF e A-8, aos 91 dias, houve um consumo

maior de alita nas pastas com TT, enquanto os consumos de belita e ferrita ficaram próximos. Já nas pastas B e C-8, os consumos de alita e belita ficaram parecidos, no entanto, nas pastas com TT houve um menor consumo de ferrita.

Figura 71 – Grau de hidratação do cimento com e sem tratamento térmico.

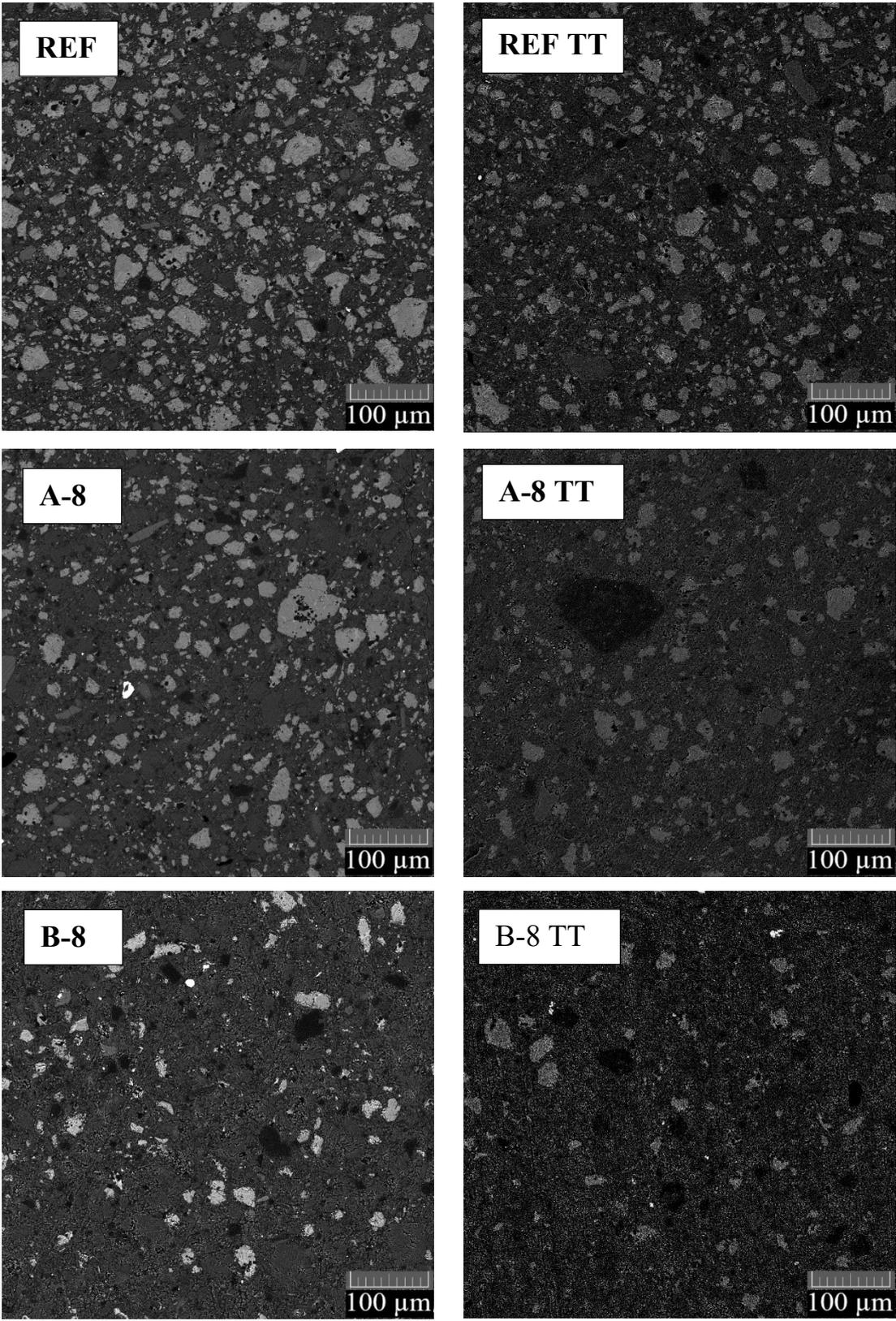


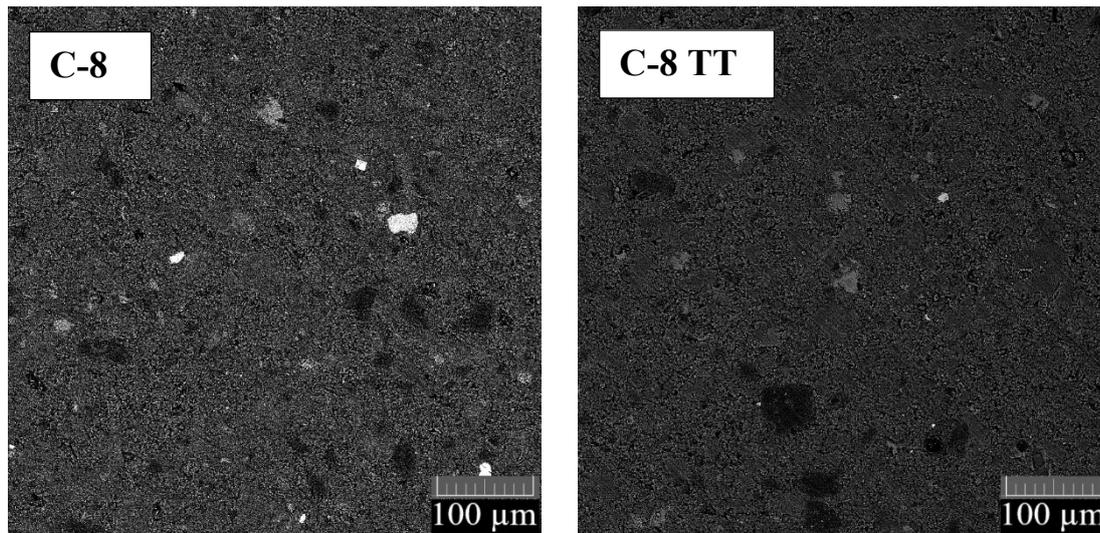
Fonte: Elaborada pelo autor.

#### 4.9.4 MEV

A Figura 72 apresenta imagens de MEV com elétrons retroespeelhados (BSE), das pastas REF, A-8, B-8 e C-8, com TT e sem tratamento. Aparentemente nas pastas REF e A-8, menos partículas de clínquer anidras pequenas ( $<10\mu\text{m}$ ) aparecem nas pastas com TT. Indicando que o TT promoveu aceleração na hidratação das partículas menores. Este efeito parece ser menos pronunciado nas pastas B-8 e C-8. De modo geral, o tratamento térmico diminuiu a quantidade de cimento de anidro em todas as pastas.

Figura 72 – Imagens BSE (500x) das pastas REF, A-8, B-8 e C-8, com e sem tratamento térmico, aos 28 dias.

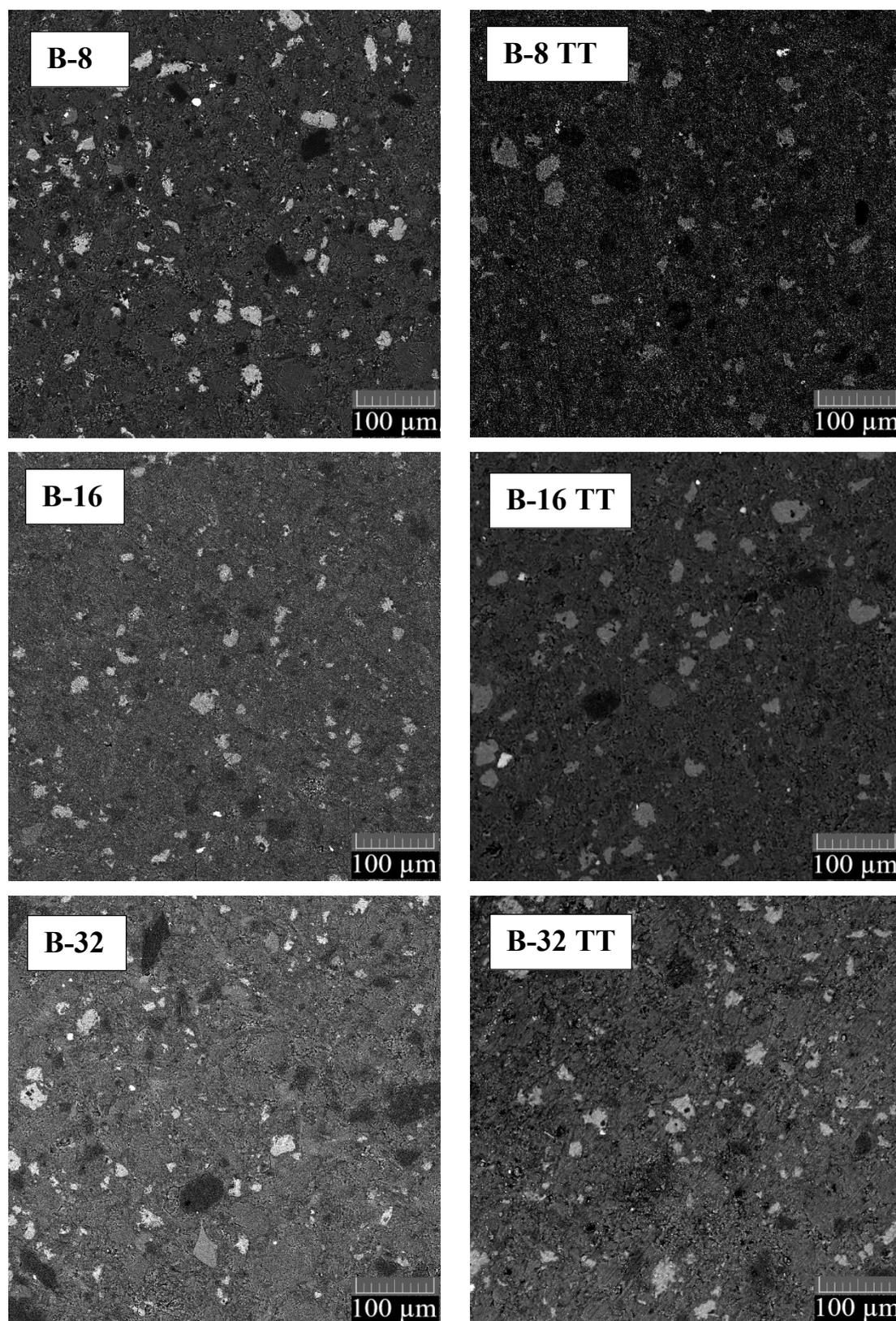




Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 73 apresenta imagens de MEV BSE, das pastas REF, B-8, B-16 e B-32, com TT e sem tratamento. Com 50% de FC, as pastas com e sem tratamento aparentam ter quantidades próximas de anidros. O tamanho do FC não alterou a microestrutura das pastas com TT, da mesma forma que não alterou as sem tratamento.

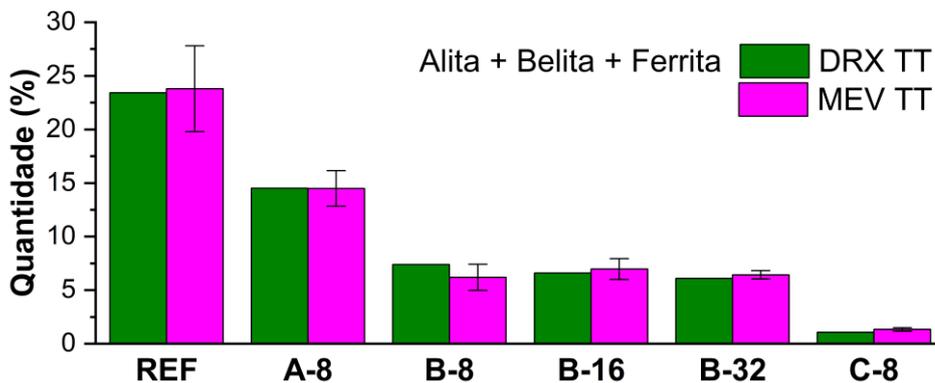
Figura 73 – Imagens BSE (500x) das pastas B-8, B-16 e B-32, com e sem tratamento térmico, aos 28 dias.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 74 apresenta os resultados das análises de imagem em comparação ao resultado do DRX. Nota-se que foi possível comparar as duas técnicas novamente, com valores próximos. No entanto, somente 3 imagens foram analisadas, o que aumentou a variabilidade da análise por imagens.

Figura 74 – Comparativo de alita, belita e ferrita, das pastas com tratamento térmico, quantificados por DRX e por imagens aos 28 dias.



Fonte: Elaborada pelo autor.

#### 4.9.5 Conclusões parciais

O tratamento térmico acelerou o aumento de resistência à compressão. Quando FC foi utilizado, a resistência final das pastas já foi praticamente alcançada aos 7 dias. No entanto, após os 7 dias não ocorreu aumento de resistência à compressão, diferente das pastas sem tratamento. As pastas com FC com TT, tiveram resistências menores aos 28 e 91 dias quando comparadas às pastas sem tratamento. As pastas referências sem tratamento térmico, obtiveram resistência maiores que as com TT aos 91 dias. Duas hipóteses foram levantadas sobre a menor da resistência das pastas com TT, quando comparadas as sem tratamento. Uma é o aumento da quantidade de C-S-H menos denso quando utilizado TT, diminuindo a formação de C-S-H mais denso, que precisa de mais tempo para ser produzido. A outra é a produção da etringita tardia, que pode gerar expansão e fissuras. A pasta B-8 apresentou resistências 10% maiores que as outras pastas B, indicando que o seu maior empacotamento influenciou a resistência à compressão.

Através de DRX das pastas com TT, foi identificado que houve aceleração no consumo dos silicatos e nas reações pozolânicas da SA, gerando maiores quantidades de C-S-H. A maior parte das reações ocorreram aos 7 dias com o uso do TT. Houve uma queda sistemática nas leituras de etringita, indicando que o TT decompôs a etringita. O grau de hidratação do clínquer,

nas pastas com TT, teve pequeno aumento entre os 7 e 91 dias, diferente das pastas sem tratamento, que tiveram aumento no grau de hidratação. O tamanho do FC não alterou a formação dos produtos de hidratação, nas pastas com TT.

As imagens de MEV das pastas com TT, demonstraram maior consumo de clínquer, e aparente diminuição de partículas anidras pequenas nas pastas REF e A-8. Indicando aceleração das menores partículas de clínquer. A quantidade de FC alterou a microestrutura das pastas com TT. Foi possível comparar as quantidades de clínquer anidro visualizadas nas imagens de MEV BSE, com as quantidades calculadas por QPA através de DRX.



## 5 CONCLUSÃO

O tamanho do filer calcário alterou o empacotamento e propriedades reológicas das pastas de CUAD. A diminuição do tamanho do FC aumentou o empacotamento, sendo que as pastas produzidas com FC-8, apresentaram os maiores índices. Os três tipos de ensaios realizados, MAA, IPS e consolidação por centrifugação, possibilitaram analisar o empacotamento das pastas cimentícias, além de apresentarem tendências entre elas. A reologia das pastas foi afetada pelo tamanho do FC, sendo que a diminuição do diâmetro produziu uma diminuição da viscosidade. O ensaio de consolidação por centrifugação possibilitou a análise do empacotamento via úmida, apresentando forte correlação com a viscosidade. Portanto, o aumento do empacotamento, promovido pela diminuição do FC, diminuiu a quantidade de vazios interpartículas, aumentando a quantidade de água livre para fluir o material, e para ser retirada no ensaio de consolidação por centrifugação.

As resistências mecânicas e porosidade foram pouco afetadas pelo tamanho do FC. As resistências à compressão das pastas, aos 91 dias, foram de 155, 120 e 63 MPa quando 25, 50 e 75% de FC foi utilizado, respectivamente. Os módulos dinâmicos das pastas, aos 419 dias, foram de 39, 36 e 30 GPa com 25, 50 e 75% de FC respectivamente. Foi possível calcular o módulo de elasticidade, através das fases hidratadas das pastas, e da sua porosidade, indicando que estas propriedades microestruturais estão correlacionadas com as propriedades mecânicas. A porosidade das pastas também não foi afetada pelo tamanho de FC, indicando que o tamanho do filer calcário não afetou a distribuição dos tamanhos de poros. A porosidade da pasta possui influência na resistência à compressão, sendo esta correlacionada com os resultados das três porosidades analisadas.

A hidratação do cimento foi pouco afetada pelo tamanho do FC, verificada pelas baixas variações no calor acumulado após 72h, no fluxo de calor máximo e no grau de hidratação. Através da quantificação de fases, foi verificado que o tamanho do FC não alterou os produtos de hidratação do cimento, até 365 dias. O maior efeito verificado na hidratação das pastas foi no período de indução, onde a diminuição do tamanho do FC diminuiu o período de indução. Também foi verificado, através do DRX *in situ*, que a diminuição do tamanho do FC antecipou o consumo de alita, antecipando o fluxo de calor máximo da calorimetria, e antecipou o consumo da gipsita. Esta aceleração da hidratação pode ser atribuída a maior nucleação promovida pelas menores partículas, e pelo maior cisalhamento durante a mistura, que pode ter sido mais expressivo, nas pastas com menores tamanhos de FC. As fases quantificadas pelo

DRX, foram identificadas por MEV-EDS. Foi possível quantificar o clínquer anidro por BSE, com valores próximos aos encontrados por QPA.

O uso do tratamento térmico aumentou as resistências e grau de hidratação aos 7 dias, porém diminuiu estas propriedades aos 28 e 91 dias, quando comparadas com as pastas sem tratamento. Uma hipótese para estas diminuições é a maior produção de C-S-H menos denso, com o tratamento térmico, pois o C-S-H mais denso, precisa de mais tempo para ser produzido. As imagens em MEV indicam que o tratamento térmico aumentou o consumo de partículas menores de clínquer.

O conjunto dos resultados permite concluir ser possível produzir pastas de CUAD com 25% de FC, sem a diminuição de suas propriedades mecânicas e fases hidratadas, pastas com 50% de FC com resistências acima de 120 MPa, e pastas de alto desempenho com 75% de FC (63MPa). Desta maneira, o custo e impacto ambiental do CUAD diminuem. As diferenças nos tamanhos de FC estão relacionadas às propriedades de empacotamento, reológicas e cinética das reações iniciais, com pequena influência na hidratação do cimento, resistência mecânica e porosidade e. O maior empacotamento da pasta aumenta a possibilidade de se retirar água da composição. A diminuição do tamanho do FC produz aumento do empacotamento e aumento da fluidez das pastas. O período de indução diminui com a diminuição do tamanho do FC. As análises de DRX *in situ* demonstraram que a diminuição do tamanho do FC antecipa o consumo de alita e gipsita. A alteração no empacotamento das pastas, através do uso de diferentes tamanhos de FC, não altera o grau de hidratação do clínquer e as quantidades das fases hidratadas. O tratamento térmico acelera as reações de hidratação até os 7 dias. No entanto, após 7 dias, nas pastas com FC, não há mais hidratação do cimento e aumento da resistência à compressão. O TT diminuiu as resistências à compressão após os 28 dias, quando comparadas as pastas sem tratamento, em todas as pastas analisadas.

Algumas sugestões para trabalhos futuros utilizando pastas de CUAD com filer calcário:

- Avaliar diferentes teores de SA e quantidade de água a fim de maximizar a quantidade de C-S-H produzido pelas reações pozolânicas;
- Estudar os efeitos na hidratação e resistência mecânica com o uso de autoclave (temperatura e pressão);
- Estudar as quantidades de *inner* e *outer* C-S-H nas pastas com tratamento térmico e sem;

- Estudar a reação da etringita tardia após o TT, através de QPA sem a parada de hidratação.



## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- \_\_\_\_\_. **ABNT. NBR 9062 - Projeto e execução de estruturas de concreto pré-moldado.** Rio de Janeiro: [s.n.], 2017.
- \_\_\_\_\_. **NBR 16697 - Cimento Portland - Requisitos.** Rio de Janeiro: [s.n.], 2018a.
- \_\_\_\_\_. **NBR 5739 - Concreto - ensaio de compressão de corpos de prova cilíndricos.** Rio de Janeiro: [s.n.], 2018b.
- AARUP, B. **CRC – Structural Applications of Ultra High Performance Fibre Reinforced Concrete.** In: FEHLING, E.; SCHMIDT, M.; STURWALD, S. (Orgs.). *Ultra High Performance Concrete - Proceedings of the Second International Symposium on Ultra High Performance Concrete.* Kassel, Germany: Kassel university press GmbH, 2008. p. 831–838. ISBN: ISBN 978-3-89958-376-2.
- ABDULKAREEM, O. M. et al. **Mixture design and early age investigations of more sustainable UHPC.** *Construction and Building Materials*, [s.l.], v. 163, p. 235–246, 2018. ISSN: 09500618, DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2017.12.107.
- AHARI, R. S.; ERDEM, T. K.; RAMYAR, K. **Thixotropy and structural breakdown properties of self consolidating concrete containing various supplementary cementitious materials.** *Cement and Concrete Composites*, [s.l.], v. 59, p. 26–37, 2015. ISBN: 0950-0618, ISSN: 09589465, DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2015.03.009.
- AITCIN, P.-C. **Binders for Durable and Sustainable Concrete.** 1 ed. Abingdon: Taylor e Francis Group, 2008. 529 p. ISBN: 10:0-415-38588-1.
- AITCIN, P. C. **High-Performance Concrete.** In: SPON, E. & F. (Org.). Québec: [s.n.], 2004. 624 p. ISBN: 0203475038.
- ALONSO, M. M.; PALACIOS, M.; PUERTAS, F. **Compatibility between polycarboxylate-based admixtures and blended-cement pastes.** *Cement and Concrete Composites*, [s.l.], v. 35, n° 1, p. 151–162, 2013. ISSN: 09589465, DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2012.08.020.
- ANDREASEN, A. H. M.; ANDERSEN, J. **Über die Beziehung zwischen Kornabstufung und Zwischenraum in Produkten aus losen Körnern (mit einigen Experimenten).** *Colloid & Polymer Science*, [s.l.], v. 50, n° 3, p. 217–228, 1930.
- ANTONI, M. et al. **Cement substitution by a combination of metakaolin and limestone.** *Cement and Concrete Research*, [s.l.], v. 42, n° 12, p. 1579–1589, 2012. ISSN: 00088846, DOI: 10.1016/j.cemconres.2012.09.006.
- ARORA, A. et al. **Microstructural packing- and rheology-based binder selection and**

**characterization for Ultra-high Performance Concrete (UHPC).** *Cement and Concrete Research*, [s.l.], v. 103, n° February 2017, p. 179–190, 2018. ISSN: 00088846, DOI: 10.1016/j.cemconres.2017.10.013.

ASTM C215. **Standard test method for fundamental transverse , longitudinal , and torsional resonant frequencies of concrete specimens 1.** *American society for testing and materials*, [s.l.], p. 1–7, 2014. DOI: 10.1520/C0215-14.2.

ASTM C595/C595M-16. **ASTM C595 - 03 Standard Specification for Blended Hydraulic Cements.** *Annual Book of ASTM Standards*, [s.l.], p. 1–7, 2018. ISBN: 5919881100, ISSN: 10959203, DOI: 10.1520/C0595.

ASTM C642. **Standard Test Method for Density, Absorption, and Voids in Hardened Concrete, ASTM International, United States.** *Annual Book of ASTM Standards*, [s.l.], n° March, p. 1–3, 2013. ISSN: 1539-0667; 1533-1458, DOI: 10.1520/C0642-13.5.

ASTM COMMITTEE C09.48. **ASTM C1679-14 Standard Practice for Measuring Hydration Kinetics of Hydraulic Cementitious Mixtures Using Isothermal Calorimetry.** *Annual Book of ASTM Standards Volume 04.01*, [s.l.], v. 04, p. 16, 2014. ISBN: C1679 - 09, DOI: 10.1520/C1679-14.

AUBRY, S. et al. **a Uhpfrc Cladding Challenge : the Fondation Louis Vuitton Pour La Création “ Iceberg ”.** *RILEM-fib-AFGC Int. Symposium on Ultra-High Performance Fibre-Reinforced Concrete UHPFRC 2013*, [s.l.], n° 1, p. 37–48, 2013.

AZEVEDO, A. et al. **Rheology, hydration, and microstructure of portland cement pastes produced with ground açai fibers.** *Applied Sciences (Switzerland)*, [s.l.], v. 11, n° 7, 2021. ISSN: 20763417, DOI: 10.3390/app11073036.

BACHE, H. H. **Densified cement ultra-fined partical-based materials.** *The Second International Conference on Superplasticizers in Concrete*, [s.l.], 1981.

BANFILL, P. F. G. **Rheology of Fresh Cement and Concrete.** *Rheology Reviews*, [s.l.], p. 61–130, 2006. ISBN: 978-0-203-24017-5, ISSN: 978-0-203-24017-5, DOI: 10.4324/9780203473290.

BARNETT, S. J.; ADAM, C. D.; JACKSON, A. R. W. **An XRPD profile fitting investigation of the solid solution between ettringite.** *Cement and Concrete Research*, [s.l.], v. 31, p. 13–17, 2001. ISSN: 00088846.

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*, [s.l.], v. 73, n° 1, p. 373–380, 1951. ISSN: 0002-7863, DOI: 10.1021/ja01145a126.

BENTZ, D. P. et al. **Influence of silica fume on diffusivity in cement-based materials. I. Experimental and computer modeling studies on cement pastes.** *Cement and Concrete Research*, [s.l.], v. 30, n° 6, p. 953–962, 2000. ISSN: 00088846, DOI: 10.1016/S0008-8846(00)00264-7.

BENTZ, Dale P. et al. **Multi-scale investigation of the performance of limestone in concrete.** *Construction and Building Materials*, [s.l.], v. 75, p. 1–10, 2015. ISSN: 09500618, DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2014.10.042.

BERGOLD, S. T.; GOETZ-NEUNHOEFFER, F.; NEUBAUER, J. **Quantitative analysis of C-S-H in hydrating alite pastes by in-situ XRD.** *Cement and Concrete Research*, [s.l.], v. 53, p. 119–126, 2013. ISSN: 00088846, DOI: 10.1016/j.cemconres.2013.06.001.

BERODIER, E.; SCRIVENER, K. **Understanding the filler effect on the nucleation and growth of C-S-H.** *Journal of the American Ceramic Society*, [s.l.], v. 97, n° 12, p. 3764–3773, 2014. ISSN: 15512916, DOI: 10.1111/jace.13177.

BETIOLI, A. M. et al. **Effect of HMEC on the consolidation of cement pastes: Isothermal calorimetry versus oscillatory rheometry.** *Cement and Concrete Research*, [s.l.], v. 39, n° 5, p. 440–445, 2009. ISSN: 00088846, DOI: 10.1016/j.cemconres.2009.02.002.

BIEHL, L.; LANDGREBE, D. **MultiSpec- a tool for multispectral-hyperspectral image data analysis.** *Computers and Geosciences*, [s.l.], v. 28, n° 10, p. 1153–1159, 2002. ISSN: 00983004, DOI: 10.1016/S0098-3004(02)00033-X.

BINGHAM, E. C. **An investigation of the laws of plastic flow.** *Bulletin of the Bureau of Standards*, [s.l.], v. 13, n° 2, p. 309, 1916. ISSN: 0096-8579, DOI: 10.6028/bulletin.304.

BOTELLA, R. M. **Reología de suspensiones cerámicas.** Madri: Consejo superior de investigaciones científicas, 2005. 315 p.

BRIKI, Y. et al. **Impact of limestone fineness on cement hydration at early age.** *Cement and Concrete Research*, [s.l.], v. 147, n° June, p. 106515, 2021. ISSN: 00088846, DOI: 10.1016/j.cemconres.2021.106515.

BROWN, P. et al. **Hydration of Tricalcium Aluminate and Tetracalcium Aluminoferrite in the Presence of Calcium Sulfate.** *Materials and Structures/Materiaux et Constructions*, [s.l.], n° 110, p. 137–147, 1986. ISSN: 13595997.

BRUHWILER, E.; DENARIÉ, E. **Rehabilitation of concrete structures using Ultra-High Performance Fibre Reinforced Concrete.** In: FEHLING, E.; SCHMIDT, M.; STURWALD, S. (Orgs.). *Ultra High Performance Concrete - Proceedings of the Second International Symposium on Ultra High Performance Concrete.* Kassel, Germany: Kassel university press GmbH, 2008. p. 895–902. ISBN: 978-3-89958-376-2.

BULLARD, J. W. et al. **Mechanisms of cement hydration.** *Cement and Concrete Research*, [s.l.], v. 41, n° 12, p. 1208–1223, 2011. ISSN: 00088846, DOI: 10.1016/j.cemconres.2010.09.011.

BURROUGHS, J. F. et al. **Potential of finely ground limestone powder to benefit ultra-high performance concrete mixtures.** *Construction and Building Materials*, [s.l.], v. 141, p. 335–342, 2017. ISSN: 09500618, DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2017.02.073.

CAMILETTI, J.; SOLIMAN, A. M.; NEHDI, M. L. **Effects of nano- and micro-limestone addition on early-age properties of ultra-high-performance concrete.** *Materials and Structures/Materiaux et Constructions*, [s.l.], v. 46, n° 6, p. 881–898, 2013. ISSN: 13595997, DOI: 10.1617/s11527-012-9940-0.

CAMILETTI, J.; SOLIMAN, A. M.; NEHDI, M. L. **Effect of limestone addition on early-age properties of ultra high-performance concrete.** *Proceedings of the Institution of Civil Engineers - Construction Materials*, [s.l.], v. 167, n° 2, p. 65–78, 2014. ISSN: 1747-650X, DOI: 10.1680/coma.11.00064.

CASAGRANDE, C. A. **Desempenho de microfibras de aço funcionalizadas com silanos em concreto de ultra-alto desempenho reforçado com fibras.** 267 p. - Tese - Universidade Federal de Santa Catarina, 2017.

CHEN, J. et al. **A nano-model for micromechanics-based elasticity prediction of hardened cement paste.** *Magazine of Concrete Research*, [s.l.], v. 66, n° 22, p. 1145–1153, 2014. ISSN: 1751763X, DOI: 10.1680/mac.14.00084.

CHEN, J. J. et al. **Ternary blending with metakaolin and silica fume to improve packing density and performance of binder paste.** *Construction and Building Materials*, [s.l.], v. 252, 2020. ISSN: 09500618, DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.119031.

\_\_\_\_\_. **Packing optimization of paste and aggregate phases for sustainability and performance improvement of concrete.** *Advanced Powder Technology*, [s.l.], v. 32, n° 4, p. 987–997, 2021. ISSN: 15685527, DOI: 10.1016/j.ap.2021.02.008.

CHEN, T.; GAO, X.; REN, M. **Effects of autoclave curing and fly ash on mechanical properties of ultra-high performance concrete.** *Construction and Building Materials*, [s.l.], v. 158, p. 864–872, 2018. ISSN: 09500618, DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2017.10.074.

CHOUGNET, A. et al. **Rheological behaviour of cement and silica suspensions: Particle aggregation modelling.** *Cement and Concrete Research*, [s.l.], v. 38, n° 11, p. 1297–1301, 2008. ISSN: 00088846, DOI: 10.1016/j.cemconres.2008.07.001.

CLARK, S. M.; BARNES, P. **A comparison of laboratory, synchrotron and neutron diffraction for the real time study of cement hydration.** *Cement and Concrete Research*,

[s.l.], v. 25, n° 3, p. 639–646, 1995. ISSN: 00088846, DOI: 10.1016/0008-8846(95)00052-E.

COELHO, A. A. **TOPAS and TOPAS-Academic: An optimization program integrating computer algebra and crystallographic objects written in C++: An. Journal of Applied Crystallography**, [s.l.], v. 51, n° 1, p. 210–218, 2018. ISSN: 16005767, DOI: 10.1107/S1600576718000183.

CYR, M.; 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*, [s.l.], v. 36, n° 2, p. 264–277, 2006. ISBN: 0008-8846, ISSN: 00088846, DOI: 10.1016/j.cemconres.2005.07.001.

DAMINELI, B. L. et al. **Measuring the eco-efficiency of cement use**. *Cement and Concrete Composites*, [s.l.], v. 32, n° 8, p. 555–562, 2010. ISSN: 09589465, DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2010.07.009.

\_\_\_\_\_. **Viscosity prediction of cement-filler suspensions using interference model: A route for binder efficiency enhancement**. *Cement and Concrete Research*, [s.l.], v. 84, p. 8–19, 2016. ISSN: 00088846, DOI: 10.1016/j.cemconres.2016.02.012.

DENARIÉ, E. **Recommendations for the tailoring of UHPFRC recipes for rehabilitation**. *Assessment and Rehabilitation of Central European Highway Structures*, [s.l.], p. 78, 2009.

DESCHNER, F. et al. **Hydration of Portland cement with high replacement by siliceous fly ash**. *Cement and Concrete Research*, [s.l.], v. 42, n° 10, p. 1389–1400, 2012. ISBN: 0008-8846, ISSN: 00088846, DOI: 10.1016/j.cemconres.2012.06.009.

DING, Y.; LIU, J. P.; BAI, Y. L. **Linkage of multi-scale performances of nano-CaCO<sub>3</sub> modified ultra-high performance engineered cementitious composites (UHP-ECC)**. *Construction and Building Materials*, [s.l.], v. 234, p. 117418, 2020. ISSN: 09500618, DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2019.117418.

DINGER, D.; FUNK, J. **Predictive process control of crowded particulate suspensions**. [s.l.]: [s.n.], 1994. ISBN: 9780792394099.

DUSKO, D. et al. **Characterization of raw materials and final product in the cement production**. *Bulletin of the Chemists and Technologists of Bosnia and Herzegovina*, [s.l.], v. 51, p. 47–52, 2018.

EN 197-1. **Cement Part 1: Composition, Specifications and Conformity Criteria for Common Cements**. *ES*, [s.l.], p. 29, 2000. ISBN: 9780626281526, DOI: doi:10.3403/30205527U.

ERDEM, E. et al. **Removal of soluble CR(VI) in cements by ferrous sulphate**

**monohydrate, solid lignin and other materials.** *Ceramics - Silikaty*, [s.l.], v. 55, n° 1, p. 85–93, 2011. ISSN: 08625468.

EUROPEAN UNION. **Directive 2003/53/EC of the European Parliament and of the Council of 18 June 2003.** *Official Journal of the European Union*, [s.l.], p. 24–27, 2003.

FEHLING, Ekkehard; SCHMIDT, M.; STURWALD, S. **Ultra High Performance Concrete.** *Journal of Structure Materials and Engineering Series*. [s.l.]: [s.n.], 2008. v. 53, 160 p. ISBN: 9788578110796, ISSN: 1098-6596, DOI: 10.1017/CBO9781107415324.004.

FELEKOĞLU, B. **Rheological behaviour of self-compacting micro-concrete.** *Sadhana - Academy Proceedings in Engineering Sciences*, [s.l.], v. 39, n° 6, p. 1471–1495, 2014. ISSN: 09737677, DOI: 10.1007/s12046-014-0281-2.

FENNIS-HUIJBEN, S. A. A. M. **Design of Ecological Concrete by Particle Packing Optimization.** *Pasaja*, [s.l.], n° January 2010, p. 20110, 2011.

FENNIS, S. **Measuring water demand or packing density of micro powders – comparison of methods .** [s.l.], p. 1–21, 1999.

FENNIS, S. A. A. M.; WALRAVEN, J. C.; NIJLAND, T. G. **Measuring the packing density to lower the cement content in concrete.** *Proceedings of the International FIB Symposium 2008 - Tailor Made Concrete Structures: New Solutions for our Society*, [s.l.], p. 108, 2008. ISBN: 9780415475358, DOI: 10.1201/9781439828410.ch71.

FEYS, D.; SCHUTTER, G. DE; VERHOEVEN, R. **Parameters influencing pressure during pumping of self-compacting concrete.** *Materials and Structures/Materiaux et Constructions*, [s.l.], v. 46, n° 4, p. 533–555, 2013. ISSN: 13595997, DOI: 10.1617/s11527-012-9912-4.

FEYS, D.; VERHOEVEN, R.; SCHUTTER, G. DE. **Why is fresh self-compacting concrete shear thickening?** *Cement and Concrete Research*, [s.l.], v. 39, n° 6, p. 510–523, 2009. ISSN: 00088846, DOI: 10.1016/j.cemconres.2009.03.004.

FLATT, R. J. **Dispersion forces in cement suspensions.** *Cement and Concrete Research*, [s.l.], v. 34, n° 3, p. 399–408, 2004. ISSN: 00088846, DOI: 10.1016/j.cemconres.2003.08.019.

FORD, E. et al. **Elucidating the nano-mechanical behavior of multi-component binders for ultra-high performance concrete.** *Construction and Building Materials*, [s.l.], v. 243, p. 118214, 2020. ISSN: 09500618, DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.118214.

FULLER, W. B.; THOMPSON, S. E. **The laws of proportioning concrete.** *ASCE J. Transport*, [s.l.], v. 59, p. 67–143, 1907.

FUNK, J. E.; DINGER, D. R. **Predictive Process Control of Crowded Particulate Suspensions.** *Predictive Process Control of Crowded Particulate Suspensions*. [s.l.]: [s.n.],

1994. ISBN: 9780792394099, DOI: 10.1007/978-1-4615-3118-0.

GHAFARI, E. et al. **The effect of nanosilica addition on flowability, strength and transport properties of ultra high performance concrete.** *Materials and Design*, [s.l.], v. 59, p. 1–9, 2014. ISSN: 18734197, DOI: 10.1016/j.matdes.2014.02.051.

GUPTA, S.; MOHAPATRA, B. N.; BANSAL, M. **A review on development of Portland limestone cement: A step towards low carbon economy for Indian cement industry.** *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*, [s.l.], v. 3, n° August, p. 100019, 2020. ISSN: 26660865, DOI: 10.1016/j.crgsc.2020.100019.

HAIST, M. et al. **Interlaboratory study on rheological properties of cement pastes and reference substances: comparability of measurements performed with different rheometers and measurement geometries.** *Materials and Structures/Materiaux et Constructions*, [s.l.], v. 53, n° 4, 2020. ISBN: 0123456789, ISSN: 13595997, DOI: 10.1617/s11527-020-01477-w.

HÁJEK, P.; FIALA, C. **Environmentally optimized floor slabs using UHPC – contribution to sustainable building.** In: FEHLING, E.; SCHMIDT, M.; STURWALD, S. (Orgs.). *Ultra High Performance Concrete - Proceedings of the Second International Symposium on Ultra High Performance Concrete*. Kassel, Germany: Kassel university press GmbH, 2008. p. 879–886. ISBN: 978-3-89958-376-2.

HAN, T. S. et al. **Area of lineal-path function for describing the pore microstructures of cement paste and their relations to the mechanical properties simulated from  $\mu$ -CT microstructures.** *Cement and Concrete Composites*, [s.l.], v. 89, p. 1–17, 2018. ISSN: 09589465, DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2018.02.008.

HIREMATH, P. N.; YARAGAL, S. C. **Effect of different curing regimes and durations on early strength development of reactive powder concrete.** *Construction and Building Materials*, [s.l.], v. 154, p. 72–87, 2017. ISSN: 09500618, DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2017.07.181.

HOANG, K. H.; HADL, P.; TUE, N. V. **A New Mix Design Method for Ultra High Performance Concrete based on Stepwise Optimization of Particle Packing Density.** *First International Interactive Symposium on UHPC*, [s.l.], p. 1–12, 2016.

HU, C.; LARRARD, F. DE. **The rheology of fresh high-performance concrete.** *Cement and Concrete Research*, [s.l.], v. 26, n° 2, p. 283–294, 1996. ISSN: 00088846, DOI: 10.1016/0008-8846(95)00213-8.

HUANG, W. et al. **Effect of cement substitution by limestone on the hydration and microstructural development of ultra-high performance concrete (UHPC).** *Cement and*

*Concrete Composites*, [s.l.], v. 77, p. 86–101, 2017. ISSN: 09589465, DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2016.12.009.

HÜSKEN, G. **A MULTIFUNCTIONAL DESIGN APPROACH FOR SUSTAINABLE CONCRETE With Application to Concrete Mass Products.** *Bouwstenen 148*. [s.l.]: [s.n.], 2010. 243 p. ISBN: 9789068146318, DOI: 10.6100/IR693348.

IPEK, M. et al. **Effect of pre-setting pressure applied to mechanical behaviours of reactive powder concrete during setting phase.** *Construction and Building Materials*, [s.l.], v. 25, n° 1, p. 61–68, 2011. ISBN: 0950-0618, ISSN: 09500618, DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2010.06.056.

JANSEN, D. et al. **Change in reaction kinetics of a Portland cement caused by a superplasticizer - Calculation of heat flow curves from XRD data.** *Cement and Concrete Research*, [s.l.], v. 42, n° 2, p. 327–332, 2012. ISSN: 00088846, DOI: 10.1016/j.cemconres.2011.10.005.

JENSEN, O. M. et al. **Clinker mineral hydration at reduced relative humidities.** *Cement and Concrete Research*, [s.l.], v. 29, n° 9, p. 1505–1512, 1999. ISSN: 00088846, DOI: 10.1016/S0008-8846(99)00132-5.

KAKALI, G. et al. **Hydration products of C3A, C3S and Portland cement in the presence of CaCO<sub>3</sub>.** *Cement and Concrete Research*, [s.l.], v. 30, n° 7, p. 1073–1077, 2000. ISSN: 00088846, DOI: 10.1016/S0008-8846(00)00292-1.

KANG, S. H. et al. **High-volume use of limestone in ultra-high performance fiber-reinforced concrete for reducing cement content and autogenous shrinkage.** *Construction and Building Materials*, [s.l.], v. 213, p. 292–305, 2019. ISSN: 09500618, DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2019.04.091.

KANTRO, D. L. **Influence of Water-Reducing Admixtures on Properties of Cement Paste - A Miniature Slump Test.** *Cement, Concrete, and Aggregates*, [s.l.], v. 2, n° 2, p. 95–102, 1980. ISSN: 01496123, DOI: <http://dx.doi.org/10.1520/CCA10190J>. ISSN 0149-6123.

KHAYAT, K. H. et al. **Rheological properties of ultra-high-performance concrete — An overview.** *Cement and Concrete Research*, [s.l.], v. 124, n° March, p. 105828, 2019. ISSN: 00088846, DOI: 10.1016/j.cemconres.2019.105828.

KRUS, M.; HANSEN, K. K.; KÜNZEL, H. M. **Porosity and liquid absorption of cement paste.** *Materials and Structures/Materiaux et Constructions*, [s.l.], v. 30, n° 7, p. 394–398, 1997. ISSN: 13595997, DOI: 10.1007/bf02498561.

KWAN, A. K. H.; WONG, H. H. C. **Effects of packing density, excess water and solid surface area on flowability of cement paste.** *Advances in Cement Research*, [s.l.], v. 20, n° 1,

p. 1–11, 2008. ISSN: 09517197, DOI: 10.1680/adcr.2008.20.1.1.

LARRARD, F. DE; FERRARIS, C. F.; SEDRAN, T. **Fresh concrete : A Herschel-Bulkley material.** *Materials and Structures*, [s.l.], v. 31, n° 7, p. 494–498, 1998. ISBN: 13595997 (ISSN), ISSN: 1359-5997, DOI: 10.1007/BF02480474.

LARRARD, F. DE; SEDRAN, T. **Optimization of ultra-high-performance concrete by the use of a packing model.** *Cement and Concrete Research*, [s.l.], v. 24, n° 6, p. 997–1009, 1994. ISSN: 00088846, DOI: 10.1016/0008-8846(94)90022-1.

LEE, N. K. et al. **Uncovering the role of micro silica in hydration of ultra-high performance concrete (UHPC).** *Cement and Concrete Research*, [s.l.], v. 104, n° November 2017, p. 68–79, 2018. ISSN: 00088846, DOI: 10.1016/j.cemconres.2017.11.002.

LI, L. G.; KWAN, A. K. H. **Concrete mix design based on water film thickness and paste film thickness.** *Cement and Concrete Composites*, [s.l.], v. 39, p. 33–42, 2013. ISSN: 09589465, DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2013.03.021.

LI, P. P. et al. **Optimization and characterization of high-volume limestone powder in sustainable ultra-high performance concrete.** *Construction and Building Materials*, [s.l.], v. 242, 2020. ISSN: 09500618, DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.118112.

LI, P. P.; YU, Q. L.; BROUWERS, H. J. H. **Effect of PCE-type superplasticizer on early-age behaviour of ultra-high performance concrete (UHPC).** *Construction and Building Materials*, [s.l.], v. 153, p. 740–750, 2017. ISSN: 09500618, DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2017.07.145.

\_\_\_\_\_. **Effect of coarse basalt aggregates on the properties of Ultra-high Performance Concrete (UHPC).** *Construction and Building Materials*, [s.l.], v. 170, p. 649–659, 2018. ISSN: 09500618, DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2018.03.109.

LI, W. et al. **Influence of nanolimestone on the hydration, mechanical strength, and autogenous shrinkage of ultrahigh-performance concrete.** *Journal of Materials in Civil Engineering*, [s.l.], v. 28, n° 1, p. 1–9, 2016. ISSN: 08991561, DOI: 10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0001327.

LIM, J. L. G. et al. **Autogenous shrinkage, microstructure, and strength of ultra-high performance concrete incorporating carbon nanofibers.** *Materials*, [s.l.], v. 12, n° 2, 2019. ISSN: 19961944, DOI: 10.3390/ma12020320.

LIU, S.; GAO, Z.; RAO, M. **Study on the ultra high performance concrete containing limestone powder.** *Advanced Materials Research*, [s.l.], v. 250–253, p. 686–689, 2011. ISBN: 9783037851272, ISSN: 10226680, DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.250-253.686.

LIVI, C. N. **Influência da temperatura e pressão na hidratação e desempenho**

**mecânico de pastas para concreto de ultra-alto desempenho.** 354 p. - Tese - Universidade Federal de Santa Catarina, 2017.

LOTHENBACH, B. et al. **Influence of limestone on the hydration of Portland cements.** *Cement and Concrete Research*, [s.l.], v. 38, n° 6, p. 848–860, 2008. ISSN: 00088846, DOI: 10.1016/j.cemconres.2008.01.002.

LOWELL, S. et al. **Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density.** 1 ed. Dordrecht: Springer Science + Business Media New York, 2004. 365 p. ISBN: 978-1-4020-2303-3, DOI: 10.1007/978-1-4020-2303-3.

MADSEN, I. C.; SCARLETT, N. V. Y.; KERN, A. **Description and survey of methodologies for the determination of amorphous content via X-ray powder diffraction.** *Zeitschrift fur Kristallographie*, [s.l.], v. 226, n° 12, p. 944–955, 2011. ISSN: 00442968, DOI: 10.1524/zkri.2011.1437.

MATOS, Paulo R. DE et al. **Utilization of ceramic tile demolition waste as supplementary cementitious material: An early-age investigation.** *Journal of Building Engineering*, [s.l.], v. 38, n° January, p. 102187, 2021. ISSN: 23527102, DOI: 10.1016/j.job.2021.102187.

MATOS, Paulo Ricardo De et al. **Eco-friendly ultra-high performance cement pastes produced with quarry wastes as alternative fillers.** *Journal of Cleaner Production*, [s.l.], p. 122308, 2020. ISSN: 0959-6526, DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.122308.

MATOS, Paulo Ricardo DE et al. **Comparison between methods for determining the yield stress of cement pastes.** *Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering*, [s.l.], v. 42, n° 1, p. 1–13, 2020. ISBN: 0123456789, ISSN: 18063691, DOI: 10.1007/s40430-019-2111-2.

MATOS, W. O.; NÓBREGA, J. A. **Especiação de cromo em cimentos e derivados de cimento brasileiros.** *Química Nova*, [s.l.], v. 32, n° 8, p. 2094–2097, 2009. ISSN: 0100-4042, DOI: 10.1590/s0100-40422009000800020.

MATSCHEI, T.; GLASSER, F. P. **Temperature dependence, 0 to 40 °C, of the mineralogy of Portland cement paste in the presence of calcium carbonate.** *Cement and Concrete Research*, [s.l.], v. 40, n° 5, p. 763–777, 2010. ISSN: 00088846, DOI: 10.1016/j.cemconres.2009.11.010.

MAYBURY, J.; HO, J. C. M.; BINHOWIMAL, S. A. M. **Fillers to lessen shear thickening of cement powder paste.** *Construction and Building Materials*, [s.l.], v. 142, p. 268–279, 2017. ISSN: 09500618, DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2017.03.076.

MAZZACANE, P. et al. **MUCEM : The builder's perspective.** *RILEM-fib-AFGC Int.*

*Symposium on Ultra-High Performance Fibre-Reinforced Concrete UHPFRC 2013*, [s.l.], n° October, p. 3–16, 2013.

MBASHA, W.; HALDENWANG, R.; MASALOVA, I. **The influence of sulfate availability on rheology of fresh cement paste**. *Applied Rheology*, [s.l.], v. 30, n° 1, p. 54–63, 2020. ISSN: 16178106, DOI: 10.1515/ARH-2020-0106.

MEHDIPOUR, I.; KHAYAT, K. H. **Effect of particle-size distribution and specific surface area of different binder systems on packing density and flow characteristics of cement paste**. *Cement and Concrete Composites*, [s.l.], v. 78, n° January, p. 120–131, 2017. ISSN: 09589465, DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2017.01.005.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concrete**. 3 ed. [s.l.]: McGraw-Hill, 2014. 684 p. ISBN: 9789004310087, DOI: 10.15713/ins.mmj.3.

MENÉNDEZ, G.; BONAVETTI, V.; IRASSAR, E. F. **Strength development of ternary blended cement with limestone filler and blast-furnace slag**. *Cement and Concrete Composites*, [s.l.], v. 25, n° 1, p. 61–67, 2003. ISBN: 0958-9465, ISSN: 09589465, DOI: 10.1016/S0958-9465(01)00056-7.

MINARD, H. et al. **Mechanisms and parameters controlling the tricalcium aluminate reactivity in the presence of gypsum**. *Cement and Concrete Research*, [s.l.], v. 37, n° 10, p. 1418–1426, 2007. ISSN: 00088846, DOI: 10.1016/j.cemconres.2007.06.001.

MO, Z.; GAO, X.; SU, A. **Mechanical performances and microstructures of metakaolin contained UHPC matrix under steam curing conditions**. *Construction and Building Materials*, [s.l.], v. 268, p. 121112, 2021. ISSN: 09500618, DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.121112.

MOELLER, A. **Use of UHPC in offshore wind turbine foundations**. In: FEHLING, E.; SCHMIDT, M.; STURWALD, S. (Orgs.). *Ultra High Performance Concrete - Proceedings of the Second International Symposium on Ultra High Performance Concrete*. Kassel, Germany: Kassel university press GmbH, 2008. p. 863–870. ISBN: 978-3-89958-376-2.

MONAI, B.; SCHNABL, H. **Practice of UHPC in Austria**. In: FEHLING, E.; SCHMIDT, M.; STURWALD, S. (Orgs.). *Ultra High Performance Concrete - Proceedings of the Second International Symposium on Ultra High Performance Concrete*. Kassel, Germany: Kassel university press GmbH, 2008. p. 839–846. ISBN: 978-3-89958-376-2.

MOONEY, M. **The viscosity of a concentrated suspension of spherical particles**. *Journal of Colloid Science*, [s.l.], v. 6, n° 2, p. 162–170, 1951. ISBN: 0095-8522, ISSN: 00958522, DOI: 10.1016/0095-8522(51)90036-0.

MOUNANGA, P. et al. **Predicting Ca ( OH ) 2 content and chemical shrinkage of**

hydrating cement pastes using analytical approach To cite this version : HAL Id : hal-01007190 Predicting Ca ( OH ) 2 content and chemical shrinkage of hydrating cement pastes using analytical appro. [s.l.], 2004.

MUKHOPADHYAY, A. K. et al. **Direct Determination of Cement Composition by X-ray Diffraction.** [s.l.], p. 1–89, 2019.

NABER, C. et al. **The PONKCS method applied for time resolved XRD quantification of supplementary cementitious material reactivity in hydrating mixtures with ordinary Portland cement.** *Construction and Building Materials*, [s.l.], v. 214, p. 449–457, 2019. ISSN: 09500618, DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2019.04.157.

NGUYEN, V. H.; REMOND, S.; GALLIAS, J. L. **Influence of cement grouts composition on the rheological behaviour.** *Cement and Concrete Research*, [s.l.], v. 41, n° 3, p. 292–300, 2011. ISSN: 00088846, DOI: 10.1016/j.cemconres.2010.11.015.

OUYANG, X. et al. **Experimental investigation and prediction of elastic modulus of ultra-high performance concrete (UHPC) based on its composition.** *Cement and Concrete Research*, [s.l.], v. 138, n° September, p. 106241, 2020. ISSN: 00088846, DOI: 10.1016/j.cemconres.2020.106241.

PERRY, V. H.; PARSEKIAN, G. A.; SHRIVE, N. G. **Inovação em estruturas com concreto de ultra-alto desempenho na América do Norte.** *Concreto & Construções*, [s.l.], v. 87, p. 50–56, 2017.

PERRY, V. H.; SEIBERT, P. J. **The use of UHPFRC (Ductal®) for bridges in North America: The technology, applications and challenges facing commercialization.** In: FEHLING, E.; SCHMIDT, M.; STURWALD, S. (Orgs.). *Ultra High Performance Concrete - Proceedings of the Second International Symposium on Ultra High Performance Concrete.* Kassel, Germany: Kassel university press GmbH, 2008. p. 815–822. ISBN: 978-3-89958-376-2.

PLANK, J. et al. **Effectiveness of polycarboxylate superplasticizers in ultra-high strength concrete: The importance of PCE compatibility with silica fume.** *Journal of Advanced Concrete Technology*, [s.l.], v. 7, n° 1, p. 5–12, 2009. ISSN: 13468014, DOI: 10.3151/jact.7.5.

PUTTEN, J. VAN DER et al. **Determination of packing profiles for the verification of the compressible packing model in case of UHPC pastes.** *Materials and Structures/Materiaux et Constructions*, [s.l.], v. 50, n° 2, p. 1–14, 2017a. ISSN: 13595997, DOI: 10.1617/s11527-016-0986-2.

\_\_\_\_\_. **Determination of packing profiles for the verification of the compressible**

**packing model in case of UHPC pastes.** *Materials and Structures/Materiaux et Constructions*, [s.l.], v. 50, n° 2, 2017b. ISSN: 13595997, DOI: 10.1617/s11527-016-0986-2.

PYO, S.; KIM, H. K. **Fresh and hardened properties of ultra-high performance concrete incorporating coal bottom ash and slag powder.** *Construction and Building Materials*, [s.l.], v. 131, p. 459–466, 2017. ISSN: 09500618, DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2016.10.109.

QIAN, D. et al. **A novel development of green ultra-high performance concrete (UHPC) based on appropriate application of recycled cementitious material.** *Journal of Cleaner Production*, [s.l.], v. 261, p. 121231, 2020. ISSN: 09596526, DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.121231.

RAGALWAR, K. et al. **Significance of the particle size distribution modulus for strain-hardening-ultra-high performance concrete (SH-UHPC) matrix design.** *Construction and Building Materials*, [s.l.], v. 234, p. 117423, 2020. ISSN: 09500618, DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2019.117423.

RAHMATABADI, M. A. D. **Mechanical Properties of Reactive Powder Concrete under Pre-Setting Pressure and Different Curing Regimes.** *International Journal of Structural and Civil Engineering Research*, [s.l.], v. 4, n° 4, p. 354–358, 2015. ISSN: 23196009, DOI: 10.18178/ijscer.4.4.354-358.

RAMOS, G. A. et al. **Effect of porcelain tile polishing residue on eco-efficient geopolymer: Rheological performance of pastes and mortars.** *Journal of Building Engineering*, [s.l.], v. 32, n° June, p. 101699, 2020. ISSN: 23527102, DOI: 10.1016/j.jobbe.2020.101699.

REBENTROST, M.; WIGHT, G. **Experience and Applications of Ultra-high Performance Concrete in Asia.** In: FEHLING, Ekkehard; SCHMIDT, M.; STURWALD, S. (Orgs.). *Ultra High Performance Concrete - Proceedings of the Second International Symposium on Ultra High Performance Concrete*. Kassel, Germany: Kassel university press GmbH, 2008. p. 19–30. ISBN: 978-3-89958-376-2.

RICHARD, P.; CHEYREZY, M. H. **Reactive powder concretes with high ductility and 200 - 800 Mpa compressive strength.** *Proceedings of V. Mohan Malhotra Symposium*, [s.l.], p. 507–518, 1994. DOI: 10.14359/4536.

RIETVELD, H M. **A profile refinement method for nuclear and magnetic structures.** *Journal of Applied Crystallography*, [s.l.], v. 2, n° 2, p. 65–71, 1969. DOI: 10.1107/S0021889869006558.

RIETVELD, Hugo M. **The Rietveld method.** *Physica Scripta*, [s.l.], v. 89, n° 9, 2014.

ISSN: 14024896, DOI: 10.1088/0031-8949/89/9/098002.

ROUSSEL, N. et al. **The origins of thixotropy of fresh cement pastes.** *Cement and Concrete Research*, [s.l.], v. 42, n° 1, p. 148–157, 2012. ISSN: 00088846, DOI: 10.1016/j.cemconres.2011.09.004.

ROY, D. M.; GOUDA, G. R.; BOBROWSKY, A. **Very high strength cement pastes prepared by hot pressing and other high pressure techniques.** *Cement and Concrete Research*, [s.l.], v. 2, n° 3, p. 349–366, 1972. ISBN: 0008-8846, ISSN: 00088846, DOI: 10.1016/0008-8846(72)90075-0.

RUSSEL, G, H.; GRAYBEAL, B. a. **Ultra-High Performance Concrete : A State-of-the-Art Report for the Bridge Community.** [s.l.]: Federal Highway Administration, 2013. 171 p. DOI: FHWA-HRT-13-060.

SAAK, A. W.; JENNINGS, H. M.; SHAH, S. P. **The influence of wall slip on yield stress and viscoelastic measurements of cement paste.** *Cement and Concrete Research*, [s.l.], v. 31, n° 2, p. 205–212, 2001. ISSN: 00088846, DOI: 10.1016/S0008-8846(00)00440-3.

SALAHUDDIN, H. et al. **Effect of recycled fine aggregates on performance of Reactive Powder Concrete.** *Construction and Building Materials*, [s.l.], v. 243, p. 118223, 2020. ISSN: 09500618, DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.118223.

SAOÛT, G. LE; KOCABA, V.; SCRIVENER, K. **Application of the Rietveld method to the analysis of anhydrous cement.** *Cement and Concrete Research*, [s.l.], v. 41, n° 2, p. 133–148, 2011. ISSN: 00088846, DOI: 10.1016/j.cemconres.2010.10.003.

SCARLETT, N. V. Y.; MADSEN, I. C. **Quantification of phases with partial or no known crystal structures.** *Powder Diffraction*, [s.l.], v. 21, n° 4, p. 278–284, 2006. ISSN: 0885-7156, DOI: 10.1154/1.2362855.

SCHNEIDER, C. A.; RASBAND, W. S.; ELICEIRI, K. W. **NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis.** *Nature Methods*, [s.l.], v. 9, n° 7, p. 671–675, 2012. ISSN: 15487091, DOI: 10.1038/nmeth.2089.

SCHÖLER, A. et al. **Hydration of quaternary Portland cement blends containing blast-furnace slag, siliceous fly ash and limestone powder.** *Cement and Concrete Composites*, [s.l.], v. 55, p. 374–382, 2015. ISSN: 09589465, DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2014.10.001.

SCRIVENER, K. et al. **Advances in understanding cement hydration mechanisms.** *Cement and Concrete Research*, [s.l.], v. 124, n° July, p. 105823, 2019. ISSN: 00088846, DOI: 10.1016/j.cemconres.2019.105823.

SCRIVENER, K. L. et al. **Quantitative study of Portland cement hydration by X-ray**

**diffraction/Rietveld analysis and independent methods.** *Cement and Concrete Research*, [s.l.], v. 34, n° 9, p. 1541–1547, 2004. ISSN: 00088846, DOI: 10.1016/j.cemconres.2004.04.014.

SCRIVENER, Karen et al. **Calcined clay limestone cements (LC3).** *Cement and Concrete Research*, [s.l.], v. 114, n° March 2017, p. 49–56, 2018. ISSN: 00088846, DOI: 10.1016/j.cemconres.2017.08.017.

SCRIVENER, Karen L. et al. **TC 238-SCM: hydration and microstructure of concrete with SCMs: State of the art on methods to determine degree of reaction of SCMs.** *Materials and Structures/Materiaux et Constructions*, [s.l.], v. 48, n° 4, p. 835–862, 2015. ISBN: 1152701505274, ISSN: 13595997, DOI: 10.1617/s11527-015-0527-4.

SCRIVENER, Karen L.; JUILLAND, P.; MONTEIRO, P. J. M. **Advances in understanding hydration of Portland cement.** *Cement and Concrete Research*, [s.l.], v. 78, p. 38–56, 2015. ISSN: 00088846, DOI: 10.1016/j.cemconres.2015.05.025.

SHI, C. et al. **A review on ultra high performance concrete: Part I. Raw materials and mixture design.** *Construction and Building Materials*, [s.l.], v. 101, p. 741–751, 2015. ISSN: 09500618, DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2015.10.088.

SNELLINGS, R.; SALZE, A.; SCRIVENER, K. L. **Use of X-ray diffraction to quantify amorphous supplementary cementitious materials in anhydrous and hydrated blended cements.** *Cement and Concrete Research*, [s.l.], v. 64, p. 89–98, 2014. ISSN: 00088846, DOI: 10.1016/j.cemconres.2014.06.011.

SNELLINGS, Ruben et al. **The zeolite-lime pozzolanic reaction: Reaction kinetics and products by in situ synchrotron X-ray powder diffraction.** *Microporous and Mesoporous Materials*, [s.l.], v. 126, n° 1–2, p. 40–49, 2009. ISSN: 13871811, DOI: 10.1016/j.micromeso.2009.05.017.

\_\_\_\_\_. **X-ray powder diffraction applied to cement.** In: SCRIVENER, Karen; SNELLINGS, R.; LOTHENBACH, B. (Orgs.). *A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials*. 1 ed. Boca Raton: Taylor e Francis Group, 2016. p. 108–162. ISBN: 13: 978-1-4987-3867-5.

\_\_\_\_\_. **RILEM TC-238 SCM recommendation on hydration stoppage by solvent exchange for the study of hydrate assemblages.** *Materials and Structures/Materiaux et Constructions*, [s.l.], v. 51, n° 6, 2018. ISBN: 0123456789, ISSN: 13595997, DOI: 10.1617/s11527-018-1298-5.

SOLIMAN, N. A.; TAGNIT-HAMOU, A. **Development of ultra-high-performance concrete using glass powder – Towards ecofriendly concrete.** *Construction and Building*

*Materials*, [s.l.], v. 125, p. 600–612, 2016. ISSN: 09500618, DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2016.08.073.

SOLIMAN, Nancy A.; TAGNIT-HAMOU, A. **Using particle packing and statistical approach to optimize eco-efficient ultra-high-performance concrete.** *ACI Materials Journal*, [s.l.], v. 114, n° 6, p. 847–858, 2017. ISSN: 0889325X, DOI: 10.14359/51701001.

SONG, Q. et al. **Key parameters in optimizing fibres orientation and distribution for Ultra-High Performance Fibre Reinforced Concrete (UHPFRC).** *Construction and Building Materials*, [s.l.], v. 188, p. 17–27, 2018. ISSN: 09500618, DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2018.08.102.

SOROKA, I.; STERN, N. **Calcareous fillers and the compressive strength of portland cement.** *Cement and Concrete Research*, [s.l.], v. 6, n° 3, p. 367–376, 1976. ISBN: 9781435486577, ISSN: 00088846, DOI: 10.1016/0008-8846(76)90099-5.

ŠTEFANČIČ, M. et al. **Particle packing and rheology of cement pastes at different replacement levels of cement by  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> submicron particles.** *Construction and Building Materials*, [s.l.], v. 139, p. 256–266, 2017. ISSN: 09500618, DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2017.02.079.

T. DE GRAZIA, M. et al. **Investigation of the use of continuous particle packing models (PPMs) on the fresh and hardened properties of low-cement concrete (LCC) systems.** *Construction and Building Materials*, [s.l.], v. 195, p. 524–536, 2019. ISSN: 09500618, DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2018.11.051.

TAFRAOUI, A. et al. **Metakaolin in the formulation of UHPC.** *Construction and Building Materials*, [s.l.], v. 23, n° 2, p. 669–674, 2009. ISBN: 0950061808, ISSN: 09500618, DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2008.02.018.

TANAKA, Y. et al. **Durability performance of UFC sakata-mira footbridge under sea environment.** *Proceedings of FraMCoS-7*, [s.l.], p. 1648–1654, 2010. ISBN: 9788957081822.

TAYLOR, H. F. W. **Cement chemistry.** London: Thomas Telford Publishing, 1997. 459 p. ISBN: 0727725920.

TAYLOR, H. F. W.; FAMY, C.; SCRIVENER, K. L. **Delayed ettringite formation.** *Cement and Concrete Research*, [s.l.], v. 31, n° 5, p. 683–693, 2001. ISSN: 00088846, DOI: 10.1016/S0008-8846(01)00466-5.

TOBY, B. H. **R factors in Rietveld analysis: How good is good enough?** *Powder Diffraction*, [s.l.], v. 21, n° 1, p. 67–70, 2006. ISSN: 0885-7156, DOI: 10.1154/1.2179804.

TRACZ, T. **Open porosity of cement pastes and their gas permeability.** *Bulletin of the*

*Polish Academy of Sciences: Technical Sciences*, [s.l.], v. 64, n° 4, p. 775–783, 2016. ISSN: 02397528, DOI: 10.1515/bpasts-2016-0086.

TUAN, N. VAN et al. **The study of using rice husk ash to produce ultra high performance concrete.** *Construction and Building Materials*, [s.l.], v. 25, n° 4, p. 2030–2035, 2011. ISBN: 9788778773012, ISSN: 09500618, DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2010.11.046.

VALENTINI, L. et al. **Simulation of the hydration kinetics and elastic moduli of cement mortars by microstructural modelling.** *Cement and Concrete Composites*, [s.l.], v. 52, p. 54–63, 2014. ISSN: 09589465, DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2014.05.005.

VANCE, K.; SANT, G.; NEITHALATH, N. **The rheology of cementitious suspensions: A closer look at experimental parameters and property determination using common rheological models.** *Cement and Concrete Composites*, [s.l.], v. 59, p. 38–48, 2015. ISSN: 09589465, DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2015.03.001.

VANDAMME, M.; ULM, F. J.; FONOLLOSA, P. **Nanogranular packing of C-S-H at substoichiometric conditions.** *Cement and Concrete Research*, [s.l.], v. 40, n° 1, p. 14–26, 2010. ISSN: 00088846, DOI: 10.1016/j.cemconres.2009.09.017.

VARHEN, C. et al. **Effect of the substitution of cement by limestone filler on the rheological behaviour and shrinkage of microconcretes.** *Construction and Building Materials*, [s.l.], v. 125, p. 375–386, 2016. ISSN: 09500618, DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2016.08.062.

VIGNESHWARI, M.; ARUNACHALAM, K.; ANGAYARKANNI, A. **Replacement of silica fume with thermally treated rice husk ash in Reactive Powder Concrete.** *Journal of Cleaner Production*, [s.l.], v. 188, p. 264–277, 2018. ISSN: 09596526, DOI: 10.1016/j.jclepro.2018.04.008.

WALLEVIK, O. H. et al. **Avoiding inaccurate interpretations of rheological measurements for cement-based materials.** *Cement and Concrete Research*, [s.l.], v. 78, p. 100–109, 2015. ISSN: 00088846, DOI: 10.1016/j.cemconres.2015.05.003.

WANG, C. et al. **Preparation of Ultra-High Performance Concrete with common technology and materials.** *Cement and Concrete Composites*, [s.l.], v. 34, n° 4, p. 538–544, 2012. ISSN: 09589465, DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2011.11.005.

WANG, X. et al. **Mix design and characteristics evaluation of an eco-friendly Ultra-High Performance Concrete incorporating recycled coral based materials.** *Journal of Cleaner Production*, [s.l.], v. 165, p. 70–80, 2017. ISSN: 09596526, DOI: 10.1016/j.jclepro.2017.07.096.

\_\_\_\_\_. **Optimized treatment of recycled construction and demolition waste in**

**developing sustainable ultra-high performance concrete.** *Journal of Cleaner Production*, [s.l.], v. 221, p. 805–816, 2019. ISSN: 09596526, DOI: 10.1016/j.jclepro.2019.02.201.

WEERDT, K. DE et al. **Hydration mechanisms of ternary Portland cements containing limestone powder and fly ash.** *Cement and Concrete Research*, [s.l.], v. 41, n° 3, p. 279–291, 2011. ISBN: 0008-8846, ISSN: 00088846, DOI: 10.1016/j.cemconres.2010.11.014.

WERDER, J. VON et al. **Thermal and hydrothermal treatment of UHPC: influence of the process parameters on the phase composition of ultra-high performance concrete.** *Materials and Structures/Materiaux et Constructions*, [s.l.], v. 54, n° 1, 2021. ISBN: 0123456789, ISSN: 13595997, DOI: 10.1617/s11527-021-01633-w.

WESTMAN, A. E. R.; HUGILL, H. R. **the Packing of Particles.** *Journal of the American Ceramic Society*, [s.l.], v. 13, n° 10, p. 767–779, 1930. ISSN: 15512916, DOI: 10.1111/j.1151-2916.1930.tb16222.x.

WINNEFELD, F.; SCHOLER, A.; LOTHENBACH, B. **Sample preparation.** In: SCRIVENER, Karen; SNELLINGS, R.; LOTHENBACH, B. (Orgs.). *A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials*. 1 ed. Boca Raton: Taylor e Francis Group, 2016. p. 1–32. ISBN: 13: 978-1-4987-3867-5.

WONG, H. H. C.; KWAN, A. K. H. **Packing density of cementitious materials: Part 1-measurement using a wet packing method.** *Materials and Structures/Materiaux et Constructions*, [s.l.], v. 41, n° 4, p. 689–701, 2008. ISSN: 13595997, DOI: 10.1617/s11527-007-9274-5.

WU, Z.; KHAYAT, K. H.; SHI, C. **Changes in rheology and mechanical properties of ultra-high performance concrete with silica fume content.** *Cement and Concrete Research*, [s.l.], v. 123, n° October 2018, p. 105786, 2019. ISSN: 00088846, DOI: 10.1016/j.cemconres.2019.105786.

WU, Z.; SHI, C.; HE, W. **Comparative study on flexural properties of ultra-high performance concrete with supplementary cementitious materials under different curing regimes.** *Construction and Building Materials*, [s.l.], v. 136, p. 307–313, 2017. ISSN: 09500618, DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2017.01.052.

WU, Z.; SHI, C.; KHAYAT, K. H. **Multi-scale investigation of microstructure, fiber pullout behavior, and mechanical properties of ultra-high performance concrete with nano-CaCO<sub>3</sub> particles.** *Cement and Concrete Composites*, [s.l.], v. 86, p. 255–265, 2018. ISSN: 09589465, DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2017.11.014.

YAHIA, A. **Shear-thickening behavior of high-performance cement grouts -**

**Influencing mix-design parameters.** *Cement and Concrete Research*, [s.l.], v. 41, n° 3, p. 230–235, 2011. ISSN: 00088846, DOI: 10.1016/j.cemconres.2010.11.004.

\_\_\_\_\_. **Effect of solid concentration and shear rate on shear-thickening response of high-performance cement suspensions.** *Construction and Building Materials*, [s.l.], v. 53, p. 517–521, 2014. ISSN: 09500618, DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2013.10.078.

YAZICI, H. et al. **Utilization of fly ash and ground granulated blast furnace slag as an alternative silica source in reactive powder concrete.** *Fuel*, [s.l.], v. 87, n° 12, p. 2401–2407, 2008. ISBN: 0016-2361, ISSN: 00162361, DOI: 10.1016/j.fuel.2008.03.005.

YOO, D.-Y.; BANTHIA, N. **Mechanical properties of ultra-high-performance fiber-reinforced concrete: A review.** *Cement and Concrete Composites*, [s.l.], v. 73, p. 267–280, 2016. ISSN: 0958-9465, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2016.08.001>.

YU, R. et al. **A study of multiple effects of nano-silica and hybrid fibres on the properties of Ultra-High Performance Fibre Reinforced Concrete (UHPFRC) incorporating waste bottom ash (WBA).** *Construction and Building Materials*, [s.l.], v. 60, p. 98–110, 2014. ISSN: 09500618, DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2014.02.059.

\_\_\_\_\_. **Impact resistance of a sustainable Ultra-High Performance Fibre Reinforced Concrete (UHPFRC) under pendulum impact loadings.** *Construction and Building Materials*, [s.l.], v. 107, p. 203–215, 2016. ISSN: 09500618, DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2015.12.157.

YU, R.; SPIESZ, P.; BROUWERS, H. J. H. **Effect of nano-silica on the hydration and microstructure development of Ultra-High Performance Concrete (UHPC) with a low binder amount.** *Construction and Building Materials*, [s.l.], v. 65, p. 140–150, 2014. ISSN: 09500618, DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2014.04.063.

\_\_\_\_\_. **Development of an eco-friendly Ultra-High Performance Concrete (UHPC) with efficient cement and mineral admixtures uses.** *Cement and Concrete Composites*, [s.l.], v. 55, p. 383–394, 2015. ISSN: 09589465, DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2014.09.024.

YU, Rui et al. **Sustainable development of Ultra-High Performance Fibre Reinforced Concrete (UHPFRC): Towards to an optimized concrete matrix and efficient fibre application.** *Journal of Cleaner Production*, [s.l.], v. 162, p. 220–233, 2017. ISSN: 09596526, DOI: 10.1016/j.jclepro.2017.06.017.

ZAJAC, M. et al. **Influence of limestone and anhydrite on the hydration of Portland cements.** *Cement and Concrete Composites*, [s.l.], v. 46, p. 99–108, 2014. ISSN: 09589465, DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2013.11.007.

ZHANG, J.; SCHERER, G. W. **Comparison of methods for arresting hydration of**

**cement.** *Cement and Concrete Research*, [s.l.], v. 41, n° 10, p. 1024–1036, 2011. ISSN: 00088846, DOI: 10.1016/j.cemconres.2011.06.003.

ZHAO, M.; ZHANG, X.; ZHANG, Y. **Effect of free water on the flowability of cement paste with chemical or mineral admixtures.** *Construction and Building Materials*, [s.l.], v. 111, p. 571–579, 2016. ISSN: 09500618, DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2016.02.057.

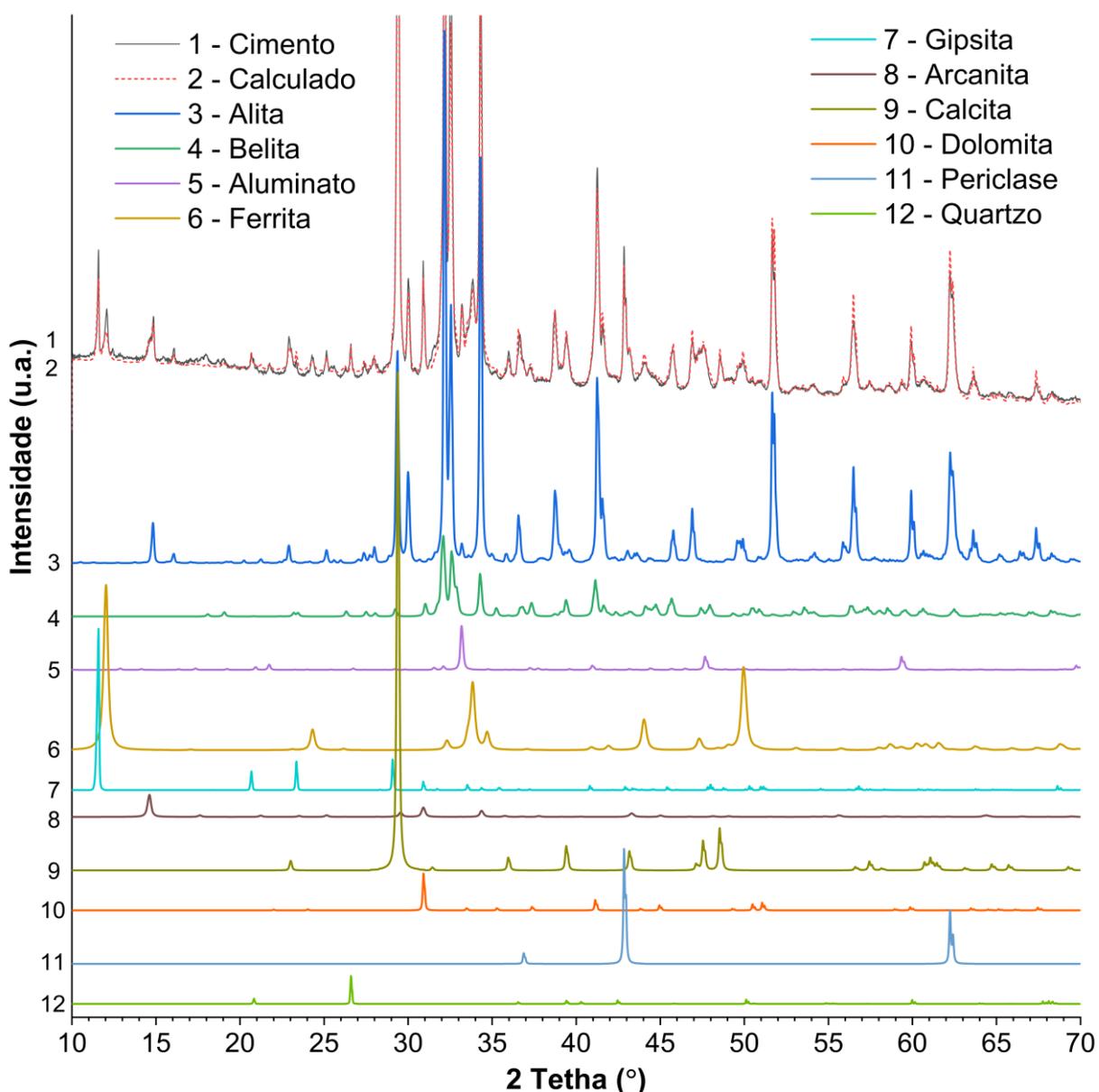
ZHAO, S.; SUN, W. **Nano-mechanical behavior of a green ultra-high performance concrete.** *Construction and Building Materials*, [s.l.], v. 63, p. 150–160, 2014. ISBN: 0950-0618, ISSN: 09500618, DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2014.04.029.

ZHOU, Q.; GLASSER, F. P. **Thermal stability and decomposition mechanisms of ettringite at <120°C.** *Cement and Concrete Research*, [s.l.], v. 31, n° 9, p. 1333–1339, 2001. ISSN: 00088846, DOI: 10.1016/S0008-8846(01)00558-0.

## APÊNDICE A – ANÁLISES COMPLEMENTARES DE DRX DOS MATERIAIS

O cimento Portland possui muitas fases, e muitos dos picos destas fases se sobrepõe. A belita e a ferrita possuem picos entre  $32^\circ 2\theta$  e  $35^\circ 2\theta$ , onde existem picos da alita. A calcita possui pico intenso em  $29^\circ 2\theta$ , onde há um pico de alita. Desta forma são necessários cuidados nos refinamentos, restringindo os parâmetros utilizados, obtendo maior precisão nos resultados. Verifica-se pelo difratograma do cimento Portland (Figura 75), que a maioria dos picos são formados por alita e belita.

Figura 75 – DRX de 3 horas na porta-amostra de 27 mm, do cimento e suas fases.



A quantidade de cada fase na amostra tem relação à intensidade das contagens. Para ilustrar o método, os DRX das fases foram separados. O difratograma superior em preto é a leitura realizada, sobreposto em vermelho está a análise quantitativa de fases (QPA), pelo método de Rietveld. Em seguida as demais fases são apresentadas, com as posições dos picos calculados. As intensidades das fases separadas não estão necessariamente na mesma escala, como se nota na ferrita. A gipsita possui um pico característico, sem muita sobreposição em  $11^\circ 2\theta$ , o aluminato em  $33^\circ 2\theta$ , o quartzo em  $26^\circ 2\theta$  e a periclase em  $43^\circ 2\theta$ .

A Tabela 19 apresenta as quantificações das fases do cimento e do cimento moído.

Tabela 19 – Análise quantitativa de fases do cimento.

	Cimento				Cimento moído			
	P. a. 27mm 3h	P. a. ZB 30 min	Média	DP	P. a. 27mm 3h	P. a. ZB 30 min	Média	DP
Alita	52,57	51,71	52,14	0,61	54,86	55,34	55,10	0,34
Belita	15,09	17,34	16,21	1,59	16,31	16,37	16,34	0,04
Aluminato	2,58	2,26	2,42	0,23	2,18	2,53	2,35	0,25
Calcita	8,76	9,35	9,05	0,42	6,64	6,15	6,40	0,35
Ferrita	10,76	10,48	10,62	0,20	10,90	10,89	10,90	0,01
Gipsita	1,91	0,78	1,34	0,80	1,98	1,25	1,62	0,51
Dolomita	1,78	1,93	1,86	0,11	0,66	0,96	0,81	0,21
Periclase	5,30	4,93	5,11	0,27	5,37	5,35	5,36	0,01
Quartzo	0,36	0,63	0,49	0,19	0,49	0,62	0,55	0,09
Arcanita	0,91	0,61	0,76	0,21	0,62	0,55	0,58	0,05

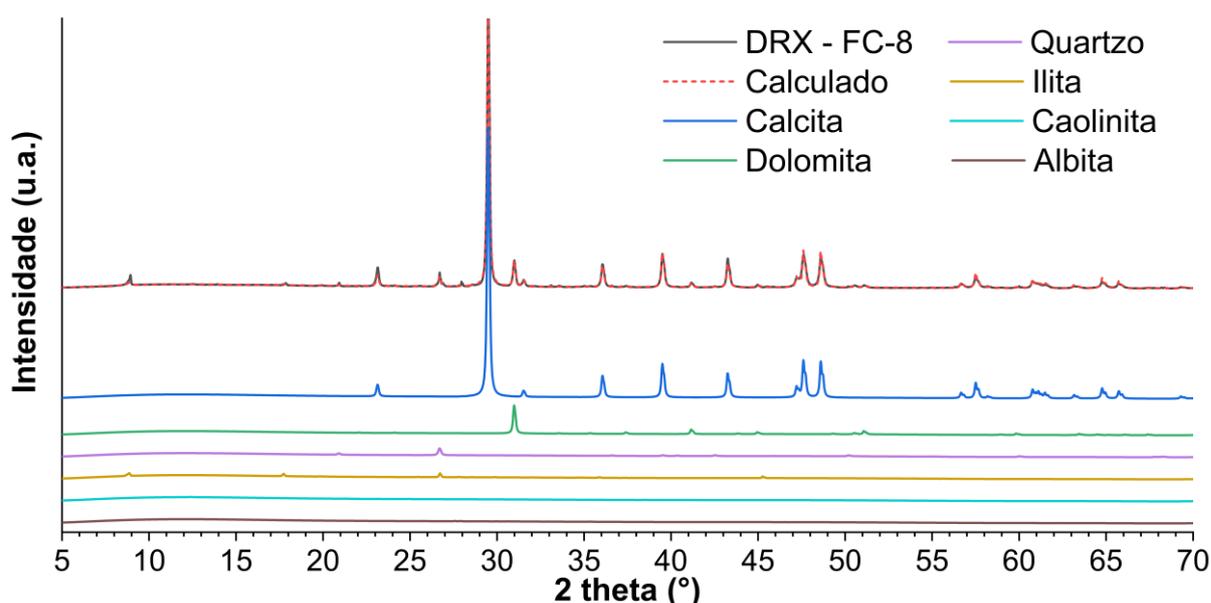
Fonte: Elaborada pelo autor.

Foram utilizadas dois tempos de ensaio, 30 minutos na porta-amostra *zero background* (ZB) e 3 horas na porta-amostra de 27 mm. Uma recomendação para uma análise mais precisa, é o uso de materiais com diâmetros menores que  $10 \mu\text{m}$  (SAOÛT *et al.*, 2011). O cimento utilizado tem  $D_{50}$  de  $16 \mu\text{m}$ . Para verificar a precisão dos resultados, cinquenta gramas de cimento foram moídas por 1 hora, em moinho de bolas Pulverissete 6, com 10 bolas de ágata de 1 cm, em 300 rpm. Verificou-se pelos menores desvios padrões no cimento moído, que os picos ficaram mais evidentes. No entanto, a moagem pode suprimir algumas fases, como pode ter ocorrido com a calcita e dolomita. Observa-se que os valores obtidos entre as quatro análises possuem valores próximos, com exceção da gipsita, que teve uma redução considerável quando se utilizou a porta-amostra ZB. Isso pode estar relacionado as maiores orientações preferenciais que o uso da porta-amostra ZB pode gerar. Este efeito é minimizado com a técnica *backloading*,

na porta-amostra de 27 mm. Por fim decidiu-se utilizar as quantidades de fase do cimento ensaiado por 3 horas na porta- amostra de 27 mm, não moído, sendo este o ensaio com maior resolução (maior tempo de ensaio).

A Figura 76 demonstra que a maior parte dos picos dos FC são referentes a calcita, seguida da dolomita e quartzo. Por se tratar de uma rocha natural, as fases menores foram encontradas após intensa investigação. Foram usados diversos softwares para procurar os picos não ajustados, como o HighScore da Malvern Panalytical's e o Match! da Crystal Impact. Além destes, buscou-se através das ferramentas presentes nos sites da Mineralogy Database e da ICSD. Contudo, sem sucesso, apesar de terem sido testadas mais de 20 fichas catalográficas. Por fim encontraram-se as fases da ilita, caolinita e albita no trabalho de Mukhopadyay *et al.* (2019), que apresentaram bons ajustes em todos os difratogramas. Foram feitas 2 análises nos três FC, uma de 30 minutos e outra de 3 horas, utilizando a porta-amostra ZB.

Figura 76 – DRX de três horas do FC-8 e suas fases.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A Tabela 20 apresenta os valores de média e desvio padrão dos FC. A calcita é a principal fase presente, seguida da dolomita. Isso era esperado pela baixa quantidade de óxido de magnésio presente nas amostras (FRX: 2,44%). O quartzo (FRX: 4,81% de óxido de silício) e a ilita, apresentam baixos teores (2%), enquanto quantidades ainda menores (0,4%) foram encontradas para a caolinita e a albita. Acredita-se que possa haver ainda mais fases menores, porém, como o ajuste dos principais picos estava visualmente coerente, a análise foi tomada como suficiente. Todas as quantidades ficaram próximas nos 6 ensaios. Foram utilizados os

valores dos ensaios de 3 horas, pois estes ensaios possuíam melhores resoluções. Destaca-se que as contagens do pico principal da calcita em  $29,5^\circ 2\theta$ , e o tamanho de cristalito diminuíram com a moagem. O tamanho de cristalito (*Cry size L*), diminuiu com a diminuição do tamanho do FC. No FC-32 o valor foi de 152 nm, 129 nm para o FC-16 e 98 nm para o FC-8. O que pode ter ocorrido é que, com o aumento da moagem, houve menos orientação preferencial, o que afetou a intensidade relativa dos picos.

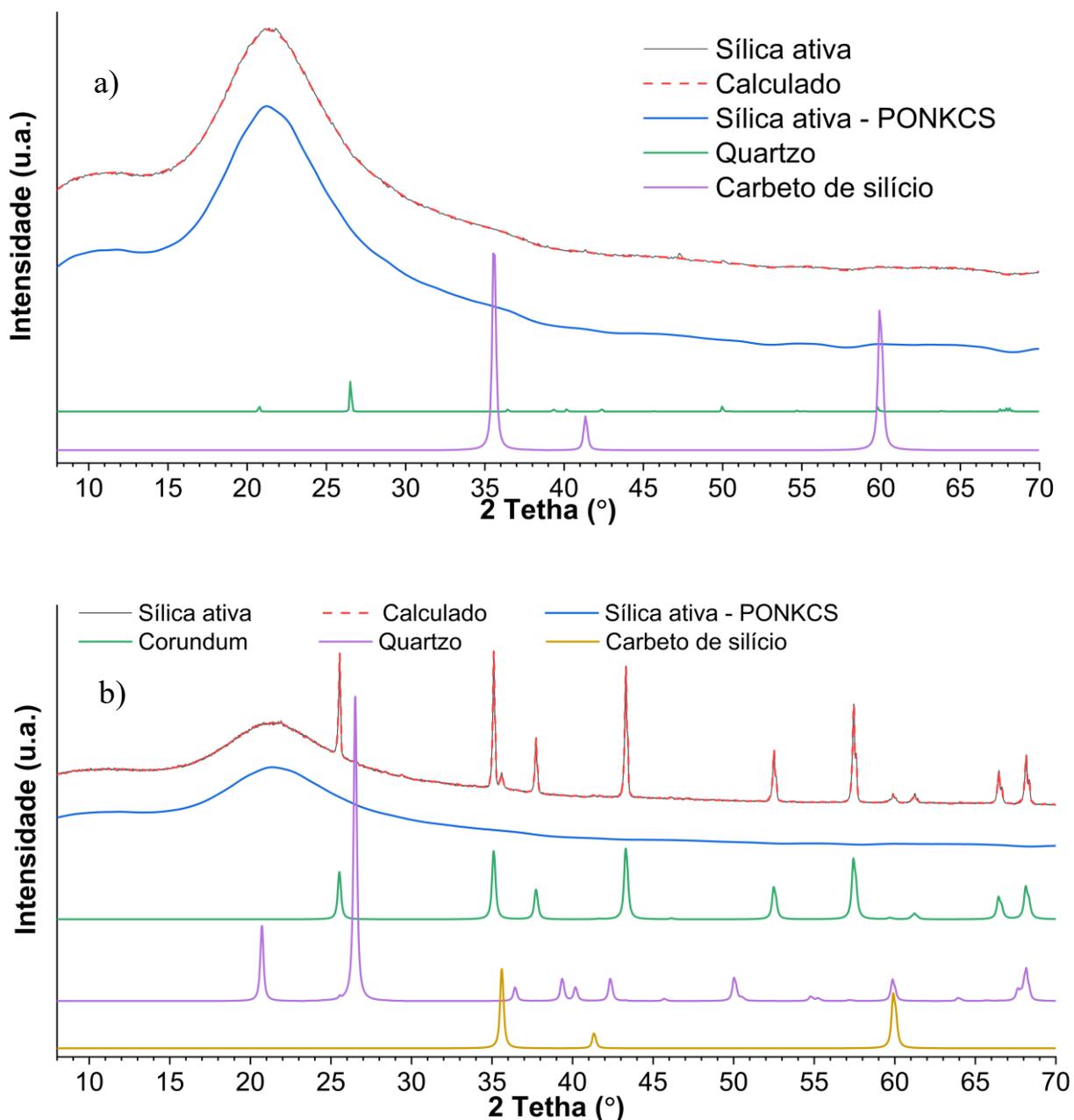
Tabela 20 – Análise quantitativa de fases do filer calcário.

	Fíler calcário 3h		Fíler calcário 30 minutos		Todas os ensaios	
	Média	DP	Média	DP	Média	DP
Calcita	86,40	1,20	86,96	0,70	86,68	0,93
Dolomita	8,90	0,49	8,35	0,54	8,63	0,55
Quartzo	2,25	0,44	2,29	0,15	2,27	0,30
Ilita	1,78	0,18	1,75	0,16	1,77	0,15
Caolinita	0,44	0,09	0,35	0,03	0,40	0,08
Albita	0,23	0,05	0,30	0,07	0,26	0,07

Fonte: Elaborada pelo autor.

Observa-se o padrão amorfo no difratograma da SA (Figura 77 – a), indicado pelo halo amorfo e poucos picos cristalinos. Uma pequena quantidade de SiC (Carbeto de silício) e quartzo foram encontrados, demonstrando a alta pureza da SA utilizada. O método PONKCS (Partial or no Known Crystal Structure) (MADSEN *et al.*, 2011; SCARLETT; MADSEN, 2006), foi utilizado para criar uma pseudo-estrutura, calibrada para ajustar o halo amorfo da SA (Figura 77 – b). Este ajuste foi realizado com um *Pawley fit*. Inicialmente um pico foi ajustado para o halo, onde foram refinados a área e a posição do pico. A partir desse pico foi criado um *Pawley range*, adicionado um grupo espacial hkl do tipo P4 (NABER *et al.*, 2019), refinados os parâmetros de rede, cristalito e intensidades. Com a quantidade de alumina padrão (corundum) conhecida (20,21%), foi alterada a massa da célula até o valor encontrado de amorfo (79,79%). A estrutura amorfa da SA pode ser quantificada com PONKCS, considerando a massa da célula ajustada, desta forma a massa da SA é considerada no QPA.

Figura 77 – DRX da sílica ativa. (a) Sílica ativa ZB 2 horas e 30 minutos, (b) Sílica ativa 27mm 3 horas e 30 minutos com corundum.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Foram conduzidas três análises, duas com a porta-amostra ZB em ensaios de 30 minutos e 2,5 horas, utilizando o método PONKCS, e uma com a porta-amostra 27 mm utilizando corundum (padrão interno) por 3,5 horas. A Tabela 21 apresenta os valores de média e desvio padrão dos três ensaios.

Tabela 21 – Análise quantitativa de fases da sílica ativa.

	Sílica Ativa ZB PONKCS 30 min	Sílica Ativa ZB PONKCS 1h	Sílica Ativa 27mm Padrão interno 3h	Média	DP
Sílica ativa	99,67	99,92	99,80	99,80	0,12
Quartzo	0,18	0,06	0,12	0,12	0,06
Carbeto de silício - SiC	0,15	0,02	0,08	0,08	0,06

Fonte: Elaborada pelo autor.

## APÊNDICE B – ESTUDO PRELIMINAR EM PASTA

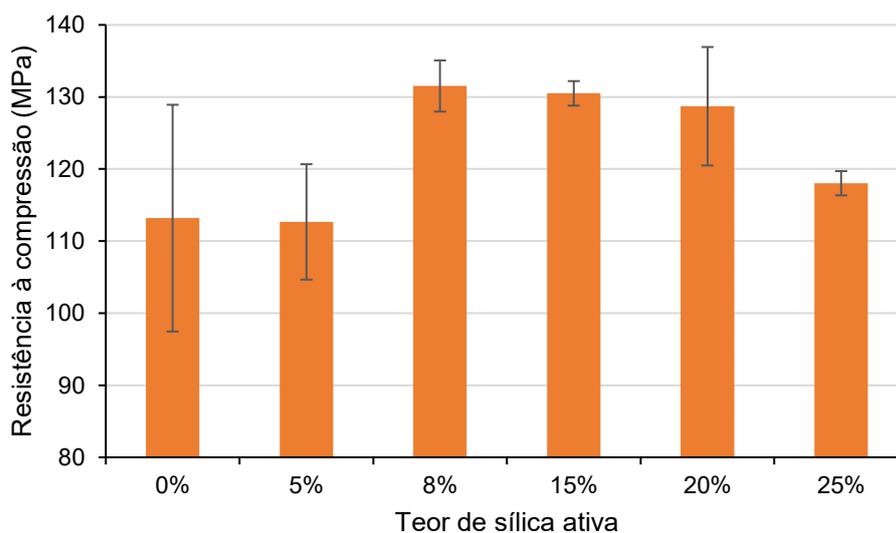
Para verificar o teor de sílica ativa utilizado, foram realizados ensaios de resistência à compressão em pastas de cimento e sílica ativa nos teores de 0, 5, 8, 15, 20 e 25%. A relação a/ag utilizada foi 0,20 e o teor de aditivo foi de 2,5% em relação à massa de cimento (Tabela 22). O misturador utilizado foi um de alto cisalhamento, 10.000 rpm. A média, o desvio padrão, dos ensaios realizados em 4 corpos de prova podem ser observados na Figura 78. O teor de 8% foi escolhido por ter apresentado a maior resistência à compressão.

Tabela 22 – Composições das pastas com diferentes teores de sílica ativa.

Composição das pastas de CUAD (kg/m <sup>3</sup> )					
Teor de SA	SA	Cimento	Água	SP	a/ag
0%	0	1951,22	390,24	48,80	0,20
5%	91,71	1834,09	385,16	45,87	0,20
8%	141,64	1769,28	382,72	44,20	0,20
15%	245,76	1637,34	373,01	40,93	0,20
20%	310,91	1554,13	373,01	38,87	0,20
25%	369,26	1476,78	370,66	36,93	0,20

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 78 – Resistência à compressão de pastas com diferentes teores de sílica ativa.



Fonte: Elaborada pelo autor.



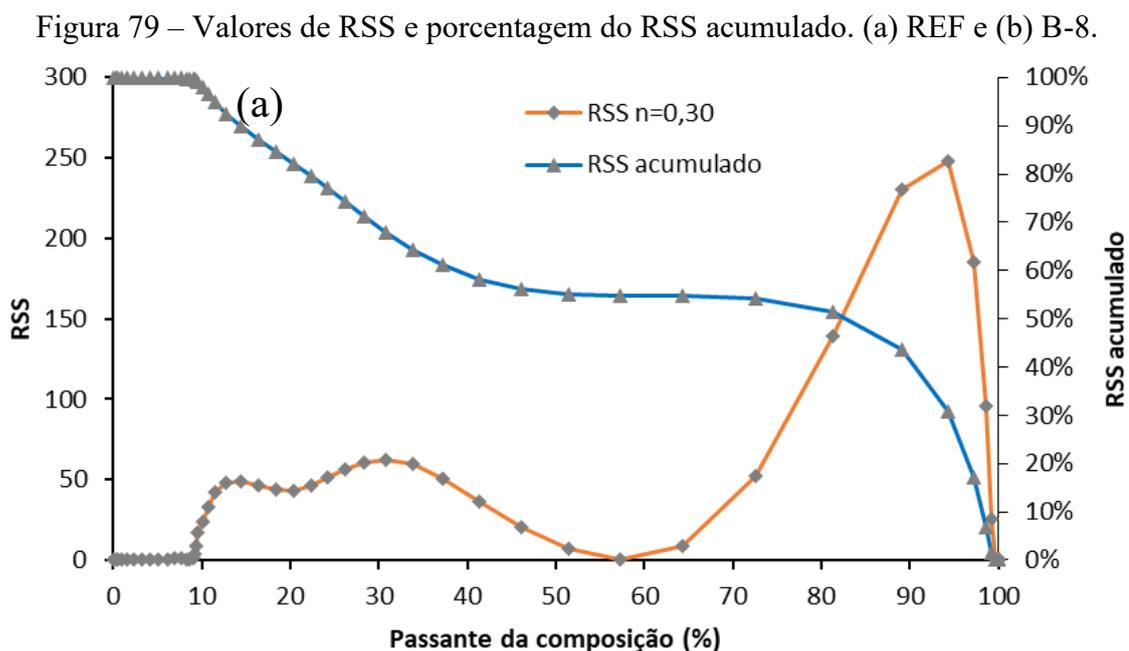
### APÊNDICE C – CÓDIGOS ICSD E AMCSD UTILIZADOS

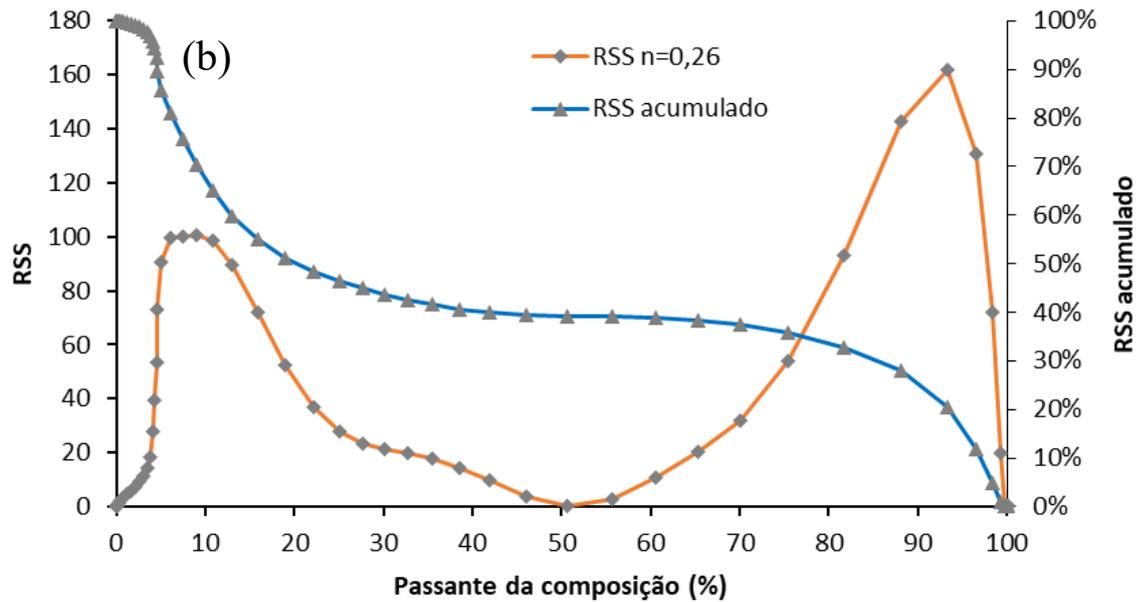
<b>Fase</b>	<b>Material</b>	<b>Código ICSD</b>
Alita (C <sub>3</sub> S - M3)	Cimento	94742
Belita (C <sub>2</sub> S - β)	Cimento	79550
Aluminato (C <sub>3</sub> A - cúbico)	Cimento	1841
Ferrita (C <sub>4</sub> AF - ortorrômbico)	Cimento	9197
Gipsita	Cimento	151692
Periclase	Cimento	9863
Arcanita	Cimento	79777
Calcita	Cimento; FC	79673
Dolomita	Cimento; FC	10404
Quartzo	Cimento; FC; SA	174
Carbeto de silício (SiC)	SA	156190
Ilita	FC	AMCSD 12865
Caolinita	FC	AMCSD 12232
Albita	FC	AMCSD 19652
Portlandita	Cimento hidratado	15471
Etringita	Cimento hidratado	155395
Hemicarbonato	Cimento hidratado	263124
Monocarbonato	Cimento hidratado	59327
α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Corundum)	Padrão interno e externo	9770



## APÊNDICE D – CÁLCULOS DE RSS DO MAA

Foram utilizadas nas análises granulométricas, 52 faixas de tamanhos de partículas, que corresponderiam a 52 peneiras. Entre as faixas 209 e 15  $\mu\text{m}$  somam-se 16 faixas (30%) e entre as faixas 13 e 0.046  $\mu\text{m}$  são 36 (70%). Para a composição REF, 51% do material é retido até a faixa de 15  $\mu\text{m}$ . Pelo cálculo direto do RSS, 51% do volume de material da composição REF teria 30% de influência no RSS, e o restante (49% do volume), seria responsável por 70% do valor do RSS. Portanto, verificou-se que devido à quantidade maior de faixas nos menores diâmetros, não seria possível comparar os resultados. Este efeito do maior aumento do RSS (em % do RSS total) nas faixas menores, pode ser observado na Figura 79. Verifica-se que nas curvas de RSS, há mais pontos nas partes mais finas da composição (entre 0 e 50%), do que nas partes mais grossas. A amostra B-8 tem maior aumento do RSS acumulado devido ao maior número de faixas menores, quando comparado com a amostra REF.

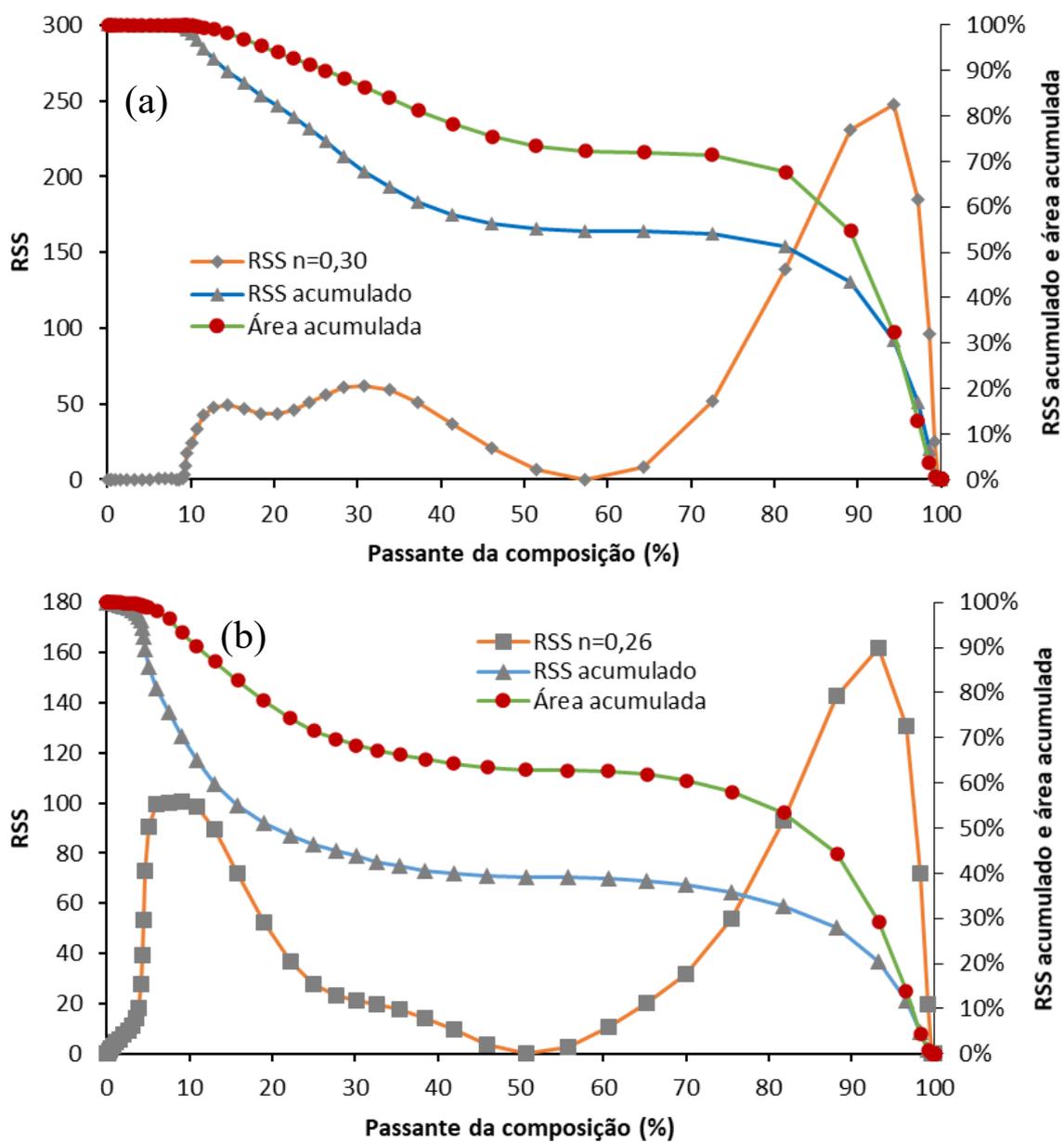




Fonte: Elaborada pelo autor.

Para contornar este efeito, foi utilizada a área abaixo do gráfico do RSS (Área RSS). A área do RSS é proporcional ao volume de material entre as faixas granulométricas, e não a quantidade de faixas. A Figura 80 demonstra as diferenças entre o somatório direto do RSS das faixas (%RSS acumulado) e o valor da área proporcional ao volume passante (% Área acumulada). Percebe-se que o somatório direto do RSS tem um incremento maior até os 50% do que quando comparado com o valor da área dos gráficos do RSS.

Figura 80 – Valores de RSS, porcentagem do RSS acumulado e da área acumulada. (a) REF e (b) B-8.



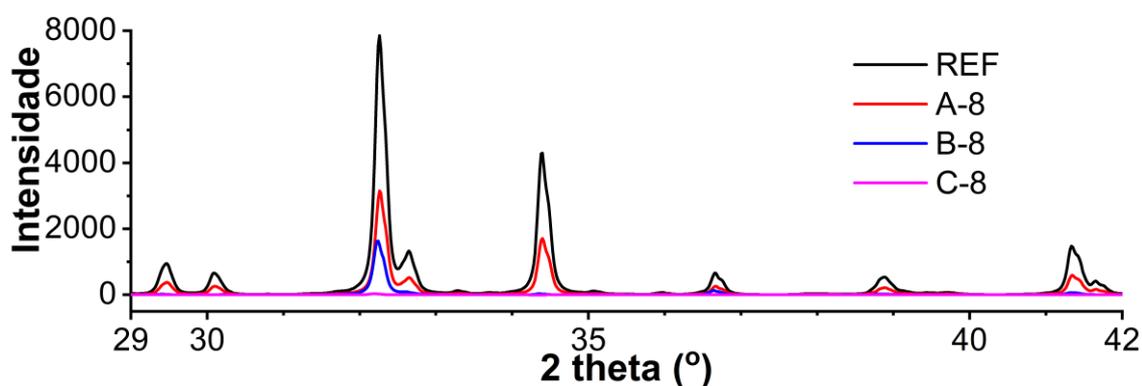
Fonte: Elaborada pelo autor.



## APÊNDICE E – ANÁLISES COMPLEMENTARES DOS RESULTADOS DE DRX

A Figura 81 mostra os picos da alita calculados aos 28 dias das pastas REF, A-8, B-8 e C-8. Nota-se que o pico de alita da pasta REF é maior, seguido das pastas A-8, B-8 e C-8. Isso se deve a diminuição da quantidade de clínquer com o aumento do FC, onde as pastas REF e A-8 possuem mais clínquer não hidratado. Para as B-8 e C-8 a maior parte da alita foi consumida, na amostra C-8 praticamente não há mais picos.

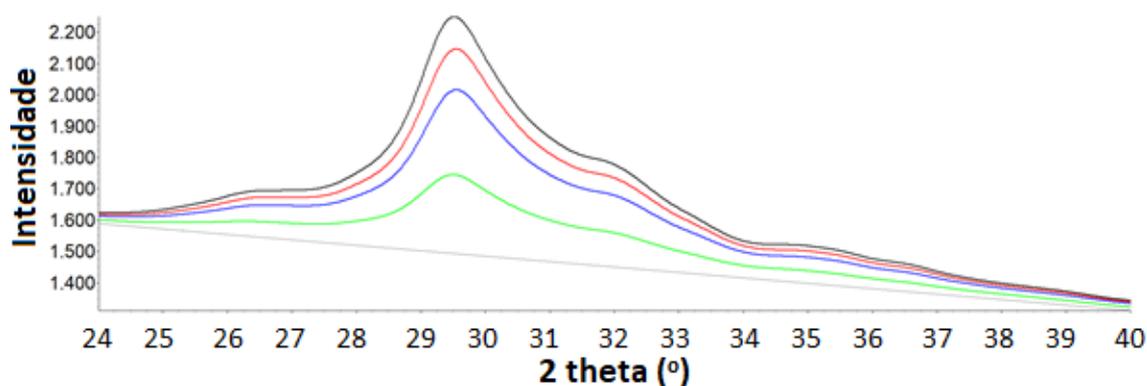
Figura 81 – Picos calculados da alita aos 28 dias das pastas REF, A-8, B-8 e C-8.



Fonte: Elaborada pelo autor.

O halo amorfo de C-S-H aos 28 dias diminuiu com a diminuição da quantidade de clínquer (Figura 82). Percebe-se que, mesmo com redução de 25% e 50% de clínquer, as pastas A-8 e B-8 possuem halos de C-S-H parecidos aos da pasta REF.

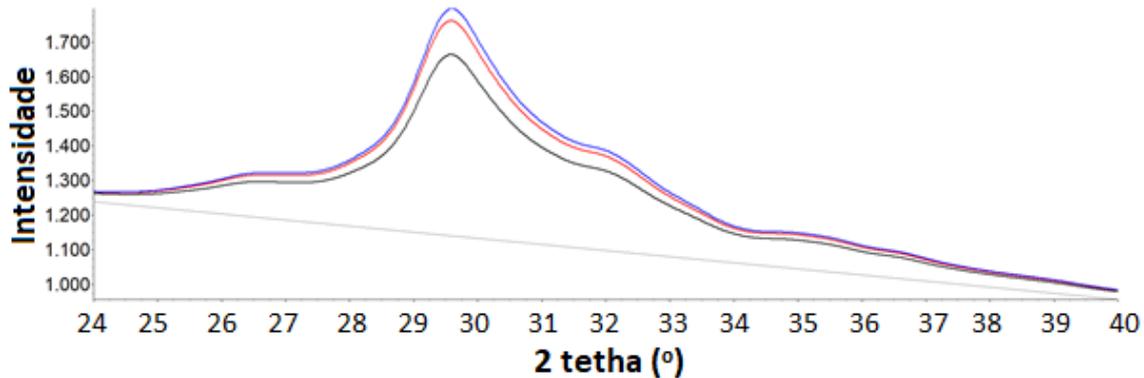
Figura 82 – Estrutura amorfa calculada do C-S-H aos 28 dias das REF, A-8, B-8 e C-8 (linhas preta, vermelha, azul e verde respectivamente).



Fonte: Elaborada pelo autor.

Os halos amorfos de C-S-H aos 28 dias, das pastas B, ficaram parecidos (Figura 83). As pastas B-16 e B-32 apresentaram halos maiores que a pasta B-8.

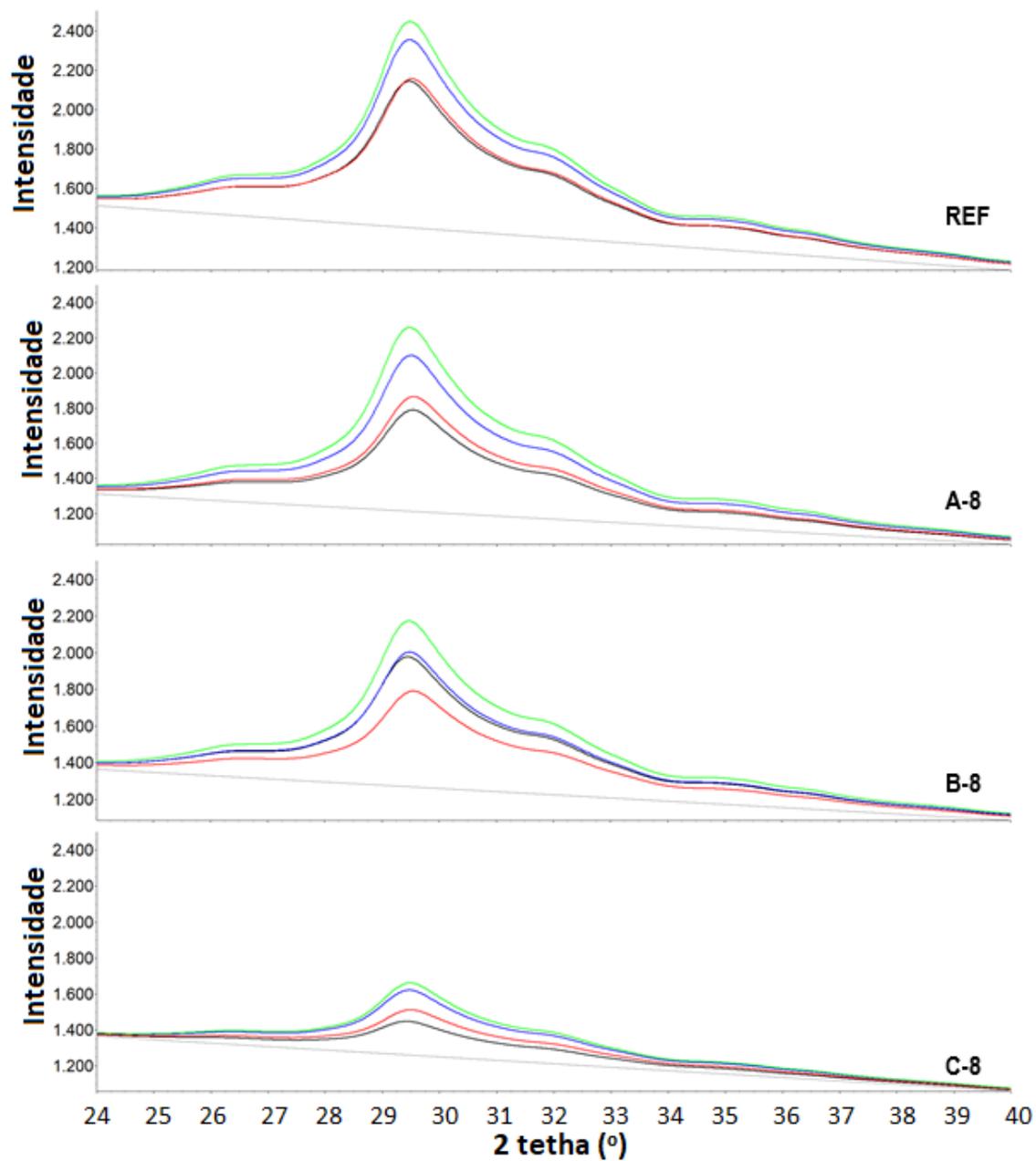
Figura 83 – Estrutura amorfa calculada do C-S-H aos 28 dias das B-8, B-16 e B-32 (linhas preta, vermelha e azul respectivamente).



Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 84 expõe a evolução do halo amorfo do C-S-H temporalmente. Um pequeno aumento do halo amorfo aconteceu entre os 7 e 28 dias, um grande aumento entre os 28 e 91 dias e um pequeno aumento entre os 91 e 365 dias. A única exceção foi a alteração da ordem entre o 7 e 28 dias da pasta B-8, onde o halo dos 7 dias aparece menor que o halo dos 28 dias. A intensidade do halo aumentou, com o aumento da quantidade de cimento nas composições, indicando maiores quantidades de C-S-H.

Figura 84 – Estrutura amorfa calculada do C-S-H aos 7, 28, 91 e 365 dias (linhas preta, vermelha, azul e verde respectivamente) das pastas REF, A-8, B-8 e C-8.



Fonte: Elaborada pelo autor.