

USO DE RESÍDUOS EM SISTEMAS CIMENTÍCEOS – APLICAÇÃO DO
MÉTODO FÍSICO-QUÍMICO PARA OTIMIZAÇÃO DE FORMULAÇÕES

Jefferson Leite Maia

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS
PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE
FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS
EM ENGENHARIA CIVIL.

Aprovada por:

Prof. Francisco José Casanova de Oliveira e Castro, D.Sc.

Prof. Luiz Roberto Prudêncio Júnior, Ph D.

Prof. Dilma Alves Costa, D.Sc.

Prof. Maria Claudia Barbosa, D.Sc.

Prof. Maurício Ehrlich, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

OUTUBRO DE 2008

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

MAIA, JEFFERSON LEITE

Uso de resíduos em sistemas cimentícios
– Aplicação do Método Físico-Químico para
otimização de formulações [Rio de Janeiro]
2008

XXIV, 236 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ,
D.Sc., Engenharia Civil, 2008)

Tese - Universidade Federal do Rio de
Janeiro, COPPE

1. Método Físico-Químico
2. Elementos Construtivos
3. Etringita
4. Sulfato de Cálcio
5. Resíduos industriais – Ecat

I. COPPE/UFRJ II. Título (série)

DEDICATÓRIA

Aos meus pais Gilberto Ignacio Maia (*in memorium*) e Dilma Leite Maia que sempre acreditaram, apoiaram e incentivaram toda a minha escala profissional, pela compreensão e amor que me dedicaram, além do único bem eterno que me foi transmitido, a EDUCAÇÃO.

AGRADECIMENTOS

Ao CRIADOR e regulador do UNIVERSO.

Ao professor Francisco José Casanova (COPPE/UFRJ) que com sua seriedade, conhecimento e consciência profissional me orientou e indicou novos rumos a cada instante na realização deste trabalho.

Um agradecimento especial e com muito carinho a Maria da Glória M. Rodrigues, Ana Maria Souza e Maiara Neto Lacerda dos Laboratórios de Geotecnia da COPPE/UFRJ que teceram, comigo, um (inteiro) ambiente de possibilidades, assim como as Professoras Monica Maria de Araújo e Maria das Graças Solito que muito contribuíram nesta caminhada. A grande amiga Beatriz Fajardo, pelo apoio e colaboração durante a realização dos ensaios e a todos os amigos que de alguma maneira contribuíram para a concretização deste trabalho.

A todos os técnicos e funcionários do Laboratório de Geotecnia em especial para Luiz, Carlinhos, Bororó, Serginho, Eduardo e Salviano pelos seus saberes e conhecimentos que foram compartilhados ao longo do tempo.

Aos Laboratórios dos Programas de Engenharia Química e Engenharia Metalúrgica ao Instituto de Macromoléculas e ao CETEM pela realização de ensaios técnicos.

Resumo da Tese apresentada a COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

USO DE RESÍDUOS EM SISTEMAS CIMENTÍCEOS – APLICAÇÃO DO MÉTODO FÍSICO-QUÍMICO PARA OTIMIZAÇÃO DE FORMULAÇÕES

Jefferson Leite Maia

Outubro/2008

Orientador: Francisco José Casanova de Oliveira e Castro

Programa: Engenharia Civil

O Método Físico Químico foi usado para avaliar a atividade pozolânica do resíduo industrial petroquímico Ecat aditivado com Ca(OH)_2 , bem como a influência de íons sulfato, carbonato, cloreto e silicato. O principal objetivo do estudo aponta para a otimização de formulações baseadas nos aditivos citados.

Na presença do íon sulfato etringita foi formada como uma substância suplementar que marcadamente aumentou a resistência de sistemas. Esta substância é altamente expansiva e quando não adequadamente usada provoca sérios danos aos sistemas.

A química da formação da etringita e sua contribuição para a resistência mecânica de sistemas pozolânicos [Ecat- Ca(OH)_2] foi quantificada através da resistência mecânica não confinada. Por outro lado, dois outros resíduos, a areia refugada na fabricação de vidros especiais e uma caolinita comercial purificada foram usadas como materiais granular/inerte e coesivo, respectivamente.

Foi mostrado que o uso de aditivos com o íon sulfato (2,5 % – 5,0 %) principalmente como $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, foi muito eficaz no aumento da resistência dos sistemas pozolânicos e que os íons carbonato, cloreto e silicato, não foram capazes de produzir o mesmo efeito positivo.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

USE OF WASTE IN SYSTEMS CEMENTS – APPLICATION OF THE PHYSICO-CHEMICAL METHOD TO OTIMIZATION OF FORMULATIONS

Jefferson Leite Maia

October/2008

Advisor: Francisco José Casanova de Oliveira e Castro

Department: Civil Engineering

The Physico Chemical Method was used to evaluate the pozolanic activity of the industrial petrochemical waste Ecat associated to $\text{Ca}(\text{OH})_2$, as well as to evaluate the influence of the ions sulfate, carbonate, chloride and silicate. The main objective of the study aimed the optimization of formulations based on the cited additives.

In the presence of the sulfate ion, ettringite was formed as a supplementary hydraulic substance which markedly improved the resistance of the system. This substance is a highly expansive one and when not appropriately used causes serious damages to the systems.

The chemistry of the its formation and contribution for the mechanical resistance of pozolanic system [Ecat- $\text{Ca}(\text{OH})_2$], was quantified through the unconfined mechanical strength. On the other hand, another two wastes, the wasted sand from the fabrication of special glasses and a commercial purified kaolinite, were used as granular/inert and cohesive materials, respectively.

It is shown that the use of minor additions of sulfate (2,5% – 5,0%) mainly as $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, was very effective in safely enhancing the early strength of the pozolanic system and that the ions chloride, carbonate and silicate, were not able to produce the same positive effect.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	01
CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	04
2.1. Reaproveitamento de resíduos e o planeta Terra – a necessidade de um mundo melhor	04
2.1.1. Classificação dos resíduos	07
2.2. O déficit habitacional e a possibilidade do uso de solo estabilizado e resíduo	09
2.3. Materiais cimentantes	11
2.3.1 Pozolanas	13
2.4. Necessidade de energia para a produção de tijolos e materiais cerâmicos e a poluição do meio ambiente	14
2.5. O uso de solo estabilizado com e sem resíduo como materiais de construção	19
2.6. Determinação da atividade pozolânica e o Método Físico Químico	24
2.6.1. O significado do Método Físico Químico	24
2.6.2. Características intrínsecas ao Método Físico Químico	28
2.7. O MFQ como ferramenta para avaliar o potencial expansivo de um sistema hidráulico	29
2.6.1. Introdução	29
2.6.2. A seqüência química das reações pozolânicas	30
2.8. Principais compostos na hidratação de materiais cimentantes	34
2.9. A química da formação da etringita e sua contribuição para a resistência mecânica de sistemas cimentíceos	44
2.9.1. A estrutura molecular da etringita	44

2.9.2. Fatores que influenciam a formação da etringita e mono-	
sulfato no cimento Portland	52
2.9.2.1. A quantidade de água	52
2.9.2.2. A quantidade de Ca(OH)_2	54
2.9.2.3. Influência da temperatura	57
2.9.2.4. O valor do pH nos sistemas cimentantes	58
2.9.2.5. Interferência de cátions e ânions	64
2.9.2.6. Influência do silicato	67
2.9.2.7. Influência do CO_2	69
2.9.2.8. Mecanismo de formação e expansão	71
2.9.2.9. Etringita preliminar e atrasada	74
2.9.2.10. Interações químicas no sistema pozolana-	
$-\text{CaSO}_4-\text{Ca(OH)}_2$	82
2.10. Fatores que influenciam a resistência das pastas de cal e pozolanas	83
2.11. O caso do catalisador de equilíbrio Ecat	85
2.12. O Ecat e sua utilização como pozolana	88
CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS	93
3.1. Materiais	93
3.2. Métodos de estudo	95
3.3. Caracterização das propriedades físicas do Ecat	98
3.3.1. Análise granulométrica	98
3.3.2. Massa específica real dos grãos, massa específica unitária,	
superfície específica, condutância elétrica específica e pH	99
3.3.3. Análise microestrutural	101

3.4. Caracterização das propriedades químicas do Ecat	104
3.4.1. Composição química	104
3.5. Caracterização das propriedades mineralógicas do Ecat	107
3.5.1. Difração de raio-X	107
3.6. Características ambientais do Ecat	106
3.6.1. Ensaio de lixiviação e solubilização para risco ambiental	106
3.7. Caracterização das propriedades físicas e químicas da areia refugada da fabricação de vidros especiais	108
3.7.1. Análise granulométrica	108
3.8. Caracterização das propriedades física da caolinita	109
3.8.1. Análise granulométrica	109
3.9. Características do $\text{Ca}(\text{OH})_2$, cimento Portland e aditivos	110
3.10. O Método Físico Químico (MFQ)	112
3.11. Moldagem dos corpos de prova e determinação de propriedades mecânicas e físicas	113
3.12. Ensaio de expansibilidade: As agulhas de Le Chatelier	118
CAPÍTULO 4 –RESULTADOS E DISCUSSÃO DO MÉTODO FÍSICO- QUÍMICO	119
4.1. O Método Físico Químico	119
4.1.1. Estudo da atividade pozolânica dos resíduos	119
4.2. Aplicação do MFQ para determinação da atividade pozolânica: Estudo da variação volumétrica e cinética de sistemas à base de Ecat	133
4.2.1. O sistema Ecat/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$	133
4.2.2. O sistema Ecat– $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	136

4.2.3. O Sistema Ecat–Ca(OH) ₂ – Na ₂ SO ₄	144
4.2.4. O sistema Ecat–Ca(OH) ₂ –CaCl ₂	148
4.2.5. O sistema Ecat–Ca(OH) ₂ –Na ₂ CO ₃	151
4.2.6. O sistema Ecat–Ca(OH) ₂ –Na ₂ SiO ₄	155
4.2.7. O sistema Ecat–cimento	155
CAPÍTULO 5 –RESULTADOS E DISCUSSÃO DE PROPRIEDADES	
MECÂNICAS E FÍSICAS	158
5.1. Confeção de sistemas cimentícios e determinação de propriedades	
mecânicas e físicas	158
5.1.1. Resistência à compressão simples (RCS)	158
5.1.2. O sistema Ecat–Ca(OH) ₂	159
5.1.3. O sistema Ecat–Ca(OH) ₂ –CaSO ₄ .2.H ₂ O	163
5.1.4. O sistema Ecat–Ca(OH) ₂ –Na ₂ SO ₄	169
5.1.5 O sistema Ecat–Ca(OH) ₂ –CaCl ₂	171
5.1.6. O sistema Ecat–Ca(OH) ₂ –Na ₂ CO ₃	173
5.1.7. O sistema Ecat–Ca(OH) ₂ –Na ₂ SiO ₄	173
5.2. Investigação analítica instrumental dos sistemas à base de Ecat	173
5.2.1. Expansibilidade: ensaio das agulhas de Le Chatelier	174
5.2.2. Difração de raio-X	176
5.2.3. Avaliação da microestrutura	179
5.3. Aplicação do MFQ para determinação da atividade pozolânica: Estudo	
da variação volumétrica e cinética de combinações e formulações	
cimentíceas	195
5.3.1. O sistema caolinita– cal e caolinita–cimento	192

5.4. Confeccão de combinações e formulações cimentíceas e determinação	
de propriedades mecânicas e físicas	196
5.4.1. Resistência a compressão simples	196
5.4.2. O sistema caolinita–cimento–areia	196
5.4.3. O sistema Ecat–Ca(OH) ₂ –CaSO ₄ .2H ₂ O–caolinita e sistema	
Ecat–Ca(OH) ₂ –CaSO ₄ .2H ₂ O–caolinita–areia	197
5.4.4. O sistema Ecat–Ca(OH) ₂ –CaSO ₄ .2H ₂ O–caolinita–areia–	
cimento	201
5.5. Investigação analítica instrumental das combinações e formulações	
cimentíceas	207
5.5.1. Expansibilidade: ensaio das agulhas de Le Chatelier	207
5.5.2. Difração de raio-X	208
5.5.3. Avaliação da microestrutura	210
CAPÍTULO 6– CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA AS PESQUISAS	220
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	225

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. – Representação esquemática da formação das fases de hidratação e o desenvolvimento da estrutura durante a hidratação do cimento	38
Figura 2.2. – Estrutura molecular da Etringita – Colunas e canais paralelos aos prismas hexagonais com íons sulfato e H ₂ O sobre os canais	44
Figura 2.3. – (a) Vista perpendicular do eixo cristalino; (b) Seção do cristal	45
Figura 2.4. Cristal acicular de etringita natural (Fonte: http://www.mindat.org)	46
Figura 2.5. Detalhe de um cristal acicular de etringita natural mostrado na figura 2.4. (Fonte: http://www.mindat.org)	46
Figura 2.6. Massa de etringita natural alveolar (Fonte: http://www.mindat.org)	47
Figura 2.7. Etringita natural massiva (Fonte: http://www.mindat.org)	47
Figura 2.8. MEV de cristais aciculares de etringita formada no concreto Portland (Fonte: http://www.mindat.org)	48
Figura 2.9. Detalhe do MEV de cristais aciculares de etringita formada no concreto Portland da figura 2.8	48
Figura 2.10. MEV de cristais fibrosos de etringita formada na mistura cinza volante e cimento Portland	49
Figura 2.11. MEV do gel de etringita, textura alveolar formada no concreto Portland	49
Figura 2.12. MEV do gel de etringita, textura ninho de abelha formada no concreto Portland	50
Figura 2.13. MEV da etringita formada pela reação de caolinita com o Ca(OH) ₂	50
Figura 2.14. – Volume molar (m ³) de substâncias presentes na hidratação do Cimento Portland	53

Figura 2.15. – % de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ X Cal	56
Figura 2.16. – Gráfico de Temperatura X Pressão de vapor da água para a etringita estável	57
Figura 2.17. – Comparação de faixa do pH de etringita estável e da solução dos poros por diversos autores	61
Figura 2.18. – Campo de existência da etringita em relação ao pH e a concentração de CaSO_4 em suspensão	63
Figura 2.19. – Relação entre pH e razão comprimento/espessura dos cristais de etringita	64
Figura 2.20. – Esquema do mecanismo simplificado de formação e ação da Etringita no cimento Portland no mecanismo de solução	72
Figura 2.21. Mecanismo simplificado de formação e ação da etringita no cimento Portland pelo mecanismo topotático	73
Figura 2.22. – Representação da DEF relacionada a ESA	78
Figura 2.23. – Exemplo de imagem de um microscópio eletrônico do ataque do íon sulfato no concreto	80
Figura 2.24. – Representação da DEF relacionada a ISA	80
Figura 2.25. – Representação esquemática de um grão de catalisador	97
Figura 2.26. – Estrutura das zeólitas (a) A; (b) X ou Y	87
Figura 3.1. À esquerda Ecat cinza mais claro; no centro após sofrer calcinação a 600°C e a direita Ecat de coloração mais escura	94
Figura 3.2. – Curva Granulométrica do Ecat	98
Figura 3.3. – Curva de calibração do $\text{Ca}(\text{OH})_2$	100
Figura 3.4. – Microestrutura do Ecat – Aumento de 100x	102

Figura 3.5. – Microestrutura do Ecat – Aumento de 1000x	102
Figura 3.6. – Microestrutura do Ecat – Aumento de 5000x	103
Figura 3.7. – Microestrutura do Ecat – Aumento de 10000x	103
Figura 3.8. – Difratoograma de raio-X do Ecat	106
Figura 3.9. – Curva granulométrica da areia refugada	108
Figura 3.10. – Frações granulométricas da caolinita	110
Figura 3.11. – Exemplo do ensaio de variação volumétrica X Tempo de mistura	113
Figura 3.12. – Figura utilizada para moldar os corpos de prova	114
Figura 3.13. – Prensa utilizada para compactação dinâmica	116
Figura 3.14. – Extração do corpo de prova através do macaco hidráulico	116
Figura 3.15. – Aspecto do corpo de prova após e antes do ensaio	117
Figura 3.16. – Ensaio de resistência à compressão simples	117
Figura 4.1. – Sistema EMAF + BC + FG	121
Figura 4.2. – Sistema EMAF, LV, FG, BC	122
Figura 4.3. – Sistema EMAF + CaSO ₄ .2.H ₂ O + NaOH	122
Figura 4.4. – Sistema EMAF + CaSO ₄ .2.H ₂ O + NaOH	123
Figura 4.5. – Sistema CaSO ₄ .2.H ₂ O + CP-I	123
Figura 4.6. – Condutividade e pH no sistema cal/Ecat=0,10	128
Figura 4.7. – Condutividade e pH no sistema cal/Ecat=0,25	128
Figura 4.8. – Condutividade e pH no sistema cal/Ecat=0,45	129
Figura 4.9. – Condutividade e pH no sistema cal/Ecat=0,6	129
Figura 4.10. – Condutividade e pH no sistema cal/Ecat=1,0	130
Figura 4.11. – ΔV(%) X Teor de Cal para a mistura Ecat–Cal	133
Figura 4.12. – ΔV(%) X Tempo da mistura Ecat–Cal	134

Figura 4.13. – Detalhe da curva de $\Delta V(\%)$ X Tempo da mistura Ecat–Cal	134
Figura 4.14. – $\Delta V(\%)$ X Teor de cal da mistura Ecat–Cal + 5%CaSO ₄	136
Figura 4.15. – $\Delta V(\%)$ X Tempo da mistura Ecat–Cal – 5%CaSO ₄	137
Figura 4.16. – Detalhe da curva $\Delta V(\%)$ X Tempo da mistura Ecat–Cal – 5%CaSO ₄	137
Figura 4.17. 5%CaSO ₄	138
Figura 4.18. – $\Delta V(\%)$ X Teor de cal da mistura Ecat–Cal – 10%CaSO ₄	138
Figura 4.19. – Detalhe curva $\Delta V(\%)$ X Tempo da mistura Ecat–Cal – 10%CaSO ₄	139
Figura 4.20. – Condutividade e pH no sistema cal/Ecat=0,10 + CaSO ₄	140
Figura 4.21. – Condutividade e pH no sistema cal/Ecat=0,25 +5% CaSO ₄	141
Figura 4.22. – Condutividade e pH no sistema cal/Ecat=0,245 +5% CaSO ₄	141
Figura 4.23. – Condutividade e pH no sistema cal/Ecat=0,60 +5% CaSO ₄	142
Figura 4.24. – Condutividade e pH no sistema cal/Ecat=1,0 + 5% CaSO ₄	142
Figura 4.25. – $\Delta V(\%)$ X Teor de cal da mistura Ecat/Cal + 5%Na ₂ SO ₄	144
Figura 4.26. – $\Delta V(\%)$ X Tempo da mistura Ecat/Cal + 5%Na ₂ SO ₄	145
Figura 4.27. – $\Delta V(\%)$ X Teor de cal da mistura Ecat/Cal +10%Na ₂ SO ₄	145
Figura 4.28 – $\Delta V(\%)$ X Tempo da mistura Ecat/Cal + 10%Na ₂ SO ₄	156
Figura 4.29 – $\Delta V(\%)$ X Teor de cal da mistura Ecat/Cal + 5%CaCl ₂	148
Figura 4.30 – $\Delta V(\%)$ X Tempo da mistura Ecat/Cal + 5%CaCl ₂	149
Figura 4.31 – $\Delta V(\%)$ X Teor de cal da mistura Ecat/Cal + 10%CaCl ₂	149
Figura 4.32 – $\Delta V(\%)$ X Tempo da mistura Ecat/Cal + 10%CaCl ₂	150
Figura 4.33 – $\Delta V(\%)$ X Teor de cal da mistura Ecat/Cal + 5%Na ₂ CO ₃	152
Figura 4.34 – $\Delta V(\%)$ X Tempo da mistura Ecat/Cal + 5%Na ₂ CO ₃	152

Figura 4.35 – $\Delta V(\%)$ X Teor de cal da mistura Ecat/Cal + 10%CaCl ₂	153
Figura 4.36 – $\Delta V(\%)$ X Tempo da mistura Ecat/Cal + 10%CaCl ₂	153
Figura 4.37. – Variação Volumétrica X Teor de cimento para a mistura Ecat/Cal	155
Figura 4.38. – Variação Volumétrica X Tempo mistura Ecat/Cimento	156
Figura 5.1. – RCS do sistema Ecat-Ca(OH) ₂ – $\gamma_s=1,12\text{g/cm}^3$ – tempo de cura 7dias	159
Figura 5.2. – Resistência ao longo do tempo do sistema Cal/Ecat=1,0	163
Figura 5.3 – RCS do sistema Ecat-Ca(OH) ₂ –Sulfato – $\gamma_s=1,12\text{g/cm}^3$ – tempo de cura 7dias	164
Figura 5.4. – Resistência ao longo do tempo do sistema Cal/Ecat=1,0 com 2,5% Sulfato	167
Figura 5.5 – Comparação do Ecat/ Ca(OH) ₂ na presença e ausência de CaSO ₄	167
Figura 5.6. – Agulhas de Le Chatelier para sistemas com Ecat	174
Figura 5.7. – Agulhas de Le Chatelier após 1 hora. A esquerda agulha com Cimento expansivo e a direita agulha na proporção cimento: areia (1:3)	175
Figura 5.8. – Agulhas de Le Chatelier após 24 horas. A esquerda agulha com Cimento expansivo e a direita agulha na proporção cimento: areia (1:3)	176
Figura 5.9. – DRX para os sistemas cal/Ecat=0,45	177
Figura 5.10. – DRX para os sistemas cal/Ecat=1,0 + sulfato	178
Figura 5.11. – Microfractografia da microestrutura do sistema Cal/Ecat=0,45	179
Figura 5.12 – Espectro de EDS da microestrutura do sistema Cal/Ecat=0,45 ponto (1)	180

Figura 5.13 – Espectro de EDS da microestrutura do sistema Cal/Ecat=0,45 ponto (2)	180
Figura 5.14 – Espectro de EDS da microestrutura do sistema Cal/Ecat=0,45 ponto (3)	181
Figura 5.15 – Espectro de EDS da microestrutura do sistema Cal/Ecat=0,45 ponto (4)	181
Figura 5.16. – Microfractografia da microestrutura do sistema Cal/Ecat=1,0	182
Figura 5.17 – Espectro de EDS da microestrutura do sistema Cal/Ecat=1,0 ponto (1)	182
Figura 5.18 – Espectro de EDS da microestrutura do sistema Cal/Ecat=0,45 ponto (2)	183
Figura 5.19 – Espectro de EDS da microestrutura do sistema Cal/Ecat=0,45 ponto (3)	183
Figura 5.20. – Microfractografia do sistema Cal/Ecat=0,45 + 5% sulfato	184
Figura 5.21. – Microfractografia do sistema Cal/Ecat=0,45 + 5% sulfato	185
Figura 5.22. – Microfractografia da microestrutura do sistema Cal/Ecat=0,45 + 5% sulfato	185
Figura 5.23 – Espectro de EDS da microestrutura do sistema Cal/Ecat=0,45 + 5% sulfato ponto (1)	186
Figura 5.24 – Espectro de EDS da microestrutura do sistema Cal/Ecat=0,45 + 5% sulfato ponto (2)	186
Figura 5.25 – Espectro de EDS da microestrutura do sistema Cal/Ecat=0,45 + 5% sulfato ponto (3)	187
Figura 5.26. – Microfractografia do sistema Cal/Ecat =1,0 + 2,5% sulfato	188

Figura 5.27. – Microfractografia do sistema Cal/Ecat =1,0 + 2,5% sulfato	188
Figura 5.28. – Espectro de EDS da microestrutura do sistema Cal/Ecat=1,0 + 2,5% sulfato	189
Figura 5.29 – Espectro de EDS da microestrutura do sistema Cal/Ecat=1,0 + 2,5% sulfato ponto (1)	189
Figura 5.30 – Espectro de EDS da microestrutura do sistema Cal/Ecat=1,0 + 2,5% sulfato ponto (2)	190
Figura 5.31 – Espectro de EDS da microestrutura do sistema Cal/Ecat=1,0 + 2,5% sulfato ponto (3)	190
Figura 5.32. – Variação Volumétrica X Teor de cal	192
Figura 5.33. – Variação Volumétrica X Tempo – mistura caolinita com cal	193
Figura 5.34. – Variação Volumétrica Caolinita X Teor de cimento	194
Figura 5.35. – Variação Volumétrica X Tempo mistura Caolinita com Cimento	194
Figura 5.36. – Comparação entre 5% de cimento e 10% de cimento sistema com 8%cal	203
Figura 5.37. – Comparação entre 5% de cimento e 10% de cimento sistema com 16%cal	203
Figura 5.38. –Resistência em diferentes tensões de compactação	206
Figura 5.39. DRX para o sistema I	208
Figura 5.40. DRX para o sistema II	209
Figura 5.41. DRX para o sistema III	209
Figura 5.42. DRX para o sistema IV	210
Figura 5.43. – Microfractografia da microestrutura do sistema I	211

Figura 5.44. – Microfractografia com espectro de EDS da microestrutura do sistema I	211
Figura 5.45. – Espectro de EDS da microestrutura do sistema I – Ponto (1)	212
Figura 5.46. – Espectro de EDS da microestrutura do sistema I – Ponto (2)	212
Figura 5.47. – Espectro de EDS da microestrutura do sistema I – Ponto (3)	213
Figura 5.48. – Espectro de EDS da microestrutura do sistema I – Ponto (4)	213
Figura 5.49. – Microfractografia com espectro de EDS da microestrutura do sistema III	214
Figura 5.50. – Microfractografia da microestrutura do sistema III	214
Figura 5.51. – Microfractografia com espectro de EDS da microestrutura do sistema II	215
Figura 5.52. – Espectro de EDS da microestrutura do sistema II – Ponto (1)	216
Figura 5.53. – Espectro de EDS da microestrutura do sistema II – Ponto (2)	216
Figura 5.54. – Espectro de EDS da microestrutura do sistema II – Ponto (2)	217
Figura 5.55. – Espectro de EDS da microestrutura do sistema II – Ponto (4)	217
Figura 5.56. – Microfractografia da microestrutura do sistema IV	218
Figura 5.57. – Microfractografia da microestrutura do sistema IV	218

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Tipos de cimentos Portland siglas internacionais e no Brasil	12
Tabela 2.2. Comparação conteúdo energético de tijolos	15
Tabela 2.3. Consumo de energia estimado para a produção de diferentes materiais de construção	16
Tabela 2.4. Participação energética e econômica em uma construção	18
Tabela 2.5. Comparação do consumo de energia de uma casa entre: cobertura, supra-estrutura e infra-estrutura	18
Tabela 2.6 – Vantagens e desvantagens apresentadas pelo Cimento Portland e cimentos pozolânicos	23
Tabela 2.7 –Características dos compostos sólidos de pastas de cimento Portland endurecido	43
Tabela 2.8 – Morfologia e cristalinidade dos compostos sólidos de pastas de cimento Portland endurecido	43
Tabela 2.9 – Faixas de pH que delimitam a estabilidade das reações químicas de hidratação do cimento	59
Tabela 2.10 – Reações de decomposição e pH de silicatos e aluminatos Hidratados	59
Tabela 2.11 – Valores de pH que delimitam a estabilidade química de compostos neoformados (DOUBLE, 1980)	60
Tabela 2.12. – Comparação: características da microssílica e do Ecat	90
Tabela 3.1. – Massa específica real, unitária e superfície específica do Ecat, pH e condutividade elétrica específica	99
Tabela 3.2. – Análise química do Ecat e resultados encontrados na literatura	104

Tabela 3.3. – Ensaio de lixiviação e solubilização para o Ecat	107
Tabela 3.4. – Análise química da Areia refugada	109
Tabela 3.5. – Caracterização do Ca(OH) ₂	111
Tabela 3.6. – Caracterização do cimento fornecido pelo fabricante	111
Tabela 4.1. – Valores de pH e CEE de alguns resíduos	120
Tabela 4.2. – Determinação da $\Delta V(\%)$, pH e CEE do Ecat	126
Tabela 4.3. – Valores de pH e CEE do Ecat/Ca(OH) ₂	131
Tabela 4.4. – Cal consumida ao longo do tempo para suspensões Ecat/Ca(OH) ₂	132
Tabela 4.5. – Comparação entre os sistemas com e sem CaSO ₄ .2H ₂ O	139
Tabela 4.6. – Valores de pH e CEE dos sistemas Ecat/Ca(OH) ₂ / CaSO ₄ .2H ₂ O	143
Tabela 4.7. – Valores de pH e CEE dos sistemas Ecat/Ca(OH) ₂ / Na ₂ SO ₄	147
Tabela 4.8. – Comparação entre os sistemas com e sem CaSO ₄ .2H ₂ O e Na ₂ SO ₄	148
Tabela 4.9. – Comparação entre os sistemas com e sem CaSO ₄ .2H ₂ O, Na ₂ SO ₄ e CaCl ₂	151
Tabela 4.10. – Comparação entre os sistemas com e sem CaSO ₄ .2H ₂ O, Na ₂ SO ₄ , CaCl ₂ e Na ₂ CO ₃	154
Tabela 4.11. – Valores do pH e condutividade do Ecat e cimento	157
Tabela 5.1. – RCS para a mistura Ecat com cal – $\gamma_s = 1,12\text{g/cm}^3$ – 7 e 28 dias de cura	161
Tabela 5.2. – RCS para a mistura Ecat com cal – $\gamma_s = 1,20\text{g/cm}^3$ – 7 e 28 dias de cura	162
Tabela 5.3. – RCS para a mistura Ecat com cal com 90 dias – $\gamma_s = 1,12\text{g/cm}^3$ – 7 e 28 dias de cura	162

Tabela 5.4 – RCS para a mistura Ecat com cal – $\gamma_s=1,12\text{g/cm}^3$ –	
90 e 360 dias –	162
Tabela 5.5. – RCS para a mistura Ecat com cal e 5% CaSO_4 – $\gamma_s=1,12\text{g/cm}^3$ –	
7 dias de cura	164
Tabela 5.6. – RCS para a mistura Ecat com cal e 2,5% CaSO_4 – $\gamma_s=1,20\text{g/cm}^3$	
7 dias de cura	165
Tabela 5.7. – RCS para a mistura Ecat com cal e 2,5% CaSO_4 – $\gamma_s=1,20\text{g/cm}^3$	
90 e 360 dias de cura	166
Tabela 5.8. – RCS para a mistura Ecat com cal e 5% CaSO_4 – $\gamma_s=1,12\text{g/cm}^3$ –	
90 e 360 dias de cura	166
Tabela 5.9 – pH e log da concentração de sistemas com $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	168
Tabela 5.10. – RCS para a mistura Ecat com cal e 5% Na_2SO_4 – $\gamma_s=1,12\text{g/cm}^3$ –	
7 dias de cura	169
Tabela 5.11. – RCS para a mistura Ecat com cal e 2,5% Na_2SO_4 – $\gamma_s=1,20\text{g/cm}^3$ –	
7 dias de cura	169
Tabela 5.12. – RCS para a mistura Ecat com cal e 5% Na_2SO_4 – $\gamma_s=1,12\text{g/cm}^3$ –	
90 dias de cura	170
Tabela 5.13. – RCS para a mistura Ecat com cal e 2,5% Na_2SO_4 – $\gamma_s=1,20\text{g/cm}^3$ –	
90 dias de cura	170
Tabela 5.14. – RCS para a mistura Ecat com cal e 5% CaCl_2 – $\gamma_s=1,12\text{g/cm}^3$ –	
7 e 90 dias de cura	172
Tabela 5.15. – RCS para a mistura Ecat com cal e 2,5% CaCl_2 – $\gamma_s=1,20\text{g/cm}^3$ –	
7 e 90 dias de cura	172
Tabela 5.16. – Sistemas à base de Ecat analisados	174

Tabela 5.17 – Sistemas a base de Ecat analisados pelas Agulhas de Le Chatelier	175
Tabela 5.18. – Comparação entre os sistemas de caolinita – $\text{Ca}(\text{OH})_2$; caolinita – cimento e Ecat – cimento	196
Tabela 5.19. – Resistências à compressão simples (RCS) encontrados para o sistema caolinita-cimento-areia	197
Tabela 5.20. – RCS para a mistura Ecat/cal/caolinita + 5% CaSO_4	198
Tabela 5.21. – RCS para a mistura (Ecat/cal/caolinita + 5% CaSO_4) + areia	199
Tabela 5.22. – RCS para a mistura (Ecat/cal/caolinita + 5% CaSO_4) + areia	200
Tabela 5.23. – RCS da mistura Ecat/cal/caolinita/ 1% CaSO_4 /cimento e areia	201
Tabela 5.24. – RCS da mistura Ecat/cal/caolinita/ 1% CaSO_4 /cimento e areia	202
Tabela 5.25. – pH e logaritmo da concentração de sistemas com $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e cimento	204
Tabela 5.26 – pH de equilíbrio em solução saturada	205
Tabela 5.27. – RCS da mistura Ecat/cal/caolinita/ % CaSO_4 /cimento e areia	206
Tabela 5.28. – Sistemas construtivos analisados	207

LISTA DE SÍMBOLOS OU NOMENCLATURA

Afm – Fase Monosulfática
Aft – Fase Trisulfática (etringita)
ATD – Análise Térmica Diferencial
ATG – Análise Termo Gravimétrica
BC – Borra de Carbureto
CEE – Condutância Elétrica Específica
CP – Cimento Portland
CTC – Capacidade de Troca Catiônica
CV – Cinza Volante
DRX – Difração de Raio X
Ecat – Catalisador de equilíbrio
EDS – Espectroscopia por dispersão de energia
EDX/EDAX – Raio X por dispersão de energia
EMAF – Escória Moída de Alto Forno
Epcat – Catalisador Precipitador Eletrostático
FG – Fosfogesso
LV – Lama Vermelha
MBRC – Materiais de Baixa Resistência Controlada
MEAS – Massa Específica Aparente Seca
MEV – Microscópio Eletrônico de Varredura
MFQ – Método Físico-Químico
NBR – Norma Brasileira
RCS – Resistência a Compressão Simples
pH – Potencial Hidrogeniônico

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

*É por acreditar que :
Tudo é mudança; não para deixar de ser
mas se transformar no que ainda não é!*

Epicteto - filósofo grego.

Um dos precursores que participa da construção desta nova tendência vem sendo a necessidade de conhecer as mudanças do (Meio) Ambiente, principalmente as provocadas pelo Homem. O indivíduo tem que ser compreendido nas suas complexas relações com o todo, isto é, o sistema. As espécies não simplesmente se adaptam ao ambiente, mas o produzem e sofrem retroativamente a ação do ambiente que ajudaram a constituir. O ser humano faz parte da natureza e por razões não só biológicas, é capaz de transformar e isso faz parte do processo histórico natural. Os fundamentos de uma História e de uma cultura do Homem não podem ser vistos como opostos/contra a Natureza.

A poluição sempre resulta em perda de matéria prima ou energia, com indesejáveis efeitos diretos sobre os custos e encontrar um nível no qual exista uma quantidade suficientemente pequena de poluição, o menor impacto possível, para investir esforço, dinheiro, tecnologia e tempo na resolução de problemas é primordial.

A Engenharia Civil é uma área que envolve volume extremamente grande de recursos naturais e conseqüentemente possui grande impacto ambiental, logo pode e deve apresentar potencial para o aproveitamento de resíduos industriais, minerários e agrícolas. A utilização de resíduos ou sub-produtos tende a levar a uma diminuição nos custos e conseqüentemente a menor utilização de recursos naturais.

A compreensão com a futura utilização de uma tecnologia alternativa que possa amenizar os graves problemas sociais relacionados à habitação, à questão ambiental, ao alto custo da construção civil fazem parte deste trabalho. É importante frisar que a escolha de uma tecnologia economicamente, socialmente e ambientalmente adequada é importante para a sustentabilidade.

A diminuição nos custos da construção civil pode resolver o grave problema habitacional existente em todo o Planeta. Hoje há cerca de 250 mil comunidades carentes no mundo com pessoas vivendo em condições precárias (SEABRA, 2004), em locais que irão abrigar nas próximas décadas (2030-2040) mais de 2 bilhões de pessoas.

Uma possibilidade que margeia todos os fatos relacionados e que pode servir como uma das várias soluções para a crise habitacional é a utilização dos sistemas hidráulicos à base de pozolanas [solo/cal/cimento] (solo estabilizado) na construção civil para a confecção de artefatos estruturais que se enquadrem na categoria de “Materiais de Baixa Resistência Controlada” (MBRC)¹, moldadas a frio por compactação estática.

Outro caminho possível associado ao solo cimento é a utilização, como matéria prima, de resíduos provenientes das indústrias primárias e secundárias. Até algum tempo atrás resíduos de qualquer espécie eram considerados problemas graves, mas hoje podem constituir fonte de renda e de soluções para problemas ambientais e até sociais, pois existem resíduos que podem substituir com vantagem, materiais nobres e caros.

Este trabalho tem como objetivo a aplicação do método físico-químico em um resíduo pozolânico industrial, o seu comportamento quando aditivado com Ca(OH)_2 , e a influência de íons sulfato, carbonato, cloreto e silicato em formulações com o resíduo. O íon sulfato no sistema Ecat- Ca(OH)_2 quando associados geram como produto a etringita, substância suplementar que confere resistência a sistemas cimentícios. O objetivo do estudo visou à otimização de formulações do aditivo com o íon sulfato e o resíduo. A etringita é uma substância altamente expansiva e quando não adequadamente

¹ Do inglês Lower Strength Controlled Materials (LSCM)

utilizada provoca sérios danos aos sistemas cimentícios. O resíduo utilizado é proveniente do craqueamento catalítico do petróleo denominado Ecat.

Um segundo resíduo, a areia refugada na fabricação de vidros especiais blindados e temperados, foi aproveitada como material granular inerte e uma caolinita comercial pura foi adicionada para conferir à mistura coesão e plasticidade, facilitando a sua compactação. Sua utilização também objetivou reproduzir o papel do solo na formulação.

Inicialmente foi estudada a caracterização das propriedades físicas, químicas e mineralógicas do Ecat. Em seguida foi comprovada a atividade pozolânica – através do método físico químico – e a susceptibilidade de interação da escória moída de alto forno e da cinza volante. Estes foram analisados por apresentarem características semelhantes ao resíduo estudado, servindo como premissa para a determinação das condições na qual o Ecat fosse o mais efetivamente reativo através do mesmo método.

Determinada a atividade pozolânica do Ecat, estudou-se as melhores condições físico-químicas em sistemas, de forma que a etringita não fosse expansiva. Também foram estudadas as características químicas, físicas e mineralógicas de sistemas cimentícios envolvendo o resíduo, assim como a durabilidade, viabilidade e reações químicas que ocorrem ao longo do processo entre as partículas dos materiais utilizados, além de serem estudados os mecanismos de formação da etringita e monossulfato nos materiais cimentantes e a influência da etringita no método físico-químico de dosagem de cimento.

A química da formação da etringita e sua contribuição para a resistência mecânica de sistemas cimentícios pozolânicos foi avaliada através de ensaios mecânicos, assim como pela investigação analítica instrumental, com formulações propostas para uma futura aplicação industrial.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

“O conhecimento isolado obtido por um grupo de especialistas num campo restrito não tem em si mesmo qualquer espécie de valor. Só tem valor no sistema teórico que o integra no conhecimento restante, e apenas na medida em que contribui realmente nesta síntese, para responder a questão: Quem somos nós?”

E. Schrödinger

2.1. REAPROVEITAMENTO DE RESÍDUOS E O PLANETA TERRA – A NECESSIDADE DE UM MUNDO MELHOR

Historicamente a preocupação ambiental surgiu conjuntamente com a devastação ambiental. Apesar da exploração do século XX e uso indiscriminado da biosfera a séculos, somente a partir da década de 60, com o agravamento dos problemas através de produtos gerados pela humanidade e a mobilização popular e apoio dos meios de comunicação, o assunto atingiu o imaginário social (DAMIANI, 2006). Para tanto, é preciso ter acesso ao conhecimento e à prática e estar menos baseado em mito. É insustentável o ciclo extração, concepção, construção, utilização e após a sua vida útil o descarte para o Meio Ambiente.

É senso comum que independente de grandes cidades ou áreas rurais em países desenvolvidos ou subdesenvolvidos existam problemas com relação ao Meio Ambiente. Processos, resíduos, obtenção de energia, qualidade de vida, habitação e tudo aquilo que se encontra ao nosso redor necessitam constantemente de soluções práticas, de âmbito público e/ou privado, através de regulamentações, leis, normas, de forma a amenizar a

carga de poluentes e a melhorar a qualidade de vida de toda a biogeodiversidade (DAMIANI, 2006).

Entretanto, com esta mesma perspectiva de melhoria da qualidade de vida, o homem ao longo de séculos vem agredindo o planeta e hoje começa a admitir que para um futuro melhor, é prioridade o manejo de um sistema de gestão que apresente normas, critérios e práticas para classificação, coleta, manuseio, armazenamento, transporte, tratamento e disposição final ou reciclagem dos resíduos. É de extrema importância que essas soluções estejam em consonância com o sistema do Mundo moderno – aplicação técnica e economicamente viável – para uma efetiva e rápida mudança.

Alguns argumentos são alimentados por retóricas quando é relatado segundo WORLDWATCH (1999) “Da perspectiva milenar, a atual civilização baseada no hidrocarboneto é apenas um breve interlúdio na história humana”. Há 1000 anos, a sociedade não usava o petróleo, e daqui a 1000 anos provavelmente estaremos usando tecnologia solar, de fusão, ou outra ainda não imaginada. O problema é que isso não especifica o momento em que haverá essa substituição da fonte de energia – agora, daqui a 50 anos ou daqui a 200 anos? Assim como a Idade da Pedra terminou, não por falta de pedras, mas sim porque o bronze e o ferro eram materiais superiores, a era do petróleo um dia terminará, mas não por falta de petróleo. Pelo contrário, ela terminará devido à disponibilidade futura de alternativas superiores onde outras tecnologias de energia proporcionarão benefícios superiores.

A temática do (Meio) Ambiente é, então, colocada como denominador comum a ser contemplado por diferentes correntes epistemológicas e respectivos métodos, presentes no processo de conhecimento dos problemas sócio-ambientais atuais. Não se trata, portanto, de (apenas) criar uma nova filosofia “de investigação”, mas sim de construir um novo jeito (Paradigma!!! Filosofia básica que norteia as ações de uma sociedade) para superar as contradições internas, a falta de consistência e os conflitos metodológicos do processo da inovação (MAIA, 1997).

Vista da escala de tempo de nossas vidas breves, a mudança ambiental deve parecer acidental ou até maligna. A evolução do ambiente é caracterizada por períodos de êxtase, com intervalos de mudança abrupta e repentina. O ambiente nunca foi tão desconfortável que chegasse a ameaçar a extinção da vida na Terra, mas durante essas mudanças abruptas as espécies residentes sofreram catástrofes. O ser humano – parte da Humanidade que detém o conhecimento – é o produto de uma catástrofe dessas.

É fundamental para a existência que ocorra acesso a uma grande quantidade de recursos da Terra. Alguns desses recursos são naturais e continuamente recriados, tais como energia solar, água, ar, plantas e os animais, outros, como as matérias primas e minerais não são renováveis (pelo menos não na escala de tempo humana de centenas a milhares de anos) e existem em uma quantidade fixa. Entretanto, para avaliar a sustentabilidade do atual desenvolvimento, é necessário examinar o consumo de todos os recursos, renováveis e não-renováveis.

Ao mesmo tempo, com o aumento da população, aumentou também a proporção obrigada a levar uma vida urbana, sem contato com a Natureza. Nos últimos dois séculos quase toda a população tornou-se habitante da cidade. Séculos antes de Cristo, o filósofo grego Sócrates afirmou que *“o poder de atração da cidade é fascinante, nada de interessante acontecia fora das cidades”* (MAZZILI, 1997).

Diante desta modernização, o ser humano reflete sobre questionamentos - Como é que se pode venerar o mundo vivo, se não é possível mais escutar o canto dos passarinhos em meio ao ruído dos automóveis ou sentir a suavidade do ar fresco? Como se pode admirar o Universo, se as estrelas não podem ser visualizadas, por causa da poluição e das luzes da cidade?

São poucos os que de alguma forma não contribuem para a incessante demolição do ambiente natural. Caracteristicamente, e com arrogância, culpa-se a tecnologia, em vez de ao próprio ser humano. A Ciência ajudou no nascimento da tecnologia. Entretanto, quando dentro dos automóveis escutando rádio com notícias sobre o efeito estufa, é preciso lembrar de que o ser humano, individualmente, é que polui o Meio

Ambiente. Considerar-se estrangeiro à natureza implica um dualismo estranho à aventura das ciências, bem como à paixão de inteligibilidade própria do mundo ocidental.

Caso o planeta fosse compreendido através do modelo dos sistemas dinâmicos estáveis, não teria nada em comum com o mundo que nos cerca: seria um mundo estático e previsível, não formularíamos previsões. No mundo real, descobre-se em todos os níveis flutuações, bifurcação, instabilidades. Os sistemas estáveis que levam a certezas correspondem a idealizações, a aproximações.

A ciência é este diálogo com a natureza: As peripécias desse diálogo são imprevisíveis. Mas como é possível tal diálogo? Um mundo simétrico em relação ao tempo seria um mundo incognoscível. Toda medição, prévia à criação dos conhecimentos, pressupõe a possibilidade de ser afetado pelo mundo, quer sejam os Homens os afetados, quer sejam os instrumentos. Mas o conhecimento não pressupõe apenas um vínculo entre o que conhece e o que é conhecido, ele exige que esse vínculo crie uma diferença entre passado e futuro.

Compreender a natureza foi um dos grandes projetos do pensamento ocidental. Evidentemente, quando nos dirigimos à natureza, sabemos que não se trata de compreendê-la da mesma forma como compreendemos um animal ou um homem. Mas também aí se aplica a convicção de NABOKOV IN HAYLES (1985) “O que pode ser controlado não é nunca totalmente real, o que é real não pode nunca ser rigorosamente controlado”.

2.1.1. CLASSIFICAÇÃO DOS RESÍDUOS

Grande parte dos resíduos sólidos industriais não utilizados em forma de co-produtos é depositada em aterros sanitários, muitos deles nocivos, que ocupam espaços cada vez mais valorizados, especialmente aqueles próximos aos grandes centros urbanos significando risco de acidentes ambientais.

Todo resíduo deve ser previamente caracterizado segundo as suas propriedades físicas, químicas e biológicas. Os resíduos industriais, domésticos, agrícolas, minerários e hospitalares podem se apresentar no estado sólido ou semi-sólido, líquido e gasoso. A Environmental Protection Agency (EPA, 2007) define como perigoso um resíduo que seja capaz de causar um efeito danoso à saúde humana ou ao Meio Ambiente. Sua classificação é realizada em função da toxicidade, inflamabilidade, corrosividade, reatividade, patogenicidade e radioatividade. A classificação de acordo com a norma NBR 10.004 (ABNT, 2004) baseia-se nas características dos resíduos, em listagens daqueles reconhecidamente perigosos e em listagens de padrões de concentração de poluentes. Os resíduos sólidos podem ser classificados como:

- Classe I – Perigosos – São resíduos que em função das suas propriedades físicas, químicas ou infecto-contagiosas podem apresentar riscos à saúde pública, provocando ou contribuindo, de forma significativa, para o aumento da mortalidade ou incidência de doenças; apresentar riscos ao meio ambiente quando manuseados ou dispostos de forma inadequada e ser inflamáveis, corrosivos, reativos, tóxicos ou patogênicos.
- Classe II – Não-inertes – São resíduos que não se enquadram nas classificações de resíduo Classe I ou Classe III. Estes resíduos podem ter propriedades tais como: combustibilidade, biodegradabilidade ou solubilidade em água.
- Classe III – Inertes – São resíduos sólidos não enquadrados na definição de resíduos perigosos que, quando amostrados de forma representativa e submetidos ao teste de lixiviação ácida e solubilização, ou seja, quando submetidos a um contato estático ou dinâmico com água destilada ou deionizada, à temperatura ambiente, não tiverem nenhum de seus constituintes solubilizados a concentrações superiores aos padrões de potabilidade de água, excetuando-se os padrões de aspecto, cor, turbidez e sabor.

A grande quantidade de resíduos se enquadra na Classe II, logo há resíduos mais ou menos tóxicos ou mais ou menos perigosos, que não chegam a ser tão perigosos

como define a Classe I, nem tão inertes como definido na Classe III. Quando as características de um resíduo não puderem ser determinadas segundo a NBR, por motivos técnicos ou econômicos, a classificação destes resíduos caberá aos órgãos estaduais ou federais de controle da poluição e preservação ambiental. Para a caracterização de um resíduo, e conseqüentemente seu tratamento, é necessário saber quais são as operações geradoras dos resíduos nas diversas etapas do processamento industrial e, assim, coletar informações tais como: reagentes usados no processo, quantidades, características físicas, químicas e biológicas, entre outras.

2.2. O DÉFICIT HABITACIONAL

O acelerado crescimento das cidades no século XX associado à concentração de renda gerou uma grave crise habitacional nos países menos desenvolvidos e metade de sua urbanização corresponde à favelização. A urbanização ultrapassou o limiar de 50% em 2005, de acordo com as estatísticas da Organização das Nações Unidas: 3,2 bilhões de pessoas.

No Brasil, 82% da população está concentrada em áreas urbanas, segundo dados do Ministério das Cidades (BRASIL, 2006). Há cerca de 60 anos, o perfil do país era bem diferente: cerca de 60% dos brasileiros morava no campo e 40% nas cidades. Efetivamente, a urbanização foi feita de maneira rápida no Brasil e sem planejamento, ao longo dos anos. O crescimento acelerado do número de moradores de zonas urbanas resultou em problemas de habitação, saneamento, infra-estrutura, trânsito, transporte e ocupação irregular do solo.

O Brasil possui um grande contingente populacional vivendo em condições desumanas: em encostas, morros, alagados, mangues etc. Apesar da concentração nas áreas urbanas é comum encontrarmos em qualquer região do País, independente de áreas ricas ou pobres, pessoas morando de maneiras precárias, e a cada dia é enorme e crescente o número de pessoas que vagam pelas ruas, em busca de um abrigo. Segundo pesquisas do SINDUSCON (2005), tem-se um déficit habitacional no Brasil entre 10 e 15 milhões de moradias. Atualmente este número encontra-se maior devido à

inexistência ou aos péssimos programas habitacionais, auxiliados pela terrível distribuição de renda e recursos e da concentração fundiária urbana. A cada dia que passa, a cada governo que entra, os problemas da habitação e do Meio Ambiente não são tratados com a seriedade que merece.

Pode-se observar alguns dados da cidade do Rio de Janeiro que cresceu apenas 4% de 1991 a 2000, mas a população em comunidades carentes da cidade do Rio de Janeiro aumentou 22%, chegando a 19% do total. A população destas áreas da cidade atingiu, no fim do século XX, 1.092.476 habitantes em 750 áreas carentes. No município de São Paulo, estas comunidades cresceram 30,1% de 1991 a 2000, chegando a 16% do total, enquanto o resto da cidade crescia só 5,9%. Nos demais municípios da região metropolitana paulistana, o número de domicílios cresceu 100,3% nas regiões carentes e 24,6% nas urbanizações formais (DAMIANI, 2006) e (SEABRA, 2004).

Construções precárias passam pouco a pouco por “*upgrades*” que as convertem em alvenaria. O Banco Mundial, aliás, recomenda aos países pobres que procurem promover tais melhorias e regularizar a posse da terra pelos ocupantes, em vez de erradicar as áreas carentes, pois isso custa 15 vezes mais. Permanece o caráter ilegal e desordenado da ocupação a atestar a ausência do Estado e do mercado formal e a incapacidade crescente dessas instituições de assegurar a dignidade ou mesmo a mera sobrevivência dentro do respeito rigoroso à lei e à prosperidade (SEABRA, 2004).

Mesmo que as áreas carentes sejam melhoradas, continuam a ser a ponta mais visível e simbólica do iceberg. Recordam a divisão do mundo em bolsões de ódio e obscurantismo e o abandono do sonho de uma cidade ecumênica e democrática global. Revelam a divisão entre o mundo dos condomínios e shoppings dos consumidores e as vidas cada vez mais numerosas e precárias à margem de sua cidade formal e de seus direitos, sempre a lembrar aos supostamente bem estabelecidos como pode ser fácil invadir e esfacelar sua rotina, como a deles próprios já foi ou continua a ser esmagada e violada. Neste contexto existem dois mundos diferentes: o dos condomínios equilibra-se sobre a pobreza como atestam tantas paisagens brasileiras (SEABRA, 2004).

2.3. MATERIAIS CIMENTANTES

Materiais Cimentantes podem ser definidos como substâncias adesivas capazes de unir fragmentos ou massas de materiais sólidos para uma completa compactação (LEA, 1976).

A palavra cimento é originada do latim “*caementu*”, que designava na velha Roma espécie de pedra natural de rochedos. A origem do cimento remonta a cerca de 4.500 anos. Os imponentes monumentos do Egito antigo já utilizavam uma liga constituída por uma mistura de gesso calcinado. Gregos e romanos sabiam produzir cimento, e os romanos usaram-no para erguer o Panteão e o Coliseu (usando solos de origem vulcânica da ilha grega de Santorino ou das proximidades da cidade italiana de Pozzuoli, possuidores de propriedades pozolânicas). A técnica da produção de cimento caiu no esquecimento durante a Idade Média sendo redescoberta em 1756, pelo inglês John Smeaton, que conseguiu obter um produto de alta resistência por meio de calcinação de calcários moles e argilosos. Em 1818, o francês Vicat obteve resultados semelhantes aos de Smeaton, pela mistura de componentes argilosos e calcários. Com o desenvolvimento do cimento Portland padronizado, em 1824, o cimento tornou-se a base da construção moderna, sendo hoje o material de construção mais usado no mundo (CRAIG *et al*, 1996). O cimento Portland é um aglomerante hidráulico obtido pela moagem de clínquer (resultado da fusão controlada de silicatos e aluminatos de cálcio, normalmente argilas e calcários) ao qual se adiciona, durante a operação, a quantidade necessária de uma ou mais formas de sulfato de cálcio.

As normas Standard Specification for Portland Cements C150 (ASTM, 2004) e Standard Specification for Blended Hydraulic Cements C595 (ASTM, 2004) descrevem 12 tipos de cimentos Portland com características ligeiramente diferentes. No Brasil, existem cimentos correspondentes aos da norma americana, segundo a ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas). A tabela 2.1. apresenta alguns tipos de cimentos Portland.

Tabela 2.1. – Tipos de cimentos Portland – siglas internacionais e no Brasil (MEHTA E MONTEIRO, 1994).

Denominação	Sigla (ASTM C150 e C595)	Sigla no Brasil
Portland comum	I	CPI
Portland comum com adição		CPI-S
Portland composto com escória	I (SM)	CPII-E
Portland composto com pozolana	I(MP)	CPII-Z
Portland composto com filer		CPII-F
Portland de alto forno	IS	CPIII
Portland pozolânico	IP	CPIV
Portland de alta resistência inicial	III	CPV-ARI

O amplo uso do concreto levou ao desenvolvimento e crescimento de variedades de cimento, sendo que muitas apresentam limites quanto à sua utilização. As adições ao cimento melhoram certas características do material tais como a impermeabilidade, diminuição da porosidade capilar, maior resistência a sulfatos, redução do calor de hidratação, a diminuição no consumo de energia durante o processo de fabricação além de preservar o ambiente, principalmente quando ocorre o aproveitamento de resíduos como é o caso da escória granulada de alto-forno, que gera na hidratação os mesmos produtos que o cimento (FAJARDO, 2005).

Outra possibilidade de adição ao cimento são as pozolanas (cinza volantes, argilas calcinadas, rochas vulcânicas, sílica ativa) que se combina com a cal gerada pela hidratação do cimento, diminuindo a permeabilidade do concreto e aumentando sua resistência aos ataques químicos (FAJARDO, 2005).

Uma propriedade indesejável do cimento Portland envolve o fato da hidratação dos seus componentes anidros (causa do aumento progressivo da resistência mecânica)

serem um conjunto de reações apreciavelmente exotérmicas. Nas grandes massas de concreto a condutividade térmica é insuficiente para a dissipação para o exterior do calor desenvolvido nos primeiros dias, o que provoca o aumento da temperatura da massa reacional. Com o passar do tempo, essa liberação de calor diminui gradualmente, até que a quantidade de calor dissipado por condução térmica seja maior do que o gerado no interior da massa, o que faz a sua temperatura baixar. Esta diminuição de temperatura ocorre com o concreto já endurecido e com as suas ligações internas e externas já constituídas. Assim, são geradas tensões de tração que dão origem a fissuras que diminuem a resistência mecânica do concreto, podendo ocasionar a sua ruptura (FAJARDO, 2005).

Um dos meios de se remediar este inconveniente consiste na utilização de uma pozolana, a qual diminui sensivelmente o calor de hidratação do cimento através de reações menos exotérmicas (diminuição de 15 a 30%) mantendo a tensão de ruptura igual à obtida apenas com o cimento, e que contribui para a resistência mecânica e a durabilidade do concreto.

Além de todos os benefícios técnicos é importante frisar o fator econômico na substituição de parte do cimento por uma pozolana. O custo de uma pozolana pode chegar a ser de 1/2 a 1/3 do cimento, de acordo com a extração, transporte e preparação.

2.3.1. POZOLANAS

As pozolanas são usualmente definidas como materiais sílico-aluminosos que, embora sem poder cimentante, contêm constituintes mineralógicos que a baixas temperaturas (menores que 100°C) e na presença de água se combinam com o hidróxido de cálcio (cal), dando origem a compostos estáveis insolúveis cimentícios de grande estabilidade e resistência à ação desagregadora da água, análogos aos formados na hidratação do cimento Portland (FAJARDO, 2005).

A reação entre a pozolana e a cal é essencialmente de superfície. É uma reação que se dá entre a cal em solução e a superfície de um sólido, de baixa solubilidade, da

qual resulta a formação de um produto sólido. Este produto não atinge o estado de equilíbrio, a não ser ao fim de tempos extremamente longos, e, mesmo assim, sabe-se que as camadas exteriores formadas inicialmente são mais básicas do que as interiores, isto é, que não há uniformidade na composição química dos produtos de hidratação (FAJARDO, 2005).

Pozolanas foram, até o início do século XIX, a base do concreto (concreto de cal) e das argamassas hidráulicas sintéticas. Após o surgimento do cimento Portland em 1876, as pozolanas foram completamente esquecidas. Após a metade do século XX, implicações ambientais (materiais, energia, ecologia) e econômicas fizeram ressurgir a utilização de pozolanas em algumas situações onde o cimento Portland apresenta propriedades indesejáveis para certos tipos de aplicações, o que levou à procura de meios de melhorá-las ou modificá-las (FAJARDO, 2005).

Dentre as várias propriedades benéficas das pozolanas, com relação ao cimento Portland, pode-se destacar a contribuição para o aumento da resistência mecânica a médio e longo prazo, a diminuição do calor de hidratação, da permeabilidade, da expansão álcali-agregado e do ataque de sulfatos, levando ao aumento da sua estabilidade e durabilidade.

2.4. NECESSIDADE DE ENERGIA PARA A PRODUÇÃO DE TIJOLOS E MATERIAIS CERÂMICOS E A POLUIÇÃO DO MEIO AMBIENTE

A Europa perdeu cerca de 60% de sua floresta original (WRI, 1996). A maior parte da floresta do continente foi derrubada na Idade Média para proporcionar mais terra agrícola ou lenha. Metade das florestas da França desapareceu entre 1000 e 1300 (UNECE, 1996). Com a peste negra – que exterminou 1/3 da população da Europa em meados do século XIV – houve um pequeno alívio na pressão sobre as florestas, que voltaram a crescer (WILLIANS, 1990). Somente nos séculos XV e XVI um número crescente de pessoas voltou a pressionar as florestas, e mais áreas foram derrubadas. Os EUA perderam cerca de 30% de sua área florestal original, a maior parte no século XIX (UNECE, 1996). Muitas outras regiões do mundo experimentaram um aumento do

desmatamento no século XIX. A América Latina derrubou 20% de sua cobertura florestal nos últimos 300 anos (RICHARDS, 1996). Os poucos fatos citados demonstram que as necessidades do Homem têm gerado uma degradação generalizada do Meio Ambiente, seja pela agricultura, pecuária, obtenção de energia, dentre outros. A necessidade de energia cresceu e cresce assustadoramente, gerando uma grave crise energética mundial e conseqüentemente uma necessidade urgente de mudanças nos processos que requerem gastos em demasia de energia.

Um excelente exemplo de gasto energético que envolve o referido trabalho é o segmento de cerâmica vermelha. Dependendo do tipo de forno utilizado para a produção de um milheiro de tijolos cerâmicos de massa unitária seca igual a 2,3 kg (padrão cerâmico), incluindo a secagem e a queima, tem-se um consumo energético específico equivalente de 1,4 – 3,1m³ de lenha, ou seja, 1016 – 2251Mcal/milheiro ou 2,8 – 5,3GJ/toneladas ou, em termos práticos, uma média de 4 – 6 árvores de porte médio. O dispêndio de energia na indústria cerâmica é a parcela mais considerável do seu custo final. Uma solução possível é o tijolo e a cerâmica ecológica (solo-cimento, pozolana-cimento) que, embora receba uma pequena quantidade de cimento em sua composição – material com elevado consumo de energia na produção – causa um impacto bem menor do que o tijolo e a cerâmica queimada porque não exige o consumo direto de combustível fóssil e polui menos. O conteúdo energético de tijolos e blocos pode ser comparado na tabela 2.2.

Tabela 2.2. Comparação conteúdo energético de tijolos (GUILHERMINO, 2008).

Materiais	Massa/Área	Conteúdo energético	
Tijolos cerâmicos maciços (15 x 12) cm	200 kg/m ²	5 MJ/kg	635 MJ/m ²
Tijolos cerâmicos furados (18 x 12) cm	160 kg/m ²	5 MJ/kg	475 MJ/m ²
Blocos de concreto vazados (18 x15) cm	170 kg/m ²	2 MJ/kg	195 MJ/m ²
Tijolos solo-cimento (10%) (18 x15) cm	220 kg/m ²	0,5 MJ/kg	125 MJ/m ²

A produção de materiais de construção consome considerável quantidade de energia, especialmente quando se leva em conta o volume de produção (JOHN, 2000). Dados do consumo de energia estimado de materiais de construção são apresentados na tabela 2.3. referentes ao mercado dos EUA.

Tabela 2.3. Consumo de energia estimada para a produção de diferentes materiais de construção (JOHN, 2000).

Materiais	Mínimo (MJ/ton)	Máximo (MJ/ton)
Cimento via seca	4,0	7,0
Cimento via úmida	4,9	7,4
Madeira natural	1,2	2,0
Compensado	18,0	20,0
Gesso	1,4	7,4
Vidro plano	10,2	21,6
Tintas látex (base seca)	76,0	77,7
Poliestireno	105,0	122,8
Aço	25,7	39,0
Alumínio	145,0	261,7

Outro fator importante que influencia na energia incorporada aos materiais é à distância e o meio de transporte. Na Inglaterra, por exemplo, estatísticas mostram que o consumo de energia associado à produção e transporte de materiais de construção civil é de cerca de 10% do consumo total de energia (JOHN, 2000). É importante salientar que a energia gasta durante a vida útil de uma edificação é significativamente maior do que a dispendida com a sua construção.

Os tijolos ecológicos se enquadram perfeitamente dentro da categoria de Materiais de Baixa Resistência Controlada (MBRC) sendo possível sua utilização em diversos fins.

Os tijolos ecológicos deixam poucos resíduos por causa de sua estrutura: há um orifício interno, por onde se podem passar as instalações elétricas e hidráulicas, evitando a quebra da alvenaria como acontece no sistema de construção convencional. Além disso, os tijolos quebrados durante a obra podem ser reutilizados como matéria-prima para a fabricação de novos tijolos. Para isso, basta triturar os pedaços para que o material obtido possa entrar na composição dos tijolos novamente.

Os resíduos de construção civil, quando dispostos em lugares inadequados, como terrenos baldios, podem obstruir canalizações e prejudicar a infra-estrutura do local. Quando tóxicos, podem contaminar solo e água da região. Tudo isso gera a necessidade de investimentos públicos para corrigir ou amenizar este problema específico.

O gasto de energia na construção civil é conhecido e pode ser analisado segundo vários parâmetros.

Na tabela 2.4. encontra-se o consumo de energia e o custo econômico para construção de uma casa popular de alvenaria, segundo GUIMARÃES (1985). Observa-se que os materiais cerâmicos apresentam alto consumo de energia e custo econômico baixo quando comparado com outros materiais utilizados na construção.

Já na tabela 2.5. em GUIMARÃES (1985), observa-se que o maior consumo de energia em uma construção está diretamente ligado às paredes da supra-estrutura (57,5%), comprovando novamente a necessidade de mudança nos padrões atuais de construção quando observados os parâmetros ambientais/energéticos.

Tabela 2.4. Participação energética e econômica em uma construção GUIMARÃES (1985).

Materiais	Participação energética %	Participação econômica %
Cerâmicos	32	8
Aglomerantes	26	14
Madeiras	12	27
Metais	8,5	9
Petroquímicos	8,5	7,5
Fibrocimentos	5	8
Agregados	4,5	8,5
Artefatos de concreto	2	9,5
Vidros	1,5	1
Marmorite	0,03	0,5
Outros	0	6

Tabela 2.5. Comparação do consumo de energia de uma casa entre: cobertura, supra-estrutura e infra-estrutura.

Estruturas		% energético
Cobertura	Telhado	6
	Forro	3
Supra-estrutura	Parede	57,5
	Portas/Janelas	4
	Instalações	4,5
Infra-estrutura	Fundações	2
	Contra-piso	4
	Piso	19

Por outro lado, a produção de elementos construtivos conformados a frio por prensagem hidráulica, diminuem o consumo das matérias primas nobres como o gasto de água, energia, aglomerantes hidráulicos etc., diminui os custos da produção, o custo de transporte – pois esses elementos podem ser produzidos no local de sua utilização – além de degradar muito menos o meio ambiente e possuir um gasto energético bem menor do que o tijolo queimado.

2.5. O USO DO SOLO ESTABILIZADO COM E SEM RESÍDUOS COMO MATERIAL DE CONSTRUÇÃO

A realidade habitacional existente no País e no Mundo requer investimentos que amenizem ou resolvam o problema de habitação, pois apesar de o setor possuir muitos materiais e processos de uso imediato não há uma preocupação com os aspectos sociais, econômicos e ambientais. O modelo atual da construção civil implica na exploração intensiva de recursos naturais e no acúmulo de resíduos em aterros.

Para SJÖSTROM (1996) a construção civil consome entre 14% e 50% dos recursos naturais extraídos no planeta. Uma solução possível é a fabricação de tijolos ecológicos que utilizam solo (terra retirada da superfície, portanto, sem causar graves danos ambientais), e/ou resíduos especialmente os industriais e os minerários. Diferente dos tijolos tradicionais, que geralmente utilizam argila pura, muitas retiradas de terras férteis, do fundo de vales e encostas de rios e próximas a nascentes, o que prejudica a vegetação do entorno, e grande volume de água. Além disso, os tijolos ecológicos não exigem cozimento, o que evita a queima de madeira, carvão ou óleo. A queima de combustíveis fósseis resulta na emissão de gás carbônico para a atmosfera, uma das principais causas do aquecimento global.

O tijolo ecológico possui baixo gasto de energia o que se traduz em reduções na poluição da água e do ar, diminuição do processo industrial e desgastes dos mananciais.

Uma questão sempre levantada com relação ao sistema solo/resíduo/cimento é a resistência. De acordo com CASTRO (1992) a observação do panorama da construção

civil no Mundo, de um modo geral, não está nos materiais de elevada resistência mecânica, e sim nos Materiais de Baixa Resistência Controlada (MBRC). Para blocos cerâmicos, por exemplo, é necessária uma faixa que varia entre 3MPa e 4MPa de resistência à compressão simples NBR 15270 (ABNT, 2005). A imensa necessidade de construções não requer a relativamente elevada resistência atingida pelo concreto Portland tradicional ($RCS=32MPa$). Além disso, CASTRO (1992) estima que em nível global:

⇒ 20% das construções necessitam de resistências maiores que 35 – 40MPa;

⇒ 40% das construções necessitam resistência entre 20 – 35MPa;

⇒ 40% correspondem a argamassas, elementos construtivos de baixa responsabilidade como blocos de vedação e artefatos decorativos, calçamentos urbanos, pátios de estacionamento etc., que podem ter resistência entre $5 < RCS < 20MPa$.

A utilização do solo e/ou resíduos estabilizados na produção de elementos que não requerem alta resistência pode conduzir a grandes vantagens, tais como o custo menor da construção. O mais importante é escolher a melhor formulação cimentícia para um propósito específico, além de manter a qualidade do sistema construtivo.

Outro ponto importante que deve ser refletido é o reaproveitamento de resíduos como materiais de construção. Atualmente a construção civil é responsável pelo consumo de 15 a 50 % do consumo dos recursos naturais extraídos. Como exemplo, países como o Reino Unido consomem, em materiais de construção civil, algo em torno de 6 toneladas/habitante/ano. O consumo de agregados naturais varia entre 1 e 8 toneladas/habitante/ano, sendo que no Brasil somente na produção de concreto e argamassas consome-se em torno de 220 milhões de toneladas/ano. Devido ao grande consumo, algumas matérias primas tradicionais utilizadas na construção civil estão com suas reservas mapeadas e sua escassez tem influenciado no preço final dos produtos,

dificultando seu uso, principalmente em torno das grandes cidades, onde suas reservas já começaram a se tornar escassas (GEYER *et al*, 1997).

A utilização de resíduos industriais como matéria prima para a produção de elementos para a construção civil reduz a quantidade de recursos naturais retirados do meio ambiente, além de ajudar no controle de poluição geradora de poeiras e CO₂.

A necessidade de ciclagem dos resíduos tem seu fundamento de sustentabilidade na sua redução efetiva, na economia de recursos naturais e de recursos energéticos. A utilização de resíduos industriais, minerários e agrícolas é uma realidade em materiais passivos (corretores de granulometria, fileres) assim como em materiais cimentícios (cimento Portland).

No laboratório de Geotecnia da COPPE/UFRJ já foram testados uma série de formulações com ótimos resultados, as quais foram usados na fabricação de elementos construtivos (FAJARDO, 2005), (FAY, 2006), (GUILHERMINO, 2008) como tijolos estabilizados, bloquetes intertravados para pavimentação leve, etc.

Alguns critérios importantes devem ser analisados quanto ao uso de resíduos, tais como: o uso potencial como agregado, volumes disponíveis, localização dos resíduos observando a questão do transporte e condições de manejo e custo envolvido na cadeia produtiva. São exemplos de combinações à base de resíduos com atividade hidráulica mais ou menos acentuada, de acordo com as composições dos seus constituintes:

⇒ Cinza volante + cal de carbureto + gesso químico (Formulação típica deste estudo)

⇒ Cinza volante + escória moída de alto forno + cal de carbureto + produto químico

⇒ Micro sílica + cal de carbureto + gesso químico + produto químico

⇒ Lama industrial + cinza volante + cal de carbureto + gesso químico + produto químico

⇒ Borra de filtração + cal de carbureto + gesso químico + produto químico

⇒ Cinza volante + cal de carbureto + gesso químico + produto químico

⇒ Lama vermelha + escória moída de alto forno + gesso químico

⇒ Escória moída de alto forno + cinza volante + cal de carbureto + lama vermelha

⇒ Catalisador zeolítico + cal de carbureto + lama vermelha

⇒ Cinza volante + pó de pedra + lama vermelha + produto químico

⇒ Cinza volante + $[\text{Fe}_2(\text{SO}_4) + \text{H}_2\text{SO}_4] + \text{H}_3\text{PO}_4$

⇒ Escórias metalúrgicas + H_3PO_4

⇒ Resíduo de corte de granito + produto químico

⇒ Catalisador de equilíbrio + produto químico

⇒ Catalisador de equilíbrio + Resíduo de corte de granito + produto químico

Os produtos químicos utilizados nos exemplos de combinações à base de resíduos são plastificantes, incorporadores de ar, redutores de água, dispersantes e floculantes, entre outros. É evidente que quando comparados ambos os sistemas, o cimento Portland e os cimentos à base de pozolanas apresentam vantagens e desvantagens, conforme mostra a tabela 2.6.

Tabela 2.6. Vantagens e desvantagens apresentadas pelo Cimento Portland e cimentos alternativos.

Vantagens do cimento alternativo (base pozolana/cal) com relação ao cimento Portland	Desvantagens do cimento alternativo (base pozolana/cal) com relação ao cimento Portland
Muito boa compatibilidade com materiais naturais e sintéticos como o solo, fibras.	Apresenta menor resistência mecânica em curto prazo.
Tecnologia de produção muito mais simples, de fácil aplicação, acessível, barata e ecológica.	Apresenta maior tempo de pega e de endurecimento.
Pode ser produzido no local onde se faz necessário.	Seu comportamento é muito difícil de prever em curto prazo.
Baixo requerimento energético para a fabricação.	Em regra, não recomendável para o caso de estruturas de engenharia complexas.
Elevada resistência a água salina e poluída.	Requer um controle de qualidade mais restrito, devido à maior variabilidade da matéria prima.
Baixo calor de hidratação, o que confere maior flexibilidade no trabalho de concretagem de grandes volumes.	A obtenção de resistência elevada em curto prazo requer maiores dosagens de cimento e técnicas especiais de cura.
Melhor aparência.	Maior qualificação técnica é necessária para especificá-lo, dosá-lo e utilizá-lo.
Maior tolerância em curto prazo à exposição de umidade (durante a estocagem) e um tempo maior de pega após o preparo.	Ausência de informação e de normas técnicas específicas a seu respeito.
Mais fácil de empregar tanto como concreto, quanto como argamassa.	O produto não existe no mercado e precisa ser conhecido e plenamente aceito pelos especialistas e pelo consumidor.
Requer menos capital, menores custos de investimento e mais trabalho.	Sua produção não é lucrativa em todos os lugares; apenas onde existem em abundância os resíduos.

Vantagens do cimento alternativo (base pozolana/cal) com relação ao cimento Portland	Desvantagens do cimento alternativo (base pozolana/cal) com relação ao cimento Portland
Menor custo de produção, menor preço: mais acessível a construtores e consumidores de menor renda.	Muitos consumidores ao utilizá-lo, por desconhecimento, poderão considerá-lo de qualidade inferior.
A mão de obra para produção e manutenção da planta é encontrada localmente e de mais fácil qualificação.	O mercado para ele tende a ser volátil ao invés de estável.
Decisões de planejamento local, instalação e comissionamento menos complexos e demorados.	

2.6. DETERMINAÇÃO DA REATIVIDADE POZOLÂNICA E O MÉTODO FÍSICO QUÍMICO (MFQ)

Dentre as várias etapas envolvidas na utilização de um material como pozolana, duas são fundamentais para garantir a sua eficiência: a verificação da sua suscetibilidade de reação e a determinação do teor ótimo do agente ativador. Ambas são definidas através de ensaios de laboratório segundo normas que diferem em um ou outro aspecto. Além dos métodos químicos [como pH, acidez trocável, Capacidade de Troca Catiônica (CTC), %Al₂O₃ e SiO₂, entre outros] outras três categorias podem ser enquadradas para a determinação da reatividade, são eles: métodos instrumentais [técnicas como Difração de Raio-X (DRX), Análise Térmica Diferencial (ATD), Análise Termo Gravimétrica (ATG)], método mecânico [ensaio de resistência à compressão axial] – referência para todos – e Método Físico Químico.

2.6.1. O SIGNIFICADO DO MÉTODO FÍSICO QUÍMICO (MFQ)

Foi mostrado por CASTRO (1992) que o método físico químico proposto originalmente por CHADDA (1970) para dosagem do solo-cimento, modificado por CERRATI E CASTRO (1988), e determinada a precisão (repetibilidade e

reprodutibilidade) por MARCONDES (1992) através de um estudo estatístico interlaboratorial e aperfeiçoado por CASTRO (1995), é um método rápido, simples e eficaz de avaliar qualitativa e quantitativamente a atividade pozolânica de materiais terrosos e assemelhados. Presta-se também esplendidamente para quantificar a interação de pozolanas com a cal e o cimento Portland, assim como para qualificar a incompatibilidade de um material particulado (resíduos, solo orgânico) com o cimento. Ele indica a quantidade de cimento (ou de aditivo) necessário para não permitir que o antigo equilíbrio seja restaurado pela pozolana. O método dosa o teor de cimento que deixa permanentemente a pozolana em equilíbrio na nova situação. Isto significa que na realidade dosa-se o menor teor de cimento capaz de satisfazer físico quimicamente as propriedades de superfície bem como quimicamente a paragênese mais reativa da pozolana.

O método verifica simples e rapidamente a viabilidade de uma pozolana reagir ou não economicamente com a cal e com o cimento. O ensaio mecânico é a referência e não pode ser dispensado, devendo-se esperar que o MFQ subdose o teor de cimento devido às condições inerentes ao ensaio. De um modo geral, os materiais existem em condição de semi-equilíbrio. Quando adicionado um aditivo (cal, cimento, etc.) a um material particulado finamente dividido, altera-se o seu estado de equilíbrio, forçando-o a uma instabilidade. O material automaticamente reage através de uma série de reações e mecanismos na tentativa de entrar em equilíbrio a nova situação. O MFQ avalia a intensidade dessa resistência oferecida pelo material para uma dada quantidade de aditivo.

Uma das suas vantagens é o método prestar-se idealmente para a rápida verificação da viabilidade de um dado material poder ou não ser estabilizado economicamente. A metodologia presta-se bem para a rápida verificação da viabilidade com qualquer material de natureza pozolânica. Certamente que o ensaio mecânico seja ele qual for não pode ser dispensado (FAJARDO, 2005).

O método é uma demonstração de que a complexidade tecnológica não é sinônimo de confiabilidade a toda prova e que a exatidão e precisão são termos

perfeitamente condizentes com simplicidade, especialmente quando se conhecem os fundamentos que regulam o processo (FAJARDO, 2005). É importante salientar que, caso a porcentagem determinada no ensaio não seja capaz de garantir a resistência mecânica mínima requerida, o valor imediatamente superior ao indicado deve ser adotado e testado.

O MFQ avalia rapidamente a variação volumétrica máxima aparente em suspensões aquosas. Normalmente, observa-se em menos de 24 horas uma intensa floculação e estruturação da mistura (solo-cimento/cal, solo-cimento-cal, resíduo-cimento/cal, resíduo-resíduo, etc), que tende a aumentar progressivamente até atingir um máximo em três a cinco dias, nos casos que apresentam pequena a média reatividade, quando então a variação volumétrica cessa, passando a decrescer ou permanecendo constante. Nos casos de maior reatividade química esse tempo é maior, podendo atingir 15 ou mais dias, o que, no entanto, não significa ser necessário todo esse período de tempo para o estabelecimento do prognóstico sobre a atividade pozolânica.

O rápido aumento verificado na viscosidade de suspensões aquosas cimentíceas é devido à chamada viscosidade estrutural da suspensão. Em um curto período, qualquer que seja a pozolana, forças mobilizam o sistema devido a vários fenômenos que ocorrem concomitantemente. Das forças mobilizadas pela introdução de um agente químico em um sistema particulado rico em sílica e alumina podem ser citadas a floculação, – prevalência das forças de Van der Waals e de London – a micro cimentação pontual, o aumento da espessura da fina película de água (até 0,1 μm) adsorvida na superfície dos grãos transformados, que apresenta propriedades diferentes das da água livre, a mobilização assim como o surgimento de carga elétrica superficial, e o embricamento provocado por cristais de diversas morfologias – tabulares, aciculares, rosetas, massivos, dentre outras.

A vibração da suspensão em repouso suprime localizadamente a coesão e atenua os atritos internos. O atrito interno é essencialmente devido ao embricamento da parte granular com os cristais dos neocompostos de diferentes morfologias, o que tem como

efeito a amplificação da coesão. O poder lubrificante e a viscosidade da pasta intersticial estão ligados à dosagem dos finos, à presença dos filmes de água adsorvidos nas superfícies coloidais e à geometria dos grãos. Para atenuar o atrito (o que em regra é desejado) é necessário lidar com todas essas variáveis e maximizar o efeito lubrificante, mas também a fluidez da pasta de modo a minimizar o grimpamento (efeito esqueleto) (FAJARDO, 2005).

A cimentação pozolânica, com ou sem agentes coadjuvantes inorgânicos, resulta em médio prazo na elevada coerência mecânica devido principalmente ao aparecimento de uma (micro) estrutura que resulta da coagulação das unidades estruturais ativas que formam o material particulado, a qual passa mais ou menos rapidamente a uma outra, mista, do tipo coagulação/condensação que, por sua vez, se transforma numa final do tipo cristalização. A formação dessas estruturas é o resultado de interações que se verificam basicamente entre as partículas e agregados da pozolana com o agente ativante.

O tipo coagulação deve-se a fatores físico-químicos que agem ao nível da interface sólido-líquido (troca catiônica, adsorção e absorção), enquanto a de cristalização deve-se a fatores químicos que atuam sobre a rede molecular superficial do mineral, causando o rompimento de suas ligações químicas superficiais através de dissolução congruente ou incongruente com a subsequente formação de novos compostos por reação em solução (precipitação) ou topotáticas (cristalização) com características cimentantes (FAJARDO, 2005).

A avaliação através do Método Físico Químico foi realizada em paralelo com o pH, de modo que as propriedades dos sistemas cimentícios e as substâncias formadas fossem preservadas em meio básico e seus produtos se mantivessem inalterados, assim como com a medida da condutância elétrica específica, que avalia a presença de íons disponíveis para reação. A condutividade é uma propriedade importante que acompanha o pH cuja variação é linear, ao contrário do pH que é logarítmica. Quanto menor o seu valor menos cal livre existe no meio reacional no sistema e menor o pH da suspensão.

2.6.2. CARACTERÍSTICAS INTRÍNSECAS AO MÉTODO FÍSICO QUÍMICO

A grande diferença entre o MFQ e o mecânico reside na razão água/cimento que no mecânico varia de 0,5 a 2 dependendo da umidade ótima da mistura enquanto que no MFQ utiliza um grande excesso de água chegando a 50 (FAJARDO, 2005). A vantagem da utilização desta grande quantidade de água é que nessa condição as partículas da mistura em suspensão encontram-se permanentemente em estado disperso, solto e completamente banhadas pela água.

As reações de hidrólise dos minerais do clínquer atingem um elevado grau de avanço em um tempo relativamente curto, conseguindo-se ficar próximo da maximização hidrolítica, bem como da interação dos compostos neoformados com os minerais da pozolana.

SIERRA (1974) estudou com detalhes a cinética da hidrólise do cimento Portland para elevadas razões água/cimento (a/c) e mostrou que, nessas condições, com 48 horas (30°C) a hidrólise do clínquer já atinge 93% do total e a quantidade de Ca(OH)_2 liberado é igual a 92% da estequiométrica. A consequência imediata é o estabelecimento dos equilíbrios químico e principalmente físico-químico em um período de tempo muito menor do que em um sistema compactado e com limitada quantidade de água. O fácil e livre acesso dos reagentes a todas as partes da mistura (superfícies e poros) bem como a rápida e permanente distribuição de todas as espécies químicas em solução permitem que todos os mecanismos operativos no sistema (troca catiônica, adsorção, hidrólise, difusão, nucleação e precipitação) ocorram com desenvoltura.

O método pode ser visto também como um ensaio rudimentar, mais eficaz, de acompanhar as alterações no comportamento reológico de uma suspensão pozolana-cimento ou de qualquer composto que interaja com a pozolana, através do qual podem ser inferidas diversas conclusões (FAJARDO, 2005).

Esta é uma técnica simples, de fácil execução, e informativa no que concerne às interações elétricas entre as unidades formadoras de materiais particulados e substâncias superficialmente ativas, bem como entre dois ou mais materiais em suspensão.

O método baseia-se na variação volumétrica (ΔV) medida com relação a uma suspensão aquosa de pozolana com razão água/sólidos (w/s) = 5. Em aproximadamente 24 horas ocorre uma intensa floculação com a formação de uma micro estrutura, que se intensifica até atingir um máximo (em 5 a 10 dias).

Três importantes fenômenos físico-químicos explicam tais alterações (CASTRO, 1992):

- ⇒ A existência da dupla camada elétrica nas superfícies dos argilominerais bem como de outros minerais;
- ⇒ A existência de uma seqüência preferencial nas reações químicas geopoliméricas entre a cal, a sílica, a alumina e os sesquióxidos de ferro, bem como na hidratação do cimento Portland;
- ⇒ O caráter topotático das reações químicas geopoliméricas.

2.7. O MFQ COMO FERRAMENTA PARA AVALIAR O POTENCIAL EXPANSIVO DE UM SISTEMA HIDRÁULICO

2.7.1. INTRODUÇÃO

A capacidade de avaliar a expansão de sistemas foi avaliada pelo MFQ. Os ensaios realizados por CASTRO (1995) utilizando materiais pozolânicos e sulfato forneceram ótimos resultados pelo MFQ. Assim como GUILHERMINO (2008) que utilizou o Ecat moído, FAY (2006) que utilizou carepa e pó de despoeiramento do forno elétrico e FAJARDO (2005) que utilizou os resíduos do corte de granito e o Ecat.

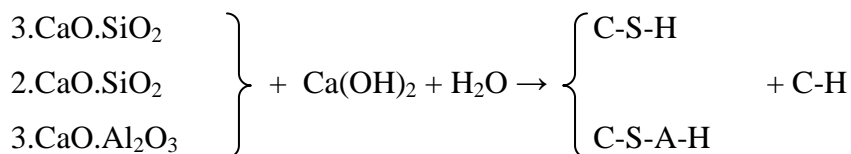
2.7.2. A SEQUÊNCIA QUÍMICA DAS REAÇÕES POZOLÂNICAS

As reações pozolânicas envolvendo a sílica, a alumina e os óxi-hidróxidos de ferro presentes nos materiais são incontestavelmente a médio e longo prazo responsáveis pelo ganho de resistência mecânica bem como pela insensibilidade à ação desagregadora da água, pois originam silicatos, aluminatos e aluminosilicatos hidratados de cálcio semelhantes àqueles formados pela hidrólise do cimento. Na hidratação do cimento os minerais iniciais são desorganizados estruturalmente, ricos em energia superficial (60 – 200cal/g), anidros, formados a alta temperatura e, portanto, instáveis. Quando em contato com a água, a hidrólise se instala imediatamente pela ação dos íons H^+ e $(OH)^-$ que atacam as estruturas defeituosas desses minerais rompendo as numerosas ligações químicas deformadas por um excesso de cálcio, aliviando as fortes tensões estruturais originando desse modo à formação de neocompostos hidratados com um menor teor de cálcio, cujo excesso é liberado como $Ca(OH)_2$ (CASTRO, 1992).

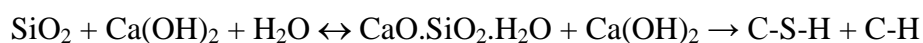
A atividade pozolânica envolvendo argilominerais e a cal é inversa à hidratação. Os minerais iniciais são muito mais organizados estruturalmente, são hidratados, formados à temperatura e pressão ambiente, e superficialmente menos energéticos (0,5 – 30cal/g) – mais estáveis. Nessas condições, a intensidade e velocidade das reações químicas são menores do que na hidrólise do cimento e o desenvolvimento da resistência mecânica estende-se por um tempo mais longo (CASTRO, 1992).

Nos processos pozolânicos, a razão (CaO/SiO_2) dos produtos formados não é maior do que 1,5. Esses dois processos podem ser representados:

Hidratação do cimento:

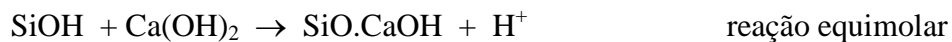
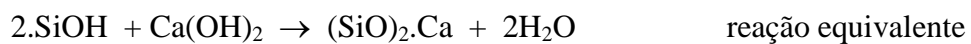


Reação Pozolânica:



Na hidratação do cimento o Ca(OH)_2 é rapidamente liberado até uma quantidade estequiométrica igual a 30% (peso) (15% em volume) com relação ao peso do cimento anidro. No processo pozolânico o hidróxido de cálcio é lentamente incorporado até uma porcentagem teórica máxima ao redor de 50% de CaO . Algumas analogias podem ser feitas entre os dois processos (CASTRO, 1992):

- ⇒ A hidratação do cimento e o processo pozolânico ocorrem simultaneamente, mas com velocidades diferentes, contribuindo ambos para o aumento da resistência mecânica da pozolana.
- ⇒ Existe uma hierarquia da reação entre os reagentes. Com relação ao Ca(OH)_2 a sílica tem a preferência sobre os óxi-hidóxidos de alumínio e estes sobre os de ferro, principalmente se não estiver em excesso. A reação preferencial refere-se à neutralização dos grupamentos $(\text{OH})^-$ presentes na superfície dos minerais Si(OH) por reação equivalente ou equimolar.

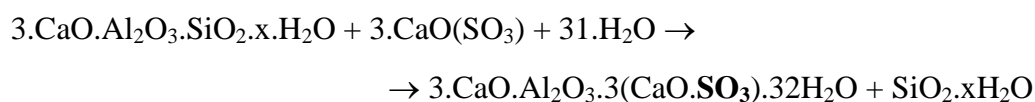
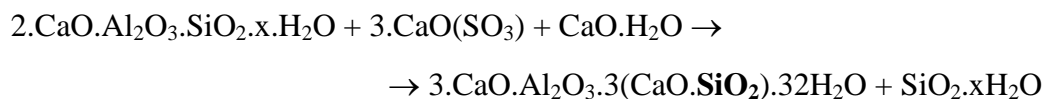


- ⇒ Quando uma solução de Ca(OH)_2 é posta em contato com uma fonte simultânea de sílica e alumina, a sílica tem preferência pela cal, formando a médio e longo prazo hidrosilicoaluminatos de cálcio do tipo gehlenita e de sílica hidratada que não consegue ser acomodada na estrutura do gel misto. A reação ocorre muito provavelmente segundo um mecanismo topotático.

Em qualquer desses casos (uma fonte de Al_2O_3 na presença ou não de SiO_2 , tenham ou não a mesma origem), introduzindo-se no meio reacional íons sulfato, a quantidade de hidróxido de cálcio consumido a qualquer tempo é invariavelmente maior do que na ausência do sulfato, o qual por sua vez é também rápida e velozmente consumido numa quantidade muito maior do que a observada na ausência de Ca(OH)_2 e especialmente na de alumina.

Por outro lado, quando cal é adicionada a uma solução de aluminato ou mesmo a um gel de alumina diluído, forma-se um pesado precipitado que adere tenazmente às paredes de vidro do recipiente e cuja composição química é a de um aluminato hidratado de cálcio de composição variável ($x\text{CaO}\cdot y\text{Al}_2\text{O}_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$). Porém, se em seguida excesso de sulfato de cálcio for adicionado à suspensão desse precipitado, ele perde imediatamente a aderência transformando-se em um novo composto totalmente não adesivo e bastante flocoento, cuja fórmula química tende a $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($30 < n < 32$). Mas estando presente a sílica numa forma reativa, esse composto sulfatado tem sua formação fortemente retardada até a completa neutralização da sílica (CASTRO, 1992).

Os compostos do tipo gehlenita também são impedidos de se formar, ou pelo menos têm sua formação retardada, na presença de íons sulfato. Se à suspensão aquosa de um composto dessa família for adicionado sulfato de cálcio e houver disponibilidade de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ em solução, o silicoaluminato passa a se decompor, originando trisulfoaluminato de cálcio (a etringita) e hidro sílica gel.



A formação dos aluminatos de cálcio hidratados seja através de hidrólise do $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ e do $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\text{Fe}_2\text{O}_3$, seja via reação pozolânica, tem a preferência inicial sobre a que leva à formação dos sulfo aluminatos. O $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ finamente dividido reage muito rapidamente com a água formando, se não for vigorosamente agitado, aglomerados que rapidamente endurecem externamente, impedindo a penetração da água e a continuação da rápida hidrólise. Na presença de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a velocidade da hidrólise cai quatro vezes em apenas 30 minutos e em solução saturada de CaSO_4 essa diminuição chega a 1,5 vezes no mesmo tempo, mas após 24 horas, em ambos os casos, iguala-se à água pura atingindo 100% de hidrólise (LEA, 1976).

BUCCHI (1951) em estudo conclui que todas as fases contendo alumínio reagem com o CaSO_4 . Das três reações que ocorrem – hidrólise e solução dos íons aluminato, dissolução do CaSO_4 e precipitação do sulfo aluminato – a primeira regula o processo de hidratação. O processo ocorre nas seguintes etapas:

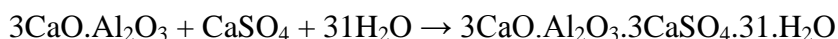
⇒ Assim que a água é adicionada começa a formação dos aluminatos hidratados de cálcio, com vigorosa liberação de calor;

⇒ Na ausência de CaSO_4 ocorre imediata cristalização desses aluminatos com rápido endurecimento; Na presença de CaSO_4 e cal ocorre o aumento de concentração em solução até que atinja a saturação;

⇒ Ocorre formação de etringita impedindo a contínua hidrólise do $3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$ anidro, porque forma uma película sobre suas partículas; Essa camada acaba rompendo por um mecanismo osmótico, expondo a superfície fresca do aluminato anidro;

⇒ Quando o CaSO_4 se esgota a hidrólise retoma seu ritmo inicial.

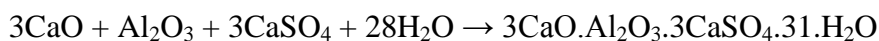
CASTRO (1992) verificou experimentalmente que a agitação energética é um ponto importante do MFQ porque deve acelerar o rompimento dessa película protetora da fase aluminosa. De fato, sistemas fortemente agitados apresentam maior rapidez e maior valor da variação volumétrica (ΔV), chegando a duplicar o valor de $\Delta V(\%)$. Não obstante, tal fato não altera o resultado. Termodinamicamente, a formação da etringita a partir do $3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$ é amplamente favorecida com relação ao aluminato de cálcio hidratado e mais ainda com relação à alumina e ao hidróxido de cálcio.



$$\Delta G^\circ (298\text{K}) = -45\text{kcal/mol}$$



$$\Delta G^\circ (298\text{K}) = -5,5\text{kcal/mol}$$



$$\Delta G^\circ (298\text{K}) = -2,5\text{kcal/mol}$$

Uma pasta de cimento e uma suspensão aquosa de pozolana/cimento são sistemas muito mais complexos, onde inúmeras variáveis interagem entre si, do que simples reações efetuadas a partir de substâncias puras em tubos de ensaio.

É importante salientar que a ação flocculante da cal via compressão da dupla camada elétrica dos minerais tem papel importante no processo físico-químico, o que é facilmente constatado realizando-se a troca do cimento pelo $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Neste caso, se obtém invariavelmente para solos reativos valores de ΔV (%) em torno de 30 a 50% para teores de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ de até 10% (em peso).

O papel da etringita no solo-cimento ou pozolana-cimento foi tornado evidente quando o MFQ foi utilizado no clínquer não aditivado pelo sulfato de cálcio. As intensidades das variações volumétricas são inferiores com relação ao cimento. Na ausência de CaSO_4 as variações volumétricas são decorrentes das interações elétricas entre os minerais e aqueles que compõem o clínquer, da reação da cal hidrolítica com os minerais e os sequeióxidos livres. A ação do íon sulfato em quantidades 0,025% de $\text{CaSO}_4.2\text{H}_2\text{O}$ produz considerável alteração nas suspensões solo-clínquer (ocorre aumento na variação volumétrica), apesar de no sistema solo-cimento serem utilizados quantidades de cimento entre 5 e 10%.

2.8. PRINCIPAIS COMPOSTOS NA HIDRATAÇÃO DOS MATERIAIS CIMENTANTES

Os principais componentes do cimento Portland que conferem as propriedades hidráulicas são o silicato tricálcico, o silicato bicálcico, o aluminato tricálcico e aluminoferrito tetracálcico enquanto que nos materiais pozolânicos tem-se a sílica e a alumina acrescentadas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Seus processos de hidratação consistem na ocorrência de reações simultâneas dos compostos anidros com a água. Algumas características dos principais compostos são listadas a seguir:

✓ O Silicato Tricálcico – $3.CaO.SiO_2 \rightarrow 18$ a 66% – C_3S :

É o composto essencial para o processo de hidratação e responsável pela resistência mecânica nos primeiros dias de idade da pasta e também pelo aumento de sua resistência final. Há a precipitação dos compostos hidratados sobre a superfície das partículas. Os cimentos de alta resistência inicial são ricos em C_3S . O C_3S apresenta rápida hidratação, sua reação é de intensidade média e desprende uma quantidade média de calor quando comparado com as outras fases.

✓ O Silicato Bicálcico – $2.CaO.SiO_2 \rightarrow 11$ a 53% – C_2S :

A pasta com C_2S endurece lentamente nos 28 dias iniciais, oferecendo pouca resistência. Depois aumenta rapidamente a resistência e em 2 anos atinge a resistência do C_3S . Tem 3 formas alotrópicas, sendo a do cimento a forma (β - $2.CaO.SiO_2$). A intensidade de sua reação é lenta, desenvolvendo pequena quantidade de calor. Ele produz C-S-H e hidróxido de cálcio em menor volume, quando comparado com o C_3S . Assim como no C_3S , ocorre a precipitação dos compostos hidratados sobre a superfície das partículas.

✓ O Aluminato Tricálcico – $3.CaO.Al_2O_3 \rightarrow 2$ a 20% – C_3A :

Possui pega quase instantânea (intensidade muito rápida de reação) com grande produção de calor, que provoca violenta vaporização. Apresenta pequena resistência mecânica. Essas partículas formam o aluminato de cálcio hidratado (C_4AH).

Algumas partículas de C_3A que não se hidratam nas idades iniciais reagem e podem formar ainda aluminatos de cálcio hidratados. Porém, ao contrário dos silicatos, não há precipitação dos compostos hidratados sobre a superfície das partículas. Com isso, o C_3A reage rapidamente com a água, liberando grande quantidade de calor, e chega a uma estrutura cristalina estável após formar composições intermediárias. A reação do C_3A é imediata e por isso há a necessidade de se adicionar sulfato para

retardar a reação inicial da fase aluminato permitindo uma melhor trabalhabilidade do cimento e melhorando a resistência final do produto endurecido.

No cimento Portland o primeiro passo da hidratação do aluminato tricálcico (C_3A) ocorre com reações entre a superfície dos compostos anidros e a água. Ocorre a formação da etringita, geralmente o primeiro composto a formar-se, minutos após o início da hidratação, devido à elevada relação sulfato-aluminato na fase aquosa durante a primeira hora de hidratação (MEHTA e MONTEIRO, 1994). Ela é responsável pelo fenômeno da pega e desenvolvimento da resistência inicial.

A reação de formação da etringita – os aluminatos de cálcio hidratados originados da reação química entre a cal e as pozolanas com o sulfato de cálcio – são importantes por permitir compreender o mecanismo da ação do íon sulfato sobre as estruturas de concreto, bem como sobre as argamassas formadas por cal e pozolanas poderem ser aproveitadas como fonte de resistência mecânica, se corretamente utilizadas.

Os cristais de etringita se depositam na superfície das partículas de C_3A que ainda não reagiram e formam uma camada de baixa permeabilidade, que impede a rápida hidratação do composto. Após um intervalo de tempo, a camada protetora de etringita se rompe devido à pressão de cristalização e, conseqüentemente, as reações iniciam-se novamente até que todos os sulfatos solúveis tenham reagido com o C_3A disponível.

A etringita produzida nesta primeira etapa da hidratação tem a forma e o tamanho dos cristais influenciados pela solução tendendo a formar cristais prismáticos e aciculares próximos da superfície do aluminato. Ela é distribuída uniformemente no cimento endurecido provavelmente na forma microcristalina. Podem ainda existir sob a forma aplainada, rômica, alvéolos e fibras.

Durante o período intermediário, a fase trissulfática, através da redissolução do C_3A e da fase ferrita, cristaliza-se sob a forma de finas agulhas devido à baixa

concentração de sulfatos, dando lugar também à formação dos monosulfoaluminatos de cálcio hidratado com a forma de placas hexagonais delgadas.

✓ Ferro aluminato tetracálcico – $4.CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3 \rightarrow 4$ a 14% – C_4AF

Possui pega em poucos minutos (intensidade rápida à sua reação), mas não instantânea, como C_3A . Sua resistência é ligeiramente inferior à do C_3A . Desenvolve menor calor de hidratação e é mais resistente à ação de águas sulfatadas.

Estas substâncias quando hidratadas influenciam ao longo do tempo as resistências a compressão da seguinte forma:

⇒ Até 3 dias – é assegurada a resistência pela hidratação dos aluminatos e silicatos tricálcicos ($3.CaO.Al_2O_3$ e $3.CaO.SiO_2$).

⇒ Até 7 dias – praticamente a resistência é assegurada pelo aumento da hidratação de $3.CaO.SiO_2$.

⇒ Até 28 dias – continua a hidratação do $3.CaO.SiO_2$ responsável pelo aumento de resistência, com pequena contribuição do $2.CaO.SiO_2$.

⇒ Acima de 28 dias – o aumento da resistência passa a ser devido à hidratação de $2.CaO.SiO_2$.

Na figura 2.1., estão indicadas as etapas dos produtos formados na hidratação de materiais cimentantes ao longo do tempo mostrando que a etringita é formada nos minutos iniciais da hidratação. Sua concentração é máxima em aproximadamente 1 dia e então começa a diminuir podendo chegar a zero de acordo com as condições nas quais forem expostas. Esta reação termina assim que a concentração de sulfato necessária para formação da etringita diminui abaixo do limite. Enquanto a etringita desaparece, a fase monosulfática começa a ocorrer devido à baixa concentração do sulfato nos poros das soluções. Ao longo do tempo a etringita e o aluminato cálcico continuam se formando

na solução em pequena quantidade, assim como o monossulfato. Paralelamente, o C-S-H e Ca(OH)_2 após o período inicial tem seus valores aumentados, atingindo altos valores com 28 dias.

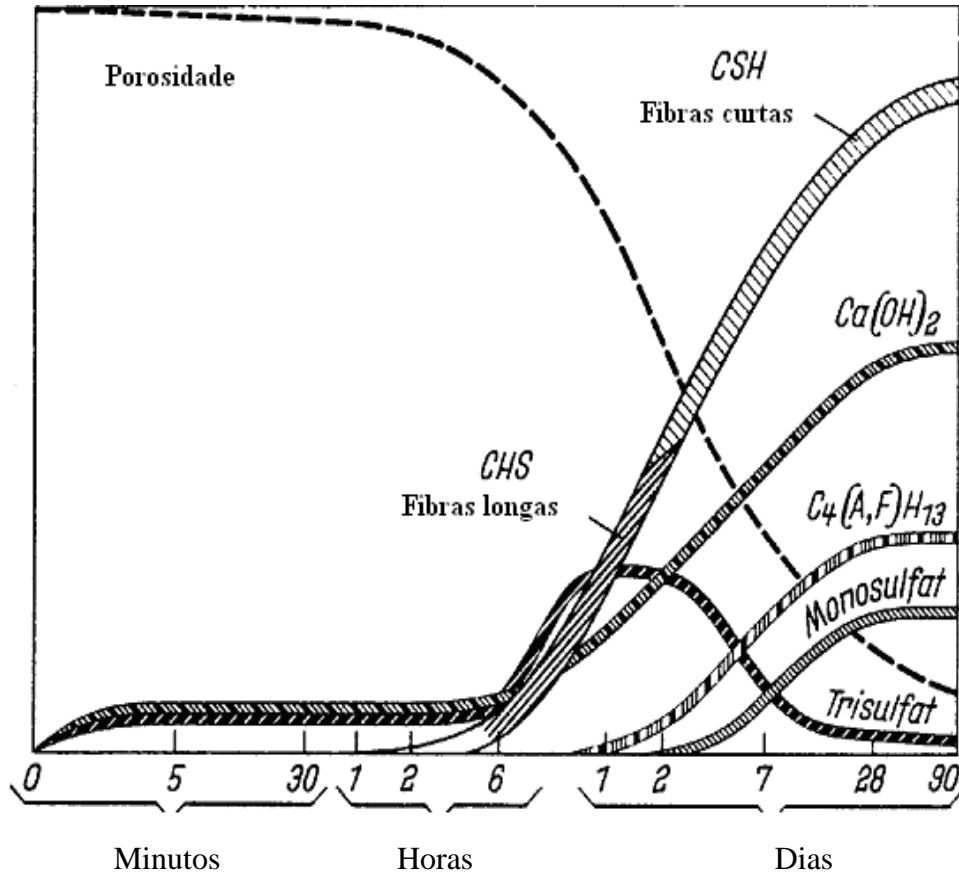


Figura 2.1. – Representação esquemática da formação das fases de hidratação e o desenvolvimento da estrutura durante hidratação do cimento (LOCHER *et al*, 1976).

A hidratação de materiais cimentícios resulta em 3 compostos principais que caracterizam a pasta endurecida, são eles: os silicatos de cálcio hidratados, o hidróxido de cálcio e o sulfoaluminato de cálcio. O enrijecimento da pasta é caracterizado pela hidratação dos aluminatos e a evolução da resistência é realizada pelos silicatos.

Algumas características dos principais elementos resultantes da pasta endurecida são listadas a seguir:

⇒ Silicato de cálcio hidratado (C-S-H)

O C-S-H representa, segundo MEHTA E MONTEIRO (1994), 50 a 60% do volume de sólidos em uma pasta de cimento Portland completamente hidratada. São estes compostos responsáveis pela resistência da pasta a esforços mecânicos.

O silicato de cálcio hidratado apresenta-se com semelhança ao mineral denominado tobermorita e como se parece com um gel é denominado gel de tobermorita. Porém, a composição do silicato hidratado depende da concentração de cal da solução em que ele está em contato.

A hidratação dos silicatos se dá algumas horas após o início da hidratação do cimento através do C_3S e do C_2S anidros. Os silicatos de cálcio hidratados possuem composição química muito variada, cuja principal composição é o $C_3S_2H_3$. Entretanto, ele possui baixa cristalinidade e nem sempre apresenta a composição exata de $C_3S_2H_3$. Esta característica faz a estrutura ser representada genericamente pela notação C-S-H, que caracteriza a estequiometria não definida do composto, um gel de silicato de cálcio hidratado, que preenche o espaço ocupado pela água e pelas partículas do cimento em dissolução.

As relações C: S: H são variáveis e dependem de fatores como concentração de cálcio na fase aquosa, temperatura, presença de aditivos e grau de hidratação.

A morfologia do C-S-H varia de uma massa amorfa até fibras cristalinas a uma malha reticulada. Observações sobre a morfologia e cristalinidade do C-S-H caracterizam os como folhas irregulares amorfas e micro-porosas. Entretanto, DIAMOND (1996), partindo de observações feitas nas pastas de cimento Portland, propôs uma classificação para o C-S-H em quatro tipos morfológicos: tipo I (aciculares ou farpas), tipo II (reticulados ou colméias), tipo III (pequenos discos ou esferas) e tipo IV (áreas densas). Além dos tipos morfológicos de C-S-H o surgimento de outras morfologias, durante o período intermediário e final da hidratação da pasta de cimento, foi observado. Os tipos morfológicos de C-S-H, observados no período intermediário da hidratação da pasta de cimento, apresentam-se, algumas vezes, sob a forma de fibras distribuídas radialmente

na superfície dos grãos de cimento (tipo I). Outras vezes se apresentam sob a forma de colméias e reticulados (tipo II), ou em forma de protuberâncias, bem como sob a forma de camadas sobre os grãos de cimento, imersos na fase trissulfática.

No período final da hidratação da pasta de cimento, o C-S-H, em camadas, cresce externamente, para continuar a crescer internamente, de forma a preencher, gradualmente, os espaços deixados pela fase anidro dissolvida do grão de cimento. Posteriormente, através de reações topoquímicas, o C-S-H se torna mais denso, surgindo então a morfologia tipo IV.

Reações topoquímicas são definidas como reações químicas em que a fase sólida formada na reação ocupa o espaço ocupado anteriormente por um dos reagentes originais (SKALNY *et al.*, 2002).

⇒ Hidróxido de cálcio [Ca(OH)₂]

Os cristais de hidróxido de cálcio, também chamados de portlandita, constituem 20 a 25% do volume de sólidos na pasta de cimento hidratada sendo que este composto também preenche o espaço ocupado pela água e pelas partículas do cimento em dissolução.

O Ca(OH)₂, segundo DIAMOND (1986), apresenta morfologia bem definida formada por cristais prismáticos, onde o tamanho do cristal aumenta conforme aumenta o espaço livre (aumento da relação água/cimento), outros autores propõe que o Ca(OH)₂ apresenta placas hexagonais grossas e cristalinas.

A formação do hidróxido de cálcio se inicia no período intermediário da hidratação da pasta de cimento, e contribui para o preenchimento dos espaços entre as camadas de C-S-H, tendendo a formar cristais grandes, sob diferentes formas, geralmente placas hexagonais. Durante o período final da hidratação, o hidróxido continua a ser formado, apresentando-se sob a forma de grandes cristais ou de microcristais, dependendo do espaço disponível, da temperatura de hidratação e das

impurezas e a sua morfologia pode ser alterada, apresentando desde formas não definidas até pilhas de placas geometricamente bem definidas, passando por filmes amorfos, placas finas e agulhas, entre outros.

O hidróxido de cálcio possui uma área específica menor que o C-S-H, contribuindo de forma limitada para a resistência mecânica da pasta. Além disso, possui maior solubilidade em meios ácidos do que o C-S-H, tornando-se desfavorável à resistência química da pasta a esses meios. O aspecto positivo de sua presença é a alcalinidade conferida ao meio.

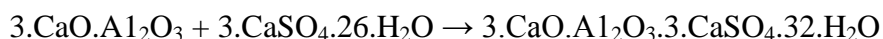
⇒ Sulfoaluminato de cálcio [trisulfoaluminato (etringita) e monosulfoaluminato]

O sulfoluminato de cálcio ocupa de 15 a 20% do volume de sólidos da pasta hidratada e desempenham um papel muito pequeno nas propriedades mecânicas da pasta endurecida.

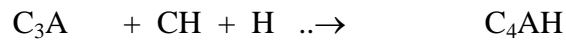
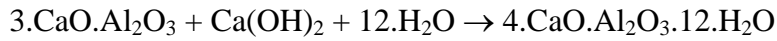
Além dos componentes citados tem-se a presença do ferroaluminato tetracálcico (C₄AF) que também se hidrata rapidamente (semelhante ao C₃A), mas exerce pouca influência sobre as propriedades da pasta. O termo C₄AF não indica um composto químico, mas uma solução ternária de composição variável e frequentemente não definida.

Os compostos que se formam pela hidratação da fase férrica não são facilmente distinguíveis dos normalmente obtidos pela hidratação do C₃A (MEHTA E MONTEIRO, 1996). Em forma abreviada são indicadas algumas das principais reações de hidratação:

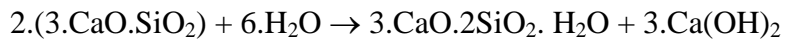
⇒ O 3.CaO.Al₂O₃ é o primeiro a reagir,



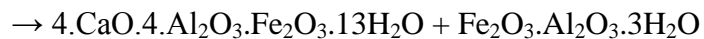
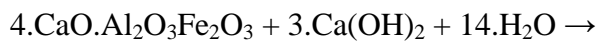
Etringita



⇒ O 3.CaO.SiO₂ reage a seguir



⇒ O 2.CaO.SiO₂ reage muito mais tarde,



As reações químicas entre os silicatos e aluminatos com a água são denominadas de reações de hidratação do cimento e ocorrem quase instantaneamente, à medida que se adiciona água ao cimento. As reações de hidratação se processam, com relação ao tempo, sob mecanismos distintos. Nos estágios iniciais, a hidratação ocorre por dissolução-precipitação, mecanismo que envolve a dissolução de compostos anidros, formação de hidratos na solução e, devido às suas baixas solubilidades, precipitação dos produtos hidratados. Em estágios posteriores, quando a mobilidade iônica se torna restrita, a hidratação pode ocorrer por reações no estado sólido, denominadas topoquímicas.

Generalizando, a tabela 2.7. apresenta valores médios propostos para as características dos componentes sólidos de pastas de cimento Portland endurecidas e a tabela 2.8. um panorama da morfologia e cristalinidade dos compostos.

Tabela 2.7. – Características dos compostos sólidos de pastas de cimento Portland endurecidas

Material	Fração volumétrica (%)	Massa específica	Dimensão média (μm)	Superfície específica (m ² /g)
C-S-H	65	2000	Raio < 1 Espessura ~ 0,01	400
Ca(OH) ₂	20	2250	Raio ~ 2 Espessura ~ 0,1	~ 2
Sulfoaluminato	5	3150	~ 1	0,1

Tabela 2.8. – Morfologia e cristalinidade dos compostos sólidos de pastas de cimento Portland endurecidas

Material	Morfologia e cristalinidade
C-S-H	Varia entre uma massa amorfa até fibrilares a fibras de malha reticulada, com hábito acicular ou farpas, colméias, pequenos discos ou esferas.
Ca(OH) ₂	Cristais prismáticos, placas hexagonais grossas e cristalinas passando por filmes amorfos, placas finas e agulhas.
Sulfoaluminato	<ul style="list-style-type: none"> • Trisulfoaluminatos – Cristais aglomerados esféricos de forma acicular com distribuição irregular; Formas aplainadas, rômbricas, alvéolos e fibrosas. • Monosulfoaluminatos – Placas hexagonais delgadas

2.9. A QUÍMICA DA FORMAÇÃO DA ETRINGITA E SUA CONTRIBUIÇÃO PARA A RESISTÊNCIA MECÂNICA DE SISTEMAS CIMENTÍCEOS

2.9.1. A ESTRUTURA MOLECULAR DA ETRINGITA

A química da formação da etringita é regida por uma série de mecanismos complexos e ambíguos. Vários autores confirmam que o mecanismo de expansão causado pela formação da etringita ainda não é completamente compreendido (HIME, TRACY E CONNOLLY, 2004), (ODLER E CÓLÁN-SUBAUSTE, 1999). A etringita pode se apresentar como um mineral de cor amarela a vítrea com aparência transparente a translúcida. O cristal inclui prismas hexagonais terminados por uma pirâmide sextavada e/ou agulhas. São também observadas formas aplainadas, rômbricas, aciculares, alveolares e fibrosas. Sua estrutura molecular pode ser visualizada nas figuras 2.2. e 2.3. A unidade estrutural preliminar da etringita é organizada em camadas compostas de correntes de tetraedro de alumínio limitadas por folhas poliédricas de CaO. As correntes do silicato são carregadas negativamente. Os cristais de octaedros de $[Al(OH)_6]^{-3}$ se encontram ligados ao íon Ca^{2+} , que estão paralelos à linha central da agulha, quando as moléculas do sulfato e de água se acomodam nas canaletas entre elas.

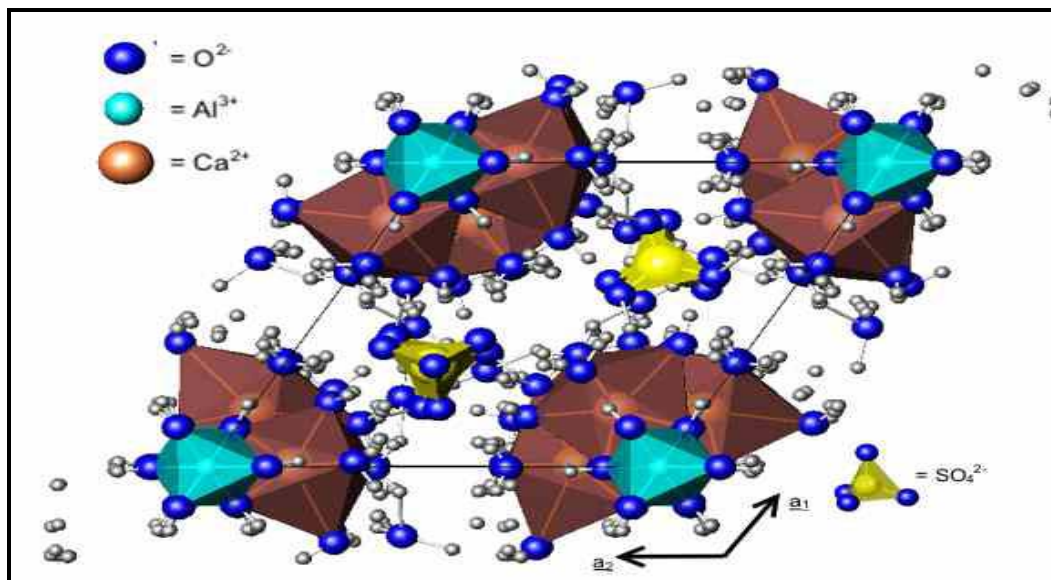


Figura 2.2. – Estrutura molecular da Etringita – Colunas e canais paralelos aos prismas hexagonais com íons sulfato e H₂O sobre os canais. (Fonte: <http://www.mindat.org>)

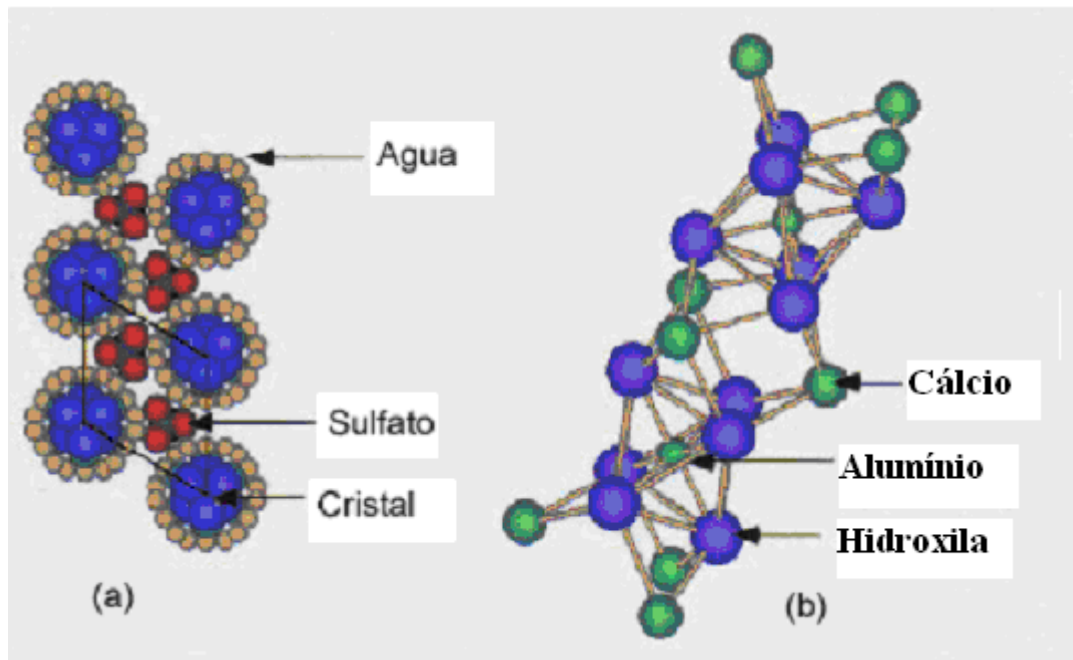


Figura 2.3. – (a) Seção do cristal; (b) Vista perpendicular do eixo cristalino. (Fonte: <http://www.mindat.org>)

A etringita ocorre naturalmente em ambientes alcalinos, como um mineral secundário, formado a partir de rochas ígneas ricas em cálcio ou em unidades sedimentares que foram submetidas ao metamorfismo.

É notável o fato da etringita na natureza ser estável e formada em diversas morfologias com valores de pH que margeiam a neutralidade. Nas figuras 2.4. a 2.7., podem ser visualizados alguns exemplos de cristais encontrados na Inglaterra e África do Sul.

A estabilidade da etringita na natureza difere radicalmente daquela quando se promove artificialmente a reação do sulfato com aluminato cálcico hidratado para formar etringita, uma reação que é acompanhada por significativa expansão do volume dependendo das condições do meio.

A etringita se forma normalmente após a hidratação do cimento em condições de equilíbrio termodinâmico, sendo que as propriedades plásticas do cimento, durante a fase de endurecimento, não são afetadas inicialmente.



Figura 2.4. Cristal acicular de etringita natural (Fonte: <http://www.mindat.org>)



Figura 2.5. Detalhe de um cristal acicular de etringita natural mostrado na figura 2.4.
(Fonte: <http://www.mindat.org>)



Figura 2.6. Massa de etringita natural alveolar (Fonte: <http://www.mindat.org>)



Figura 2.7. Etringita natural massiva (Fonte: <http://www.mindat.org>)

As figuras 2.8. a 2.13. mostram várias formas da etringita observadas em exame ao microscópio eletrônico de varredura (MEV) no cimento Portland e no sistema (cal + caolinita).

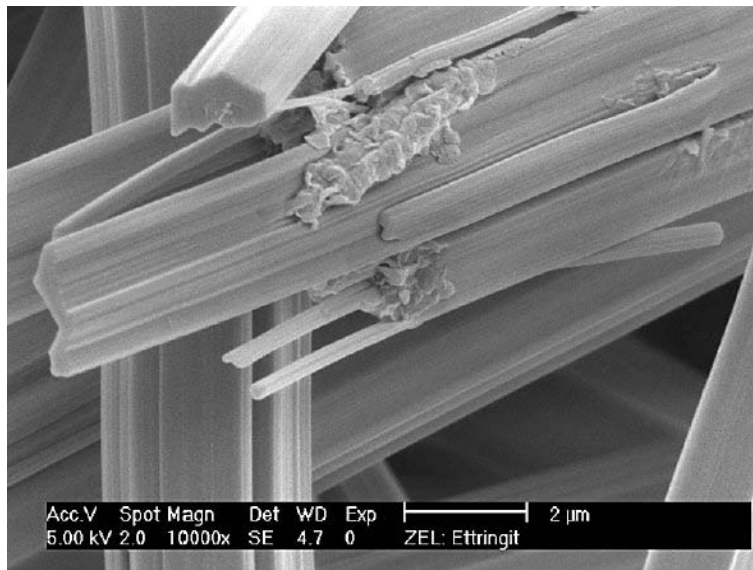


Figura 2.8. MEV de cristais aciculares de etringita formada no concreto Portland (Fonte: <http://www.mindat.org>)

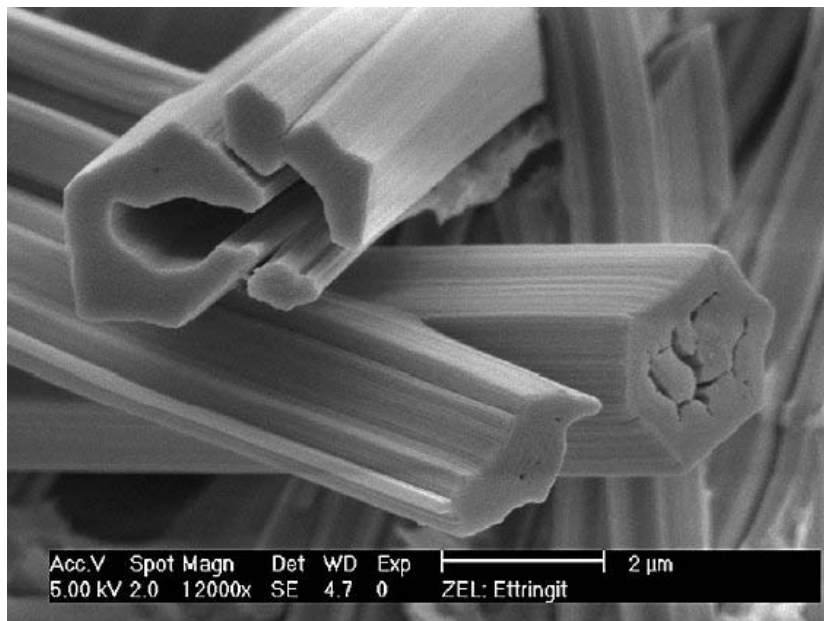


Figura 2.9. Detalhe do MEV de cristais aciculares de etringita formada no concreto Portland da figura 2.8. (Fonte: <http://www.mindat.org>)

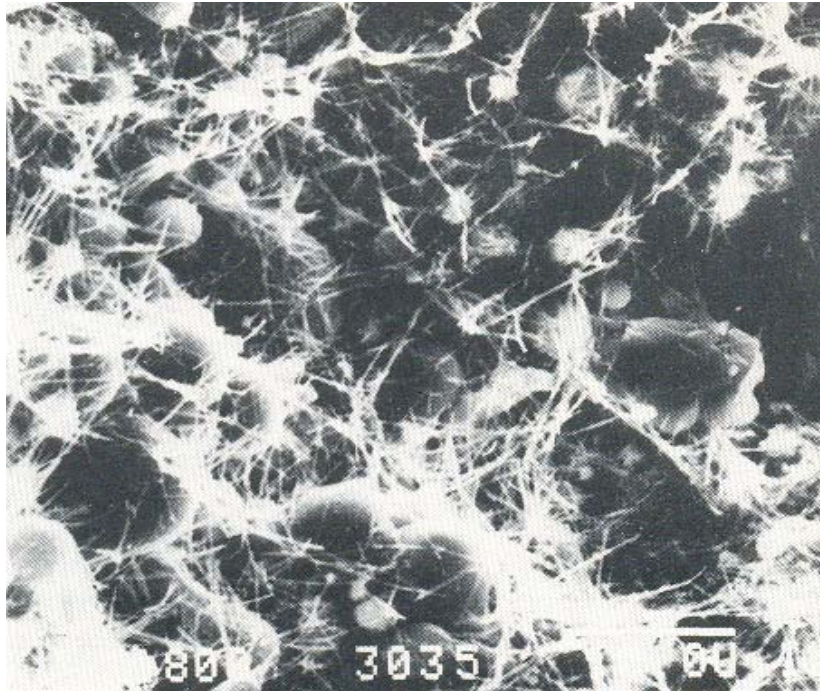


Figura 2.10. MEV de cristais fibrosos de etringita formada na mistura cinza volante e cimento Portland (CASANOVA, 1995)

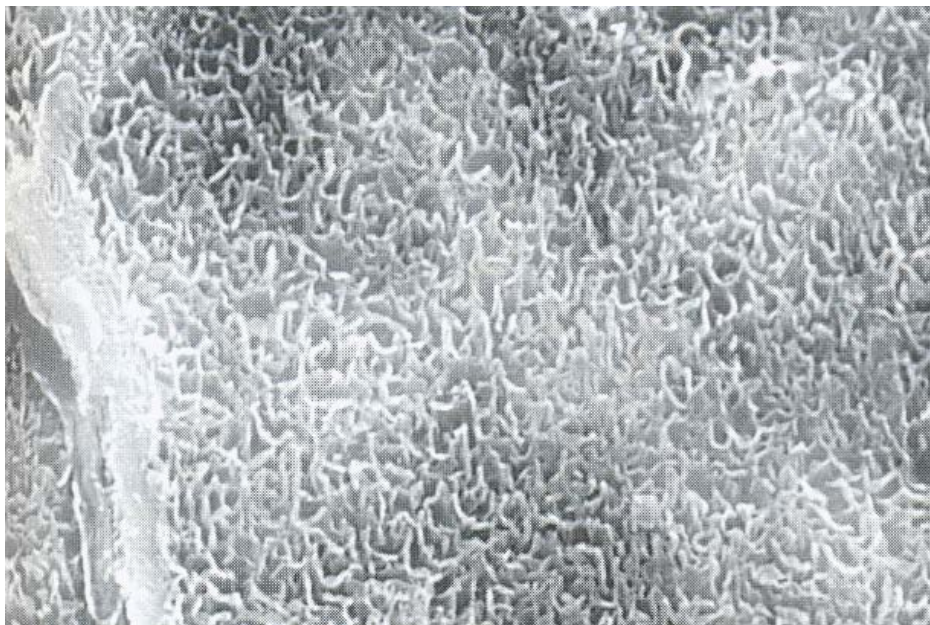


Figura 2.11. MEV do gel de etringita, textura alveolar formada no concreto Portland (CASANOVA, 1995)

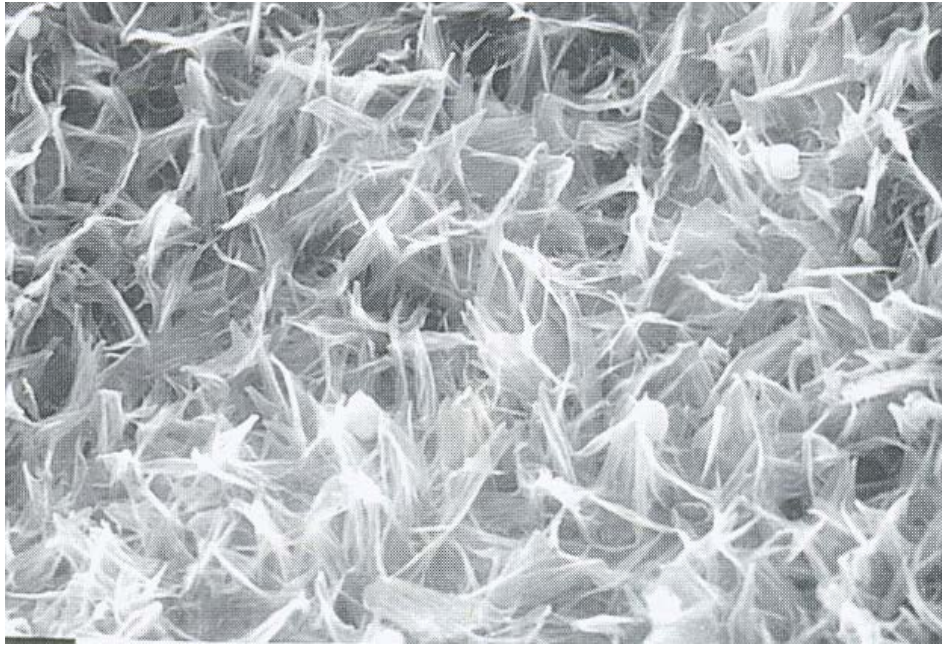


Figura 2.12. MEV do gel de etringita, textura ninho fibrosa formada no concreto Portland (CASANOVA, 1995)



Figura 2.13. MEV da etringita formada pela reação de caolinita com o Ca(OH)_2 (CASANOVA, 1995)

Se a etringita cristaliza sem obstrução, nos poros, seu hábito cristalino tende a ser acicular. As causas de a etringita adquirir formas cristalográficas diferentes ainda não são totalmente conhecidas e explicadas. Alguns fatores que podem influenciar a sua morfologia são:

- A composição química da solução
- Concentração dos reagentes
- As condições de pH nos poros da solução
- O mecanismo de sua formação, que é sensível à presença de outros cátions e ânions que não sejam o Ca^{+2} , Al^{+3} , $(\text{SO}_4)^{-2}$ e $(\text{OH})^{-1}$.

Um foco importante de pesquisa perpassa pela formação da etringita (AFt) e do monossulfato (AFm) devido à presença do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e CaSO_4 no sistema. Algumas características importantes dessas fases são dadas a seguir:

⇒ AFm – Fase Monossulfática – $3.\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{CaSO}_4.12.\text{H}_2\text{O}$ – tem como característica ser menos hidratada e pouco expansiva; é estável em ambiente deficiente de íons sulfato.

⇒ AFt – Fase Trissulfática (Etringita) – $3.\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.3.\text{CaSO}_4.32.\text{H}_2\text{O}$ – caracterizada por ser mais hidratada e altamente expansiva; é formada e estável apenas na presença de excesso de CaSO_4 e de $\text{Ca}(\text{OH})_2$; é a forma responsável por tensões de ruptura.

Em 1890 Candlot sintetizou, pela primeira vez, por ação do sulfato de cálcio sobre uma solução de aluminato de cálcio hidratado, o trissulfoaluminato de cálcio hidratado – etringita – ao qual atribuiu corretamente a fórmula $3.\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.3.\text{CaSO}_4.32.\text{H}_2\text{O}$, também denominada alto sulfoaluminato.

Somente em 1930 é que LERCH *et al. apud* COUTINHO (1958) conseguiram preparar o baixo sulfoaluminato, cuja fórmula é $3.CaO.Al_2O_3.3.CaSO_4.12.H_2O$. O primeiro desses compostos sulfatados aparece como a fase estável no sistema $[CaO-Al_2O_3-CaSO_4-H_2O]$, formando-se durante o ataque de soluções contendo o íon sulfato sobre o concreto e as argamassas, enquanto o segundo aparece como uma fase metaestável, formando uma série de soluções sólidas com os aluminatos de cálcio do referido sistema, como por exemplo o aluminato tetracálcio hidratado.

A denominação AFt foi sugerida primeiramente por SMOLCZYK (1961) para distinguir as fases de alta hidratação com sulfato da fase de baixa hidratação (AFm) também na presença do sulfato.

2.9.2. FATORES QUE INFLUENCIAM A FORMAÇÃO DA ETRINGITA E MONOSULFATO NO CIMENTO PORTLAND

A composição química do cimento, as razões água-cimento, a porosidade, permeabilidade, condições de exposição e o ambiente podem influenciar a ação do sulfato. Este é responsável pela formação da etringita tendo como controladores de sua termodinâmica a pressão mecânica, a quantidade e tipos de íons e cátions no sistema (cloretos, carbonatos, sódio, potássio entre outros), o pH, a temperatura entre outros.

2.9.2.1. A QUANTIDADE DE ÁGUA

Durante a hidratação na formação da fase sólida hidratada no sistema $4.CaO.3.Al_2O_3.SiO_2 + CaSO_4 + Ca(OH)_2 + H_2O$, a quantidade de água regula a formação da etringita $3.CaO.Al_2O_3.3.CaSO_4.32.H_2O$ e do monosulfato $3.CaO.Al_2O_3.CaSO_4.12.H_2O$. Eles diferenciam-se quanto à quantidade de moléculas de água e de sulfato, conforme mostra a figura 2.14., coexistindo com outras fases: $Ca(OH)_2$, $CaSO_4.2H_2O$, $Al(OH)_3$ e $Ca_3Al_2(OH)_{12}$.

Na figura 2.14. é possível visualizar o volume molar de ambos os produtos. Essa diferença é capaz de gerar expansões lineares ocasionando problemas de resistência mecânica e durabilidade.

De uma maneira geral, conforme visto anteriormente, as reações de formação são:

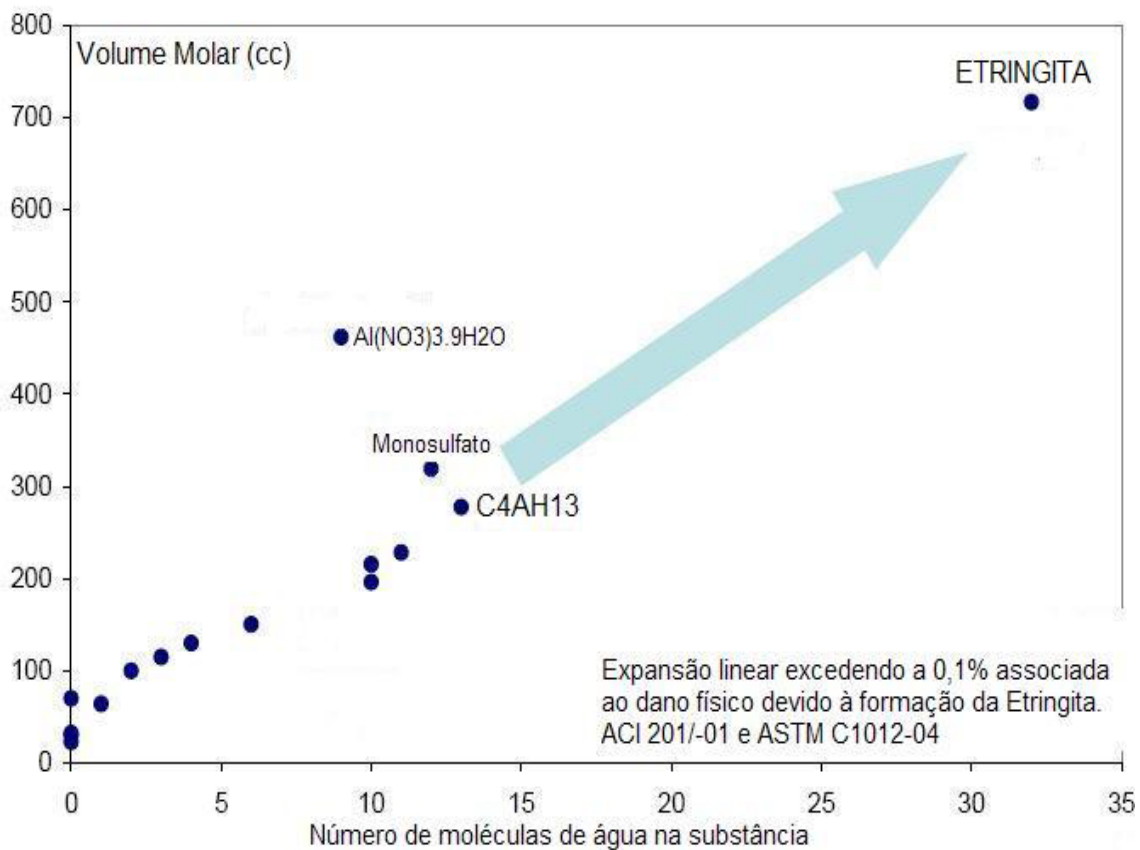
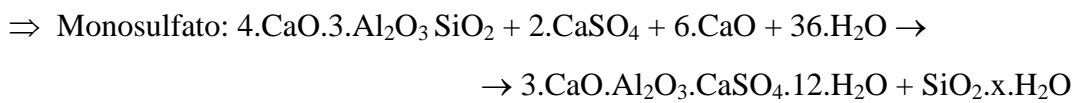
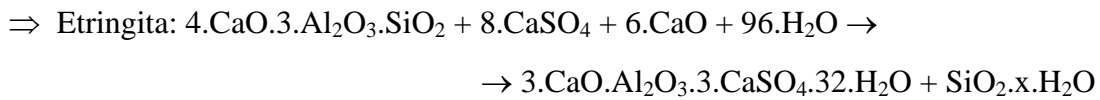


Figura 2.14. – Volume molar (cm³) de substâncias presentes na hidratação do cimento Portland (FLACH *et al*, 2006).

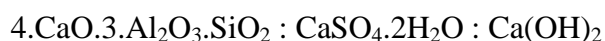
Com base nas substâncias inicialmente presentes em um sistema e que reagem entre si, é possível estimar a quantidade de etringita que pode ser formada e, conseqüentemente, o grau de expansão a ser esperado (GHORAB *et al.* 1986).

Uma vez a etringita formada, foi proposto (GHORAB *et al.* 1986) que o sentido do mecanismo de hidratação seja controlado em grande parte pela disponibilidade da água.

2.9.2.2. CONCENTRAÇÃO DE SULFATO E Ca(OH)₂

É crucial compreender que a etringita só é estável na presença de íons Ca⁺², (SO₄)⁻² e OH⁻ em concentrações que sejam pelo menos as mínimas necessárias e suficientes para a manutenção dos equilíbrios químicos que levam à sua formação.

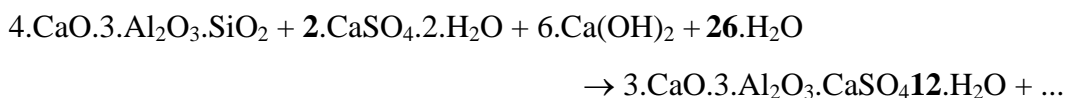
HAVLICA E SAHU (1992) avaliaram a cinética do processo de hidratação do sistema 4.CaO.3.Al₂O₃.SiO₂ – Ca(OH)₂ – H₂O por calorimetria, com quantidades molares diferentes de CaSO₄.2H₂O e Ca(OH)₂, para desenvolver um modelo que demonstre a formação da interface líquida na superfície da fase sulfoaluminato. Ca(OH)₂ foi preparado a partir de CaCO₃ e hidratado em um sistema fechado e foi misturado, com CaSO₄.2H₂O analítico nas seguintes razões molares:

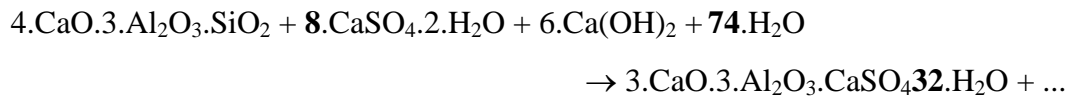


1mol : 2mols : 6mols → forma monossulfato

1mol : 8mols : 6mols → forma etringita

Ou respectivamente,





Após uma hora de reação ambos apresentaram a etringita. O monossulfato foi formado no sistema 1:2:6 após dissolução do composto sulfatado por 3 horas. A comparação para as curvas de evolução do calor mostra que a taxa da reação do sistema monossulfato de 0,1 para 0,2 horas é 21,48 vezes maior do que a taxa do sistema etringita.

O sistema monossulfato 1:2:6 apresentou formação mais intensiva dos produtos de hidratação. Após 24 horas a etringita foi formada a uma curta distância da fase sulfoaluminato original. A série 1:8:6, com maior quantidade de sulfato de cálcio, dissolveu muito lentamente. A etringita foi formada no sistema após um intervalo de tempo superior ao do sistema 1:2:6.

Após 24 horas o sulfato de cálcio não é dissolvido completamente e os produtos hidratados são formados próximos da fase monossulfoaluminato.

Um gráfico muito utilizado na área dos ligantes hidráulicos e que relaciona o $\text{CaSO}_4.2\text{H}_2\text{O}$ e o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ está representado na figura 2.15.

O gráfico 2.15. indica as porcentagens de $\text{CaSO}_4.2.\text{H}_2\text{O}$ e de Cal (em massa) que podem gerar misturas com máximas resistências a compressão, de expansão aceitável e não aceitável. Além desta região aceitável devem ser avaliadas as condições de pH.

O ataque de sulfato não se caracteriza por uma única reação ou mesmo por várias reações químicas. Ela é um encadeamento de processos físico-químicos complexos que resultam de modificações estruturais na matriz de pasta endurecida. Logo, é primordial que se realize um controle das propriedades físico químicas do material submetido a um ataque sulfático.

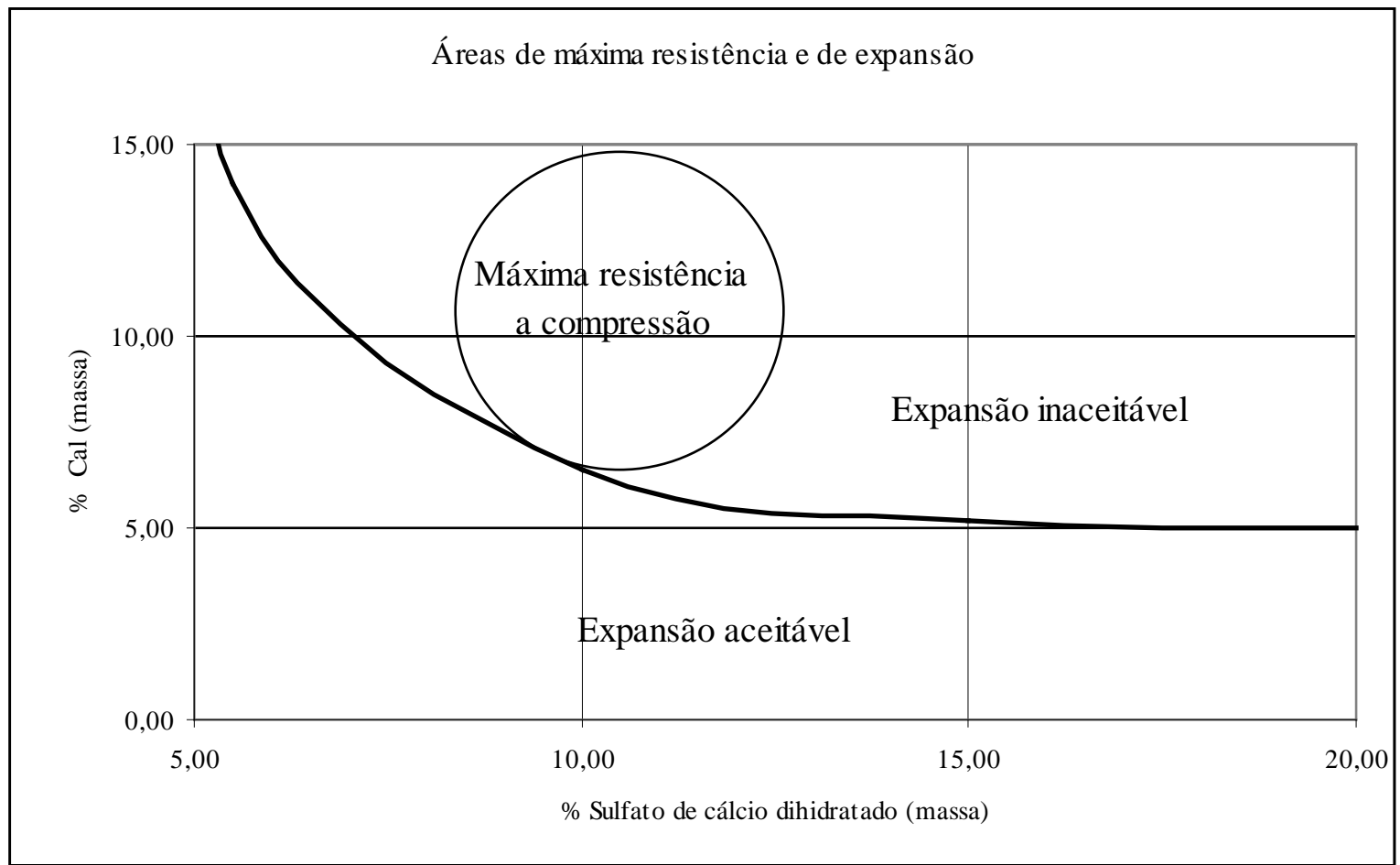


Figura 2.15. – % de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ X Cal

2.9.2.3. A INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA

Um fator que interfere diretamente na formação da etringita é a temperatura. Se a temperatura de cura do material cimentício for baixa (entre 20° e 50°C), a formação do etringita é favorecida.

Dependendo da termodinâmica, temperaturas superiores a 60-70°C levam à destruição da etringita formada nas primeiras horas da hidratação (COLLEPARDI, 2004). Entretanto, nas pastas com cimento Portland ou concreto curado em temperaturas superiores a 70°C, o monossulfato é formado mesmo quando ainda existe sulfato não reagido no sistema. A figura 2.16, segundo ZHOU e GLASSER (2001), mostra em um gráfico de temperatura versus pressão de vapor a região em que ocorre a formação de etringita estável e a região em que ela reage transformando-se em monossulfato.

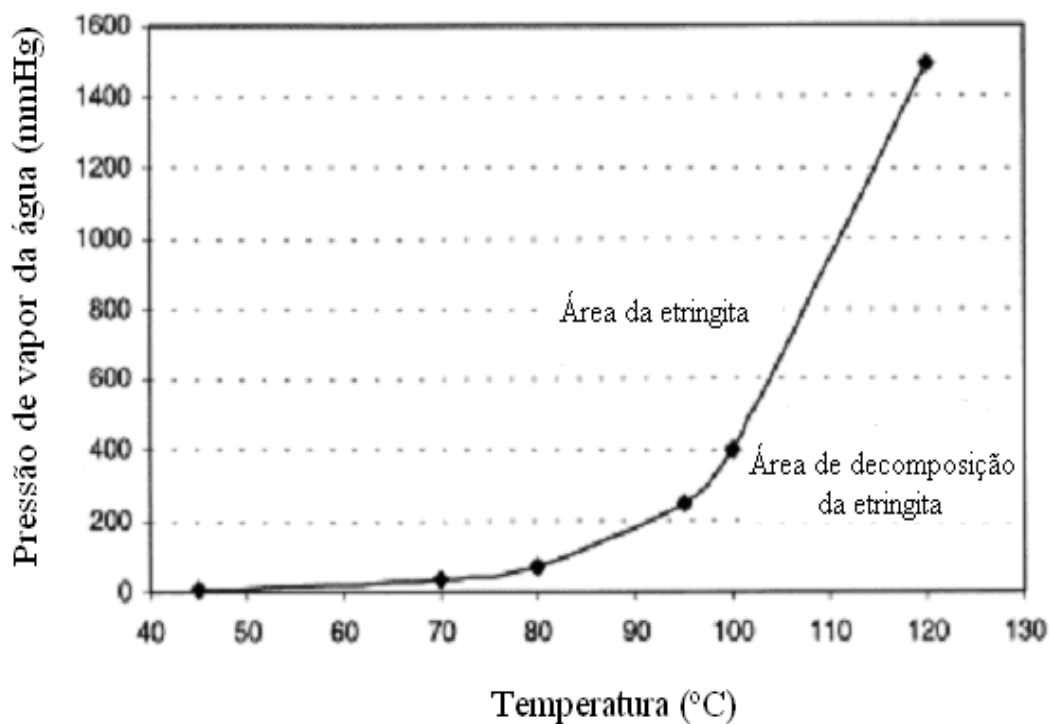


Figura 2.16. – Gráfico de Temperatura X Pressão de vapor da água para a etringita estável (ZHOU e GLASSER, 2001)

Com relação à temperatura, as reações dos álcalis com a sílica têm um efeito particularmente importante na promoção da expansão. Na presença de agregados reativos a expansão tem início durante a geração de calor, podendo ocasionar rapidamente a fissuração do material.

COLLEPARDI (2004), CHRISTENSEN *et al* (2004), ZHOU e GLASSER (2001), GHORAB *et al.* (1986) entre outros autores relatam que elementos construtivos curados na temperatura ambiente ou até 50-80°C, contendo sulfato [(2-4)% de SO₃] não apresentam problemas entretanto, podem apresentar a decomposição e a re-formação de etringita quando curados em altas temperaturas (80-90°C). A expansão é favorecida por rachaduras pré-existentes, pelo índice elevado.

Outro experimento importante na análise da temperatura avaliada por PERKINS e PALMER (1999) refere-se à dissolução e precipitação da etringita na faixa de temperatura de 5°C e 75°C, em pH alcalino entre 10,5-13. Eles concluíram que o produto de solubilidade diminui linearmente com o inverso da temperatura o que indica uma entalpia constante Logo, nesta faixa de temperatura e pH, a etringita se mantém estável.

2.9.2.4. O VALOR DO pH NOS SISTEMAS CIMENTANTES

O valor do pH é talvez a propriedade mais importante nos sistemas cimentícios. O meio reacional deve ser fortemente alcalino para que os produtos neoformados mantenham-se inalterados. Como a natureza tende ao equilíbrio nas proximidades de pH igual a 7, não há produto da hidratação do cimento que seja estável indefinidamente.

Algumas reações e o pH no processo de hidratação do cimento podem ser observados nas tabelas 2.9, a 2.11 (DOUBLE, 1980). Estes valores devem ser mantidos para que os produtos mantenham-se inalterados.

O consumo de cal hidrolítica mantém o pH do sistema favorável no meio reacional do cimento para valores da ordem de pH igual a 12,5. Os produtos

neoformados suplementares colmatam os poros, densificam o concreto e diminuem a permeabilidade. O valor do pH deve estar acima de 10,5/10,8 para se evitar a degradação do concreto.

Abaixo do pH 10,5/10,8 ocorre a degradação do material cimentante, produzindo trincas e rachaduras e levando ao enfraquecimento das estruturas. Acima de pH 12,5/13,0 há formação de etringita expansiva que também provoca o aparecimento de trincas e rachaduras fortemente deletérias para o sistema.

Tabela 2.9. – Faixas de pH que delimitam a estabilidade das reações químicas de hidratação do cimento (DOUBLE, 1980).

REAÇÕES	pH
$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + n \cdot \text{H}_2\text{O} = 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{OH})_2$	12,2 – 12,34
$2(2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) + n \cdot \text{H}_2\text{O} = 3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{OH})_2$	11,0 – 12,2
$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2 + 11\text{H}_2\text{O} = 4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13 \text{H}_2\text{O}$	12,18 – 12,34

Tabela 2.10. – Reações de decomposição e pH de silicatos e aluminatos hidratados (DOUBLE, 1980).

REAÇÕES	pH
$2(2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}) + n \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{CaO} \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{OH})_2$	12,2 – 11,0
$\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot m \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = 2(\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot m \cdot \text{H}_2\text{O}) + \text{Ca}(\text{OH})_2$	11,0 – 10,5
$\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot m \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = \text{SiO}_2 \text{ (gel)} + \text{Ca}(\text{OH})_2 + m \cdot \text{H}_2\text{O}$	< 10,5
$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = \text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2 + 7\text{H}_2\text{O}$	12,18 – 11,92
$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{OH})_2$	11,92 – 11,54
$2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O} + m \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot m \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{OH})_2$	11,59 – 7,0

Tabela 2.11. – Valores de pH que delimitam a estabilidade química de compostos neoformados (DOUBLE, 1980).

REAÇÕES	pH
$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{aq}$	12,55
$3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{aq}$	12,50
$\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{aq}$	11,00
$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 19\text{H}_2\text{O}$	12,50
$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	11,70
$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	12,0 – 12,5
$2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	11,7 – 11,9
$4\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$	12,45
$\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{aq}$	12,3 – 12,45

Com relação à etringita, há uma variedade de intervalos de pH relatados na literatura em que o domínio da estabilidade se encontra geralmente entre 10,5 e 13. O estudo da etringita em diversos valores de pH foi, e ainda é, estudado por vários autores (GOETZ-NEUNHOEFFER E SCHWESIG, 2004), (HAVILICA E SAHU, 1991), (SCHWIETE *et al*, 1966), entre outros, conforme mostra a figura 2.17.

Além dos autores mencionados na figura 2.17, tem-se GHORAB *et al*. (1986) que mostraram em altas condições alcalinas a etringita se decompondo para a forma monossulfato. Foram determinadas suas estabilidades em soluções aquosas em vários valores de pH. Medidas realizadas em condições de não-equilíbrio mostram que os limites para o desaparecimento dessas espécies são: 11,6 para o monossulfato e pH 10,7 para a etringita.

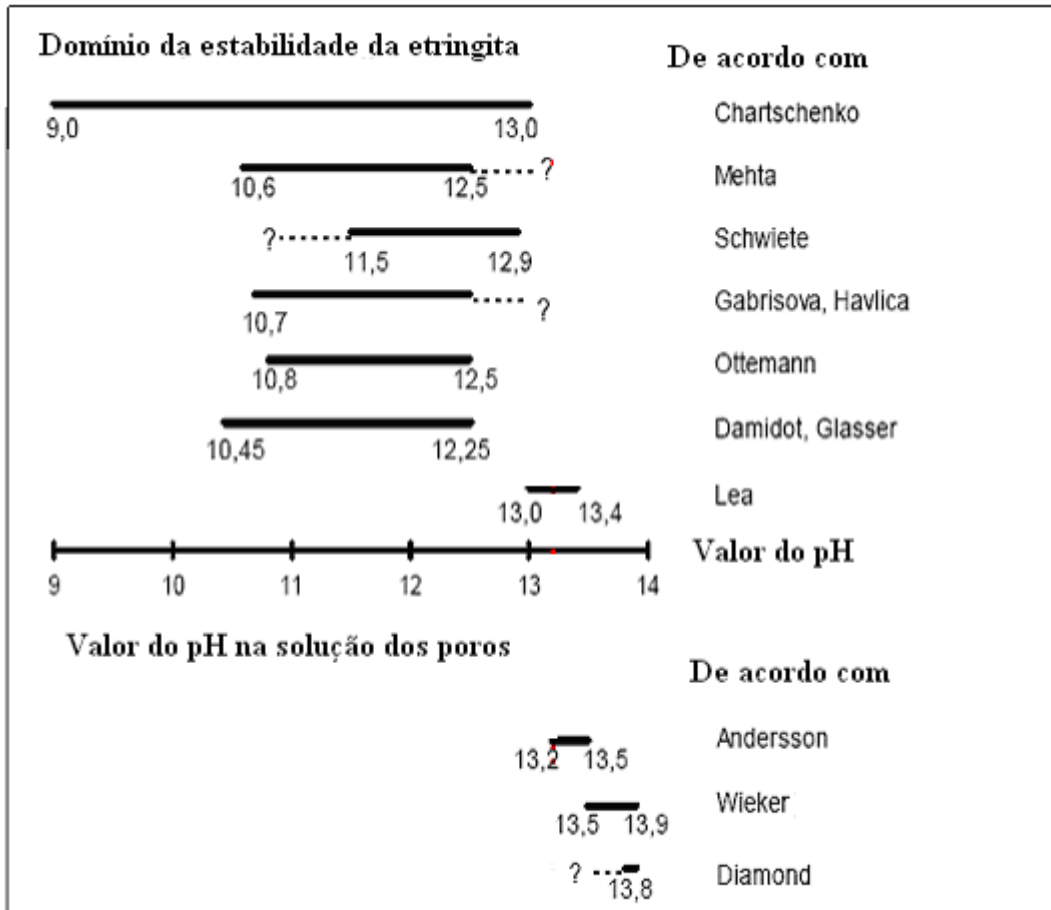


Figura 2.17. – Comparação de faixas do pH de etringita estável e da solução dos poros por diversos autores (STARK, J. E BOLLMANN, K., 1999)

SCHWIETE *et al.* (1966) apresentaram fortes evidências da possibilidade da formação e co-existência dos dois tipos de etringita no cimento Portland:

⇒ A que não contribui para a resistência mecânica, chegando mesmo a contrariar nesse sentido devido à grande diferença entre os volumes dos compostos iniciais e o da etringita formada. Esta forma abundante no cimento Portland padrão, ferro Portland e no cimento Portland adicionado de escória necessita de um pH maior que 12,5 (pH da solução saturada de Ca(OH)_2) para que se forme e permaneça estável. Admite-se que o mecanismo de sua formação seja topotático.

⇒ A que de fato contribui para o rápido (inicial) ganho de resistência mecânica do sistema Portland. Esta aparece logo nos primeiros segundos da hidrólise do cimento através do mecanismo de dissolução/precipitação antes que a solução dos poros esteja saturada com o $\text{Ca}(\text{OH})_2$, sendo responsável pelo aumento da resistência mecânica (abundante no cimento supersulfatado). Seu pH situa-se entre 11,5 e 12,0

MYNENI *et al* (1998) e CHARTCHENKO (1995) relataram que a etringita pode ainda estar presente em pH 9.0, se decompondo parcialmente em $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Já para HAVLICA E SAHU (1992), dependendo das condições de pH na fase líquida na interface com a fase aluminato, o mecanismo de formação da etringita é mudado. Se for considerado o mecanismo de formação da etringita para as fases aluminato e sulfoaluminato cálcicos pode-se esperar baixos valores de pH na fase líquida da interface do $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4$ explicados pela presença do sulfato. O valor do pH na interface do aluminato cálcico sendo maior que 10,7 leva à formação da etringita na superfície das partículas do $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. Para o pH da fase líquida na interface da superfície da partícula $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4$, dois diferentes casos são possíveis:

⇒ No primeiro caso, a presença dos íons sulfato causa um decréscimo no pH do meio reacional cujo valor é maior que 10,7 e a etringita pode se formar na superfície da partícula do $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4$. Este mecanismo é caracterizado pela formação de uma película sólida de etringita, causando atraso na cristalização adicional.

⇒ No segundo caso o valor do pH na solução da superfície da partícula $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4$ é menor que 10,7. Este fato causa a formação de um líquido intercalado entre a partícula do $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4$ e o produto hidratado. Isto se dá devido à solubilidade do alumínio contido na fase ser maior nestas condições. Aumentando a quantidade da fase $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4$ no sistema

leva também a um aumento na superfície desta fase com relação ao total da fase sólida na superfície e a uma maior razão total de dissolução. O volume total de líquido intercalado depende da quantidade da fase $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4$ que influencia a cinética do processo de hidratação. Pode-se presumir que um aumento no volume desta intercamada líquida no sistema leva para uma aceleração da reação.

Para o caso de valores de pH acima de 12,5, segundo HAVILICA E SAHU (1992), a etringita se decompõe, não conferindo resistência ao material cimentício.

Entretanto, as condições favoráveis do pH o mais extensamente relatadas para a formação da etringita situam-se entre 11 e 12,5, intervalo onde sua solubilidade é congruente e independente do pH.

Os valores de pH associados ao logaritmo da concentração de sulfato servem para uma avaliação do campo de existência da etringita e do monossulfato. A figura 2.18. mostra claramente este campo.

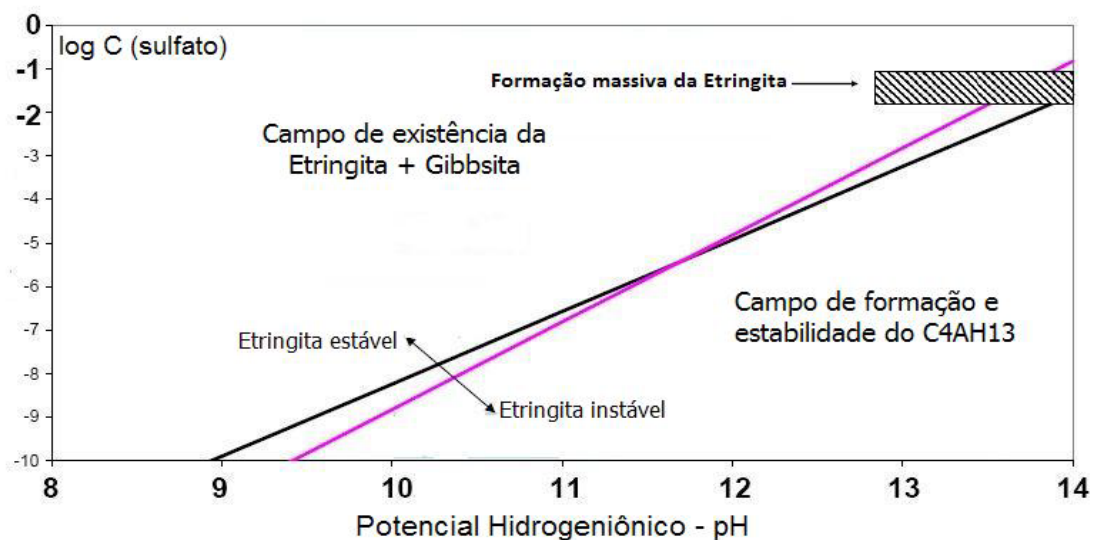


Figura 2.18. – Campo de existência da etringita em relação ao pH e a concentração de CaSO_4 em suspensão (FLACH, 2006)

Outro fato importante refere-se às dimensões dos cristais de etringita. Segundo CHARTSCHENKO (1995) a razão comprimento/espessura dos cristais de etringita é extremamente dependente do pH da reação. A figura 2.19. relaciona o pH *versus* a razão comprimento/espessura, mostrando a formação das agulhas de etringita com grande comprimento ocorrendo entre os valores de 10 a 12 de pH, faixa onde diversos autores, conforme visualizado na figura 2.17., caracterizam como domínio de etringita estável.

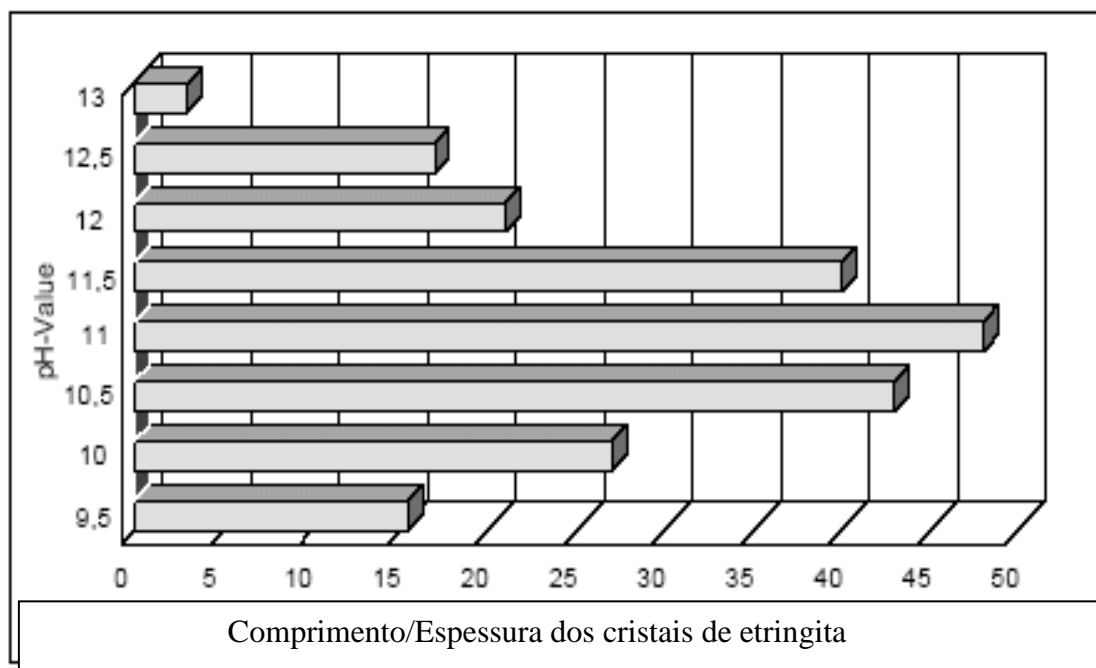


Figura 2.19. – Relação entre pH e razão comprimento/espessura dos cristais de etringita
CHARTSCHENKO (1995)

2.9.2.5. INTERFERÊNCIA DE CÁTIONS E ÂNIONS

Os materiais cimentantes apresentam uma variedade de compostos que se formam através de inúmeras reações ao longo da hidratação. Os principais produtos formados são sensíveis à presença de cátions e ânions que não sejam Ca^{+2} , Al^{+3} , $(\text{SO}_4)^{-2}$ e $(\text{OH})^-$. A presença de outros íons e até das mais diversas substâncias pode ocasionar instabilidade e conseqüentemente a degradação dos compostos neoformados.

Para a formação da etringita é fundamental e primordial a presença do sulfato de cálcio, entretanto o aparecimento de outros sais sulfatados não garante o mesmo mecanismo de reação. Os aluminatos hidratados de cálcio respondem imediatamente ao contato com uma solução contendo íons $(\text{SO}_4)^{2-}$ inclusive não importando o cátion [seja sódio (Na^+), potássio (K^+) ou cálcio (Ca^{+2})]. O aparecimento dos hidrosulfo aluminatos de cálcio é um fenômeno inevitável, podendo ou não ser a causa de sérios problemas. Os sulfatos mais perigosos ao cimento Portland são os de amônio $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$, magnésio (MgSO_4), sódio (Na_2SO_4) e cálcio (CaSO_4), enquanto os de potássio (K_2SO_4), cobre (CuSO_4) e alumínio $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3]$ são menos perigosos. Os de bário (BaSO_4) e chumbo (PbSO_4) são insolúveis e, portanto, inofensivos ao concreto. Como exemplo, a ação do sulfato de sódio sobre a pasta endurecida de cimento pode ser esquematizada da seguinte maneira:



Neste caso ocorre a formação de gipsita no interior da massa. A combinação do aluminato de cálcio hidratado com a gipsita em solução, para formar trissulfoaluminato de cálcio, também pode resultar num volume sólido maior do que o dobro do inicial. Essas reações são as responsáveis pela expansão e trinca das argamassas e concretos atacados por solução de sulfato.

Outras substâncias que podem problematizar o sistema nos cimentos e pozolanas são os hidróxidos. O $\text{Mg}(\text{OH})_2$, por exemplo, a princípio reage da mesma forma que o $\text{Ca}(\text{OH})_2$, mas não promove endurecimento algum nos sistemas, apesar da interação química apresentar as mesmas características químicas, isto é, a solubilização da sílica, da alumina e do ferro. A falta de propriedades ligantes destes compostos está em acordo com a natureza mole e pulverulenta dos silicatos de magnésio naturais hidratados como a serpentina e o talco (GHORAB *et al*, 1986).

Já os hidróxidos de sódio (NaOH) e potássio (KOH) ficam em solução nos poros do concreto, podendo reagir com sílica amorfa de alguns agregados (opala, calcedônia, cristobalita, tridimita etc), resultando em compostos expansivos. Em situações muito

raras, NaOH e KOH podem chegar a substituir o CaO nas cadeias do gel C-S-H, resultando em componentes menos resistentes.

A presença de cloretos (Cl)⁻¹ foi estudada por HOGLUND (1992), concluindo que estes inibem a formação de etringita e monossulfato. Os íons cloretos podem entrar nos hidratos monossulfáticos ao longo do tempo formando monocloroaluminatos.

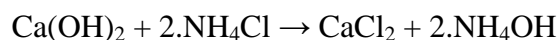
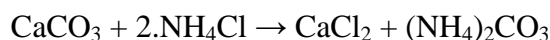
Outro íon que causa problema é o magnésio que pode estar presente em águas que apresentam sais dissolvidos na forma de sulfato de magnésio (MgSO₄), cloreto de magnésio (MgCl₂) e bicarbonato de magnésio Mg(HCO₃)₂, procedente do carbonato de magnésio MgCO₃. Todos os sais de magnésio, à exceção do bicarbonato, atacam o concreto, sendo mais agressivos, inclusive, do que o CaSO₄ e o Na₂SO₄, pois podem reagir não só com o hidróxido de cálcio, mas também com os sais cálcicos, mediante reação de troca iônica, conforme mostrado na reação:



Distinguem-se três estágios da ação do magnésio: na superfície exterior do concreto formando o Mg(OH)₂, o que representa uma ligeira impermeabilização da superfície, no interior do concreto diminuindo a concentração de cal e com isso a deterioração dos sulfo-aluminatos (etringita) e pelo fato de a etringita ser expansiva e os componentes hidratados do cimento se destruírem.

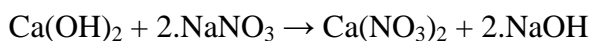
Outro íon de grande agressividade aos sistemas é o íon amônio (NH₄)⁺¹ proveniente do amoníaco(NH₃), um gás incolor, de forte odor característico e facilmente solúvel em água. Aparece em grandes quantidades, principalmente em águas residuais, tanto domésticas quanto industriais. Os sais amoniacaais são mais perigosos que os magnesianos. Quando tomam parte na reação, forma-se amoníaco livre. Entretanto, a partir do hidróxido de cálcio formam-se sais cálcicos de boa solubilidade, que são arrastados pelas águas. Os poros permanecem vazios e a estrutura se torna cada vez mais porosa. Portanto, a ação deteriorante é mais perigosa do que no caso do magnésio.

Os sais amoniacais atuam como combinações que trocam cátions, transformando compostos pouco solúveis em facilmente solúveis, como mostrados na reação:



O cloreto de cálcio (CaCl_2) libera o íon Cl^{-1} que agride fortemente o concreto.

Já os nitratos (NO_3)⁻¹ e nitritos (NO_2)⁻¹ também atuam como combinações que reagem com a cal, transformando compostos cálcicos estáveis em outros solúveis.



2.9.2.6. INFLUÊNCIA DO SILICATO

FATALIVEV E IMANOV (1972) demonstraram que a etringita e o monossulfato são decompostos pelos íons silicato tanto na ausência quanto na presença de baixas concentrações de Ca(OH)_2 . Ou seja, há um limiar de concentração para o hidróxido de cálcio abaixo do qual os íons de silicato destroem a etringita.

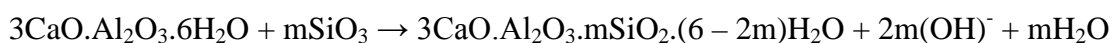
A etringita se forma fácil e rapidamente em sistemas Portland reagindo com o sulfato, enquanto em sistemas pozolânicos ricos em sílica ativa (quanto mais ativa mais marcante o efeito) a sua formação e cristalização podem demandar de semanas a meses e às vezes até mais. Ela só aparece nesta situação se a amostra toda estiver permanentemente saturada com sulfato de cálcio e houver Ca(OH)_2 em excesso; e, mesmo assim, faz-se necessário que a fonte de alumina seja também reativa. Essa ação da sílica deve-se ao fato dela dar preferência ao hidróxido de cálcio, fazendo com que a concentração diminua a um valor tal que a formação da etringita é virtualmente impedida ou sua decomposição bastante rápida.

Com relação à sílica, GOUDA (1975) mostrou que a etringita dá origem, por substituição iso-estrutural do Al^{+3} pelo Si^{+4} , a soluções sólidas cujo membro final é a taumasita (um hidrosilicato sulfocarbonato de cálcio – $Ca_6[Si(OH)_6]_2.(SO_4)_2.(CO_3)_2.2H_2O$ ou $CaSiO_3.CaSO_4.CaCO_3.15H_2O$ – fato confirmado por KOLLMAN *et al.* (1977), KOLLMAN (1978) e KOLLMAN E STRUBEL (1981). Isso significa que teoricamente qualquer composição entre os dois membros (etringita e taumasita) é possível de existência.

Ainda segundo estes estudos, a etringita sempre se forma preferencialmente com relação a taumasita, mas havendo disponibilidade de íons silicato e carbonato ela converte-se mais ou menos lentamente na taumasita, dependendo da concentração desses reagentes e da temperatura. A formação da taumasita deve ser considerada através de baixas temperaturas ($0^{\circ}C$ a $15^{\circ}C$) e pela carbonatação (teor de CO_2 dissolvido no meio). Resulta da reação entre C-S-H e $(SO_4)^{-2}$, CO_2 , $(CO_3)^{-2}$ e água.

A formação da taumasita consome C-S-H, e causa a degradação da estrutura do cimento, pois interfere diretamente no processo de hidratação do cimento impedindo o seu desenvolvimento natural. A solução para se prevenir a formação da taumasita é utilizar aditivos com atividades pozolânicas como também pastas que apresentem “pega” em tempos de transição curtos.

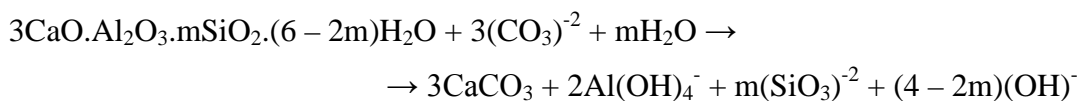
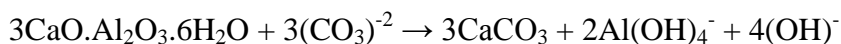
A formação da taumasita libera para a solução ânions $Al(OH)_4^-$ aluminato, $(SO_4)^{-2}$ e $(OH)^-$ hidroxila, os quais por sua vez entram no circuito reativo. Havendo a formação de compostos insolúveis e se a hidroxila for “neutralizada” de algum modo, a formação da taumasita fica favorecida pelo deslocamento do equilíbrio químico. Por outro lado, havendo disponibilidade de íons silicato em solução (o que de fato pode ocorrer para misturas ricas em cimento), forma-se o hidrosilico-aluminato de cálcio a partir do aluminato tricalcico, na seqüência seguinte:



2.9.2.7. INFLUÊNCIA DO CO₂

O CO₂, impede a formação da etringita (a expansiva e a não expansiva), pois na sua presença o aluminato reage produzindo carboaluminato, causando uma espécie de “adormecimento” da etringita. Como exemplo, no Método Físico Químico de dosagem do solo-cimento o CO₂ pode ser o complicador de todo o mecanismo reacional e pode ser responsável pelas explicáveis subidas e descidas aleatórias das variações volumétricas. Em alguns casos, pode ser justamente a ação do íon (CO₃)⁻² que, além de transformar a etringita em taumasita, também é capaz de reagir com os hidro aluminatos tricalcicos bem como com os silico aluminatos, decompondo-os (NOWORTA,1981).

Contudo, na presença de excesso de carbonato, podem ocorrer as seguintes relações irreversíveis do ponto de vista prático:



Evidentemente que ambas as reações anteriores levam à desestabilização e ao colapso da microestrutura da mistura pozolana/cimento, já que áreas cimentadas são desfeitas, acarretando a diminuição da resistência ao cisalhamento a nível interflocular. Conseqüentemente, deve-se esperar uma diminuição no valor da variação volumétrica.

Desse modo, o íon (CO₃)⁻² é triplamente prejudicial para o processo de geopolimerização de solos especialmente com o cimento: transforma o Ca(OH)₂ em CaCO₃, a etringita (fortemente cimentada) em taumasita (não cimentante), (RAMACHANDRAN *et al.*,1981) e decompõe os aluminatos e silico aluminatos hidratados de cálcio. Quando o CaCO₃ é adicionado à água, estabelece-se o seguinte equilíbrio químico:



A formação e precipitação do CaCO_3 retira íons $(\text{OH})^-$ e Ca^{+2} de solução, fenômeno análogo ao produzido pela adição de argila à pasta de cimento, levando a uma significativa perda de resistência. A paragenese constitutiva de pozolanas retira também de solução íons de cálcio e hidroxila, rompendo o equilíbrio existente entre hidróxido de cálcio em solução e em fase sólida. Se a concentração do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ em solução cai abaixo do nível de saturação, localizadamente ou não a hidrólise é acelerada e os hidratos primários passam a se decompor, liberando $\text{Ca}(\text{OH})_2$ com o objetivo de restaurar o equilíbrio químico, formando hidratos secundários cujo poder cimentante é inferior àquele dos hidratos de partida.

Contudo, não é o que se verifica quando concretos são curados em atmosfera carregada de CO_2 . Os valores da resistência mecânica chegam a atingir a quase 9 vezes mais do que concretos à base de cal e 1,4 vezes mais para aqueles à base de cimento Portland (LEA, 1976). O primeiro resultado é confuso quando se sabe que a reação $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ é acompanhada de um aumento de 12% do volume sólido. Na área de estabilização de solos ocorre situação análoga. Solos contendo CaCO_3 respondem bem à estabilização com cal e com cimento. A explicação admitida atribui esse fato à ausência de íons H^+ trocáveis no complexo argiloso, bem como a saturação do complexo sortivo com Ca^{+2} e ao já elevado valor do pH ($\sim 8,0-8,5$), de modo que nem a cal nem o cimento são consumidos para neutralizar qualquer tipo de acidez mais forte.

As águas naturais geralmente contêm íons carbonato, espécie quimicamente muito reativa em presença do cimento hidratado. Sua ação se faz sentir com a penetração de íons de $(\text{HCO}_3)^{-1}$, conversão e difusão de íons $(\text{CO}_3)^{-2}$, levando à precipitação de Ca^{+2} e à descalcificação lenta da massa de cimento.

A presença de íons carbonato na água de lixiviação modifica o equilíbrio químico e leva os elementos da matriz cimentada a valores de pH em torno de 9. Experimentos e cálculos estequiométricos informam que o cálcio quando sofre lixiviação na presença de $(\text{CO}_3)^{-2}$ é 40 vezes mais solúvel do que em água pura, assim como o fluxo de hidroxilas é 25 vezes maior (CASTRO, 1992).

2.9.2.8. MECANISMO DE FORMAÇÃO E EXPANSÃO

Com relação à cinética e ao mecanismo de formação da etringita e do monosulfoaluminato hidratado, ambos influenciam no desenvolvimento da porosidade mecânica do concreto e nas características de expansão do cimento. A maioria dos estudos do mecanismo de formação de etringita foi realizada para explicar as características de expansão do cimento expansivo e seus mecanismos (ODLER E COLÁN-SUBAUSTE, 1999).

Com relação à taxa de formação da etringita em sistemas cimentícios, segundo ODLER E COLÁN-SUBAUSTE (1999), ela é controlada globalmente pelo íon Al^{+3} . TALERO (1996) salientou que a formação da etringita em diversos sistemas pozolânicos bem como no concreto Portland difere quanto às suas quantidades de Al_2O_3 . A quantidade de Al_2O_3 nas pozolanas dá origem à etringita de rápida formação enquanto que nos cimentos é formada a etringita de lenta formação. A concentração de Al^{+3} é o principal fator que influencia a formação da etringita. Depois que o $CaSO_4$ é consumido o íon $(SO_4)^{-2}$ diminui rapidamente e o Al^{+3} aumenta. A taxa da transformação é controlada pela difusão de Al^{+3} . Fatores como as condições de cura e quantidade de água são importantes e devem ser bem definidos. A influência do sulfato na formação da etringita se deve à sua alta taxa de dissolução na água. A fase líquida rapidamente se torna saturada no íon $(SO_4)^{-2}$. A reação dos íons sulfato com os aluminatos no cimento hidratado ocorrem sempre que a espécie iônica sulfato entra em contato com os aluminatos hidratados de cálcio, num meio rico em hidróxido de cálcio, formando o trissulfoaluminato hidratado de cálcio.

Esta formação pode ocorrer a partir da reação química entre os íons sulfato e o aluminato, ambos em solução ou por meio de uma reação do tipo sólido-líquido; ou seja, através da adsorção do sulfato em solução pela superfície das partículas sólidas de aluminato de cálcio hidratado com posterior reação diretamente sobre a superfície.

Existem duas explicações diferentes para a formação da etringita. Há o mecanismo através de solução e a formação topotática. No mecanismo de formação

através de solução ocorre a dissolução dos compostos presentes no sistema favorecendo a formação de etringita que confere resistência ao material cimentício. O esquema mostrado na figura 2.20. foi representado de duas formas: no primeiro (A) há dissolução dos compostos (íons sulfato, aluminato, Ca(OH)_2 e CaSO_4) e a etringita é formada nos poros da solução, no segundo (B) há a dissolução do Ca(OH)_2 e do CaSO_4 , com formação da etringita não expansiva, seguida do rompimento desta camada mais externa e formação de novos compostos por osmose.

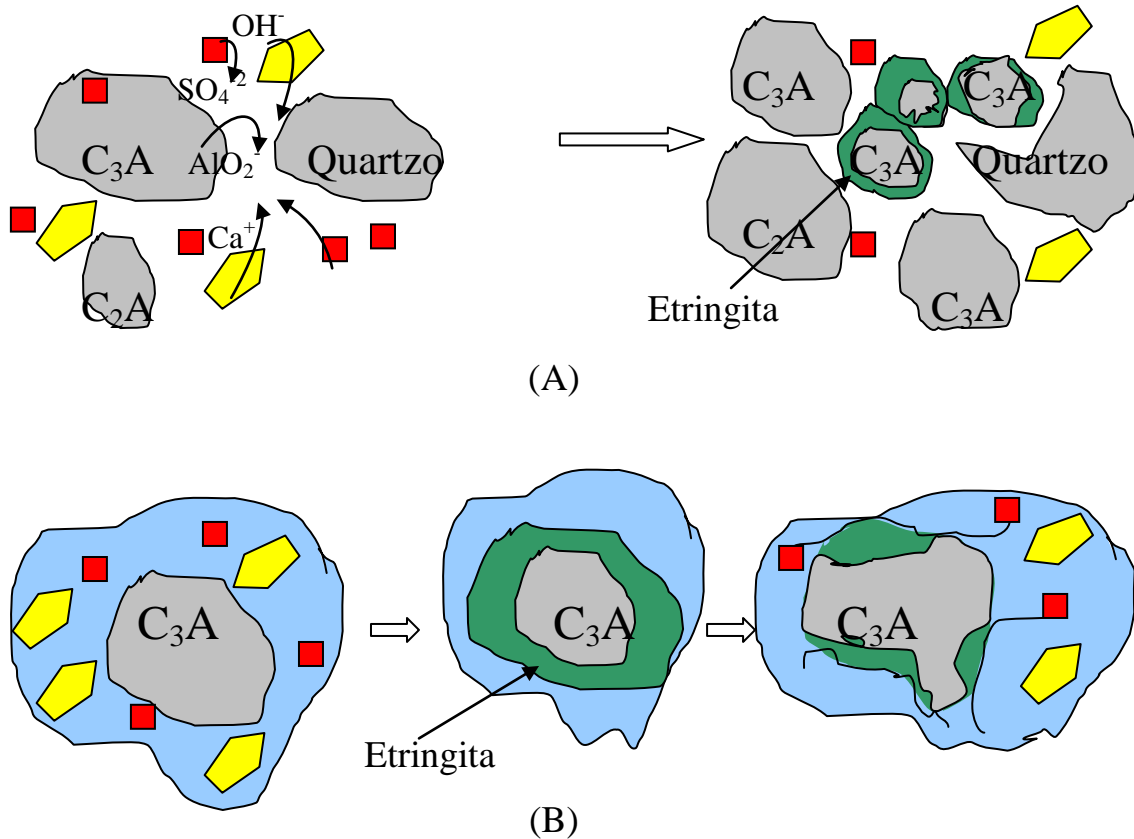


Figura 2.20. Esquema simplificado de formação e ação da etringita no cimento Portland pelo mecanismo de solução (MAIA, 2008)

Legenda: ■ CaSO_4 ; ▣ Ca(OH)_2 ; ◊ H_2O ; ◊ Etringita

Na formação topotática somente são dissolvidos o Ca(OH)_2 e o CaSO_4 , através da adsorção do sulfato em solução pela superfície das partículas sólidas de aluminato de cálcio hidratado com posterior reação diretamente sobre a superfície, figura 2.21, favorecendo a formação da etringita expansiva gerando trincas, rachaduras e problemas de resistência ao longo do tempo.

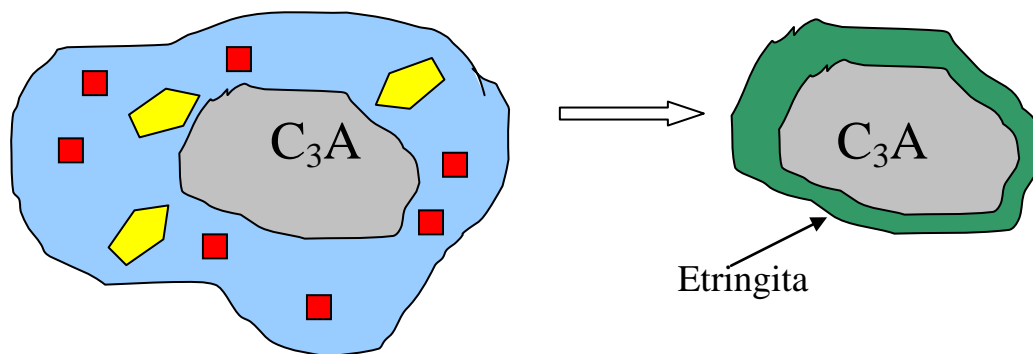


Figura 2.21. Esquema simplificado de formação e ação da etringita no cimento Portland pelo mecanismo topotático (MAIA, 2008)

Legenda: ■ CaSO_4 ; ⬠ Ca(OH)_2 ; ⬢ H_2O ; ⬢ Etringita

O primeiro tipo de interação dá-se com os aluminatos pouco ricos em cálcio, como por exemplo, nos cimentos naturais, nos cimentos aluminosos, e nos cimentos pozolânicos, que, por hidratação, originam o aluminato bicálcio, muito mais solúvel do que o tetracálcio que se forma na hidratação do cimento portland, e que é estável em concentrações mais baixas de Ca(OH)_2 .

Outro mecanismo possível para a formação da etringita é baseado na super saturação, um tipo similar de mecanismo que é aceito para a formação dos hidratos de Ca(OH)_2 e do C-S-H na hidratação do cimento. Sugere-se que os materiais anidros, quando em contato com a água, dissolvem-se e dão forma a uma solução super saturada dentro das soluções nos poros. Os cristais de etringita se formam na solução dos poros e entre os grãos do cimento. Como a densidade da etringita é mais baixa quando comparada com a densidade da maioria dos compostos presentes, ela tende ocupar um maior volume onde se encontra, causando expansão.

Vários mecanismos de expansão têm sido propostos para materiais cimentícios expansivos, a qual se aplica a ação da etringita, (NAGATAKI E GOMI, 1998), a saber:

⇒ O aumento do volume dos compostos neo-formados no estado gel, pela adsorção de água via um mecanismo osmótico;

⇒ A expansão produzida pelo crescimento dos cristais a partir de pelo menos um conjunto sólido (teoria do crescimento cristalino);

⇒ Formação nos poros dos compostos expansivos durante a hidratação.

2.9.2.9. ETRINGITA PRELIMINAR E ATRASADA

A observação do comportamento e da durabilidade de materiais que compõem as misturas cimentícias, o aparecimento da etringita ao longo do tempo e a sua contribuição para a resistência mecânica são fatores de extrema importância para a produção de sistemas cimentícios à base de pozolana/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ /sulfato de modo que ocorra a formação da etringita em condições favoráveis ao aumento da resistência mecânica, ou seja, através de condições onde a expansão possa se manifestar ao longo da sua formação.

Algumas literaturas referentes aos sistemas cimentícios chamam o estágio inicial de formação da etringita de primária, "preliminar" (EEF)². A formação desta etringita ocorre no estágio plástico da formulação cimentícia e não produz nenhum problema significativo. Esta é formada nos estágios iniciais da hidratação do cimento (formada pela ação do íon sulfato sobre o C_3A), não é nociva e serve para regular a pega do cimento.

Outro exemplo de etringita que gera resistência e é de extrema utilidade no processo, ocorre quando os hidratos de sulfo aluminato de cálcio, após alguns dias, produzem uma expansão uniformemente distribuída e homogênea em todo o concreto endurecido. Neste caso, a expansão contida é transformada vantajosamente em um aumento de resistência da massa cimentícia.

Se houver déficit de sulfato durante a hidratação tem-se a decomposição da etringita e a formação do monossulfato. GODOVICH (1948) evidenciou este aspecto químico de grande importância no sistema pozolana/solo/cimento. Ele verificou que

² Do inglês Early Ettringite Formation

caso a quantidade de íons $(\text{SO}_4)^{-2}$ seja insuficiente para reagir com toda a fase aluminosa transformando-a em etringita, ou se todo sulfato for consumido na sua formação e ainda restar aluminato, a interação química entre o aluminato e a etringita dá origem à forma monossulfática. A decomposição da etringita em meio alcalino pode começar mais cedo, se a formação de etringita primária não se concretizar totalmente, pois havendo alto teor de álcalis, maior quantidade de sulfato na solução é necessária, ocorrendo então a decomposição. Se a formação da etringita primária não estiver concluída, então etringita bem como monossulfato ocorre no concreto endurecido. Os cristais têm dois componentes estruturais distintos. Por outro lado, sabe-se que a etringita é pouco solúvel e totalmente estável em solução aquosa contendo excesso de CaSO_4 e $\text{Ca}(\text{OH})_2$, decompondo-se rapidamente quando as concentrações desses compostos diminuírem a um nível bem inferior à saturação. Se a solução de contato é mantida sempre saturada de CaSO_4 e de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, então manifesta-se a massiva formação da etringita, que se reconhece pela característica expansão.

A formação do sulfoaluminato expansivo que necessita uma maior proporção de íons sulfato (3CaSO_4) é tanto mais provável quanto maiores forem as concentrações de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e de CaSO_4 na solução de contato. Quando a solução de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ é pequena e a concentração de CaSO_4 é baixa, forma-se o sulfoaluminato de cálcio mais pobre de CaSO_4 , isto é, apenas com uma molécula de sulfato.

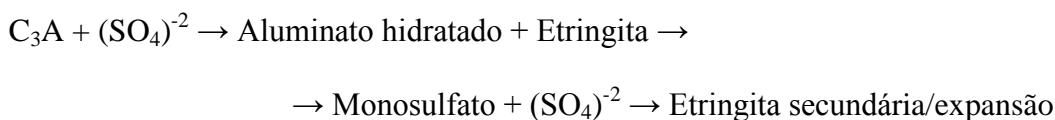
Existem muitas hipóteses com relação à ação deletéria do sulfato sobre o concreto devido à formação da etringita. Porém, não necessariamente toda a expansão produzida pela etringita leva ao rompimento prejudicial das estruturas. Quando a etringita ocorre de forma homogênea, formando-se nos poros nas horas iniciais de cimentação, não causa nenhuma ação destrutiva. Este tipo de formação resistente da etringita acontece, por exemplo, quando o CaSO_4 reage com o aluminato de cálcio em uma reação através da solução.

Os responsáveis por essa ação são o sulfato de cálcio presente ou a cal (liberada no cimento ou em excesso na pozolana), pois permitem regular a hidratação do aluminato cálcico. Na ausência de íons sulfato sua rápida hidratação produz o fenômeno

da pega rápida. Em presença do sulfato, que não pode estar em excesso, esta reação é substituída por uma outra relativamente lenta que ocorre em 2 etapas, a saber:

- i. Inicialmente a rápida dissolução tanto da cal quanto do aluminato. Na presença de $(\text{SO}_4)^{-2}$ os íons assim produzidos se combinam para oferecer muito rapidamente cristais de etringita, logo que a solução atinja a saturação. Nesta etapa a etringita primária que se forma não é nociva nem ao concreto nem aos sistemas pozolânicos.
- ii. A segunda etapa é a transformação da etringita em monosulfoaluminato de cálcio. Reações demonstram que a formação da etringita consome três moles de sulfato de cálcio por mol de aluminato cálcico. Se houve reagentes em excesso a dissolução dos íons sulfato e aluminato originam os monosulfoaluminato de cálcio hidratado.

Por outro lado, quando a etringita é formada tardiamente (após diversos meses ou anos) a chamada etringita “secundária ou atrasada” (DEF)³, a expansão heterogênea em um concreto endurecido muito rígido, pode produzir trincas e rachaduras. As primeiras citações sobre o problema da etringita em concreto danificado com o tempo foram publicadas por [LEARCH (1945), KENNERLY (1965) VOLKWEIN (1979) IN (STARK e BOLLMANN, 1999)]. O efeito destrutivo é devido à expansão não uniforme localizada, somente, na área da estrutura afetada onde a etringita dá forma. Este processo pode ser melhor representado pelo esquema:



A formação de etringita atrasada pode ser produzida ao longo do tempo dentro de certas condições específicas. Um dos parâmetros está relacionado à temperatura pois uma elevação importante desta, até aproximadamente 60-70°C, no seio do concreto e no

³ Do inglês Delayed Etringite Formation

coração da massa leva à formação de monossulfato (este aumento é favorável pois o cimento é fortemente exotérmico). Durante o resfriamento podem ocorrer fissuras que facilitam a entrada de água no sistema, constituindo um fator propício à aceleração dos mecanismos necessários à formação da etringita atrasada. Um segundo parâmetro são os íons alcalinos presentes na massa do concreto, e outra condição é a quantidade de água elevada que leva à aceleração da cinética da reação.

A etringita gera um efeito deletério na estrutura do concreto através da perda de adesão e de resistência. Esta agressão consiste na aparição de fases expansivas no material endurecido. Distinguem-se dois tipos de ataque:

- i. O ataque externo do sulfato (ESA⁴) ocorre quando o sulfato ambiental (da água ou do solo) penetra nas microestruturas de concreto. As etapas do processo são: Descalcificação da pasta de cimento e penetração dos íons $(SO_4)^{-2}$ por difusão seguida da reação desses íons com Ca^{+2} .
- ii. O ataque interno do sulfato (ISA⁵) ocorre em um ambiente livre da substância quando a fonte é proveniente de dentro do concreto, isto é do cimento com elevado percentual de sulfato ou agregado contaminado. A etapa inicial é a formação de fissuras causadas pelo aumento da pressão interna acentuando a mobilização do sulfato e gerando a destruição progressiva do concreto. Um fato de relevância que deve ser descrito refere-se à grande dificuldade encontrada para explicar a origem interna dos sulfatos que tem sido estudada por diferentes autores e que propuseram vários mecanismos (DIVET, 2000).

No ataque externo do sulfato os danos são determinados pela existência de uma fonte rica de sulfato e sua interação química com a pasta do cimento. Os solos salinos que contêm sódio, potássio, magnésio e sulfato de cálcio são as principais fontes de íons sulfato. Para que a etringita atrasada ocorra, as seguintes três circunstâncias devem ser cumpridas: Alta permeabilidade do concreto; Ambiente rico em sulfato e Presença da

⁴ Do inglês External sulphate attack

⁵ Do inglês Internal sulphate attack

água onde ocorre a recristalização da etringita na estrutura endurecida, juntamente com a acumulação dos reagentes, o que conduz a danos por causa da pressão da cristalização e do aumento no volume.

A figura 2.22. representa um diagrama dos fatores que levam à formação da etringita atrasada onde cada elemento contribuinte corresponde a um círculo. Cada círculo corresponde a somente um elemento, e esta situação não apresenta nenhum risco a uma estrutura cimentícia. A interseção, onde os três círculos se sobrepõem, corresponde às situações de sério risco desde que todos os três elementos acima mencionados estejam agindo. Na ausência de um destes elementos, os danos não ocorrem. Por exemplo, no concreto poroso e/ou micro rachado não exposto à água, os danos da etringita atrasada não acontecem, mesmo que os íons sulfato estejam no ambiente porque, na ausência da água, estes íons (no solo seco) não podem migrar através dos poros interconectados do concreto.

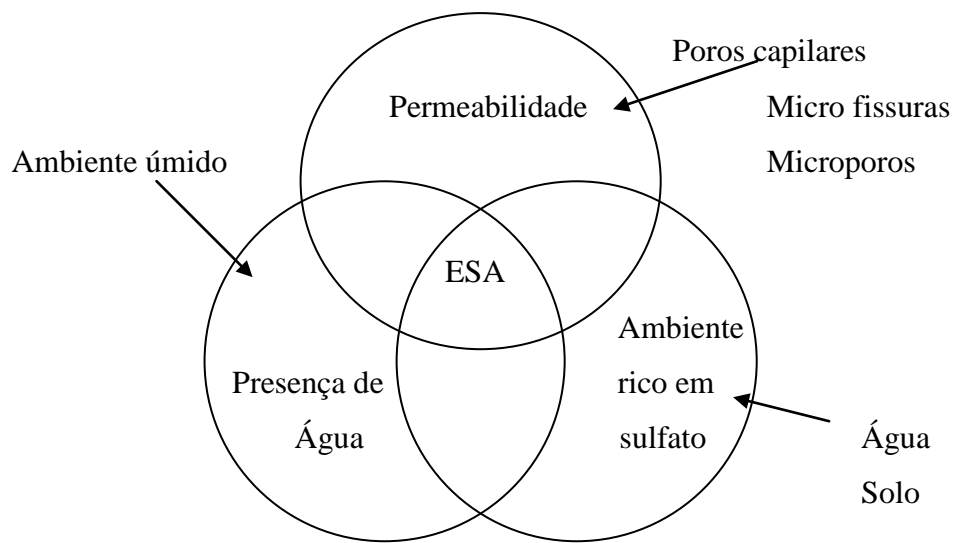


Figura 2.22. – Representação da DEF relacionada à ESA (COLLEPARDI, 2003)

No ataque interno do sulfato os danos relacionados são normalmente propiciados pela decomposição e reformação da etringita em uma atmosfera saturada pelas microfissuras decorrentes da liberação tardia de sulfato exposta à água. Um exemplo do ataque do íon sulfato é mostrado na figura 2.23. Os danos ao concreto ocorrem quando

os cristais do etringita exercem uma força expansiva no interior do concreto. No concreto normal, a quantidade total de etringita que se forma é limitada. A etringita "preliminar" é destruída pela elevação da temperatura do concreto. Conseqüentemente, a etringita após algum tempo exposta à água (intermitentemente ou permanentemente) tende a expansão.

A exposição à água ambiental ou ao ar saturado com vapor d'água causa o crescimento de cristais de etringita que conduzem aos danos subseqüentes dos elementos cimentantes. Esta intervenção interna está relacionada e baseada na presença de três elementos essenciais:

- i. As micro fissuras que podem ser promovidas por uma ou mais causas, entre as quais, a cura em alta temperatura, taxa excessiva de aquecimento/resfriamento ou tempo de cura curto à temperatura ambiente, micro-fissuras em torno das partículas agregadas, ciclos de efeitos meteorológicos com mudanças de períodos secos e úmidos, aquecimento e resfriamento, cargas dinâmicas sobre o material cimentício, retração plástica, ciclos de congelamento e degelo, elevada pressão sobre a estrutura.
- ii. O sulfato liberado tardiamente com o contaminante presente na massa devido à decomposição térmica da etringita "preliminar" no concreto superaquecido.
- iii. A exposição à água que preenche os poros do concreto é essencial para a migração dos íons $(\text{SO}_3)^{-2}$, $\text{Al}(\text{OH})^{-4}$ e Ca^{+2} para as micro fissuras, onde formam a etringita. Experimentos comprovam que concretos expostos à chuva e ao sol em ações alternadas são danificados mais severamente pelo ataque sulfático interno do que aquelas expostas à chuva mas em uma condição permanente da sombra. Este comportamento pode ser atribuído ao papel da saturação.

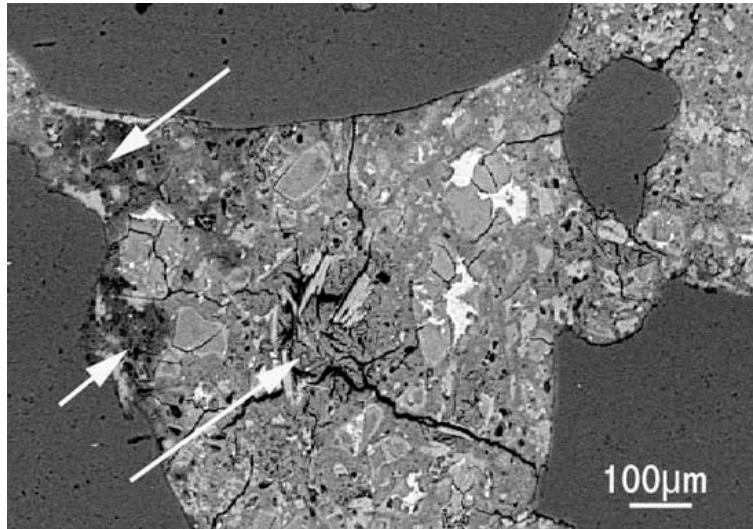


Figura 2.23. – Exemplo de imagem de um microscópio eletrônico do ataque do íon sulfato no concreto. As setas indicam as áreas onde começam a ocorrer fissuras (STARK e BOLLMANN, 1999).

A figura 2.24., representa o diagrama dos fatores que levam à formação da etringita atrasada, no ataque externo, onde cada elemento corresponde a um círculo. A interseção, onde os três círculos sobrepõem, corresponde às situações do risco sério desde que todos os três elementos citados estejam atuando. Na ausência de um destes elementos, os danos relacionados não podem ocorrer.

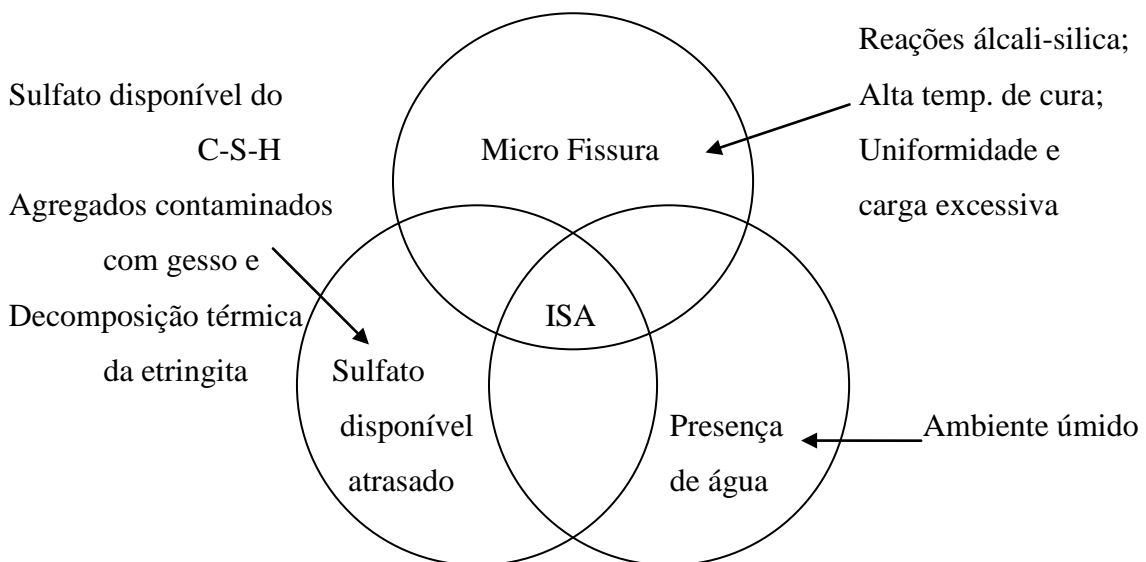


Figura 2.24. – Representação da DEF relacionada à ISA (COLLEPARDI, 2003)

A etringita secundária está relacionada atualmente somente ao ISA, particularmente nas estruturas de concreto com temperaturas de cura elevadas onde a etringita "preliminar", responsável por regular a pega do sistema, é termicamente decomposta dando forma a um estado saturado intermitentemente ou continuamente.

Os danos relacionados à etringita atrasada manifestam-se através de rachaduras, trincas e perda da ligação entre o material cimentante e o agregado. As manifestações específicas dos danos dependem dos seguintes quatro processos químicos predominantes:

1 – Ataque do Ca(OH)_2 e C-S-H com formação de sulfato de cálcio. Este processo pode causar expansão e trincas. Entretanto, sua característica mais importante é a perda da força e da adesão da pasta do cimento devido à descalcificação do C-S-H que é responsável pela resistência da pasta do cimento. Este processo pode ocorrer com todos os sais do sulfato [sódio (Na^+), potássio (K^+), etc.] exceto o sulfato de cálcio ou magnésio.

2 – Ataque pelo sulfato dos hidro aluminatos de cálcio e monossulfatos para formar etringita. Este processo é responsável principalmente por rachaduras e trincas em consequência da expansão produzida pela formação atrasada da etringita. Este processo pode ocorrer com todos os sais do sulfato (exceto MgSO_4) incluindo o sulfato de cálcio que age diretamente em C-A-H e/ou no monossulfato.

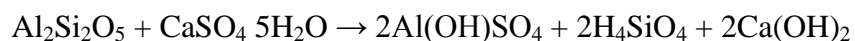
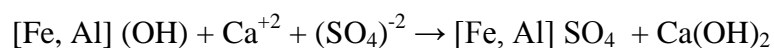
3 – Ataque de sulfato ao C-S-H e ao Ca(OH)_2 na presença de íons carbonato e silicato para formar taumasita. A formação do taumasita é acompanhada pela perda mais severa da força e da adesão, que pode transformar o concreto endurecido em uma massa mole, desde que uma parte significativa de C-S-H seja destruída. Este processo pode ocorrer com os sais de sulfatos e é favorecido por atmosferas úmidas e pela temperatura baixa (menor que 10°C).

4 – Ataque pelo $MgSO_4$ sobre o C-S-H que não está diretamente ligado à formação da etringita. As soluções que contêm o sulfato de magnésio são geralmente mais agressivas, para uma mesma concentração. Isto ocorre porque o magnésio reage, substituindo o cálcio nas fases contínuas com a formação do hidróxido de magnésio e os hidro silicato de magnésio.

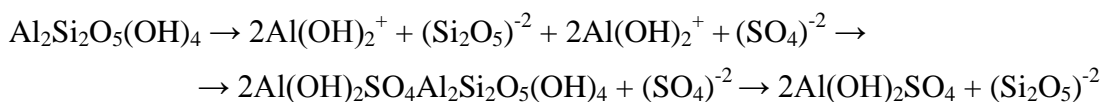
Outras fontes de sulfato que podem causar o ataque do sistema cimentício incluem água do mar, a oxidação de minerais contendo enxofre presentes nos agregados como a pirita, por exemplo, havendo a produção de ácido sulfúrico que deteriora o concreto. Outra possibilidade é a ação bacteriana de esgotos através da geração de dióxido de enxofre por via anaeróbica do produto que se dissolve na água e então se oxida para dar forma ao ácido sulfúrico.

2.9.2.10. INTERAÇÕES QUÍMICAS NO SISTEMA POZOLANA- $CaSO_4$ - $Ca(OH)_2$

Paralelamente à formação da etringita e de outros compostos neoformados, não se pode deixar de considerar reações secundárias importantes para o processo, porque são capazes de consumir sulfato, com conseqüências ainda desconhecidas sobre o equilíbrio químico do sistema. Diversos autores têm apresentado evidências a favor da reação do sulfato com a paragênese encontrada em solos lateríticos ácidos (SHAIMBERG *et al.*, 1989; FARINA E CHANNON, 1988; ALVA *et al.*, 1990). Trata-se da assim chamada “autocalagem” e que envolve essencialmente a troca de ligantes (OH^-) por $(SO_4)^{-2}$ localizados na superfície dos sequeióxidos livres, bem como também a caolinita.



Os íons sulfato são adsorvidos pelas superfícies hidroxiladas com liberação do grupo hidroxila, originando o hidróxido de cálcio. A reação envolvendo a caolinita tem sido investigada e é aceita porque o pH do sistema aumenta e pequena quantidade de sílica (superior à sua solubilidade) é detectada. LOW E BLACK (citados em BOHN *et al.*, 1985) sugeriram que essa reação pode seguir outro trajeto químico, pois nem sempre o pH do sistema aumenta de acordo com o esperado.



Esse mecanismo explica o aparecimento da sílica em solução e o não aumento do pH. Essas reações podem ser descartadas uma vez que o pH do ambiente reacional situa-se sempre acima do ponto de carga zero da paragênese reativa do solo, criando um escudo de carga negativa na superfície das partículas que impede por repulsão eletrostática a sua interação com os íons de $(\text{SO}_4)^{-2}$. Tal conclusão foi comprovada por medições da condutância elétrica específica (CEE) de soluções contendo $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e CaSO_4 e adicionadas de solos caoliniticos e sequioxídicos, em que os resultados foram exatamente os mesmos obtidos apenas com a solução de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, provando que apenas o hidróxido de cálcio é mobilizado, apesar da condutância equivalente à distribuição infinita do CaSO_4 ser muito menor do que a do hidróxido de cálcio. É fácil perceber a complexidade do processo e como pequenas variações nas concentrações dos reagentes podem alterar radicalmente o resultado final que se observa e mede. Não obstante, tudo indica que a formação da etringita juntamente com as interações eletrostáticas entre os minerais do solo e os do clínquer, mais a ação intrínseca do cimento, são os fenômenos causadores do aumento de volume.

2.10. FATORES QUE INFLUENCIAM A RESISTÊNCIA DAS PASTAS DE CAL E POZOLANAS

Quando a conservação das pastas de cal e pozolanas ficam ao ar livre, é observada uma notável queda progressiva da sua resistência mecânica. O tratamento

prévio da pasta, por meio de uma conservação prolongada em água, não melhora este comportamento.

A lentidão da reação pozolânica, que necessita de água, é um dos fatores que, conjuntamente com a sua evaporação de água se traduz em um aumento da deterioração das propriedades do sistema. Por outro lado, a perda de água provoca uma contração particularmente grande que induz tensões iniciais muito fortes, as quais são capazes de originar rupturas locais que destroem os produtos formados e diminuem a resistência do conjunto. A falta prematura de água impede que as reações se completem, e, provavelmente, a perda de água dos compostos neoformados (silicato ou aluminato) provoca uma alteração da sua estrutura que lhe destrói as propriedades aglomerantes.

É notável também que a umidade relativa do ar em contato com a amostra tem importância decisiva sobre os resultados. Em um ambiente com 99% de umidade relativa pode ocorrer a perda de água de amassamento da pasta de cal e pozolana quando proporção de 1:5, respectivamente (COUTINHO, 1958).

As grandes perdas de resistência mecânica das pastas de cal e pozolana quando conservadas ao ar livre, mostram que a própria água de constituição dos componentes hidratados é perdida por evaporação, o que explica a enorme transformação por que passa a pasta de cal e pozolana conservada ao ar livre.

A quantidade de água de hidratação agregada aos compostos neoformados, silicatos e aluminatos, identificados nas pastas de cal e pozolana (e tomando para a água de hidratação, cujo número de moléculas de água não é conhecido, apenas uma molécula de água) é 32% com relação aos silicatos e aluminatos anidros. Portanto, uma quantidade de água de 32% do peso de cal e pozolana devem ser a teoricamente necessária para proceder à hidratação dos componentes da reação da cal com a pozolana.

A temperatura de conservação das pastas de cal e pozolana têm uma grande importância nas tensões de ruptura, ativando as reações à medida que aumenta, de modo

que uma pozolana pode se mostrar pouco ou muito reativa dependendo da temperatura de cura.

2.11. O CASO DO CATALISADOR DE EQUILÍBRIO (ECAT)

A utilização de resíduos industriais, minerários e agrícolas em conjunto com o cimento Portland já foram testadas e avaliadas com sucesso no Laboratório de Geotecnia da COPPE/UFRJ.

Vários materiais residuais são utilizados comercialmente juntamente com o cimento. Tem-se, por exemplo, a sílica ativada (subproduto de fornos a arco e de indução das indústrias de silício e ligas de ferro silício), a escoria moída de alto forno (resíduo siderúrgico industrial constituído, basicamente, de aluminossilicatos cálcicos, como resultado da combinação da ganga do minério de ferro com as cinzas do coque e do calcário utilizado como fundente no processo siderúrgico da fabricação do ferro fundido “ferro-gusa”), a cinza volante (pequenas partículas esféricas vítreas silicoaluminosas, produzidas pela combustão de carvão pulverizado nas usinas termoelétricas). Atualmente já é possível encontrar no mercado elementos construtivos – tijolos estabilizados, bloquetes intertravados para pavimentação leve dentre outros. O Ecat apresentou resultados plenamente satisfatórios quando acrescentado ao solo/cimento (FAJARDO, 2005 e GUILHERMINO, 2008). O catalisador apresentou excelentes propriedades mecânicas como material cimentante, o que levou ao estudo mais detalhado do material para a confecção de artefatos estruturais de “Materiais de Baixa Resistência Controlada” (MBRC), conformadas a frio por compactação estática.

O resíduo do craqueamento catalítico do petróleo (Ecat) é proveniente de uma das etapas de refino do petróleo. Durante a etapa de craqueamento – quebra de moléculas de hidrocarbonetos em duas ou mais moléculas – é utilizado um catalisador, uma zeólita⁶ sintética formada basicamente por sílica e alumina de elevada superfície específica devido à porosidade. Na indústria de petróleo, os processos catalíticos de

⁶ No século XVIII, houve a constatação de que determinados materiais quando calcinados a elevadas temperaturas pareciam, simultaneamente, fundir e ferver com a abundante libertação do vapor de água. A partir de 1962, as zeólitas substituíram os catalisadores clássicos de sílica-alumina amorfa

reforma, craqueamento, alquilação e hidrotratamento revolucionaram a indústria e tornaram possíveis altos rendimentos na obtenção de gasolina de alta octanagem.

O catalisador pode ser definido como sendo uma substância que acelera a velocidade de uma dada transformação química, e é ciclicamente regenerada no processo catalítico. Isto implica em que o catalisador se mantenha inalterável. Todavia, é um fato bem conhecido que o catalisador perde atividade com o correr do tempo. Qualquer que seja o processo, a atividade dos catalisadores certamente diminuirá com o tempo, ainda que alguns deles possam recuperar sua funcionalidade através do processo de regeneração.

Este catalisador tem como objetivo a otimização da qualidade da gasolina gerando ao longo do processo um subproduto indesejável, o coque, que recobre o catalisador e leva ao decréscimo do rendimento do processo. Este é então conduzido ao regenerador que entra em combustão à temperatura de 700°C. O tratamento queima o coque e regenera a zeólita, que, reaquecida, será aproveitada em uma nova etapa de craqueamento.

Para manter a atividade catalítica total, parte do catalisador com baixa atividade é removido e substituído por novo. O catalisador removido é chamado de “catalisador de equilíbrio” (Ecat). Separadamente alguns catalisadores são regenerados e coletados por um precipitador eletrostático, esse resíduo é chamado de “catalisador precipitador eletrostático” (Epcat).

A produção mundial de zeólita sintética é estimada em 1,5 bilhões t/ano, sendo cerca de 1/3 destinado aos processos catalíticos (LUZ, 1995). A produção brasileira – Fábrica Carioca de Catalisadores – é da ordem de 25mil t/ano, destinada ao craqueamento catalítico de petróleo. Esta é responsável e se encarrega do seu reaproveitamento e destino final.

Na figura 2.25. foi representado, esquematicamente, um partícula do catalisador, ampliada 1000 vezes ao microscópio e na figura 2.26. a através de forma poliédrica.

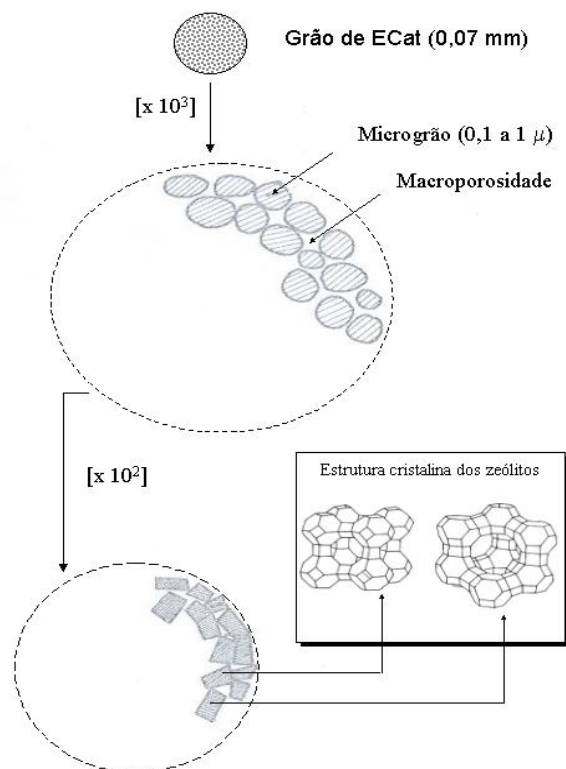


Figura 2.25. – Representação esquemática de um grão de catalisador (RIBEIRO E FIGUEIREDO, 1987)

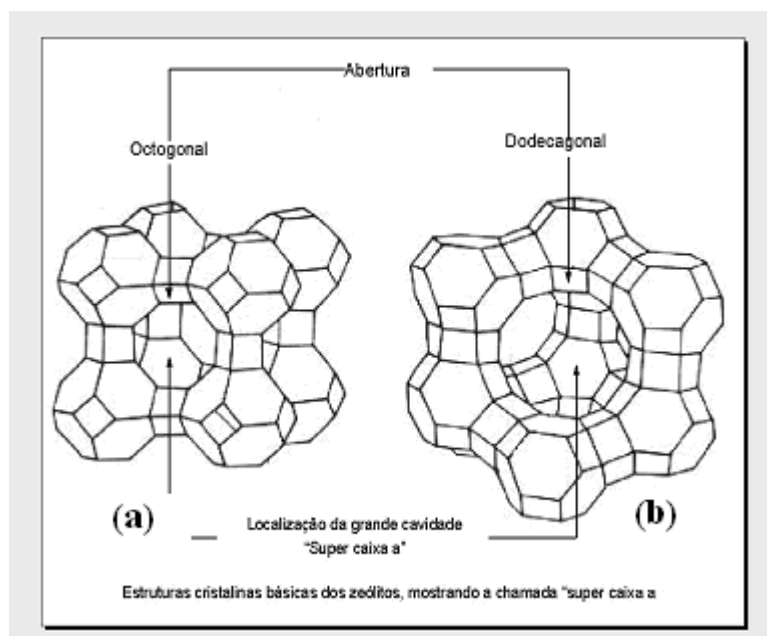


Figura 2.26. – Estrutura das zeólitas (a) A; (b) X ou Y (RIBEIRO E FIGUEIREDO, 1987)

Verifica-se que ele é constituído por micro partículas, existindo entre elas os macros poros. Ampliando 100 vezes um micro partículas, verifica-se que ela é constituída por uma rede de pequenos e grandes canais que constituem respectivamente a micro porosidade e a macro porosidade (FAJARDO, 2005).

A estrutura das zeólitas apresenta canais e cavidades interconectadas de dimensões moleculares, nas quais se encontram os íons de compensação, moléculas de água ou outros adsorvatos e sais. Esse tipo de estrutura micro porosa confere as zeólitas uma superfície interna muito grande, quando comparada à sua superfície externa. A estrutura da zeólita permite o acesso das moléculas aos centros ativos, no entanto, esse acesso é limitado pelo diâmetro dos poros das zeólitas (FAJARDO, 2005).

A alta eficiência de adsorção das zeólitas está relacionada com a grande superfície interna, devido à sua estrutura cristalina ser caracterizada por cavidades espaçosas. A grande capacidade de troca catiônica das zeólitas deve-se ao desequilíbrio de cargas que atrairá o cátion mais próximo, de maneira a manter a neutralidade. A propriedade de troca catiônica da zeólita é uma função da relação Si e Al. A propriedade catalítica está relacionada principalmente com as superfícies ativas da estrutura das zeólitas, com os sistemas internos de passagens e vazios, o tamanho das cavidades internas e a propriedade de troca catiônica (FAJARDO, 2005).

2.12. O ECAT E SUA UTILIZAÇÃO COMO POZOLANA

O Ecat apresenta propriedades pozolânicas intrínsecas ou latentes enquadrando-se no grupo de pozolanas artificiais, assim como as cinzas derivadas da calcinação de materiais inorgânicos e orgânicos (volante, de fundo, de grelha, da incineração de lamas, cinzas da casca de arroz, do bagaço de cana, da turfa, do amendoim etc.), cinza volante (CV), escória moída de alto forno (EMAF), cinza da destilação de pedras betuminosas, as escórias metalúrgicas ferrosas e não ferrosas, resíduos cerâmicos, a micro sílica proveniente da indústria do Fe-Si, entre outros.

Algumas propriedades do Ecat tais como a elevada superfície específica e uma estrutura altamente porosa aliadas a uma estrutura cristalográfica formada por tetraedros de sílica (SiO_4) e alumina (AlO_2) ligados entre si por átomos de oxigênio formando poliedros, conduzem este resíduo a apresentar características de grande atividade pozolânica.

Boa trabalhabilidade, alta porosidade, elevada atividade pozolânica e baixo teor de Ca(OH)_2 disponível para a formação dos silicatos de cálcio hidratados conduzem à não formação da etringita, desde que o Ecat esteja parcialmente saturado com cal de modo a não causar forte perturbação sobre o ambiente químico. Caso contrário, ocorrendo a diminuição de Ca(OH)_2 e conseqüentemente do pH, o sistema é quimicamente desestabilizado, o que leva à perda da resistência mecânica do material construtivo.

Experimentos realizados por GUILHERMINO (2008), FAJARDO (2005), PACEWSKA *et al.* (1998), PAYÁ *et al.* (1999; 2003), CHEN *et al.* (2003), entre outros, mostraram resultados significativos no uso do Ecat.

NAN SU *et al.* (2000) realizaram ensaio de lixiviação em Ecat proveniente de uma planta chinesa de craqueamento e mostraram que o catalisador se classifica como resíduo industrial classe III.

PACEWSKA *et al.* (1998) estudaram o processo de hidratação de pasta de cimento na presença do Ecat através de análise térmica diferencial e termogravimétrica, e também compararam os resultados obtidos com aqueles provenientes do uso da microssílica e da cinza volante. Os resultados mostraram que na presença do resíduo o processo de hidratação das pastas era fortemente exotérmico, o que promovia um rápido endurecimento da pasta. Amostras contendo o resíduo catalítico endureciam 4,5 horas depois da mistura dos componentes secos com a água, enquanto pastas contendo microssílica e/ou cinza volante endureciam em 7 horas.

A tabela 2.12. compara as características da microssílica e do Ecat (os dados são uma compilação média dos valores relatados na literatura pertinente).

Tabela 2.12. – Comparação: características da microssílica e do Ecat

PROPRIEDADES	VALOR MÉDIO	
	Ecat	Microssílica
Cor (reflexão (%))	10 – 60	10 – 80
Difração de Raio-X (DRX)	Cristalina	Amorfa
Superfície específica (m ² /g)	230 – 310	15 – 30
Massa específica (g/cm ³)	2,55	2,2
Diâmetro médio das partículas (µm)	40 – 75	0,1 – 0,2
Forma das partículas	Esférica	Esférica

PACEWSKA *et al.* (2002) investigaram o efeito do resíduo catalítico no processo de hidratação de pastas de cimento. As pastas foram preparadas com um fator constante (água/sólidos) igual a 0,5. O Ecat no período de 28 dias necessitou de 50% de cal (da massa total presente).

PAYÁ *et al.* (2003) investigaram a atividade pozolânica do catalisador zeolítico descartado da refinaria BP OIL Espanha. Através de medidas termogravimétricas de pastas contendo cal e catalisador, estudaram a influência da relação catalisador/cal na atividade pozolânica. Devido a uma composição química similar ao catalisador e por apresentar alta atividade pozolânica a metacaolinita foi utilizada como material de comparação. A partir dos resultados obtidos concluiu-se que a melhor relação (pozolana/cal) encontra-se entre 3:7 e 7:3, as quais mostraram porcentagens de cal entre 60% e 95% no 28º dia de cura. O catalisador apresentou atividade pozolânica maior do que a metacaolinita para pastas com menor conteúdo de cal. Foi também verificado por análise térmica diferencial que o produto da reação entre o Ecat e a cal é: C-S-H (silicatos de cálcio hidratados), C-A-H (aluminatos de cálcio hidratado) e C-A-S-H (silicatos aluminatos de cálcio hidratados).

CHEN *et al.* (2003) compararam a atividade pozolânica de dois tipos de catalisadores provenientes da China Petroleum com a da microssílica. Os resíduos foram utilizados em substituição parcial do cimento na produção de argamassas. Os resultados encontrados indicaram que o Ecat apresentava elevada atividade pozolânica. O consumo do Ca(OH)_2 em pastas preparadas com o catalisador no traço (1/1), fator (água/sólidos) igual a 0,80, com 3, 7 e 28 dias se igualou a 50% com relação à quantidade inicial.

FAJARDO (2005) no trabalho para o aproveitamento de dois resíduos com o objetivo de preparar formulações cimentíceas capazes de atenuar os consumos de solo e de cimento e adequadas à fabricação de elementos construtivos estruturais (tijolos, blocos, bloquetes para pavimentação intertravada), sem a necessidade de qualquer operação de beneficiamento, de menor custo financeiro, energético e ecológico, minimizando assim o débito ambiental representado por um passivo poluente generalizado, avaliou a potencialidade pozolânica do resíduo industrial Ecat através de ensaios físico-químicos e da resistência mecânica a compressão axial para um pequeno espaço de tempo 7 e 28 dias. O Ecat, enquanto sistema pozolânico obteve uma boa resistência mecânica. Os experimentos laboratoriais foram comprovados com a fabricação de tijolos estabilizados em uma unidade industrial (olaria a frio).

GUILHERMINO (2008) estudou o Ecat modificado e ativado mecânica e quimicamente, respectivamente. O material sofreu cominuição mecânica seguida da avaliação da pozolanicidade através de ensaios físico-químicos e da resistência mecânica a compressão axial para 7 e 28 dias. No que diz respeito a cominuição mecânica sofrida pelo material, pode-se dizer que para resultados satisfatórios obtidos com o material *in natura*, os benefícios da moagem não foram muito significativos. Isso mostra que o efeito da moagem não foi positivo, essencialmente por dois fatores que contribuem para a diminuição da reatividade superficial do material: a diminuição da porosidade mais grossa em decorrência da moagem sofrida e o recobrimento da superfície dos grãos de Ecat por carbono devido a maior quantidade de carbono presente quando comparado a FAJARDO (2005). Entretanto, observa-se um predomínio do

efeito positivo da cominuição mecânica, uma vez que os melhores resultados obtidos foram representativamente maiores que os obtidos por FAJARDO (2005).

A importância do aproveitamento do resíduo petroquímico foi estudada neste trabalho objetivando a fabricação de elementos construtivos estruturais de Baixa Resistência Controlada, cujo foco visou a minimização do impacto ambiental gerado pela deposição dos resíduos e pela grande carga energética utilizada por outros processos de produção. A eficácia da aplicação de ensaios físico-químicos para dosagem de materiais cimentícios para a otimização de misturas com o resíduo, a verificação da resistência dos elementos construtivos e a determinação da quantidade necessária de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ao resíduo para a formação da etringita e sua utilização como substância cimentícia suplementar foram evidenciados. Outra avaliação importante foi a observação dos produtos cimentícios à base do Ecat em um período de tempo maior (90 e 360 dias), provocando a formação de etringita expansiva dentro de condições que não interfiram no uso deste resíduo para a fabricação de elementos construtivos estruturais.

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. MATERIAIS

Os experimentos envolveram o resíduo petroquímico – o Ecat – fornecido pela empresa Fábrica Carioca de Catalisadores (FCC), o resíduo industrial – uma areia – proveniente do processo de purificação na produção de vidros blindados e temperados e uma caolinita obtida no Laboratório de Química da Geotecnia do PEC-COPPE/UFRJ cedida pela BRASILMINAS.

Os materiais foram coletados em quantidade suficiente para efetuar todo o estudo. Os dois resíduos mencionados foram acondicionados em bambonas (recipientes plásticos) no Laboratório de Química da Geotecnia.

Dentre os resíduos, o Ecat não sofreu nenhum tipo de tratamento prévio como segregação granulométrica, cominuição mecânica e nem calcinação, isto é, foi utilizado *in natura* conforme fornecido pela empresa. As amostras foram apenas previamente secas em estufa a 105°C antes da determinação das suas propriedades físicas, químicas, mineralógicas.

Um critério importante em pesquisas com resíduos refere-se à observação a problemática da variabilidade. A maioria dos resíduos apresenta propriedades químicas e/ou físicas e/ou biológicas diferentes de uma amostragem para outra.

Os materiais utilizados no trabalho não apresentam esta característica. O Ecat, independente da refinaria na qual teve origem, é formado basicamente por sílica e alumina e a sua variabilidade pode ocorrer quando o mesmo é utilizado até a sua exaustão. Neste momento o material apresenta uma coloração mais escura devido ao coque que o recobre. O aspecto visual evidencia o grau de contaminação por coque. Na figura 3.1, observa-se a presença de três amostras de Ecat. Uma de cor cinza mais clara,

a segunda de coloração branca (material calcinado a 600°C) e uma terceira de coloração mais escura. Apesar da maior ou menor quantidade de coque verificou-se que não houve diferença significativa no comportamento das diferentes amostras.



Figura 3.1. À esquerda Ecat cinza mais claro; no centro após sofrer calcinação a 600°C e à direita Ecat de coloração mais escura (maior presença de coque)

O segundo resíduo proveniente do processo de fabricação de vidros blindados e temperados, a areia refugada, foi utilizado como material granular, inerte e como auxiliar de compactação. A areia refugada é oriunda do processo de fabricação de vidros blindados e temperados, isto é, uma areia com alto teor de sílica (SiO_2). Durante a seleção de materiais para a produção de vidros é necessária uma areia com grau de pureza de SiO_2 em torno de 99% e de óxidos de ferro menores que 0,1%, o que permite alta qualidade no vidro sem interferência de coloração no produto. O material constituído de alto teor de sílica (SiO_2) foi previamente seco em estufa a 105°C, e sofreu uma segregação granulométrica, sendo passado na peneira # 100 (<0,1mm).

A caolinita foi utilizada para dar coesão ao sistema, além de tornar contínua a granulometria da mistura. Esta foi micronizada por moagem a seco, não tendo passado por nenhum processo químico de branqueamento, segundo o produtor.

Produtos químicos PA (grau analítico) foram utilizados na pesquisa. São eles:

- Cal hidratada [Ca(OH)₂]
- Sulfato de cálcio [CaSO₄.2H₂O]
- Sulfato de sódio [Na₂SO₄],
- Silicato de sódio [Na₂SiO₃],
- Cloreto de cálcio [CaCl₂]
- Carbonato de sódio [Na₂CO₃]
- Cimento ARI da Holcim.

3.2. MÉTODOS DE ESTUDO

A metodologia da pesquisa foi dividida em etapas, sendo que a primeira objetivou a caracterização das propriedades físicas, químicas e mineralógicas do Ecat. As seguintes propriedades foram analisadas:

- i. Granulometria
- ii. Massa específica real e aparente
- iii. Massa específica unitária
- iv. Superfície específica
- v. Microestrutura – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)
- vi. Composição química
- vii. Difração de Raios-X

Além das propriedades mencionadas acima, foi realizado o ensaio de lixiviação e solubilização para avaliar o grau de periculosidade do Ecat, a granulometria da areia e da caulinita, assim como características dos produtos químicos utilizados no estudo.

A segunda etapa investigou o grau de atividade pozolânica e a susceptibilidade de interação com o cimento Portland de alguns resíduos – são eles, a escória moída de alto forno (EMAF), a cinza volante (CV), a borra de carbureto (BC) e o fosfogesso (FG) – através do método alternativo denominado Método Físico Químico (MFQ) (CERRATIE CASTRO, 1988).

Ao longo da aplicação do Método foi realizado o acompanhamento do pH e da condutância elétrica específica (CEE) das misturas. Em seguida, utilizando a mesma metodologia, foi avaliada experimentalmente a atividade pozolânica do Ecat na presença dos aditivos citados a seguir:

1. Ecat–Ca(OH)₂
2. Ecat–Ca(OH)₂–sulfato de cálcio (CaSO₄.2H₂O)
3. Ecat–Ca(OH)₂–sulfato de sódio (Na₂SO₄)
4. Ecat–Ca(OH)₂–silicato de sódio (Na₂SiO₄)
5. Ecat–Ca(OH)₂–cloreto de cálcio (CaCl₂)
6. Ecat–Ca(OH)₂–carbonato de sódio (Na₂CO₃)
7. Ecat–Cimento

Uma vez determinada a atividade pozolânica para os sistemas acima, foi iniciada a terceira etapa onde se levou a efeito o estudo da resistência mecânica (compressão axial) no estado compactado das formulações que seguem:

1. Ecat–Ca(OH)₂

2. Ecat–Ca(OH)₂–aditivos

Os sistemas que apresentaram resistência a compressão simples crescente ao longo do tempo foram selecionados para serem avaliados através dos ensaios e análises analíticas instrumentais a seguir:

- i. Expansibilidade pela agulha de Le Chatelier

- ii. Microestrutura – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

- iii. Difração de Raios-X (DRX)

Para a quarta etapa foi avaliada a susceptibilidade de interação pelo Método Físico Químico da caolinita:

1. Caolinita–Ca(OH)₂

2. Caolinita–Cimento

Em seguida foram testados sistemas a partir de diversas combinações e formulações cimentícias de elementos construtivos com avaliação das propriedades mecânicas e físicas dos melhores solidificados, análise da expansibilidade pela agulha de Le Chatelier, da microestrutura e difração de raios-X. As seguintes misturas foram realizadas:

1. Ecat–Ca(OH)₂–aditivo–caolinita

2. Ecat–Ca(OH)₂–aditivo–caolinita–areia

3. Ecat–Ca(OH)₂–aditivo–caolinita–areia–cimento

3.3. CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS DO ECAT

3.3.1. ANÁLISE GRANULOMÉTRICA

A granulometria foi realizada no Laboratório de Caracterização de Solos da Geotecnia do PEC-COPPE/UFRJ através do peneiramento a seco e a úmido e sedimentação, conforme a NBR 7181 (ABNT 1984).

A curva granulométrica é apresentada Na figura 3.2. O Ecat apresentou um diâmetro médio de 40 μ m e o valor do coeficiente de não uniformidade foi de 2,5. Valores próximos aos encontrados na literatura pertinente.

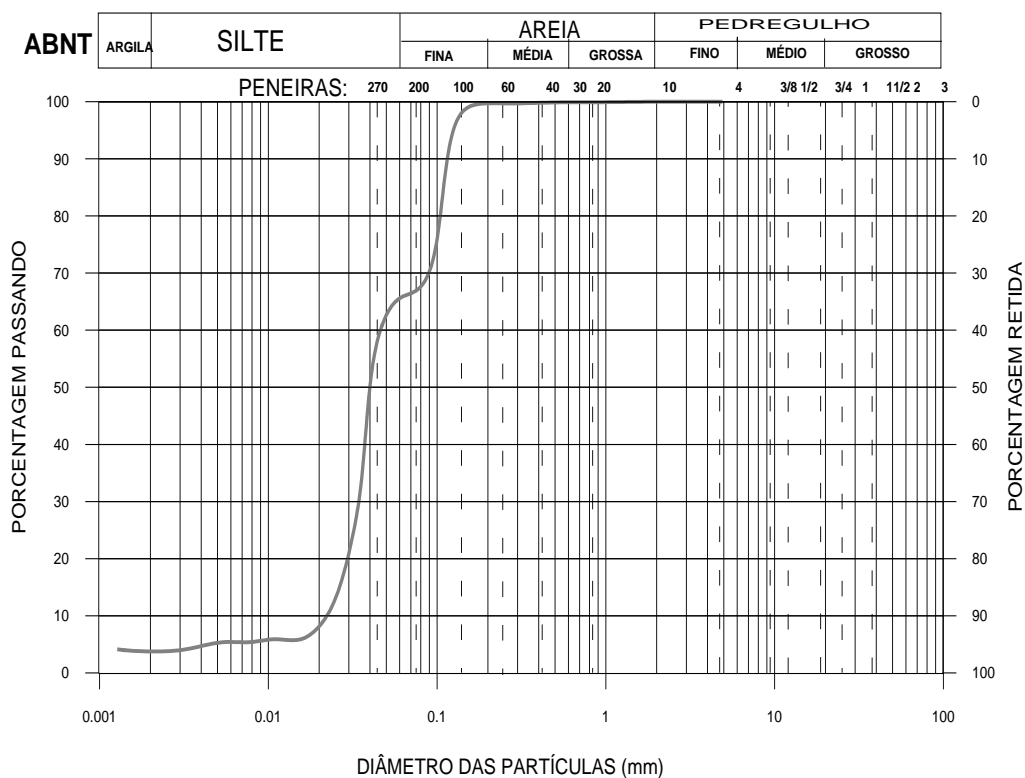


Figura 3.2. – Curva Granulométrica do Ecat

Granulometricamente o Ecat é constituído de 35 % de areia fina, 60% de silte e 5% de argila.

3.3.2. MASSA ESPECÍFICA REAL DOS GRÃOS, MASSA ESPECÍFICA UNITÁRIA, SUPERFÍCIE ESPECÍFICA, CONDUTÂNCIA ELÉTRICA ESPECÍFICA E pH

A massa específica real dos grãos foi determinada no Laboratório de Caracterização de Solos da Geotecnia do PEC-COPPE/UFRJ através do método picnométrico (DNER 093/94).

A massa específica unitária foi determinada no Laboratório de Caracterização de Solos da Geotecnia do PEC-COPPE/UFRJ conforme a NBR 7251 (ABNT 1982).

A superfície específica foi determinada no Núcleo de Catálise (NUCAT) do Programa de Engenharia Química PEQ-COPPE/UFRJ segundo o método BET (Brunauer, Emmet e Teller) e no Laboratório de Caracterização de Solos de Geotecnia do PEC-COPPE/UFRJ pelo método de adsorção de Ca(OH)_2 .

As propriedades físicas estão listadas na tabela 3.1.

Tabela 3.1. – Massa específica real, unitária e superfície específica do Ecat, pH e condutividade elétrica específica

Propriedade	Equipamento/Método	Resultados
Massa específica real dos grãos	Picnômetro	2,54g/cm ³
Massa específica unitária	NBR	0,89g/cm ³ (890 kg/m ³)
Superfície específica	BET	210(m ² /g)
Superfície específica	Adsorção de Ca(OH)_2	250(m ² /g)
CEE	Condutivímetro	0,08mS/cm
pH (1Ecat:25H ₂ O)	Potenciômetro	6,7

Os elevados valores encontrados para a superfície específica são explicados pela estrutura altamente porosa que o resíduo apresenta.

O valor da superfície específica indica que o Ecat apresenta uma grande área para entrar em contato com soluções, pois tal valor é incompatível com sua granulometria, pois apresenta grande quantidade de silte e areia.

Para a determinação da quantidade de Ca(OH)_2 presente no sistema foi utilizada a técnica analítica da condutância elétrica específica (CEE) através de análise experimental no Laboratório de Química de Geotecnia do PEC-COPPE/UFRJ. Na figura 3.3. pode ser observada a curva de calibração da concentração de Ca(OH)_2 em função da condutividade elétrica da solução. A curva foi usada para determinar quantitativamente o Ca(OH)_2 consumido. Foram preparadas soluções de hidróxido de cálcio (PA) a 25°C de diferentes concentrações e determinados os respectivos valores de CEE.

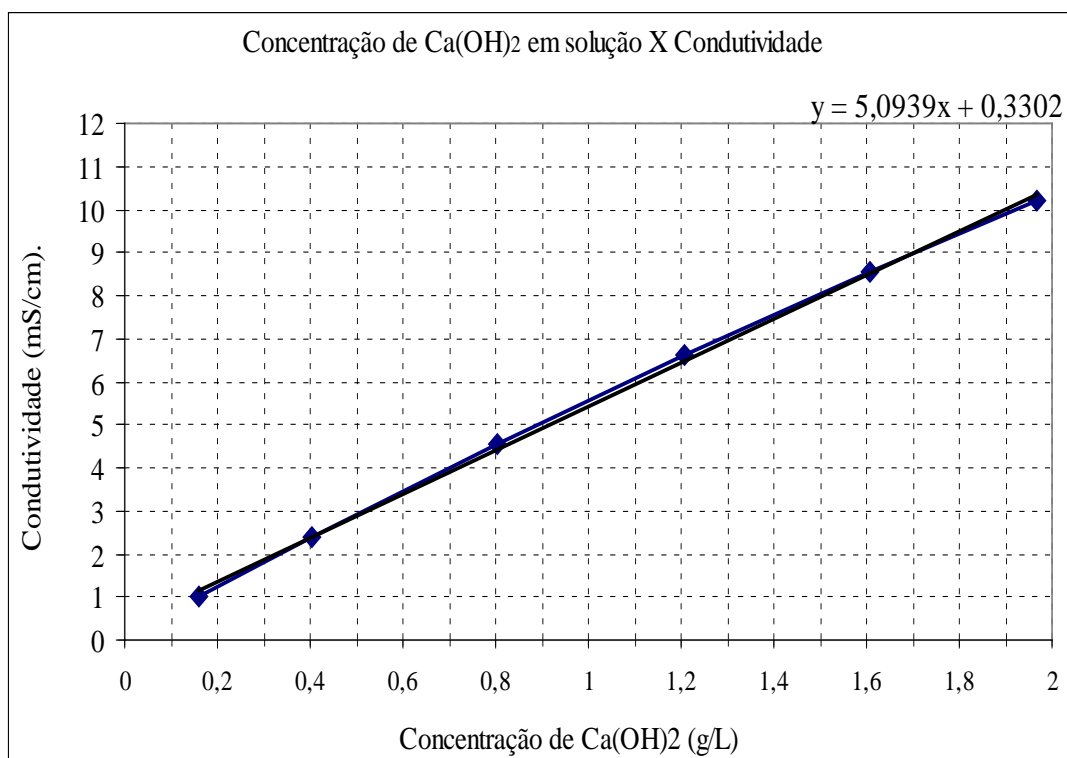


Figura 3.3. – Curva de calibração do Ca(OH)_2

Os valores de pH foram determinados no Laboratório de Caracterização de Solos de Geotecnia do PEC-COPPE/UFRJ. O pH das soluções e suspensões utilizadas no estudo foram avaliadas potenciométricamente utilizando um eletrodo de vidro combinado. Seus valores estão normalizados para a temperatura de 25°C. Para as suspensões e soluções foram utilizadas as proporções (1:25).

3.3.3. ANÁLISE MICROESTRUTURAL

A observação da microestrutura do Ecat foi realizada no Instituto de Macromoléculas (IMA-UFRJ) por microscopia eletrônica de varredura (MEV) – Microscópio Jeol JSM – 5610LV. Para a análise foram utilizadas inicialmente pequenas amostras do Ecat *in natura*.

Já as microestruturas das misturas envolvendo o Ecat e a areia foram realizadas no Instituto de Macromoléculas (IMA-UFRJ) por microscopia eletrônica de varredura e no Laboratório de Microscopia do Programa de Engenharia Metalúrgica do PEM-COPPE/UFRJ por microscopia eletrônica de varredura (MEV) associada a espectroscopia por dispersão de energia (EDS) – Microscópio Jeol JSM – 5610LV. As amostras dos sistemas observados foram maceradas até obtenção de um pó fino para melhor manipulação no equipamento.

O EDS (energy dispersive spectroscopy) ou EDX/EDAX (energy dispersive X-ray) é um acessório essencial no estudo da caracterização microscópica de materiais, e o uso em conjunto com o MEV é de grande importância pela possibilidade de análise da composição química do material.

As micrografias mostram que os grãos do Ecat são grossos, porosos e têm a forma esférica. A porosidade superficial é clara, sendo a causa da elevada superfície específica do Ecat. A microestrutura pode ser visualizada nas figuras 3.4. e 3.7 com aumentos entre 100 vezes e 10.000 vezes.

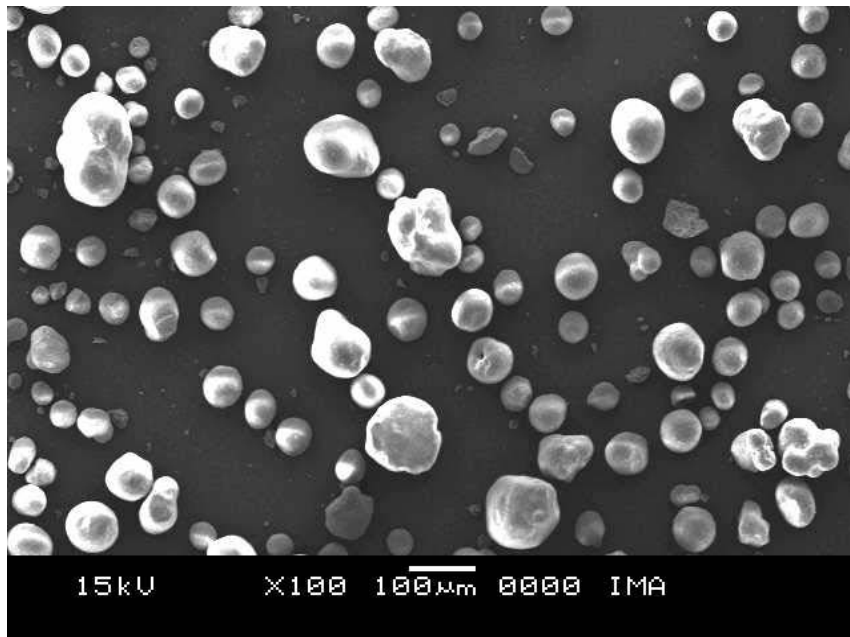


Figura 3.4. – Microestrutura do Ecat – Aumento de 100x

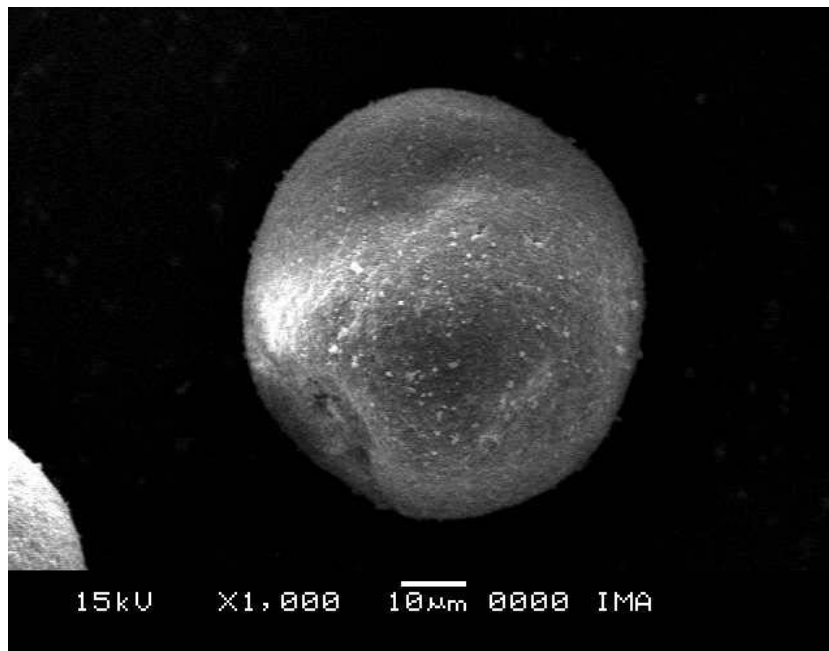


Figura 3.5. – Microestrutura do Ecat – Aumento de 1000x

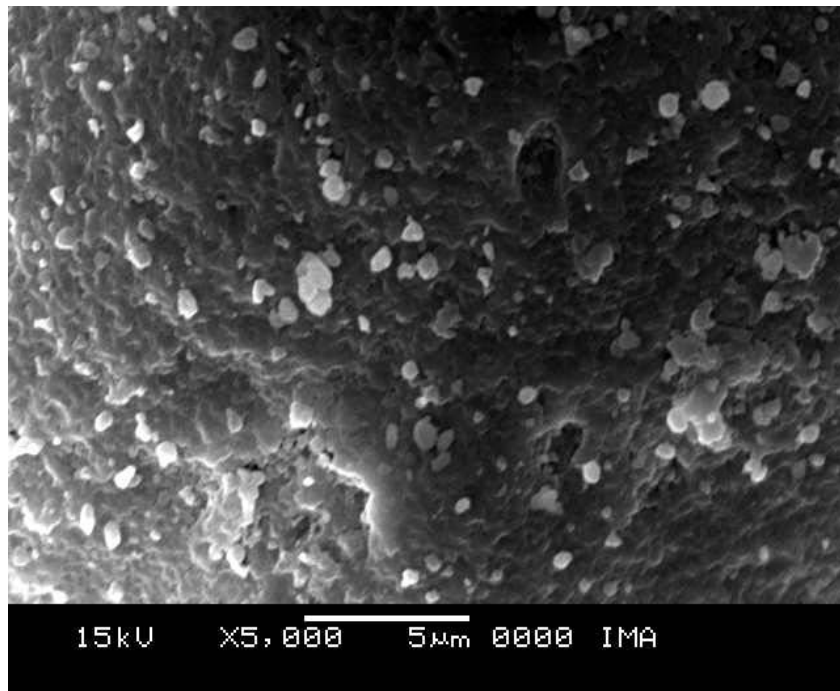


Figura 3.6. – Microestrutura do Ecat – Aumento de 5000x

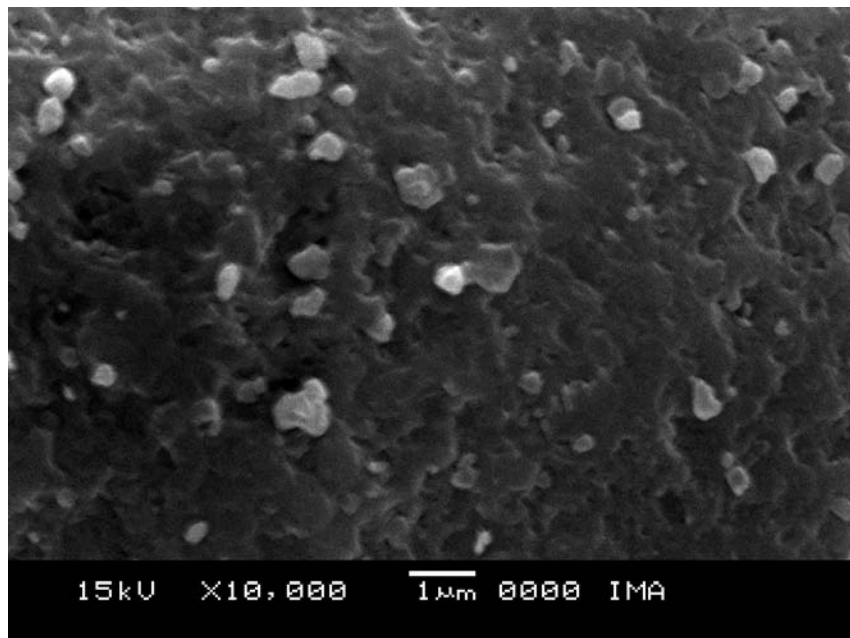


Figura 3.7. – Microestrutura do Ecat – Aumento de 10.000x

3.4. CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES QUÍMICAS DO ECAT

3.4.1. COMPOSIÇÃO QUÍMICA

A análise química ponderal foi feita no Núcleo de Catálise (NUCAT) do Programa de Engenharia Química do PEQ-COPPE/UFRJ por meio de fluorescência de Raios-X.

A análise química mostra que o Ecat é basicamente constituído de SiO_2 e Al_2O_3 , elementos químicos que correspondem a cerca de 90 % da sua composição química ponderal, conforme pode ser visualizado na tabela 3.2.

Tabela 3.2. – Análise química do Ecat e resultados encontrados na literatura.

Componentes Químicos (%)	Ecat Estudo atual	Ecat Su <i>et al.</i> (2000)	Ecat Chen <i>et al.</i> (2003)
SiO_2	53,9	51,69	50,1
Al_2O_3	32,0	41,12	38,5
Fe_2O_3	0,4	1,08	1,37
Na_2O	9,4	0,42	-
CaO	-	1,73	-
K_2O	-	0,06	-
SO_3	-	0,48	-
MgO	-	0,41	0,71
Perda ao Fogo	4,18	3,31	1,2

A análise estequiométrica efetuada a partir do material, indica que sua fórmula molecular pode ser aproximadamente dada como: $\text{Na}_9(\text{AlO}_2)_9(\text{SiO}_2)_{15}$, cujo PM (peso molecular) é igual a 2124g/mol.

3.5. CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA DO ECAT

3.5.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

A análise mineralógica para o Ecat foi realizada no Instituto de Macromoléculas IMA/UFRJ. Os difratogramas de raios X (DRX) das amostras, foram coletados em um equipamento equipado Rigaku mini Flex com espelho de Goebel para feixe paralelo de raios-X, nas condições de operação com radiação $\text{Cu K}\alpha$ (35kv/40mA); velocidade de $0,02^\circ 2\theta$ e coletados no intervalo de 10° a $80^\circ 2\theta$.

As observações da análise mineralógica dos sistemas realizada ao longo do trabalho foram feitas pelo Setor de Caracterização Tecnológica do Centro de Tecnologia Mineral – CETEM. Os difratogramas de raios-X (DRX) das amostras, obtidos pelo método do pó, foram coletados em um equipamento Bruker-D4 Endeavor, nas seguintes condições de operação: radiação $\text{Co K}\alpha$ (35 kV/40 mA); velocidade do goniômetro de $0,02^\circ 2\theta$ por passo com tempo de contagem de 1 segundo por passo e coletados de 2 a $80^\circ 2\theta$.

Ambas as interpretações qualitativas de espectro foram efetuadas por comparação com padrões contidos no banco de dados PDF02 (ICDD, 2006) em software Bruker Diffrac^{Plus}.

O objetivo desta técnica qualitativa é o de identificar os principais compostos hidratados dos sistemas, assim como aqueles que sejam resultantes do ataque das amostras curadas.

Os picos de difração de raios-X mostrados na figura 3.8., compreendidos entre 5° e 40° , correspondem à estrutura cristalina de uma zeólita do tipo Y, contendo SiO_2 .

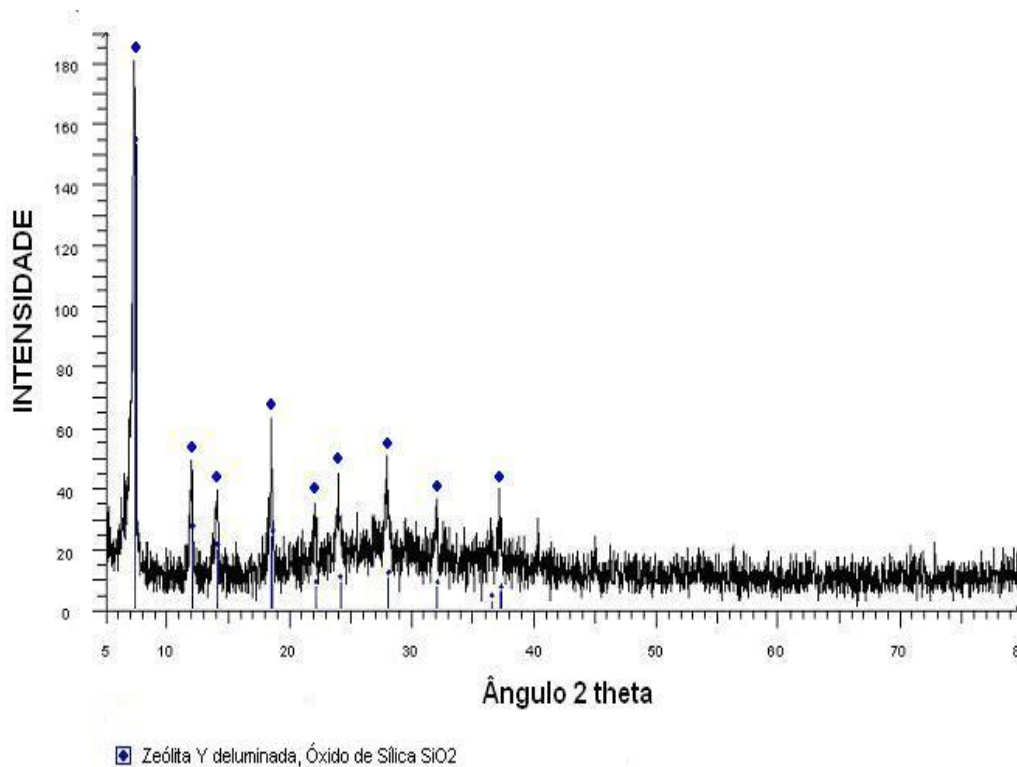


Figura 3.8. – Difratoograma de Raios-X do Ecat

3.6. CARACTERÍSTICAS AMBIENTAIS DO ECAT

3.6.1. ENSAIOS DE LIXIVIAÇÃO E SOLUBILIZAÇÃO PARA RISCO AMBIENTAL

Para avaliar a periculosidade com relação ao Meio Ambiente, o Ecat foi submetido aos ensaios de lixiviação e solubilização no Laboratório de Química do PEC-COPPE/UFRJ de acordo com a NBR 10005 (ABNT, 1987f) e NBR 10006 (ABNT, 1987g), respectivamente.

A partir dos resultados apresentados nos ensaios de solubilização e lixiviação e comparando-os com os limites máximos estabelecidos pela norma NBR 10004 (ABNT, 1987f) pode-se determinar que nenhum dos elementos químicos apresentou concentração superior aos constantes na norma, podendo-se concluir que o resíduo se classifica como Classe III – Inerte. Ou seja, o Ecat não é tóxico e nem perigoso.

Os resultados são apresentados na tabela 4.3.

Tabela 3.3. – Ensaio de lixiviação e solubilização para o Ecat COPPE/EMBRAPA

METAIS SOLUBILIZADOS			METAIS LIXIVIADOS		
Elemento	Ecat (mg/l)	Limite Máx. no Solubilizado (mg/l)	Elemento	Ecat (mg/l)	Limite Máx. no Lixiviado (mg/l)
Co	N.D.	-	Co	0,007	5,0
Cd	<0,001.	0,005	Cd	N.D.	0,5
Cr	0,001	0,05	Cr	N.D.	5,0
Pb	N.D.	0,05	Pb	N.D.	5,0
Ni	0,01	-	Ni	0,068	-
V	5,15	-	V	0,682	
Cu	N.D.	1,0			
Nb	0,05	-			
Ta	N.D.	-			
W	N.D.	-			
Se	N.D.	-			
As	0,013	-			
Hg	N.D.	-			
Dureza	12	500			

Nota: (-) elementos não incluídos na norma; ND=não detectado; ou seja, se presente, o elemento químico está abaixo do limite de detecção da técnica de análise química (absorção atômica). Os valores não detectados encontram-se inferiores ao limite admissível da norma

um processo de purificação visando a retirada dos óxi-hidróxidos de ferro para então ser utilizada na fabricação de vidro evitando interferência na coloração do produto.

Tabela 3.4. – Análise química da Areia refugada

Análise Química (%)	
SiO ₂	97,05
Al ₂ O ₃	1,242
Fe ₂ O ₃	0,479
CaO	0,021
MgO	0,09
Na ₂ O	0,072
K ₂ O	0,174
TiO ₂	0,072
Cr ₂ O ₃	0,0011
CoO	0,0455

Para a areia refugada da fabricação de vidros especiais foi obtida a condutividade elétrica específica de 0,02mS/cm, pelo método descrito anteriormente.

3.8. CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS DA CAOLINITA

3.8.1. ANÁLISE GRANULOMÉTRICA

O caolim é um material formado por um grupo de silicatos hidratados de alumínio, onde predomina o argilomineral caolinita. Além disso, o caolim sempre contém outras substâncias sob a forma de impurezas, de traços, até a faixa de 40 – 50% em volume, consistindo, de modo geral, de areia, quartzo, palhetas de mica, ilita, grãos de feldspato, óxidos de ferro e titânio, etc. A fórmula química dos minerais do grupo da

caolinita é $2.SiO_2 . Al_2O_3 . 2H_2O$. A figura 3.10. mostra que a caolinita do ponto de vista granulométrico é constituída de 57,2% de silte e 42,8% de argila. Ferraz (2006) analisou amostras do caolim e determinou que ele possui elevada pureza (95,8%) de caolinita ($2.SiO_2 . Al_2O_3 . 2H_2O$) e a presença de uma quantidade muito pequena de ilita.

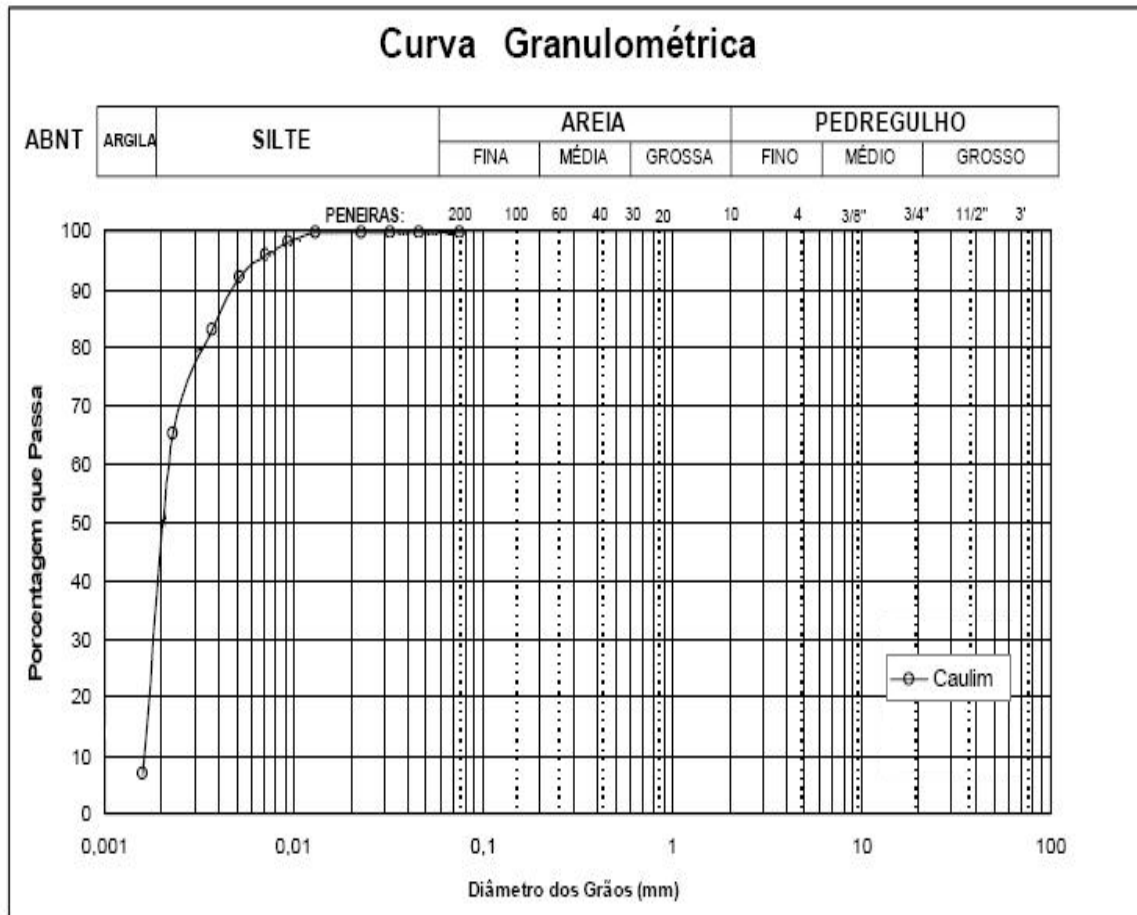


Figura 3.10 – Frações granulométricas da caolinita

3.9. CARACTERÍSTICAS DO HIDRÓXIDO DE CÁLCIO, CIMENTO PORTLAND E ADITIVOS

A cal hidratada utilizada é do tipo CH-III [constituída de $Ca(OH)_2 + Mg(OH)_2$], que é facilmente encontrada no mercado e de baixo custo, o que a torna muito utilizada ao contrário dos tipos CH-I e CH-II. O elemento químico Hidróxido de Magnésio encontra-se na cal em pequena quantidade como impureza, podendo ocasionar

problemas aos sistemas. Algumas propriedades físicas estão listadas na tabela 3.5. e foram obtidas no Laboratório de Química de Geotecnia do PEC-COPPE/UFRJ pelos métodos descritos anteriormente.

Tabela 3.5. – Propriedades do Ca(OH)_2

• CEE [mS/cm]	8,5
• pH [1Ca(OH) ₂ :25H ₂ O]	12,4

O cimento utilizado no estudo foi o ARI CP-V da Holcim. Na tabela 3.6. estão listadas suas propriedades físicas e químicas.

Tabela 3.6. – Propriedades do cimento ARI CP-V da Holcim

• Massa específica (g/cm ³)	3,1	
• Massa unitária (g/cm ³)	0,85	
• SE Blaine (m ² /g)	550	
• pH _{máximo} (1Ci:5 H ₂ O)	12,63	
• CEE [mS/cm]	7,5 – 8,5	
• [Ca(OH) ₂] _{sol} [g/l]	1,30	
Composição química ponderal percentual (%)	SiO ₂	53,9
	Fe ₂ O ₃	0,4
	Al ₂ O ₃	32
	SO ₄	6,03

Todas as soluções dos sais Na₂SO₄, Na₂SiO₃, CaCl₂ e Na₂CO₃ foram preparadas a partir de reagentes de grau analítico (PA), com exceção do CaSO₄.2H₂O que foi utilizado um gesso comum, facilmente encontrado no mercado.

3.10. O MÉTODO FÍSICO QUÍMICO (MFQ)

Este ensaio experimental, baseado em um trabalho proposto por CHADDA (1971), foi modificado por CASTRO (1995) para a determinação da atividade pozolânica de materiais. O método quantifica o teor mínimo da(s) substância(s) usada(s) como ativantes(s) da pozolanidade e é constituído das seguintes etapas:

Pesar 25g do solo ou resíduo (pozolana) seco ao ar, destorroado e passando na peneira n°. 10:

- 1°. Colocar em provetas graduadas de 250mL munidas de tampa;
- 2°. Acrescentar o cimento ou cal com porcentagens variáveis às substâncias anteriores;
- 3°. Adicionar aproximadamente 50mL de água destilada nas provetas;
- 4°. Agitar vigorosamente com o objetivo de se obter uma homogeneização total da mistura;
- 5°. Completar o volume para 150mL, tendo-se o cuidado de lavar as paredes das provetas;
- 6°. Após um repouso por um período de 24 horas em bancada isolada de vibrações, procede-se à primeira leitura do volume aparente ocupado pelo sedimento em suspensão;
- 7°. Agitar manualmente o conteúdo nas provetas com um baquelite, tomando o cuidado de fazê-lo durante o mesmo intervalo de tempo e com a mesma intensidade.

8°. Realizar diariamente a leitura seguida de agitação, conforme descrito no item 6, até obtenção de valores constantes ou decrescentes. A leitura que apresentar, ao longo do tempo, a maior variação volumétrica da suspensão com relação ao volume inicial será o teor mínimo de cimento ou de cal indicado para estabelecer o equilíbrio entre a pozolana e o aditivo.

A figura 3.11. mostra um exemplo do ensaio de variação volumétrica. As provetas apresentam o material pozolânico Ecat com diferentes porcentagens de cal. O tempo de duração do ensaio varia com o sistema. Para o sistema solo/cimento a variação do tempo é de 3 a 5 dias; para o solo/cal chega até 10 dias ou mais e para sistemas pozolânicos este tempo é bastante dependente da reatividade do material pozolânico, podendo variar de alguns dias a semanas.



Figura 3.11. – Exemplo do ensaio de variação volumétrica X Tempo de mistura

3.11. MOLDAGEM DOS CORPOS DE PROVA E DETERMINAÇÃO DE PROPRIEDADES MECÂNICAS E FÍSICAS

Após o ensaio pelo MFQ que objetivou a determinação dos teores mínimos de Ca(OH)_2 , $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Na_2SO_4 , Na_2SiO_3 , CaCl_2 , Na_2CO_3 e cimento para os resíduos e a caolinita, foram confeccionados corpos de prova cilíndricos por compactação estática medindo 5 cm de diâmetro e 9 cm de altura, conforme mostra a figura 3.12.

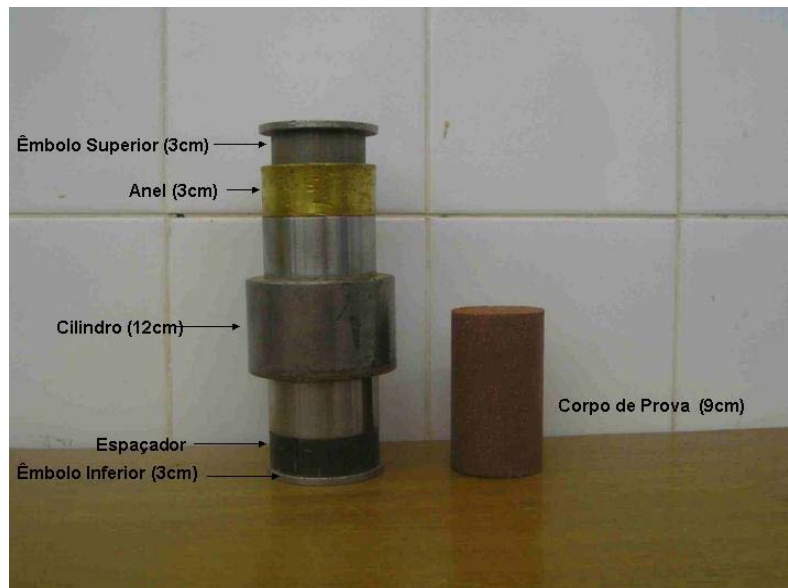


Figura 3.12. – Cilindro utilizado para a moldagem dos corpos de provas

O ensaio de resistência a compressão foi efetuado segundo a NBR 7215 (ABNT, 1996). Foram confeccionados corpos de prova através do seguinte procedimento:

- i. A massa seca dos corpos de prova (M_{CP}) de volume conhecido ($V_{cilindro}$) foi determinada por cálculo, fixando-se o valor da massa específica aparente seca (γ_s), de acordo com a equação:

$$M_{CP}^{seca} = V_{cilindro} \cdot (1 + 0,01\% H_2O) \cdot \gamma_{seco}$$

- ii. Uma vez assim determinada a massa da mistura necessária para a obtenção da massa específica aparente seca estipulada, a massa de cada constituinte foi calculada.
- iii. As formulações foram preparadas por homogeneização a seco até a obtenção de uma mistura uniforme seguida da adição da água necessária para a obtenção da umidade desejada.

A quantidade de água adicionada para moldar os corpos de prova foi variada de modo a se obter diferentes fatores água/sólidos (a/s), porém mantendo a massa

específica aparente seca constante. Este mesmo procedimento foi repetido para uma mesma formulação, de modo a variar os valores da massa específica aparente seca mantendo constantes os fatores (a/s). Foram obtidas curvas com os mesmos fatores (a/s) e diferentes valores da densidade aparente, de modo a ser possível a comparação dos resultados obtidos para uma mesma formulação bem como a comparação entre as diversas formulações. O teor de água foi delimitado pela possibilidade de compactar as misturas. Em vista disso, a consistência dos corpos de prova variou entre seca friável a úmida friável. Amostras com umidade acima do máximo suportado apresentaram maior ou menor exudação de água quando compactadas. Logo após o preparo de cada mistura, antes da compactação, uma amostra foi retirada para a determinação da umidade (em estufa a 110°C).

A moldagem dos corpos de prova foi feita imediatamente após a adição de água, pois é conhecido que quanto maior é a demora entre uma e outra, mais difícil fica a compactação da mistura. De fato, a demora na compactação de misturas cimentícias, com todos os outros fatores iguais, leva a menores valores de massa específica aparente e conseqüentemente de resistência.

Após a compactação estática os corpos de provas foram imediatamente extraídos dos moldes por ação de um macaco hidráulico, medindo-se suas alturas e massas, como mostrado nas figuras 3.13. e 3.14. Em seguida, eram hermeticamente lacrados em sacos plásticos os quais foram armazenados em câmara úmida.

Para cada fator (a/s) foram confeccionados entre 9 e 12 corpos de prova. Três deles foram rompidos após 7 dias de cura, três para 28 dias, três para 90 dias e alguns para 360 dias. Adotou-se a média da determinação dos 3 corpos de prova para o valor de resistência a compressão simples desde que a diferença entre os valores não ultrapassasse 10%. Os resultados de corpos de prova defeituosos e os que se afastaram mais de 10% da média foram rejeitados, sendo que se mais de dois resultados se afastassem do limite, toda a série era automaticamente rejeitada e refeita.



Figura 3.13. – Prensa utilizada para compactação estática



Figura 3.14. – Extração do corpo de prova através do macaco hidráulico

Uma vez terminado o período de cura, os corpos de prova foram ensaiados quanto à resistência a compressão simples, figura 3.15. O equipamento usado foi uma prensa eletromecânica marca Wykeham Farrance, figura 3.16.



Figura 3.15 – Aspecto do corpo de prova após e antes do ensaio



Figura 3.16. – Ensaio de resistência a compressão simples

A carga axial foi aplicada até a ruptura com velocidade constante e igual a $1,5\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$ estando seu eixo longitudinal verticalmente posicionado em relação aos pratos da prensa. Os valores da carga de ruptura foram convertidos em valores de tensão (τ em MPa) multiplicando-os pelo fator de calibração do anel, igual a 7,47.

$$RCS(\text{MPa}) = [(Leitura \cdot 7,47) \div \text{Área}_{\text{cilindro}}] \cdot 98,1 \div 1000$$

3.12. ENSAIO DE EXPANSIBILIDADE – AGULHAS DE LE CHATELIER

A observação do comportamento expansivo das formulações estudadas foi feita através das agulhas de Le Chatelier segundo a norma EN 196-3, 1987 *in* NEVILLE (1997) no Laboratório de Química da Geotecnia do PEC-COPPE/UFRJ. Para cada sistema foram preparadas duas amostras em temperatura ambiente de 25°C e umidade maior que 90%, uma delas em contato com o ar atmosférico e a outra sem contato com o ar atmosférico. Para fins comparativos foi realizado o ensaio de Le Chatelier em um cimento expansivo. Agulhas foram preenchidas somente com o cimento expansivo e 40% de água, e na proporção 1:3 (cimento:areia) com 25% de água. O aparelho de Le Chatelier consiste de um pequeno cilindro de latão cortado segundo uma geratriz. Duas hastes com as extremidades em bisel são fixadas ao cilindro, um de cada lado do corte; deste modo, a abertura do corte, causada pela expansão do cimento, bastante ampliada pelas hastes, pode ser medida. O cilindro foi colocado sobre uma placa de vidro, preenchido com pasta com consistência normal e coberto com outra placa de vidro durante 24 horas em temperatura ambiente. No fim desse período, mede-se a abertura entre as extremidades das hastes e imerge-se em água durante 24 horas. Após o período mede-se novamente a abertura entre as hastes. O aumento desta abertura representa a expansão do material e, para cimentos Portland, é limitada em 10mm.

É fundamental para o propósito deste estudo que o material cimentício após a pega não sofra uma excessiva variação de volume, já que a expansão pode levar à desagregação do material endurecido. A expansão pode ocorrer devido à hidratação lenta ou retardada, ou a reações de compostos presentes no material cimentante.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO DO MÉTODO FÍSICO QUÍMICO

4.1. O MÉTODO FÍSICO QUÍMICO (MFQ)

Indicar a quantidade de Ca(OH)_2 , cimento e aditivos – pelo método físico químico – que é a estritamente necessária para não permitir que o Ecat restaure o antigo equilíbrio é o ponto principal neste trabalho. Ou seja, o método dosa o teor de cimento e/ou cal e/ou aditivo que deixa permanentemente o material na nova situação, em equilíbrio, isto é, dosa-se o menor teor capaz de satisfazer físico-quimicamente as propriedades de superfície bem como quimicamente a parâgenese mais reativa do material.

4.1.1. ESTUDO DA ATIVIDADE POZOLÂNICA DOS RESÍDUOS

No intuito de comprovar a atividade pozolânica e verificar a eficiência do método físico químico estudaram-se duas pozolanas artificiais a Escória moída de alto forno (EMAF) e a Cinza volante (CV).

Ambos foram aditivados com um ou uma combinação dos seguintes resíduos e/ou reagentes: Borra de carbureto (BC), Fosfogesso (FG), Lama vermelha (LV), Cimento Portland (CP), Sulfato de cálcio ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (CSH_2), Hidróxido de cálcio Ca(OH)_2 , Hidróxido de sódio Na(OH) .

Várias formulações da EMAF e CV com os aditivos em diversas porcentagens foram observadas. Na tabela 4.1. são mostradas algumas formulações que comprovam a pozolanicidade dos resíduos, as porcentagens nas quais apresentaram os melhores valores quando aditivadas, assim como, valores de pH e CEE relativos à máxima variação volumétrica para os materiais citados ao término do ensaio. Os ensaios completos encontram-se nas figuras 4.1 a 4.5.

Tabela 4.1. – Valores de pH e CEE de alguns resíduos para a condição de máxima variação volumétrica

Amostras	$\Delta V(\%)$	pH	CEE (ms.cm^{-1})
80% EMAF + 10% BC + 10% FG	1061	11,94	1,93
70% EMAF + 20% BC + 10% FG	1436	12,10	2,42
60% EMAF + 30% BC + 10% FG	1257	12,18	2,5
54% EMAF + 36% LV + 10% $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	625	12,44	4,27
35% EMAF + 52% LV + 13% BC	139	12,73	8,90
95% EMAF + 5% $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ + 0,5% NaOH	633	12,22	2,63
80% EMAF + 20% $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ + 0,5% NaOH	567	12,28	2,90
70% EMAF + 30% $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ + 0,5% NaOH	561	12,06	2,87
60% EMAF + 40% $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ + 0,5% NaOH	444	11,85	3,67
50% EMAF + 50% $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ + 0,5% NaOH	314	11,83	3,45
98% EMAF + 1,88% $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ + 0,12% NaOH	2196	nd*	1,95
80% EMAF + 15% FG + 5% CP-I	340	12,14	3,01
100% EMAF + 0,5% NaOH	238	nd*	4,38
90% $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ + 10% CP-I	36	12,76	8,30
80% $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ + 20% CP-I	55	12,78	8,40
70% $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ + 30% CP-I	66	12,82	9,36
60% $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ + 40% CP-I	100	12,81	8,81
80% CV + 36% BC	132	11,74	1,55
90% CV + 10% BC + 5% $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	140	10,15	3,33
75% CV + 15% BC + 10% $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	175	10,39	3,26

Nota: * nd – Valores não determinados

Algumas formulações apresentaram elevados valores de variação volumétrica percentual, caracterizando o(s) resíduo(s) como pozolanicamente ativos. O valor do pH é de fundamental importância, pois delimita a estabilidade das reações químicas de hidratação dos compostos cimentantes formados. A condutância elétrica específica basicamente refere-se à concentração de hidroxila $(OH)^{-1}$ em solução e disponível para reagir com a(s) pozolana(s).

Os resultados pelo MFQ comprovaram a alta atividade pozolânica da EMAF, assim como o efeito ativador do $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ nos sistemas estudados. Quando em meio alcalino tem-se a ativação da EMAF. A escória, a borra de carbureto [rica em $Ca(OH)_2$] e o fosfogesso (rico em $CaSO_4 \cdot 2H_2O$) quando associados são poderosos ativadores pozolânicos, originando valores de $\Delta V(\%)$ iguais a 1436. .

Entretanto, a CV quando comparada com a EMAF não apresentou valores semelhantes de $\Delta V(\%)$ quando associado aos mesmos ativadores.

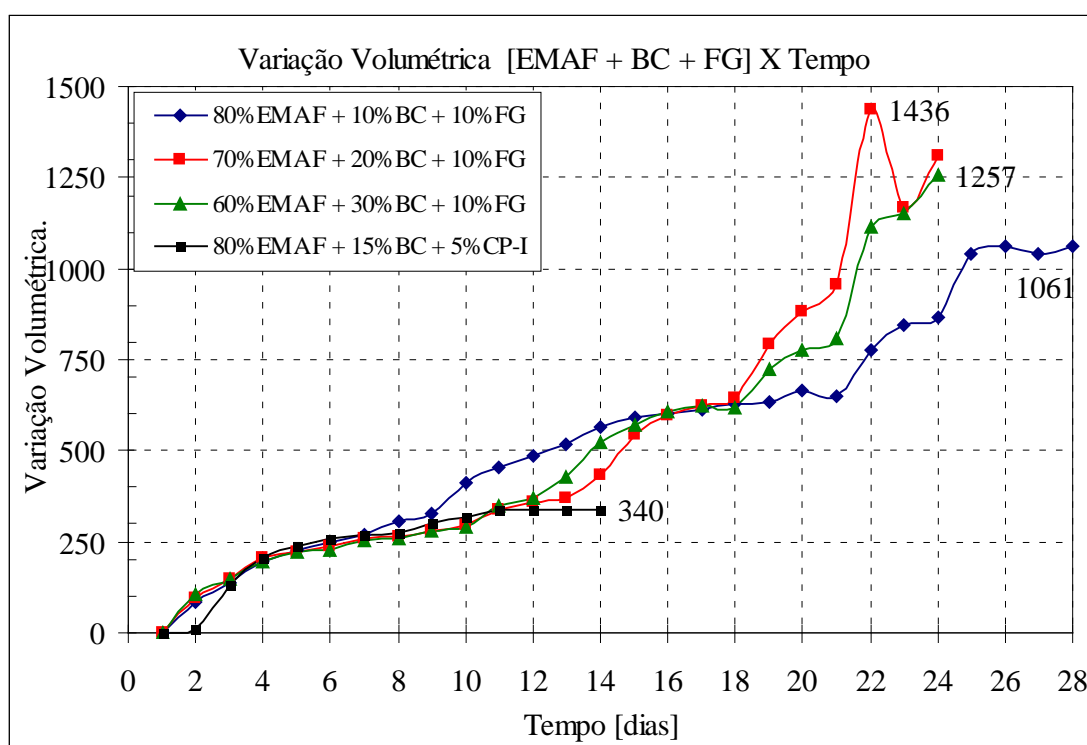


Figura 4.1. – Sistema EMAF + BC + FG

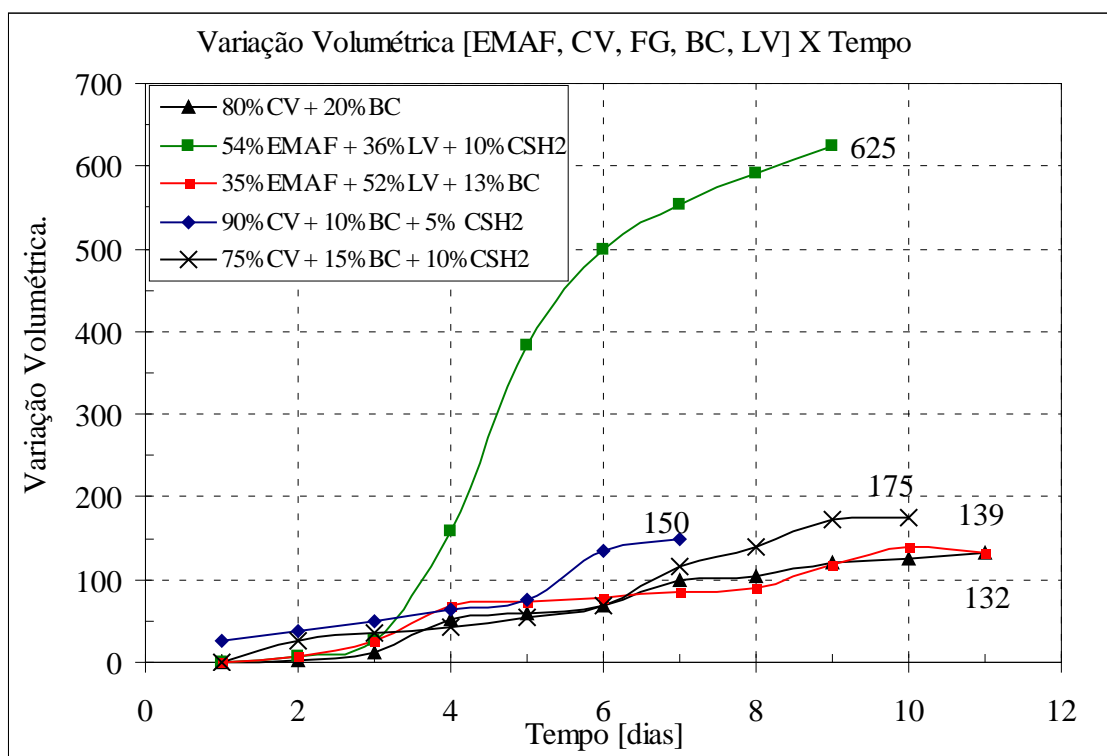


Figura 4.2. – Sistema EMAF, LV, FG, BC

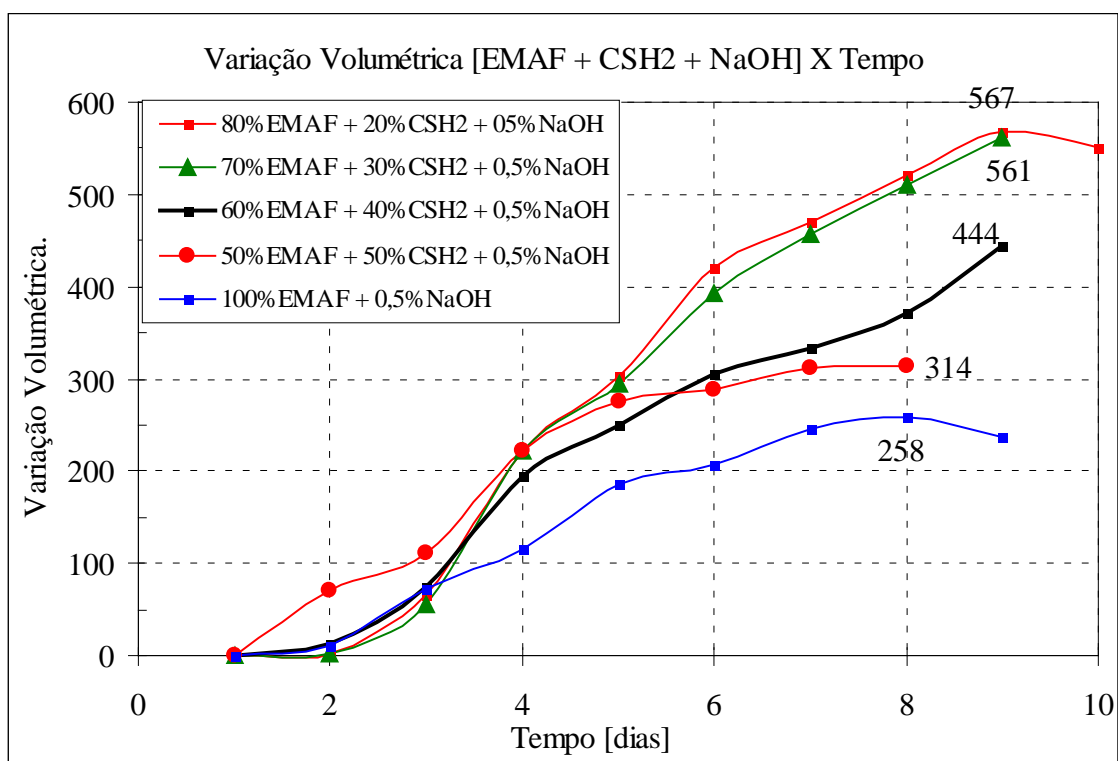


Figura 4.3. – Sistema EMAF + CaSO₄.2H₂O + NaOH

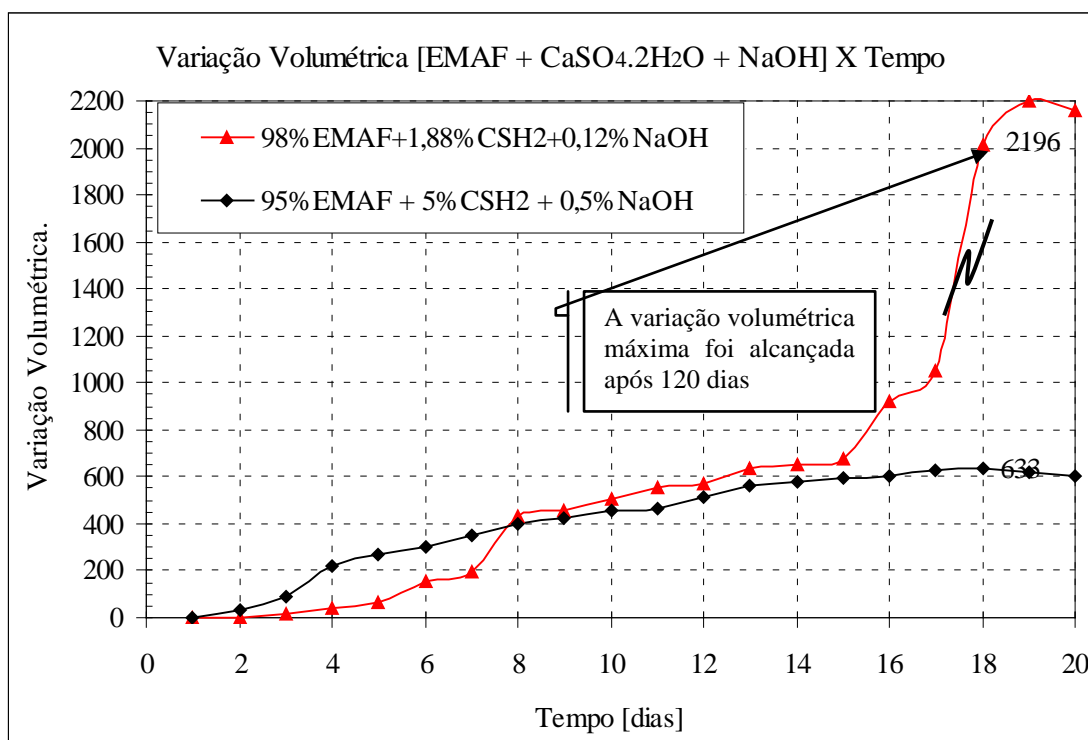


Figura 4.4. – Sistema EMAF + CaSO₄.2H₂O + NaOH

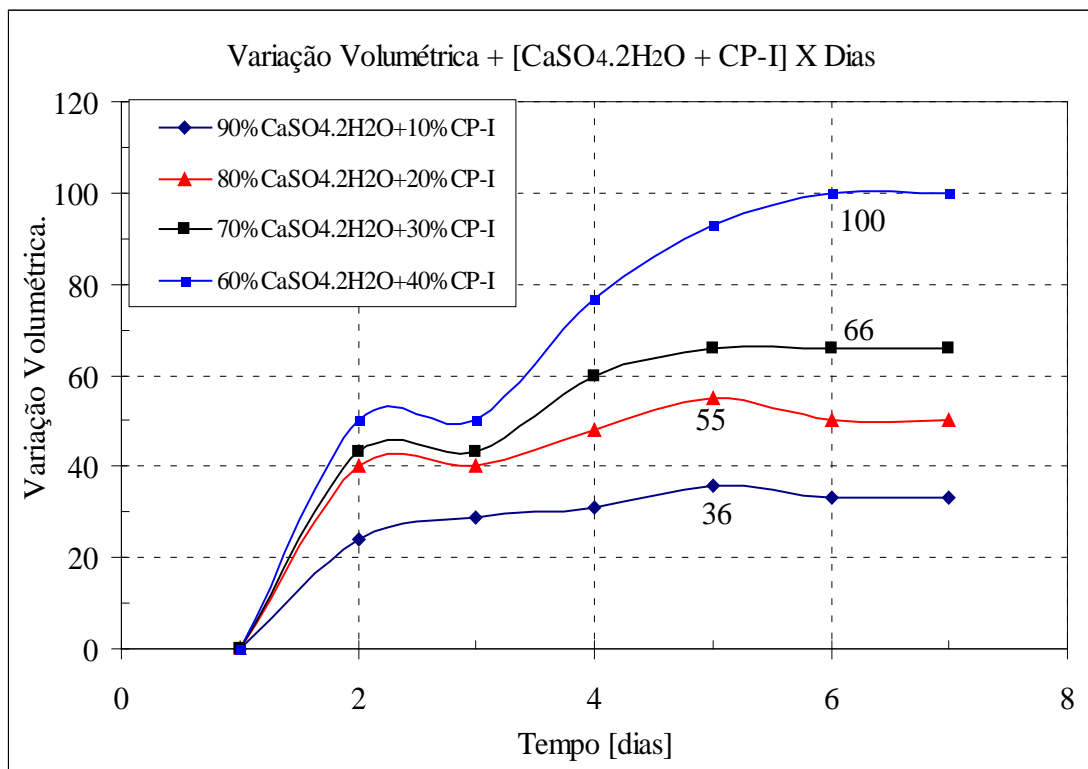
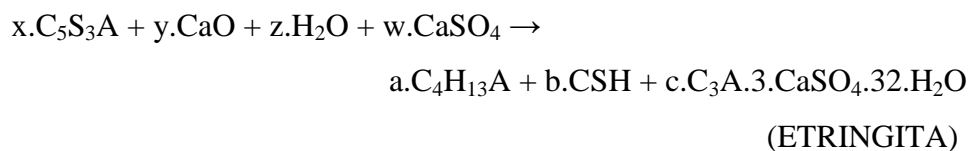


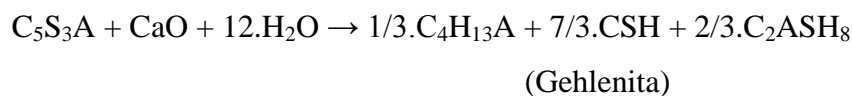
Figura 4.5. – Sistema CaSO₄.2H₂O + CP-I

Foi observado na figura 4.1. que o aumento da porcentagem da BC acarreta aumento da variação volumétrica máxima até o valor de 20% de BC. Para porcentagens maiores que 20% de BC os valores da variação volumétrica máxima são menores, o que indica que a porcentagem de BC ótima é 20% em massa com relação à EMAF. As suspensões envolvendo a EMAF, BC e FG são representadas pela reação 4.1. formando como produto o C-S-H e a etringita. A porcentagem de BC no sistema foi determinante para uma maior ou menor variação volumétrica. Quando se acrescentou 10% de BC à EMAF ocorreu uma variação volumétrica de 1061%; com 20% a variação volumétrica aumentou para 1436% e com 30% houve a diminuição da variação volumétrica para 1257%, sempre na presença do fosfogesso. Quando o $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ não está presente na suspensão não há variação volumétrica tão representativa quando na sua presença pela não formação da etringita, conforme mostra a reação 4.2., assim como quando se substitui o FG pela LV (rica em NaOH) não há elevação de volume na proveta, mostrado na figura 4.1. A presença do $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tem papel fundamental na reatividade, pois a sua adição leva a formação da etringita e como consequência a expansão. Esta expansão não implica em melhora de pozolanicidade, entretanto, quando determinada quantidade ótima de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ se forma ocorre uma expansão em uma faixa limítrofe extremamente benéfica aos sistemas. O $\text{Na}(\text{OH})$ é um composto alcalino tal qual o $\text{Ca}(\text{OH})_2$, porém não reage de forma semelhante. A EMAF na presença da BC e LV não apresentou variação volumétrica percentual significativa, assim como, na presença de $\text{Na}(\text{OH})$ e $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ quando comparado com $\text{EMAF}-\text{Ca}(\text{OH})_2-\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Reação 4.1.

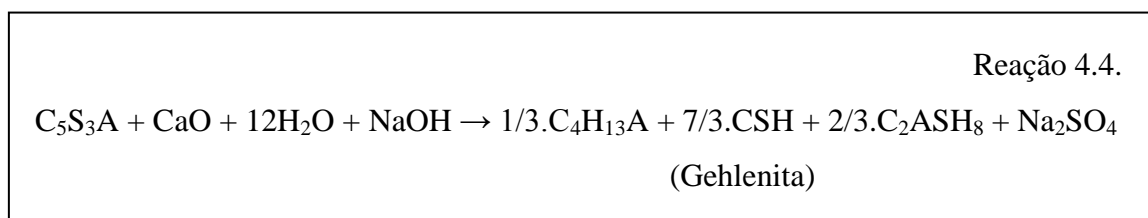
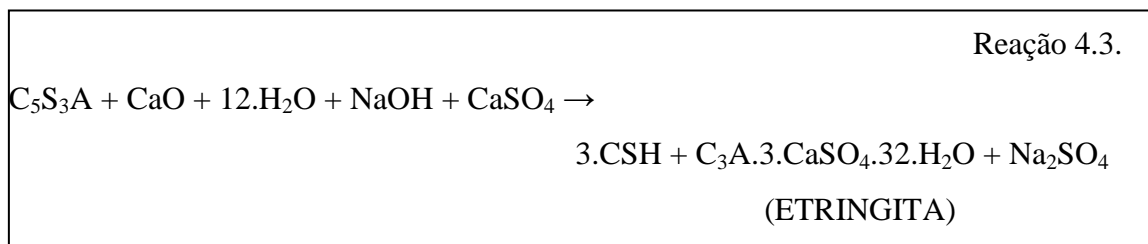


Reação 4.2.



Na figura 4.2. pode-se também observar que a cinza volante (rica em SiO₂ ativa) não apresenta altos valores de variação volumétrica percentual como a EMAF. Na presença de LV ou BC ou CaSO₄.2H₂O o valor não ultrapassou 175%.

Já a figura 4.4. mostra o sistema composto de 98% de EMAF com 1,88% de CaSO₄.2H₂O e 0,12% de Na(OH) e indicou uma variação volumétrica percentual máxima de 2196% em um período de 120 dias, enquanto que o sistema 95% de EMAF com 5% de CaSO₄.2H₂O e 0,5% de Na(OH) apresentou resultados bem menores. É fundamental que os aditivos estejam em porcentagens precisas para uma efetiva avaliação do comportamento reativo. Este sistema pode ser representado pela reação 4.3. com formação do C-S-H e da etringita, porém o mesmo sistema sem a presença do CaSO₄.2H₂O, reação 4.4., apresenta pequena variação volumétrica.



Outro sistema também observado representado pela figura 4.5. mostra que o CaSO₄.2H₂O requer 40% de CP-I (porcentagem relativamente alta) para gerar uma variação volumétrica igual a 100%. Quando comparado com os outros sistemas estudados a variação volumétrica foi bem menor.

Baseado no comportamento da EMAF, foram realizados ensaios preliminares do Ecat – pelo MFQ – com o Ca(OH)₂ e Na(OH) além da utilização de alguns aditivos, tais como CaSO₄.2H₂O, SiO₂ e cimento Portland, com acompanhamento da condutividade e do pH. Os resultados das misturas são mostrados na tabela 4.2.

Tabela 4.2. – Valores de pH e CEE de alguns resíduos para a condição de máxima variação volumétrica do Ecat

AMOSTRAS	$\Delta V(\%)$	pH	CEE ($mS.cm^{-1}$)
25g Ecat + 2,5g Ca(OH) ₂ (10%)	23,5	9,22	0,48
25g Ecat + 5g Ca(OH) ₂ (20%)	106	9,55	0,49
25g Ecat + 7,5g Ca(OH) ₂ (30%)	182	10,03	0,58
25g Ecat + 10g Ca(OH) ₂ (40%)	282	11,29	0,88
25g Ecat + 2,5g Ca(OH) ₂ (10%) + 1,25g NaOH (5%)	115	10,05	7,56
25g Ecat + 2,5g Ca(OH) ₂ (10%) + 2,5g NaOH (10%)	118	10,62	10,42
25g Ecat + 5g Ca(OH) ₂ (20%) + 1,25g NaOH (5%)	132	10,46	6,20
25g Ecat + 7,5g Ca(OH) ₂ (30%) + 1,25g NaOH (5%)	135	9,94	8,66
25g Ecat + 7,5g Ca(OH) ₂ (30%) + 2,5g NaOH (10%)	241	12,03	7,14
25g Ecat + 30g Ca(OH) ₂ + 10g gipsonato	212	10,50	1,41
25g Ecat + 1g gipsonato (94% CaSO ₄ .2H ₂ O + 6% NaOH)	0	7,29	5,09
25g Ecat + 12,5g NaOH (50%)	12	12,69	41,20
25g Ecat + 110mL NaOH (40%)	223	12,82	68,80
25g Ecat + 25g NaOH (100%)	59	13,00	59,00
25gEcat(50%)+12,75gCa(OH) ₂ (25,5%)+12,25gCSH ₂ (24,5%)	523	10,80	2,04
11,25g Ecat (45%) + 7g Ca(OH) ₂ (28%) + 6,75g CSH ₂ (27%)	276	10,39	2,20
15g Ecat (60%) + 6,25g Ca(OH) ₂ (25%)+3,75g CSH ₂ (15%)	260	10,55	1,15
17,5gEcat (70%) + 7,5gCa(OH) ₂ (30%)+2,5g CaSO ₄ (10%)	250	9,90	0,60
12,5g Ecat (50%) + 6,25g Ca(OH) ₂ (26%) + 5g CSH ₂ (20%) + 1,25g CP (5%)	185	10,90	1,29
10,25g Ecat (41%) + 6,5g Ca(OH) ₂ (26%) + 6,25g CSH ₂ (25%) + 2,0g CP (8%)	233	10,69	2,21
25g Ecat + 5g Na ₂ CO ₃ (20%) + 2,5g NaOH (10%)	32	10,50	24,00

A composição química do Ecat, caracterizando-o como um material sílico-aluminoso com necessidade do $\text{Ca}(\text{OH})_2$, foi confirmada quando acrescentou-se o gipsonato (94% $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ + 6% NaOH) em contrapartida com os sistemas Ecat- $\text{Ca}(\text{OH})_2$. A variação volumétrica da suspensão foi igual a zero, mostrando que a cal é reagente fundamental em misturas envolvendo o Ecat, assim como também pode ser observada uma pequena variação volumétrica no sistema com 50% de NaOH sem a presença do $\text{Ca}(\text{OH})_2$. A verificação da suscetibilidade da reação pôde ser observada nos vários sistemas Ecat- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ demonstrados na tabela 4.2. Outro fato de grande importância refere-se ao aumento da variação volumétrica percentual com o aumento entre 10% e 40% do teor de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Sistemas Ecat- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ na presença de aditivos apresentaram variações volumétricas percentuais significativas, com destaque quando na presença do $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ cuja variação foi de 523%, pH aproximadamente 11 e condutividade de $2,04\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$. Entretanto, o aumento da quantidade de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ não caracterizou em aumento da variação volumétrica percentual. Estes sistemas, conforme mostrado na reação 4.1., formam a etringita, favorecendo aumento da resistência. Outro sistema de destaque com variação volumétrica de 223%, pH 12,82 e condutividade igual a $68,8\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ refere-se à mistura Ecat- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ com NaOH, que também gera como produto a etringita, visualizado na reação 4.3. A maioria dos sistemas adicionados de NaOH apresentaram elevados valores de variação volumétrica percentual, mas a condutividade dos sistemas mostraram-se elevadas, caracterizando que ainda existiam íons $(\text{OH})^{-1}$ disponíveis para reagir com a pozolana. Este elevado valor da CEE pode levar à destruição da etringita. O aumento da quantidade de NaOH não levou ao aumento da variação volumétrica percentual, mas quando o NaOH encontra-se em conjunto com o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ os valores da condutividade são bem menores, podendo ser que esta mistura produza materiais cimentantes favoráveis. É importante observar também que sistemas com cimento Portland apresentaram variações volumétricas percentuais menores do que nos sistemas com $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Um panorama da cinética do pH e CEE dos sistemas entre as razões Cal/Ecat (0,1 a 1,0) em várias concentrações pode ser acompanhado nas figuras 4.6. a 4.10 para um período de 30 dias (tempo experimentalmente observado como necessário para que a maioria das reações envolvendo o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ocorressem). Este ensaio foi realizado para um tempo de 1000 dias (aproximadamente 3 anos) (tabela 4.3.).

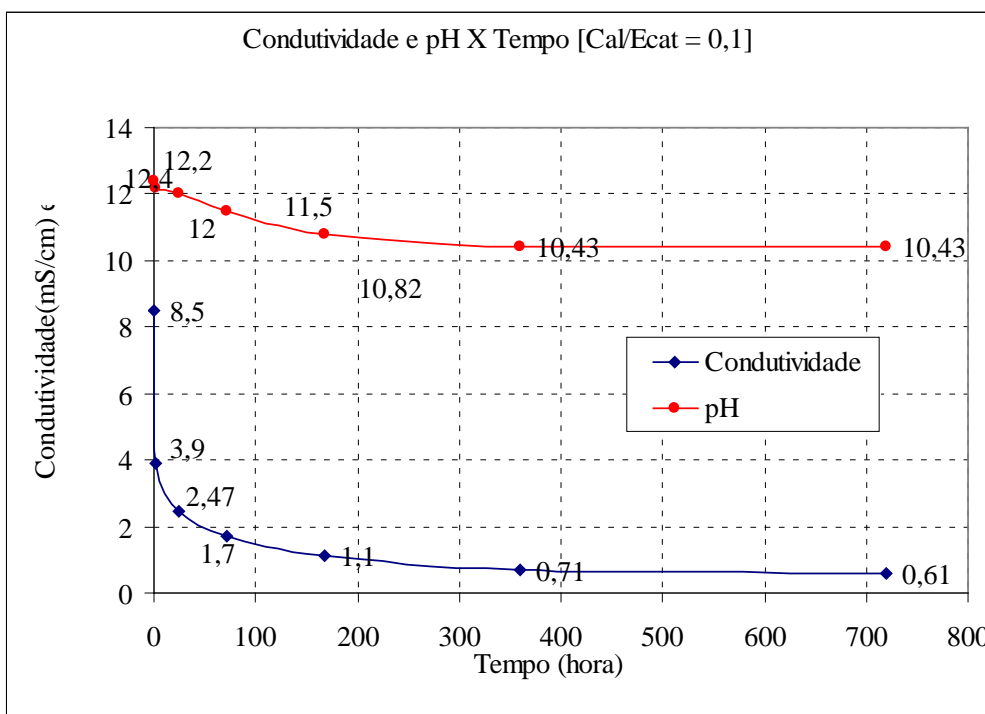


Figura 4.6. – Condutividade e pH no sistema $\frac{Cal}{Ecat} = 0,10$

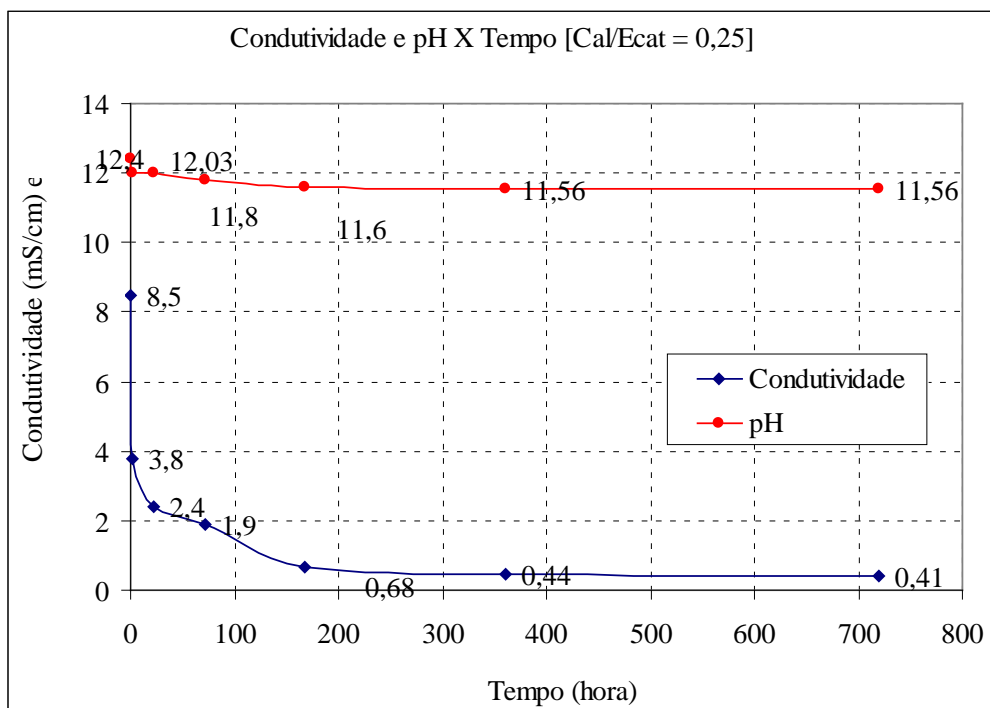


Figura 4.7. – Condutividade e pH no sistema $\frac{Cal}{Ecat} = 0,25$

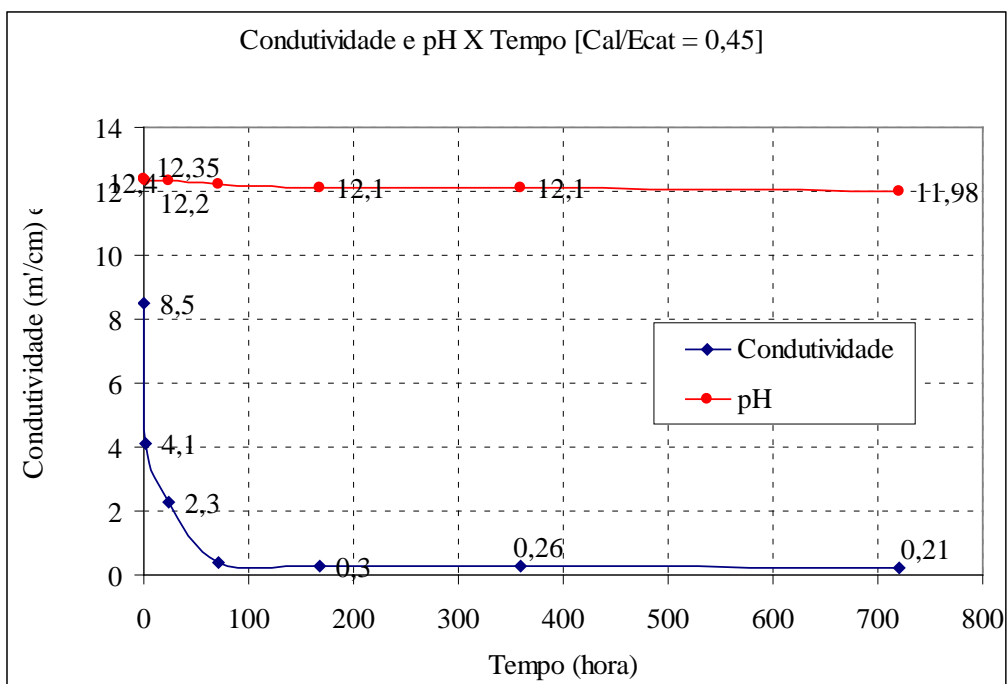


Figura 4.8. – Condutividade e pH no sistema $\frac{Cal}{Ecat} = 0,45$

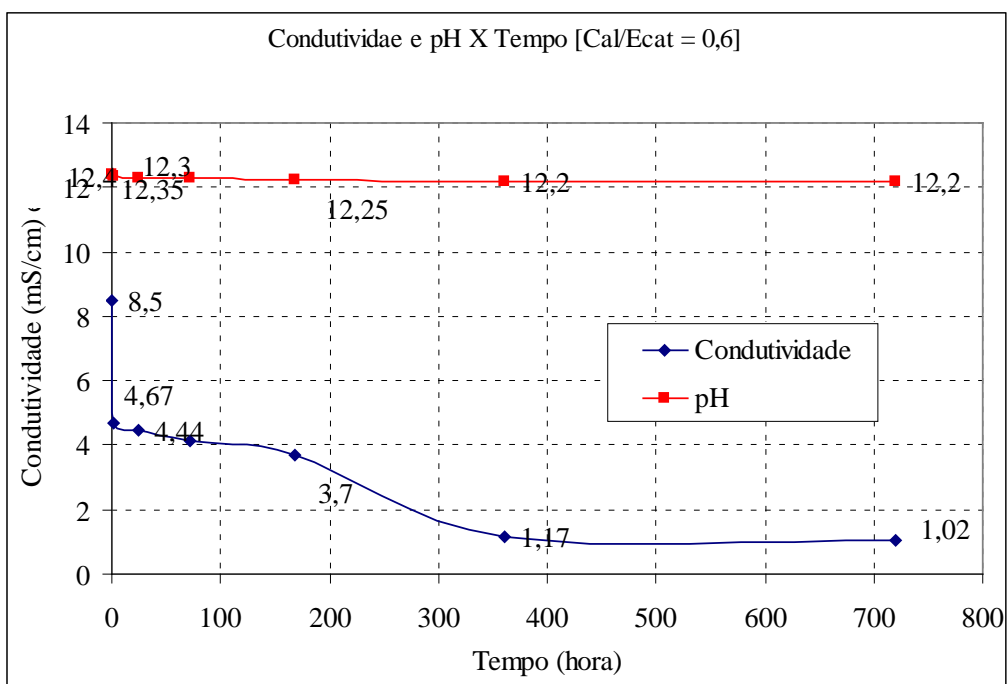


Figura 4.9. – Condutividade e pH no sistema $\frac{Cal}{Ecat} = 0,6$

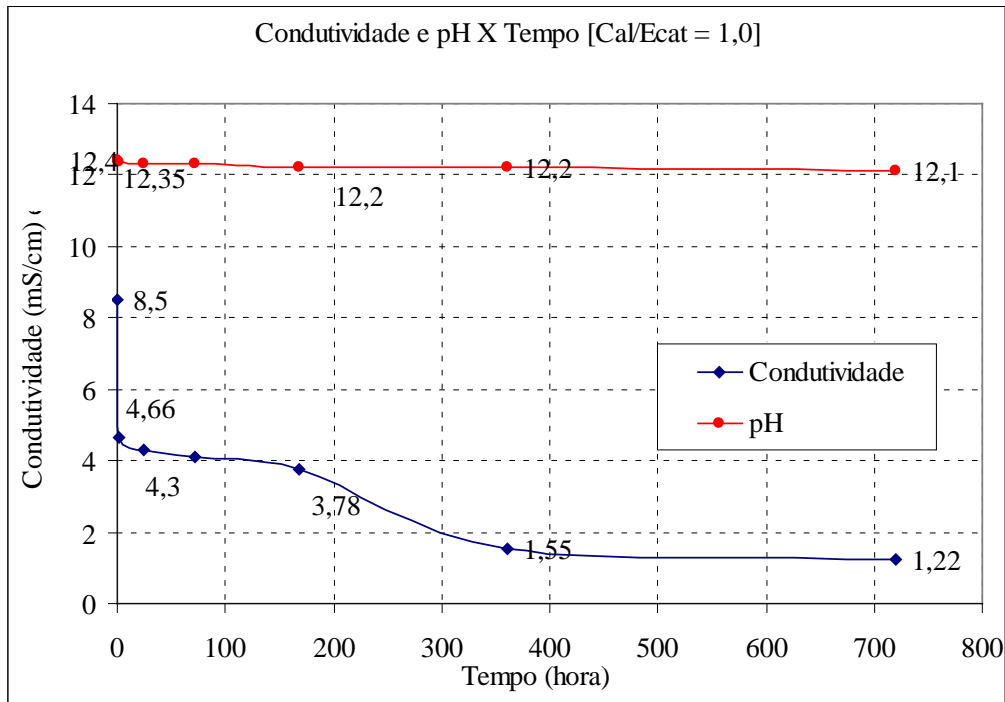


Figura 4.10. – Condutividade e pH no sistema $\frac{Cal}{Ecat} = 1,0$

A variação do pH ao longo do tempo das suspensões $\frac{Cal}{Ecat} = 0,1$ e $\frac{Cal}{Ecat} = 0,25$ iniciou em 13 e foram para valores em torno de 10 após um período de 3 anos aproximadamente. Já para razões $\frac{Cal}{Ecat} = 0,45$, $\frac{Cal}{Ecat} = 0,6$ e $\frac{Cal}{Ecat} = 1,0$ os valores elevaram-se para em torno de 11 e 12. Os gráficos das suspensões com relação $\frac{Cal}{Ecat}$ superiores a 1,0 não foram mostrados, pois o teor de cal foi um fator limitante.

A condutividade dessas suspensões na interação química dos sistemas $Ecat-Ca(OH)_2$ nos 30 primeiros dias foi extremamente rápido. Como exemplo a razão $\frac{Cal}{Ecat} = 1,0$, neste período de tempo, apresentou 86% de decréscimo no valor de condutividade. Após 1000 dias (aproximadamente 3 anos) a CEE das mesmas suspensões apresentaram valores quase iguais a zero. A tabela 4.3. mostra os valores de pH e da CEE após 01, 30 e 1000 dias.

Tabela 4.3. – Valores de pH e CEE dos sistemas Ecat– Ca(OH)₂

Sistemas (pH ₀ =12,4 CEE ₀ =8,5mS/cm)	pH ₀₁	CEE ₀₁	pH ₃₀	CEE ₃₀	pH ₁₀₀₀	CEE ₁₀₀₀
$\frac{Cal}{Ecat} = 0,1$	12,0	2,47	10,4	0,61	9,8	0,40
$\frac{Cal}{Ecat} = 0,25$	12,0	2,40	11,6	0,41	10,5	0,40
$\frac{Cal}{Ecat} = 0,45$	12,4	2,30	12,0	0,20	11,5	0,38
$\frac{Cal}{Ecat} = 0,6$	12,3	4,44	12,2	1,02	11,9	0,90
$\frac{Cal}{Ecat} = 1,0$	12,3	4,30	12,1	1,22	12,1	0,40

Nota: pH₀ – pH inicial; pH₀₁ – pH após 01 dia; pH₃₀ – pH após 30 dias; pH₁₀₀₀ – pH após 3 anos; CEE₀ – suspensão inicial de Ca(OH)₂; CEE₀₁ – suspensão Ecat/Ca(OH)₂ após 01 dia; CEE₃₀ – suspensão Ecat/Ca(OH)₂ após 30 dias; CEE₁₀₀₀ – suspensão Ecat/Ca(OH)₂ após 3 anos; 1000 – corresponde a 1000 dias ou aproximadamente 3 anos.

Uma informação de valor refere-se ao consumo de cal que é um regulador das reações pozolânicas entre o Ecat–Ca(OH)₂. Em todos os sistemas Ecat–Ca(OH)₂ nas razões estudadas, o pH inicial até o período de 30 dias, o qual a maioria das reações ocorrem e praticamente todo o Ca(OH)₂ disponível reage, segundo a tabela 4.4., ficou em uma faixa de estabilidade conforme mostrado nas tabelas 2.9. a 2.11.

É importante salientar que para manter a estabilidade das reações químicas de hidratação do cimento o pH não deve ser inferior a 10,5/10,8 para evitar a degradação do cimento.

Observado os valores da CEE após 01, 03, 07, 15, 30 e 1000 dias foram calculadas as quantidades de Ca(OH)₂ disponíveis nas suspensões. Assim, a quantidade percentual de cal consumida nesses intervalos de tempo é demonstrada na tabela 4.4.

Tabela 4.4. – Cal consumida ao longo do tempo para suspensões Ecat–Ca(OH)₂

Sistemas	Cal _{01dia}	Cal _{03dias}	Cal _{07dias}	Cal _{15dias}	Cal _{30dias}	Cal _{1000dias}
$\frac{Cal}{Ecat} = 0,1$	71%	80%	88%	92%	93%	99%
$\frac{Cal}{Ecat} = 0,25$	72%	78%	92%	95%	95%	99%
$\frac{Cal}{Ecat} = 0,45$	73%	95%	96%	97%	97%	99%
$\frac{Cal}{Ecat} = 0,6$	48%	51%	56%	86%	88%	93%
$\frac{Cal}{Ecat} = 1,0$	49%	52%	56%	82%	86%	93%

Nota: Cal_{01dia} – Cal consumida após 1 dia; Cal_{03dias} – Cal consumida após 3 dias; Cal_{07dias} – Cal consumida após 7 dias; Cal_{15dias} – Cal consumida após 15 dias; Cal_{1000dias} – Cal consumida após 1000 dias.

Pelo cálculo de consumo da hidroxila tem-se que as suspensões com quantidades de cal menores que 50% reagem instantaneamente nos dias iniciais. As reações continuaram a acontecer em uma velocidade bem lenta certamente porque a etapa limitante de interação química é controlada por difusão. Examinando o sistema $\frac{Cal}{Ecat} = 0,1$, por exemplo, 71% da reação ocorreu nas 24 horas iniciais, 93% nos primeiros 30 dias e 99% após 3 anos. Já para a relação $\frac{Cal}{Ecat} = 1,0$ determina-se que 49% da reação ocorreu entre o tempo inicial (t_0) e as 24 horas iniciais, 86% da reação ocorreu nos primeiros 30 dias e 99% da reação tinha ocorrido após 3 anos. Outro fato importante está relacionado à temperatura. Observou-se que no preparo das misturas a temperatura em todos os casos aumentou, atingindo valores em torno de 40°C.

De posse destes resultados preliminares foram explorados a cinética e a variação volumétrica percentual máxima com o intuito de determinar o teor ótimo de Ca(OH)₂ e aditivos. Foram estudados os sistemas Ecat–Ca(OH)₂ e Ecat–Ca(OH)₂–CaSO₄.2H₂O, assim como o sistema com Na₂SO₄ que, em conjunto com o Ca(OH)₂, reage formando o NaOH. Outra possibilidade de estudo seria o uso do K₂SO₄, porém apresenta

características semelhantes ao Na_2SO_4 . Além desses aditivos foram averiguadas as atividades pozolânicas utilizando carbonato, o Na_2CO_3 , cloreto, CaCl_2 , e silicato, Na_2SiO_4 .

4.2. APLICAÇÃO DO MFQ PARA DETERMINAÇÃO DA ATIVIDADE POZOLÂNICA: ESTUDO DA VARIAÇÃO VOLUMÉTRICA E CINÉTICA DE SISTEMAS À BASE DE ECAT

4.2.1. O SISTEMA ECAT- $\text{Ca}(\text{OH})_2$

A figura 4.11. apresenta o gráfico da variação volumétrica para o Ecat- $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Verifica-se que a máxima variação volumétrica percentual [$\Delta V(\%)$] após estabilização ocorreu para o teor de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ igual a 40% (em massa com relação ao Ecat).

A figura 4.12. mostra a cinética da variação volumétrica percentual para as diferentes porcentagens de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Os valores máximos da curva são mostrados com detalhe na figura 4.13.

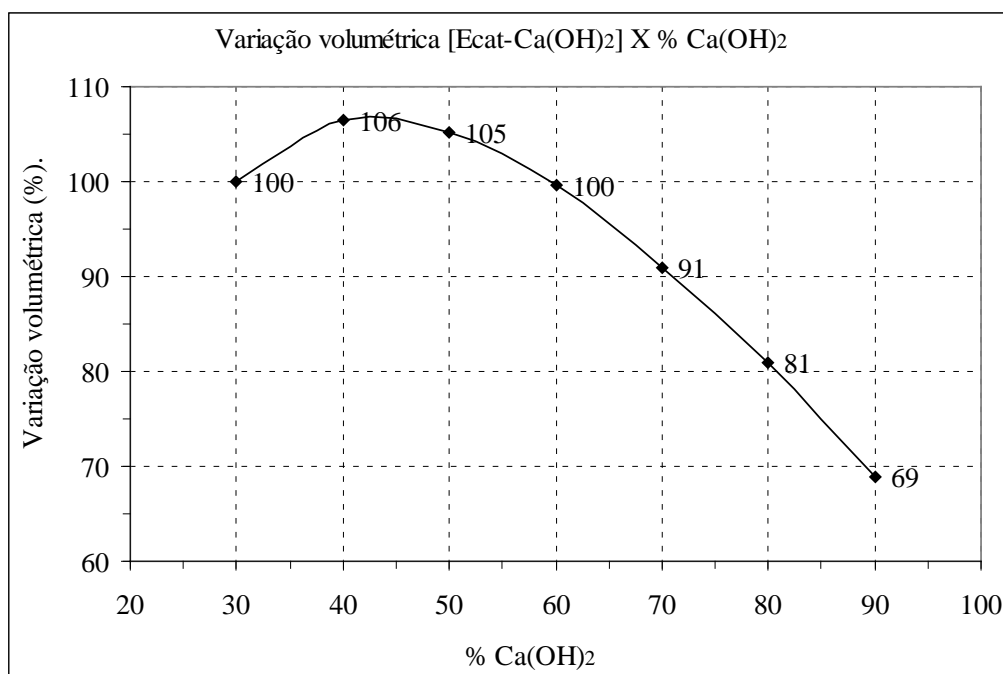


Figura 4.11. – $\Delta V(\%)$ X Teor de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ para a mistura Ecat- $\text{Ca}(\text{OH})_2$

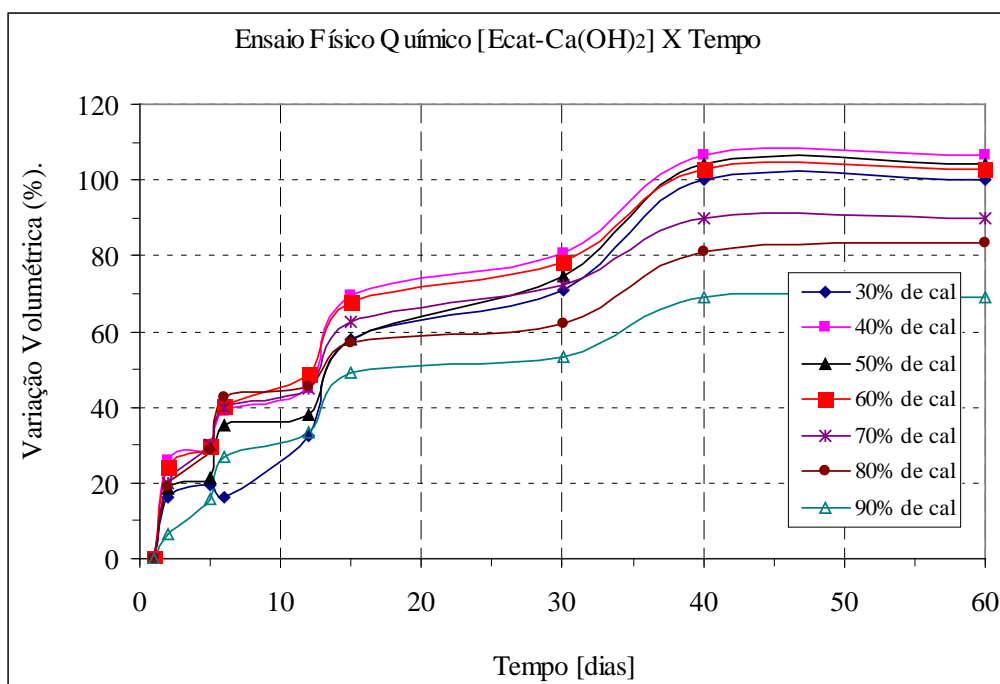


Figura 4.12. – $\Delta V(\%)$ X Tempo da mistura Ecat–Ca(OH)₂

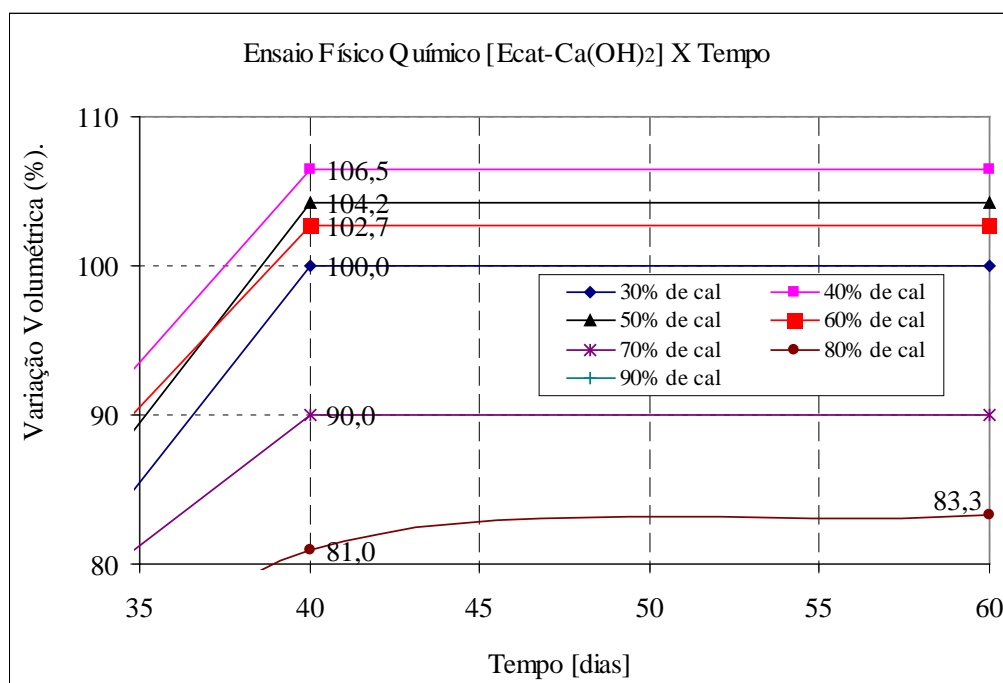


Figura 4.13. – Detalhe da curva de $\Delta V(\%)$ X Tempo da mistura Ecat–Ca(OH)₂

Nas figuras 4.11. a 4.13. não foram demonstradas as variações volumétricas percentuais para a razão Cal/Ecat iguais a 0,1 (10% de cal) e 0,2 (20% de cal) porque

não houve nenhuma variação de leitura nas provetas, indicando que essas porcentagens de cal foram neutralizadas certamente por reações na superfície dos grãos de Ecat, não ficando disponível para reagir pozolanicamente. Observou-se que a partir de determinado teor de cal a viscosidade estrutural manifestou-se com maior ou menor intensidade, atingindo inclusive para este sistema em análise o estado da estrutura cristalizada no interior das provetas, ou seja, ocorreu a pega e o endurecimento da mistura irreversivelmente, o que impediu a continuidade do gráfico da cinética da reação. A cinética do Ecat-Cal determinou o valor máximo da variação volumétrica percentual, após 40 dias. De fato, constatou-se que a intensidade química da interação Ecat-Cal é muito forte. Em curto espaço de tempo já é possível detectar-se a viscosidade estrutural bem como em médio prazo a passagem da estrutura de coagulação para a de cristalização.

A figura 4.11. mostra que o Ecat fixa 10 g de cal e sofre variação volumétrica percentual igual a 106%. PAYÁ *et al.* (2003) concluíram que para a razão (Cal/Ecat) igual a 0,43 fixou 95% da cal ao final de 28 dias; ou seja, 28,5 partes das 30 inicialmente presentes foram consumidas em reações pozolânicas. Admitindo que no ponto referente ao pico do gráfico $[(\% \Delta V) \times \% \text{Ca(OH)}_2]$ (figura 4.11) os 40% do Ca(OH)_2 adicionados tenham sido totalmente imobilizados (100% da cal fixada), ou seja, encontram-se indisponíveis ou porque reagiram pozolanicamente com o Ecat ou porque penetraram nos poros da superfície se alojando e reagindo mais lentamente com o catalisador, satisfazendo a sua capacidade de absorção. A porcentagem de Ca(OH)_2 indicada pelo MFQ para o Ecat pode parecer excessiva, mas é usual na química dos ligantes hidráulicos, tanto para fim experimental quanto teórico, o fato de que, cada 1 mol de SiO_2 e 1 mol de Al_2O_3 presentes nos aluminossilicatos (primários e secundários) fixam 1 e 2 moles de Ca(OH)_2 , respectivamente. Como exemplo admite-se o Ecat com composição química ponderal de 54% de SiO_2 e 32% de Al_2O_3 , o que corresponde a 0,90 moles de sílica e a 0,62 moles de alumina, os quais requerem cerca de 1,50 moles de Ca(OH)_2 . Isso significa que 100g de Ecat fixam 111g de Ca(OH)_2 ; ou seja, a razão estequiométrica $[\text{Ecat}-\text{Ca(OH)}_2]$ é igual a 0,90. Em termos de adição essa relação corresponde a $(1,0/0,9) \times 100 = 111\%$; ou seja, 47,5% de Ecat e 52,5% de Ca(OH)_2 . Observando o gráfico na figura 4.11. tem-se que: o MFQ indicou para o valor mínimo

de cal requerido pelo Ecat o valor abaixo da metade, 40%. A diferença pode estar relacionada com a massa ativa do Ecat não ser composta de SiO_2 e de Al_2O_3 100% pozolanicamente ativas ou que tenha ocorrido contaminação do sistema com o CO_2 , o qual acaba por reagir com a cal transformando-a em CaCO_3 , que por sua vez exerce influência no sistema. O acompanhamento do pH e CEE das suspensões mostrou que o pH ao longo do tempo ficou em torno de 12,0 no período inicial e entre 10 e 12 após 3 anos aproximadamente.

4.2.2. O SISTEMA ECAT- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

A figura 4.14. mostra os valores de variações volumétricas percentuais, para as diferentes porcentagens de cal no sistema Ecat- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ acrescido de 5% $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, e a figura 4.15.e 4.16. a cinética da variação volumétrica. Já as figuras 4.17. a 4.19. referem-se aos teores de 10% $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

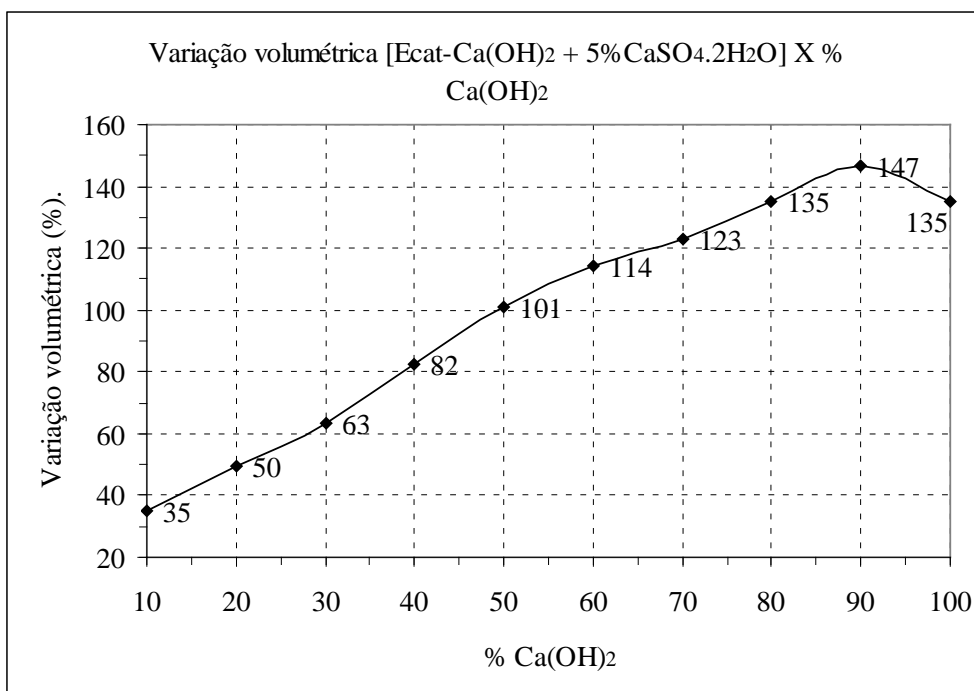


Figura 4.14. – $\Delta V(\%)$ X Teor de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ da mistura Ecat- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ adicionado de 5% $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

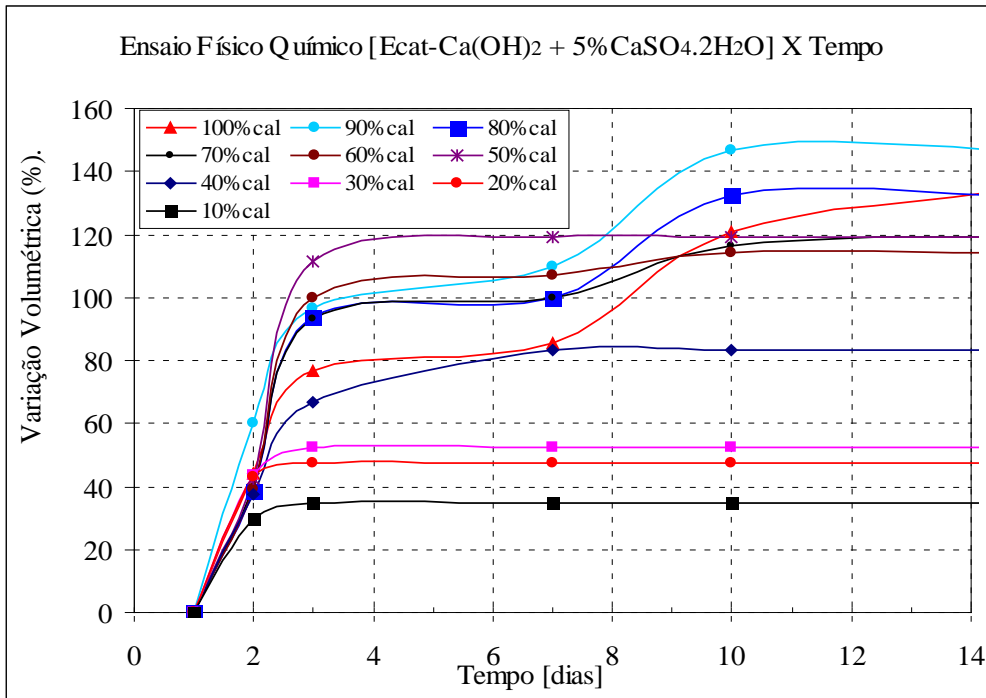


Figura 4.15. – $\Delta V(\%)$ X Tempo da mistura Ecat-Ca(OH)₂ adicionado de 5% CaSO₄.2H₂O

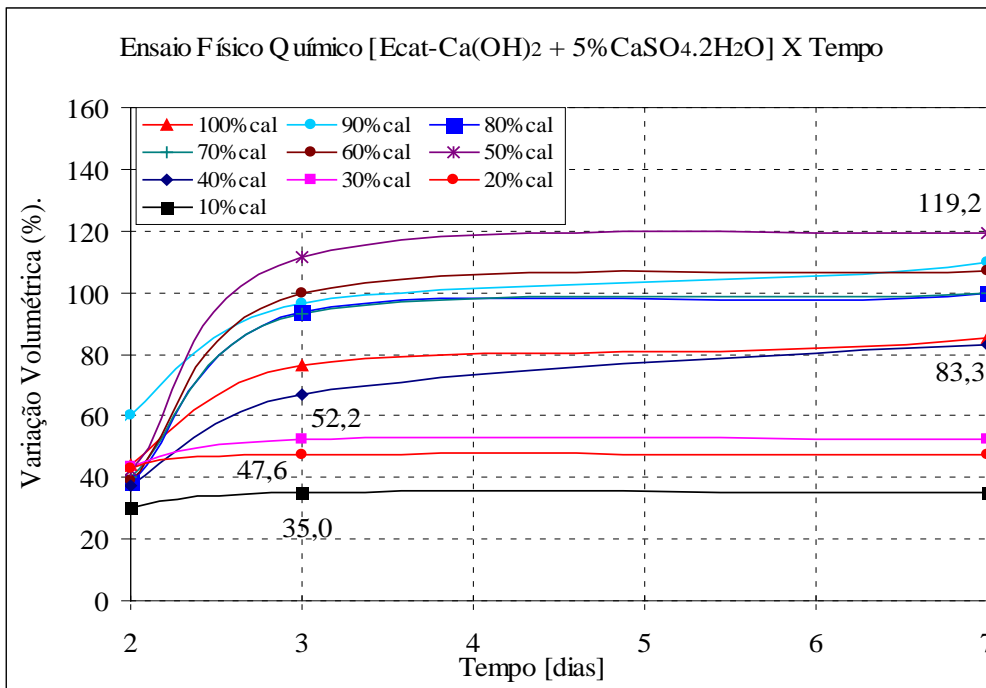


Figura 4.16. – Detalhe da curva $\Delta V(\%)$ X Tempo da mistura Ecat-Ca(OH)₂ adicionado de 5% CaSO₄.2H₂O

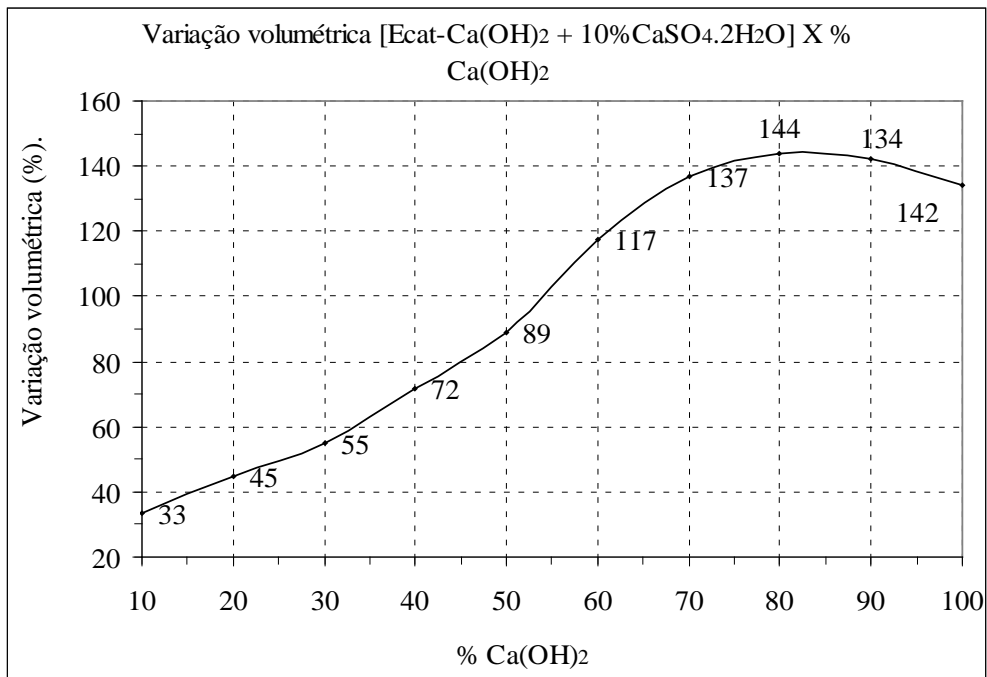


Figura 4.17. – $\Delta V(\%)$ X Teor de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ da mistura Ecat- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ adicionado de 10% $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

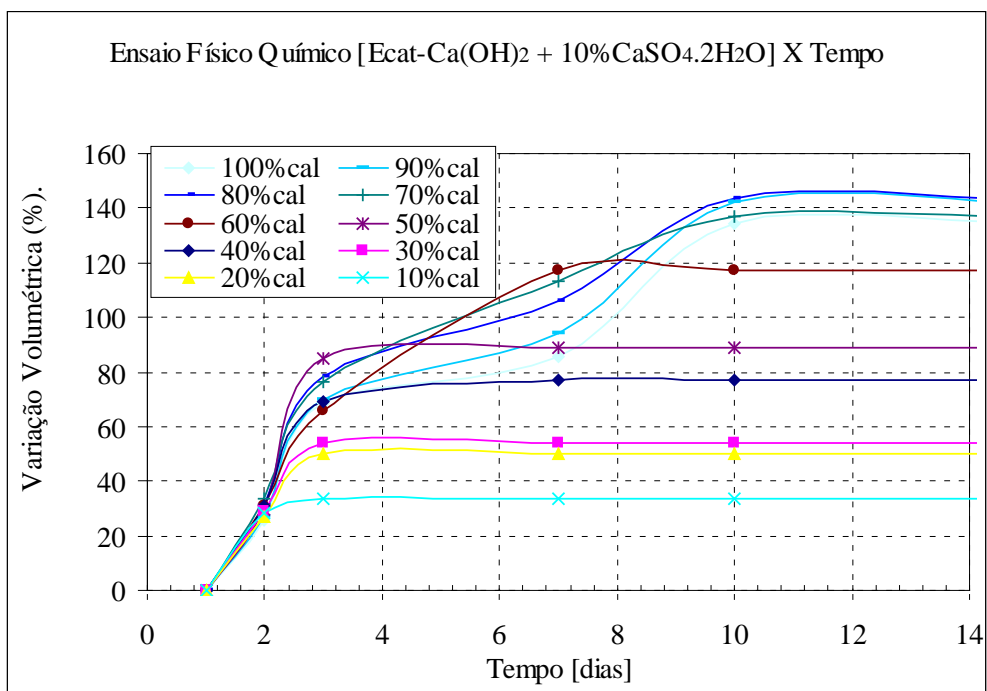


Figura 4.18. – $\Delta V(\%)$ X Tempo da mistura Ecat- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ adicionado de 10% $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

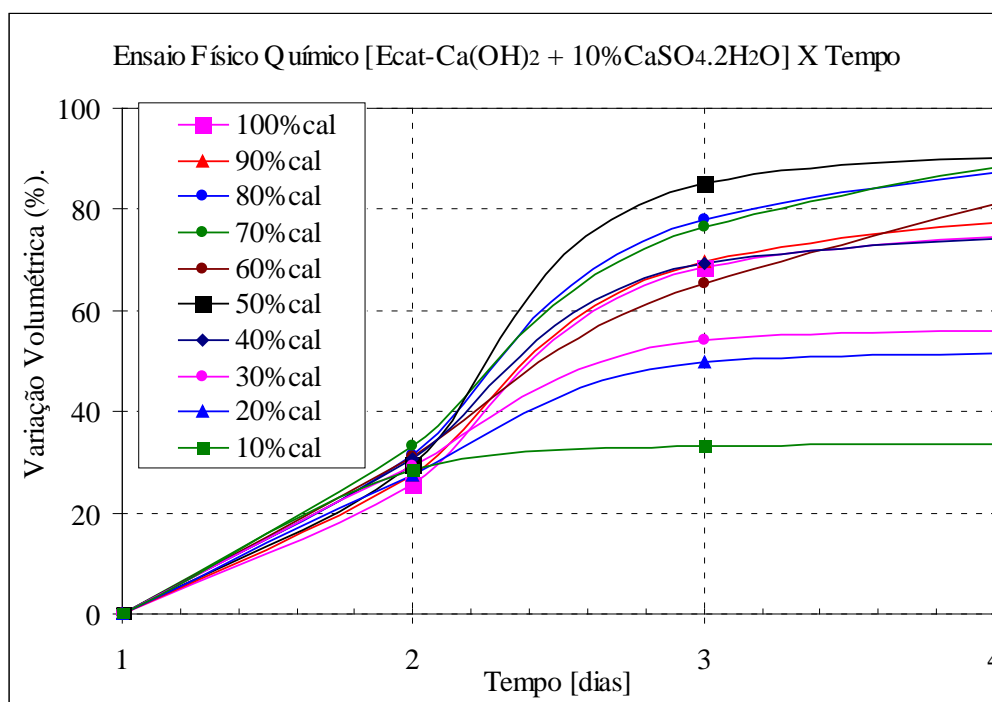


Figura 4.19. – Detalhe da curva $\Delta V(\%)$ X Tempo da mistura Ecat-Ca(OH)₂ adicionado de 10%CaSO₄.2H₂O

Através da observação das figuras 4.11. a 4.19. tem-se a tabela 4.5. com as máximas variações volumétricas percentuais, a porcentagem de Ca(OH)₂ consumido na reação e o tempo necessário para que ocorram as reações pozolânicas dos sistemas com e sem CaSO₄.2H₂O.

Tabela 4.5. Comparação entre os sistemas com e sem CaSO₄.2H₂O

	$\Delta V(\%)$ máxima	% Ca(OH) ₂	Tempo (dias)
Ecat-Ca(OH) ₂	106	40	40
Ecat-Ca(OH) ₂ -5%CaSO ₄ .2H ₂ O	147	90	3 a 10
Ecat-Ca(OH) ₂ -10%CaSO ₄ .2H ₂ O	144	80	3 a 10

Verifica-se que o comportamento do Ecat foi o mesmo para ambos os teores (5 e 10)% de CaSO₄.2H₂O, o que indica que o valor de 5% é suficiente para saturar o sistema, disponibilizando o íon sulfato durante todo o período de observação.

Comparando ambos os sistemas, é interessante notar que a variação volumétrica percentual máxima observada no sistema Ecat–Ca(OH)₂–CaSO₄.2H₂O foi apenas 40% maior com relação à do Ecat–Ca(OH)₂. A máxima variação volumétrica percentual para o sistema Ecat–Ca(OH)₂ ocorreu para 40% de cal, ao passo que a introdução de 5% de CaSO₄.2H₂O elevou esse valor para 90%, ou seja, a introdução do CaSO₄.2H₂O elevou o nível da interação química do Ecat com Ca(OH)₂ com formação de etringita. A estabilização do sistema Ecat–Ca(OH)₂ ocorreu aos 40 dias enquanto para o sistema adicionado com CaSO₄.2H₂O iniciou em alguns teores no terceiro dia até o décimo dia. O CaSO₄.2H₂O também acelerou a interação química do Ecat com o Ca(OH)₂, diminuindo o período requerido para o equilíbrio para ¼ com relação àquele do sistema Ecat–Ca(OH)₂.

Paralelo à variação de quantidades de Ca(OH)₂ e CaSO₄.2H₂O foi observado o pH e a CEE nos sistemas cimentícios. O acompanhamento do pH e CEE de suspensões ao longo de 30 dias dos sistemas Ecat–Ca(OH)₂–CaSO₄.2H₂O, encontram-se nas figuras 4.20 a 4.24.

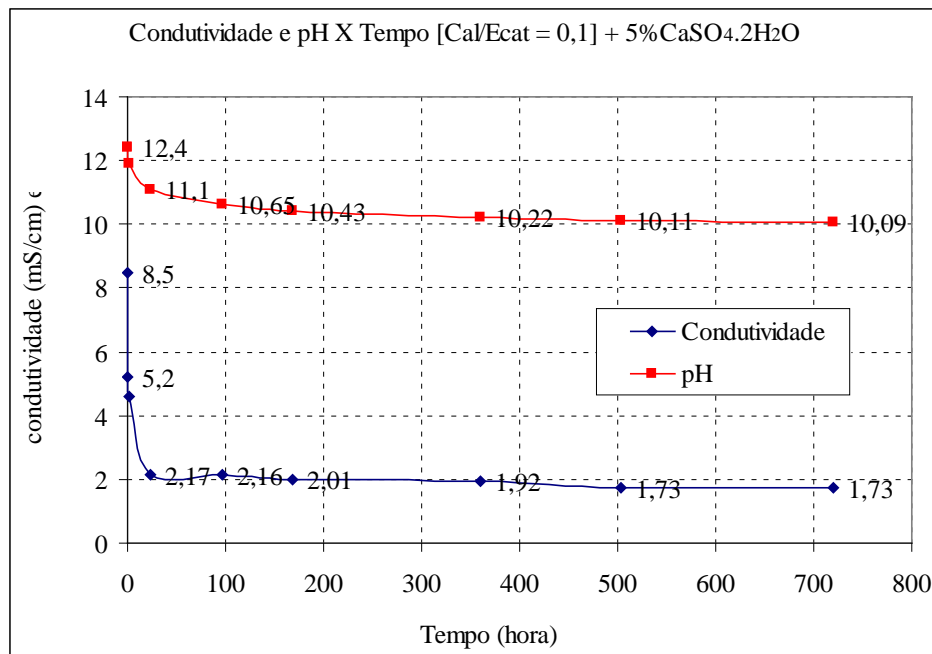


Figura 4.20. – Condutividade e pH no sistema $\frac{Cal}{Ecat} = 0,10$ adicionado de 5% CaSO₄.2H₂O

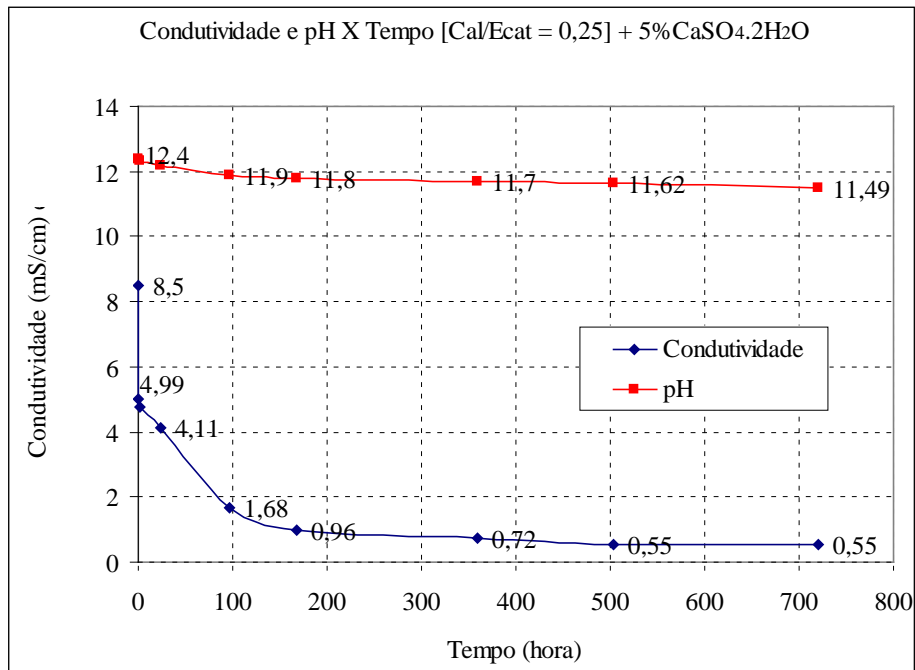


Figura 4.21. – Condutividade e pH no sistema $\frac{Cal}{Ecat} = 0,25$ adicionado de 5% CaSO₄.2H₂O

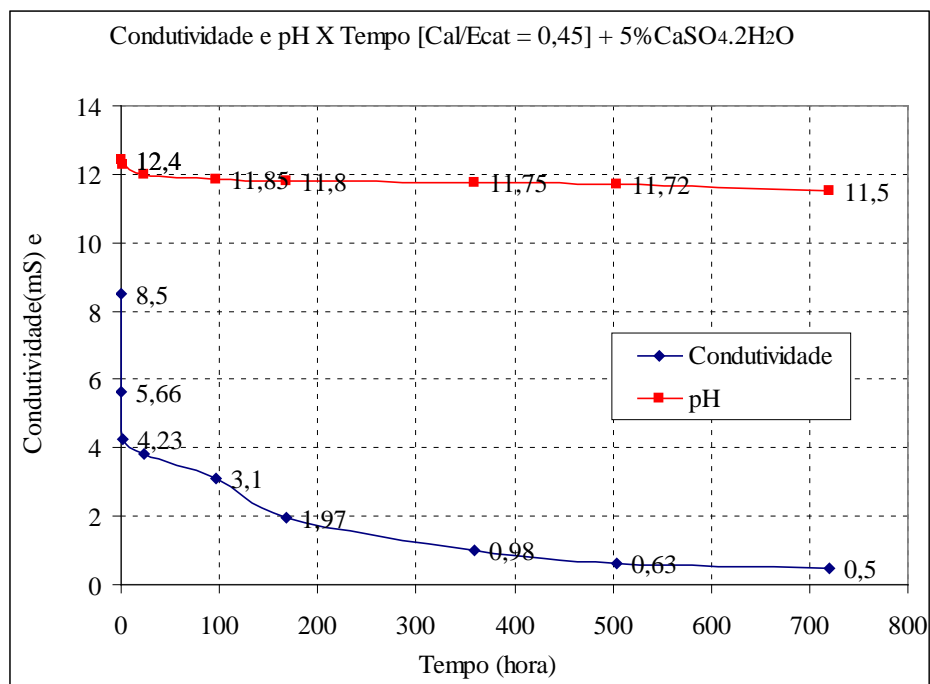


Figura 4.22. – Condutividade e pH no sistema $\frac{Cal}{Ecat} = 0,45$ adicionado de 5% CaSO₄.2H₂O

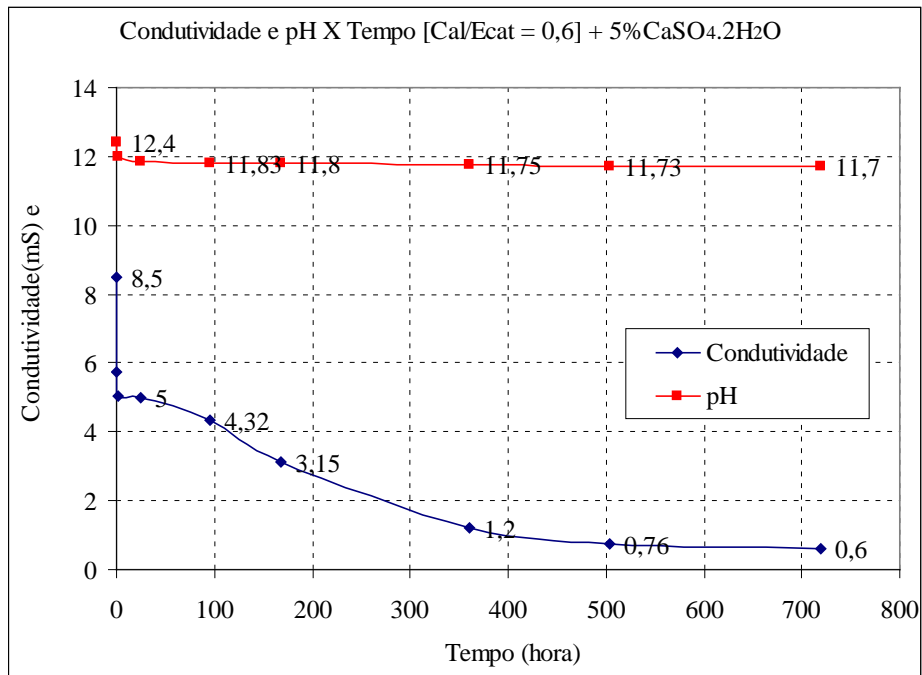


Figura 4.23. – Condutividade e pH no sistema $\frac{Cal}{Ecat} = 0,6$ adicionado de 5% CaSO₄.2H₂O

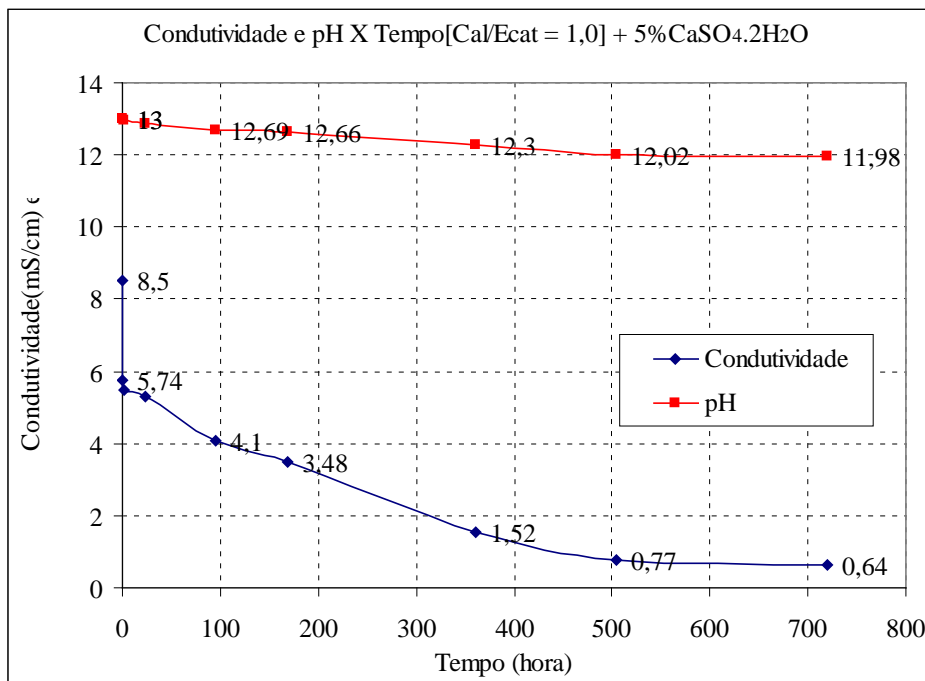


Figura 4.24. – Condutividade e pH no sistema $\frac{Cal}{Ecat} = 1,0$ adicionado de 5% CaSO₄.2H₂O

A condutividade e pH das suspensões nos sistemas Ecat–Ca(OH)₂– CaSO₄.2H₂O foram verificadas, assim como no sistema sem sulfato, por um período de 1000 dias. O comportamento foi semelhante, pois a maioria das reações também ocorreu nos 30 primeiros dias. A tabela 4.6 mostra os valores de pH e da CEE após 01, 30 e 1000 dias.

Tabela 4.6– Valores de pH e CEE dos sistemas Ecat–Ca(OH)₂–CaSO₄.2H₂O

Sistemas (pH ₀ =12,4; CEE ₀ =8,5mS/cm)	pH ₀₁	CEE ₀₁	pH ₃₀	CEE ₃₀	pH ₁₀₀₀	CEE ₁₀₀₀
$\frac{Cal}{Ecat} = 0,1 + 5\% Ca(SO_4)$	11,1	2,17	10,1	1,73	9,5	0,35
$\frac{Cal}{Ecat} = 0,25 + 5\% Ca(SO_4)$	11,9	4,11	11,5	0,55	10,5	0,41
$\frac{Cal}{Ecat} = 0,45 + 5\% Ca(SO_4)$	12,0	3,80	11,5	0,50	11,7	0,35
$\frac{Cal}{Ecat} = 0,6 + 5\% Ca(SO_4)$	12,0	5,30	11,7	0,60	11,7	0,35
$\frac{Cal}{Ecat} = 1,0 + 5\% Ca(SO_4)$	12,2	5,20	11,98	0,64	11,9	0,60

Nota: pH₀ – pH inicial; pH₀₁ – pH após 01 dia; pH₃₀ – pH após 30 dia; pH₁₀₀₀ – pH após 3 anos; CEE₀ – suspensão inicial de Ca(OH)₂; CEE₀₁ – suspensão Ecat/Ca(OH)₂ após 01 dia; CEE₃₀ – suspensão Ecat/Ca(OH)₂ após 30 dias; CEE₁₀₀₀ – suspensão Ecat/Ca(OH)₂ após 3 anos; 1000 – corresponde a aproximadamente 1000 dias ou 3 anos.

As suspensões com CaSO₄.2H₂O praticamente não apresentaram diferenças de pH e CEE dos sistemas sem CaSO₄.2H₂O nas razões Ecat–Ca(OH)₂ descritas. Isto representa que aproximadamente 90% das reações ocorreram em um período de 30 dias. A influência do CaSO₄.2H₂O em sistemas pozolânicos é nítida, assim como a capacidade do MFQ em evidenciá-la. A presença do CaSO₄.2H₂O no sistema leva, conforme visto anteriormente, à formação da etringita e/ou monossulfato. Para que a formação da etringita possa ser produzida com ganho mecânico, deve se dar através do mecanismo de precipitação a partir de solução e em condições que favoreçam a sua permanência no sistema. Os valores de pH encontram-se dentro da faixa favorável ao ganho de resistência.

4.2.3. O SISTEMA ECAT–Ca(OH)₂–Na₂SO₄

A figura 4.25. mostra os valores das variações volumétricas percentuais máximas para o sistema Ecat–Ca(OH)₂ aditivada com 5% de Na₂SO₄ e a figura 4.26. os valores da cinética da variação volumétrica percentual.

As figuras 4.27. e 4.28. referem-se ao sistema com 10% Na₂SO₄.

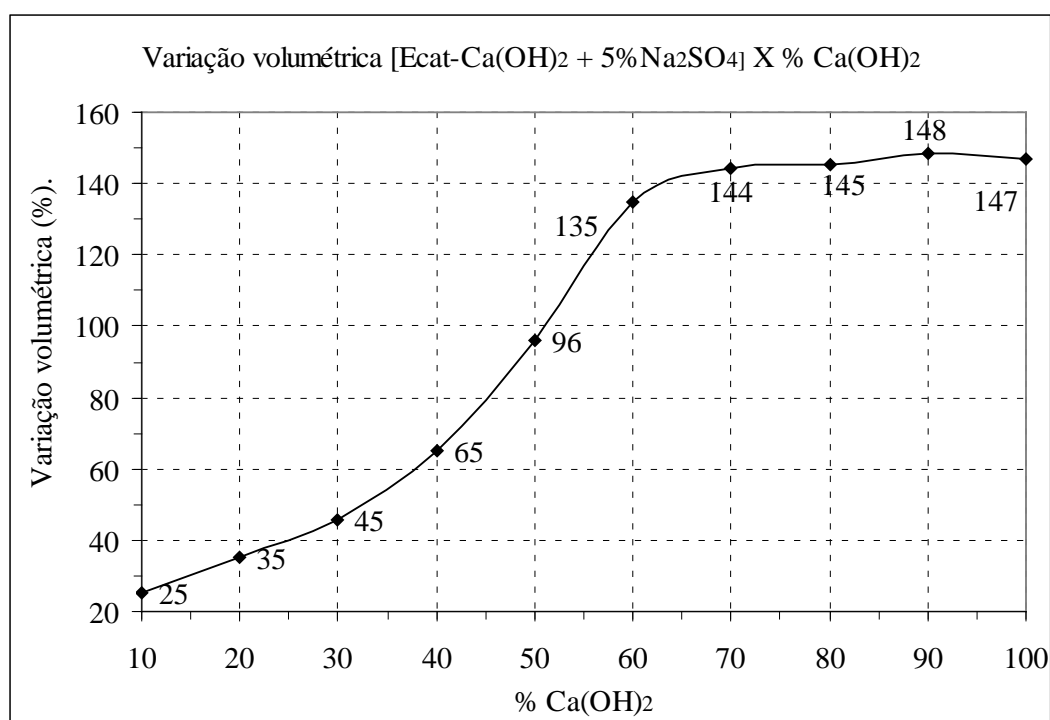


Figura 4.25. – $\Delta V(\%)$ X Teor de Ca(OH)₂ da mistura Ecat–Ca(OH)₂ adicionado de 5%Na₂SO₄

Com apenas 5 dias de ensaio as máximas variações volumétricas foram atingidas (figura 4.26). A mistura com 60% de Ca(OH)₂ apresentou o maior valor de variação volumétrica com 5% de Na₂SO₄ (figura 4.25), enquanto para 10% a máxima variação volumétrica percentual foi atingida com 90% (figura 4.27).

Desse modo, tal qual para o CaSO₄.2H₂O, o teor de 5% de Na₂SO₄ também foi suficiente para induzir os máximos valores de variação volumétrica percentual.

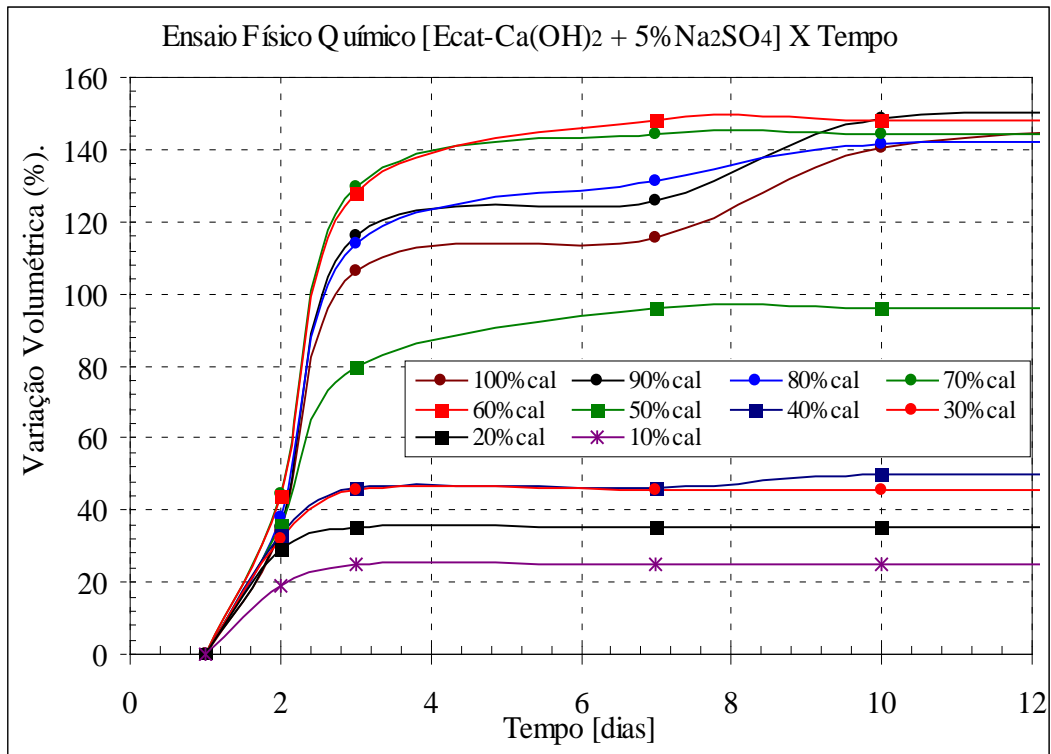


Figura 4.26. – $\Delta V(\%)$ X Tempo da mistura Ecat-Ca(OH)₂ adicionado de 5%Na₂SO₄

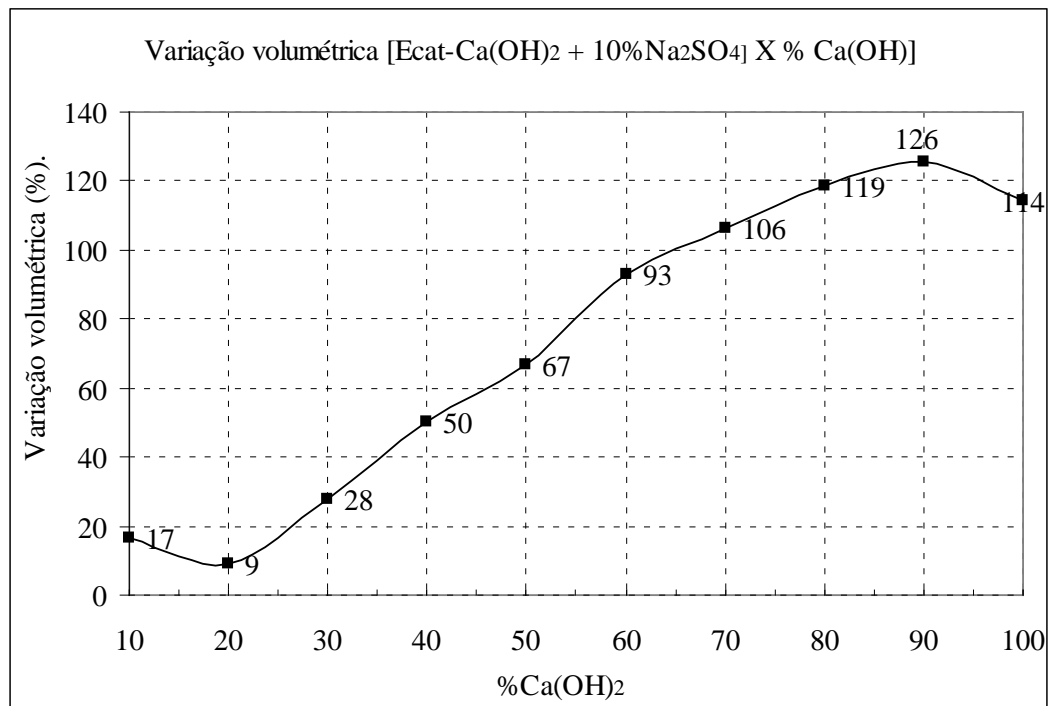


Figura 4.27. – $\Delta V(\%)$ X Teor de Ca(OH)₂ da mistura Ecat-Ca(OH)₂ adicionado de 10%Na₂SO₄

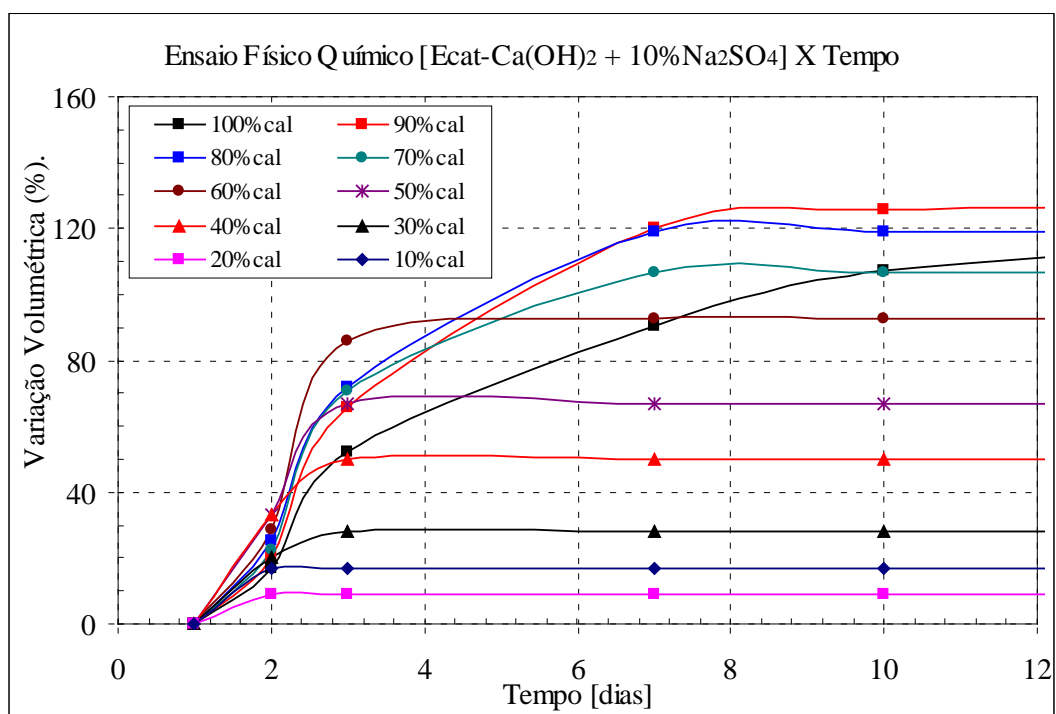
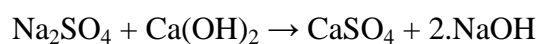


Figura 4.28. – $\Delta V(\%)$ X Tempo da mistura Ecat–Ca(OH)₂ adicionado de 10%Na₂SO₄

Dois fatores dignos de nota devem ser mencionados: o equilíbrio químico no sistema Ecat–Ca(OH)₂–Na₂SO₄ é atingido no mesmo período de tempo (3 a 10 dias) em comparação ao Ecat–Ca(OH)₂–CaSO₄. A introdução do sal acelerou a interação química do Ecat com Ca(OH)₂ e, assim como no caso do CaSO₄.2H₂O, a porcentagem de Ca(OH)₂ requerida para gerar a variação volumétrica máxima foi igual a 60% (contra 90% para o sistema com CaSO₄.2H₂O). A explicação está no fato do Na₂SO₄ entrar em reação com a Ca(OH)₂ de acordo com a reação 4.5.

Reação 4.5.



Neste caso ocorre a precipitação do sulfato de cálcio e formação do NaOH. Do ponto de vista do MFQ não há diferença entre os sistemas Ecat–Ca(OH)₂–CaSO₄.2H₂O e Ecat–Ca(OH)₂–Na₂SO₄. A diferença foi detectada pelos ensaios de resistência a compressão axial, mostrados e discutidos à frente.

Os valores de pH e CEE de suspensões após 01 dia de reação e após aproximadamente 1000 dias dos sistemas Ecat–Ca(OH)₂–Na₂SO₄ encontram-se na tabela 4.7.

Tabela 4.7 – Valores de pH e CEE dos sistemas Ecat–Ca(OH)₂–5% Na₂SO₄

Sistemas (pH ₀ =12,4; CEE ₀ =8,5mS/cm)	pH ₀₁	CEE ₀₁	pH ₁₀₀₀	CEE ₁₀₀₀
$\frac{Cal}{Ecat} = 0,1 + 5\% Na_2SO_4$	10,2	1,33	7,9	7,54
$\frac{Cal}{Ecat} = 0,25 + 5\% Na_2SO_4$	10,9	1,58	9,2	4,98
$\frac{Cal}{Ecat} = 0,45 + 5\% Na_2SO_4$	11,3	4,08	10,4	3,80
$\frac{Cal}{Ecat} = 0,6 + 5\% Na_2SO_4$	11,4	5,95	10,4	3,28
$\frac{Cal}{Ecat} = 1,0 + 5\% Na_2SO_4$	11,4	4,65	10,7	2,97

Nota: pH₀ – pH inicial; pH₀₁ – pH após 01 dia; pH₁₀₀₀ – pH após 3 anos; CEE₀ – suspensão inicial de Ca(OH)₂; CEE₀₁ – suspensão Ecat/Ca(OH)₂ após 01 dia; CEE₁₀₀₀ – suspensão Ecat/Ca(OH)₂ após 3 anos; 1000 – corresponde a aproximadamente 1000 dias ou 3 anos.

A presença do Na₂SO₄ com formação de NaOH não elevou os valores de pH. A CEE após 3 anos ainda apresentou íons disponíveis para reagir com a pozolana, caracterizando-o como um sistema instável. O pH inicial após 01 dia, em todas as razões Cal/Ecat, apresentam valores próximo da faixa de instabilidade para materiais cimentantes.

Das figuras 4.11. a 4.19 e 4.25. a 4.28. tem-se a tabela 4.8. com as máximas variações volumétricas percentuais, a porcentagem de Ca(OH)₂ consumida na reação e o tempo necessário para que ocorram as reações pozolânicas dos sistemas com e sem CaSO₄.2H₂O e Na₂SO₄.

Tabela 4.8. Comparação entre os sistemas com e sem $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e Na_2SO_4

	$\Delta V(\%)$ máxima	% $\text{Ca}(\text{OH})_2$	Tempo (dias)
Ecat- $\text{Ca}(\text{OH})_2$	106	40	40
Ecat- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -5% $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	147	90	3 a 10
Ecat- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -10% $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	144	80	3 a 10
Ecat- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -5% Na_2SO_4	148	60	3 a 10
Ecat- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -10% Na_2SO_4	126	90	3 a 10

4.2.4. O SISTEMA ECAT- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - CaCl_2

A figura 4.29. mostra os valores das variações volumétricas máximas para cada sistema Ecat- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - CaCl_2 referentes ao acréscimo de 5% CaCl_2 e a figura 4.30. os valores da cinética da variação volumétrica percentual. As figuras 4.31. e 4.32. referem-se ao sistema acrescido de 10% CaCl_2 .

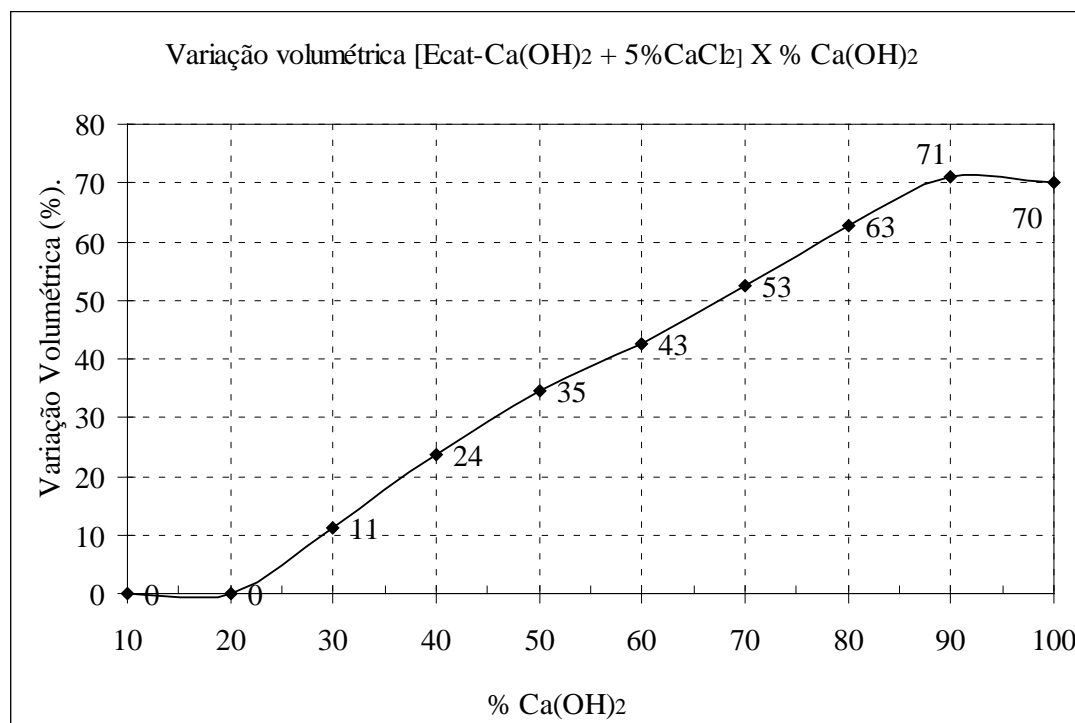


Figura 4.29. – $\Delta V(\%)$ X Teor de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ da mistura Ecat-Cal adicionado de 5% CaCl_2

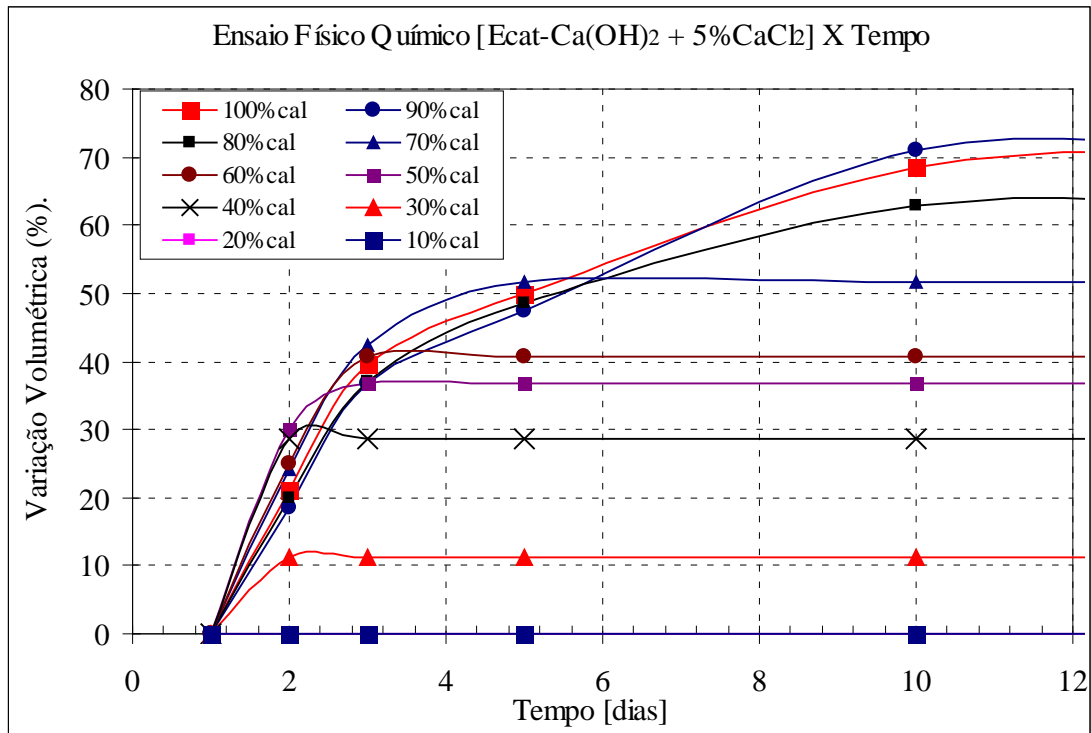


Figura 4.30. – $\Delta V(\%)$ X Tempo da mistura Ecat-Ca(OH)₂ adicionado de 5%CaCl₂

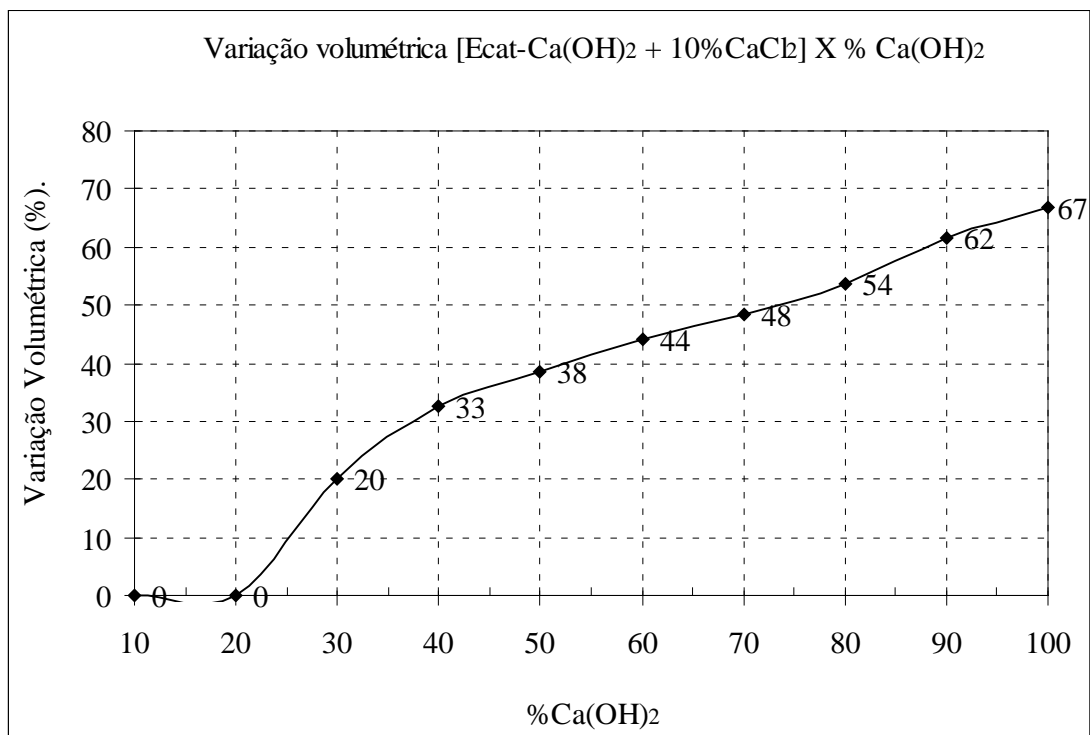


Figura 4.31. – $\Delta V(\%)$ X Tempo da mistura Ecat-Ca(OH)₂ adicionado de 10%CaCl₂

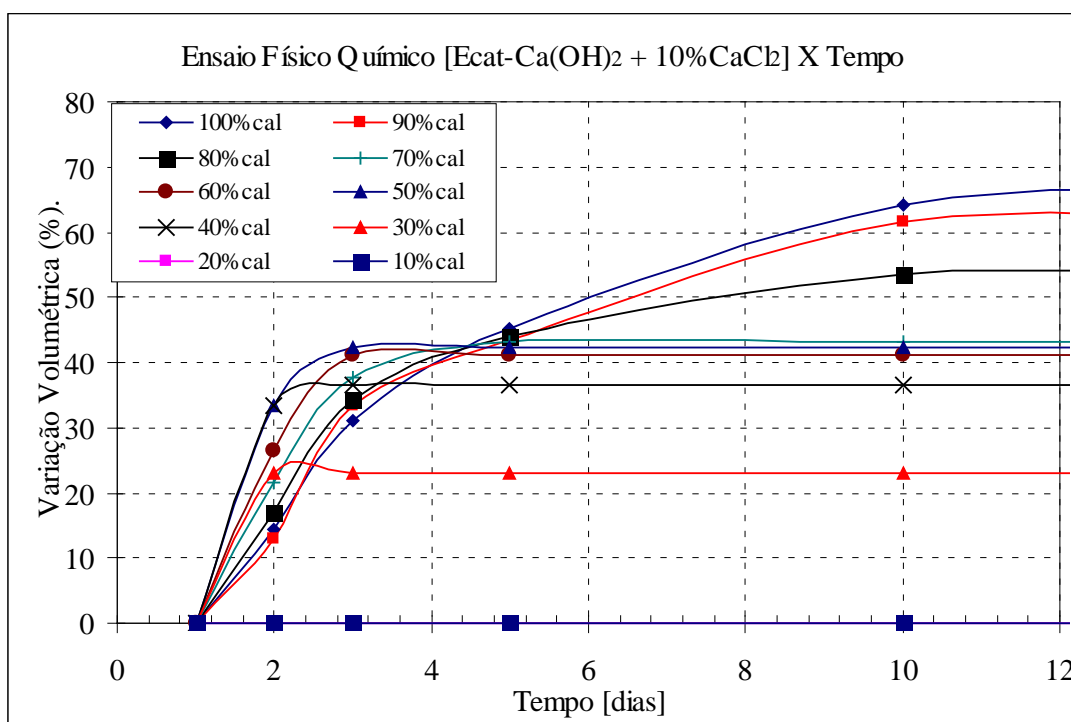


Figura 4.32. – $\Delta V(\%)$ X Tempo da mistura Ecat-Ca(OH)₂ adicionado de 10%CaCl₂

Analogamente ao sistema com CaSO₄.2H₂O o equilíbrio químico foi atingido com 3 a 10 dias de ensaio. O valor máximo para a variação volumétrica percentual com 5% do aditivo foi igual a 70% para o teor de 90% de cal. Para 10% de CaCl₂ a máxima variação volumétrica é superior ou igual a 100% (ver figuras 4.31 e 4.32.).

O ensaio foi encerrado neste teor de Ca(OH)₂ evitando o uso de quantidades elevadas de cal, sendo possível concluir, através dos gráficos citados, que 5% de CaCl₂ é suficiente para induzir os máximos valores de variação volumétrica percentual, tal qual para os outros aditivos mencionados.

Nas suspensões Ecat-Ca(OH)₂-CaCl₂ foi verificado o pH de forma semelhante ao sistemas anteriores. Este sistema apresentou valores de pH entre 10 e 11 e a condutividade mostrou-se bastante instável ao longo do tempo. Os íons cloretos são altamente deletérios ao concreto promovendo redução do pH, além de conseguir introduzir-se em todas as direções pela camada passivante dos óxidos. Assim como no sistema com Na₂SO₄ após 3 anos ainda havia íons (OH)⁻ disponíveis.

Das figuras 4.11. a 4.19 e 4.25. a 4.32. tem-se a tabela 4.9. com as máximas variações volumétricas percentuais, a porcentagem de Ca(OH)_2 consumida na reação e o tempo necessário para que ocorram as reações pozolânicas dos sistemas com e sem $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Na_2SO_4 e o CaCl_2 .

Tabela 4.9. Comparação entre os sistemas com e sem $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Na_2SO_4 e CaCl_2

	$\Delta V(\%)_{\text{máxima}}$	% Ca(OH)_2	Tempo (dias)
Ecat- Ca(OH)_2	106	40	40
Ecat- Ca(OH)_2 -5% $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	147	90	3 a 10
Ecat- Ca(OH)_2 -10% $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	144	80	3 a 10
Ecat- Ca(OH)_2 -5% Na_2SO_4	148	60	3 a 10
Ecat- Ca(OH)_2 -10% Na_2SO_4	126	90	3 a 10
Ecat- Ca(OH)_2 -5% CaCl_2	71	90	3 a 10
Ecat- Ca(OH)_2 -10% CaCl_2	67	100	3 a 10

4.2.5. O SISTEMA ECAT- Ca(OH)_2 - Na_2CO_3

A figura 4.33. mostra os valores das variações volumétricas máximas para o sistema Ecat- Ca(OH)_2 aditivado com 5% Na_2CO_3 . A figura 4.34. mostra os valores da cinética da variação volumétrica percentual e as figuras 4.35. e 4.36. referem-se ao sistema acrescido de 10% Na_2CO_3 . A adição de Na_2CO_3 ao sistema Ecat- Ca(OH)_2 provocou pequenas variações volumétricas. Com apenas 3 dias de ensaio os máximos valores de variação volumétrica foram atingidos. A mistura que apresentou maior valor para 5% do aditivo foi aquela com 50% de Ca(OH)_2 enquanto para 10% de Na_2CO_3 o máximo foi atingido com 80% de Ca(OH)_2 . Desse modo, o teor de 5% de Na_2CO_3 também é suficiente para induzir os máximos valores de variação volumétrica.

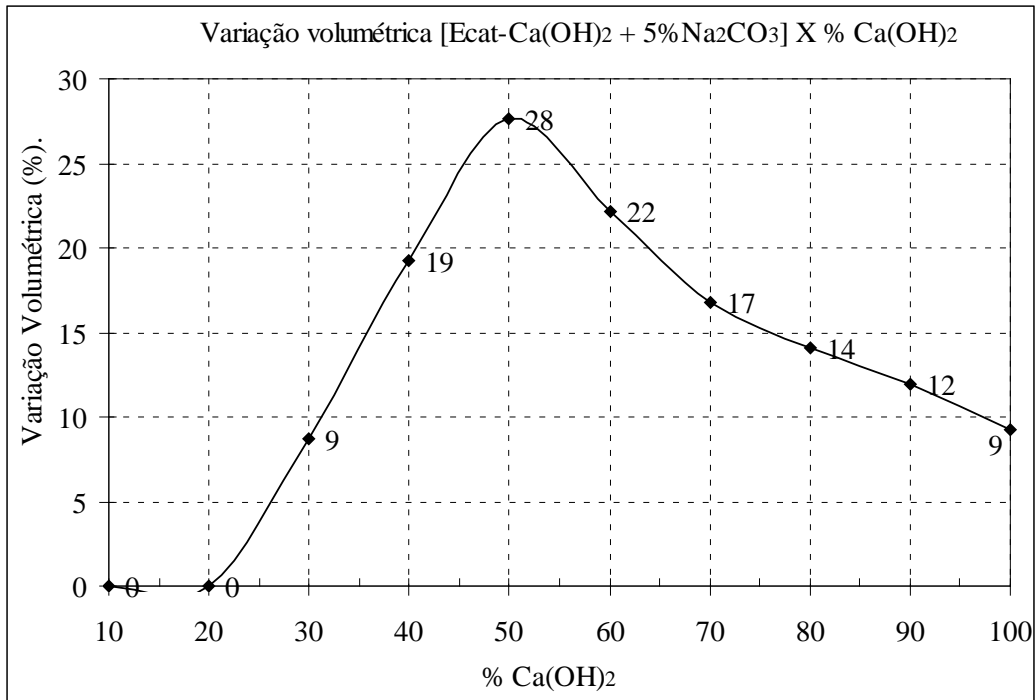


Figura 4.33. – $\Delta V(\%)$ X Teor de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ da mistura Ecat-Cal adicionado de $5\% \text{Na}_2\text{CO}_3$

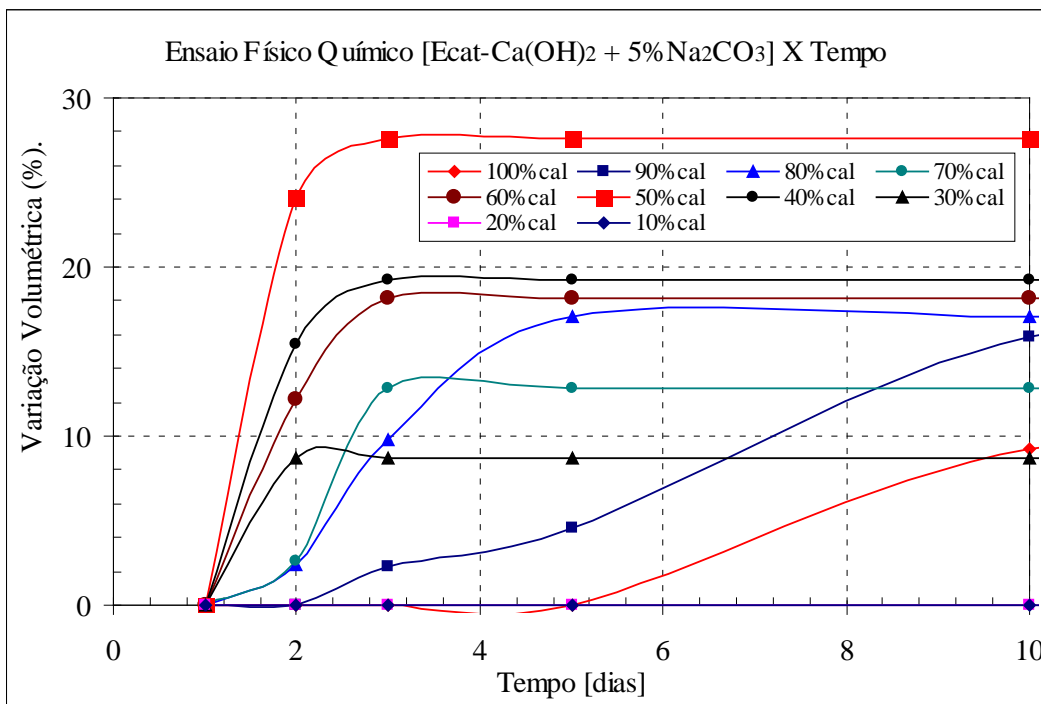


Figura 4.34. – $\Delta V(\%)$ X Tempo da mistura Ecat- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ adicionado de $5\% \text{Na}_2\text{CO}_3$

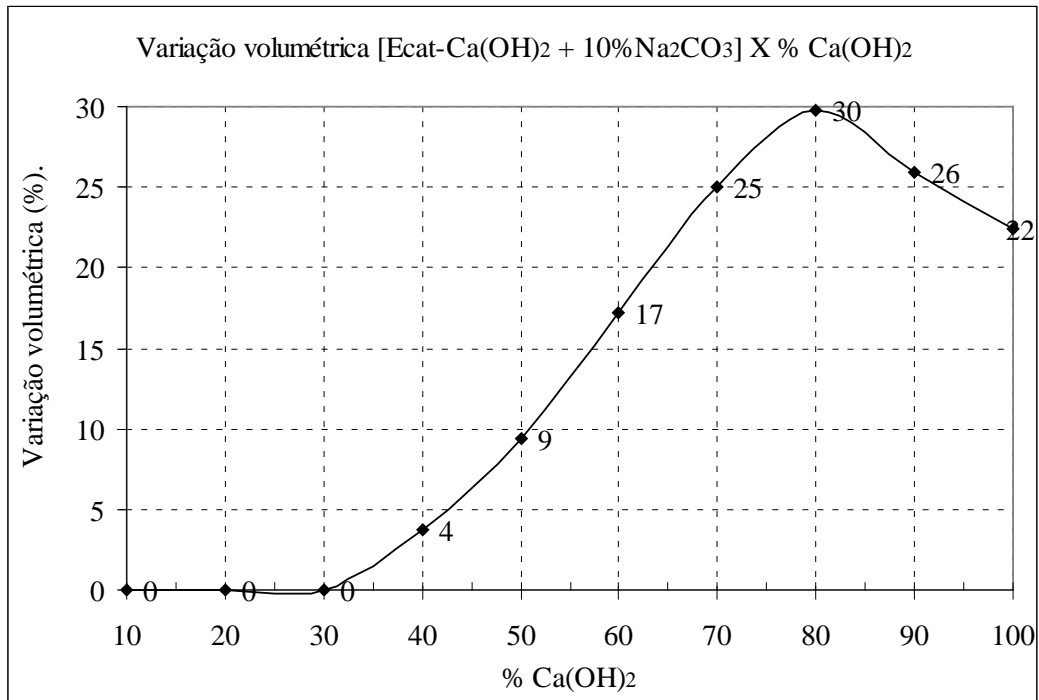


Figura 4.35. – $\Delta V(\%)$ X Teor de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ da mistura Ecat–Cal adicionado de $10\% \text{Na}_2\text{CO}_3$

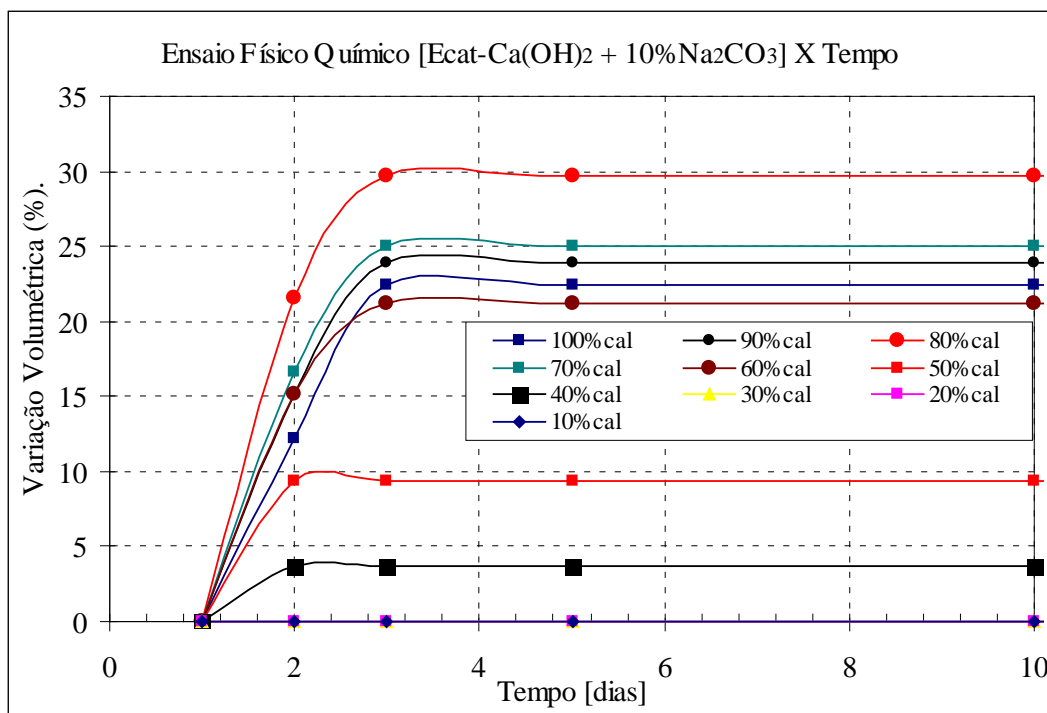
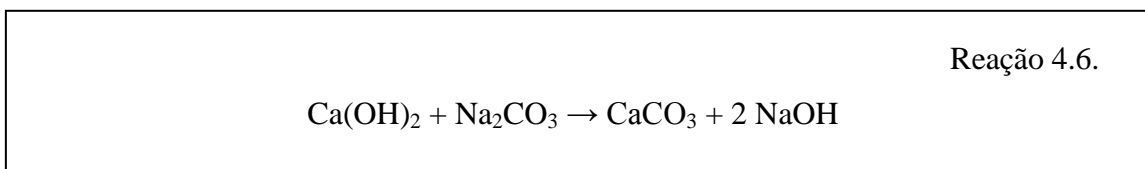


Figura 4.36. – $\Delta V(\%)$ X Tempo da mistura Ecat– $\text{Ca}(\text{OH})_2$ adicionado de $10\% \text{Na}_2\text{CO}_3$

Os gráficos de variação volumétrica com o tempo, figuras 4.34 e 4.35., mostram que a interação pozolânica Ecat-Ca(OH)₂-Na₂CO₃ apresenta caráter diferente com relação aos sistemas aditivados com CaSO₄.2H₂O e Na₂SO₄. Ela ocorre com velocidade inicial mais rápida e atinge o equilíbrio químico com apenas 3 dias. Este sistema, tal qual o aditivado com Na₂SO₄, é afetado pela reação química entre os dois reagentes ativadores da pozolanicidade, isto é, o Ca(OH)₂ e o Na₂CO₃ de acordo com a reação 4.6.



Neste caso ocorre a precipitação do carbonato de cálcio e forma-se o NaOH. O pH variou entre os valores 10 e 11 e a condutividade mostrou-se bastante instável ao longo do tempo semelhante ao sistema com CaCl₂.

Das figuras 4.11. a 4.19. e 4.25. a 4.36. tem-se a tabela 4.10. mostrando as diferenças entre os sistemas pesquisados.

Tabela 4.10. Comparação dos sistemas CaSO₄.2H₂O, Na₂SO₄, CaCl₂ e Na₂CO₃

	$\Delta V(\%)$ máxima	% Ca(OH) ₂	Tempo (dias)
Ecat-Ca(OH) ₂	106	40	40
Ecat-Ca(OH) ₂ -5% CaSO ₄ .2H ₂ O	147	90	3 a 10
Ecat-Ca(OH) ₂ -10% CaSO ₄ .2H ₂ O	144	80	3 a 10
Ecat-Ca(OH) ₂ -5% Na ₂ SO ₄	148	60	3 a 10
Ecat-Ca(OH) ₂ -10% Na ₂ SO ₄	126	90	3 a 10
Ecat-Ca(OH) ₂ -5% CaCl ₂	71	90	3 a 10
Ecat-Ca(OH) ₂ -10% CaCl ₂	67	100	3 a 10
Ecat-Ca(OH) ₂ -5% Na ₂ CO ₃	28	50	3
Ecat-Ca(OH) ₂ -10% Na ₂ CO ₃	30	80	3

4.2.6. O SISTEMA ECAT–Ca(OH)₂–Na₂SiO₄

Nos sistemas utilizando 5% ou 10% de Na₂SiO₄ em conjunto com o Ca(OH)₂ não ocorreram variações significativas nas provetas pelo método físico químico. O silicato de sódio impediu que o Ca(OH)₂ atuasse no resíduo.

O pH do sistema variou entre 10 e 11,5 no primeiro dia e na mesma faixa após o período de 03 anos. A condutividade apresentou valores próximos a zero ao longo de toda a reação.

4.2.7. O SISTEMA ECAT–CIMENTO

A figura 4.37. mostra os resultados das variações volumétricas percentuais máximas para o sistema Ecat-cimento e a figura 4.38 os valores da cinética da variação volumétrica percentuais.

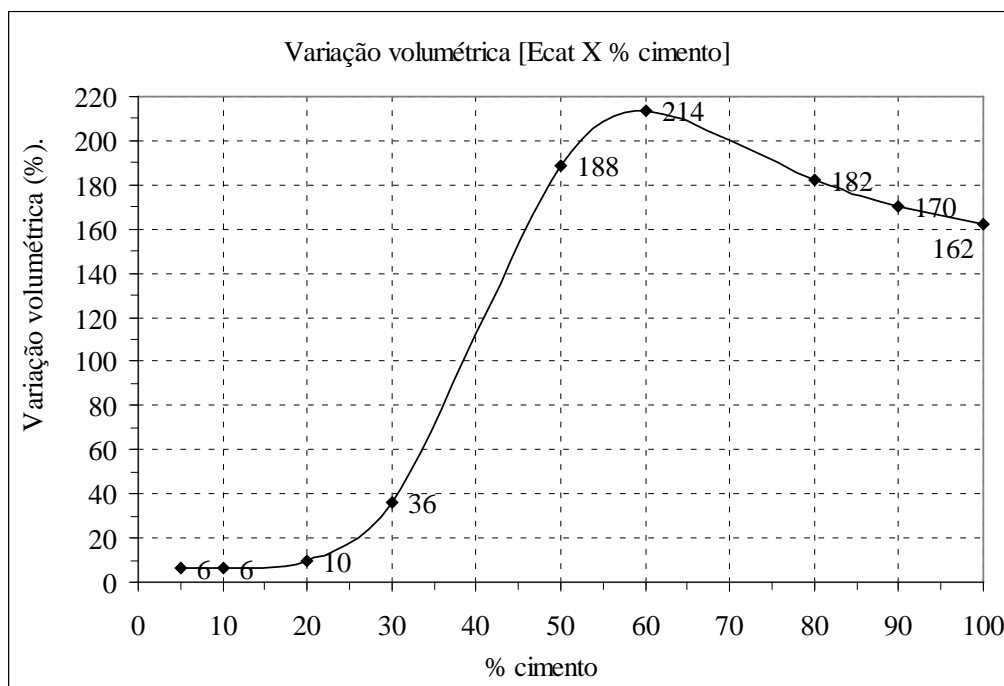


Figura 4.37 – Variação Volumétrica X Teor de Cimento para a mistura Ecat Cimento

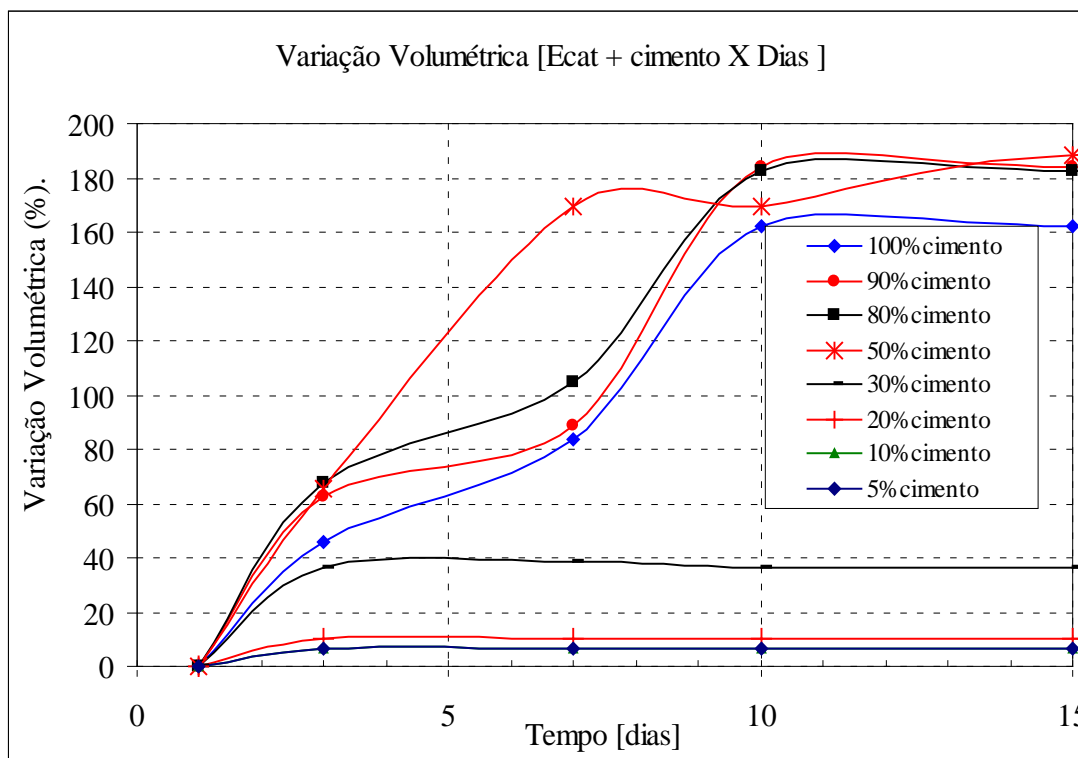


Figura 4.38 – Variação Volumétrica X Tempo da mistura Ecat cimento

Observando os gráficos 4.37 e 4.38, nota-se que, para teores acima de 50% de cimento, o processo de hidratação é drasticamente perturbado para o sistema Ecat-cimento e a ação do cimento é completamente neutralizada por porcentagens até 30-40%. A partir do valor de 50% é que a ação do cimento se faz sentir nitidamente. A interação química do Ecat mostra que o material entra em equilíbrio com o cimento para teores após 60%, sendo que o equilíbrio é mais lentamente atingido, levando 10 dias. Esse elevado valor para a porcentagem de cimento e o maior período de tempo devem-se à elevada superfície específica do Ecat ($ca=210m^2/g$), a qual está ligada à porosidade superficial deste.

O $Ca(OH)_2$ presente no cimento se processa mais lentamente nos poros e reage com a superfície do Ecat obstruindo-os, o que faz com que a difusão seja o mecanismo regulador da interação química (FAJARDO, 2005). O padrão de floculação do Ecat começa a ser visível para 30% de cimento, acentuando-se à medida que sua porcentagem aumenta. Visualmente a máxima floculação é atingida para 50% não sendo possível qualificar visualmente tal estado para teores de cimento acima daquele valor.

O método físico químico indicou que o sistema Ecat-cimento para teores de cimento menores do que 50% (com relação à massa do Ecat) os compostos de hidratação do cimento são quimicamente desestabilizados pelo Ecat, ficando de fato corroborado pelo pH do meio conforme mostrado na tabela 4.11., quando comparado com as tabelas 2.9. a 2.11. Eles perdem CaO progressivamente na tentativa do sistema restabelecer o equilíbrio químico original referente ao cimento puro. Isto significa que a potencialidade do cimento fica seriamente comprometida.

Tabela 4.11. – Valores do pH e condutividade do Ecat e cimento

Sistemas (pH ₀ =12,5; CEE ₀ =8,5mS/cm)	pH ₀₁	CEE ₀₁
70%Ecat–30%cimento	11,3	0,64
50%Ecat–50%cimento	11,8	0,93
20%Ecat–80%cimento	12,1	1,40
10%Ecat–90%cimento	12,1	0,64

Nota: pH₀ – pH inicial; pH₀₁ – pH após 01 dia; CEE₀ – suspensão inicial de Ca(OH)₂; CEE₀₁ – suspensão Ecat/Ca(OH)₂ após 01 dia;

Os valores do pH medidos mostram que mesmo para o teor de 50% de cal o sistema fica posicionado numa situação de instabilidade química para a maioria dos silicatos de cálcio hidratados e até mesmo para o monossulfato. Neste patamar de pH apenas espécies de aluminatos e silicatos com baixa razão (CaO/SiO₂) são capazes de existir. Para esta porcentagem a CEE foi igual a 0,93 e admitindo-se o valor inicial igual a 8,5 caracteriza que o sistema foi totalmente hidrolisado concluindo-se que 89% do Ca(OH)₂ inicial foi consumido.

Em todos os sistemas Ecat–Ca(OH)₂ com aditivos, somente na presença do CaSO₄.2H₂O têm-se o pH e CEE na faixa de valores estáveis estudados anteriormente. Para este sistema ocorreu a formação de produtos que conferem resistência, assim como a formação da etringita e diminuição do tempo requerido para o equilíbrio.

CAPÍTULO V

RESULTADOS E DISCUSSÃO DE PROPRIEDADES MECÂNICAS E FÍSICAS

5.1. CONFECCÃO DE SISTEMAS CIMENTÍCEOS E DETERMINAÇÃO DE PROPRIEDADES MECÂNICAS E FÍSICAS

5.1.1. RESISTÊNCIA A COMPRESSÃO SIMPLES (RCS)

A resistência a compressão simples foi determinada através da confecção de corpos de prova conformados a frio por compactação estática. O valor máximo utilizado durante a prensagem foi de 100kgf.cm^{-2} levando em conta a possibilidade de compactar os sistemas cimentíceos em uma prensa manual, sem necessidade de elevada pressão de compactação. Inicialmente foram produzidas mistura de Ecat-Ca(OH)₂ seguida da inserção dos aditivos. Por fim, foram acrescentados a caolinita, a areia e o cimento. Os sistemas foram produzidos com teores de água em relação a massa total da mistura seca de modo a tomarem a consistência seca friável a úmida friável.

É conhecido que existe estreita relação entre a conformação e a massa específica aparente de qualquer empreendimento baseado na atividade pozolânica de um material. Logo, a utilização de alguma forma de densificação mecânica que torne o sistema mais compacto, menos poroso, é indispensável. A compactação é o processo mais simples para a melhoria geral das pozolanas, atingindo todas as suas propriedades, e quando aplicada juntamente com um agente hidráulico, constata-se que provoca uma acentuada melhora nas suas propriedades principais. A compacidade do material a ser cimentado está direta e intimamente relacionada com a resistência mecânica, a variação volumétrica, a absorção d'água e a durabilidade.

Devido à natureza granular da mistura, o valor máximo que pôde ser obtido para a massa específica aparente seca (MEAS ou γ_s) foi de $1,12\text{g/cm}^3$ para razão Cal/Ecat entre 0,1 e 1,0 e de $1,20\text{g/cm}^3$ para razão Cal/Ecat igual a 1,0. Esta pequena diferença da massa específica aparente seca provavelmente ocorre devido à cal, que age como

auxiliar de compactação. Assim, foi adotado como procedimento padrão para a confecção dos corpos de prova a massa específica aparente seca igual a $1,12\text{g/cm}^3$ com razões 0,1; 0,3; 0,45; 0,6, 0,75 e 1,0 com 5% de aditivos (resultante do método físico químico).

Com o intuito de verificar o comportamento da resistência a compressão simples dos sistemas com valores menores de aditivos foram confeccionados corpos de prova com massa específica aparente seca igual a $1,20\text{g/cm}^3$ na razão Cal/Ecat igual a 1,0 com 2,5% de aditivos. O valor 2,5% de aditivo foi obtido através da análise preliminar dos valores de pH e CEE do Ecat (tabela 4.2).

5.1.2. O SISTEMA ECAT-Ca(OH)₂

As misturas que compõem o sistema Ecat-Ca(OH)₂ podem ser visualizadas na figura 5.1. para massa específica aparente seca igual a $1,12\text{g/cm}^3$ e tempo de cura de 7 dias.

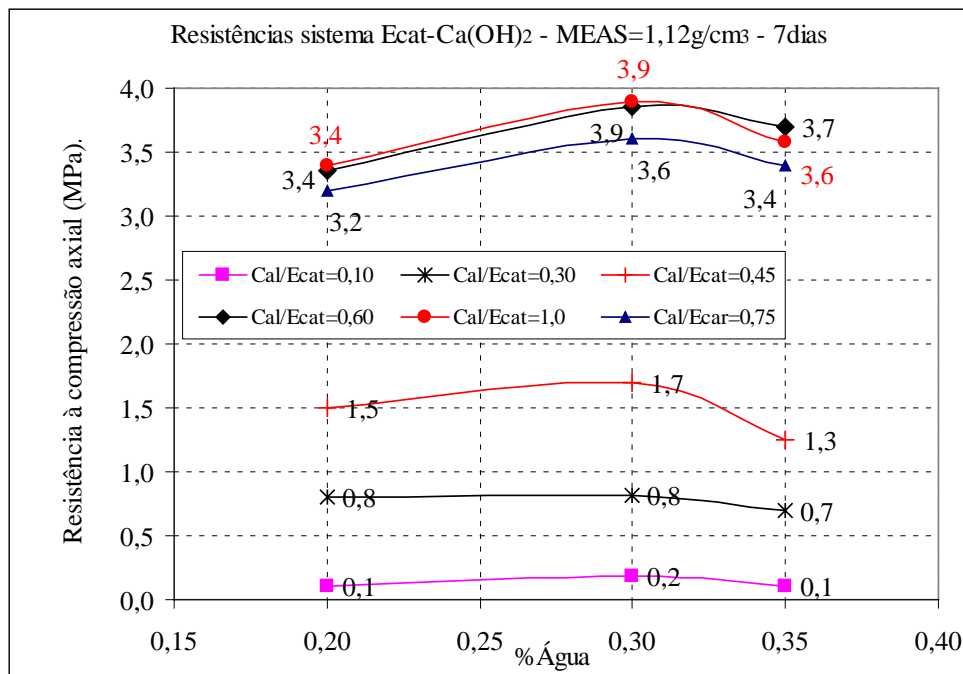


Figura 5.1. – RCS do sistema Ecat-Ca(OH)₂- $\gamma_s=1,12\text{g/cm}^3$ – tempo de cura 7dias

O ensaio físico químico mostrou que a razão Cal/Ecat ótima/mínima é igual a 0,4, ou seja, a partir desse valor existe disponibilidade de cal suficiente para reagir com o Ecat. Para 7 dias de cura o melhor valor da resistência a compressão simples foi obtido para a relação Cal/Ecat igual a 0,6 e 1,0 ambas com resistência de 3,9MPa. Com relação aos resultados mecânicos, existem vários caminhos de reação conforme as condições externas impostas ao corpo de prova que acabam por se refletir nas internas. Por exemplo, à medida que o Ca(OH)_2 vai sendo consumido, o caminho das reações muda se não houver uma fonte que mantenha a concentração da cal no mesmo nível.

Na figura 5.1. pode-se observar que a confecção dos corpos de prova não ultrapassou a relação Cal/Ecat igual a 1,0, porque foi levada em consideração a viabilidade econômica da mistura. Nesse sentido estão os resultados de PAYÁ *et al.* (2003) que constataram através de análises térmicas que o maior consumo de cal (em amostras no estado pastoso e após 28 dias de cura úmida) situou-se no intervalo de razões $(\text{Cal/Ecat})=(0,43 \text{ até } 2,33)$.

No ensaio de resistência a compressão simples também foi observado que novos aumentos na porcentagem de Ca(OH)_2 não resultam em aumento de resistência. Os maiores resultados para o sistema Cal/Ecat encontram-se nas tabelas 5.1. e 5.2. No momento em que a porcentagem de Ca(OH)_2 aumentou no sistema, de modo que toda atividade superficial fosse satisfeita, passando a haver um excesso suficiente para gerar um gradiente de concentração de íons Ca^{+2} e OH^- capaz de suprir com constância as superfícies dos grãos de Ecat, o processo pozolânico pode se manifestar na sua plenitude. Como exemplo, para 7 dias de cura, γ_s igual a $1,12\text{g/cm}^3$ e fator a/s igual a 0,30, a RCS aumentou drasticamente 1650% (de 0,2 \rightarrow 3,9MPa).

Para o sistema com maior MEAS ($\gamma_s=1,20 \text{ g/cm}^3$) ocorreu aumento da RCS. O aumento de 7% na massa específica aparente seca ($\gamma_s=1,12 \rightarrow \gamma_s=1,20$) g/cm^3 para a razão Cal/Ecat igual a 1,0, fator a/s igual a 0,30 e 7 dias de cura houve um aumento de 20% na resistência a compressão simples (3,5MPa \rightarrow 4,2MPa).

Tabela 5.1. – RCS para a mistura Ecat–Ca(OH)₂– $\gamma_s = 1,12 \text{g/cm}^3$ – 7 e 28 dias de cura

Formulação	Cura (dias)	γ_s (g/cm ³)	Fator (a/s)	RCS (MPa)
$\frac{Cal}{Ecat} = 0,10$	7	1,12	0,30	0,2
	28		0,30	0,2
$\frac{Cal}{Ecat} = 0,30$	7	1,12	0,30	0,8
	28		0,30	1,1
$\frac{Cal}{Ecat} = 0,45$	7	1,12	0,30	1,7
	28		0,30	2,1
	7		0,35	1,3
	28		0,35	1,5
$\frac{Cal}{Ecat} = 0,60$	7	1,12	0,30	3,9
	28		0,30	4,2
	7		0,35	3,6
	28		0,35	3,8
$\frac{Cal}{Ecat} = 0,75$	7	1,12	0,30	3,6
	28		0,30	4,4
	7		0,35	3,6
	28		0,35	3,9
$\frac{Cal}{Ecat} = 1,0$	7	1,12	0,30	3,5
	28		0,30	4,6
	7		0,35	3,8
	28		0,35	4,9

Tabela 5.2. – RCS para a mistura Ecat–Ca(OH)₂ – $\gamma_s=1,20\text{g/cm}^3$ – 7 e 28 dias de cura

Formulação	Cura (dias)	γ_s (g/cm ³)	Fator (a/s)	RCS (MPa)
$\frac{Cal}{Ecat} = 1,0$	7	1,20	0,30	4,2
	28		0,35	5,2

Das melhores misturas Cal/Ecat foram confeccionados corpos de prova com tempo de cura de 90 e 360 dias, tabelas 5.3 e 5.4., no intuito de observar o comportamento dos materiais cimentantes.

Tabela 5.3. – RCS para a mistura Ecat–Ca(OH)₂ – $\gamma_s=1,12\text{g/cm}^3$ – 90 dias de cura

Formulação	Cura (dias)	γ_s (g/cm ³)	Fator (a/s)	RCS (MPa)
$\frac{Cal}{Ecat} = 0,60$	90	1,12	0,30	5,4
	90		0,35	5,8
$\frac{Cal}{Ecat} = 1,0$	90	1,12	0,30	8,5
	90		0,35	9,0

Tabela 5.4. – RCS para a mistura Ecat–Ca(OH)₂ – $\gamma_s=1,20\text{g/cm}^3$ – 90 e 360 dias cura

Formulação	Cura (dias)	γ_s (g/cm ³)	Fator (a/s)	RCS (MPa)
$\frac{Cal}{Ecat} = 1,0$	90	1,20	0,30	13,9
	90		0,35	14,3
$\frac{Cal}{Ecat} = 1,0$	360	1,20	0,35	14,3,

De posse dos valores de resistência do sistema Cal/Ecat igual a 1,0, $\gamma_s=1,20\text{g/cm}^3$ e 35% de água, foi realizada a cinética do produto em função da resistência, figura 5.2. Pode-se calcular que a resistência à compressão simples aumentou 24% no período de cura de 7 dias para 28 (4,2MPa → 5,2MPa), e aumentou 240% para o período compreendido entre 7 e 90 dias (4,2MPa 14,3MPa). Entretanto , para um

período de 90 a 360 dias a resistência se manteve inalterada. O aumento da resistência que ocorreu no período inicial no sistema Ecat–Ca(OH)₂ foi caracterizado em virtude do C-S-H.

A curva representada pela figura 5.2. mostra que para este sistema pozolânico e períodos longos tem-se como resultante maiores resistências. É importante lembrar que a resistência adquirida ultrapassa os valores requeridos quando se relaciona com os materiais de baixa resistência controlada (MBRC), para blocos cerâmicos, por exemplo, é necessária uma faixa que varia entre 3MPa e 4MPa.

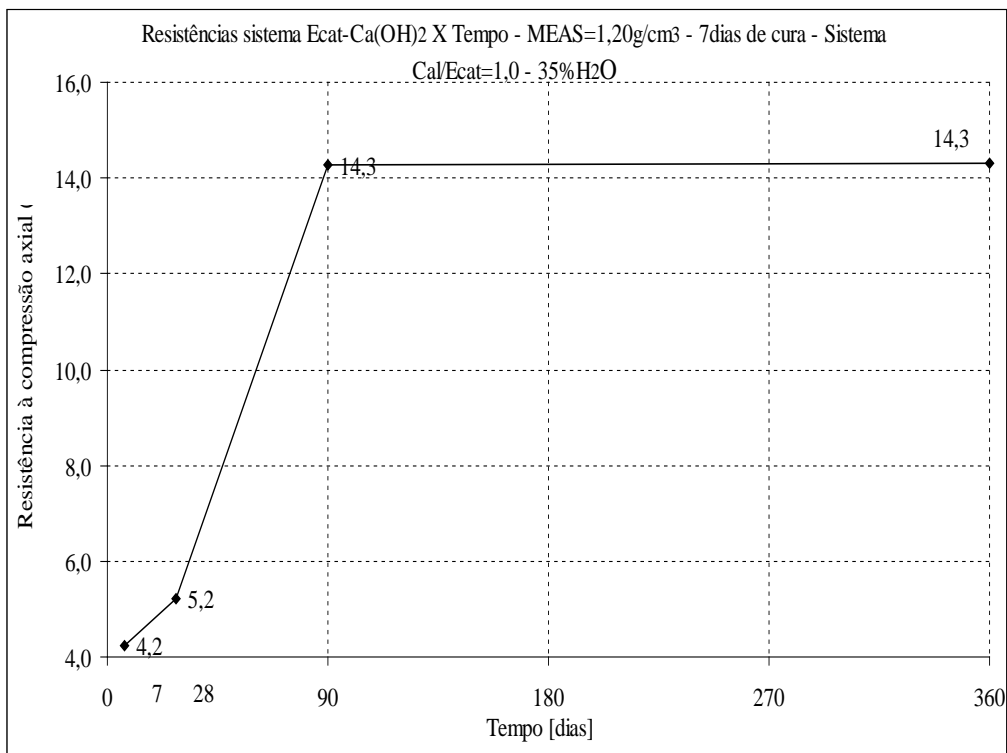


Figura 5.2. – Resistência ao longo do tempo do sistema Cal/Ecat=1,0

5.1.3. O SISTEMA ECAT–Ca(OH)₂–CaSO₄.2H₂O

A figura 5.3. apresenta o gráfico com os maiores valores da resistência a compressão simples para o sistema Ecat–Ca(OH)₂ acrescido de 5% CaSO₄.2H₂O.

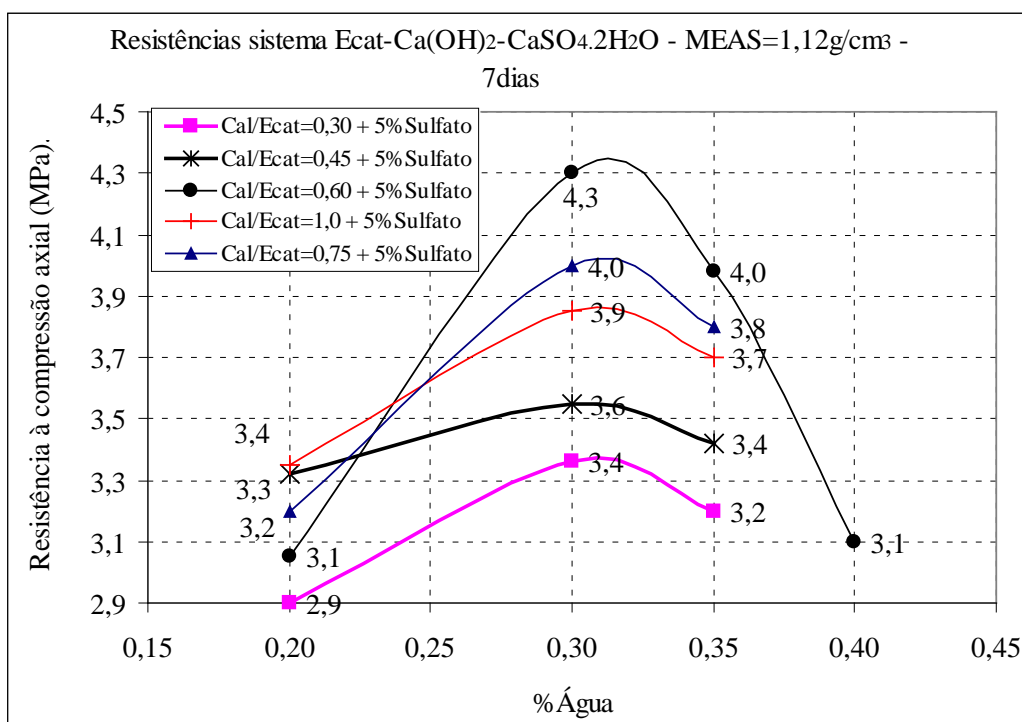


Figura 5.3. – RCS sistema Ecat–Ca(OH)₂-5%CaSO₄.2H₂O – $\gamma_s=1,12\text{g/cm}^3$ – cura 7dias

O ensaio físico químico apresentou como maior variação volumétrica no sistema Ecat–Ca(OH)₂–CaSO₄.2H₂O o valor de teor de cal igual a 0,90. Os resultados mecânicos para o período de 7 dias de cura e massa específica aparente seca igual a 1,12g/cm³ estão representados na tabela 5.5. O maior valor de resistência aponta para a proporção Cal/Ecat igual a 0,60 e teor de água igual a 30% cujo valor foi igual a 4,3MPa.

Comparando o sistema Cal/Ecat adicionado de CaSO₄.2H₂O com o sistema Cal/Ecat igual a 0,60 nas mesmas condições e 7 dias de cura houve um aumento de 10% de resistência.

Tabela 5.5. – RCS para a mistura Ecat–Ca(OH)₂ e 5%CaSO₄.2H₂O – $\gamma_s=1,12\text{g/cm}^3$ – 7 dias de cura

Formulação	Cura (dias)	γ_s (g/cm ³)	Fator (a/s)	RCS (MPa)
$\frac{Cal}{Ecat} = 0,10$	7	1,12	0,30	1,7

Formulação	Cura (dias)	γ_s (g/cm ³)	Fator (a/s)	RCS (MPa)
$\frac{Cal}{Ecat} = 0,30$	7	1,12	0,30	3,3
$\frac{Cal}{Ecat} = 0,45$	7	1,12	0,30	3,6
$\frac{Cal}{Ecat} = 0,60$	7	1,12	0,30	4,3
	7		0,35	4,0
$\frac{Cal}{Ecat} = 0,75$	7	1,12	0,30	4,0
	7		0,35	3,8
$\frac{Cal}{Ecat} = 1,0$	7	1,12	0,30	3,9
	7		0,35	3,7

Para o sistema com teor de 2,5% de CaSO₄.2H₂O, representado na tabela 5.6., houve também um pequeno aumento nas resistências devido ao maior valor da massa específica aparente seca.

Foram confeccionados corpos de prova para 90 e 360 dias na relação Cal/Ecat igual a 1,0 com 2,5% CaSO₄.2H₂O e massa específica aparente seca igual a 1,12g/cm³ e para a relação Cal/Ecat igual a 0,6 para 90 dias com 5% CaSO₄.2H₂O e massa específica aparente seca igual a 1,12g/cm³ (tabelas 5.7. e 5.8. respectivamente).

Tabela 5.6. –RCS para a mistura Ecat–Ca(OH)₂ e 2,5% CaSO₄.2H₂O – $\gamma_s=1,20\text{g/cm}^3$ –
7 dias de cura

Formulação	Cura (dias)	γ_s (g/cm ³)	Fator (a/s)	RCS (MPa)
$\frac{Cal}{Ecat} = 1,0$	7	1,20	0,30	4,8
	7		0,35	5,5

Tabela 5.7. –RCS para a mistura Ecat–Ca(OH)₂ e 2,5% CaSO₄.2H₂O – $\gamma_s=1,20\text{g/cm}^3$ –
90 e 360 dias de cura

Formulação	Cura (dias)	γ_s (g/cm ³)	Fator (a/s)	RCS (MPa)
$\frac{Cal}{Ecat} = 1,0$	90	1,20	0,30	10,7
	90		0,35	10,9
	360		0,35	12,3

Tabela 5.8. – RCS para a mistura Ecat–Ca(OH)₂ e 5% CaSO₄.2H₂O – $\gamma_s=1,12\text{g/cm}^3$ –
90 e 360 dias de cura

Formulação	Cura (dias)	γ_s (g/cm ³)	Fator (a/s)	RCS (MPa)
$\frac{Cal}{Ecat} = 0,60$	90	1,12	0,30	7,0
	90		0,35	7,5
$\frac{Cal}{Ecat} = 1,0$	90	1,12	0,30	4,9
	90		0,35	7,4

Os valores de resistência do sistema Cal/Ecat igual a 1,0, massa específica aparente seca igual a $1,20\text{g/cm}^3$ e 35% de H₂O estão representadas na figura 5.4. Foi calculado que a resistência a compressão simples aumentou 98% no período de cura de 7 dias para 90 dias (5,5MPa→ 10,9MPa). Entretanto, para um período compreendido entre 90 e 360 dias a resistência teve apenas 13% de ganho de resistência (10,9MPa→ 12,3MPa). O aumento das resistências que ocorreram no período inicial foi caracterizado pela formação de C-S-H e de etringita ou monossulfato.

Para efeito comparativo, a figura 5.5. mostra as resistências na razão água/sólidos (a/s) igual a 0,35 e massa específica aparente seca igual a $1,20\text{g/cm}^3$ para o sistema Ecat–Ca(OH)₂ e para o sistema Ecat–Ca(OH)₂–CaSO₄.2H₂O. Na presença do CaSO₄.2H₂O o sistema Ecat–Ca(OH)₂ apresentou maior resultado na resistência a compressão simples no período inicial, 7 dias de cura, pois neste sistema ocorre a formação da etringita – substância responsável pelo aumento de resistência inicial. Ao longo do tempo, o sistema sem CaSO₄.2H₂O adquiriu maiores resultados, todavia, entre

90 e 360 dias de cura praticamente não houve acréscimo de resistência, enquanto no sistema com $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a resistência aumentou.

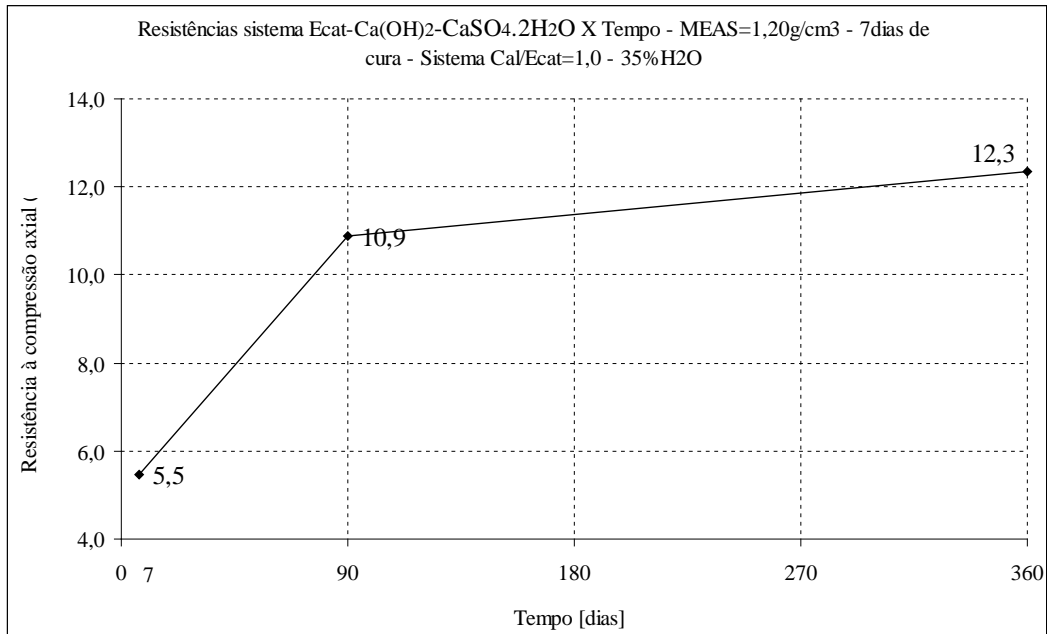


Figura 5.4. – Resistência ao longo do tempo do sistema Cal/Ecat=1,0 com 2,5% $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

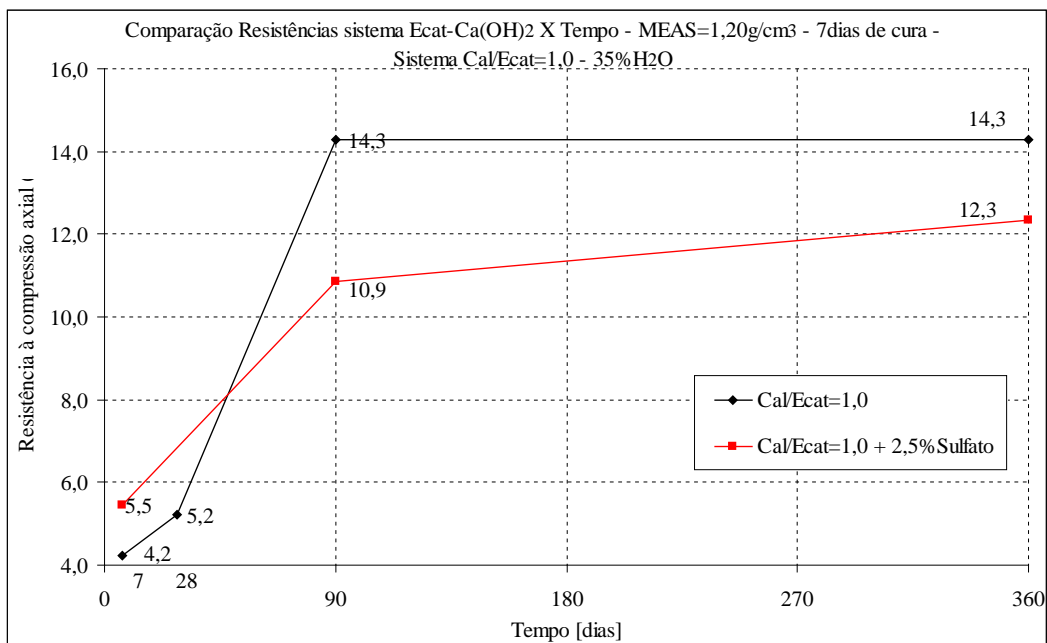


Figura 5.5 – Comparação do Ca(OH)_2 / Ecat na presença e ausência de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

A diferença entre os dois sistemas é nos 7 dias iniciais 28% maior para a mistura com $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; aos 90 dias 31% maior sem $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e com 360 dias 16% maior para o sistema sem $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Esses resultados apontam no sentido do enfraquecimento em longo prazo para as misturas Ecat- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ adicionadas com o $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Entretanto, a presença desta foi importante pois acelerou a reação pozolana $\text{Ca}(\text{OH})_2$, fato verificado pelo Método Físico Químico, levando à estabilização do sistema antes do término do período de cura de 7 dias.

Para o sistema Ecat- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ contendo 10% de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ os valores foram similares aos de 5% deste sal para 7 e 28 dias de cura.

A formação da etringita em sistemas cimentícios é regida por uma série de fatores conforme visto anteriormente. Na presença de íons $(\text{SO}_4)^{-2}$ existem transformações não somente na fase aluminosa mas também no silicato, levando à formação de quantidades suplementares de etringita. A etringita quando em quantidades bem determinada age de forma positiva na resistência dos materiais.

Na tabela 5.9. encontram-se algumas formulações com os valores de pH (durante os 30 primeiros dias), o percentual de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ utilizado, fator água e o logaritmo da concentração do $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Tabela 5.9. – pH e log da concentração de sistemas com $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Formulação	γ_s (g/cm^3)	Fator a/s	Faixa $\text{pH}_{0 \rightarrow 30}$	% $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Log Concentração (sulfato)
$\frac{\text{Cal}}{\text{Ecat}} = 0,60$	1,12	0,35	13 a 11,8	5%	-1,85
$\frac{\text{Cal}}{\text{Ecat}} = 1,0$	1,12	0,35	13 a 12,1	5%	-1,85
$\frac{\text{Cal}}{\text{Ecat}} = 1,0$	1,20	0,35	13 a 12,0	2,5%	-1,55

Nota: $\text{pH}_{0 \rightarrow 30} = \text{pH}$ entre o primeiro e trigésimo dia.

Verificou-se para estes sistemas que a temperatura ficou em torno de 40°C

Através dos valores da tabela 5.9. foi possível verificar o comportamento da etringita nos sistemas, e as figuras 2.15. e 2.18. enquadram os sistemas Ecat–Ca(OH)₂–CaSO₄.2H₂O no campo de existência estável com formação massiva da etringita.

5.1.4. O SISTEMA ECAT–CAL–Na₂SO₄

Os ensaios de resistência mecânica mostraram como maiores resultados para os sistemas Ecat–Ca(OH)₂ na presença ou ausência de CaSO₄.2H₂O a razão Cal/Ecat igual a 0,6. Mediante estes resultados foram confeccionados corpos de prova nas proporções 0,6 e 1,0. As tabelas 5.10.e 5.11. mostram os valores do ensaio de resistência a compressão simples dos sistemas com 5%Na₂SO₄ para um período de cura de 7 dias.

Tabela 5.10. – RCS mistura Ecat–Ca(OH)₂ 5%Na₂SO₄ – $\gamma_s=1,12\text{g/cm}^3$ – 7 dias cura

Formulação	Cura (dias)	γ_s (g/cm ³)	Fator (a/s)	RCS (MPa)
$\frac{Cal}{Ecat} = 0,60$	7	1,12	0,30	4,4
	7		0,35	5,8
$\frac{Cal}{Ecat} = 1,0$	7	1,12	0,30	5,3
	7		0,35	5,8

Tabela 5.11. –RCS para a mistura Ecat–Ca(OH)₂ e 2,5% Na₂SO₄ – $\gamma_s=1,20\text{g/cm}^3$ – 7 dias de cura

Formulação	Cura (dias)	γ_s (g/cm ³)	Fator (a/s)	RCS (MPa)
$\frac{Cal}{Ecat} = 1,0$	7	1,20	0,30	7,1
	7		0,35	6,0

Foram obtidos valores superiores de resistência no sistema com Na₂SO₄ quando comparados com o CaSO₄.2H₂O para 7 dias de cura. Assim como nos sistemas anteriores, foram confeccionados corpos de prova com tempo de cura de 90 dias, cujos resultados são mostrados nas tabelas 5.12. e 5.13.

Tabela 5.12. – RCS para a mistura Ecat–Ca(OH)₂ e 5%Na₂SO₄ – $\gamma_s=1,12\text{g/cm}^3$ – 90 dias de cura

Formulação	Cura (dias)	γ_s (g/cm ³)	Fator (a/s)	RCS (MPa)
$\frac{Cal}{Ecat} = 0,60$	90	1,12	0,30	3,4
	90		0,35	8,3
$\frac{Cal}{Ecat} = 1,0$	90	1,12	0,30	3,5
	90		0,35	6,8

Tabela 5.13. –RCS para a mistura Ecat–Ca(OH)₂ e 2,5% Na₂SO₄ – $\gamma_s=1,20\text{g/cm}^3$ – 90 dias de cura

Formulação	Cura (dias)	γ_s (g/cm ³)	Fator (a/s)	RCS (MPa)
$\frac{Cal}{Ecat} = 1,0$	90	1,20	0,30	3,7
	90		0,35	9,7

O sistema Ecat–Ca(OH)₂ aditivado com Na₂SO₄ mostrou grande sensibilidade com relação ao fator água/sólidos. Para 90 dias de cura no sistema de massa específica aparente seca 1,20g/cm³ e 35% de água, foi obtida resistência de 9,7MPa, que foi 62% maior do que para o período de 7 dias de cura. Entretanto, o mesmo sistema com 90 dias de cura e 30% de água teve queda no valor de resistência (3,7MPa), com diferença de 50% para 7 dias de cura.

Para o sistema com massa específica aparente seca igual a 1,12g/cm³ também ocorreu queda no valor de resistência a compressão simples, como exemplo, na razão Cal/Ecat igual a 0,6, 30% de água e 7 dias de cura apresentou resistência de 4,4MPa e em 90 dias de cura 3,4MPa; a diferença foi de 22%.

As causas da irregularidade e do enfraquecimento dos corpos de prova no sistema decorre da reação entre o Na_2SO_4 e o $\text{Ca}(\text{OH})_2$, que gera como produto o NaOH na mistura elevando o pH do meio e mantendo a CEE elevada. Assim, com alto teor de álcalis (NaOH) para a formação da etringita maior quantidade de sulfato na solução é necessária, ocorrendo a decomposição, conforme visto anteriormente, e o excesso de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ pode levar a formação da etringita atrasada.

Outro fator importante que pode gerar o enfraquecimento quando utilizado o hidróxido de sódio trata deste composto ficar em solução nos poros do concreto podendo reagir com sílica amorfa de alguns agregados, resultando em compostos expansivos e, em situações muito raras, pode também chegar a substituir o CaO nas cadeias do C-S-H, resultando em componentes menos resistentes.

Outro fato provável para o enfraquecimento dos corpos de prova refere-se ao íon Na^+ , que reage rapidamente com os aluminatos hidratados de cálcio causando com o tempo a descalcificação do material cimentante. O NaOH aumenta as resistências à compressão das pastas nas idades iniciais, mas as diminui ao longo do tempo. O NaOH acelera a formação da etringita, e o teor de etringita nas pastas, assim como a expansão, aumenta com o aumento da concentração deste hidróxido.

5.1.5. O SISTEMA ECAT- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - CaCl_2

As tabelas 5.14. e 5.15. mostram valores do ensaio de resistência a compressão simples para tempos de cura de 7 dias e 90 dias.

O ensaio físico químico para o sistema utilizando o cloreto não revelou alta atividade pozolânica. A utilização do sal cálcio no sistema mostrou grande irregularidade nos valores da resistência a compressão simples ao longo do tempo. Para 90 dias de cura e massa específica aparente seca igual a $1,20\text{g/cm}^3$ e 35% de água, foi obtido resistência de 11,3MPa, mas o mesmo sistema com $1,12\text{g/cm}^3$ mostrou queda do valor da resistência para 4,5MPa.

Tabela 5.14. – RCS para a mistura Ecat–Ca(OH)₂ e 5% CaCl₂ – $\gamma_s=1,12\text{g/cm}^3$ – 7 e 90 dias de cura

Formulação	Cura (dias)	γ_s (g/cm ³)	Fator (a/s)	RCS (MPa)
$\frac{Cal}{Ecat} = 0,60$	7	1,12	0,30	3,7
	7		0,35	3,2
$\frac{Cal}{Ecat} = 0,60$	90	1,12	0,30	3,6
	90		0,35	2,1
$\frac{Cal}{Ecat} = 1,0$	7	1,12	0,30	3,9
	7		0,35	3,4
$\frac{Cal}{Ecat} = 1,0$	90	1,12	0,30	5,6
	90		0,35	4,5

Tabela 5.15. –RCS para a mistura Ecat–Ca(OH)₂ e 2,5% CaCl₂ – $\gamma_s=1,20\text{g/cm}^3$ – 7 e 90 dias de cura

Formulação	Cura (dias)	γ_s (g/cm ³)	Fator (a/s)	RCS (MPa)
$\frac{Cal}{Ecat} = 1,0$	7	1,20	0,30	6,5
	7		0,35	4,9
$\frac{Cal}{Ecat} = 1,0$	90	1,20	0,30	8,1
	90		0,35	11,3

A irregularidade causada neste sistema ajusta-se perfeitamente ao estudo de HOGLUND (1992) que concluiu a possibilidade de formação do monocloroaluminato que leva à destruição da etringita e do material cimentante.

5.1.6. O SISTEMA ECAT–Ca(OH)₂–Na₂CO₃

Para este sistema não foi possível preparar os corpos de prova devido à elevada fragilidade dos mesmos. Durante a manipulação, invariavelmente, eles quebravam e trincavam.

A fragilidade do sistema com carbonato de sódio pode ser explicada pela formação de carboaluminatos, razão pela qual os corpos de prova não adquirem resistência no instante inicial.

5.1.7. O SISTEMA ECAT–CAL–Na₂SiO₃

Apesar de o método físico químico indicar pequena interação química entre o Ecat–Ca(OH)₂ e o Na₂SiO₃, foram confeccionados corpos de prova para as mesmas relações que as anteriores. O resultado foi semelhante ao do sistema contendo Na₂CO₃, os corpos de prova trincaram durante o período de cura na câmara úmida para 7 e 90 dias de cura.

No sistema com Na₂SiO₃ houve disponibilidade de íon silicato podendo ocorrer a formação de taumasita (não cimentante) ao longo do tempo, razão pela qual os corpos de prova não adquirem resistência (GOUDA, 1975 e KOLLMANN, 1977).

5.2. INVESTIGAÇÃO ANALÍTICA INSTRUMENTAL DOS SISTEMAS A BASE DE ECAT

Os sistemas que apresentaram os maiores valores de resistência a compressão simples foram as misturas de Ecat–Ca(OH)₂ e Ecat–Ca(OH)₂–CaSO₄.2H₂O nas razões

$\frac{Cal}{Ecat} = 0,45$, $\frac{Cal}{Ecat} = 0,60$, $\frac{Cal}{Ecat} = 0,75$ e $\frac{Cal}{Ecat} = 1,0$. Foram selecionados os sistemas de razões $\frac{Cal}{Ecat} = 0,45$ e $\frac{Cal}{Ecat} = 1,0$ para avaliações através das agulhas de Le

Chatelier, difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura. A tabela 5.16. mostra as características dos sistemas analisados.

Tabela 5.16. – Sistemas a base de Ecat analisados

Sistemas	% CaSO ₄ .2H ₂ O	γ_s (g/cm ³)	Fator (a/s)	Tempo de cura
$\frac{Cal}{Ecat} = 0,45$	0%	1,12	0,35	360 dias
$\frac{Cal}{Ecat} = 1,0$	0%	1,12		
$\frac{Cal}{Ecat} = 0,45$	5%	1,12		
$\frac{Cal}{Ecat} = 1,0$	2,5%	1,20		

5.2.1. EXPANSIBILIDADE: ENSAIO DAS AGULHAS DE LE CHATELIER

Os ensaios de Le Chatelier foram realizados com objetivo de verificar a expansão dos sistemas pozolânicos. Em todas as misturas com Ecat (tabela 5.17.) não houve expansão além dos limites determinados pela norma (para cimentos Portland, é limitada em 10mm), todas ficaram na faixa de expansão entre 1 e 3mm. Um exemplo do ensaio e das agulhas de Le Chatelier pode ser visualizado na figura 5.6.



Figura 5.6. – Agulhas de Le Chatelier para sistemas com Ecat

Tabela 5.17. – Sistemas a base de Ecat analisados pelas Agulhas de Le Chatelier

Sistemas	% CaSO ₄ .2H ₂ O	γ_s (g/cm ³)	Expansão (mm)	Tempo
$\frac{Cal}{Ecat} = 0,45$	0%	1,12	1	24 horas
$\frac{Cal}{Ecat} = 1,0$	0%	1,12	1	
$\frac{Cal}{Ecat} = 0,45$	5%	1,12	2	
$\frac{Cal}{Ecat} = 1,0$	2,5%	1,20	3	

Para fins comparativos foi realizado o ensaio de Le Chatelier em um cimento expansivo. Uma agulha foi preenchida somente com o cimento expansivo com 40% de água, já uma segunda agulha apresentava a proporção 1:3 (cimento:areia) com 25% de água (figura 5.7.).



Figura 5.7. – Agulhas de Le Chatelier após 1 hora. À esquerda agulha com cimento expansivo, à direita agulha na proporção (cimento:areia) 1:3

Na figura 5.7. é possível visualizar a abertura das agulhas decorrido 1 hora de ensaio enquanto na figura 5.8. após 24 horas. Com 1 hora de ensaio observou-se que a agulha que possuía somente o cimento expansivo apresentava expansão com abertura de 3mm. Aguardando o ensaio em um tempo maior – 24 horas – observou-se que a agulha que possuía somente cimento expansivo apresentava abertura maior que 10mm – limite acima do permitido para materiais cimentícios – enquanto a de razão 1:3 expandiu 8mm.



Figura 5.8. – Agulhas de Le Chatelier após 24 horas. À esquerda agulha com cimento expansivo, à direita agulha na proporção (cimento:areia) 1:3

5.2.2. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Na difração de raios-X, mostrada na figura 5.9., para a mistura Ecat–Ca(OH)₂ nas razões $\frac{Cal}{Ecat} = 0,45$ e $\frac{Cal}{Ecat} = 1,0$ foram identificados picos que correspondem às seguintes fases: quartzo, calcita, brucita, dolomita e laumontita. A calcita é proveniente da carbonatação da cal. A brucita e dolomita são certamente oriundas da cal utilizada. A laumontita acredita-se que faça parte do sistema favorecendo o aumento da resistência.

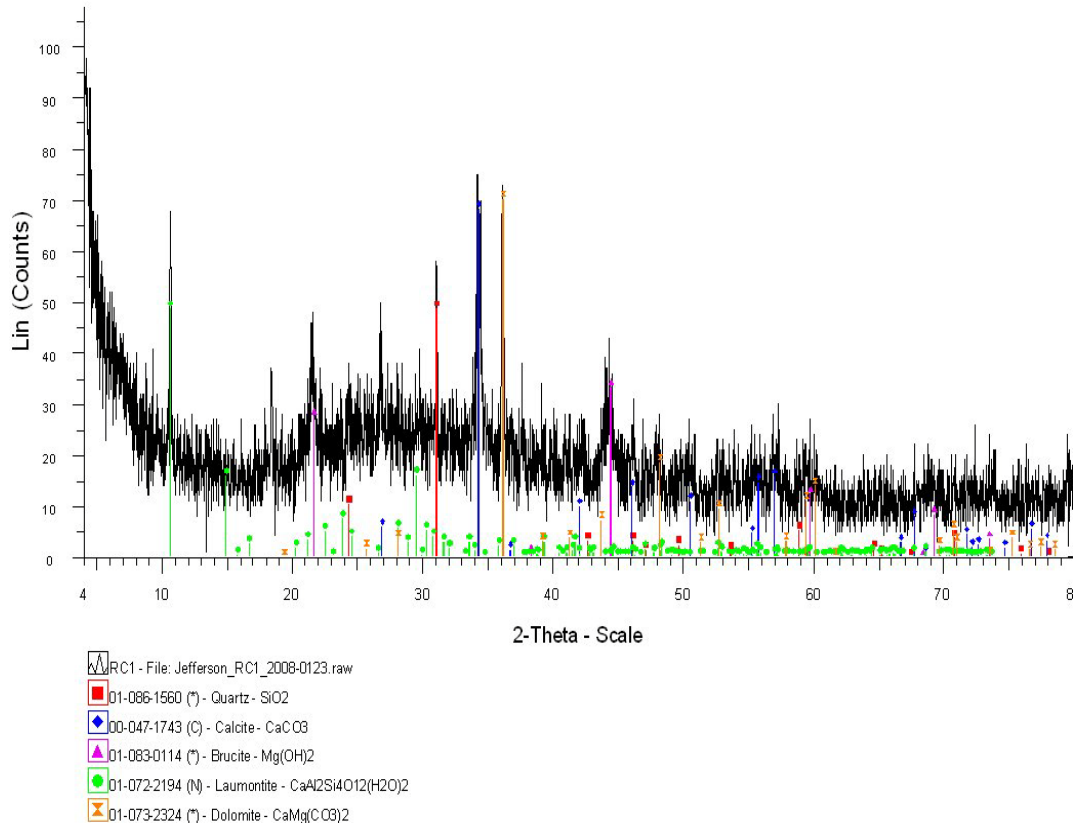


Figura 5.9. DRX para os sistemas $\frac{Cal}{Ecat} = 0,45$

O sistema $\frac{Cal}{Ecat} = 0,45$ apresentou picos de difração de raio-X semelhantes ao sistema $\frac{Cal}{Ecat} = 1,0$ com exceção da gipsita.

No sistema $\frac{Cal}{Ecat} = 1,0$ acrescido de CaSO₄.2H₂O, figura 5.10., foram identificados picos que correspondem às seguintes fases: quartzo, calcita, brucita, dolomita e gipsita. A presença da gipsita no sistema pode indicar que parte do CaSO₄.2H₂O não reagiu (encontrando-se em excesso) gerando ao sistema, em longo prazo, a formação de rupturas e trincas. Outra possível explicação refere-se à possibilidade de degradação da etringita formada nos momentos iniciais.

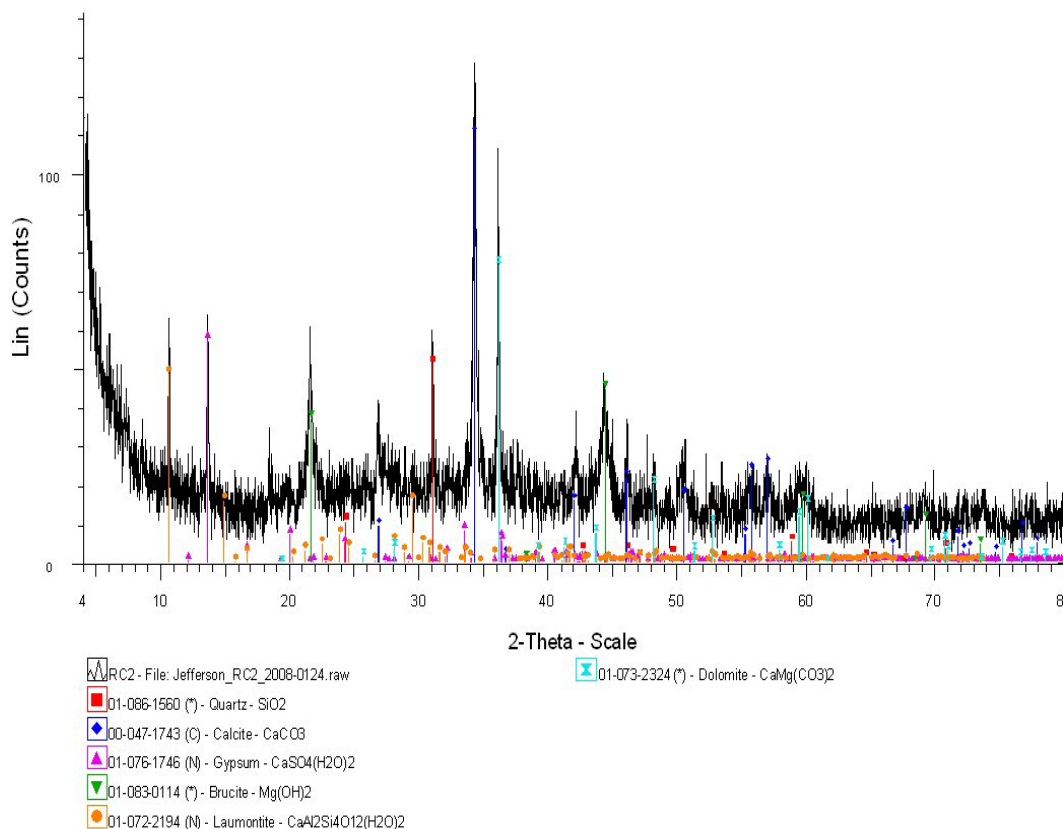


Figura 5.10. DRX para o sistema $\frac{Cal}{Ecat} = 1,0$ acrescido de $CaSO_4 \cdot 2H_2O$

Os exames de DRX são totalmente inconclusivos devido à baixa qualidade em geral dos difratogramas (forte ruído de fundo) bem como à limitação imposta à técnica analítica pela paracristalinidade dos neocompostos formados. Os parâmetros cristalográficos não se ajustaram à composição química na análise.

Nesta análise era esperada a detecção do C-S-H, da etringita e do monossulfato, porém, é importante salientar que os testes padrões de difração da etringita e monossulfato são diferentes e ambas apresentam o índice de água elevada, ficando altamente suscetíveis aos danos do feixe e do vácuo. A ausência de cal no difratograma certamente deve-se ao seu intenso consumo pela interação com o Ecat assim como a carbonatação. No caso do C-S-H atribui-se sua não detecção à sua baixa cristalinidade.

5.2.3. AVALIAÇÃO DA MICROESTRUTURA

Foram observadas e analisadas, simultaneamente, as microestruturas de sistemas (Ecat–Ca(OH)₂ e Ecat–Ca(OH)₂–CaSO₄.2H₂O) por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e por espectroscopia por dispersão de energia (EDS), representadas por pontos, mostrados nas figuras 5.11. a 5.31. O objetivo desta análise refere-se à obtenção de informações sobre a morfologia, o estado cristalino, tamanho das partículas e a ocorrência da formação de cristais de forma fibrosa de textura alveolar ou agulhas, caracterizando a formação da etringita ou monossulfato, cristais fibrilares constatando a presença de C-S-H, a identificação da composição química das estruturas, além de permitir comparar as microestruturas dos sistemas. As análises apresentaram, em todo momento, o elemento químico ouro (Au) devido à metalização das amostras, anteriormente à análise do MEV. A espectroscopia para o sistema Cal/Ecat igual a 0,45, representado na figura 5.11., apresentou nos pontos (1), (2) e (4) os elementos químicos alumínio (Al), silício (Si) e cálcio (Ca) em quantidades semelhantes (figuras 5.12., 5.13. e 5.15.); a aparência recai em uma estrutura porosa caracterizando a presença de aluminatos e silicatos hidratados. No ponto (3) ocorreu aumento dos elementos cálcio (Ca) e silício (Si). Nas figuras 5.12. a 5.15. tem-se as análises por EDS.

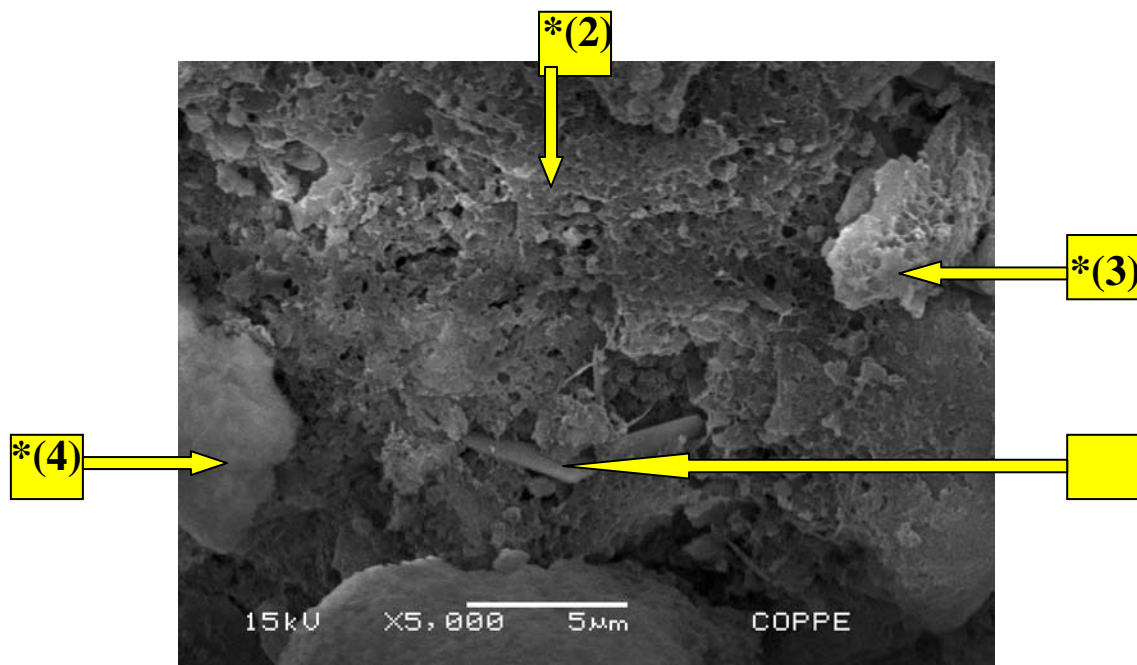


Figura 5.11. – Microfractografia da microestrutura do sistema $\frac{Cal}{Ecat} = 0,45$

Full scale counts: 2001

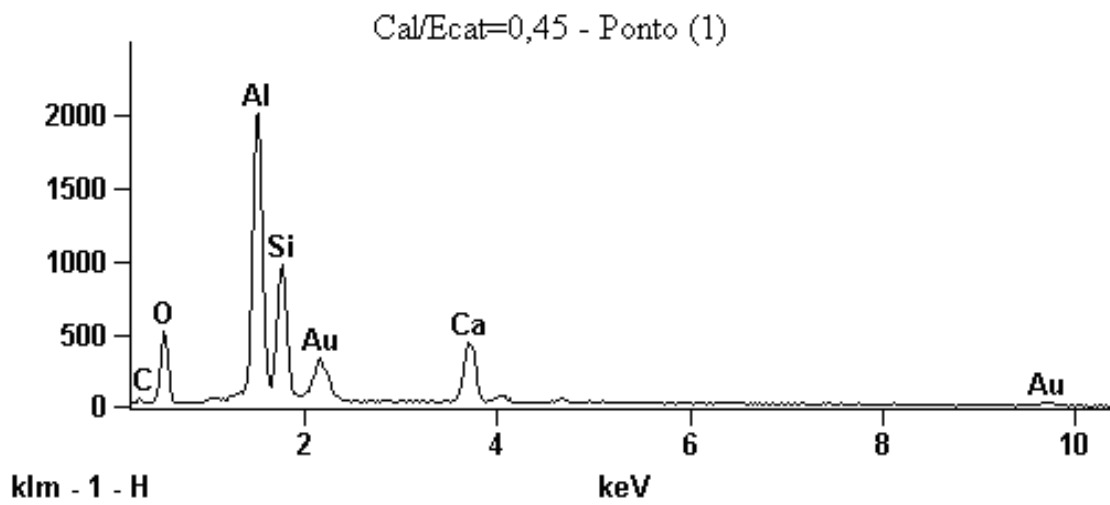


Figura 5.12. –Espectro de EDS da microestrutura do sistema $\frac{Cal}{Ecat} = 0,45$ – Ponto (1)

Full scale counts: 2000

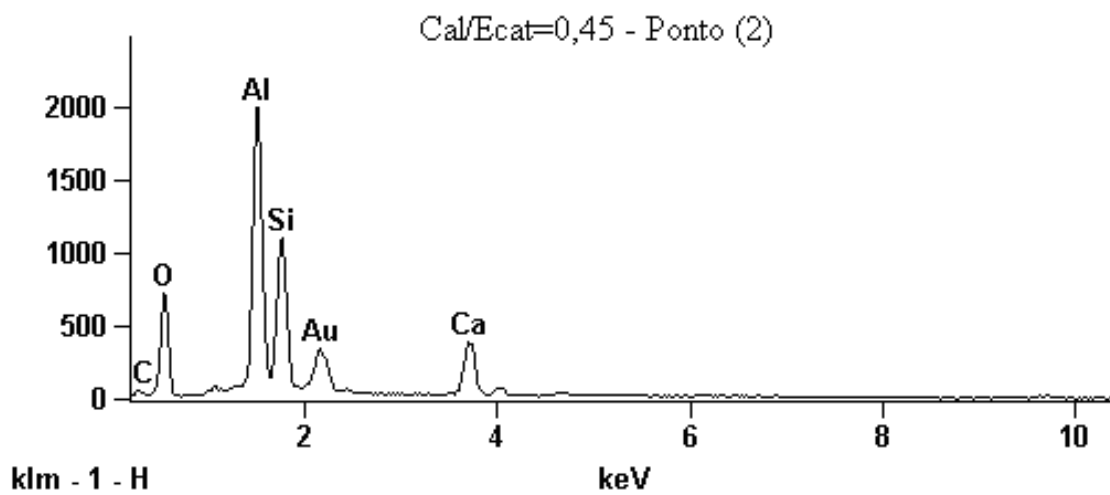


Figura 5.13. – Espectro de EDS da microestrutura do sistema $\frac{Cal}{Ecat} = 0,45$ – Ponto (2)

Full scale counts: 2000

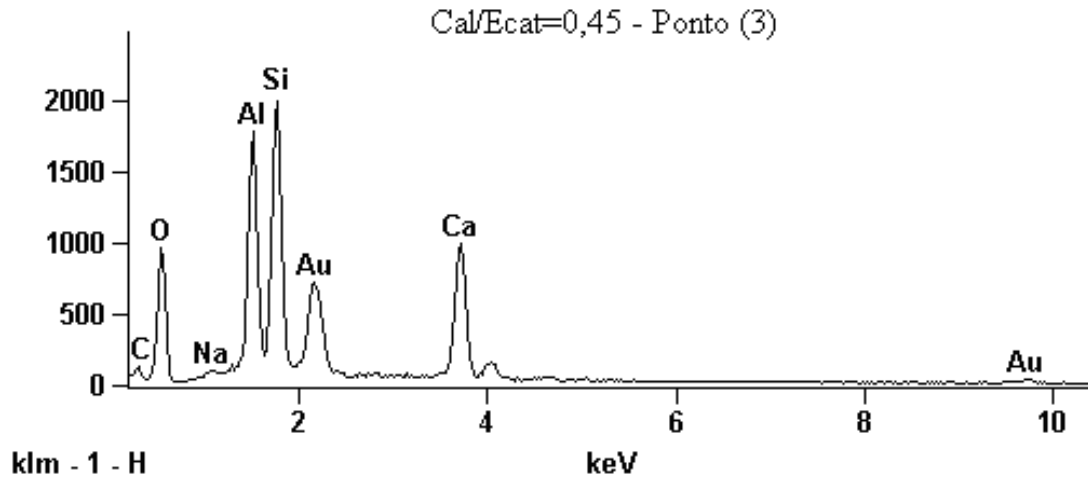


Figura 5.14. – Espectro de EDS da microestrutura do sistema $\frac{Cal}{Ecat} = 0,45$ – Ponto (3)

Full scale counts: 2000

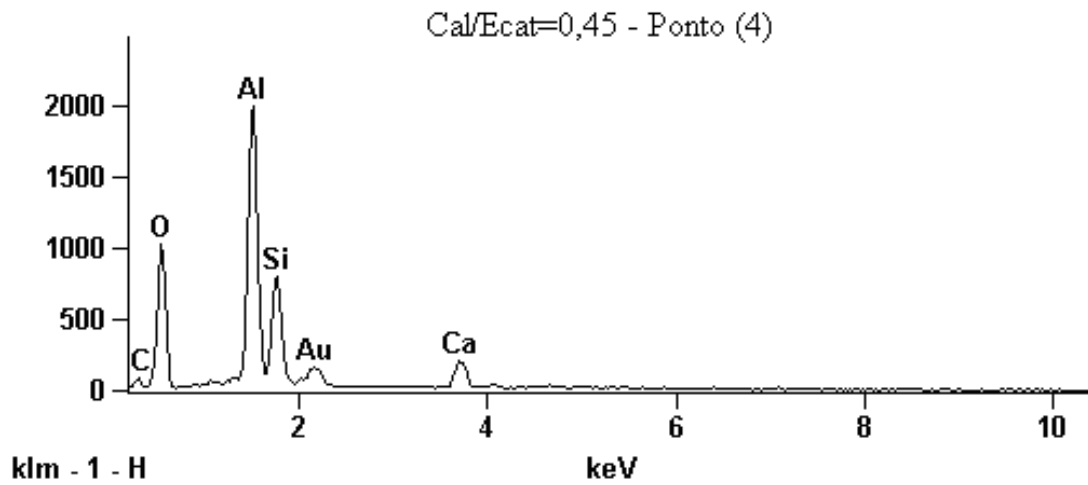


Figura 5.15. – Espectro de EDS da microestrutura do sistema $\frac{Cal}{Ecat} = 0,45$ – Ponto (4)

Na figura 5.16. visualiza-se a porosidade da estrutura, e em todos os 3 pontos analisados do sistema Cal/Ecat igual a 1,0, ocorreram os elementos alumínio (Al), silício (Si) e elevados valores de cálcio (Ca) em uma malha reticulada na forma de gel

(presença de aluminatos e silicatos hidratados). Os altos valores de cálcio (Ca) corroboram o ensaio de DRX que mostrou excesso de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. No ponto (1) podem ser visualizadas placas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Em (2) e (3) o aparecimento do elemento cobre (Cu), provavelmente alguma pequena fração contaminante de Ecat. Nas figuras 5.17. a 5.19. encontram-se as análises por EDS.

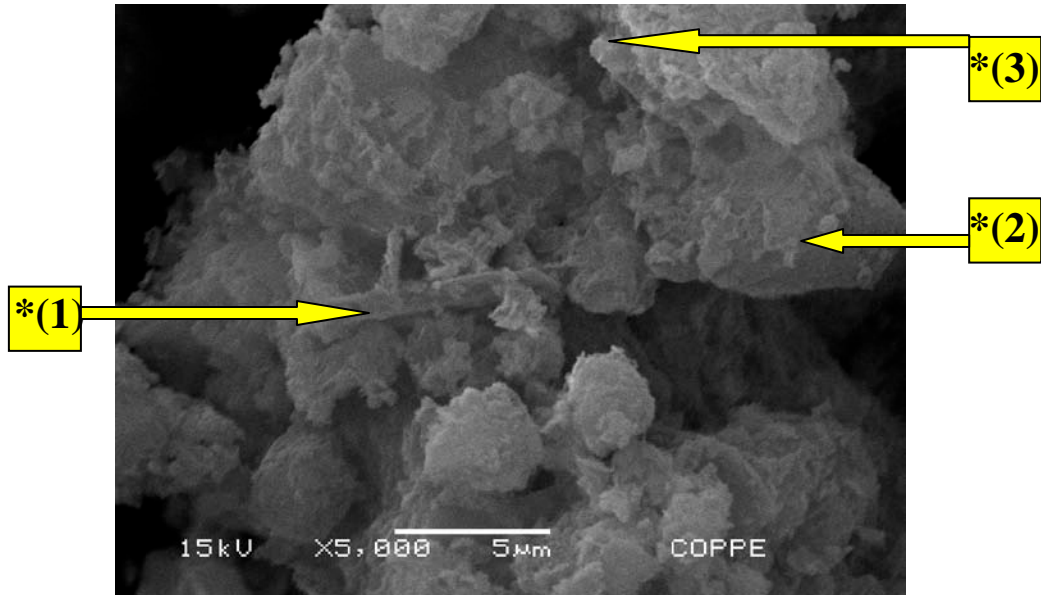


Figura 5.16. – Microfractografia da microestrutura do sistema $\frac{\text{Cal}}{\text{Ecat}} = 1,0$

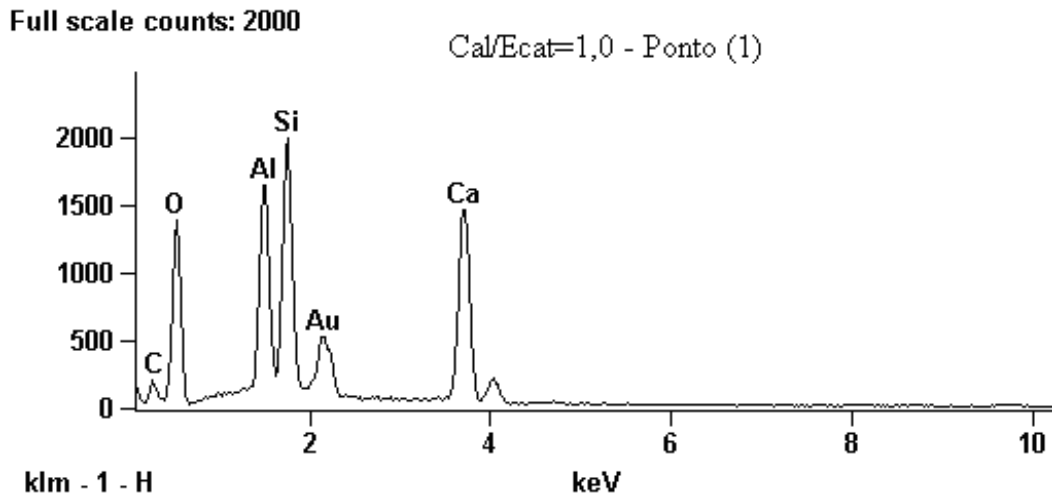


Figura 5.17. – Espectro de EDS da microestrutura do sistema $\frac{\text{Cal}}{\text{Ecat}} = 1,0$ – Ponto (1)

Full scale counts: 2000

Cal/Ecat=1,0 - Ponto (1)

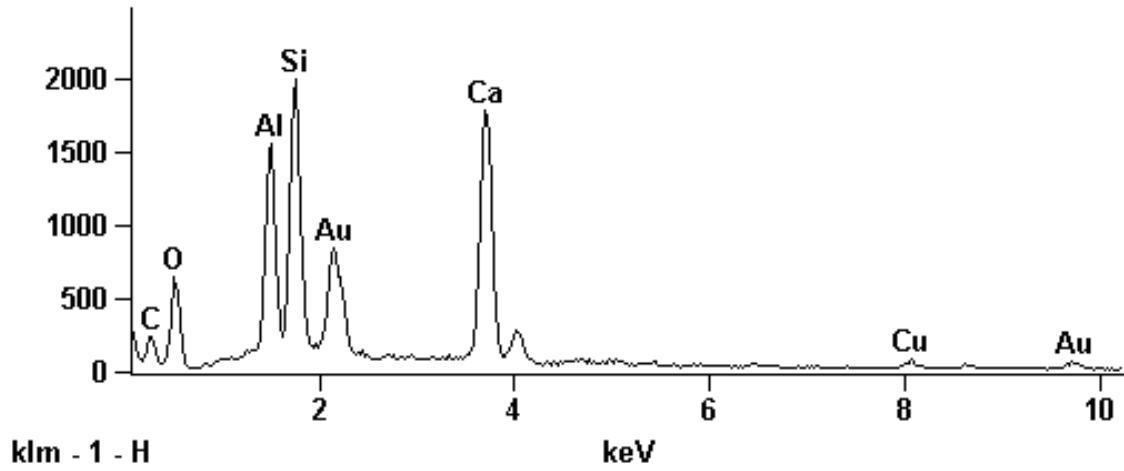


Figura 5.18. – Espectro de EDS da microestrutura do sistema $\frac{Cal}{Ecat} = 1,0$ – Ponto (2)

Full scale counts: 2001

Cal/Ecat=1,0 - Ponto (3)

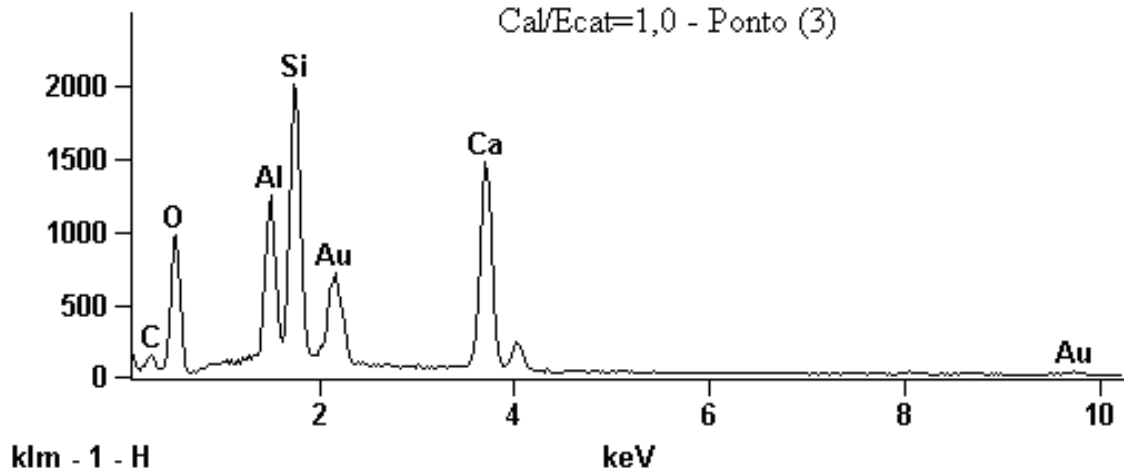


Figura 5.19. – Espectro de EDS da microestrutura do sistema $\frac{Cal}{Ecat} = 1,0$ – Ponto (3)

Na figura 5.20. referente ao sistema Cal/Ecat igual a 0,45 adicionado de 5% de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, foi possível observar as partículas arredondadas do resíduo envolvidas por fragmentos.

Quando aproximado 10.000 vezes, figura 5.21, visualizou-se os fragmentos em uma microestrutura densa com tufo de hábito acicular (características da etringita), além da forma alveolar e porosa ao fundo.

Na figura 5.22., para o mesmo sistema, a EDS mostra a microestrutura porosa com algumas agulhas aleatórias e paralelas de tamanhos diferentes. Em todos os 3 pontos do sistema ocorreram picos de alumínio (Al), silício (Si) e cálcio (Ca) caracterizando o aparecimento de aluminatos hidratados, silicatos hidratados (C-S-H) e também do enxofre (S) nos pontos (1) e (3) apontando para cristais de etringita. Foi observado o Mg, detectado nos raios-X pela presença do hidróxido de magnésio, e o potássio (K) provavelmente proveniente da cal ou do sulfato utilizado. O EDS encontra-se nas figuras 5.23. a 5.25.

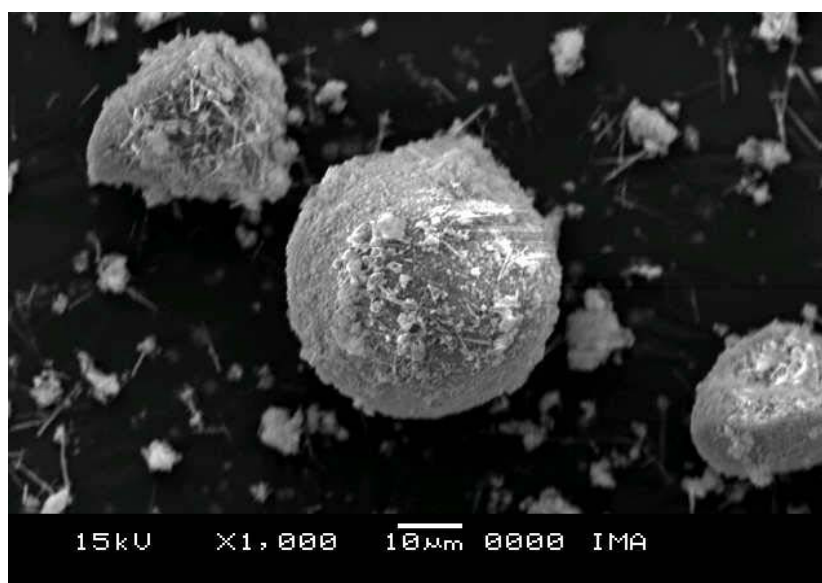


Figura 5.20. – Microfractografia do sistema $\frac{\text{Cal}}{\text{Ecat}} = 0,45$ adicionado de 5% $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

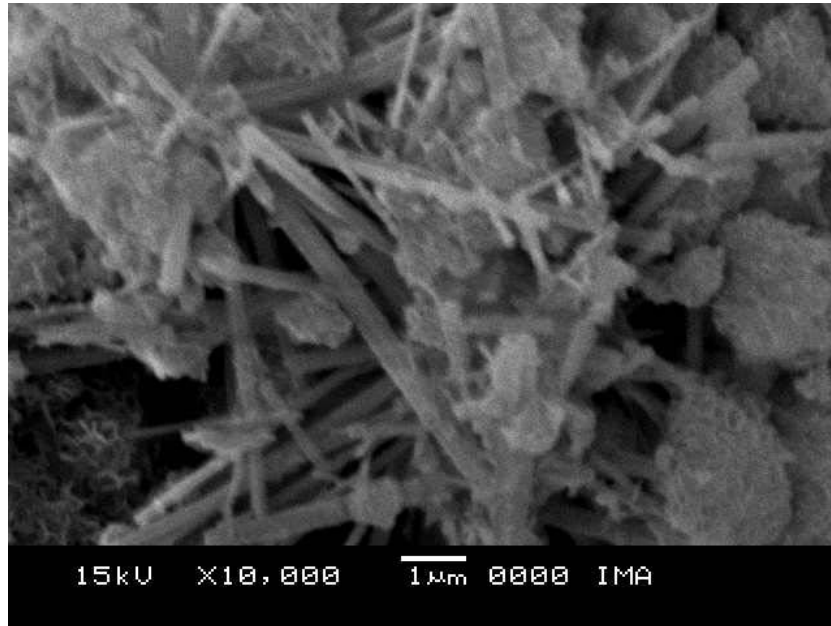


Figura 5.21. – Microfractografia do sistema $\frac{Cal}{Ecat} = 0,45$ adicionado de 5% $CaSO_4 \cdot 2H_2O$

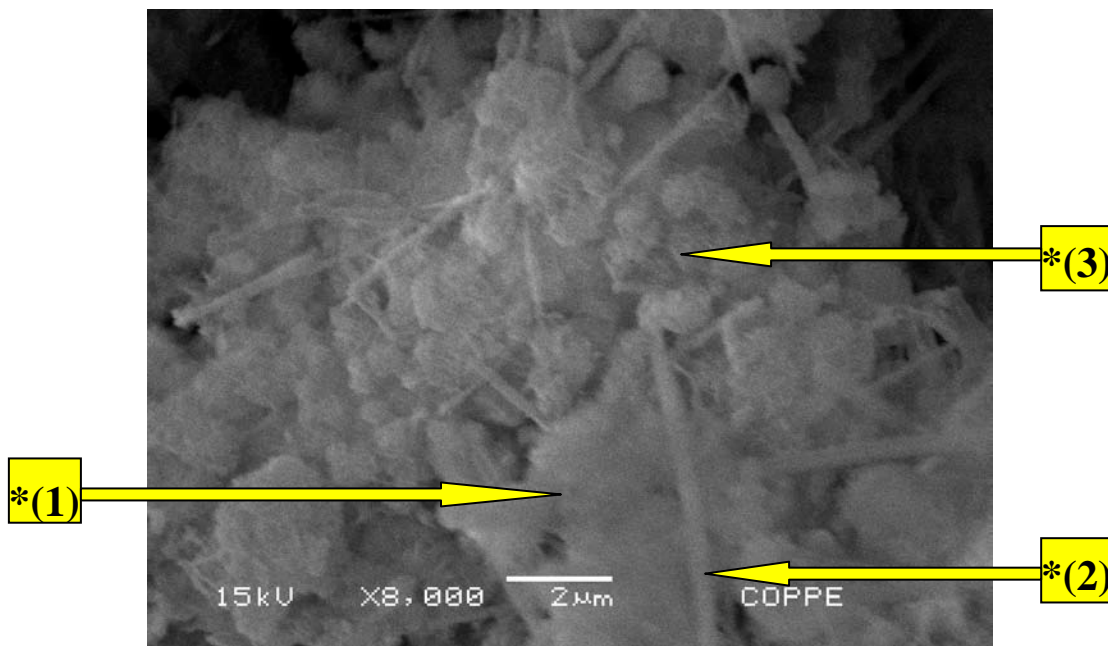


Figura 5.22. – Microfractografia da microestrutura do sistema $\frac{Cal}{Ecat} = 0,45$ adicionado de 5% $CaSO_4 \cdot 2H_2O$

Full scale counts: 2000

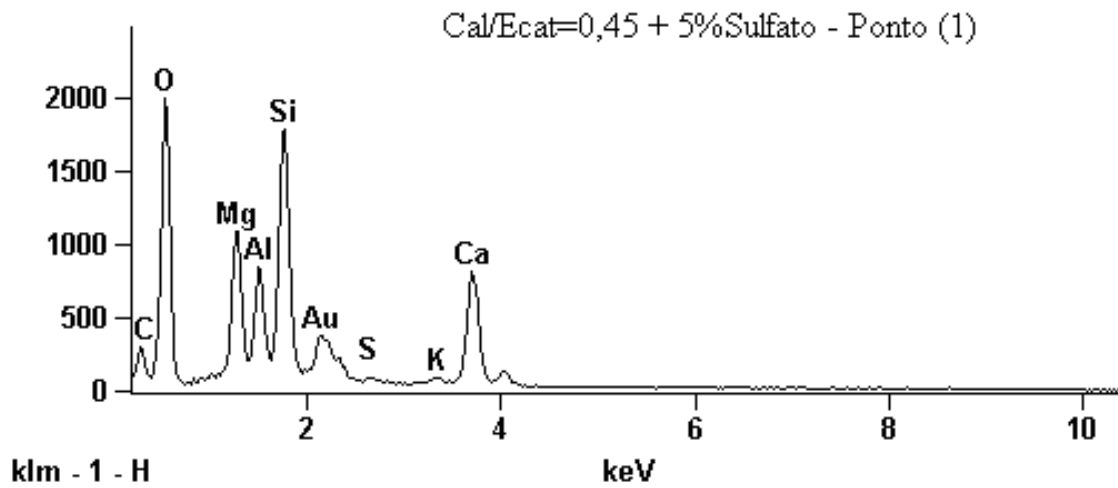


Figura 5.23. – Espectro de EDS da microestrutura do sistema $\frac{Cal}{Ecat} = 0,45$ adicionado de 5% $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ – Ponto (1)

Full scale counts: 2000

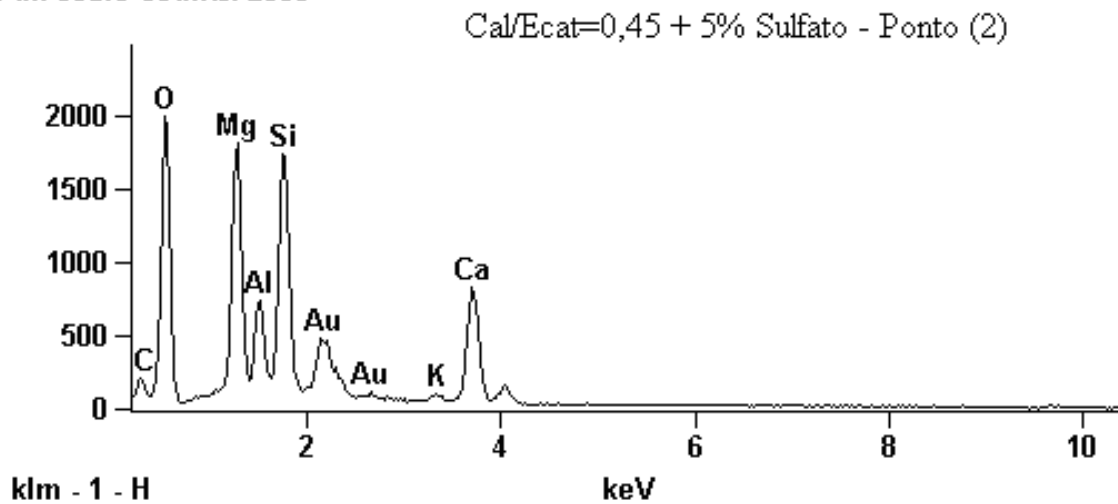


Figura 5.24. – Espectro de EDS da microestrutura do sistema $\frac{Cal}{Ecat} = 0,45$ adicionado de 5% $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ – Ponto (2)

Full scale counts: 2000

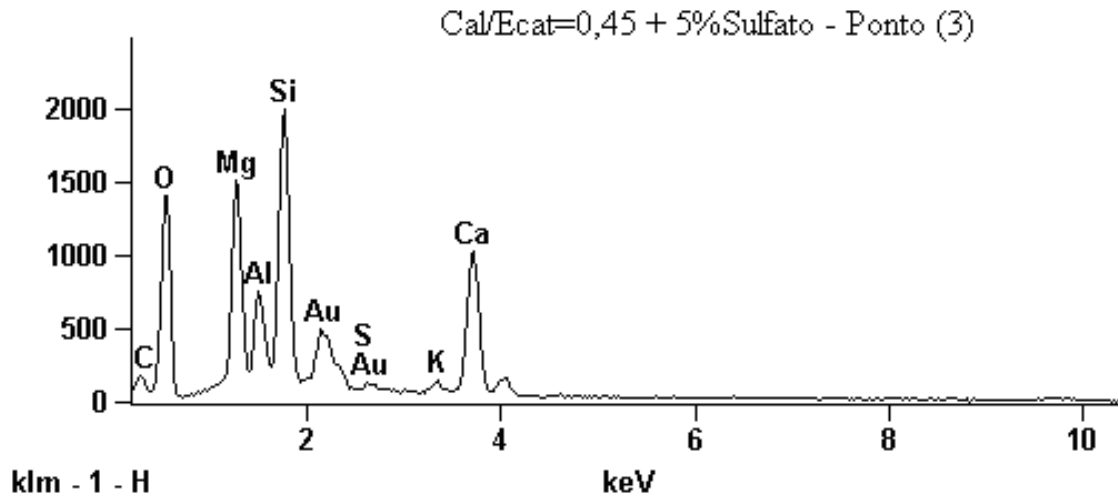


Figura 5.25. – Espectro de EDS da microestrutura do sistema $\frac{Cal}{Ecat} = 0,45$ adicionado de 5% $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ – Ponto (3)

Na figura 5.26. com aumento de 1000 vezes do sistema Cal/Ecat igual a 1,0 adicionado de 2,5% de $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ a análise foi semelhante ao sistema de razão 0,45 com 5% de $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, sendo possível observar as partículas arredondadas do Ecat envolvidas por fragmentos, pequenas agulhas ao seu redor e uma malha reticulada característica do C-S-H.

Na figura 5.27., o sistema Cal/Ecat igual a 1,0 adicionado de 2,5% de $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ foi possível observar a estrutura alveolar cercada de agulhas, apontando para agulhas possivelmente de etringita e pequenos cristais fibrilares e porosos caracterizando a presença do C-S-H.

Já a microfractografia de estrutura alveolar e porosa com alguns cristais aciculares e agulhas de diversos tamanhos foi representado pela figura 5.28. que apresentou nos pontos (1), (2) e (3) picos que correspondem a aluminatos e silicatos hidratados (C-S-H), aluminato de cálcio (etringita, monossulfato) e $Mg(OH)_2$. Além

destas foi possível observar elevados valores de cálcio (Ca) nos pontos (1) e (3) confirmando o excesso de Ca(OH)_2 . O EDS encontra-se nas figuras 5.29. a 5.31.

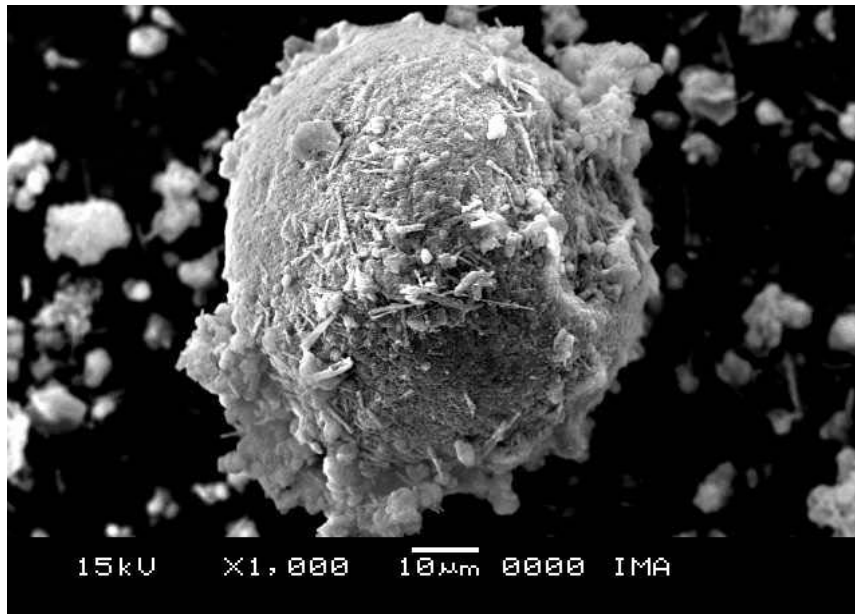


Figura 5.26. – Microfractografia do sistema $\frac{Cal}{Ecat} = 1,0$ adicionado de 2,5% CaSO_4

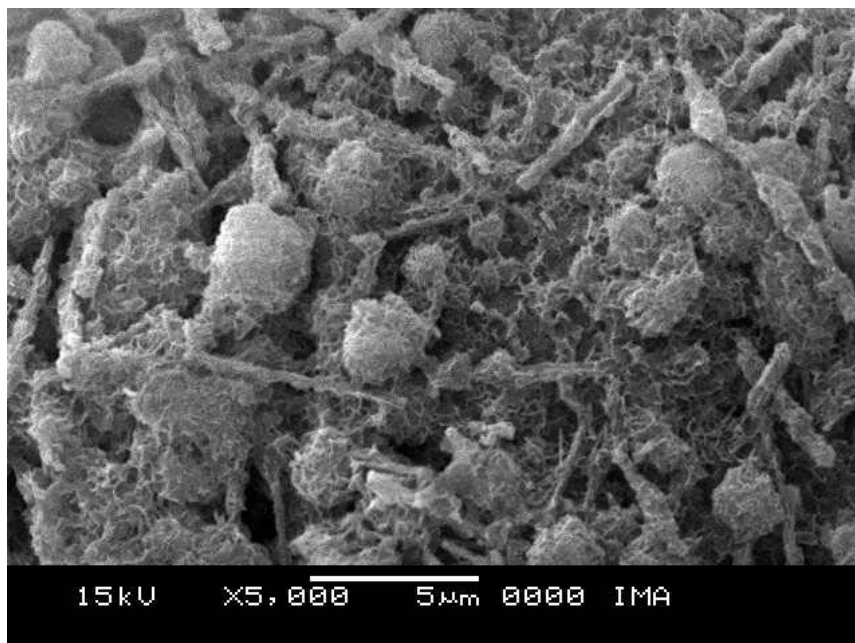


Figura 5.27. – Microfractografia do sistema $\frac{Cal}{Ecat} = 1,0$ adicionado de 2,5% CaSO_4

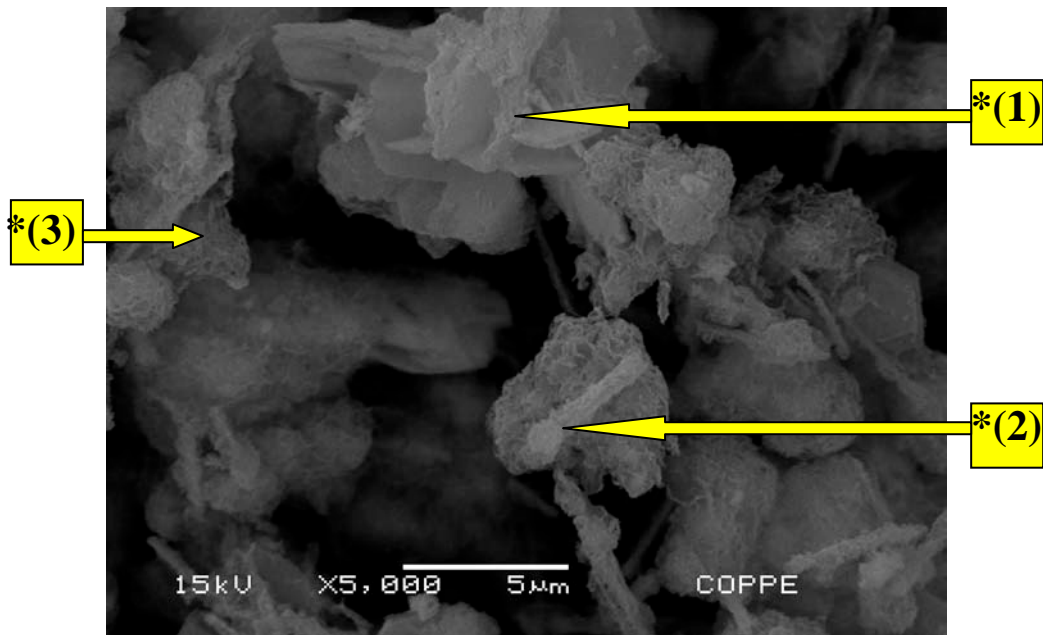


Figura 5.28. – Microfractografia com espectro de EDS da microestrutura do sistema

$$\frac{Cal}{Ecat} = 1,0 \text{ adicionado de } 2,5\% \text{ CaSO}_4$$

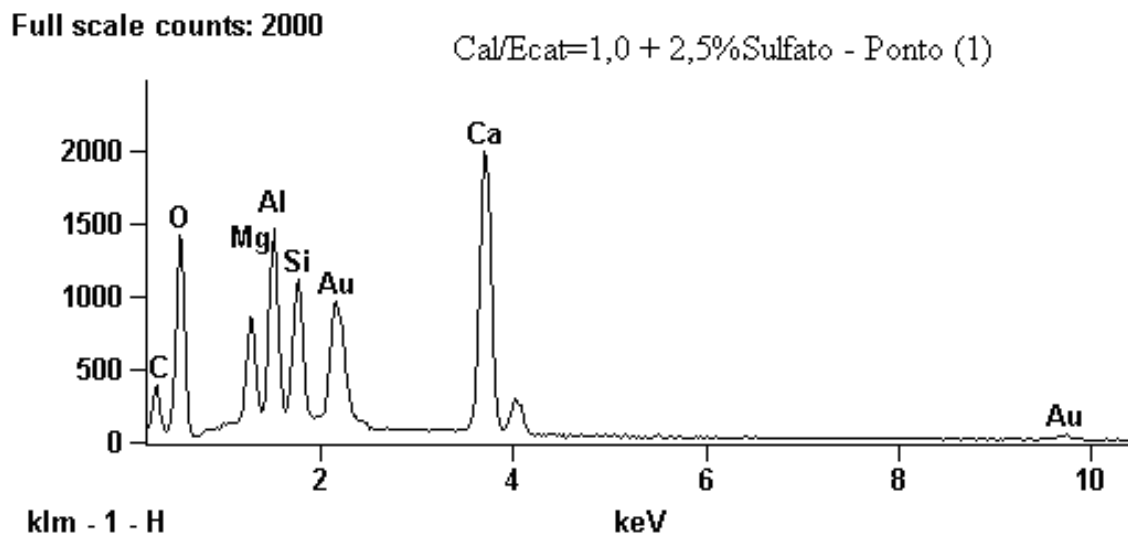


Figura 5.29. – Espectro de EDS da microestrutura do sistema $\frac{Cal}{Ecat} = 1,0$ adicionado de $2,5\% \text{ CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – Ponto (1)

Full scale counts: 2000

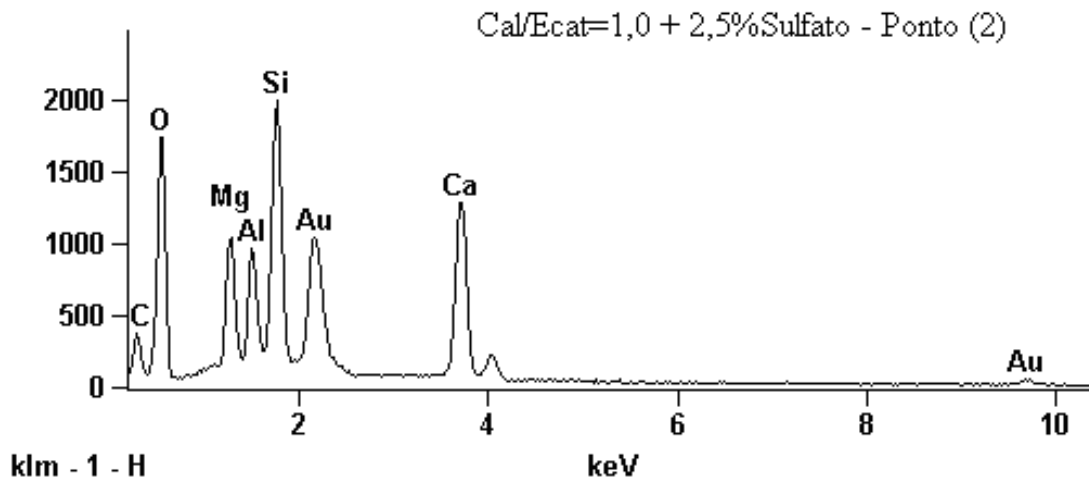


Figura 5.30. – Espectro de EDS da microestrutura do sistema $\frac{Cal}{Ecat} = 1,0$ adicionado de 2,5% $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ – Ponto (2)

Full scale counts: 2000

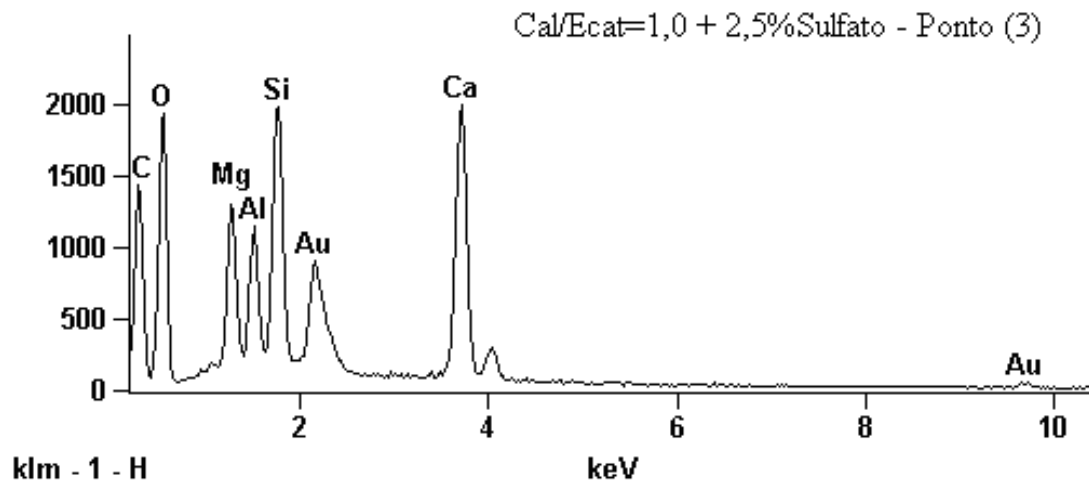


Figura 5.31. – Espectro de EDS da microestrutura do sistema $\frac{Cal}{Ecat} = 1,0$ adicionado de 2,5% $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ – Ponto (3)

Na análise da microestrutura dos sistemas foi observado que o enxofre (S) e o ouro (Au) possuem pontos de identificação muito próximos, quase se sobrepondo. Para uma efetiva observação da microscopia se faz necessário o recobrimento das amostras com o metal, logo, durante a interpretação o EDS pode não detectar em algumas formulações o elemento químico enxofre (S) caracterizando a presença da etringita.

5.3. APLICAÇÃO DO MFQ PARA DETERMINAÇÃO DA ATIVIDADE POZOLÂNICA: ESTUDO DA VARIAÇÃO VOLUMÉTRICA E CINÉTICA DE COMBINAÇÕES E FORMULAÇÕES CIMENTÍCEAS

Os sistemas solo-Ca(OH)₂-cimento com a inserção de resíduos na construção civil podem ser utilizados para confecção de artefatos estruturais conformadas a frio por compactação estática se enquadrando na categoria de “Materiais de Baixa Resistência Controlada” (MBRC).

O Ecat, conforme visto anteriormente, é um resíduo que quando associado ao Ca(OH)₂ é reativo, se enquadrando satisfatoriamente como material para produção elementos construtivos. O estudo do Ecat nas proporções estudadas apresentou elevada atividade pozolânica com formação de produtos cimentantes com propriedades que não causam problemas de degradação gerando sistemas propícios a diversos fins.

Assim, foram acrescentados às misturas que apresentaram elevados valores de resistência uma areia e uma caolinita no intuito de acertar a granulometria, dar coesão e facilitar a manipulação dos sistemas. A avaliação das porcentagens possíveis de serem misturadas aos sistemas estudados foi realizada pelo Método Físico Químico e pela resistência a compressão simples. Nas combinações cimentíceas optou-se pelo uso do CaSO₄.2H₂O pois o mesmo acelerou a interação química do Ecat com o Ca(OH)₂, diminuindo o período requerido para o equilíbrio para ¼ com relação àquele do sistema Ecat-Ca(OH)₂, fato verificado pelo Método Físico Químico, levando à estabilização do sistema antes do término do período de cura de 7 dias, além de aumentar a resistência nos primeiros dias de formação da etringita.

5.3.1. OS SISTEMAS CAOLINITA–CAL E CAOLINITA–CIMENTO

A figura 5.32. mostra os valores das variações volumétricas percentuais máximas para diferentes teores de Ca(OH)_2 e caolinita, e a figura 5.33. os valores da cinética da variação volumétrica que levaram entre 3 e 5 dias para atingir a constância.

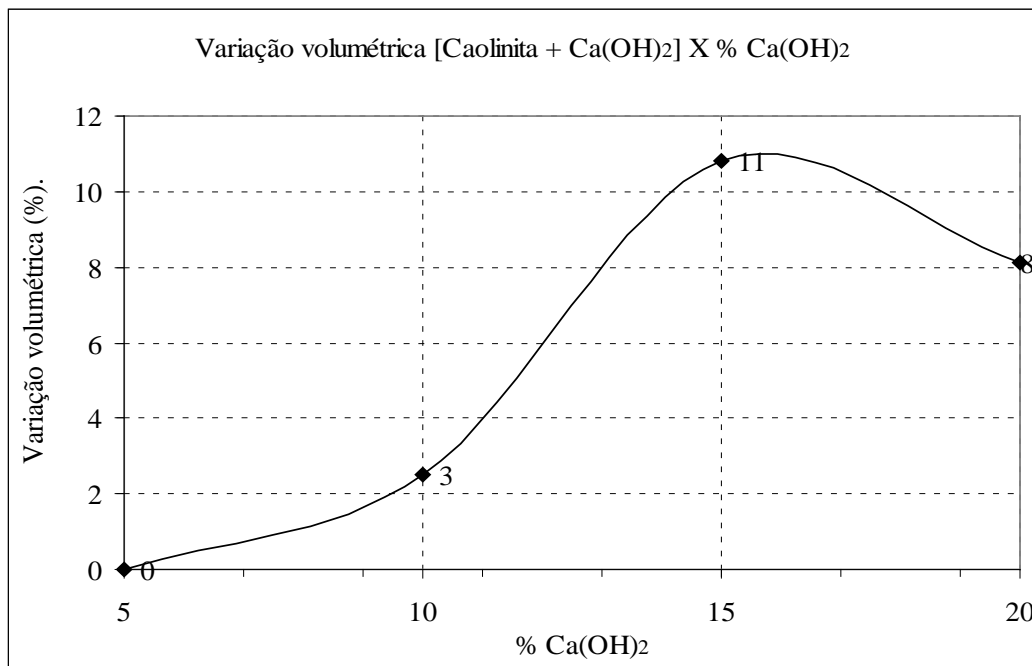


Figura 5.32. – Variação Volumétrica X Teor de cal

É notável o fato de a caolinita apresentar para teor máximo de Ca(OH)_2 o valor de 15% (massa/massa). Como a caolinita usada é bem cristalizada [sua capacidade de troca catiônica por adsorção de azul de metileno é igual a 4,8meq/100g (4,8cmol/kg)], esse valor da cal consumida de 405,5meq/100g é bastante alto. Ele reflete o consumo de cal via troca catiônica bem como através de uma série de reações químicas na superfície, as quais são responsáveis pela adsorção química nas superfícies da caolinita.

O teor de 5% de Ca(OH)_2 aparentemente não provoca nenhuma modificação microestrutural observável na massa de caolinita sedimentada. Para 10% de Ca(OH)_2 a caolinita encontra-se parcialmente floculada, enquanto para 15% de cal o grau máximo de floculação é atingido. A partir daí é que começam as reações pozolânicas. Tal fato é de grande importância, pois mostra que nos sistemas solo- Ca(OH)_2 tudo indica que a

caolinita requer um mínimo de 15% de Ca(OH)_2 para começar a ser pozolanicamente degradada. Assim, um solo com 20% de caolinita deve consumir pelo menos 3% de Ca(OH)_2 antes de seu reticulado estrutural começar a ser degradado quimicamente.

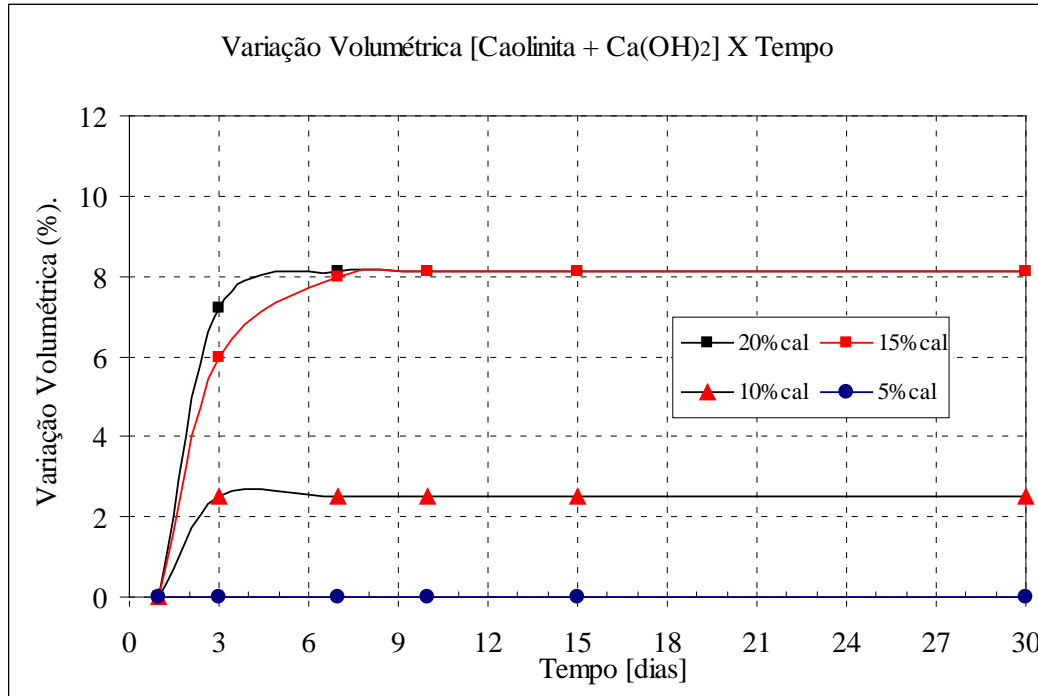


Figura 5.33. – Variação Volumétrica X Tempo – mistura caolinita com cal

O gráfico 5.34. mostra os valores das variações volumétricas percentuais máximas dos volumes aparentes das misturas para os teores de cimento e a figura 4.76. a cinética da variação volumétrica, testados em um período de tempo suficiente para a definição do teor mínimo de cimento Portland requerido pela caolinita.

Na figura 5.35. pode-se observar que a interação química da caolinita com o cimento atinge o equilíbrio químico nos 2 dias iniciais e após o segundo dia até o trigésimo os valores da variação volumétrica não se alteraram, o que significa que o sistema atingiu o equilíbrio; ou seja, a caolinita e o cimento hidratado co-existem num estado de quase-equilíbrio, permanecendo estáveis nesta situação.

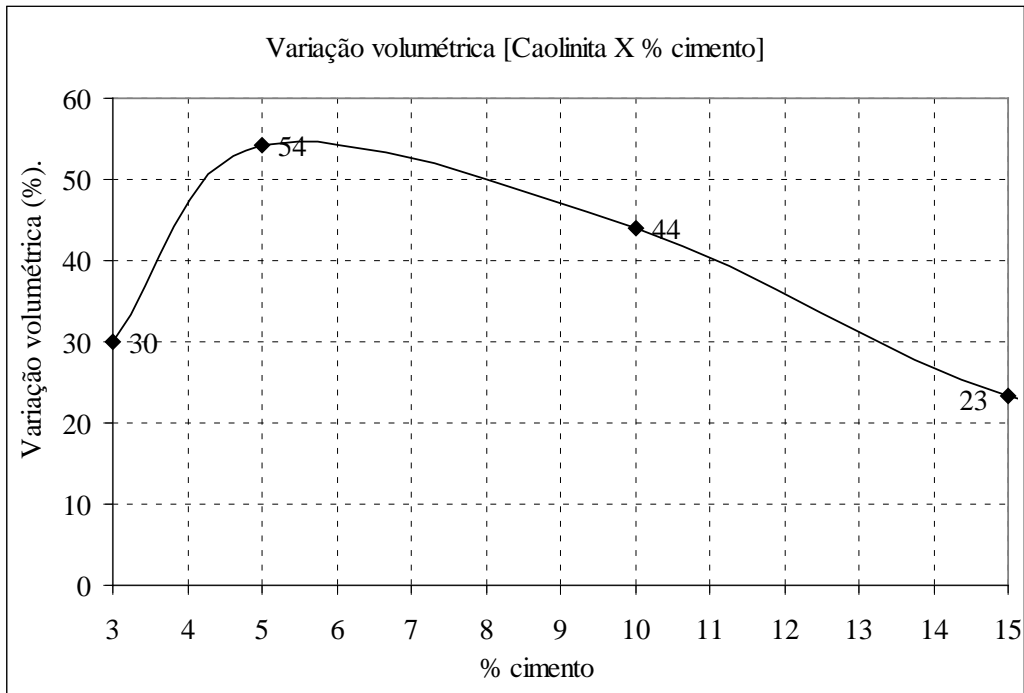


Figura 5.34. – Variação Volumétrica Caolinita X Teor de cimento

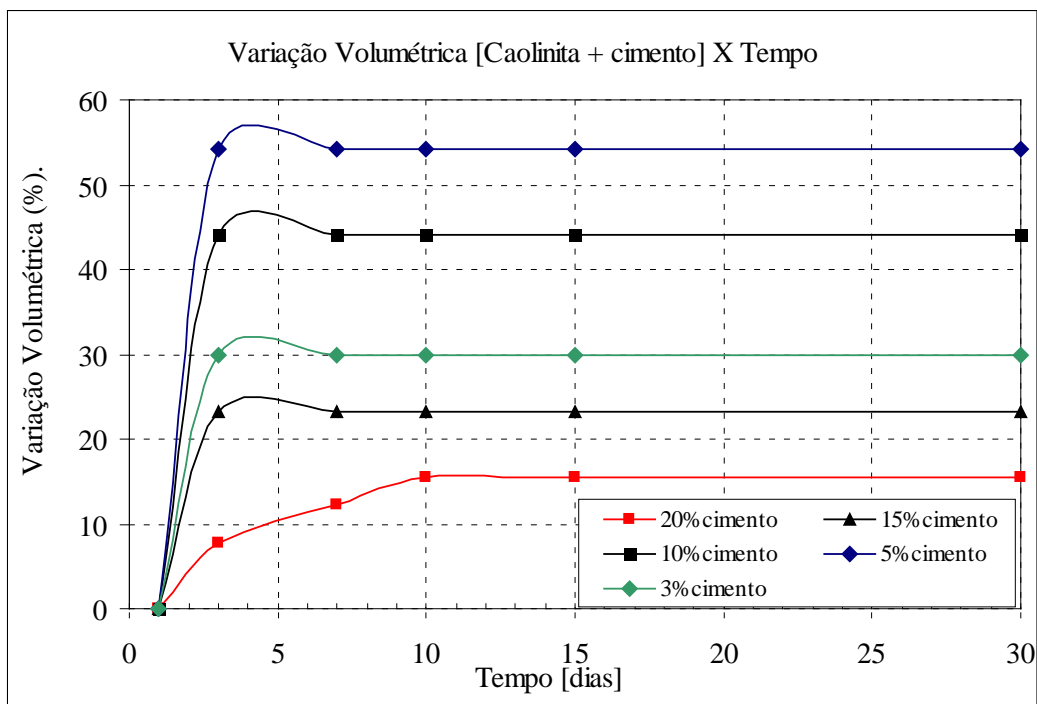


Figura 5.35. – Variação Volumétrica X Tempo mistura Caolinita com Cimento

O teor mínimo de cimento requerido pela caolinita foi de 5%. Nesta porcentagem o aumento de volume aparente foi de 54%. Para 3% de cimento a floculação é notável, mas só atinge o máximo para o teor de 5% de cimento. Já para porcentagens maiores que 5% a variação volumétrica máxima diminui, o que indica que a floculação passa a ser revertida, isto é, o sistema sofre defloculação parcial, esse efeito acentuando-se à medida que o teor de cimento aumenta. Esse fato deve-se à reversão da carga superficial dos compostos provenientes da hidratação do cimento os quais assumem carga negativa, a mesma da caolinita. O sistema então sofre dispersão mesmo na presença do Ca(OH)_2 (FAJARDO, 2005).

Esse comportamento, evidenciado pelo método físico químico, mostra que o teor mínimo de cimento requerido pela caolinita para atingir o equilíbrio físico químico é igual a 5%. A partir dessa porcentagem as reações de hidratação do cimento ocorrem normalmente, o que corrobora a ação deletéria da argila, pois sua presença desestabiliza físico-quimicamente o ambiente reacional do cimento.

Por outro lado, os valores relativamente baixos da resistência a compressão simples dos sistemas (argila-solo)-cimento se tornam compreensíveis. Por exemplo, o teor de 10% de cimento fica reduzido a 5%, já que 5% do cimento são virtualmente consumidos para o sistema atingir o equilíbrio físico químico, sobrando apenas 5% de cimento para acrescentar resistência mecânica. Soma-se ainda o efeito da argila sobre o fator água/cimento juntamente com efeitos estéricos devidos à presença da argila, levando à compreensão dos baixos valores de resistência mecânica.

Dos sistemas caolinita-cal, caolinita-cimento e Ecat-cimento, figuras 4.37, 4.38. e 5.32. a 5.35. tem-se a tabela 5.18. com as máximas variações volumétricas percentuais, a porcentagem de Ca(OH)_2 consumida na reação e o tempo necessário para que ocorram as reações pozolânicas. Todos os sistemas têm suas reações ocorrendo em um período de tempo curto. Esses sistemas reagem no mesmo intervalo de tempo dos sistemas Ecat- Ca(OH)_2 - $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Tabela 5.18. Comparação entre os sistemas caolinita–Ca(OH)₂; caolinita–cimento e Ecat–cimento

	$\Delta V(\%)$ máxima	% Ca(OH) ₂ ou % cimento	Tempo (dias)
Caolinita–Ca(OH) ₂	11	15% Ca(OH) ₂	3 a 5
Caolinita–cimento	54	5% cimento	2
Ecat–cimento	214	60% cimento	10

5.4. CONFECCÃO DE COMBINAÇÕES E FORMULAÇÕES CIMENTÍCEAS E DETERMINAÇÃO DE PROPRIEDADES MECÂNICAS E FÍSICAS

5.4.1. RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO SIMPLES (RCS)

A resistência à compressão simples foi determinada através da confecção de corpos de prova conformados a frio por compactação estática. O valor utilizado durante a prensagem dos corpos de prova foi de 100kgf.cm⁻² (2 toneladas-força) com exceção de uma formulação na qual este valor foi elevado para 300kgf.cm⁻² (6 toneladas-força). Os sistemas foram produzidos com teores de água de modo a tomarem a consistência seca friável a úmida friável.

5.4.2. SISTEMA CAOLINITA–CIMENTO–AREIA

Para a caolinita foram confeccionados corpos de prova com 5% de cimento. Os resultados encontram-se na tabela 5.19.

É notável o fato da resistência a compressão simples não ter aumentado no período entre 7 e 28 dias. Foram realizadas outras formulações com 5% de cimento com os reagentes, porém todas apresentaram valores de resistência menores do que as citadas na tabela 5.19. Realizaram-se também formulações com 10% de cimento, 20% de caolinita e 70% de areia, entretanto os valores de resistência aumentaram somente 10%.

Tabela 5.19. – Resistências à compressão simples (RCS) encontrados para o sistema caolinita–cimento–areia

Formulação	Cura (dias)	γ_s (g/cm ³)	Fator (a/s)	RCS (MPa)
5% cimento, 20% caolinita e 75% areia	7	2,0	0,08	2,0
			0,10	2,3
			0,12	2,4
			0,14	1,5
5% cimento, 20% caolinita e 75% areia	28	2,0	0,08	2,3
			0,10	2,6
			0,12	2,9
			0,14	2,5

5.4.3. O SISTEMA ECAT–Ca(OH)₂–CaSO₄.2H₂O–CAOLINITA E SISTEMA ECAT–Ca(OH)₂–CaSO₄.2H₂O–CAOLINITA–AREIA

O MFQ e o ensaio de resistência a compressão simples dos sistemas envolvendo o Ecat mostraram que o uso do CaSO₄.2H₂O acelera a interação química do resíduo. No ensaio através do MFQ o sistema Ecat–Ca(OH)₂ levou 40 dias para atingir a máxima variação volumétrica com 40% de Ca(OH)₂ enquanto com a presença do CaSO₄.2H₂O para 50% de Ca(OH)₂ com intervalo de tempo de 3 dias para uma mesma variação volumétrica (figuras 4.11. a 4.19.).

Entre os sais estudados o único que favoreceu o aumento da resistência ao longo do tempo foi o CaSO₄.2H₂O. Os sistemas Ecat's em quantidades iguais ou superiores a 45% Ca(OH)₂ e 5% de CaSO₄.2H₂O mostraram aumento da resistência ao longo do tempo.

Com os valores adquiridos ao longo do trabalho e o objetivo de utilizar a maior quantidade de resíduo com a menor quantidade de Ca(OH)₂ e valores de resistência a

compressão simples superiores a 3,0MPa para 7 dias de cura, foi escolhido o sistema 100%Ecat–50%Ca(OH)₂–5%CaSO₄.2H₂O para a confecção de artefatos estruturais.

As avaliações realizadas pelas agulhas de Le Chatelier, difração de raio-X e microscopia para este sistema não demonstraram problemas de excesso de reagentes que pudessem levar à formação de etringita atrasada ou à deterioração do sistema. Desta forma foi fixado que 50% de Ca(OH)₂ é o suficiente para estabilizar 100% de Ecat.

Foram realizadas diversas misturas na razão Cal/Ecat igual a 0,5 adicionado de 5% de CaSO₄.2H₂O acrescido de caolinita e areia e curadas por 7 dias entre os teores de água de 22 a 28%, tendo como quantidades limites 20% de caolinita e 30% de Ca(OH)₂.

Os maiores resultados de resistência são mostrados na tabela 5.20.

Tabela 5.20. – RCS para a mistura Ecat–Ca(OH)₂–caolinita adicionado de 5%CaSO₄.2H₂O

Formulação	Cura (dias)	γ_s (g/cm ³)	Fator (a/s)	RCS (MPa)
60%Ecat, 30% Ca(OH) ₂ e 10%caolinita + 5%CaSO ₄ .2H ₂ O	7	1,25	0,22	3,6
			0,24	4,2
			0,26	4,1
			0,28	3,9

Para 60% de Ecat foram adquiridos corpos de prova com resistência de 4,1MPa e massa específica aparente seca igual a 1,25g/cm³.

Outro fato importante com relação à caolinita refere-se à não preocupação de acréscimo de Ca(OH)₂ para suprir a caolinita. Ela apresentou pelo MFQ a necessidade de 15% de Ca(OH)₂ para iniciar as reações pozolânicas. O valor fixado como máximo foi igual a 20% requerendo 3% de Ca(OH)₂ – valor pequeno quando comparado à quantidade necessária de qualquer sistema Ecat–Ca(OH)₂.

A introdução da caolinita ao sistema Ecat–Ca(OH)₂–CaSO₄.2H₂O praticamente não interferiu nos valores da resistência a compressão simples quando comparado com o sistema Ecat–Ca(OH)₂–CaSO₄.2H₂O sem a caolinita (tabela 5.5.) mas ela participou eficazmente melhorando a coesão do sistema. Ocorreu um leve aumento na massa específica aparente seca mas houve a diminuição do fator água/sólidos. Comparando com alguns valores do sistema Ecat–Ca(OH)₂–CaSO₄.2H₂O tem-se para a razão Cal/Ecat igual a 0,60, massa específica aparente seca igual a 1,12g/cm³ e 30% de água, resistência de 4,3MPa. Com acréscimo de 10% de caolinita a massa específica aparente seca aumentou para 1,25g/cm³ – aumento de 12% – o teor de umidade ótima diminuiu para 24% e a resistência de 4,2MPa, valor praticamente não alterado. Na tentativa de aumentar a massa específica, isto é, melhorar a compactação, e conseqüentemente a resistência, foi acrescentado 14% de areia ao sistema. Os resultados estão na tabela 5.21.

Tabela 5.21. – RCS para a mistura Ecat–Ca(OH)₂–caolinita–areia adicionado de 5%CaSO₄.2H₂O

Formulação	Cura (dias)	γ_s (g/cm ³)	Fator (a/s)	RCS (MPa)
48%Ecat, 24% Ca(OH) ₂ e 10%caolinita, 14%areia, 4%CaSO ₄ .2H ₂ O	7	1,40	0,16	3,0
			0,18	3,4
			0,20	3,6
			0,22	2,8

Apesar do aumento da massa específica, ocorreu a diminuição do valor da resistência. Alguns fatos importantes podem ser evidenciados quanto ao uso da caolinita e da areia nos sistemas. A caolinita quando comparada à areia pouco contribuiu para o aumento da massa específica aparente seca, assim como quando se compara ao sistema com Ecat–Ca(OH)₂. Entretanto, a introdução da areia melhorou a distribuição granulométrica da mistura e contribuiu como auxiliar de compactação. Ambas proporcionaram um aumento próximo de 25% para a massa específica aparente seca

(1,12 → 1,40)g/cm³, além de diminuir o fator água/sólidos, facilitando o manuseio da mistura.

A resistência a compressão simples atingiu o valor de 3,6MPa utilizando 48% de Ecat para um período de 7 dias de cura. Levando em conta a viabilidade econômica do sistema, limitou-se a quantidade de Ca(OH)₂ ao máximo de 15% e mínimo de 8%, com razão Cal/Ecat igual a 0,5, logo, utilizando 15% de Ca(OH)₂ tem-se 30% de Ecat.

A quantidade de CaSO₄.2H₂O será igual a 5% sobre a massa total do Ecat–Ca(OH)₂, cujo valor será igual a 2%. Mantendo o limite de 20% de caolinita tem-se 33% de areia. O mesmo desenvolvimento foi utilizado para o valor de 8% de Ca(OH)₂. Ensaio mecânicos foram realizados utilizando estes limites para o Ca(OH)₂ e caolinita. Os valores da resistência podem ser visualizados na tabela 5.22.

Tabela 5.22. – RCS para a mistura Ecat–Ca(OH)₂–caolinita–areia adicionado de 5%CaSO₄.2H₂O

Formulação	Cura (dias)	γ_s (g/cm ³)	Fator (a/s)	RCS (MPa)
16%Ecat, 8% Ca(OH) ₂ , 20%caolinita, 55%areia, 1%CaSO ₄ .2H ₂ O	7	1,60	0,14	3,5
30%Ecat, 15% Ca(OH) ₂ , 20%caolinita, 33%areia + 2%CaSO ₄ .2H ₂ O	7	1,60	0,16	3,3

Devido aos baixos valores de resistência a compressão simples do sistema Ecat–Ca(OH)₂ com caolinita e areia, foi adicionado ao sistema o cimento Portland.

5.4.4. O SISTEMA ECAT-Ca(OH)₂-CaSO₄.2H₂O-CAOLINITA-AREIA-CIMENTO

Assim, com o objetivo de elevar o valor da resistência a compressão simples foi acrescentado ao sistema Ecat-Ca(OH)₂-CaSO₄.2H₂O-caolinita-areia 5% de cimento. Os resultados estão listados na tabela 5.23.

Tabela 5.23. – RCS da mistura Ecat/cal/caolinita/CaSO₄.2H₂O/cimento e areia

	Formulação	Cura(dias)	γ_s (g/cm ³)	Fator (a/s)	RCS(MPa)
I	16% Ecat, 8% Ca(OH) ₂ , 1% CaSO ₄ .2H ₂ O, 20% caolinita, 50% areia e 5% cimento	7	1,60	0,10	3,1
				0,12	4,3
				0,14	4,4
				0,16	4,1
II	30% Ecat, 15% Ca(OH) ₂ , 2% CaSO ₄ .2H ₂ O, 20% caolinita, 28% areia e 5% cimento	7	1,60	0,12	2,4
				0,14	3,0
				0,16	4,2
				0,18	3,5

A tabela 5.23. mostra que o aumento das quantidades de Ecat e Ca(OH)₂ não propiciaram aumento significativo na resistência a compressão simples para 5% de cimento. Dados os custos com o Ca(OH)₂ e a areia, o sistema I é o mais econômico; a não ser que a areia não seja naturalmente acrescentada com um solo ou que seja um resíduo conforme os ensaios realizados, situação perfeitamente compatível com a realidade. Pode-se observar que o fator a/s está diretamente relacionado à quantidade de resíduo utilizada na mistura, pois 16% de Ecat apresenta o fator a/s variando entre 0,10 e 0,16 enquanto com 30% de Ecat variando entre 0,12 e 0,18.

Para 16% de Ecat a maior resistência à compressão simples foi para o fator a/s igual a 0,14, enquanto que para 30% de Ecat o fator a/s foi igual a 0,16. Também foram

realizados ensaios de resistência com teor de cimento de 10% os quais são mostrados na tabela 5.24.

Tabela 5.24. – RCS da mistura Ecat/cal/caolinita/1%CaSO₄/cimento e areia

	Formulação	Cura (dias)	γ_s (g/cm ³)	Fator (a/s)	RCS (MPa)
III	16% Ecat, 8% Ca(OH) ₂ , 1% CaSO ₄ .2H ₂ O, 20% caolinita, 45% areia e 10% cimento	7	1,60	0,10	5,5
				0,12	6,5
				0,14	7,3
				0,16	5,8
IV	30% Ecat, 15% Ca(OH) ₂ , 2% CaSO ₄ .2H ₂ O, 20% caolinita, 23% areia e 10% cimento	7	1,60	0,12	6,0
				0,14	6,5
				0,16	7,4
				0,18	5,1

Utilizando 16% de Ecat e mantendo a porcentagem de cal em 8% (massa), no sistema enumerado por III, houve um aumento de 66% na resistência quando se compara com o sistema I para 7 dias de cura e fator a/s igual a 0,14 (4,4MPa 7,3MPa).

Para o sistema com 30% de Ecat o aumento da quantidade de cimento de 5% para 10%, sistema III para IV, correspondeu a um acréscimo na resistência a compressão simples de 76% para 7 dias de cura no fator a/s igual a 0,16 (4,2MPa 7,4MPa).

Nas figuras 5.36. e 5.37. comparam-se os resultados para as misturas que tiveram acréscimo de 5% e 10% de cimento com 16% e 30% de Ecat, respectivamente,

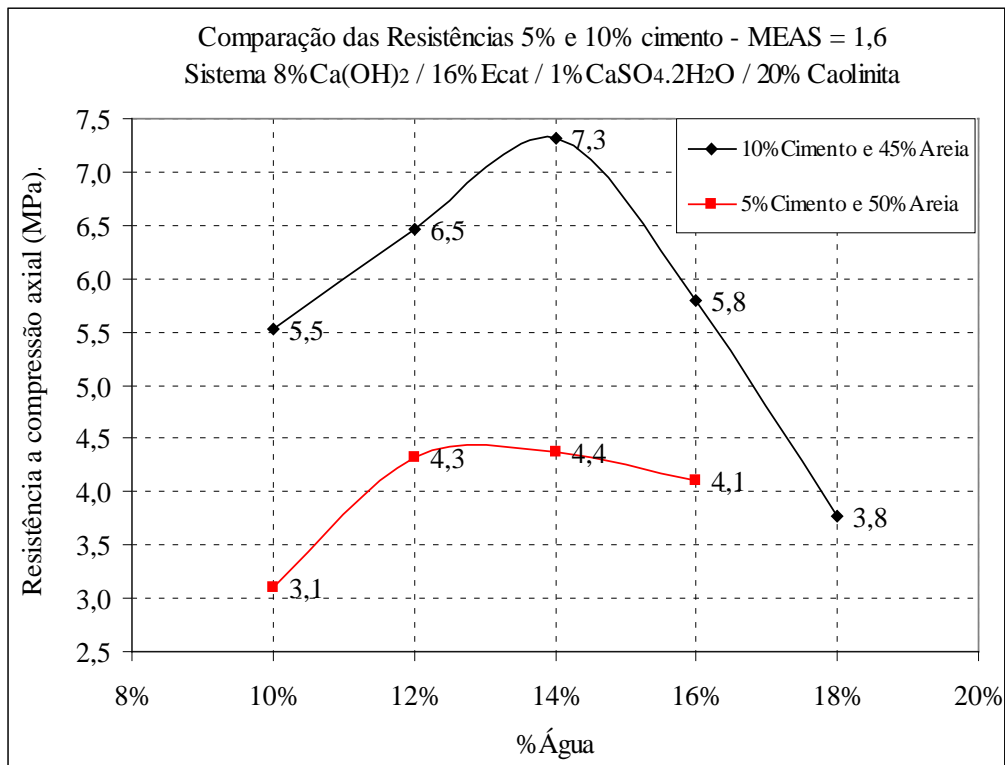


Figura 5.36. – Comparação entre 5% de cimento e 10% de cimento sistema com 8% cal

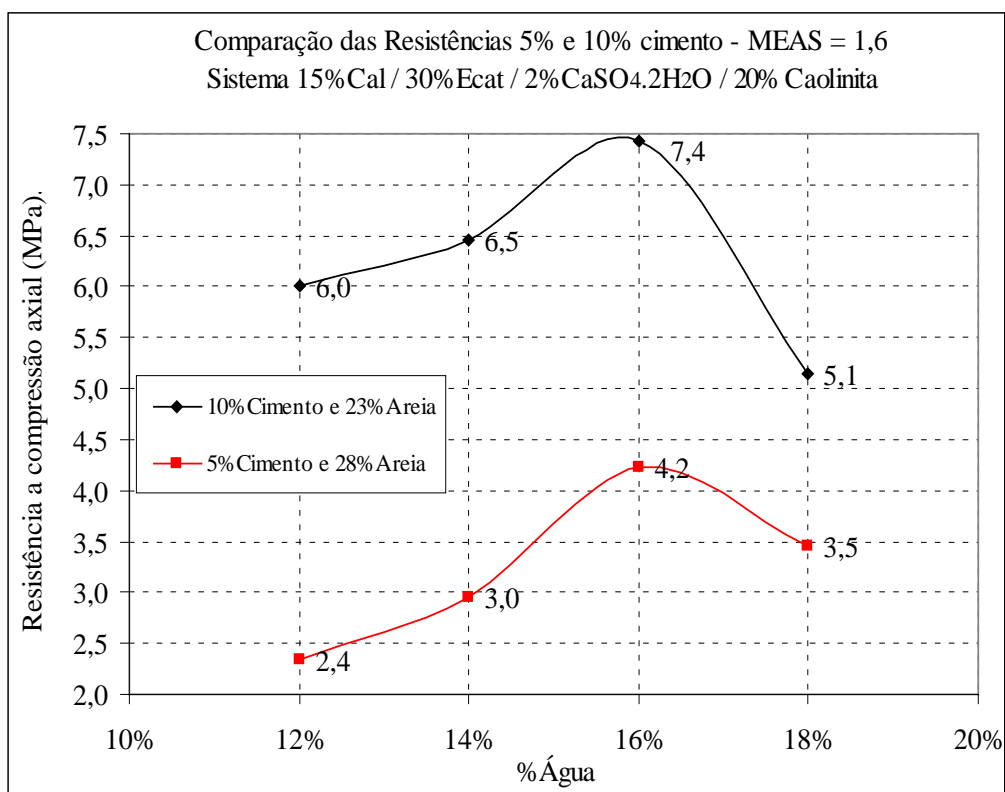


Figura 5.37. – Comparação entre 5% de cimento e 10% de cimento sistema com 16% cal

Na tabela 5.25. encontram-se algumas formulações com cimento mostrando a faixa de pH (entre o primeiro e o trigésimo dia), o percentual de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (calculada através da quantidade de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ utilizado nos corpos de prova para a massa total do sistema 100%Ecat–50% $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e 5% $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), quantidade de H_2O utilizada, além do logaritmo da concentração de sulfato para uma avaliação do comportamento da etringita.

Através dos valores observados na tabela 5.25. (logaritmo da concentração do sulfato e pH) e de acordo com a figura 2.18. foi possível classificar todos os sistemas em um campo de etringita estável. A verificação do pH ocorreu no período de 30 dias porque conforme analisado anteriormente nos sistemas Ecat– $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e Ecat–cimento apresentaram CEE próximo a zero para este período, isto é, a maior parte das reações envolvendo a cal já tinham ocorrido.

Tabela 5.25. – pH e logaritmo da concentração – sistemas com $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e cimento

	Formulação $\text{pH}_0=13$	$\text{pH}_{0 \rightarrow 30}$	% CaSO_4 . $2\text{H}_2\text{O}$	% H_2O	Log Concentração (sulfato)
I	16%Ecat, 8% $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 20%caolinita, 50%areia e 5%cimento	12,0–11,1	1%	14	-1,55
II	30%Ecat, 15% $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 20%caolinita, 28%areia e 5%cimento	12,2–11,4	2%	16	-1,55
III	16%Ecat, 8% $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 20%caolinita, 45% areia e 10% de cimento	12,3–11,4	1%	14	-1,49
IV	30%Ecat, 15% $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 20%caolinita, 23%areia e 10% de cimento	12,3–11,5	2%	16	-1,49

Nota: pH_0 = pH inicial; $\text{pH}_{0 \rightarrow 30}$ = pH entre o primeiro e trigésimo dia

Verificou-se para estes sistemas que a temperatura ficou em torno de 40°C

Outra observação importante refere-se aos valores de pH em consonância com os resultados demonstrados nas tabelas 2.9 a 2.11. e figura 2.17. Os valores obtidos após 30 dias levam a crer que o equilíbrio químico foi atingindo para um sistema fechado.

Para fins comparativos a tabela 5.26. apresenta o pH de equilíbrio em solução saturada de Ca(OH)_2 de alguns materiais obtido através de experimentos e confirmados pela literatura.

Tabela 5.26. – pH de equilíbrio em solução saturada de Ca(OH)_2 de alguns materiais

Materiais	pH
SiO_2 amorfa (calcedônia)	11,4
Quartzo	11,7
Caolinita	11,8
Ilita	12,1
Ecat- Ca(OH)_2 - $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -cimento-caolinita-areia	11,1-11,5

Para o sistema com 16% de Ecat, sistema III, foram confeccionados corpos de provas compactados com pressão de 300kgf.cm^{-2} . Para este novo sistema com força de compactação de 6 toneladas foi possível aumentar a MEAS para $1,9\text{g/cm}^3$, diminuir o teor ótimo de água (14%→12%) gerando um aumento de 68% na resistência quando comparada à pressão de 2 toneladas, sistema III, o valor da resistência a compressão simples aumentou de 7,3MPa para 12,3MPa. Os resultados são mostrados na tabela 5.27.

A figura 5.38. mostra a diferença entre as resistências para o referido sistema compactado com 100 e 300 kgf.cm^{-2} .

A compactação nesta nova condição gera valores elevados de resistência, entretanto, para se atingir esta força de compactação foi necessário um grande gasto energético. Como alguns dos objetivos propostos refletem sobre a aquisição de artefatos

estruturais que se enquadrem na categoria de MBRC, conformadas a frio por compactação estática e a economia energética observando a questão ambiental, os sistemas compactados com 100kgf.cm^{-2} se encontram aprovados para este fim.

Tabela 5.27. – RCS da mistura Ecat/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ /caolinita/ $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ /cimento e areia

Formulação	Cura (dias)	γ_s (g/cm^3)	Pressão (tf)	Fator (a/s)	RCS (MPa)
16%Ecat, 8% $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 1% $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 20%caolinita, 45%areia e 10%cimento	7	1,9	6,0	0,10	9,5
				0,12	12,3
				0,14	7,4
16%Ecat, 8% $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 1% $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 20%caolinita, 45%areia e 10%cimento	7	1,6	2,0	0,10	5,5
				0,12	6,5
				0,14	7,3

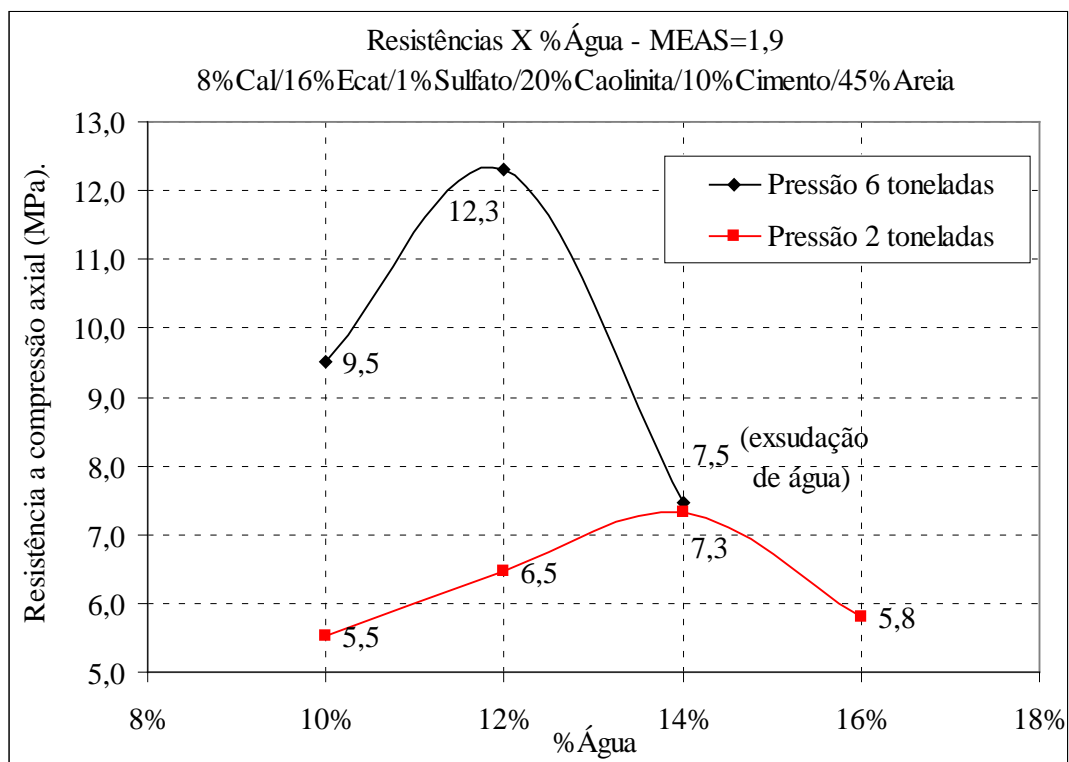


Figura 5.38. –Resistência em diferentes tensões de compactação

5.5. INVESTIGAÇÃO ANALÍTICA INSTRUMENTAL DAS COMBINAÇÕES E FORMULAÇÕES CIMENTÍCEAS

Os sistemas acrescidos de caolinita, areia e cimento, sistemas I ao IV, que apresentaram os maiores valores de resistência, tabela 5.28., foram avaliados segundo a sua expansibilidade, análise mineralógica e microestrutura. É importante observar que as análises foram realizadas após um período de 30 dias.

Tabela 5.28. – Sistemas construtivos analisados

	Sistemas	%CaSO ₄ .2H ₂ O	γ_s (g/cm ³)	Fator (a/s)	Tempo de cura
I	16%Ecat, 8%Ca(OH) ₂ , 20%caolinita, 50%areia e 5%cimento	1	1,6	14	30 dias
II	30%Ecat, 15%Ca(OH) ₂ , 20%caolinita, 28%areia e 5%cimento	2%		16	
III	16%Ecat, 8% Ca(OH) ₂ , 20%caolinita, 45% areia e 10%cimento	1%		14	
IV	30%Ecat, 15% Ca(OH) ₂ , 20%caolinita, 23%areia e 10%cimento	2%		16	

5.5.1. EXPANSIBILIDADE: ENSAIO DAS AGULHAS DE LE CHATELIER

Os ensaios de Le Chatelier foram realizados nos sistemas relacionados anteriormente. Em todas as combinações cimentíceas, tabela 5.28., não ocorreram expansão além dos limites determinados pela norma, todas ficaram na faixa de expansão entre 2 e 3mm.

5.5.2. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Na difração de raios-X dos sistemas I, II e III, mostrada nas figuras 5.39. a 5.42., foram identificados picos que correspondem às seguintes fases: quartzo, calcita, muscovita e caolinita. O sistema IV, figura 5.39., apresentou picos semelhantes aos sistemas I, II e III com acréscimo do mineral dolomita.

Em todos os sistemas foi observada a presença de caolinita possibilitando que a mesma esteja em excesso. A muscovita provavelmente é oriunda da cal hidratada e/ou da caolinita. Na análise mineralógica não foi possível detectar a presença de aluminatos, silicatos e etringita, pois as interpretações comparativas qualitativas de espectro contidas em bancos de dados apresentam uma gama de compostos similares, sendo a difração de elétrons incapaz de analisar alguns dos produtos formados. Os exames de DRX são totalmente inconclusivos devido à baixa qualidade em geral dos difratogramas (forte ruído de fundo) bem como à limitação imposta à técnica analítica pela paracristalinidade dos neocompostos formados.

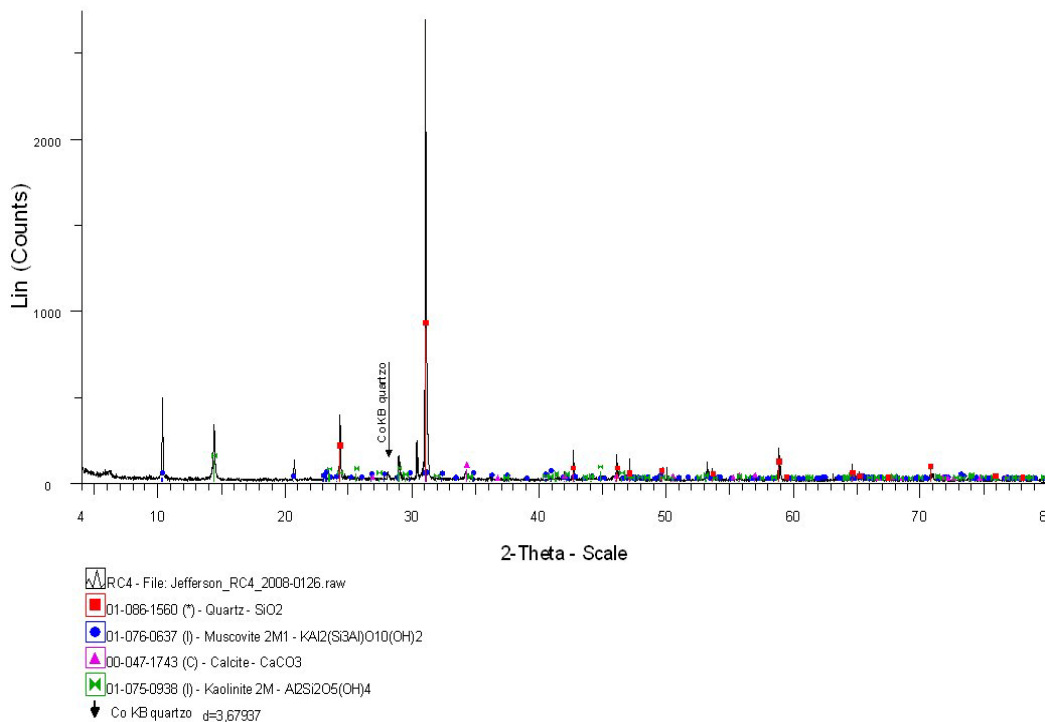


Figura 5.39. DRX para o sistema I

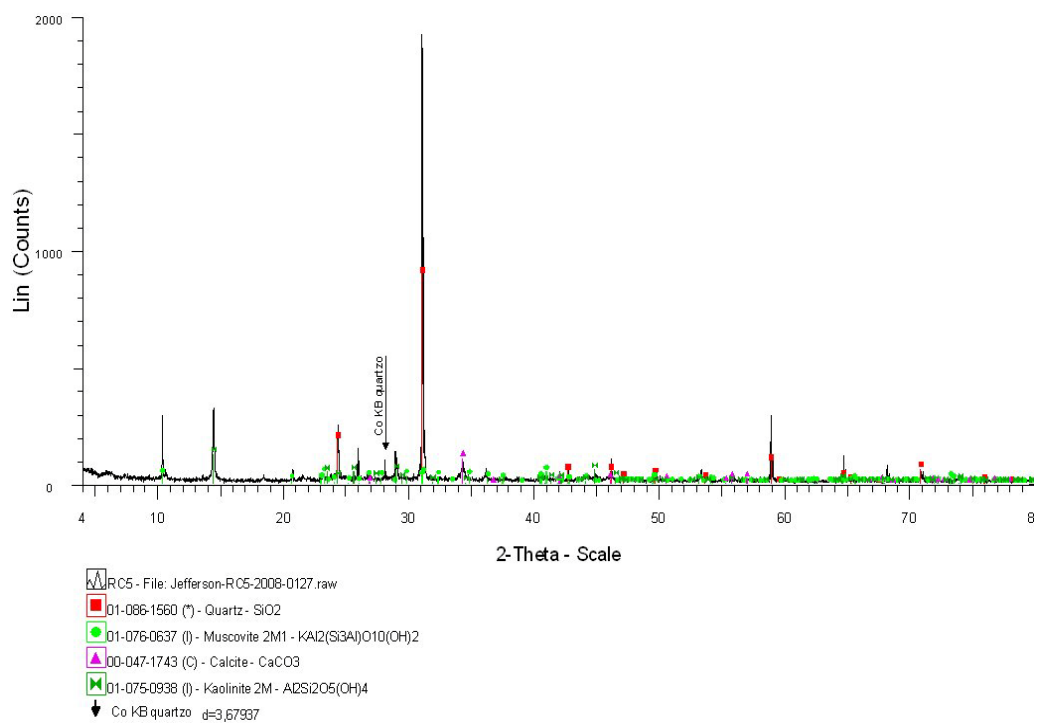


Figura 5.40. DRX para o sistema II

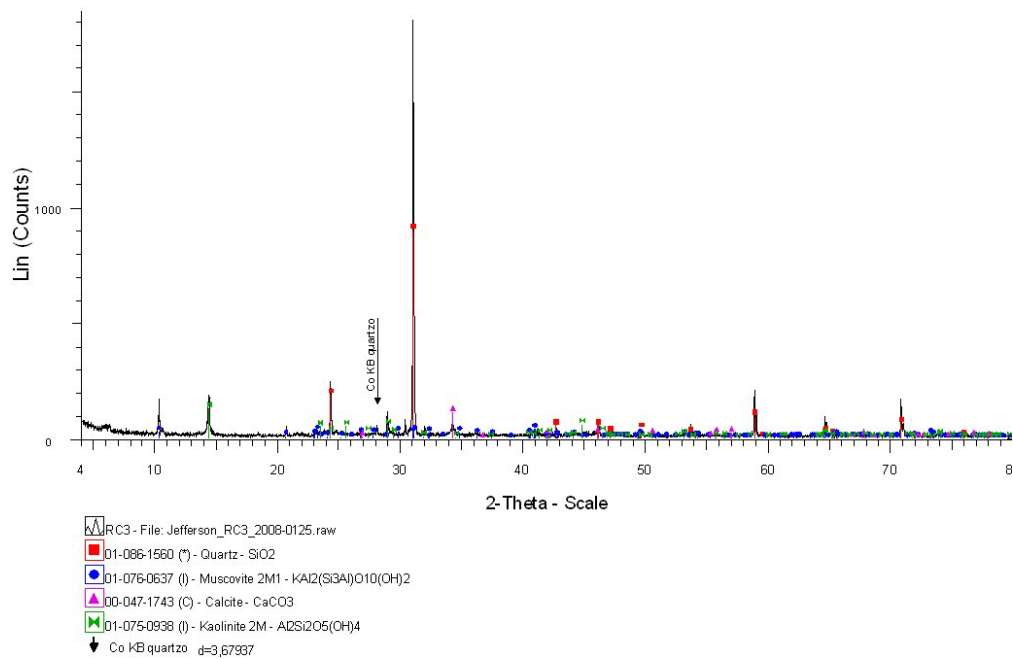


Figura 5.41. DRX para o sistema III

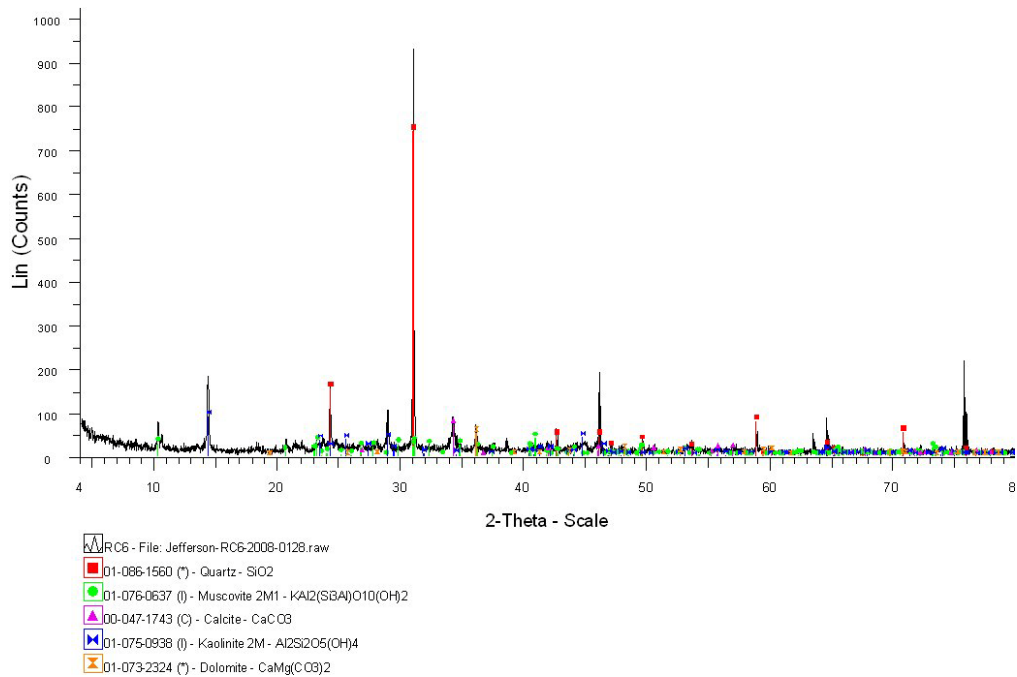


Figura 5.42. DRX para o sistema IV

5.5.3. AVALIAÇÃO DA MICROESTRUTURA

Os sistemas foram observados e analisados, simultaneamente, no microscópio eletrônico de varredura (MEV) e na espectroscopia por dispersão de energia (EDS), e suas imagens são mostradas nas figuras 5.43. a 5.57. O sistema I foi analisado através do microscópio eletrônico de varredura, figura 5.43., apresentando a estrutura fibrosa característica do C-S-H e alguns cristais em forma de agulhas.

Na figura 5.44., com 10000 vezes de aumento, foram observadas grandes quantidades de agulhas e alveolos.

Neste sistema foi possível observar nos pontos (1) e (3) picos de alumínio (Al), cálcio (Ca) e silício (Si), caracterizando a presença de aluminatos e silicatos hidratados. No ponto (2) os picos corresponderam a cristais de etringita pela morfologia de hábito acicular e pelo gráfico do EDS. No ponto (4) ocorreram picos correspondentes ao Ca(OH)_2 de cristais prismáticos e placas hexagonais. Os EDS encontram-se nas figuras 5.45. a 5.48.

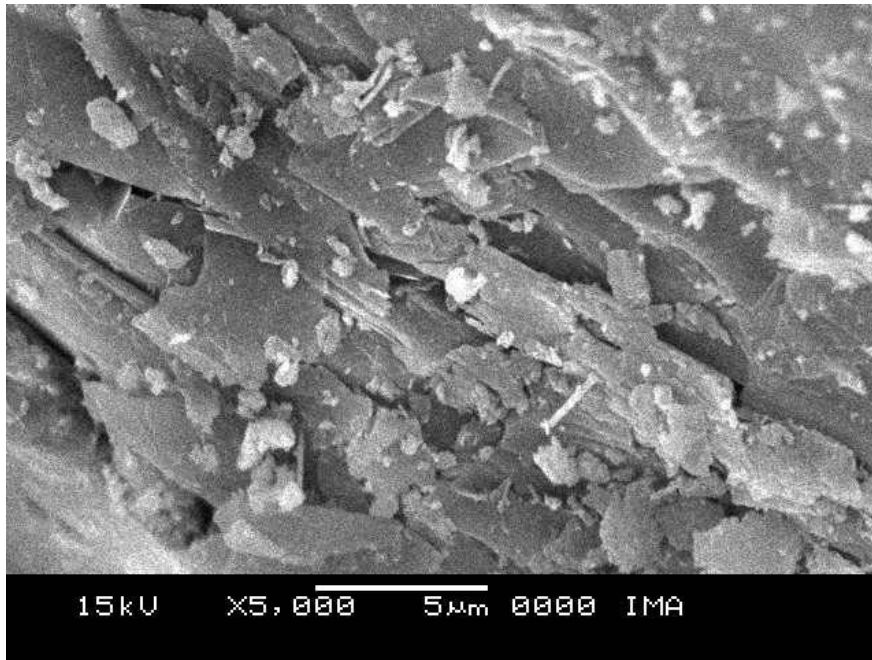


Figura 5.43. – Microfractografia da microestrutura do sistema I

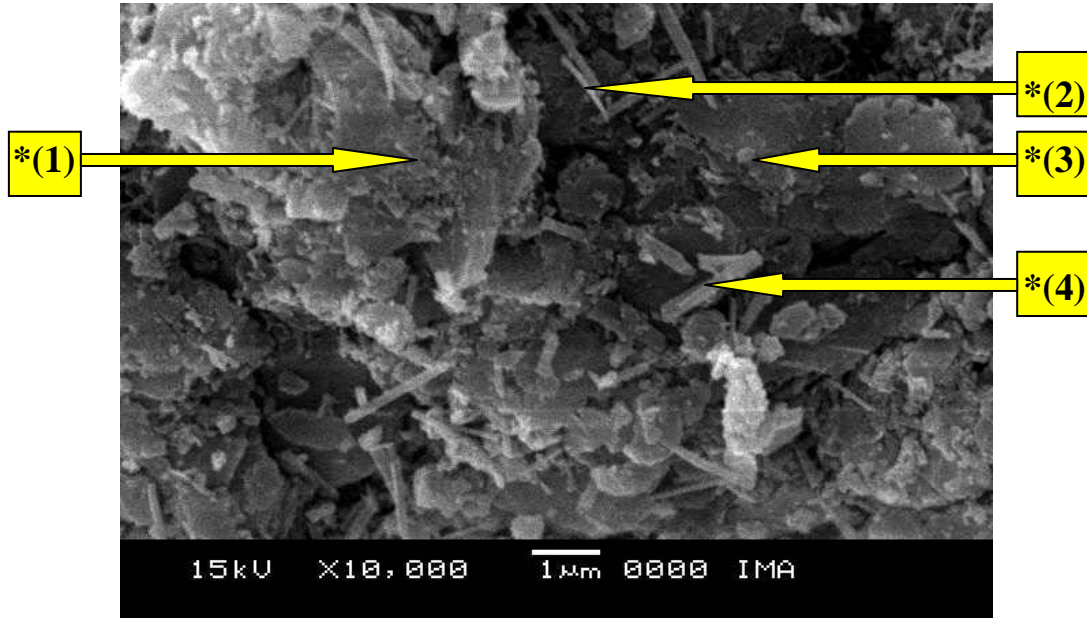


Figura 5.44. – Microfractografia com espectro de EDS da microestrutura do sistema I

Full scale counts: 2000

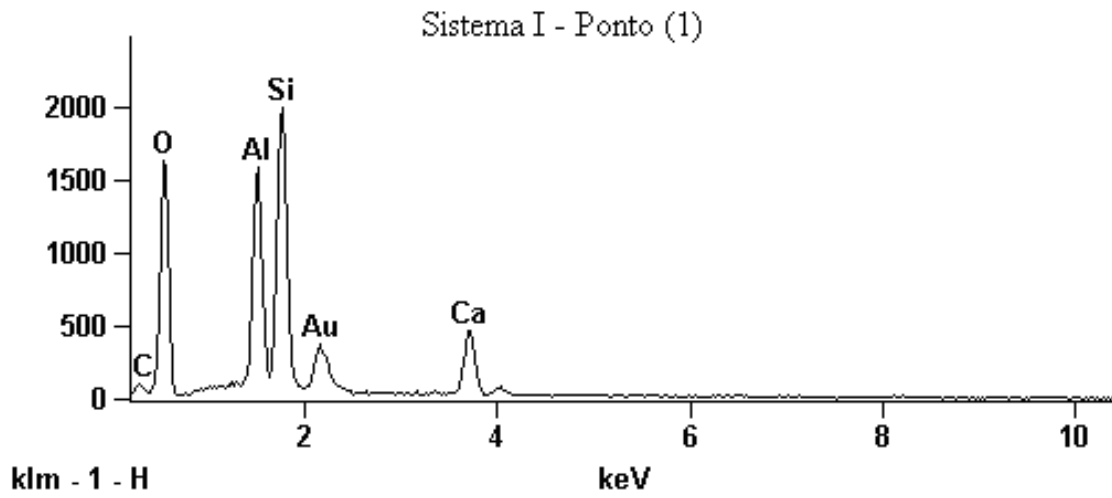


Figura 5.45. – Espectro de EDS da microestrutura do sistema I – Ponto (1)

Full scale counts: 2000

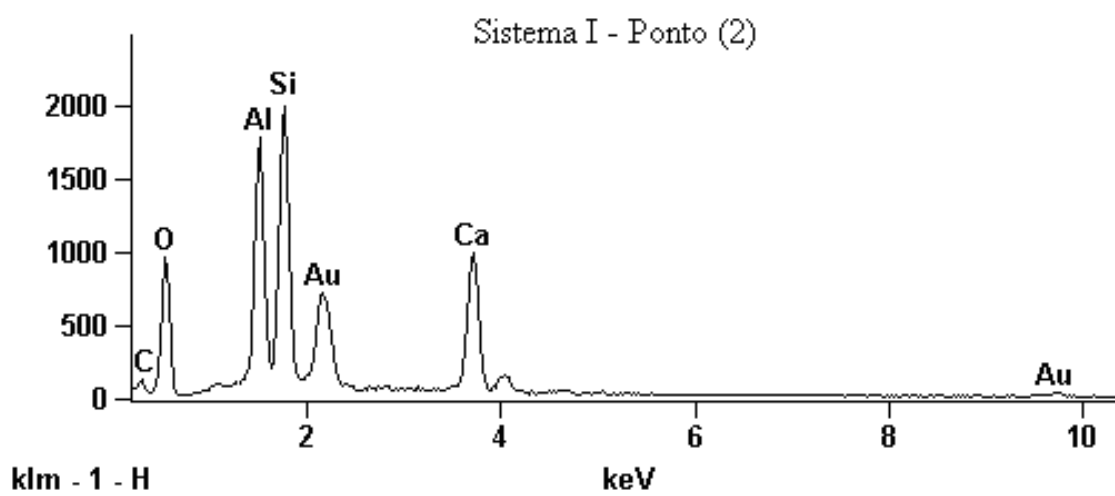


Figura 5.46. – Espectro de EDS da microestrutura do sistema I – Ponto (2)

Full scale counts: 2000

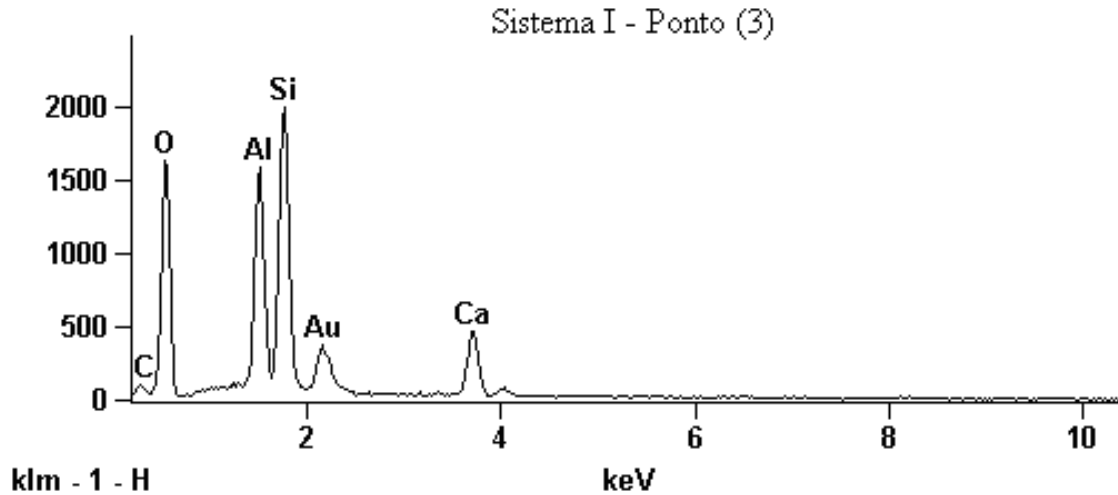


Figura 5.47. – Espectro de EDS da microestrutura do sistema I – Ponto (3)

Full scale counts: 2000

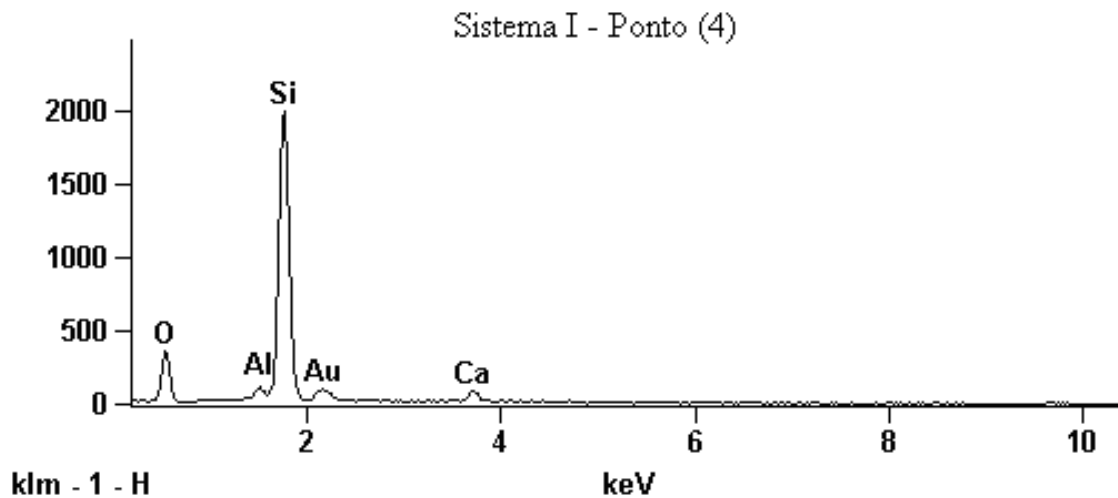


Figura 5.48. – Espectro de EDS da microestrutura do sistema I – Ponto (4)

O sistema III foi representado pelas figuras 5.49. e 5.50. Na figura 5.49. os picos registrados na espectroscopia apresentaram no ponto (1) a presença dos elementos alumínio (Al), silício (Si) e grande quantidade de oxigênio (O) e cálcio (Ca) características dos aluminatos hidratados, C-S-H e Ca(OH)_2 . No ponto (2) houve a

presença de Si, Al e O caracterizando aluminatos e silicatos. Em (3) tufo em uma malha reticulada com várias fibras (semelhante a uma colméia) apontaram para a presença do C-S-H além da presença do magnésio (Mg). No aumento de 10000 vezes, figuras 5.50., visualizaram-se alvéolos e agulhas característicos da etringita.

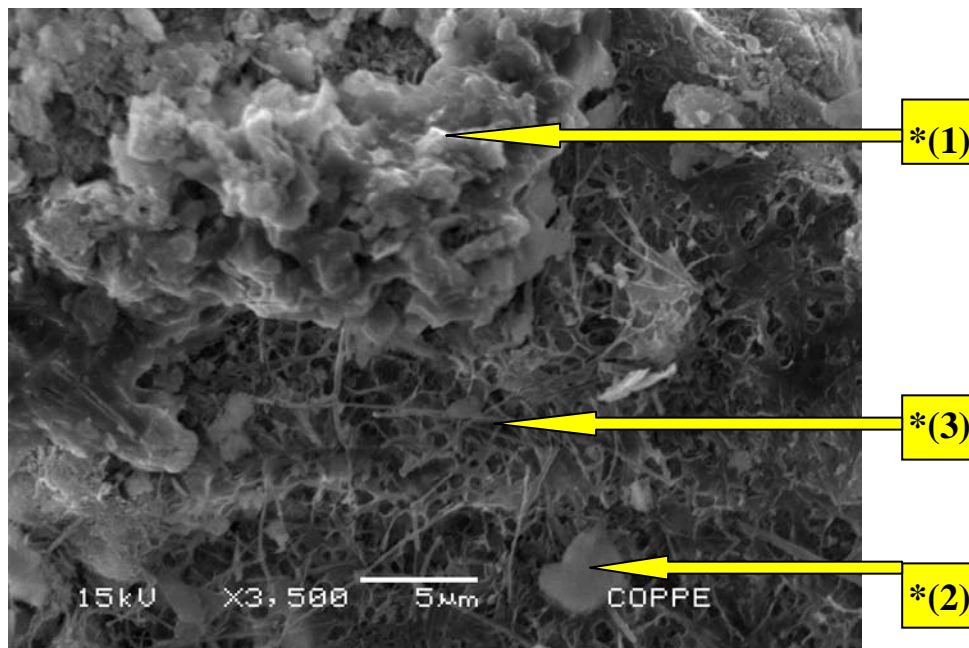


Figura 5.49. – Microfractografia com espectro de EDS da microestrutura do sistema III

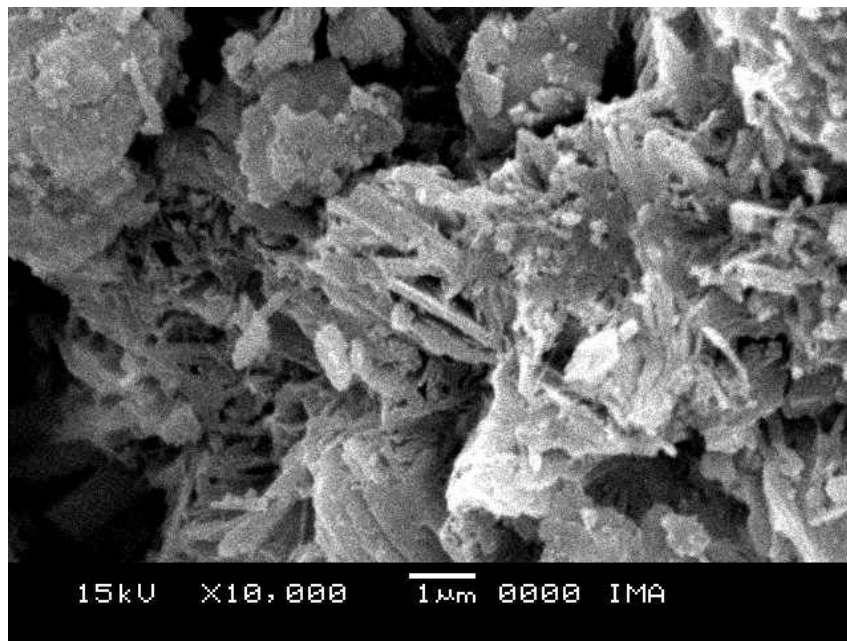


Figura 5.50. – Microfractografia da microestrutura do sistema III

Nos sistemas I e III era esperada a presença do elemento enxofre (S), característica da etringita, pois se visualizam cristais de hábito aciculares em vários pontos.

O sistema II, figura 5.51., apresentou na espectroscopia picos correspondentes a aluminatos, C-S-H em forma de colméia e etringita de hábito acicular. Nas figuras 5.52 a 5.55. tem-se o EDS.

Na análise por EDS observou-se no ponto (1) o alumínio (Al), silício (Si), cálcio (Ca), enxofre (S) e magnésio (Mg) provavelmente devido à presença de aluminatos, silicatos, etringita e sais de magnésio. Neste ponto tem-se a presença dos metais ferro (Fe), cobre (Cu) e zinco (Zn) oriundos do cimento utilizado. No ponto (2) também ocorreram a presença de metais devido ao percentual de cimento utilizado, além de fibras de C-S-H, aluminato, e também a presença de magnésio (Mg), e potássio (K) provavelmente do Ca(OH)_2 ou do $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ utilizado. Em (3) silicatos e aluminatos foram identificados e no ponto (4) além de silicatos e aluminatos, foram novamente detectados os elementos magnésio (Mg), potássio (K) e cálcio (Ca). Em todos os pontos observam-se as microestruturas alveolares, porosas e aciculares.

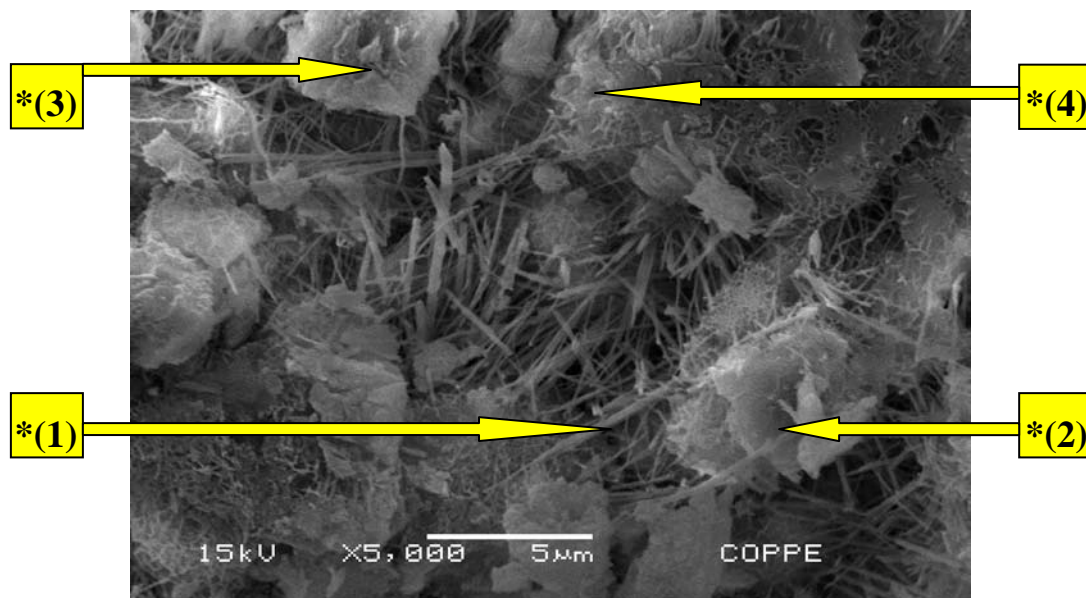


Figura 5.51. – Microfractografia com espectro de EDS da microestrutura do sistema II

Full scale counts: 2000

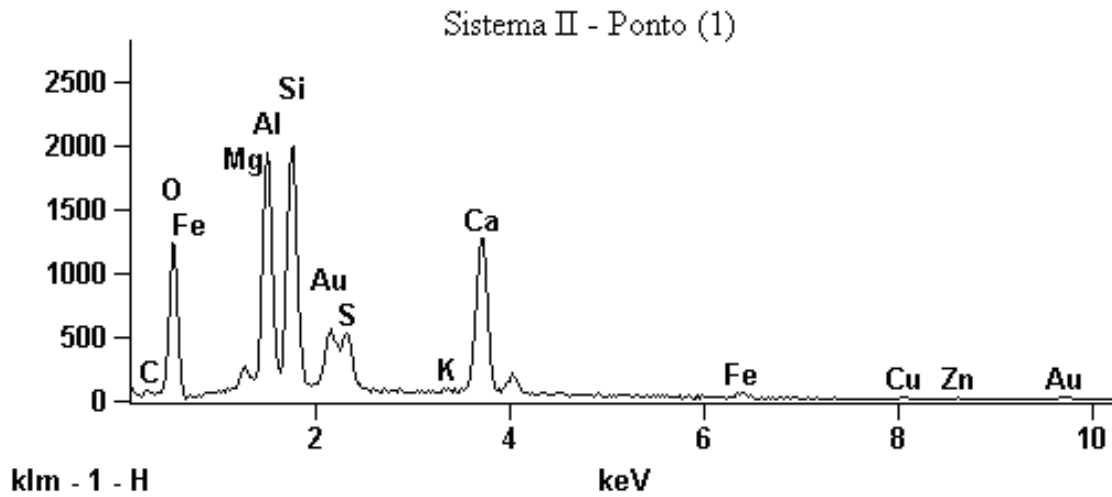


Figura 5.52. – Espectro de EDS da microestrutura do sistema II – Ponto (1)

Full scale counts: 1825

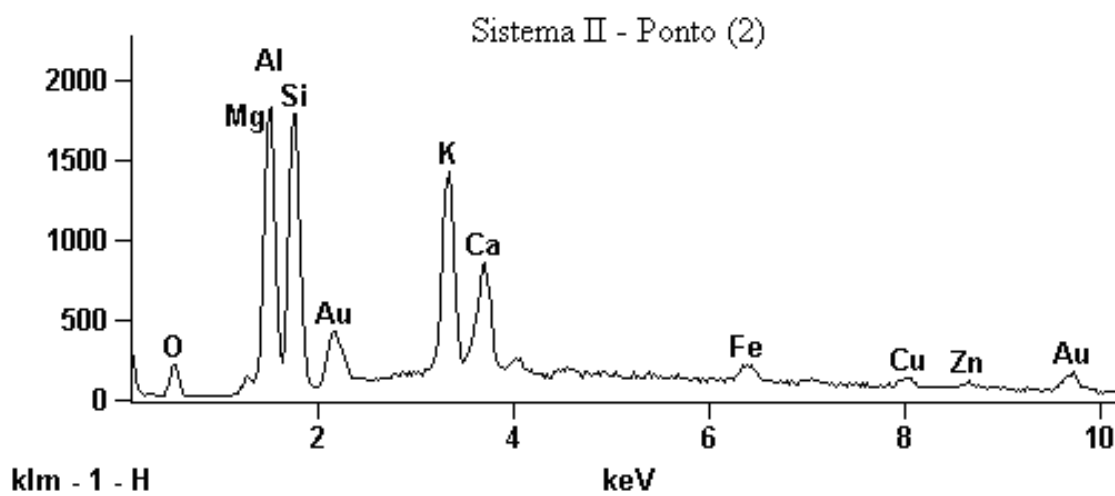


Figura 5.53. – Espectro de EDS da microestrutura do sistema II – Ponto (2)

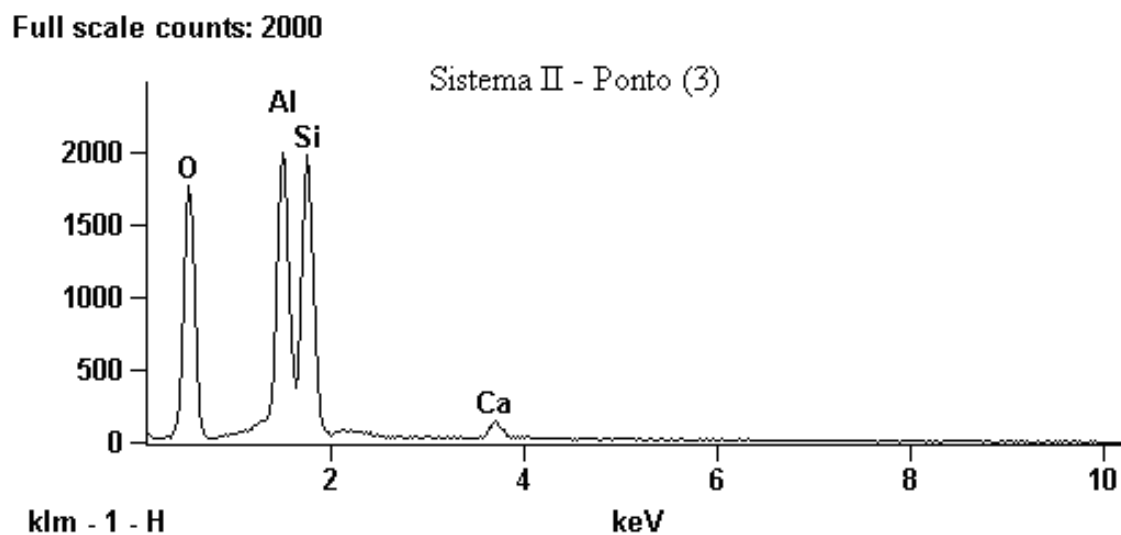


Figura 5.54. – Espectro de EDS da microestrutura do sistema II – Ponto (3)

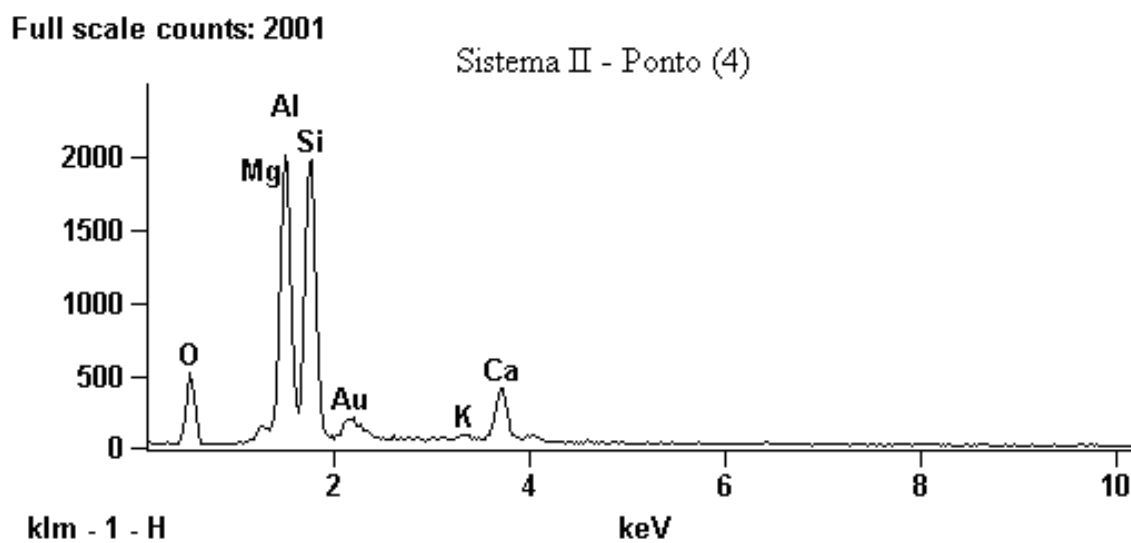


Figura 5.55. – Espectro de EDS da microestrutura do sistema II – Ponto (4)

O sistema IV, representado nas figuras 5.56. e 5.57. apresentou picos semelhantes ao sistema III na espectroscopia.

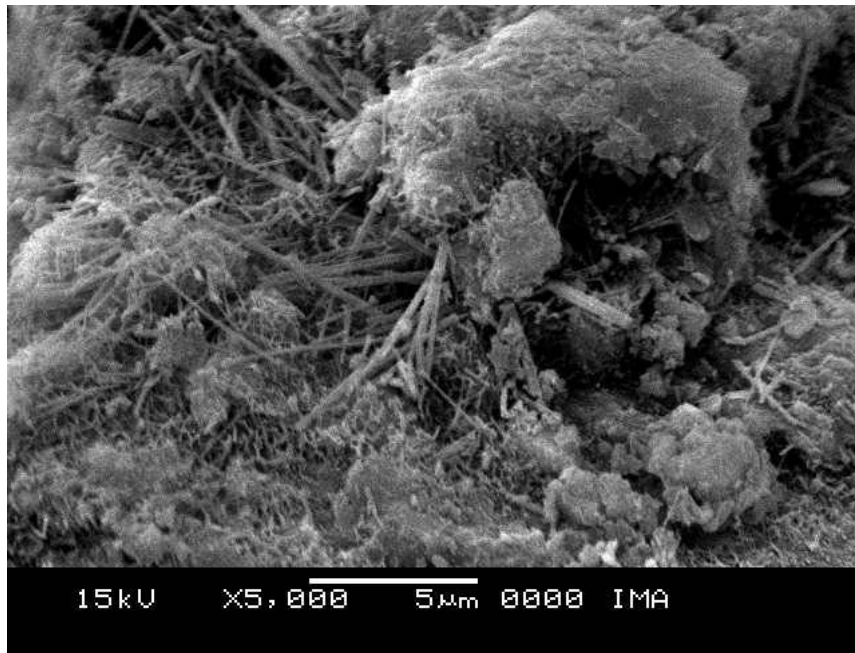


Figura 5.56. – Microfractografia da microestrutura do sistema IV

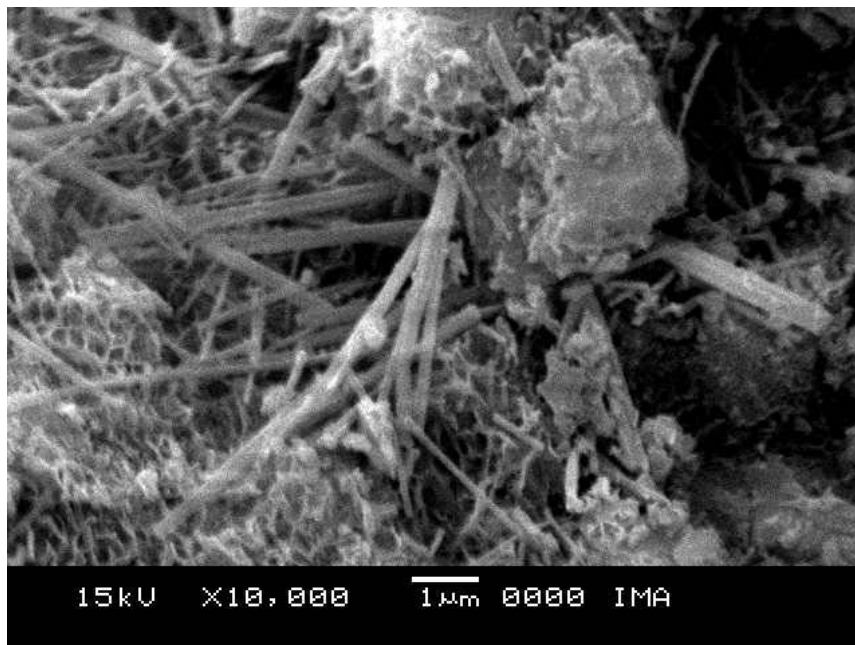


Figura 5.57. – Microfractografia da microestrutura do sistema IV

De uma maneira geral, no ensaio de MEV associado ao EDS são visualizados cristais de forma fibrosa, uma grande malha reticulada de textura alveolar e agulhas, dentre outras morfologias. Na análise instrumental foi possível observar a presença de aluminatos, silicatos com destaque para o C-S-H – substâncias importantes para a cimentação e a etringita – importante material cimentante complementar. Vale destacar que o mecanismo de formação da etringita e/ou monosulfato, assim como as razões dessas substâncias adquirirem formas diferentes e as decomposições sofridas ao longo do tempo, ainda não estão totalmente explicadas e são extremamente complexas. Conforme mencionado, fatores como a composição, a concentração, as condições de pH nos poros da solução o mecanismo de formação e a inclusão de íons afetam a formação.

Os ensaios realizados nas suspensões e nos corpos de prova ao longo do tempo apontam as formulações e combinações cimentíceas como possíveis de serem confeccionados enquadrando-se na categoria de Materiais de Baixa Resistência Controlada com grande ganhos ambientais, sociais e econômicos.

CAPÍTULO VI

CONCLUSÕES

As pozolanas naturais ou artificiais definidas como materiais sílico-aluminosos que, sem poder cimentante, contêm constituintes mineralógicos que na presença de água se combinam com o Ca(OH)_2 , dando origem a compostos estáveis insolúveis cimentícios. Estes apresentam grande estabilidade e resistência à ação desagregadora da água, têm seus princípios e mecanismos análogos aos formados na hidratação do cimento Portland e são utilizados para diversos fins na Engenharia Civil.

No estudo foi aplicado em resíduos o método físico-químico utilizado para a dosagem do solo-cimento. Este se enquadrou como um método expedito para a determinação da atividade pozolânica utilizando-se os resíduos industriais – EMAF, CV e Ecat. O material pozolânico artificial Ecat, um resíduo petroquímico que se enquadrou bem neste grupo de materiais, apresentou através do método físico-químico alta pozolanicidade. Os ensaios realizados apresentaram para a mistura 100% de Ecat e 40% de Ca(OH)_2 uma variação volumétrica percentual igual a 106% e as interações químicas ocorrendo em um período de 40 dias. Quando acrescentado 5% de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em 100% de Ecat e 90% de Ca(OH)_2 a variação volumétrica aumentou para 147% e o tempo diminuiu para 6 dias. A presença do $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ modificou a cinética da mistura acelerando a interação química e diminuindo o período para o equilíbrio do sistema, assim como foi necessária uma maior quantidade de Ca(OH)_2 . Em ambos os casos propriedades importantes como o pH e a condutividade das suspensões mantiveram-se em valores compatíveis a estabilidade das reações químicas de hidratação dos compostos cimentantes.

A aplicação do método físico-químico para dosagem de solo-cimento apresentou grande eficácia para a otimização das misturas com resíduos visando à produção de artefatos para a construção civil.

Uma grande preocupação oriunda da utilização do Ecat relaciona-se à sua composição química que apresenta alguns metais pesados. Assim foram realizados os ensaios de lixiviação e solubilização do resíduo. Os resultados obtidos revelaram valores abaixo dos permitidos pela norma NBR 10.004, podendo classificar o material como não tóxico e não perigoso. Metais que requerem cuidados como o cádmio (Cd) e o cromo (Cr) foram detectados e quando solubilizados apresentaram, respectivamente, valores 80% e 98% abaixo do limite máximo estabelecido. Quando lixiviado houve a detecção do metal cobalto (Co) que apresentou limite 99,86% menor. Esses resultados indicam que o material não apresenta riscos ambientais, confirmando ser uma alternativa para a fabricação de elementos construtivos.

Os sistemas Ecat-Ca(OH)₂ e Ecat-Ca(OH)₂-CaSO₄.2H₂O foram investigados através de ensaios analíticos instrumentais de expansibilidade pelas agulhas de Le Chatelier não resultando em sistemas expansivos. Além deste, foram realizados o ensaio de difração de raios-X – cujo resultado foi inconclusivo devido à baixa qualidade dos difractogramas – em cujo resultado não foi possível detectar compostos tais como a etringita e o C-S-H, e o ensaio de microscopia eletrônica associada à espectroscopia por dispersão de energia que permitiu observar algumas microestruturas de C-S-H e etringita, principais substâncias cimentíceas.

Ao sistema pozolânico Ecat-Ca(OH)₂ acrescentado de CaSO₄.2H₂O e Na₂SO₄ deve-se enfatizar que ocorre a formação e produção da etringita como substância cimentícea complementar, assim como, houve a diminuição no tempo para que as reações pozolânicas ocorressem. Por outro lado, a utilização dos sais Na₂CO₃, CaCl₂ e Na₂SiO₃ quando comparado com os sais CaSO₄.2H₂O e Na₂SO₄ apresentaram valores bem menores de variação volumétrica.

A etapa posterior que envolveu a confecção de corpos de prova para a verificação da resistência mecânica (compressão axial) no estado compactado foi concluído através dos valores de resistência obtidos. Somente o CaSO₄.2H₂O forneceu propriedades positivas para a formação de compostos insolúveis cimentantes estáveis. Os resultados mostram para o sistema Ecat-Ca(OH)₂-CaSO₄.2H₂O corpos de prova

com MEAS igual a $1,20\text{g/cm}^3$ e valores de resistência de $5,5\text{MPa}$ para 7 dias de cura. Os compostos pozolânicos, do mesmo sistema, formados em estágios mais longos adicionalmente aumentaram a resistência e apresentaram valores de $12,3\text{MPa}$ com 360 dias de cura, assim como mostraram-se viáveis para a produção de artefatos cimentados estruturais que se enquadram na categoria MBRC conformadas a frio por compactação estática, de baixo custo, com grande ganho social e sem necessidade de gasto energético decorrente da combustão, o que se traduz em reduções na poluição do Meio Ambiente.

Com o objetivo de se utilizar a maior quantidade de resíduo com a menor quantidade de Ca(OH)_2 associado os resultados adquiridos no ensaio de resistência a compressão simples concluiu-se que 100% de Ecat necessitam de no mínimo 40% de Ca(OH)_2 e entre (2,5 e 5)% de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ para produzir artefatos estruturais de modo que a etringita não seja deletéria aos sistemas. A concentração de Ca(OH)_2 regulada pelo Ecat e associada ao $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ determina o estágio inicial da formação da etringita sendo esta quantidade ótima fundamental para a ativação do Ecat (a reação pozolânica) no intuito de formar a etringita pois o seu aparecimento é tanto mais certo e rápido quanto maiores forem as concentrações de Ca(OH)_2 e de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ na solução de contato. Entretanto, evitou-se utilizar excesso dos aditivos para que não ocorresse a formação da etringita expansiva, bem como a diminuição do custo dos reagentes e o custo ambiental produzido pelo processo de formação do Ca(OH)_2 .

A quantidade de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ na faixa entre 2,5% e 5% foi determinante no estudo para otimização de formulações utilizando materiais pozolânicos, como o Ecat, pois um grave problema na química dos sistemas cimentícios é a formação de etringita expansiva que é altamente deletéria aos artefatos produzidos.

A análise do comportamento dos sistemas através de ensaios analíticos instrumentais foi fundamental para a pesquisa. Nos sistemas Ecat- Ca(OH)_2 - $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ não ocorreu a formação de hidratos expansivos que conduzissem a degradação química do material gerando problemas de ordem mecânica, tais como queda da resistência, e da rigidez, fissuras, deformação do material enfraquecimento das propriedades físico químico e modificação da porosidade.

Correlacionando a quantidade ótima de reagentes mínima de 100% Ecat–40% Ca(OH)₂–(2,5 a 5)% CaSO₄.2H₂O com os fatores que influenciam a formação da etringita e do monossulfato concluiu-se que os produtos finais não apresentaram condições para ocorrência de reações deletérias ao sistema, pois variáveis como concentração de Ca(OH)₂ e sulfato enquadraram-se em uma região de etringita aceitável, temperatura de cura dos sistemas inferiores a 60°C, valores de pH (região que condiz à não deterioração, na faixa de 12,5 e 11,5), além da presença de cátions e ânions no sistema que não ocasionam problemas. Todas estas características não implicam em problemas ou degradação, isto é, as variáveis encontraram-se dentro dos parâmetros favoráveis à formação e permanência da etringita, à não formação do monossulfato e da etringita dita atrasada. Outra possibilidade que não requer preocupação trata do ataque pelo sulfato externo.

Por outro lado, a utilização de sais Na₂SO₄, Na₂CO₃, CaCl₂, Na₂SiO₃ provocaram problemas da formação da etringita, como fissuras, descalcificação dentre outros.

Já o acréscimo da caolinita – adicionada como plastificante para permitir o manuseio das peças compactadas nos sistemas e também para reparar a granulometria do compósito – melhorou a textura do produto havendo, porém, significativa perda de resistência mecânica em todos os casos.

Com o objetivo de aumentar os valores de resistência acrescentou-se então aos sistemas o cimento Portland nas porcentagens de 5% e 10%, obtendo-se níveis de resistência compatíveis com os requeridos para elementos estruturais.

Outrossim, os valores de resistência à compressão simples dos sistemas à base de Ecat se mostraram acima dos citados pela literatura. Desse modo, a sua utilização para a confecção de artefatos estruturais que se enquadram na categoria de “Materiais de Baixa Resistência Controlada” (MBRC) conformados por compactação estática é viável e deve ser implementada.

SUGESTÕES PARA FUTURAS PESQUISAS

- Faz-se necessário o estudo em longo prazo de sistemas pozolânicos no intuito de observar o comportamento da resistência e de avaliar a eficácia da etringita expansiva introduzida em pequenas quantidades de forma que o sistema adquira resistência, mas não sofra problemas de expansão e conseqüentemente trincas e rachaduras.
- Avaliar o comportamento e a resistência de corpos de prova ou elementos construtivos quando colocados em condições ambientes adversas.
- Realizar estudo mais detalhado e específico das condições de temperatura, pressão, pH, quantidade de Ca(OH)_2 e $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, mecanismo de formação e expansão da etringita.
- Desenvolver equipamentos e moldes para produzir os elementos construtivos em uma situação real em escala industrial.
- Verificar a viabilidade econômica para a produção de elementos construtivos.
- O estudo da etringita é extremamente ambíguo e apresenta elevada complexidade quanto às condições de formação. Isto reflete uma grande dificuldade de detecção e identificação dos produtos sendo necessário realizar uma investigação analítica mais detalhada ao longo do tempo. O estudo cinético das reações analisando os produtos através de DRX pode comprovar o comportamento da etringita e seus benefícios quando acrescentado na quantidade ótima nos sistemas pozolânicos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALVA, A.K., SUMNER, M.E. e MILLER, W.P., *Reactions of gypsum in highly weathered acid soils*, v.54, pág.993, 1990.
- ANON, “*Will the oil run out?*” *Economist*. 358 (8208): special section pág.13-15, 2001.
- ASIMOV, I. e POHL, F., *Our angry earth*. Nova York: Tom Doherty Associates, 1991.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS ABNT, NBR 7180: Solo – Determinação do limite de plasticidade. Rio de Janeiro. 1984.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS ABNT, NBR 7181. Solo – Análise granulométrica. Rio de Janeiro: 1984.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS ABNT, NBR 7215: Cimento Portland – Determinação da resistência à compressão. Rio de Janeiro: 1996.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS ABNT, NBR 7251: Solo – Determinação da massa unitária. Rio de Janeiro: 1982.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS ABNT, NBR 10004: *Resíduos Sólidos – Classificação*. Rio de Janeiro. 2004.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS ABNT, NBR 10005: Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos. Rio de Janeiro. 1987.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS ABNT, NBR 10005: Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos. Rio de Janeiro. 2004.

- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS ABNT, NBR 10006:
Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos. Rio de Janeiro. 1987.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS ABNT, NBR 10006:
Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos. Rio de Janeiro. 2004.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS ABNT, NBR 15270:
Procedimento Blocos cerâmicos para alvenaria e vedação: Terminologia e requisitos. Rio de Janeiro. 2005.
- BOHN, H.L., McNEAL, B.L. e O'CONNOR, G.A. *Soil Chemistry*, 2nd edition, capítulo.7, pág.190, Wiley, New York, 1985.
- BRANDER, J.A. e TAYLOR, S., "*The simple economics of Easter Island: a Ricardo Malthus model of renewable resource use*. *American Economic Review*, v.88, n.1, pag.19-38, 1988.
- BRASIL, Ministério das Cidades. Disponível em <<http://www.cidades.gov.br>>
Acessado em 06/2006.
- BUCCHI, R. *Chemistry Industry*, v.33, pág.685, 1951.
- CASTRO, F.J.C.O.C, "Fundamentos (mecanismo) da dosagem físico química do solo cimento", 26^a RAPV, v.1, pág.87, Aracaju-Se, 1992.
- CASTRO, F.J.C.O.C, 1995, *Contribuição ao conhecimento e a determinação da reatividade de solos sesquióxidos utilizando o hidróxido de cálcio: aplicação ao processo de geopolimerização (estabilização)*. Tese de D.Sc. COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

- CERRATI, J.A. e CASTRO, F.J.C.O., “Um método físico químico para a dosagem do solo cimento”, *Simpósio Novos Conceitos em ensaios de campo e laboratório*, v.1, pág.191, Rio de Janeiro, 1988.
- CHADDA, L.R., “Rapid method of assessing the cement requirement for the stabilization of soils”, *Índia Concrete Journal*, v.45, n.7, pág.298, 1970.
- CHARTSCHENKO, I. “*Theroretische Grundlagen zur Anwendung von Quellzementen in der Baupraxis*”, Habilitationsschrift, HAB Weimar, 1995.
- CHEN, H.L., TSENG, Y.S. e HSU, K.C., “Spent FCC catalyst as pozzolanic material for high performance mortars”, *Cement and concrete Composites*, 2003.
- COLLEPARDI, M. “A state of the art review of delayed ettringite attack on concrete”, *Cement and concrete research*, v.25, pág.401-407, July 2004.
- COUTINHO, A.S., *Pozolanas, betões com pozolanas e cimentos pozolânicos*, n.136, Laboratório Nacional de Engenharia Civil, Lisboa, 1958.
- CRAIG, J.R. R; DAVID, V. e BRIAN, S., *Resources of the Earth: Origin, use and environmental impact*. Upper Saddle River, NJ:Prentice Hall, 1996.
- CHRISTENSEN, A., JENSEN, T. e HANSON, J., “Formation of ettringite $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$, and monosulfate $\text{Ca}_6\text{Al}_2\text{O}_6(\text{SO})_4\cdot 14\text{H}_2\text{O}$, em hydrothermal hydration of Portland cement and of calcium aluminum oxide-calcium sulfate dihydrate mixtures studied by in situ synchrotron X-ray powder diffraction”, March 2004.
- DAMIANI, A. L.. *Cidades médias e pequenas no processo de globalização*. Apontamentos bibliográficos. *En publicación: América Latina: cidade, campo e turismo*, Consejo Latinoamericano de Ciencias Sociales (CLACSO), San Pablo, USA, Dezembro, 2006.

- DAVID, P. 2002, *Les effets couplés de la précipitation d'espèces secondaires sur le comportement mécanique et la dégradation chimique des bétons*. D.Sc. Université de Marne La Vallée, Paris, França.
- DIAMOND, S., "Delayed Ettringite Formation - Process and Problems." *Cement and Concrete Composites* volu.18, pag. 205-215, 1996.
- DIVET, L., "Actovoté sulfatique dans les bétons consécutive à l'oxidation des pyrites contenues dans lês granulats", *Bulletin des laboratoires des ponts et chaussées*, pág.45-63, Jan 1996.
- DIVET, L., "État des connaissances sur les causes possibles des réactions sulfatiques intenses au béton", *Bulletin des laboratoires des ponts et chaussées*, pág.71-84, Jan.2000.
- DOUBLE, D.D., "Studies of the hydration of Portland cement", *Concrete International CI80*, Admixtures Construction Press, UK, 1980.
- EPA, <http://www.epa.gov/>, dezembro de 2007.
- FAJARDO, B.F.,2005, *Aproveitamento de dois resíduos industriais – pó de corte do granito e catalisador do craqueamento do petróleo – na fabricação de elementos construtivos estruturais*, Tese de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- FARINA, M.P.W. e CHANNON, O, "Acid sub soil amilioration II: gypsum effects", *Soil Science Society*, v.52, pág.175, 1988.
- FATALIEV, S.A. e IMANOV, A.M., "Chemistry", *Journal Applied.*, USSR, v..45, n.4, pág.752, 1972.

- FAY, L., 2006, *Aproveitamento de Resíduos Siderúrgicos para a Fabricação de Elementos Construtivos para Alvenarias na Construção Civil*, Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- FERRAZ, R. L., 2005, *Acoplamento dos Processos do Adensamento e do Transporte de Contaminantes em Solos Compressíveis*. Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- FLACH, G., DENHAM, M. E PHIFER, M.. “Probabilistic Assessment of Long-Term Vault Durability in a Sulfate-Bearing Waste Environment.” In *Cementitious Materials for Waste Treatment, Disposal, Remediation, and Decommissioning Workshop*, Dezembro, 2006.
- GARTNER, E. M E GAIDIS, J. M. “Hydration mechanisms.” *Materials Science of Concrete American Ceramic Society*, pag. 99–125, 1989.
- GEYER, R.T.; MOLIN, D.C.C.D.; VILELA, A.C.F. “Perspectivas de reciclagem de resíduos da indústria siderúrgica como material de construção civil”. In: *Encontro Nacional sobre Edificações e Comunidades Sustentáveis*, Porto Alegre, RS. pág. 3-8, 1997.
- GHORAB, H.Y. E KISHAR, E.A.”Studies on the stability of the calcium sulfoaluminate hydrates. Part 1: Effect of temperature on the stability of ettringite in pure water.” *Cement and Concret Research*. v.15, pág.93-99, 1986.
- GOETZ-NEUNHOEFFER, F., NEUBAUER, J. e SCHWESIG, P. “Mineralogical characteristics of ettringites synthesized from solutions and suspensions”. *Cement and Concret Research*. v.36, pág.65-70, 2004.
- GOTO, S., FUJIMORI, H., HIDAKA, A. e IOKU, K. “Effects of components on the rate of geat liberation of the hydration in the system of glass/gypsum/lime”. *Journal of the European Ceramic Society*. V.26, pág.771-776, 2006.

- GOUDA, G.R., ROY, D.M. e SARKAR, A., “Thaumasite in deteriorated soil cements”, *Cement and concrete research*, v.5, pág.519, 1975.
- GODOVICH, L.A., *News in Science and technology of cement*, v.9, pág.11, 1948.
- GUIMARÃES, G.D. *Análise energética na construção de habitações*. Tese: Rio de Janeiro: COPPE/UFRJ, MSc, Engenharia Nuclear e Planejamento Energético, 1985.
- GUTTI, C., ROY, A., METCALF, J. *et al.* “The influence of admixtures on the strength and linear expansion of cement stabilized phosphogypsum”, *Cement and concrete research*, v.26, pág.1083-1094, April 1996.
- HAVLICA, J. e SAHU, S., “Mechanism of ettringite and monosulphate formation”, *Cement and concrete research*, v..22, pág.671-677, Jan 1992.
- HARVEY, D. *Condição Pós-Moderna*. São Paulo. Ed. Loyola. 1992.
- HAYLES, K. *The Cosmic Web: Scientific Field Models and Literary Strategies in the Twentieth Century*, Cornell University Press, 1985.
- HERVÉ, T. e MELLO, N.A., *Atlas do Brasil: Disparidades e Dinâmicas do Território*. Edusp/Imprensa Oficial, São Paulo, 2005.
- HIME, W.G., TRACY, S. e CONNOLLY, J. “A state-of-the-art review of delayed ettringite attack on concrete by Mario Collepardi.” *Cement and Concrete Composites*, Vol.26, n.6, Page 753, 2004.
- HÖGLUND, L., “Some notes of ettringite formation in cementitious materials; influence of hydration and thermodynamic constraints for durability”, *Cement and concrete research*, v.22, pag.217-228, 1992.

HONG S.S., S., LIM, G.G., LEE, B.K., LEE, B.J. e RHO, J.S. “Mechanical strength enhancement of lower hydraulicity cementitious solid wastes using anhydrite and pozzolanic materials”. *Cement and Concrete Research* . v.29, pág.215–221, 1999.

HSU, K.C., TSENG, Y.S., K.U, F.F., SU, N., “Oil cracking waste catalyst as na active pozzolanic material for superplasticized mortars”, *Cement and concret research*, v.31, pág.1815-1820, 2001.

<<http://mindat.org>> Acessado em 12/2006.

INSTITUTO BRASILEIRO DE SIDERURGIA (IBS). (2004) *Balanço Social da Siderurgia*, Rio de Janeiro.

JOHN, V.M. *Reciclagem de resíduos como materiais de construção civil – contribuição para a metodologia de pesquisa e desenvolvimento*. Tese: São Paulo: Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, Livre Docência, 2000.

KOLLMAN, H. e STRUBEL, G., *Chemical Erde*, v.40, pág 110, Giessen, Germany, 1981.

KOLLMAN, H., *Giessener Geologische Schriften*, v.18, pág.159, Giessen, Germany, 1978.

KOLLMAN, H., STRUBEL, G. e TROST, F. *Tonindustrie Zeitung*, v.101, n.3, pág.63, 1977.

LARIANOVA, Z.M., “Stability of ettringite in cement systems”, *Proc. 6th International Congress Chemistry*, v.2(2), Moscow, 1976.

LEA, F.M., *The chemistry of cement and concret*, 3rd edition. Glasgow, Edward Arnold Published LTDA, 1976

- LEFEBVRE, H. *O Direito à Cidade*. 2ª edição, Editora Centauro, São Paulo, 2001.
- LOCHER, F. W., RICHARTZ, W., SPRUNG, S. Erstarren von Zement. Teil I: Reaktion und Gefügeentwicklung. *Zement-Kalk-Gips*, v29, pág.435-442, 1976.
- LOMBORG, B., *O ambientalista cético: medindo o verdadeiro estado do mundo*. Tradução Ivo korytowski, Ana Beatriz Rodrigues. Rio de Janeiro: Editora Campus, 2002.
- LUZ, A.B., *Zeólitas: Propriedades e usos industriais*, n.68, Série Tecnológica Mineral, CETEM, Rio de Janeiro, 1995.
- LUZ, C., MENDONÇA, M., e BRANDÃO, V., *A beira do abismo*, Revista Época n.211, Junho 2002.
- MAIA, J. L., 1997. *Tentando construir um (meio) ambiente motivador no Ensino de Química*, Monografia de Especialização no Ensino de Química, Universidade Federal Fluminense, Niterói - Rio de Janeiro, Brasil.
- MALQUIORI, G., “Portland pozzolana cements”, *Lecture Fourth International Symposium on Pozzolanas*, v.11, pág.983, 1960.
- MARCONDES, M.G.R. e CASTRO, F.J.C.O., “Parâmetros estatísticos da dosagem físico química do solo cimento”, *26ª RAPv*, v.1, pág.111, Aracaju, SE, 1992.
- MARCONDES, M.G.R., 1992. *Contribuição ao estudo do método físico químico de dosagem do solo cimento*, Tese de MSc. COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- MAZZILI, J.C., *Repensando Sócrates Padrões cognitivos do pensamento socrático modelados pelo método da programação*, Editora Ícone, São Paulo, 1997.

- METHA, P.K., Mechanism of expansion associated with ettringite formation”, *Cement Concret Research*, vol. 3, pg 1,1973.
- MEHTA, P.K. e MONTEIRO, P.J.M. Concreto: Estrutura Propriedades e Materiais. Editora Pini, São Paulo, 1ª ed., 1994.
- MINDESS, S. e YOUNG, J.F. Concrete. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1981.
- MYNENI S. C. B., TRAINA S. J. e LOGAN T. L. “Ettringite solubility and geochemistry of the $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{-H}_2\text{O}$ system at 1 atm pressure and 298 K.” *Chemistry Geological*, vol. 148, pag. 1–19, 1998.
- NAGATAKI, S. e GOMI, H., “Expansive admixtures (mainly ettringite)”, *Cement and concrete research*, v.20, pág.163-170, 1998.
- NAN SU, WU, Y.H. e MAR, C.Y. “Effect of magnetic water on the engineering properties of concrete containing granulated blast-furnace slag.” *Cement and Concrete Research*, Vol.30, nN4, Pages 599-605, 2000.
- NOWORTA, A. On the removal of silica from aluminate solutions. *Hidrometallurgy*, n.07, pag.99, 1981.
- ODLER, I. “Hydration, setting and hardening of Portland cement.” *Lea's Chemistry of Cement*, Hewlett, PC, Editor, 1998.
- ODLER, I. e COLÁN-SUBAUSTE, J. “Investigations on cement expansion associated with ettringite formation.” *Cement and Concrete Research*, Vol.29, N.5, Pages 731-735, 1999.
- PACEWSKA, B., WILINSKA, I. e BUKOWSKA, M., “Effect of waste aluminosilicat material on hydration and properties of cement mortars”, *Cement and concret research*, v.32, pág.1-50, 1998.

- PAYÁ, J., MONZÓ, J. e BORRACHERO, M.V., “Fluid catalytic cracking catalytic residue. Na excellent mineral by-product for improving earli-strengt development of cements mixture”, *Cement and concret research*, v.29, pág.1777-1779, 1989.
- PAYÁ, J., MONZÓ, J., BORRACHERO, M.V., VEÁZQUEZ, S. e BONILLA, M., “Determination of the pozzolanci active of fluid catalytic residue. Thermogravimetric analysis studies on FC3R- lime”, *Cement and concret resarch*, v.33, pág.1085-1091, 2003.
- PERA, J. e AMBROISE, J., “New applications of calcium sulfoaluminate cement”, *Cement and concrete research*, v.34, pág.671-676, Oct 2003.
- PERKINS, R. B. e PALMER, C D. “Solubility of ettringite ($\text{Ca}_6[\text{Al}(\text{OH})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$) at 5–75°C”. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 63, nº. 13/14, pp. 1969–1980, 1999.
- PLATO, *The Collected Dialogues*. Princeton, NJ: Princeton University Press, 1961.
- RAMACHANDRAN, U.S., FELDMAN, R.F. e BEAUDOIN, J.J., *Concrete Science*, cap.X, pág.389, Editora Hyden, London, 1981.
- RIBEIRO, F.R. e FIGUEIREDO, J.L. *Catálise Heterogénea*. Editora Fundação Calouste Gulbenkian, 1989.
- RICHARDS, J., *Land transformation*. In Turner et al, pág.163-80, 1990.
- RICHARDS, P.W. *The Tropical Rain Forest*. Cambridge, Cambridge University Press, ed.2 pag.575, 1996.
- SCHWIETE, H.E., LUDWIG, V. e JAGER, P. Investigation in the system $3\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaSO}_4-\text{H}_2\text{O}$. HRB Special Report nº60, pag.353, 1966.

- SEABRA, O.C.L. *Territórios do Uso: cotidiano e modo de vida*. Cidades: Revista Científica/Grupo de Estudos Urbanos. Presidente Prudente: v.1, n.2, 2004.
- SHAIMBERG, I., SUMNER, M.E. e MILLER, W.P. *etal.*, *Use of gypsum in soils: a review*, *Advances in soil science*, v.9, pag1, 1989.
- SIERRA, R., Contribution à l'étude de l'hydratation des silicates calciques hydrauliques, LCPC, Rapport de Recherche n° 39, 1974.
- SILVA, P. e GLASSER, F., "Phase relations in the system CaO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O relevant to metakaolin – calcium hydroxide hydration", *Cement and concrete research*, v.23, pág.627-639, June 1992.
- SINDUSCON. Disponível em <<http://www.sinduscon-rio.com.br>>. Acessado em 03/2005.
- SJÖSTROM, C. "Service life of the building". In: *Applications of the performance concept in building*. Proceedings CIB: Tel Aviv, vol.2, 1996.
- SKALNY, J., MARCHAND, P., BROWN, P.W. e ODLER, I. *Sulfate attack on concrete*. Taylor & Francis Published, 2002.
- STARK, J. e BOLLMANN, K. 1999, "Delayed Ettringite Formation in Concrete". The XVII Symposium of Nordic concrete research, 23-2, Reykjavik, Germany, 3-6 August.
- TALERO, R. "Comparative XRD analysis ettringite originating from pozzolan and from portland cement." *Cement and Concrete Research*, Vol.26, N.8, Pag 1277-128, 1996.
- TARNAS, R. *A Epopéia do Pensamento Ocidental*. 4ª edição. Ed. Bertrand Brasil. 2001.

TAYLOR, H.F.W. *Cement Chemistry*, 2. Edition, Reedwood Books, Trowbridge, 1997.

UNECE/EU, *Forest Condition in Europa – result of the 1995 Crown Condition Survey*, Technical Report. Prepared by Federal Research Centre for Forestry and Forest Products (BFH) for UM Economic Commission for Europe and European Commission, 1996.

VEMPATI, R.K., LIAO, J., PUPPALA, A.J., OLIVIER, R.L. e TAYS, W.G., “Environmental factors affecting subgrade heaving and its prevention using modified fly ash”. *World of coal ash Conference*. Dallas, USA, 2007.

VOINOVITCH, I., “Sur le dosage de l’ettringite dans les pâtes de ciment et les mortiers”, *Bulletin Iasion Laboratories P. et Ch.*, v.109, pág.9195, Sept 1980.

WILLIAMS, M. “Forests”. In: *The earth as transformed by human action*, eds. Turner, B.L et al., New York: Cambridge University Press, pag.179-202, 1990.

WORDWATCH INSTITUTE. Lester Brown et al (eds.): *State of the World*. Nova York:W.W.Norton, 1999.

WRI, World Resources. In collaboration with UNEP, UNDP and the World Bank. New York:Oxford University Press, 1996.

WU, J.H., WU, W.L. e HSU, K.C., “The effect of oil-cracking on catalyst on the compressive strength of cement paste and mortars”, *Cement and concrete research*, v.30, pág.245-253, 2003.

ZHOU, Q e GLASSER, F.P. “Thermal stability and decomposition mechanisms of ettringite at <120°C”. *Cement and Concrete Research*. v31 pág.1333–1339, 2001.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)