Revista ALCONPAT, Volume 5, Número 3, Septembro - Dezembro 2015, Páginas 203 – 218

Revista ALCONPAT

http://www.revistas-conacyt.unam.mx/alconpat/index.php/RA

eISSN 2007-6835

Revista Latino-americana de Controle de Qualidade, Patologia e Recuperação da Construção

Estudo da hidratação de pastas de cimento Portland com substituições de escória granulada de alto forno, cinza volante e metacaulim: efeito da utilização de dois aditivos superplastificantes

L. Y. Gómez-Zamorano[1], G. García-Guillén[1], J. L. Acevedo-Dávila[2]

[1]Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, Programa Doctoral en Ingeniería de Materiales, Ave. Universidad s/n, Ciudad Universitaria, San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México, CP 66450, email: lauren.gomezzm@uanl.edu.mx

[2] Corporación Mexicana de Investigación en Materiales, Ciencia y Tecnología No 790 Col. Saltillo 400, Saltillo, Coahuila. México, C.P. 25290.

Información del artículo

Artículo recibido el 16 de Abril de 2015, revisado bajo las políticas de publicación de la Revista ALCONPAT y aceptado el 28 de Julio de 2015. Cualquier discusión, incluyendo la réplica de los autores, se publicará en el segundo número del año 2016 siempre y cuando la información se reciba antes del cierre del primer número del año 2016.

© 2015 ALCONPAT Int.

Información Legal

Revista ALCONPAT, Año 5, No. 3, Septiembre – Diciembre 2015, es una publicación cuatrimestral de la Asociación Latinoamericana de Control de Calidad, Patología y Recuperación de la Construcción, Internacional, A.C., Km. 6, antigua carretera a Progreso, Mérida Yucatán, C.P. 97310, Tel.5219997385893 , alconpat.int@gmail.com, Página Web: www.mda.cinvestav.mx/alconpat/revista Editor responsable: Dr. Pedro Castro Borges. Reserva de derechos al uso exclusivo No.04-2013-011717330300-203, eISSN 2007-6835, ambos otorgados por el Instituto Nacional de Derecho de Autor. Responsable de la última actualización de este número, Unidad de Informática ALCONPAT, Ing. Elizabeth Sabido Maldonado, Km. 6, antigua carretera a Progreso, Mérida Yucatán, C.P. 97310, fecha de última modificación: 01 de septiembre de 2015.

Las opiniones expresadas por los autores no necesariamente reflejan la postura del editor.

Queda totalmente prohibida la reproducción total o parcial de los contenidos e imágenes de la publicación sin previa autorización de la ALCONPAT Internacional A.C.

RESUMO

Esta pesquisa teve como objetivo a avaliação do efeito de diferentes adições e de dois aditivos superplastificantes no desenvolvimento das propriedades mecânicas, formação de fases e na evolução do calor de hidratação de pastas de cimento com substituição de até 60%. Para tanto foi empregada cinza volante, escória granulada de alto forno, metacaulim e sílica ativa. Os traços foram elaborados com uma relação água/sólidos de 0,4, com 0,3% de aditivo superplastificante e curadas durante 60 dias. Com base nos resultados obtidos, confirmou-se que com o uso de adições, a quantidade de hidróxido de cálcio foi reduzida, devido à reação pozolânica e elevou-se a resistência à compressão.

Palavras chave: Reatividade, materiais cimentícios complementares.

RESUMEN

Este trabajo de investigación se enfocó en la evaluación del efecto que tienen diferentes materiales de reemplazo y dos aditivos superplastificantes en el desarrollo de las propiedades mecánicas, formación de fases y en la evolución del calor de hidratación de pastas de cemento portland reemplazadas hasta un 60%. Para esto se empleó ceniza volante, escoria granulada de alto horno, metacaolín y humo de sílice. Las mezclas fueron fabricadas con una relación agua/sólidos de 0.4, 0.3% de aditivo superplastificante e hidratadas durante 60 días. En base a los resultados se confirmó que con el uso de materiales de reemplazo, se redujo la cantidad de hidróxido de calcio, debido a la reacción puzolánica y se incrementó la resistencia a la compresión.

Palabras clave: Reactividad, materiales cementosos suplementarios.

ABSTRACT

This research was focused on assessing the impact that different replacement materials and two superplasticizers on the development of the mechanical properties, phases formation and heat evolution of portland cement pastes, with replacement levels up to 60%. For this purpose, fly ash, ground granulated blast furnace slag, metakaolin and silica fume were used. The mixtures were manufactured with a water/solid of 0.4, 0.3% of superplasticizer and cured up to 60 days. Results showed that with the use of replacement materials, the calcium hydroxide content was reduced, due to the pozzolanic reaction, and the compressive strength was increased.

Keywords: Reactivity, supplementary cementitious materials.

Autor de correspondencia: Lauren Y. Gómez-Zamorano

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, grande parte das pesquisas científicas e tecnológicas está focada no desenvolvimento sustentável. Isto envolve o desenvolvimento de novos materiais que são considerados como "amigos" do meio ambiente, reduzindo o impacto ambiental durante os processos de obtenção, transporte, produção, aplicação e reciclagem dos mesmos. Um dos setores industriais mais preocupados em reduzir esse impacto é o da construção, em especial a indústria cimenteira. O processo de fabricação do cimento requer uma grande quantidade de energia térmica e elétrica, além de demandar uma enorme quantidade de matéria prima não renovável, tal como o uso de calcário, argila e combustíveis fósseis, necessário à produção de clínquer. Este processo emite grandes quantidades de CO_2 (827 kg CO_2/t de clínquer) e outros gases (como SO_2 e NOx), que causam um grande impacto ambiental e contribuem com o aquecimento global.

A produção de cimento Portland (CP) é responsável pela emissão de 5% a 8% do CO_2 mundial [Cembureau (2014), Damtoft et al (2008), Schneider et al (2011)]; de maneira que o aumento da demanda de cimento e o impacto ambiental que implica o seu processo de fabricação tornou necessária a opção pelo uso de materiais e tecnologias alternativos. Durante os últimos anos têm sido utilizados materiais cimentícios complementares (MCC) como as escórias de alto forno do processo siderúrgico (EGAH), as cinzas volantes (CV) da queima de carvão em usinas de energia, assim como pozolanas naturais ou artificiais e calcário para a produção de cimentos compostos. É possível empregar diferentes tipos de materiais que substituam parcialmente o cimento Portland, mas o efeito de cada um deles separadamente no processo de hidratação do cimento ainda está sob investigação e o efeito que dois ou mais constituintes tem sobre as reações estão sob constante estudo [Juenger y Siddique (2015)].

A quantidade de adições, a composição química, a fração amorfa, a atividade pozolânica ou hidráulica, o tamanho da partícula e a morfologia de cada material são algumas das variáveis a serem levadas em conta ao se elaborar traços com cimentos compostos com mais de um material de substituição [Juenger y Siddique (2015)]. É importante destacar que o desenvolvimento das propriedades mecânicas das pastas de cimento composto está diretamente relacionado com o efeito das adições no processo de hidratação das pastas de cimento. Para um cimento composto, o mecanismo de hidratação envolve a participação de muitos componentes na reação que ocorre no estado endurecido. Adicionalmente, Bentz el al (2011) concluíram que, para os cimentos binários, além de alterar a distribuição das partículas do material cimentício, as adições aumentam sua densificação. Yun et al (2013) destacam que para argamassas com 60% de EGAH, as propriedades mecânicas aumentaram com a fração amorfa da mesma. Sharfuddin et al (2008) observaram que a adição de sílica ativa (HS) reduziu a permeabilidade do concreto, devido a redução da porosidade e a densificação da matriz causada pela reação pozolânica.

Porém, o uso combinado de CV e HS produz uma maior porosidade na matriz cimentícia, provavelmente causada pela rápida reação da HS. Desta maneira, a HS deve ser mantida, no máximo, em 10% do peso de material cimentício. A adição conjunta de HS e EGAH reduziu a resistência do concreto. Além disso, de acordo com Ali et al. (2014), o tipo de adição modifica a morfologia da etringita e, consequentemente, o calor de hidratação. Ping et al. (2013) analisaram a quantidade de hidróxido de cálcio (HC) em cimentos com 40% de CV e 20% de EGAH, onde constataram uma diminuição de 65% em relação ao cimento Portland (CP) puro, devido às reações pozolânica e hidráulicas. Schöler et al. (2015) concluíram que os tipos de hidratos observados nos sistemas com 50% de substituição por MCC são similares àqueles formados no CP puro, com uma redução na quantidade de CH e um aumento no C-S-H e nas fases AFm. Porém, se a CV tem uma fração amorfa relativamente pequena, sua reatividade diminuirá e, portanto, a quantidade de

produtos formados e a resistência à compressão. Cabe ressaltar que os autores mencionam adições de até 30% de CV não reduzem de forma significativa a resistência à compressão.

Janotka et al. (2010) analisaram o efeito de diferentes tipos de metacaulim (MK) nas propriedades mecânicas das pastas parcialmente substituídas e destacaram que ao aumentar o nível de substituição por MK, a resistência à compressão (RC) das pastas de cimento diminuiu. Snelson et al. (2008) utilizaram MK e CV em substituição do CP para investigar o efeito na evolução do calor liberado. O processo de hidratação das pastas de CP com substituição parcial por CV foi alterado de acordo com a porcentagem de substituição, pois com o aumento da porcentagem de substituição houve a diminuição do calor de hidratação. Adições como a CV, MK e SA melhoram o desempenho das pastas de CP, argamassas e concreto, porém tendem a reduzira trabalhabilidade das misturas. A razão mais comum é que as partículas finas das adições têm maior área superficial e, portanto, a demanda por água para elaborar uma mistura aumenta. Diversos autores [Mansour et al. (2010); Esteves et al. (2010)] demonstraram que ao adicionar SA, CV e MK, a demanda de água aumenta, de maneira que, para se alcançar uma melhor trabalhabilidade, foram adotados aditivos químicos superplastificantes (SP).

Desta forma, este artigo apresenta uma pesquisa sobre o desenvolvimento de tecnologias e materiais sustentáveis para o setor da construção, através da avaliação do comportamento de adições em pastas de cimento e da análise dos resultados, de modo a proporcionar os parâmetros que tornam possível a substituição parcial de cimento Portland. Destaca-se que este artigo contribui de forma importante ao entendimento do efeito de diversos materiais sobre a cinética de hidratação do cimento, o qual está sendo estudado por diversos pesquisadores ao redor do mundo.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais utilizados foram: (a) cimento Portland da Cemex México, (b) escória granulada de alto forno (da AHMSA e com 97% de fração amorfa), (c) cinza volante tipo F (Comisión Federal de Electricidad – México), (d) metacaulim (obtido através da calcinação no minério de caulim a 700°C, com um tamanho de partícula inferior a 75 micras), (e) sílica ativa (descondensada por moagem mecânica) e (f) dois aditivos superplastificantes base éter policarboxilato. A composição química e a área superficial destes componentes estão apresentadas na tabela 1.

Os padrões de DRX da matéria prima estão apresentados na figura 1. Inicialmente, os materiais em pó foram homogeneizados durante 5 minutos, para que as partículas fossem distribuídas uniformemente, em seguida foi adicionado um quarto da água com aditivo; quando se formaram os primeiros aglomerados, os materiais foram misturados na segunda velocidade por 3 minutos, onde pouco a pouco se adicionou o restante da água. Quando a trabalhabilidade adequada foi obtida, a mistura foi mantida por mais um minuto e então foram moldados os corpos de prova cúbicos de 5cm de aresta. Visando a saída do ar incorporado durante a mistura dos materiais, os moldes cúbicos foram vibrados durante um minuto e subsequentemente foram encaminhados para cura em câmara a 25°C e 100% de umidade. Após 24h, os corpos de prova foram desmoldados e mantidos imersos em solução de hidróxido de cálcio (visando evitar a sua lixiviação) por 1, 3, 7, 14, 28 e 60dias. Foram preparadas diversas pastas de cimento puro com 10% de substituição por cinza volante, diferentes porcentagens (25% a 45%) de escória granulada de alto forno, de 5% a 15% de metacaulim e de 5% a 10% de sílica ativa. Os traços foram elaborados com uma relação água/sólidos de 0,4 e com 0,3% de aditivo superplastificante em relação ao peso de cimento.

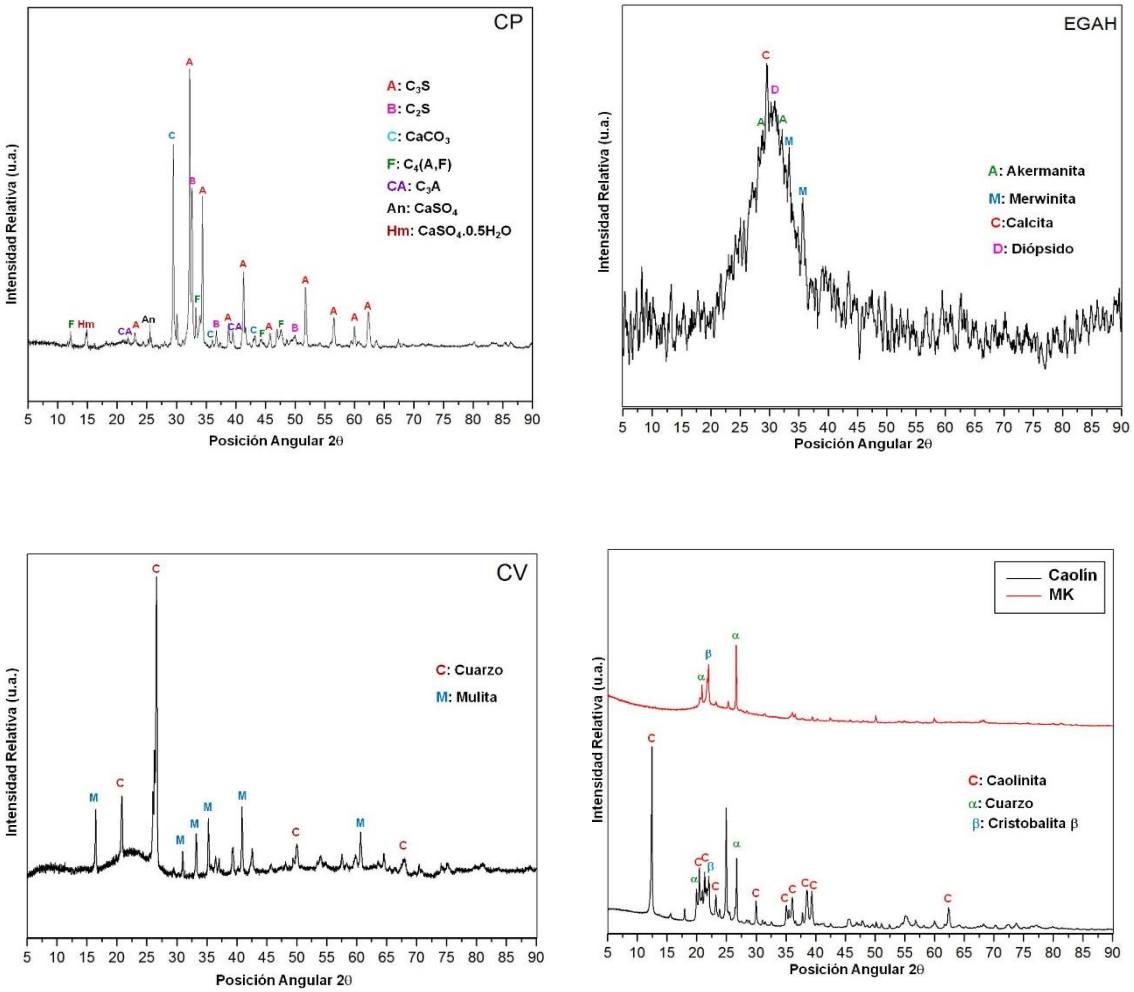

Figura 1. Padrões de difração de raios-X da matéria-prima.

Tabela 1. Composição química em porcentagem de óxidos dos materiais base e área superficial (BET) dos materiais empregados

	CP	EGAH	CV	MK
SiO_2	18.69	38.01	61.17	56.97
Al_2O_3	4.73	9.98	25.14	35.46
Fe_2O_3	2.17	1.85	4.56	1.02
CaO	63.46	34.32	2.42	1.45
MgO	1.78	10.04	0.85	0.03
SO_3	4.21	2.18	0.18	1.01
Na_2O	0.27	0.49	0.27	0.13
K_2O	0.67	0.58	1.41	0.54
TiO_2	0.21	1.21	0.99	1.08
P_2O_5	0.13	0.00	0.00	0.20
Mn_2O_3	0.07	1.03	0.01	0.00
LOI	3.73	0.34	3.02	2.17
Total	100.12	100.13	100.02	100.06
BET* (m^2/kg)	511	491	432	573

* Área superficial

As amostras foram caracterizadas a partir da sua resistência à compressão (RC), posteriormente frações sólidas das amostras foram submergidas em acetona e secas a vácuo a 50°C durante 24h, a fim de suspender as reações de hidratação e analisá-las através da difração de raios X (DRX) e calorimetria isotérmica por condução (CIC).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Resistência à compressão.

A Figura 2 apresenta os resultados de todas as amostras analisadas neste estudo. Na Figura 2A se observa que o uso dos aditivos SP1 e SP2 colaborou com o aumento da RC, para todos as idades de cura, resultando em uma RC a 1 e 60 dias de, aproximadamente, 49MPa e 76MPa, para os traços elaborados com o aditivo SP1, e 44MPa e 76MPa para os traços com SP2. Os aditivos superplastificantes base policarboxilato apresentam adsorção eficaz sobre a superfície das partículas de CP, causando uma alta dispersão estérica dos grupos de éter funcionais, resultando no aumento da trabalhabilidade e da resistência à compressão. As pastas de CP elaboradas com o aditivo SP1 apresentaram resistências ligeiramente mais elevadas que as elaboradas com o SP2.

Este resultado se deve à presença do grupo funcional éter que aparece no espectro FTIR do aditivo SP1. Winnefeld et al. (2007) relatam resistências à compressão entre 38,1MPa a 54,6MPa, aos 7 dias de cura, indicando que nas primeiras idades a RC cresce com o aumento do comprimento e da densidade da cadeia lateral dos grupos funcionais éter do superplastificante. A Figura 2B mostra os resultados da RC desenvolvida pelos traços compostos, onde se observa que as pastas 10CV com SP1 e SP2 desenvolveram uma resistência à compressão aos 60 dias superior às pastas compostas 45EGAH e 15MK. Golapan (1993); Isaia et al. (2003); Slanicka S. (1999) destacam que o aumento da RC de pastas de cimento com substituição parcial de CV se deve ao tamanho e morfologia das partículas de cinza volante. Partículas pequenas e esféricas preenchem os vazios e produzem uma matriz mais densa, aumentando assim a atividade pozolânica do material, ocasionando o aumento da RC.

Cabe destacar que esta atividade pozolânica não é imediata, podendo levar de 3 a 7 dias, de modo que a melhoria da RC é afetada a médio prazo, com tempos de cura intermediários. Este efeito também é notado em pastas de cimento com 10% e 15% de CV [Gutteridge et al. (1990)]. As pastas 15MK com ambos os aditivos apresentaram RC a um dia de cura superiores ao CP e aos demais traços compostos. Este comportamento é atribuído à finura do MK. Diversas pesquisas [Mansour et al. (2010), Caldarone et al. (1994); Wild et al. (1996)] demonstram que o uso de MK contribui com o aumento das resistências mecânicas nas primeiras idades devido ao tamanho de suas partículas finas, que densifica a microestrutura das pastas, e à sua forte atividade pozolânica. Khatib et al (1996) analisaram o aumento da resistência de pastas de cimento com 10% de substituição por MK a diferentes tempos de cura e obtiveram as maiores RC aos 14 dias, indicando que a atividade pozolânica do MK alcança seu ponto máximo de reação neste período. Mansour et al. (2010) ainda destaca que para dispersar o MK numa pasta de cimento é necessário o uso de superplastificantes, os quais melhoram a trabalhabilidade, reologia e as propriedades mecânicas das pastas. A pasta de CO com substituição por MK, utilizando o SP2, apresentou RC 10% superiores, aproximadamente, em relação à pasta 15MK com SP1. Os fatores que possivelmente afetaram este comportamento foram a relação água/sólidos, a qualidade do SP e o efeito de dispersão provocado pelo aditivo.

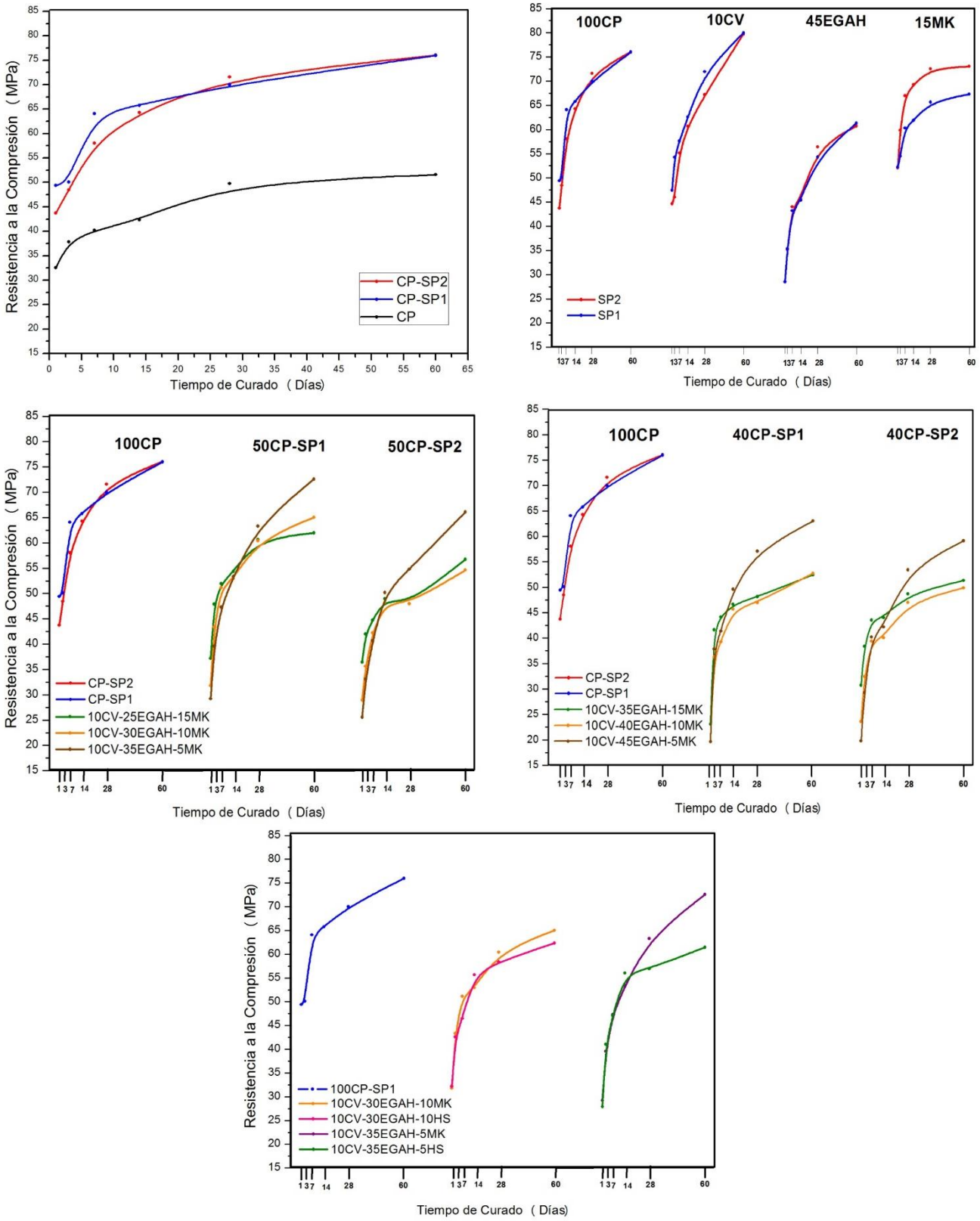

Figura 2. Resistência à compressão dos traços com os aditivos SP1 e SP2: A) Pastas de CP, B) Traços compostos, C) Pastas de CP com 50% de substituição por CV, EGAH e MK, D) pastas de CP com 60% de substituição por EGAH, CV e MK, E) pastas de CP com 50% de substituição por CV, EGAH, MK e sua comparação com HS utilizando o aditivo SP1.

O desenvolvimento da RC dos traços compostos 45EGAH, a 1 e 60 dias de cura, foi inferior à RC das pastas de 100CP e dos traços 10CV e 15MK, sendo este comportamento atribuído à relação água/sólidos adotada, porcentagem de substituição por EGAH e dosagem de SP; a fluidez das pastas com traços compostos 45EGAH foi aumentada, provocando um excesso de água na mistura e, portanto, uma mudança no processo de hidratação e nas propriedades mecânicas do traço.
Os resultados dos ensaios de RC nos cimentos com quatro adições, com ambos superplastificantes, estão apresentados nas figuras 2C e D. É possível notar que o traço 10CV-25EGAH-15MK foi o que apresentou a maior RC a 1 dia de cura (aproximadamente 37 e 36MPa, para ambos os SP). Porém, estas resistências se encontram abaixo da RC das pastas de CP com a mesma idade de cura. A pasta 10CV-35EGAH-5MK, para os dois aditivos superplastificantes, desenvolveu uma melhor RC aos 60 dias de cura, sendo maior para SP1 (73MPa). Este comportamento está relacionado com o observado nos traços compostos com 10CV e 15MK, já que se evidenciou o efeito da atividade pozolânica do MK no desenvolvimento da RC nas primeiras idades, por sua vez, a atividade pozolânica da CV e a maior proporção de EGAH beneficiou o desenvolvimento da RC aos 60 dias de cura. Além disso, pode-se observar que as pastas com SP1 desenvolveram RC superiores àquelas com SP2.
Os fatores que puderam influenciar este comportamento foram a relação água/sólidos, a dosagem de superplastificante e a dispersão causada pelos aditivos. Por outro lado, o crescimento da RC das pastas de CP com 60% substituição CV, EGAH e MK mostra uma tendência similar aos resultados de RC das pastas com 50% de substituição; porém, o crescimento da RC nas primeiras idades foi menor. Além disso, a pasta 10CV-35EGAH-15MK com ambos os aditivos apresentou uma maior RC a um dia de cura em comparação com a pasta 10CV-45EGAH-5MK que demonstrou uma melhor RC aos 60 dias de cura. Devido à pasta 10CV-35EGAH-5MK, elaborada com SP1, apresentar altos valores de RC aos 60 dias de cura, foi comparado o efeito da substituição de 5% de MK por 5% de HS. Além disso, considerou-se estudar o mesmo efeito na pasta 10CV-30EGAH-10MK.
A evolução dos resultados da Figura 2E indica que as pastas 10CV-30EGAH-10MK e 10CV-35EGAH-5MK apresentaram maior RC que as pastas com 10CV-30EGAH-10HS e 10CV-35EGAH-5HS aos 60 dias de cura, sendo maior a resistência nas pastas onde foi utilizado MK (~73MPa). Roy (2001) destaca que a HS aumenta a resistência somente nas primeiras idades, enquanto que a RC diminui com o aumento da porcentagem de CV nas idades mais avançadas. Porém, neste estudo, a porcentagem de substituição por CV foi mantida fixa. Além disso, as maiores resistências foram observadas nas pastas com maior porcentagem de substituição por EGAH e aos 60 dias de cura, corroborando o estudo de Gesoglu et al. (2003), os quais concluíram que a adição de 30% de EGAH e 10% de HS aumenta a RC aos 28 dias de cura.

3.2. Difração de raios X

Foram analisadas amostras representativas das pastas de cimento com substituição de 50% e 60%, elaboradas com os dois SP e curadas durante 28 dias, sendo observadas as seguintes fases:

✦ - Portlandita (CH). **C** - Calcita ($CaCO_3$), α - Quartzo (α-SiO_2), ★- Alita (C_3S,), ▲- Etringita ($Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12}.26H_2O$), **S** - Estratlingita ($Ca_2Al_2SiO_7.8H_2O$,), **β** - Belita (Ca_2SiO_4- C_2S,), ● - Hidrotalcita ($(Mg_{0.667}Al_{0.33})(OH)_2(CO_3)_{0.167}(H_2O)_{0.5}$).

Na Figura 3A se apresenta os resultados da análise de DRX da pasta de CP elaborada com SP1 (CP-SP1) e na 3B as pastas elaboradas com SP2 (CP-SP2) aos 28 dias de hidratação, onde é possível observar que para ambas se apresentaram as reflexões características da portlandita (CH) na posição

angular 2θ de 18,08° e 34,3°. Além disso, no traço CP-SP1 foi identificada etringita, com reflexões características nas posições angulares 2θ de 9.147°, 23° y 51.784°. A etringita está diretamente relacionada com a quantidade de C_3A e a disponibilidade de íons SO_4^{2-} na fase líquida (Meredith et al., 2004).

Um estudo realizado sobre o efeito dos aditivos superplastificantes base policarboxilato no processo de hidratação do C_3A demonstrou que as moléculas do aditivo superplastificante se adsorvem preferencialmente na superfície da fase C_3A [Plank et al. (2006)]. Porém, durante a hidratação inicial do C_3A, as moléculas do aditivo superplastificante podem formar complexos organometálicos para intercalar entre as camadas das fases de hidratação do C_3A. A intercalação de moléculas de policarboxilato é um processo indesejável, uma vez que reduz o efeito de dispersão das partículas de cimento. Plank et al. (2010) realizaram um estudo sobre o mecanismo de intercalação dos policarboxilatos entre as camadas das fases hidratadas de C_3A e a função dos íons sulfato presentes no cimento e observaram que uma alta concentração de íons sulfato na solução aquosa favorece o mecanismo de intercalação dos íons sulfatos entre as camadas das fases hidratadas de C_3A, dando lugar à formação das fases AF_t e AF_m.

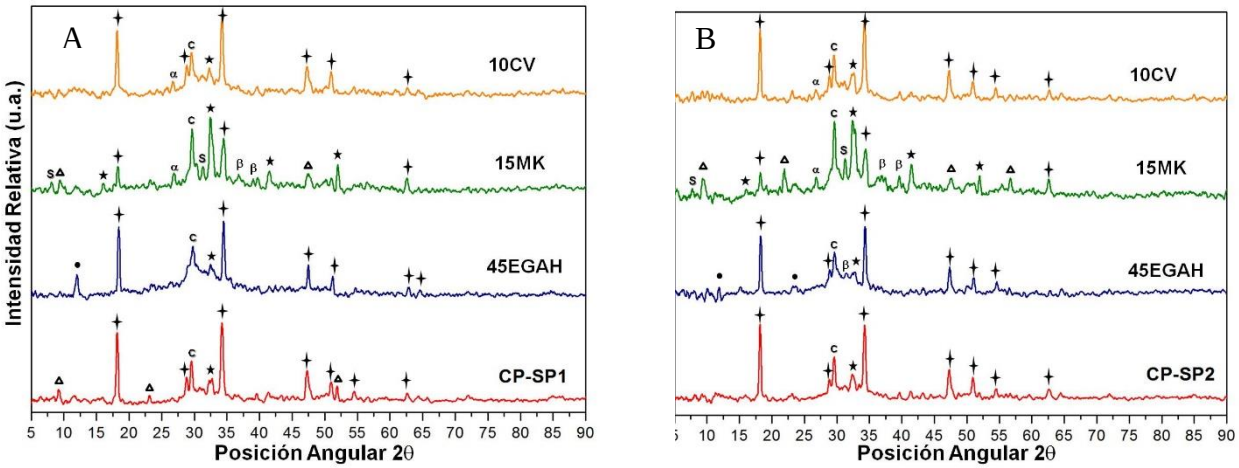

Figura 3. Padrão de difração dos traços compostos aos 28 dias de cura, elaborados com (A) aditivo SP1 e (B) aditivo SP2.

Na Figura 3 também se apresenta os padrões de DRX dos traços compostos 10CV, 15MK e 45EGAH elaborados com os aditivos SP1 e SP2. Nesta figura é possível observar que a pasta 15MK apresentou uma maior atividade pozolânica, devido à intensidade de reflexão do CH em 34,3° da posição angular 2θ ter diminuído em maior intensidade em relação às demais pastas, o que foi relacionado com o maior consumo de CH. Também foi possível identificar a estratlingita-$Ca_2Al_2SiO_7.8H_2O$ (posição angular 2θ em 7,045° e 31,08°), fase da família de fases AF_m e característica dos produtos de hidratação das pastas de cimento com substituição por MK (Janotka et al., 2010) e da hidratação da EGAH (Martinez Alvarado, 2009).

Também foi identificada a fase etringita, cuja intensidade foi ligeiramente maior na pasta de 15MK do aditivo SP2. A formação de etringita é evidente devido à reação preferencial dos aluminatos de MK com os íons SO_4^{2-} do CP [Talero, (2005)]. Nos mesmos padrões também se observou a presença de C_3S e β-C_2S, indicando uma reação incompleta das fases do cimento Portland, pelo menos até os primeiros 28 dias de cura. Noutras fases foram identificadas hidrotalcita (posição angular 2θ de 11,81º), que se apresentou nas pastas 45EGAH com ambos os aditivos. A intensidade do pico de reflexão característica desta fase foi ligeiramente maior na pasta 45EGAH com aditivo

SP1. A formação desta fase é atribuída à hidratação da EGAH, mediante a ativação causada pela presença de CH. Haha et al. (2011) relataram que para uma escória ativada alcalinamente, foi observada hidrocalcita intercalada com o C-S-H e o MgO, que continham a escória como um dos produtos de reação.

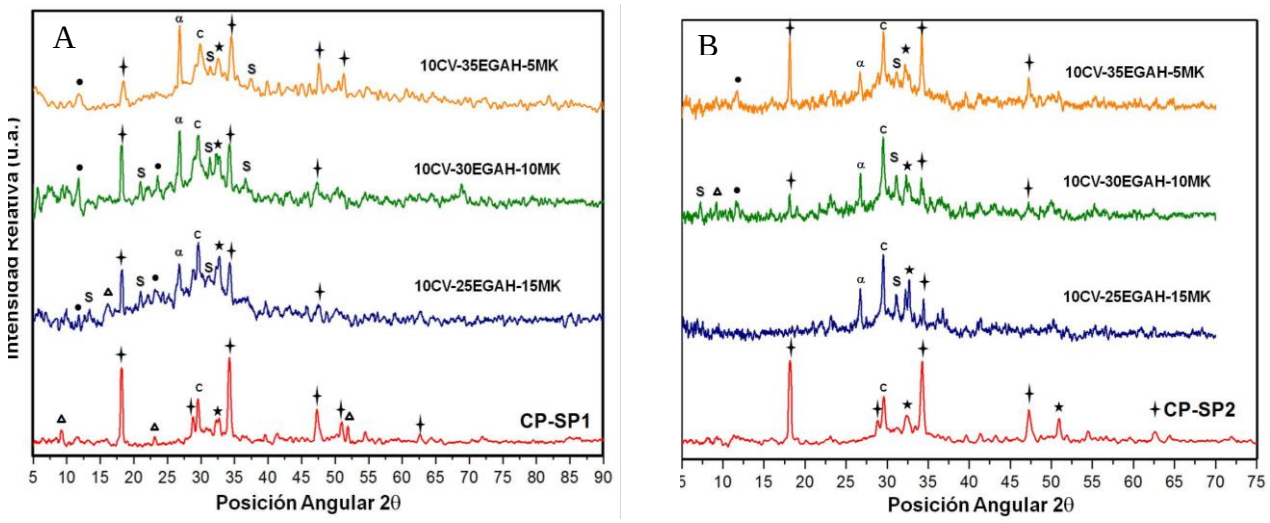

Figura 4. Padrão de difração para as pastas de CP com substituição de 50% por CV, EGAH e MK, usando o aditivo (a) SP1 e (b) SP2 aos 28 dias de cura.

A Figura 4A apresenta os padrões de difração das pastas de CP e das pastas de CP com 50% de substituição por CV, MK e EGAH e elaboradas com SP1, aos 28 dias de cura. Com base nos resultados, é possível considerar um alto consumo de hidróxido de cálcio causado pela relação pozolânica da CV e do MK e pela hidratação da EGAH, como a estratlingita e hidrotalcita, respectivamente. Além disso, a análise das pastas de CP com substituições de CV, MK e EGAH indicou que a pasta 10CV-35EGAH-5MK apresentou as reflexões características de estratlingita (posição angular 2θ de 11,65° e 34,88°) e hidrotalcita, e na pasta 10CV-30EGAH-10MK só foi encontrada estratlingita. Com base nestes resultados, é possível considerar que com uma porcentagem de substituição de 15% de MK em pastas de cimento Portland com substituição por CV, EGAH e MK, a formação de estratlingita é favorecida, devido à atividade pozolânica do MK nas primeiras idades. Também se sugere que a formação da hidrotalcita ocorre pela ativação da EGAH com o CH e esta é favorecida aos 28 dias de cura, no traço com maior porcentagem de substituição por EGAH.

Na Figura 4B se apresentam os padrões de difração das pastas de CP e das pastas de CP com 50% de substituição por CV, MK e EGAH, elaboradas com SP2 e com 28 dias de cura; de acordo com a análise desta informação, o SP2 apresentou um efeito ligeiramente diferente no processo de hidratação das pastas de cimento em comparação com o SP1, onde foram identificadas nos padrões de difração das pastas de CP reflexões características da etringita de baixa intensidade, a qual não se apresentou nas pastas de CP elaboradas com SP2. Nas pastas 10CV-25EGAH-15MK, 10CV-30EGAH-10MK e 10CV-35EGAH-5MK foram identificadas as reflexões características da estratlingita, não sendo identificadas etringita e hidrotalcita. Estes resultados sugerem que o SP2 se adsorveu preferencialmente na fase C_3A e a reação dos íons sulfato, cálcio e alumínio na solução aquosa promovem a formação de etringita durante a hidratação inicial. Além disso, a interação das moléculas de policarboxilato do SP2 com a fração amorfa silicoaluminosa favorece a formação de

estratlingita durante a hidratação inicial das pastas de cimento. Nas pastas 10CV-30EGAH-10MK e 10CV-35EGAH-15MK se observou a presença de hidrotalcita. De acordo com estes resultados, o aditivo SP2 favorece a formação da fase estratlingita e um maior consumo de CH nas pastas de maior porcentagem de MK aos 20 dias de cura.

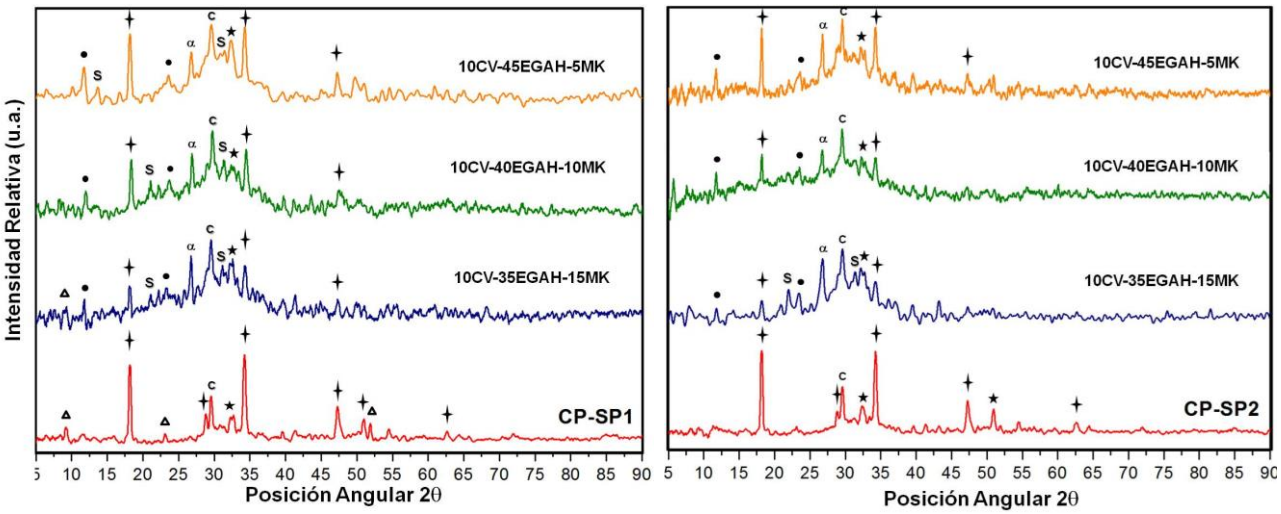

Figura 5. Padrão de difração das pastas de CP com substituição de 60% por CV, EGAH e MK, utilizando o aditivo a) SP1 e b) SP2 aos 28 dias de cura.

Na Figura 5 se apresentam os padrões de difração das pastas de CP com substituição de 60% por CV, EGAH e MK, aos 28 dias de cura. Em geral, a tendência dos resultados de difração de raios X para os traços com 60% de CV, EGAH e MK elaborados com SP1 pode ser descrita como se segue: a intensidade de reflexão do pico característico da fase CH na posição angular 2θ de 34,3° diminuiu com maior intensidade nas pastas 10CV-35EGAH-15MK e 10CV-40EGAH-10MK a um e 28 dias de cura. A estratlingita se apresentou numa intensidade menor na pasta 10CV-45EGAH-5MK. Ao empregar o aditivo SP1 e comparar os resultados de 50% e 60% de substituição é possível observar que neste último a presença da fase hidrotalcita. Realizando a mesma comparação, mas para as pastas com SP2, não foi observada a presença de etringita aos 28 dias de cura e que nas pastas 10CV-40EGAH-10MK e 10CV-45EGAH-5MK não se apresentaram as reflexões da estratlingita aos 28 dias de cura.

3.3. Calorimetria Isotérmica por Condução

Inicialmente, os aditivos superplastificantes foram testados nas pastas de CP, em seguida, com base na porcentagem de substituição e dos resultados de RC, foram selecionados os traços 10CV-35EGAH-5MK e 10CV-45EGAH-5MK elaborados com ambos os aditivos. De acordo com os resultados de RC, as pastas com o aditivo SP1 apresentaram as maiores RC, e por esse motivo foi selecionada outra pasta para este aditivo, a 10CV-30EGAH-10MK. Finalmente, foi realizada uma comparação entre o efeito da adição de HS no lugar de MK nas pastas elaboradas com o aditivo SP1. A figura 6 mostra os resultados das análises por calorimetria isotérmica das pastas de CP com e sem aditivos a 25°C.

É possível observar que o pico principal da curva de evolução do calor de hidratação da pasta de CP sem aditivo, devido à hidratação do C_3S, corresponde a 9 horas de hidratação. Comparando esta curva com aquelas obtidas para o CP com ambos os aditivos, é possível observar um deslocamento

das mesmas no pico principal de hidratação, correspondente a 11 horas, evidenciando um atraso no processo de hidratação. Tem sido relatado que os aditivos superplastificantes retardam a hidratação dos silicatos (especialmente do C_3S). Lothenbach et al. (2007) destacam que os superplastificantes base policarboxilatos retardam a dissolução do C_3S, e consequentemente a formação de portlandita e C-S-H. Além disso, observou-se uma diferença no início do período de aceleração entre as pastas de CP sem aditivo e as pastas que continham SP1 e SP2.

O tempo de hidratação inicial do período de aceleração para as pastas de CP foi de 2,5h, enquanto que para as pastas com SP1 foi de 4h e para aquelas com SP2 foi de 3h. Esta diferença foi atribuída ao fato de que o período de indução na presença de ambos os aditivos foi maior, oferecendo mais tempos à reação de hidratação do C_3S para formar C-S-H. Também se observa que a evolução do calor de hidratação (J/kg-h) e a liberação do calor total (Q/kg) da pasta de CP com SP2 foi maior que a pasta de CP sem aditivo e a pasta com SP1. O período de aceleração devido à nucleação e crescimento do gel C-S-H e CH para as pastas com SP2 foram mais exotérmicos.

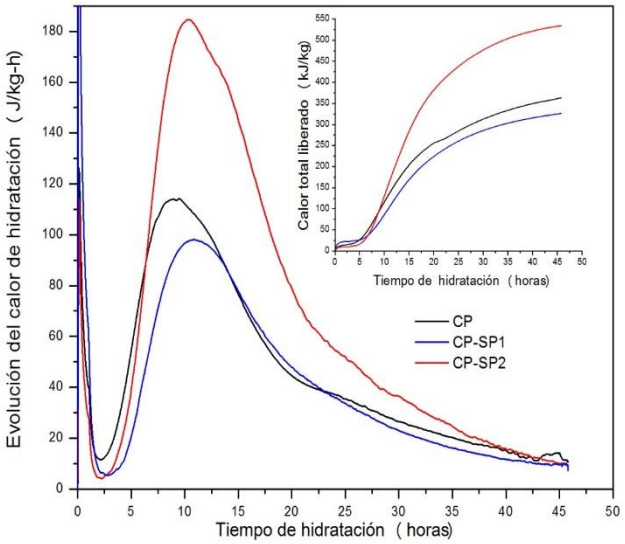

Figura 6. Curvas de evolução do calor de hidratação e do calor total liberado das pastas de CP sem aditivo e com os aditivos SP1 e SP2.

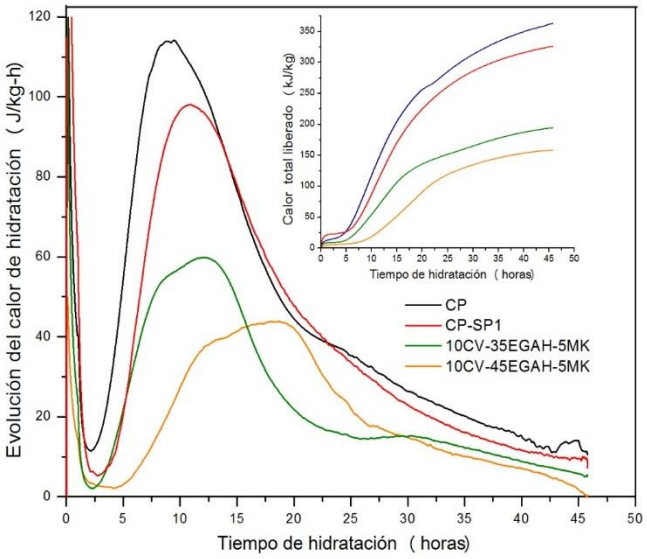

Figura 7. Curvas de evolução do calor de hidratação e do calor total liberado da pasta de CP sem aditivo, com SP1 e as pastas com substituição por CV, EGAH e MK elaboradas com o aditivo SP1.

A partir destes resultados, é possível sugerir que os aditivos superplastificantes alteram o mecanismo de hidratação das pastas de CP, porém cada aditivo apresentou um comportamento diferente no cimento puro. Desta forma, o aditivo SP1 influenciou na prolongação do período de indução, o qual pode estar relacionado com o efeito de dispersão provocado pela repulsão estérica dos grupos funcionais éter dos aditivos superplastificantes base éter-policarboxilato, associado à presença do grupo funcional éter-vinílico nos SP1.

O aditivo SP2 causou um período de indução menor que o da pasta de CP com o aditivo SP1, o que pode ser atribuído à menor adsorção das moléculas de policarboxilatos na superfície das partículas de cimento. O aditivo SP2 apresentou duas *bandas adicionais de absorção características de sais de carboxilato*. Tem sido relatado que os aditivos superplastificantes base policarboxilatos de longa cadeia lateral e alta densidade diminuem o atraso do período de indução devido às moléculas de polímero serem adsorvidas em menor proporção na partícula de cimento. É possível que a rápida

evolução do calor de hidratação durante o período de aceleração do processo de hidratação da pasta de CP com o aditivo SP2 se relacione com a baixa adsorção das moléculas de polímero na superfície das partículas de cimento, devido a maior difusão de íons Ca^+ e água da fase líquida para a fase sólida, que poderia ter gerado um maior número de locais de nucleação e crescimento de CSH.

Mollah et al. (2000) propuseram três mecanismos diferentes para explicar o efeito retardador dos superplastificantes base policarboxilatos na hidratação do cimento, dos quais é possível associar o efeito de SP1 e SP2 com dois deles: (a) as moléculas do superplastificante são adsorvidas na superfície da partícula de cimento e dificultam a difusão de água e íons de cálcio na interface cimento-solução, porém a adsorção no C_3S é menor que no C_3A, (b) a ação dispersante do superplastificante altera a cinética de crescimento e a morfologia das fases hidratadas. De acordo com os resultados de DRX, um dos produtos de hidratação formados na pasta de CP com o aditivo SP1 aos 28 dias de cura foi a etringita, que pode ser sido formada durante o período de indução, devido ao fato da adsorção das moléculas de éter-policarboxilato do aditivo SP1 ter reduzido a difusão de íons Ca^+ e a água da fase líquida para a fase de silicato de cálcio hidratada e é possível que a reação da fase de aluminato de cálcio hidratada e os íons SO_4^{2-} da solução aquosa tenham sido favorecidos.

Na Figura 7 estão comparadas as curvas de evolução do calor de hidratação das pastas 10CV-35EGAH-5MK e 10CV-45EGAH-5MK elaboradas com SP1. A evolução do calor de hidratação nas pastas 10CV-35EGAH-5MK e 10CV-45EGAH-5MK foi menor que nas pastas de CP sem aditivo e com SP1. Os estudos de Langan et al. (2002) e Snelson et al. (2008) mostram que a evolução do calor de hidratação das pastas de cimento composto com EGAH, CV e MK é menor que a da pasta de CP e relacionam este fenômeno com a maior demanda de água dos materiais pozolânicos e à menor disponibilidade de íons Ca^+ para o crescimento de CH e C-S-H.

Outra diferença das pastas 10CV-35EGAH-5MK e 10CV-45EGAH-5MK, em relação às pastas de CP, é a formação de um pico adicional na curva de evolução do calor de hidratação durante o período de aceleração. Talero e Rahhal (2009) relatam um terceiro pico nas curvas de evolução do calor de hidratação das pastas de CP com 20% de substituição por MK, o qual se relaciona com a atividade pozolânica do $Al_2O_3^{r-}$ do MK. Escalante (1996) também relata o aparecimento de um terceiro pico na curva de evolução do calor de hidratação devido à contribuição da EGAH ao processo de hidratação a temperaturas de 10 a 60°C. Também é possível relacionar este aumento na evolução do calor de hidratação com a formação de produtos de hidratação como a estratlingita e hidrotalcita, favorecidas pela ativação da EGAH e beneficiando a formação de hidrotalcita, e à atividade pozolânica do MK a formação de estratlingita e se baseado nos resultados de RC, que foram maiores para a pasta 10CV-35EGAH-5MK elaborada com SP1.

O atraso no processo de hidratação das pastas 10CV-35EGAH-5MK e 10CV-45EGAH-5MK em relação às pastas de CP sem aditivo e com o aditivo SP1 pode estar relacionado a uma dissolução lenta do C_3S para produzir C-S-H e CH. Porém, este efeito foi mais significativo para a pasta 10CV-45EGAH-5MK, pois o seu pico principal foi observado às 12,5h, em comparação com a pasta 10CV-35EGAH-5MK, que foi às 8h. Esta diferença se deve, provavelmente, a maior porcentagem de EGAH e ao efeito retardador da CV. De acordo com Hwang e Shen (1991), o aumento na quantidade de EGAH reduz o calor de hidratação produzido pelo C_3S e C_3A. Langan et al.(2002) constataram que durante os primeiros minutos da hidratação das pastas de CP com 10% e 20% de CV, a concentração de íons na solução é diminuída nas primeiras horas, atrasando a nucleação e crescimento de C-S-H e CH.

Os resultados da análise de calorimetria isotérmica a 25°C para as pastas 10CV-35EGAH-5MK e 10CV-45EGAH-5MK com o aditivo SP2 estão apresentados na Figura 8. A evolução do calor de hidratação destas pastas foi menor (60 e 50J/kg-h), conforme discutido anteriormente. Estas curvas também apresentaram um terceiro pico devido à atividade pozolânica do MK e a hidratação da

EGAH. Além disso, o atraso do processo de hidratação durante o período de indução foi menor para estes traços, o que pode estar relacionado com a menor adsorção das moléculas de SP2 na superfície das partículas de cimento.

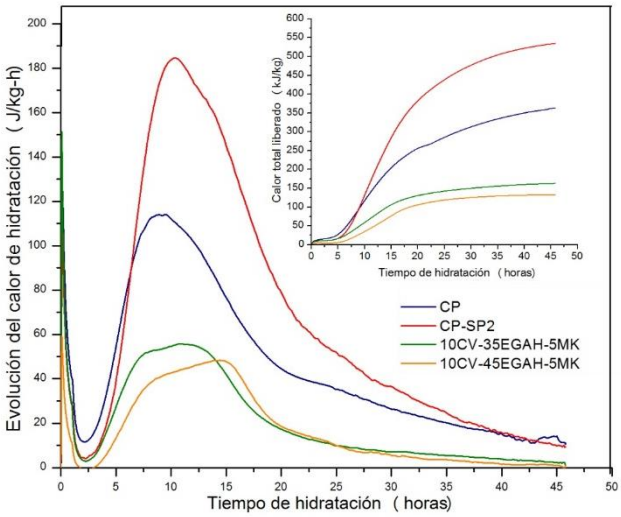

Figura 8. Curvas de evolução de calor de hidratação e do calor total liberado pela pasta de CP sem aditivo, com SP2 e as pastas com substituição por CV, EGAH e MK elaboradas com o aditivo SP2.

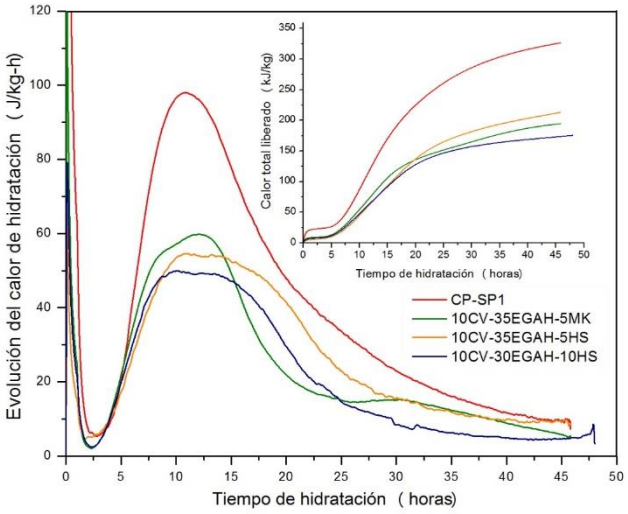

Figura 9. Curvas de evolução do calor de hidratação e do calor total liberado da pasta de CP com SP1 e as pastas com substituição por CV, EGAH, MK e HS elaboradas com o aditivo SP1.

Os resultados da análise de calorimetria isotérmica para a pasta de CP com SP1 estão apresentados na Figura 9, onde é feita uma comparação com o comportamento de um traço adicional elaborado com 5% e 10% de HS. Pode-se observar que as reações de hidratação das pastas 10CV-35EGAH-5HS e 10CV-30EGAH-10HS desenvolveram um menor calor de hidratação que a pasta 10CV-35EGAH-5MK. Este fenômeno se relaciona com os resultados de RC, que na presença de MK resultou os melhores resultados nas primeiras idades. A diminuição no calor de hidratação pode estar relacionada a: (1) precipitação dos produtos de reação das pastas de CP com MK foi menos exotérmica que nas pastas de CP e (2) devido a menor quantidade de cimento utilizado, é possível que exista uma menor quantidade de produtos de hidratação formados nas etapas iniciais [Janotka et al. (2010)]. O calor total liberado pela pasta 10CV-30EGAH-5HS foi maior que o da pasta 10CV-35EGAH-5MK, que pode estar relacionado ao fato de que durante a hidratação da pasta 10CV-30EGAH-5HS se prolongou o período de desaceleração, favorecendo o processo de hidratação de CP, e de que tanto a reação pozolânica da CV e da HS como a ativação da EGAH foram mais exotérmicas.

4. CONCLUSÕES

- A adição de 10% de CV melhorou o crescimento da RC em traços compostos. A porcentagem de substituição ótima da EGAH nas pastas que também continham CV e MK foi de 35% e 45%. Esta porcentagem de substituição favoreceu o crescimento da RC aos 60 dias de idade/cura, sendo maior no traço com 10CV-35EGAH-5MK. O aditivo SP favoreceu o crescimento da RC do traço de pasta de cimento composto 10CV-35EGAH-5MK. O aditivo SP2 favoreceu o aumento da RC dos traços compostos de pasta de CP com 15% de substituição por MK.

- A atividade pozolânica do MK foi favorecida nas pastas de cimento com maior porcentagem de substituição de MK a um dia de cura, o que beneficiou o aumento da RC.
- O processo de hidratação da EGAH conduziu à formação de hidrotalcita, sendo favorecida nas pastas com maior substituição por EGAH. A hidratação do MK e a reação pozolânica com o CH da hidratação do CP favoreceram a formação de estratlingita nas pastas de CP com 15% de MK e nas pastas de CP com substituição por CV, EGAH e MK.
- Na curva de calor de hidratação das pastas de CP, os aditivos superplastificantes atrasaram a nucleação e o crescimento do gel C-S-H. Na curva de calor de hidratação das pastas de CP, o aditivo SP2 aumentou a liberação do calor de pico principal, sendo um processo mais exotérmico. O aditivo SP1 melhorou o processo de hidratação dos sistemas com CV, EGAH e MK, com altas substituições de EGAH e baixas de MK, apresentando um maior calor de hidratação no pico principal da curva de evolução do calor de hidratação. O calor liberado pela hidratação da EGAH no sistema 10CV- 35EGAH-5MK alterou a curva de evolução do calor de hidratação do CP, apresentando um pico adicional, que se prolongava com um maior nível de substituição por EGAH. Isto resultou um processo de hidratação mais exotérmico para a pasta cm SP1. O calor de hidratação devido à atividade pozolânica do MK foi superior ao apresentado pela HS, visto que o pico principal da curva de hidratação do traço 10CV-35EGAH-5MK esteve acima do traço 10CV-35EGAH- 5HS.
- Em geral, o uso de altas quantidades de materiais pozolânicos e hidráulicos na elaboração dos traços aqui apresentados produziram um aumento nas suas propriedades mecânicas, assim como nas reações de hidratação, melhorando a resistência à compressão.

5. AGRADECIMENTOS

Agradecemos amplamente o suporte financeiro da CONACYT – México para a realização deste estudo.

6. REFERÊNCIAS

Ali M., Gözde I.N.S., Kambiz R., 2014. Comparison of fly ash, silica fume and metakaolin from mechanical properties and durability performance of mortar mixtures view point., Construction and Building Materials, 70: 17–25.

Bentz D.P., Hansen A.S., Guynn J. M. (2011) “Optimization of cement and fly ash particle sizes to produce sustainable concretes”, Cement and Concrete Composites, 33, pp. 824–831.

Caldarone M. A., Gruber K. A., Burg R.G. (1994) “High-reactivity metakaolin: a new generation minerals admixture”; Concrete International: design and construction, pp. 37-40.

CEMBUREAU (2014), The European Cement Association Activity Report.

Escalante García J. I. (1996); PhD thesis: The effect of temperature on the hydration of Portland cement and composite cement pastes; University of Sheffield.

Damtoft JS, Lukasik J, Herfort D, Sorrentino D, Gartner EM (2008) “Sustainable development and climate change initiatives”; Cement and Concrete Research, 38; pp. 115–127.

Esteves L. P., Cachim P. B., Ferreira V. M. (2010) “Effect of fine aggregate on the rheology properties of high performance cement-silica systems”; Construction and Building Materials, 24, pp. 640-649.

Gesoglu M., Guneyisi E., Özbay E. (2009) “Properties of self-compacting concretes made with binary, ternary, and quaternary cementitious blends of fly ash, blast furnace slag, and silica fume; Construction and Building Materials, 23, pp. 1847-1854.

Golapan M. K. (1993) “Nucleation and pozzolanic factors in strength development of class F fly ahs concrete”; ACI Materials Journal, pp. 117-121.

Gutteridge W. A., Dalziel J. A. (1990) "The effect of a secondary component on the hydration of Portland cement, Part II: Fine hydraulic binders"; Cement and Concrete Research, 20, pp. 853-861.

Haha M. B, Saout G. Le, Winnefeld F., Lothenbach B. (2011) "Influence of activator type on hydration kinetics, hydrate assemblage and microstructural development of alkali activated blast furnace slags"; Cement and Concrete Research, 41, pp. 301-310.

Hwang C. L., Shen D. H. (1991) "The effects of Blastfurnace slag and fly ash on the hydration of Portland cement"; Cement and Concrete Research, 21, pp. 410-425.

Isaia G. C., Gastaldini A.L.G:, Morales R., (2003) "Physical and pozzolanic action of mineral additions on the mechanical strength of high performance concrete"; Cement and Concrete Composites Vol. 25, pp. 69-76.

Janotka I., Puertas F., Palacios M., Kuliffayová M., Varga C. (2010) "Metakaolin sand-blended-cement pastes: Rheology, hydration process and mechanical properties"; Construction and Building Materials, 24, pp. 791-802.

Juenger M.C.G., Siddique R. (2015) "Recent advances in understanding the role of supplementary cementitious materials in concrete", Cement and Concrete Research 78, pp. 71–80

Khatib J. M., Sabir B. B., Wild S. (1996) "Pore size distribution of metakaolin paste"; Cement and Concrete Research,. 26, pp. 1545-1553.

Langan B. W., Weng K., Ward M. A. (2002) "Effect of silica fume and fly ash on heat of hydration of Portland cement"; Cement and Concrete research, 32, pp. 1045-1051.

Lothenbach B., Winnefeld F., Figi R. (2007) "The influence of superplasticizers on the hydration of Portland cement"; Empa, Dübendorf, Switzerland.

Mansour S. M., Abadlia M. T., Bekkour K. (2010) "Improvement of Rheological Behaviour of Cement Pastes by Incorporating Metakaolin"; European Journal of Scientific Research, 42, pp. 428-438.

Martínez-Alvarado M. J; (2009); Tesis: Estudio de la hidratación de la escoria granulada de alto horno (EGAH) a diferentes temperaturas; Maestría en Ciencias en Ingeniería Metalúrgica; Escuela Superior de Ingenierías e Industrias Extractivas; Instituto Politécnico Nacional, México, D.F.

Meredith P., Donald A.M. Meller N., Hall C. (2004) "Tricalcium aluminate hydration: microestructural observations by in-situ electron microscopy"; Journal of Materials Science 39, pp. 997-1005.

Mollah M. Y. A., Adams W. J., Schennach R., Cocke D. L. (2000) "A review of cement – superplasticizers interactions and their models"; Advances in Cement Research 12, pp. 153-161.

Ping D., Zhonghe S., Wei C. , Chunhua S., 2013. Effects of metakaolin, silica fume and slag on pore structure, interfacial transition zone and compressive strength of concrete., Construction and Building Materials, 44: 1–6.

Plank J., Dai Z., Andres P.R. (2006), "Preparation and characterization of new Ca-Al-polycarboxilate layered double hydroxides"; Materials Letters 60; pp. 3614-3617.

Plank J., Zhimin D., Keller H., Hössle F. V., Seidl W. (2010) "Fundamental mechanisms for polycarbozylate intercalation into C3A hydrate phases and the role of sulfate present in cement"; Cement and Concrete Research, 40. pp. 45-57.

Roy D. M., Arjunan P., Silsbee M. R. (2001) "Effect of silica fume, metakaolin, and low-calcium fly ash on chemical resistance of concrete"; Cement and Concrete Research, 31, pp. 1809-1813.

Schneider M, Romer M, Tschudin M, Bolio H. (2011), "Sustainable cement production at present and future", Cement and Concrete Research; 41, pp. 642–650.

Schöler A. , Lothenbach B., Winnefeld F., Zajac M. (2015) "Hydration of quaternary Portland cement blends containing blast-furnace slag, siliceous fly ash and limestone poder" Cement and Concrete Composites, 55, pp.374–382.

Sharfuddin A., Obada K., Wendy A., 2008. Chloride penetration in binary and ternary blended cement concretes asmeasured by two different rapid methods ., Cement and Concrete Composite, 30:576–582

Slanicka S. (1999) "The influence of fly ash fineness on the strength of concrete"; Cement and Concrete Research, 21, pp. 285-96.

Snelson D.G., Wild S., O'Farrel M. (2008), "Heat of hydration of Portland Cement-Metakaolin-Fly ash (PC-MK-PFA) blends"; Cement and Concrete Research, Vol. 38, pp. 832-840.

Talero R. (2005), "Performance of metakaolin and Portland cements in ettringite formation as determined by ASTM C 452-68: kinetic and morphological differences"; Cement and Concrete Research,. 35, pp. 1269-1284.

Talero R., Rahhal V. (2009); "Calorimetric comparison of portland cements containing silica fume and metakaolin"; Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 96, pp. 383-393.

Yun G., Geert De S., Guang Y., Zhuqing Y., Zhijun T., Kai W., 2013, A microscopic study on ternary blended cement based composites. Construction and Building Materials, 46: 28–38.

Wild S., Khatib J.M., Jones A. (1996) "Relative strength pozzolanic activity and cement hydration in superplasticised metakaolin concrete"; Cement and Concrete Research. 26; pp. 1537-1544.

Winnefeld F., Becker S., Pakusch J., Götz T. (2007) "Effects of the molecular architecture of comb- shaped superplasticizers on their performance in cementitious systems", Cement and Concrete Composites, 29, pp. 251-262.