Universidade Federal da Paraíba

Centro de Tecnologia

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL

– MESTRADO –

INFLUÊNCIA DO CLORETO DE CÁLCIO NAS PROPRIEDADES REOLÓGICAS DE PASTAS DE CAL COM ADIÇÕES POZOLÂNICAS

Leane Priscilla Bonfim Sales

Dissertação de Mestrado

João Pessoa – Paraíba **Março de 2022**

Universidade Federal da Paraíba

Centro de Tecnologia

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL

– MESTRADO –

INFLUÊNCIA DO CLORETO DE CÁLCIO NAS PROPRIEDADES REOLÓGICAS DE PASTAS DE CAL COM ADIÇÕES POZOLÂNICAS

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental da Universidade Federal da Paraíba, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre.

Leane Priscilla Bonfim Sales

Orientadora: Profª. Dra. Aline Figueiredo Nóbrega de Azerêdo

João Pessoa – Paraíba **Março de 2022**

Catalogação na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

S163i Sales, Leane Priscilla Bonfim.
Influência do cloreto de cálcio nas propriedades reológicas de pastas de cal com adições pozolânicas / Leane Priscilla Bonfim Sales. - João Pessoa, 2022.
116 f. : il.

Orientação: Aline Figueiredo Nóbrega de Azerêdo.
Dissertação (Mestrado) - UFPB/CT.

1. Caulim calcinado. 2. Tempo de endurecimento. 3. Pasta de cal. 4. Aditivo. I. Azerêdo, Aline Figueiredo Nóbrega de. II. Título.

UFPB/BC CDU 679.861(043)

Elaborado por WALQUELINE DA SILVA ARAUJO - CRB-15/514

LEANE PRISCILLA BONFIM SALES

INFLUÊNCIA DO CLORETO DE CÁLCIO NAS PROPRIEDADES REOLÓGICAS DE PASTAS DE CAL COM ADIÇÕES POZOLÂNICAS

Dissertação aprovada em 29/03/2022 como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil e Ambiental do Centro de Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba.

BANCA EXAMINADORA:

Aline F. N. de Azerêdo

Profª. Drª. Aline Figueiredo Nóbrega de Azerêdo – UFPB

(Orientadora)

Prof. Dr. Givanildo Alves de Azerêdo – UFPB

(Examinador Interno)

Ana Cecília Vieira da Nóbrega

Profª. Drª. Ana Cecília Vieira da Nóbrega – UFRN

(Examinador Externo)

Profª. Drª. Arnaldo Manoel Pereira Carneiro – UFPE

(Examinador Externo)

A minha amada avó Laurita Arruda Câmara *(in memoriam)*, que sempre sentiu minha ausência quando eu me afastava para me dedicar aos estudos e com o afeto que me entregou em vida segue motivando meu ser a ir além.

Ao meu esposo Mauricio Rocha, que acompanhou essa jornada e me deu todo o suporte necessário.

Aos meus pais, Laura e Edézio, e irmãos, Léo, Luana e Polliana, que foram meu alicerce para que eu chegasse até aqui e seguem sempre torcendo por mim.

AGRADECIMENTOS

*A **Deus e Nossa Senhora** que caminharam comigo durante toda essa trajetória. A fé que deposito Neles me manteve firme e me deu clareza e sabedoria.*

*Ao **CNPq** pela bolsa de mestrado concedida a mim através do programa de **Pós Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal da Paraíba**;*

*A **Profª. Drª. Aline Figueiredo Nóbrega de Azerêdo** pela sincera amizade, apoio, confiança e orientação neste trabalho.*

*Ao meu esposo, **Mauricio Rocha Trajano da Silva**, que foi meu grande suporte físico e emocional.*

*Ao **Prof. PhD. Givalnildo Alves de Azerêdo**, coordenador do Laboratório de Ensaios de Materiais e Estruturas – LABEME da Universidade Federal da Paraíba, pelo direcionamento dado para desenvolvimento do calorímetro, além dos conhecimentos repassados para realização deste trabalho.*

*Ao **Prof. Dr. Marcos Simplício** por ceder espaço **no Laboratório de Estruturas – da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG)**, para a realização de parte deste trabalho.*

*Aos funcionários do **LABEME**, **Sebastião e Delby** que ajudaram na realização desta pesquisa.*

*Aos técnicos de laboratório, **Eng. MSc. Francisco** e **Eng. MSc. Arthur** que ajudaram na realização dos ensaios na Universidade Federal de Campina Grande.*

*Ao **Prof. Dr. João Batista** e aos funcionários **Daniele** e **Emanuel** pela autorização e ajuda na realização dos ensaios de microscopia eletrônica na Universidade Federal de Campina Grande.*

*Ao **Eng. Dr. João Jarllys** e **Eng. MSc. Laís Chantelle** pelo apoio e disponibilidade para realização dos ensaios de difratogramas de raios-x no Laboratório de Combustíveis e Materiais da Universidade Federal da Paraíba.*

*Ao **Eng. Thiago Ribeiro** pelo suporte no desenvolvimento do sistema do arduíno para o calorímetro semi-adiabático.*

Aos professores do curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal da Paraíba por criarem um ambiente que nos motivou a questionar.

*Aos meus companheiros de mestrado que ingressaram comigo neste programa de pós-graduação, **Anselmo Neto, Lucas Giovanni, Maria Silva e Wesley Bezerra**, pelos conhecimentos compartilhados, alegrias e preocupações, pessoais e acadêmicas, vivenciadas durante esse mestrado.*

Às alunas da graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal de Campina Grande, ***Iranilza, Edna, Solange, Tamires e Heloyza****, que participaram e ajudaram em parte dos ensaios realizados.*

Enfim, a todos aqueles que contribuíram direta ou indiretamente para a realização e conclusão desta dissertação.

RESUMO

Argamassas de cal são indicadas para intervenções de restauração e conservação de edifícios históricos, entretanto, o endurecimento lento dessas argamassas não favorece a sua utilização e disseminação no cenário construtivo atual. Esse tempo de endurecimento tende a ser menor quando se mistura a cal com pozolanas, porém os resultados alcançados não se aproximam dos encontrados nas argamassas convencionais de cimento Portland. Além disso, poucos trabalhos voltados para reologia de pastas de cal são encontrados. Por isso, essa pesquisa se propôs a avaliar o desempenho de pastas de cal hidratada e dois diferentes metacaulins, sendo um metacaulim comercial (MC) e outro proveniente da calcinação do caulim em laboratório (CC). Com o intuito de diminuir o tempo de endurecimento percentuais de 5% e 10% de cloreto de cálcio ($CaCl_2$) foram testados. As misturas foram estudadas no estado fresco quanto ao tempo de endurecimento pelo ensaio de Vicat e calorimetria semi-adiabática, e quanto ao comportamento reológico, por meio dos ensaios de mini-slump e reometria. Quanto ao estado endurecido foram investigadas características microestruturais por meio de DRX e MEV nas idades de 3 e 7 dias. As pastas sem e com 10% de $CaCl_2$ foram reproduzidas em argamassas para análise do desempenho mecânico. Dos resultados obtidos de caracterização reológica observa-se que as pastas de cal e CC resultaram em pastas mais fluidas que aquelas com MC e que o $CaCl_2$ também aumentou a fluidez das pastas. No geral, as pastas se ajustaram ao comportamento Herschel-Bulkley, entretanto as mais fluidas se aproximaram do modelo de Bingham. Em relação ao tempo de endurecimento, o $CaCl_2$ acelerou o processo de endurecimento nas pastas de cal e MC diferentemente daquelas com CC. O principal produto de hidratação observado nos difratogramas de todas as pastas foi o monocarboaluminato. As resistências mecânicas das argamassas de cal e CC foram maiores que aquelas de cal e MC, e a resistência à compressão atingiu o valor de 19,96 MPa. O $CaCl_2$ melhorou a resistência na argamassa com MC e reduziu naquela com CC.

PALAVRAS-CHAVE: Caulim Calcinado, Tempo de endurecimento, Pasta de cal, Aditivo.

ABSTRACT

Lime mortars are indicated for restoration and conservation interventions of historic buildings, however, the slow hardening of these mortars does not favor their use and dissemination in the current construction scenario. This hardening time tends to be shorter when lime is mixed with pozzolans, but the results achieved are not close to those found in conventional Portland cement mortars. In addition, few works focused on the rheology of lime pastes are found. Therefore, this research aimed to evaluate the performance of hydrated lime pastes and two different metakaolins, one commercial metakaolin (MK) and other from the calcination of kaolin in the laboratory (CC). In order to reduce the hardening time percentagens of 5% and 10% of calcium chloride ($CaCl_2$) were tested. The mixtures were studied in the fresh state for hardening time using the Vicat test and semi-adiabatic calorimetry, and for rheological behavior using mini-slump and rheometry tests. As for the hardened state, microstructural characteristics were investigated by means of XRD and SEM at the ages of 3 and 7 days. The pastes without and with 10% of $CaCl_2$ were reproduced in mortars for analysis of mechanical performance. From the results obtained from rheological characterization, it is observed that the lime and CC pastes resulted in more fluid pastes than those with MC and that $CaCl_2$ also increased the fluidity of the pastes. In general, the pastes adjusted to the pseudoplastic behavior, however the more fluid ones approached the Bingham model. Regarding the hardening time, $CaCl_2$ accelerated the hardening process in lime and MC pastes differently from those with CC. The main hydration product observed in the diffractograms of all pastes was monocarboaluminate. The mechanical strengths of lime and CC mortars were higher than those of lime and MC, and the compressive strength reached a value of 19.96 MPa. The $CaCl_2$ improved the strength in the mortar with MC and reduced in that with CC.

KEYWORDS: Calcined Kaolin, Hardening time, Lime Paste, Additive.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Mecanismo da reação de carbonatação, segundo Moorehead (1986). 24
Figura 2 – Mecanismo da reação pozolânica em pastas de cal e pozolana, segundo Shi e Day (2000). 25
Figura 3 – Comportamento Reológico dos fluidos (1) newtoniano; (2) de Bingham; (3) pseudoplástico; (4) pseudoplástico com tensão de escoamento; (5) dilatante e (6) dilatante com tensão de escoamento (WATANABE, ISHIKAWA, WAKAMATSU, 1989 apud ROMANO, CARDOSO e PILEGGI, 2011). 33
Figura 4 – Curva Granulométrica dos Materiais Finos. 39
Figura 5 – Volume das Partículas dos Materiais Finos. 39
Figura 6 - Difração de raios-x da cal CH I. 43
Figura 7 - Difração de raios-x das pozolanas usadas. 43
Figura 8 – Desenho esquemático da realização das medições do mini-slump. 46
Figura 9 – Realização das medições de espalhamento e espessura da pasta no mini-slump. 47
Figura 10 – Reômetro rotacional. Detalhe do adesivo texturizado e do aspecto da pasta ao final do ensaio de fluxo. 48
Figura 11 - Rotina do ensaio de fluxo em rampa, realizado logo após a mistura e aos 15 min e 60 min de hidratação. 49
Figura 12 - Ensaio tixotrópico de 3 intervalos. 50
Figura 13 – Aparelho ensacado e com toalha molhada para realização do ensaio de Vicat em condição de cura úmida. 51
Figura 14 – Calorímetro semi-adiabático; a) caixa de MDF confeccionada; b) sistema arduíno para aquisição de dados. 53
Figura 15 – Partes constituintes do sistema arduíno para aquisição de dados. 53
Figura 16 – Sequência de preparo das amostras para os ensaios no estado endurecido. 54
Figura 17 – Processo de Metalização. a) Amostras antes da metalização; b) Equipamento responsável pelo processo; c) Amostras metalizadas. 55
Figura 18 – Microscópio Eletrônico de Varredura utilizado. 55
Figura 19 – Formato das amostras das pastas utilizadas no ensaio de DRX. 56
Figura 20 – Prensas utilizadas nos ensaios de Resistência Mecânica. 57
Figura 21 – Mini-slump das pastas de cal e metacaulim. 58
Figura 22 – Mini-slump das pastas de cal e caulim calcinado. 59

Figura 23 – Comparativo do espalhamento das pastas de cal e metacaulim e pastas de cal e caulim calcinado. 60
Figura 24 – Bolhas formadas nas pastas de cal e caulim calcinado. a) CCCCc5; b) CCCCc10. 61
Figura 25 – Análise visual de diferentes pastas cal e metacaulim e de cal e caulim calcinado. 62
Figura 26 – Viscosidade aparente versus tempo das pastas de cal e metacaulim. 63
Figura 27 – Viscosidade aparente versus tempo das pastas de cal e caulim calcinado. 63
Figura 28 – Tensão de cisalhamento versus taxa de cisalhamento das pastas de cal e metacaulim. Aceleração (formas preenchidas) e desaceleração (formas vazias). 64
Figura 29 –Tensão de cisalhamento versus taxa de cisalhamento das pastas de cal e caulim calcinado. Aceleração (formas preenchidas) e desaceleração (formas vazias). 65
Figura 30 – Ajuste do modelo Herschel-Bulkley nas curvas de fluxo das pastas. 68
Figura 31 – Ciclos de histerese: (a) tensão versus taxa de cisalhamento da pasta CMC; (b) valores de viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento e da pasta de CMC aos 15 min e 60 min. 71
Figura 32 – Ciclos de histerese: (a) tensão versus taxa de cisalhamento da pasta CMCCc5; (b) valores de viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento e da pasta de CMCCc5 aos 15 min e 60 min. 71
Figura 33 – Ciclos de histerese: (a) tensão versus taxa de cisalhamento da pasta CMCCc10; (b) valores de viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento e da pasta de CMCCc10 aos 15 min e 60 min. 72
Figura 34 – Ciclos de histerese: (a) tensão versus taxa de cisalhamento da pasta CCC; (b) valores de viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento e da pasta de CCC aos 15 min e 60 min. 72
Figura 35 – Ciclos de histerese: (a) tensão versus taxa de cisalhamento da pasta CCCCc5; (b) valores de viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento e da pasta de CCCCc5 aos 15 min e 60 min. 73
Figura 36 – Ciclos de histerese: (a) tensão versus taxa de cisalhamento da pasta CCCCc10; (b) valores de viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento e da pasta de CCCCc10 aos 15 min e 60 min. 73
Figura 37 – Teste tixotrópico. Viscosidade em função do tempo das pastas de cal e metacaulim. 74

Figura 38 – Teste tixotrópico. Viscosidade em função do tempo das pastas de cal e caulim calcinado. 75
Figura 39 – Penetração da Agulha de Vicat versus tempo das pastas de cal e metacaulim. 79
Figura 40 – Penetração da Agulha de Vicat versus tempo das pastas de cal e caulim calcinado. 79
Figura 41 – Variação de temperatura versus tempo das pastas de cal e metacaulim no calorímetro semi-adiabático. 81
Figura 42 – Variação de temperatura versus tempo das pastas de cal e caulim calcinado no calorímetro semi-adiabático. 81
Figura 43 – Difratograma das pastas de cal e metacaulim e aditivos aos 3 e 7 dias. 84
Figura 44 – Difratograma das pastas de cal e caulim e aditivos aos 3 e 7 dias. 84
Figura 45 – Imagens do MEV das amostras de cal e caulim calcinado. 87
Figura 46 – Resistência à tração na flexão das argamassas. 91
Figura 47 – Resistência à compressão das argamassas. 91

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Materiais Utilizados e Descrição. 37
Tabela 2 – Ensaios de Caracterização dos Materiais. 37
Tabela 3 – Massa Específica, Massa Unitária e Superfície Específica dos Materiais. 38
Tabela 4 – Composição Química por fluorescência de raios-x e atividade pozolânica dos materiais. 40
Tabela 5 – Detalhe das Misturas 45
Tabela 6 – Parâmetros do modelo Herschel-Bulkley para as pastas. 68
Tabela 7 – Tixotropia das pastas de cal e metacaulim e cal e caulim calcinado. 76
Tabela 8 – Teor de água nas argamassas estudadas. 89
Tabela 9 – Densidade de massa fresca das argamassas. 90

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 16

1.1 JUSTIFICATIVA 17

2. OBJETIVOS 18

2.1 OBJETIVO GERAL 18

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS 18

3. REFERENCIAL TEÓRICO 19

3.1 ARGAMASSAS DE CAL 20

3.2 MECANISMOS DE ENDURECIMENTO 23

3.3 ADITIVOS EM ARGAMASSAS DE CAL-POZOLANA 26

3.4 AGENTES ACELERADORES DE PEGA 28

3.5 TÉCNICAS DE MEDIÇÃO DO TEMPO DE PEGA 29

3.5.1 CALORIMETRIA SEMI-ADIBÁTICA 31

3.6 COMPORTAMENTO REOLÓGICO DE PASTAS CIMENTÍCIAS 32

4. MATERIAIS E MÉTODOS 36

4.1 MATERIAIS 36

4.1.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS 37

4.1.1.1 Análise física dos materiais 37

4.1.1.2 Análise química dos materiais 40

4.1.1.3 Análise mineralógica dos materiais 42

4.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL 44

4.2.1 COMPOSIÇÃO E PREPARAÇÃO DAS PASTAS 44

4.2.2 ESTADO FRESCO 46

4.2.2.1 Caracterização Reológica 46

4.2.2.2 Ensaio de Vicat 50

4.2.2.3 Calorimetria semi-adiabática 52

4.2.3 ESTADO ENDURECIDO 54

4.3 ESTUDO DAS ARGAMASSAS 56

4.3.1 ESTADO FRESCO 56

4.3.2 ESTADO ENDURECIDO 57

5. RESULTADOS 58

5.1 PASTAS: ESTADO FRESCO 58

5.1.1 CARACTERIZAÇÃO REOLÓGICA 58

5.1.2 CINÉTICA DE ENDURECIMENTO 78

5.1.2.1 Ensaio de Vicat 78

5.1.2.2 Calorimetria 80

5.2 PASTAS: ESTADO ENDURECIDO 83

5.2.1 DRX 83

5.2.2 MEV 87

5.3 ARGAMASSAS 89

5.3.1 MESA DE CONSISTÊNCIA 89

5.3.2 DENSIDADE DE MASSA 90

5.3.3 RESISTÊNCIA À TRAÇÃO NA FLEXÃO E À COMPRESSÃO 90

6. CONCLUSÕES 92

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 96

APÊNDICE A - MAPEAMENTO BIBLIOMÉTRICO - VOSVIEWER 108

APÊNDICE B - ROTINA DO ARDUÍNO PARA CALORÍMETRO SEMIADIABÁTICO 114

1. INTRODUÇÃO

As argamassas históricas encontradas nas construções seculares provaram serem duráveis e compatíveis com as suas unidades estruturais, mas a restauração de paredes de alvenaria é acontecimento indispensável com o passar dos anos (AGGELAKOPOULOU; BAKOLAS; MOROPOULOU, 2011). Dentre tais materiais, as argamassas de cal destacam-se e foram usadas na construção desde tempos antigos até pelo menos o início do século XX (VEIGA, 2018). Além de cal e areia, adições de materiais pozolânicos também eram aplicadas nessas argamassas (SOUSA, 2014).

Com o surgimento do cimento Portland, as argamassas de cal e as técnicas de preparo e aplicação foram esquecidas (VEIGA, 2018). Todavia, atualmente, para intervenções de restauro em edifícios históricos é necessário garantir compatibilidade física e química das novas argamassas, em respeito às antigas. (GAMEIRO et al., 2012)

Devido a isso, têm surgido trabalhos como o de Menezes (2019) e Veiga; Velosa; Magalhães (2009) cujo objetivo principal é estudar argamassas históricas existentes e, por meio de análises laboratoriais, identificar suas composições e propriedades, para então, obter uma solução de argamassa que seja coerente esteticamente, fisicamente, quimicamente e mecanicamente, de modo a não comprometer a estrutura anterior.

As argamassas de cal apresentam algumas desvantagens comparando com aquelas produzidas com cimento Portland, tais como menor resistência mecânica e o tempo de endurecimento muito longo (NEŽERKA et al., 2014). Segundo Gameiro et al. (2014), estudos apontam que a mistura da cal com pozolana apresentou redução no tempo de endurecimento e melhor durabilidade. Entretanto, essa redução no tempo ainda é muito aquém quando comparado ao tempo de endurecimento de argamassas de cimento Portland. Este fato é um aspecto limitante para seu uso nos dias atuais. Conforme Veiga (2018), as argamassas históricas tem sua utilização limitada e pouco frequente.

Além dos trabalhos voltados para a caracterização das argamassas históricas originais, o estado da arte voltado para pastas e argamassas de cal e cal e pozolana envolvem também o estudo da caracterização física, química e microestrutural (AZERÊDO et. al 2015) e os diferentes fatores que afetam as misturas, como tipo de pozolana (WALKER e PAVÍA, 2011; ARIZZI e CULTRONE, 2018), condições de cura (PAVLÍK e UZAKOVÁ, 2016), proporção dos componentes (GAMEIRO et. al, 2014), entre outros.

Apesar de estudos envolvendo os mecanismos de pega e endurecimento de argamassas a base de cal serem vastos, tendo sido inclusive compelidos em revisão por Alvarez et. al, 2021, os próprios autores pontuam a diferença em termos de velocidade de pega entre a reação pozolânica e a hidratação proveniente de aglomerantes hidráulicos.

Quanto aos aspectos reológicos das pastas e argamassas de cal e cal e pozolana, poucos trabalhos são encontrados. Sales et al. (2021) aponta que os trabalhos usualmente abordam medições indiretas de reometria para argamassas, por meio da avaliação da fluidez na mesa de consistência. Apenas os trabalhos de Sales et al. (2021) e Fourmentin et al. (2015) foram encontrados com medições diretas de reometria dessas misturas.

Dentre as pozolanas estudadas, o metacaulim está entre as mais utilizadas nessa aplicação. Estudos com aditivos aceleradores de pega em materiais a base de cal não foram encontrados. Dessa forma, o enfoque desse trabalho será avaliar o comportamento reológico de pastas de cal e dois metacaulins frente à ação do cloreto de cálcio, cujo efeito acelerador é reconhecido em materiais à base de cimento Portland.

1.1 JUSTIFICATIVA

As argamassas a base de cal e pozolana estão presentes em diversas obras históricas ao redor do mundo, mas como todos os materiais de construção, tem um tempo de fim de vida útil, ocasionado pela degradação inerente ao ambiente em que está inserido e pelo desgaste gerado pelo usuário.

As intervenções em obras históricas partem do princípio da mínima intervenção. Dessa forma, as atividades de preservação dos bens históricos e culturais devem acontecer de forma pontual e com materiais adequados, de modo que não venham a trazer mais problemas para a edificação. Por isso, é importante conhecer a composição da argamassa original e daquela similar que será empregada na intervenção.

Dentre os aglomerantes mais utilizados em argamassas na atualidade está o cimento Portland. Todavia, obras de restauração e conservação apresentam incompatibilidades quanto ao uso de tal material, tendo em vista suas diferentes características em relação ao original, como: alta rigidez, baixa porosidade e presença de sais (SEABRA et al., 2009). Tais características levam a patologias como fissuras e eflorescências.

Um aspecto que é pouco abordado nos trabalhos que envolvem argamassas históricas é o seu tempo de endurecimento. Diferentemente da argamassa a base de cimento que com poucas horas tem seu início e fim de pega alcançados, as argamassas a base de cal e pozolana podem levar até em média 7 dias para serem desmoldadas (ARIZZI; CULTRONE, 2018; GAMEIRO et al., 2014; NEŽERKA et al., 2014), tempo esse longo para os dias atuais e em comparação às argamassas de cimento Portland. Tal aspecto não é atrativo para a corrente conjuntura do mercado da construção. Portanto, é imprescindível buscar formas de acelerar o processo, com vistas à melhoria na aplicação dessas argamassas e disseminação de seu uso.

Por outro lado, deve-se ressaltar o menor impacto ambiental da cal em relação ao cimento Portland, tendo em vista que a temperatura de queima do calcário voltado para produção de cal ocorre em torno de 900ºC, menor que os 1450ºC usados na produção do cimento Portland, sem contar com a capacidade de absorver CO_2 durante o processo de endurecimento por carbonatação. Essas observações fazem os autores considerá-la uma alternativa ecológica ao cimento Portland (VALEK et al., 2014, CHO et al., 2017; AMENTA et al. 2017; KOZLOVCEV e PRIKRYL, 2017; GIOSUÉ et al., 2018; APOSTOPOULOU et al., 2020; 2021).

Diante desse cenário, o objetivo principal desse estudo é avaliar o cloreto de cálcio na diminuição do tempo de endurecimento e consequente, melhora na produtividade do trabalho de materiais a base de cal e metacaulim, além de entender as mudanças microestruturais e o seu comportamento reológico.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Estudar a influência do cloreto de cálcio em pastas a base de cal e adições pozolânicas.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar a influência das adições pozolânicas quanto às propriedades reológicas das pastas de cal e metacaulim;

- Estudar a influência do cloreto de cálcio nas propriedades reológicas das pastas a base de cal e metacaulim;

- Entender a influência das adições pozolânicas quanto à estrutura cristalográficas das pastas de cal e metacaulim;

- Avaliar a influência do cloreto de cálcio nas propriedades microestruturais das pastas de cal e metacaulim em idades iniciais, quais sejam 3 e 7 dias.

- Analisar a influência do cloreto de cálcio na cinética de endurecimento de pastas de cal e metacaulim;

3. REFERENCIAL TEÓRICO

Fato inevitável ao longo da vida útil de uma estrutura é a necessidade de conservação e restauração, tendo em vista a exposição às intempéries do ambiente e à utilização humana. Obras históricas apresentam incompatibilidades físicas e químicas quando utilizados materiais convencionais para esses serviços (GAMEIRO et al., 2012). O cimento Portland, material mais difundido como aglomerante, possui alta resistência mecânica, alto módulo de elasticidade, baixa permeabilidade ao vapor de água e a presença de hidróxidos alcalinos que podem reagir formando sais solúveis (SEABRA et al., 2009).

Portanto, nos casos mais severos de degradação de revestimentos antigos é necessário substituir todo material original por material que se aproxime do anterior e que seja durável (VEIGA, 2009). As argamassas a base de cal foram extensivamente utilizadas no passado e sua tecnologia tem sido resgatada para aplicação (GAMEIRO et al., 2012, 2014).

Na Europa, estudos envolvendo argamassas de cal ou cal e pozolanas são vastos (ARIZZI; CULTRONE, 2012; BORGES; SANTOS SILVA; VEIGA, 2014; GAMEIRO et al., 2012, 2014; NEŽERKA et al., 2014; SANTOS et al., 2018; SEABRA et al., 2009; SILVA et al., 2014; VEIGA; VELOSA; MAGALHÃES, 2009).

Apesar disso, Veiga (2017) afirma que o uso de argamassas a base de cal ainda é raro nas obras de reabilitação e conservação de construções antigas e atribui isso à necessidade de conhecimento científico em relação às condições locais e à natureza das matérias primas, à falta de treinamento para execução do serviço por parte dos profissionais, e à dificuldade de controlar o planejamento tendo em vista, o tempo necessário para aplicação e secagem das

multicamadas e à espera pelas condições favoráveis de temperatura. No Brasil trabalhos e ações nesse sentido ainda são incipientes (AZEREDO; STRUBLE; CARNEIRO, 2015).

Até meados do século XIX, a cal era o principal aglomerante de argamassas de assentamento e revestimento e seu uso foi frequente nas antigas civilizações históricas (SANTIAGO, 2007). Veiga (2017) cita que as argamassas de cal aérea são de parte de quase todos os edifícios antigos e desempenham desde funções estruturais, quando usadas em blocos de alvenaria até funções protetoras, de aderência e decorativas, quando usadas em rebocos, argamassas de assentamento e pinturas, respectivamente. Atualmente, estudos têm sido desenvolvidos para conhecer suas propriedades do ponto de vista técnico, recuperar a tecnologia perdida e definir técnicas de aplicação, mistura e manutenção. (SANTIAGO, 2007).

3.1 ARGAMASSAS DE CAL

A cal pode ser aérea ou hidráulica a depender da composição química de sua matéria prima, o calcário. A cal aérea, como todo aglomerante aéreo, endurece por reação química com o dióxido de carbono (CO_2) do ar, e o calcário a ser queimado a no máximo 900 °C deve ser fundamentalmente constituído por $CaCO_3$ ou $CaMg(CO_3)_2$ (VELOSA, 2006; VINAGRE, 2015). Já a cal hidráulica endurece em contato com água e é obtida através da queima a cerca de 1200 °C de calcários margosos que possuem até 20% de argila, e dessa forma contém compostos argilosos como SiO_2, Al_2O_3 e Fe_2O_3 (VELOSA, 2006).

Ainda sob a perspectiva da matéria prima, a cal aérea pode ser calcítica, quando seu principal constituinte é a calcita ($CaCO_3$); ou dolomítica quando há elevado teor de magnésio no calcário e seu principal constituinte é a dolomita $CaMg(CO_3)_2$. Vinagre (2015) cita que a norma europeia EN 459-11 (2011) determina que a cal calcítica possua no mínimo 70% (em massa) da soma entre óxido de cálcio e óxido de magnésio, com um máximo de 5% de óxido de magnésio, e pelo menos 55% de cal disponível, enquanto que a dolomítica deve apresentar 80% como valor mínimo da soma desses óxidos, dos quais mais de 5% correspondem ao óxido de magnésio.

Quando submetido a queima/calcinação, é liberado CO_2 e o calcário se transforma em cal virgem ou viva CaO (cal calcítica) ou CaO + MgO (cal dolomítica). A cal pode ser

comercializada dessa forma ou hidratada, e a depender do processo extinção, em pó ou em pasta (VINAGRE, 2015; COELHO et. al, 2009).

A norma brasileira ABNT NBR 7175:2003 classifica também as cais aéreas hidratadas em pó em três tipos: CHI, CHII E CHIII, tendo como parâmetro de classificação o grau de pureza do material. Além das exigências de natureza química, são apontadas exigências físicas mínimas para seu emprego em argamassas para construção civil. No Brasil apenas a cal aérea é comumente encontrada no mercado, sendo mais comum a hidratada.

A cal hidráulica pode ser natural, quando sua matéria prima já possui os compostos argilosos citados, ou artificial, em mistura pré-definida de hidróxido de cálcio, silicatos de cálcio e aluminatos de cálcio (VELOSA, 2006). Assim, a mistura de cal e pozolana pode ser encarada como uma cal hidráulica artificial.

Argamassas de cal apresentam alguns inconvenientes como endurecimento lento, alta retração e baixa resistência (NEŽERKA et al., 2014). Tais limitações são amenizadas com a inserção de pozolanas em sua composição, conferindo às argamassas de cal melhora no desempenho quanto à permeabilidade à água, durabilidade e resistência mecânica (ARIZZI; CULTRONE, 2018; AZEREDO; STRUBLE; CARNEIRO, 2015).

Veiga, Velosa e Magalhães (2009) estudaram a aplicação e o desempenho de argamassas de revestimento com cal e diferentes pozolanas aplicadas na recuperação de antigas fortalezas perto da costa de Lisboa expostas a atmosfera salina, erosão pela ação das ondas, variação de temperatura e vento. Do ponto de vista mecânico, a longo prazo, os painéis *in situ* de argamassa de cal com pozolana do Cabo Verde e com metacaulim apresentaram comportamento similar ao da argamassa de cal e cimento branco. Outras características como resistência à penetração de água e aderência ao substrato foram satisfatórias para as argamassas com metacaulim e pozolana do Cabo Verde, mesmo sendo mais permeáveis que aquelas que contêm cimento Portland. A sílica ativa, entretanto, não apresentou resistência mecânica suficiente após 3 meses e os autores relatam a menor proporção utilizada, já que consideraram a maior reatividade. Dessa forma, sugerem futuros trabalhos com proporções similares para comparação.

O metacaulim é o material pozolânico comumente estudado em argamassas e pastas de cal e pozolana. Ele se destaca por sua atividade pozolânica e consequente melhora significativa das propriedades dessas argamassas (AGGELAKOPOULOU; BAKOLAS; MOROPOULOU, 2011; ARIZZI; CULTRONE, 2012, 2018; AZEREDO; STRUBLE;

CARNEIRO, 2015; GAMEIRO et al., 2012, 2014; GRILO et al., 2014; NEŽERKA et al., 2014; SILVA et al., 2014). Essa pozolana é derivada da calcinação de argila caulinítica, o caulim, entre 600°C e 850°C (VELOSA, 2006).

Velosa, Rocha e Veiga (2009) observaram ao comparar três metacaulins em argamassas de cal, que maior teor de alumina e menor teor de álcalis proporcionam melhores resultados mecânicos. O percentual de Al_2O_3 nos metacaulins analisados pelos autores esteve de 28 a 32%.

Outro material pouco explorado em argamassas de cal, mas com maior nível de atividade pozolânica é a sílica ativa (ARIZZI; CULTRONE, 2018). A sílica ativa normalmente é oriunda do processo de produção de indústrias de ferrosilício e silício metálico. (MEHTA E MONTEIRO, 1994). O teor mínimo de SiO2 aceito no Brasil para o seu uso em concretos é de 85% e finura não deve exceder 10% na peneira de 45µm (ABNT NBR 13956-1, 2012).

MOROPOULOU et. al (2004) comparou a evolução microestrutural da fase silicato de cálcio hidratado (C-S-H) em pastas pozolânicas. O hidróxido de cálcio $Ca(OH)_2$ em pó foi usado como reagente e, como fonte de silício, a sílica ativa ou solução de ortossilicato de tetraetila. Os autores concluem que o fator limitante na taxa da reação pozolânica é a dissolução da fase silicosa, já que a fase de CSH nas pastas com sílica ativa foi identificada em menos de 1 hora, mas nas pastas com ortossilicato de tetraetila com apenas 10 minutos.

Além de metacaulim e microssílica, Walker e Pavía (2011) testaram outros seis tipos de pozolanas: escória de alto forno, cinza volante, argila expandida, cinza da casca de arroz, pó de tijolo vermelho e pó de telha e tijolo amarelo. Dentre os objetivos do trabalho, além de comparar o desempenho das pozolanas em argamassas de cal-pozolana, buscou-se entender as propriedades da pozolana e seus efeitos na reatividade. Com isso, observou-se que a amorficidade é fator preponderante para reatividade e melhora da resistência da argamassa, inclusive mais que o teor de sílica da pozolana. Dos materiais analisados, o metacaulim e a escória de alto forno apresentaram as maiores resistências, dentro de uma mesma proporção de cal-pozolana-areia (traço 1:1:3). Salienta-se ainda, que o metacaulim enquadrou-se no grupo de pozolanas de maior demanda de água, como relação água/aglomerante (a/agl.) igual a 1,5 enquanto que a escória esteve entre as que demandavam menor teor de água (a/agl. = 0,5), e ainda assim, o metacaulim apresentou maior resistência.

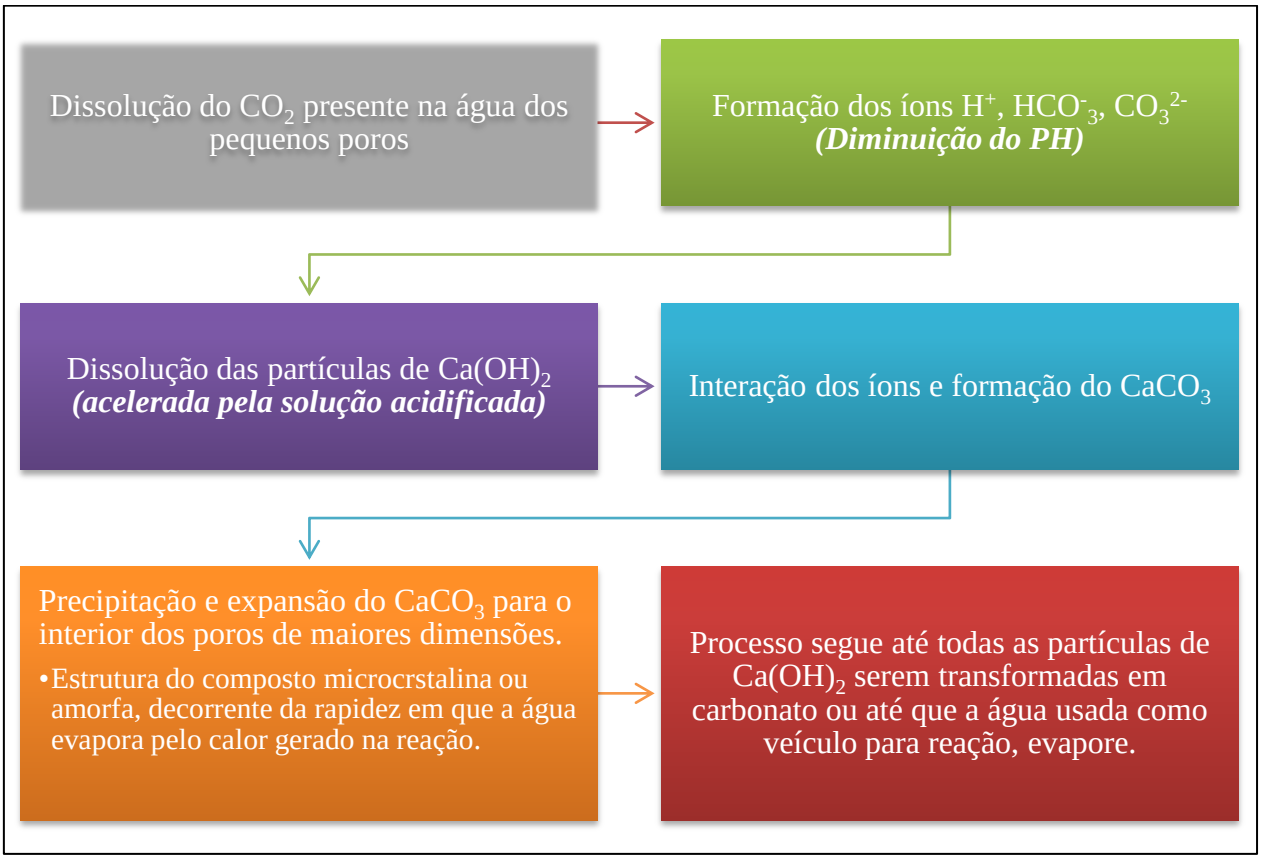
As propriedades melhoradas observadas nas pastas de cal e pozolana estão associadas às formas de endurecimento dessas pastas que diferem das pastas de cal. Enquanto as primeiras endurecem pela ocorrência simultânea de carbonatação e reação pozolânica, as pastas de cal reagem exclusivamente por carbonatação. No tópico a seguir, são apresentados as condições e os mecanismos de ocorrência das reações, bem como os principais compostos formados nessas pastas.

3.2 MECANISMOS DE ENDURECIMENTO

As pastas e argamassas de cal endurecem devido à reação do hidróxido de cálcio ou magnésio com o dióxido de carbono do ar, a essa reação é dado o nome de carbonatação. O produto formado dessa reação é o carbonato de cálcio ou magnésio, a depender do reagente. Quando adicionada pozolana em pastas e argamassas de cal aérea, o endurecimento é dado por meio da reação pozolânica e da carbonatação, sendo que a preponderância entre os processos dependerá das condições de cura do ambiente.

A carbonatação é controlada pela difusão do gás carbônico no local da reação e os principais fatores envolvidos na reação são a concentração de CO_2, o teor de umidade e a permeabilidade (MOOREHEAD, 1986; VINAGRE, 2015). O mecanismo da reação de carbonatação é apresentado também pelos autores na Figura 1. A reação de carbonatação é muito lenta, ocorre de fora para dentro da massa e demora cerca de 6 meses a 1 ano, ou a depender do condições climáticas até mais tempo (VINAGRE, 2015).

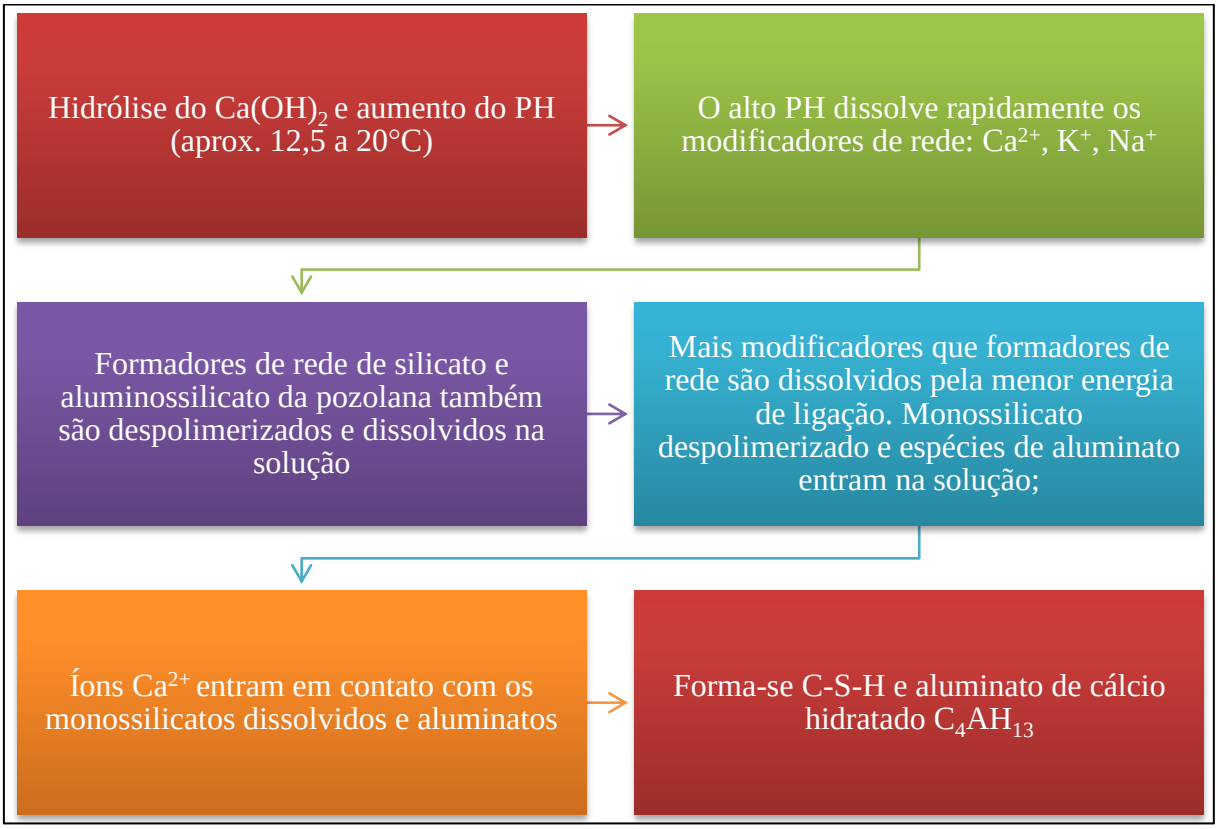
Figura 1 – Mecanismo da reação de carbonatação, segundo Moorehead (1986).



A reação pozolânica é definida pela reação do hidróxido de cálcio com materiais silicosos ou silico-aluminosos em presença de água, e é controlada pela dissolução das fases silicosas que ocorre em meio alcalino (MOROPOULOU et. al, 2005).

Shi e Day (2000) na parte II de seu trabalho apresentam o mecanismo da reação pozolânica em pastas de cal e pozolana que pode ser visto na Figura 2. Apesar das argamassas não possuírem resistência significativa até os 3 dias a 23°C, micrografias dessa idade mostrada pelos autores indicam que todas as partículas de pozolana são cobertas por uma camada de gel CSH.

Figura 2 – Mecanismo da reação pozolânica em pastas de cal e pozolana, segundo Shi e Day (2000).



Apesar de Shi e Day (2000) só citar a formação de C-S-H e aluminato tetracálcio hidratado (C_4AH_{13}), os principais compostos formados em argamassas e pastas de cal e metacaulim consequentes da reação pozolânica com o hidróxido de cálcio são aluminatos e silicoaluminatos de cálcio hidratados como a estratlingita (C_2ASH_8), hidrogarnet (C_3AH_6), monocarboaluminato (C_4ACH_{11}), bem como o C-S-H e o C_4AH_{13}, (ARIZZI; CULTRONE, 2012; AZEREDO; STRUBLE; CARNEIRO, 2015; GAMEIRO et al., 2012, 2014; SILVA et al., 2014).

Um dos aspectos mais influentes na formação desses compostos, no processo de endurecimento e nas características das argamassas é a condição de cura dos mesmos, como apresentado por Azeredo; Struble; Carneiro (2015). Nesse trabalho os autores avaliaram o comportamento de pastas produzidas com cal e metacaulim resultante da calcinação do resíduo de caulim curadas em diferentes umidades relativas: 65% e 100%. Os resultados mostraram que a cura úmida favoreceu a reação pozolânica em detrimento da carbonatação, e

foi a única que formou estratlingita. As argamassas em cura úmida atingiram maiores resistências.

A proporção de aglomerante:agregado em argamassas de cal varia de 1:1 a 1:2,5, sendo encontrados também 1:3 e 1:4 como afirma Veiga (2017). Ainda segundo a autora, a proporção de 1:3 tem sido adotada como referência. De fato, nos trabalhos de Arizzi; Cultrone (2012, 2018) e Gameiro et al. (2014), dentre as diferentes proporções estudadas está a de 1:3.

Por outro lado, as proporções de substituição do metacaulim por cal variam desde proporções sutis de 2,5% (AGGELAKOPOULOU; BAKOLAS; MOROPOULOU, 2011) a 60% (AZEREDO; STRUBLE; CARNEIRO, 2015). Com isso a argamassa produzida adquire propriedades menos ou mais hidráulicas, respectivamente e influencia na velocidade de consumo do hidróxido de cálcio. Gameiro et al. (2012) apresenta a substituição de 50% de cal por metacaulim como a de melhor resultado quanto à extensão da reação pozolânica até os 180 dias.

A inclusão da pozolana e o consequente endurecimento associado à reação pozolânica, produz compostos com melhores propriedades, como resistência e tempo de endurecimento (AZERÊDO et al., 2014; GAMEIRO et al. 2014). Entretanto, como já mencionado, esse tempo ainda é lento em relação aos materiais a base de cimento Portland. Nesse sentido, esse trabalho busca empregar diferentes percentuais do cloreto de cálcio, na tentativa de acelerar o endurecimento das argamassas de cal. Considerando que os aditivos comercializados são usualmente voltados para misturas a base de cimento Portland, uma revisão de diferentes tipos aplicados em materiais a base de cal é apresentada a seguir.

3.3 ADITIVOS EM ARGAMASSAS DE CAL-POZOLANA

No que diz respeito ao uso de aditivos, esses trazem mudanças nas características e podem ou não melhorar o desempenho e a durabilidade das argamassas (VEIGA, 2017). Poucos estudos exploraram a influência de aditivos quimicamente apropriados para materiais de base cimentícia, em argamassas de cal e, menos ainda, em argamassas de cal e pozolana.

Dentre os artigos encontrados, são avaliados os seguintes tipos de aditivos: retentores de água (IZAGUIRRE; LANAS; ÁLVAREZ, 2011), plastificantes e superplastificantes (PÉREZ-NICOLÁS et al., 2016; SILVA et al., 2019) e repelentes de água. Arizzi; Cultrone (2012) estudaram esses três tipos de aditivos em argamassas de cal e metacaulim,

isoladamente e simultaneamente. Nota-se que mesmo não tendo sido produzidos para reagir química e fisicamente com as partículas de cal, os aditivos apresentam influência nas propriedades das argamassas.

Izaguirre; Lanas; Álvarez (2011) avaliaram dois aditivos retentores de água em argamassas de cal. Dentre os efeitos esperados estavam o aumento da viscosidade, a melhora na homogeneidade da mistura e o aumento do tempo para endurecimento. Houve retardo no tempo de pega nas argamassas com os compostos. Os autores não deixam claro como determinaram esse tempo, apenas o associam ao processo de carbonatação. Em relação à viscosidade o aditivo a base do derivado de goma guar, um polímero natural derivado das sementes da planta Cyanaposis tetragonolobus, correspondeu à expectativa, diferentemente do aditivo a base de hidroxipropilmetilcelulose.

Arizzi; Cultrone (2012) analisaram 8 argamassas de cal e metacaulim variando o teor de metacaulim, a proporção de aglomerante:agregado e diferentes tipos de aditivos. Os aditivos não produziram mudanças morfológicas e mineralógicas nas argamassas, mas diminuíram o teor de água necessário e por consequência diminuíram a porosidade e aumentaram a resistência. Ainda assim, o aumento do teor de metacaulim se destaca entre as variáveis analisadas e resulta em alterações nas propriedades mais significativas.

Na pesquisa de Pérez-Nicolás et al. (2016) foi avaliada a eficácia de dois aditivos superplastificantes em argamassas de cal e de cal e nanosílica. Houve redução dos poros, formação de silicato de cálcio hidratado (CSH) e consequentemente aumento na resistência. Nesse trabalho, o tempo de pega aumentou nas pastas de cal e nanosílica em relação às pastas de cal pura. Para justificar, os autores acreditam que a nanosílica causou reação pozolânica e formação dos produtos de hidratação, o que interferiu no processo de aglomeração irreversível das partículas de cal. Houve aumento do tempo de pega também nas pastas com os aditivos.

Novamente dois superplastificantes comerciais foram testados em argamassas a base de cal no estudo de Silva et al. (2019). É possível deduzir o endurecimento das argamassas através dos resultados dos ensaios de consistência feitos a cada hora, até o tempo final de 3 horas. Os dados das misturas mostraram que ao longo das verificações, as argamassas com os aditivos passaram a obter menor valor de espalhamento e menor penetração que a de referência, dessa forma apresentando-se menos fluidas. Segundo os autores em argamassas de cal, a perda de fluidez ocorre pela evaporação da água e floculação das partículas de cal devido à perda da capacidade de dispersão do superplastificante.

Nos estudos supracitados, as amostras foram desmoldadas após 7 dias e curadas em laboratório em umidade relativa de 60 ± 10% e temperatura de 20 ± 5 ºC. Apenas Izaguirre; Lanas; Álvarez (2011) desmoldaram suas amostras após 5 dias, mas não apresentaram comentários sobre isso. As condições de umidade relativa e temperatura foram semelhantes às dos outros autores.

3.4 AGENTES ACELERADORES DE PEGA

Os aditivos aceleradores de pega podem ser classificados de acordo com sua aplicação, existindo aqueles voltados para uso em concreto normal, cuja adição ocorre no preparo da mistura, e aqueles voltados para uso em concreto projetado, cuja adição é feita no bico do equipamento durante a pulverização (MYRDAL, 2007).

Aceleradores comerciais usados em concretos projetados podem se apresentar em forma de pó ou líquido e afetam repentinamente a consistência (PRUDÊNCIO JR., 1998). Dentre os principais tipos apresentados por esse autor estão: o silicato de sódio, que atua precipitando os silicatos de cálcio do cimento, os aluminatos de sódio ou potássio, que atuam combinando-se com o gesso e evitando a formação da etringita ao redor das partículas de cimento e resultando na formação quase que instantânea do C_3A, e os hidróxidos ou carbonatos de metais terrosos que atuam acelerando a hidratação do C_3S. Em consequência dos riscos associados à reação álcali-agregado, a indústria desenvolveu aceleradores em pó não alcalinos como, por exemplo, os aluminatos a base de cálcio.

O cloreto de cálcio é segundo Myrdal (2007) o melhor acelerador para concretos normais, entretanto não é muito usado pelos prejuízos causados ao aço em concretos armados. Como substituição, mas não tão eficiente, os aceleradores comerciais costumam ser produzidos através da mistura de nitrato e tiocianato, sendo o nitrato responsável pela aceleração da pega e o tiocianato pela aceleração no desenvolvimento de resistência.

Na parte I do estudo de Shi e Day (2000) foi analisado o uso do $CaCl_2$ e do Na_2SO_4 como ativadores químicos para acelerar a reação pozolânica de pasta com 20% de cal hidratada e 80% de cinza vulcânica, em diferentes temperaturas. As misturas com Na_2SO_4 apresentaram consumo acelerado do $CaOH_2$ mas primeiras idades, mas não atingiram o 100% até 43 dias. Já o $CaCl_2$ nas pastas, levou a um consumo significativo do hidróxido de cálcio,

principalmente em temperaturas mais elevadas e, a partir de 35°C o $CaOH_2$ foi consumido totalmente.

Na mistura de cimento Portland branco, cinza da casca de arroz e cloreto de cálcio e/ou lignossulfonato, Singh et. al (2002) observou que o cloreto de cálcio atua acelerando a reação pozolânica do hidróxido de cálcio e da cinza da casca de arroz e com isso, o tempo de pega inicial e final da amostra com cloreto de cálcio foi o menor dentre os avaliados. Por outro lado, o cloreto como acelerador costuma ser menos eficaz em cimentos com alto teor de C3A e alto teor de álcalis (SHANAHAN, SEDAGHAT e ZAYED, 2016).

Apesar dos trabalhos apontarem na metodologia as datas de desmoldes das misturas, bem como as condições do ambiente de cura, nenhum trabalho visto comenta ou analisa o tempo de endurecimento das amostras, mesmo observando-se que a inserção das pozolanas e dos aditivos nas misturas parte da prerrogativa de melhoria de, entre outras propriedades, o tempo de pega.

3.5 TÉCNICAS DE MEDIÇÃO DO TEMPO DE PEGA

O ensaio preconizado pela norma brasileira para determinar os tempos de início e fim de pega de pastas de cimento Portland é o Método da agulha de Vicat (NBR 16697 (ABNT, 2018); NBR NM 65 (ABNT, 2018)). Segundo a norma do ensaio, o tempo considerado para o início da pega ocorre quando a agulha penetra na pasta até uma distância de (4±1 mm) da placa base, já o fim da pega ocorre quando a agulha penetra 0,5 mm na pasta. Esse é um ensaio simples, de baixo custo, e é útil como base comparativa. (ROMANO et al., 2017, 2018).

Entretanto a acurácia depende do técnico responsável, o experimento é feito em temperatura ambiente, e para cada penetração da agulha ao longo do ensaio, a estrutura formada é pontualmente quebrada, o que gera imprecisões e a descontinuidade da amostra que pode afetar os resultados (ROMANO et al. 2017, 2018). Ocorre ainda que os níveis de penetração correspondentes ao início e fim de pega são definidos arbitrariamente e que não fornece conhecimento químico e microestrutural dos processos relacionados ao endurecimento (STRUBLE e LEIT, 1995, LOOTENS et al., 2009, ZHANG et al., 2010, SANT et al., 2008 e ROMANO et al. 2017, 2018).

Nesse sentido outras técnicas têm sido exploradas para avaliar as propriedades nos instantes iniciais das pastas e argamassas, tais como propagação de ondas acústicas, condutividade elétrica, variação da pressão hidráulica e ensaios reológicos (SANT et. a 2008).

Os fenômenos associados ao endurecimento das pastas e argamassas podem ainda ser avaliados por meio de ensaios de calorimetria, já que as reações que levam a formação dos compostos hidratados envolvem a liberação de calor. Nesse caso, há o monitoramento contínuo do endurecimento da pasta (ROMANO et. al 2017, 2018). A correlação dos mecanismos de endurecimento com a taxa de liberação de calor permite identificar o início da pega do cimento.

No Brasil, a NBR 12006 (ABNT, 1990) preconiza o ensaio de calorimetria semi-adiabática na garrafa de Langavant, que estabelece a medição do calor de hidratação de argamassas cimentícias ao longo dos 7 dias iniciais. Mas conforme Funahashi Júnior (2018), poucos laboratórios realizam esse ensaio, por conta do custo para aquisição das garrafas de Langavant e da necessidade de calibração periódica. Por outro lado, no trabalho de Viecili et. al (2018), um calorímetro semi-adiabático foi confeccionado com materiais acessíveis para execução do ensaio.

Romano et. al (2018) realiza três técnicas: o ensaio de Vicat, a calorimetria de condução isotérmica e a reometria oscilatória para estudar pastas cimentícias com diferentes adições minerais e entender o mecanismo de endurecimento. Nesse trabalho os autores não procuraram correlações entre os ensaios, mas enfatizam que as técnicas são complementares para compreender melhor a transição do comportamento líquido para sólido.

Já Viecili et. al (2018) compara o teste de Vicat e a calorimetria semi-adiabática quando da determinação dos tempos de pega inicial e final para pastas cimentícias. As variações entre os resultados dos dois ensaios oscilaram entre 1,5% e 6,3%. Os autores ainda apresentam dois métodos de análise das curvas de calorimetrias para identificação dos pontos nas curvas, o método das Frações Diretas e o método das Derivadas. O último obteve os resultados mais aproximados aos do ensaio de Vicat.

Fourmentin et. al (2015) comparou a estrutura porosa e a resistência mecânica de pastas de cimento, de cal e mistas (compostas pela substituição de cimento por cal hidratada), e realizou o ensaio de calorimetria isotérmica. Com a substituição da cal nas pastas cimentícias, o período de indução desapareceu e houve redução do tempo de pega. A curva do

fluxo térmico da pasta de cal pura exibe breve pico inicial, que segundo o autor pode ser justificado por reação de hidratação de algum percentual de cal virgem remanescente.

Curvas do calor de hidratação de pastas de cal hidráulica natural, de cal hidratada, e de cal e metacaulim ao longo de 7 dias são realizadas no estudo de Zhang et. al (2020). Os autores identificaram em todas as pastas pico exotérmico inicial alto consequente do processo exotérmico de dissolução das fases minerais. A pasta de cal pura, por sua vez, apresentou o pico inicial mais alto, mas não desenvolveu os demais picos. Nas pastas hidráulicas e nas pastas de cal e metacaulim ocorreu um segundo pico exotérmico. O segundo pico para a pasta de cal e 40% de metacaulim ocorreu quase 2 horas antes da pasta de cal e 20% de metacaulim. Para as pastas de cal e metacaulim houve ainda um terceiro pico exotérmico que perdurou por mais tempo, e foi maior para a pasta com maior teor de metacaulim. O segundo e terceiro pico estão associados à formação dos compostos de hidratação resultantes da reação pozolânica.

3.5.1 CALORIMETRIA SEMI-ADIBÁTICA

Como já mencionado, a calorimetria permite medir a evolução do calor ao longo da hidratação de pastas e argamassas. Além do calorímetro semi-adiabático, existem os calorímetros adiabáticos e isotérmicos. A diferenciação está nas condições do ensaio e nos princípios de medição.

No calorímetro isotérmico, a temperatura do ambiente é controlada e mantida abaixo da temperatura da amostra. Dessa forma, todo calor gerado na amostra é dissipado e sua temperatura tende a permanecer constante. Com esse controle é possível medir a taxa de calor produzido; esse é um método de maior acurácia na medição (GOMES, 2011). Entretanto, ensaios isotérmicos não levam em consideração os efeitos associados à mudança de temperatura nas reações que ocorrem na amostra durante o ensaio e assim não refletem suas condições reais (RILEM TC 119-TCE, 1997).

Conforme Rilem TC 119-TCE (1997) a calorimetria adiabática parte do princípio de que durante todo o ensaio a temperatura do ambiente em que está inserida a amostra é a mesma da amostra, dessa forma, não há fluxo de calor. Para isso há o controle de temperatura do ambiente, inserindo ou retirando calor através de fontes externas.

Já o calorímetro semi-adiabático considera apenas a minimização da perda de calor, através de uma forma de isolamento. Há dispositivos mais simples e mais sofisticados, os

últimos permitem o cálculo em termos de fluxo de calor, calibração e cálculo do calor específico do calorímetro e da amostra. Os dispositivos mais simples realizam apenas medição da temperatura sem calibração, mas permitem explorar a cinética de hidratação de argamassas de várias composições e quantidades (SCRIVENER, SNELLINGS e LOTHENBACH, 2016).

3.6 COMPORTAMENTO REOLÓGICO DE PASTAS CIMENTÍCIAS

Um aspecto importante no estudo de materiais com base cimentícia é entender seu comportamento no estado fresco, enquanto são realizadas etapas como: manuseio, transporte e acabamento. A reologia, portanto, é a ciência que estuda a deformação e fluxo de um fluido sob a ação de uma tensão externa.

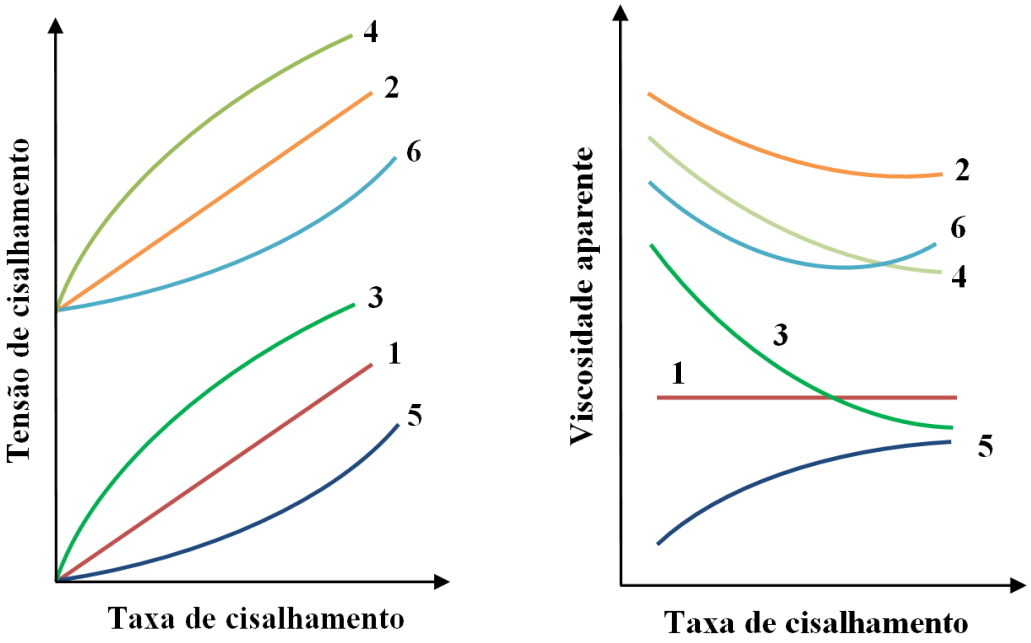
São exemplos práticos dessas tensões externas no caso dos materiais cimentícios: a ação da argamassadeira durante a mistura, o esforço do operário por meio da colher de pedreiro ou o sistema de bombeamento quando da aplicação da argamassa, e ainda, o esforço do operário no sarrafeamento da argamassa de revestimento.

A tensão de escoamento e a viscosidade são as duas grandezas básicas dessa ciência. A primeira indica a tensão de cisalhamento mínima para o fluido começar a escoar, enquanto que a segunda define a taxa na qual o fluido escoa, ou seja, qual a taxa de deformação do fluido em relação à tensão de cisalhamento que está sendo aplicada (ROMANO, CARDOSO e PILEGGI, 2011).

Os materiais podem se comportar idealmente como sólidos, quando deformam elasticamente como definido pela lei de Hooke, ou como fluidos definidos pela lei de Newton, quando sua deformação é irreversível. A maior parte dos materiais, entretanto, possuem características intermediárias e são chamados de materiais viscoelásticos (BARNES et al., 1989).

Os fluidos ideais são chamados de fluidos Newtonianos e apresentam tensão de escoamento nula e viscosidade constante, a exemplo da água. Na figura 3, pode-se observar os diversos tipos de comportamentos reológicos independentes do tempo.

Figura 3 – Comportamento Reológico dos fluidos (1) newtoniano; (2) de Bingham; (3) pseudoplástico; (4) pseudoplástico com tensão de escoamento; (5) dilatante e (6) dilatante com tensão de escoamento (WATANABE, ISHIKAWA, WAKAMATSU, 1989 apud ROMANO, CARDOSO e PILEGGI, 2011).



As pastas cimentícias são usualmente caracterizadas como fluidos de Bingham (Banfill, 1994; Struble e Leit, 1995; Azerêdo et al., 2008), mas no trabalho de Betioli et al. (2009) as pastas ajustaram-se melhor ao fluido pseudoplástico com tensão de escoamento, também chamado de Herschel-Bulkley. Quando as pastas cimentícias incluem adições pozolânicas, o comportamento que melhor se ajusta é o de Herschel-Bulkley (Papo and Caufin, 1991; Struble and Schultz, 1993; Banfill, 1994; Struble e Leit, 1995; Banfill and Frias, 2007; Banfill et al., 2009; Betioli et al., 2009; Janotka et al., 2010; Mansour et al., 2010; Safi et al., 2011; Ferrara et al., 2012; Giordani and Masuero, 2019).

Como visto na Figura 3, os fluidos de Bingham são caracterizados pela necessidade de uma tensão de escoamento para iniciar o fluxo e partir dessa tensão comporta-se como um fluido Newtoniano a. No caso dos fluidos Herschel-Bulkley, além da tensão de escoamento inicial, a viscosidade aparente diminui com o aumento da taxa de cisalhamento.

Estudos que caracterizam reologicamente as pastas de cal e cal e pozolana são escassos. Fourmentin et al. (2015) analisou pastas de cal e observou melhor ajuste ao modelo de Herschel-Bulkley. Sales et al. (2021) observou que tanto as pastas de cal quanto as de cal e

metacaulim seguiram o mesmo comportamento. Adicionalmente os autores observaram que a presença de metacaulim reduziu a tensão de escoamento inicial e a viscosidade das pastas.

O modelo da Lei de Potência é um modelo generalizado de fluido e a equação constitutiva conforme Tadros (2010) é comumente descrita pela Eq. (1):

$$\tau = \tau_0 + k\ (\dot{\gamma})^n \quad (1)$$

Onde: τ é a tensão de cisalhamento (Pa); τ_0 a tensão de escoamento (Pa); $\dot{\gamma}$ a taxa de cisalhamento (s^{-1}); k o índice de consistência ($Pa.s^n$); e 'n' é o índice da lei de potência. Quando n = 1 o fluido é Binghamiano, n < 1 pseudoplástico com tensão de escoamento ou Herschel-Bulckley e n >1 dilatante com tensão de escoamento. Quando $\tau_0 = 0$, pode-se ter fluido Newtoniano, pseudoplástico ou dilatante, a depender do valor de n.

Quando avaliados em relação ao tempo, os fluidos podem ser classificados como tixotrópicos ou reopéxicos. Fluidos tixotrópicos diminuem a viscosidade sob uma taxa ou tensão de cisalhamento constante, enquanto que fluidos reopéxicos aumentam a viscosidade sob as mesmas condições. Ressalta-se que esses acontecimentos são reversíveis (BETIOLI, 2007).

Esse fenômeno pode ser analisado por meio de ciclos de cisalhamento, ou seja, aceleração e desaceleração da taxa de cisalhamento. Nos materiais tixotrópicos a curva de aceleração possui tensões de cisalhamento maiores que na curva de desaceleração, e nos reopéxicos o inverso, isso porque, os fluidos são dependentes do tempo, se não fossem a curva seguiria o mesmo trajeto na ida e na volta. A área entre as curvas define o grau de histerese e é denominada área de histerese. O ciclo representa a perda de equilíbrio entre microestrutura e taxa de deformação (STRUBLE e JI, 2001).

Outra forma de avaliar o comportamento tixotrópico é submeter a amostra a três intervalos de taxas de cisalhamento (baixa – alta – baixa) durante certo intervalo de tempo, observando assim a decomposição e em seguida a regeneração da estrutura das partículas do fluido (MEZGER, 2011).

A tixotropia é desejada em tintas, já que diminuem a viscosidade na aplicação, e possuem um atraso na recuperação da viscosidade, quando a tensão é retirada. Isso permite que o material flua e nivele, diminuindo marcas do pincel ou rolo usado, e por fim retornam à viscosidade inicial, que o permite vencer a ação da gravidade. Por outro lado, quando a recuperação é longa, pode haver escoamento da tinta na parede. Comportamento semelhante é necessário na aplicação de argamassa de revestimento. Além disso, a ocorrência de tixotropia

indica que a história de fluxo deve ser considerada ao fazer previsões do comportamento do fluido (BARNES, 1989).

Santos et al. (2017) avaliou reologicamente pastas cimentícias com metacaulim e/ou fíler calcário quanto a tixotropia na presença de aditivo superplastificante. Os autores observaram que o metacaulim criou uma forte rede tixotrópica na pasta, acelerando a recuperação da estrutura após o cisalhamento.

Fourmentin et al. (2015) ao estudar pastas de cal também aponta para comportamento tixotrópico por meio das curvas de fluxo. Ruiz-Agudo e Rodrigues-Navarro (2009) produziram as pastas a partir da cal virgem, com diferentes mecanismos de extinção. Quando o mecanismo de extinção foi o líquido, as pastas apresentaram comportamento tixotrópico e no caso da extinção por vapor, reopéxico. Justifica-se o primeiro pelo empilhamento das placas de portlandita em repouso, seguido do alinhamento delas com a imposição do fluxo. Na pasta de cal extinta pelo vapor, os autores apontam que as tensões hidrodinâmicas agem sobre os aglomerados soltos e fragmenta-os, o que aumenta a viscosidade. As diferentes estruturas iniciais das suspensões são observadas em decorrência do processo de extinção.

Síntese da Revisão Bibliográfica

As argamassas de cal têm sido estudadas para emprego em obras de conservação já que devem ser utilizados materiais com características próximas aos originais. Adições minerais pozolânicas e em destaque, o metacaulim, melhoram as propriedades das pastas e argamassas de cal como, resistência e tempo de endurecimento, mas não alcançam os mesmos resultados que o cimento Portland. Dentre os trabalhos, observou-se que não há definição quanto ao tempo de endurecimento de pastas e argamassas de cal. O parâmetro observado envolveu os tempos de desmoldagem das amostras, que variou entre 5 e 7 dias.

Sendo assim, o objetivo desse estudo é analisar a influência do cloreto de cálcio, cuja eficácia como acelerador em materiais a base de cimento Portland é reconhecida, em pastas de cal e adições pozolânicas, focando na cinética de endurecimento, microestrutura e reologia. Assim, o trabalho é apresentado como uma tentativa de dirimir uma das dificuldades apresentadas por Veiga (2017) na difusão das argamassas históricas em obras de conservação, que é o fator tempo; e como contribuição para o estado da arte no entendimento da reologia de pastas de cal.

Para isso, considera-se importante avaliar características físicas, químicas e mineralógicas dos materiais, como granulometria, formato do grão, composição química, além dos aspectos voltados para a composição das pastas, como o fator água/aglomerante e proporção cal:pozolana nas propriedades das pastas no estado fresco e endurecido.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Na realização deste trabalho envolvendo agentes aceleradores em pastas de cal e metacaulim, definiu-se o programa experimental das pastas com base na revisão bibliográfica. Além da leitura relacionada ao tema proposto, foram realizados, utilizando o software VOSviewer, mapas baseados no banco de dados da plataforma Scopus para explorar o conhecimento acerca do assunto. Os mapas bibliométricos podem ser vistos no Apêndice A e reforçam as lacunas apontadas no Capítulo 3.

Quanto ao programa experimental, foram produzidas pastas com dois diferentes metacaulins, um comercial e outro calcinado em laboratório, com proporções definidas por meio do estado da arte. Além das pastas de referência, foram testados dois percentuais de cloreto de cálcio com o objetivo de acelerar o tempo de endurecimento. No total, seis diferentes composições de pasta foram produzidas, sendo três para cada metacaulim. A partir delas, foram analisadas propriedades no estado fresco e endurecido. Algumas composições foram reproduzidas em argamassas para conhecer seu comportamento mecânico.

Neste item serão detalhados os materiais usados e seus resultados de caracterização, as composições das misturas estudadas e os métodos para avaliação do comportamento das pastas e argamassas.

4.1 MATERIAIS

O programa experimental partirá dos materiais apresentados na Tabela 1. Como adição pozolânica foi escolhido o metacaulim por ser a mais estudada em argamassas históricas. Nesse trabalho utilizou-se um metacaulim comercial e um caulim passante na peneira de malha nº 325 (45μm) calcinado em laboratório, em forno tipo mufla por 2 horas a 700ºC conforme Oliveira (2004), Nóbrega (2007) e Azerêdo (2012).

Tabela 1 – Materiais Utilizados e Descrição.

Material	Descrição
Cal Hidratada (C)	CH I – Carbomil | Adquirida no Mercado Local/João Pessoa-PB
Pozolanas	
Metacaulim (MC)	Fabricado pela empresa Caulim Nordeste, situada em Ipojuca/PE | Adquirido no Mercado Local de João Pessoa-PB
Caulim Calcinado (CC)	Proveniente de fábrica em Juazeirinho – PB e calcinado em laboratório.
Aditivo	
Cloreto de Cálcio (Cc)	Química Moderna | Composto principal de aditivos aceleradores de pega

4.1.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

A primeira etapa da metodologia envolve a caracterização física, química, mineralógica e microestrutural dos materiais. O detalhamento dessa etapa é apresentado na Tabela 2.

Tabela 2 – Ensaios de Caracterização dos Materiais.

Tipo de Caracterização	Ensaio	Referência
Análise física	Massa específica – finos	NBR 16605 (ABNT, 2017)
	Massa unitária - finos	Adaptado da NBR NM 45 (ABNT, 2006)
	Granulometria à laser - finos	
Análise química	Fluorescência de raios X (FRX)	
Análise mineralógica	Difratometria de raios X (DRX)	
	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	
Pozolanicidade (específico para pozolanas)	Índice de Atividade Pozolânica com cal aos 7 dias (IAP)	NBR 5751 (ABNT, 2015)

4.1.1.1 Análise física dos materiais

A caracterização física dos materiais foi realizada através dos ensaios de massa unitária, massa específica e granulometria. Na Tabela 3 são apresentados os dados referentes a essas características dos materiais, exceto granulometria. O cloreto de cálcio em pó utilizado

como aditivo foi o regente químico de fórmula $CaCl_2.2H_20$ e peso molecular 147,02, conforme rótulo do fabricante.

A determinação da massa específica seguiu os procedimentos descritos na NBR 16605 (ABNT, 2017) e a massa unitária foi determinada no estado solto por meio de recipiente de massa e volume conhecidos, onde foram feitas três leituras para cada material e considerou-se o valor médio delas.

Tabela 3 – Massa Específica, Massa Unitária e Superfície Específica dos Materiais.

Material	Massa Específica (g/cm^3)	Massa Unitária (g/cm^3)
Cal Hidratada	2,22	0,37
Metacaulim	2,59	0,41
Caulim Calcinado	2,54	0,43
Cloreto de Cálcio	-	-

A distribuição granulométrica foi obtida pelo método de difração de raios laser via seco, através de um granulômetro CILAS 1090, para uma medida da distribuição do material em um faixa de tamanho entre 0,04 μm e 500 μm. A cuba de coleta e transporte do material opera por meio de vibração, com frequência de 55 Hz e amplitude de 55%. O ensaio foi realizado no laboratório de materiais da Universidade Federal da Paraíba. As curvas granulométricas e respectivos histogramas dos materiais finos são apresentados nas Figuras 4 e 5.

Figura 4 – Curva Granulométrica dos Materiais Finos.

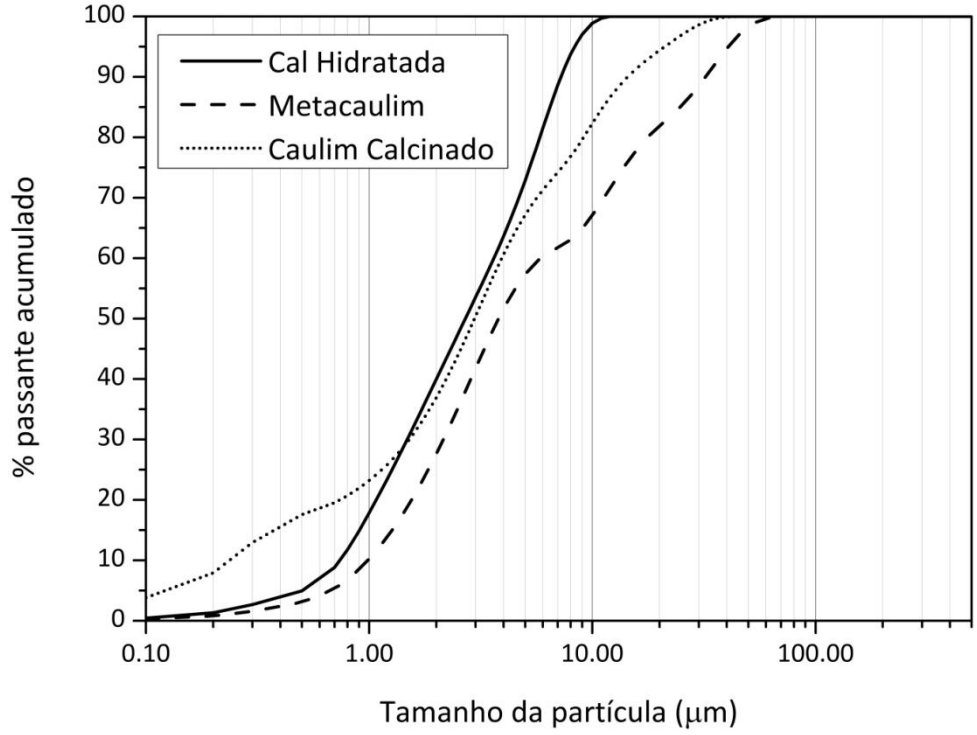
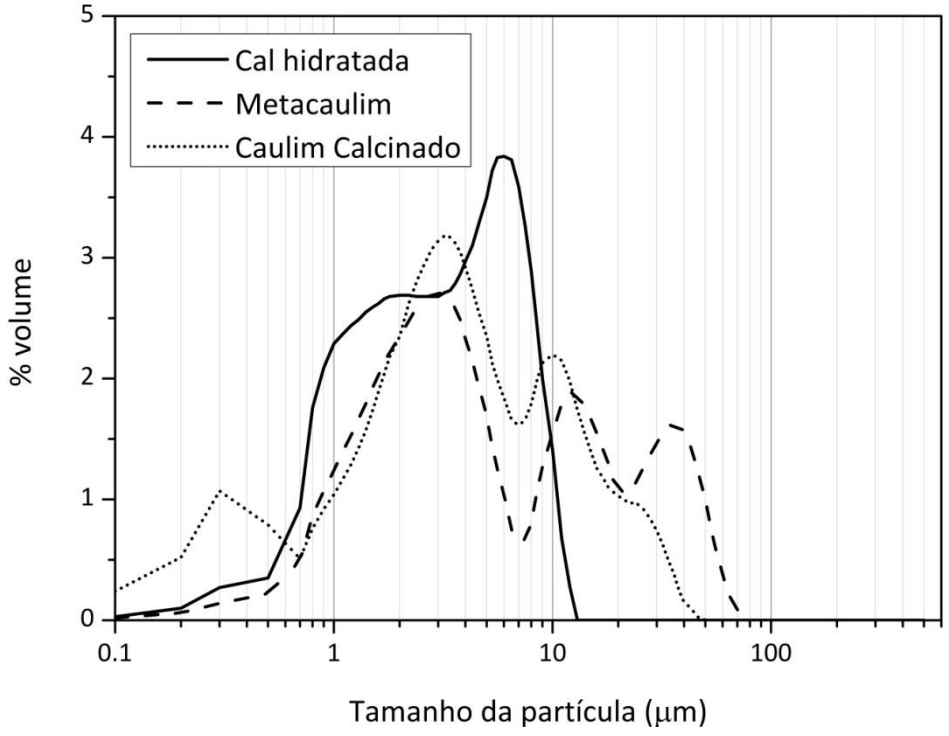


Figura 5 – Volume das Partículas dos Materiais Finos.



Das curvas granulométricas dos materiais finos, observa-se que a cal apresenta grãos de menor tamanho alcançando no máximo cerca de 15µm. O metacaulim comercial e o caulim calcinado apresentam tamanho máximo de 70µm. O caulim calcinado, por sua vez, como foi adquirido antes da calcinação com a fração abaixo da peneira de 45µm, possui partículas limitadas a essa malha de peneira. Assim como evidenciado por Azerêdo (2012), a calcinação não teve influência na granulometria do caulim.

Em relação ao tamanho de partículas, a cal apresentou maior volume para grãos de tamanho de cerca de 6 µm, o metacaulim e o caulim calcinado entre 3 e 4 µm, mas ainda assim observa-se que não há um único de pico no gráfico, ou seja, a distribuição dos grãos tende a ser uniforme.

Para as pozolanas, a NBR 12653 (ABNT, 2014) determina que menos de 20% de material pode ficar retido na peneira 45 µm, entretanto a norma não se aplica a metacaulim e sílica ativa. A NBR 15894 (ABNT, 2010) voltada especificamente para metacaulim determina o percentual máximo de retenção na peneira de 45 µm em 10%. Como observado na figura 4, em torno de 5% ficou retido na peneira de malha 45 µm para o metacaulim e 0% para o caulim calcinado, o que corrobora para a classificação do material como metacaulim destinado à aplicação em materiais cimentícios.

4.1.1.2 Análise química dos materiais

A análise da composição química da cal e das pozolanas, metacaulim e caulim calcinado, foi realizada com o equipamento da marca Shimadzu (modelo 720). A análise foi realizada no Laboratório de Caracterização da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais (UAEMa/UFCG). Na Tabela 4 são apresentados os resultados obtidos na análise química.

Tabela 4 – Composição Química por fluorescência de raios-x e atividade pozolânica dos materiais.

Composição Química (%)											
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	Na_2O	K_2O	TiO_2	Outros	LOI**
Cal	0,97	0,82	0,16	83,66	5,10	-	-	0,48	-	0,01	8,80
MC	46,53	44,53	2,24	0,35	1,98	0,10	-	0,55	0,36	0,46	2,90
CC	45,11	52,75	0,10	-	-	0,06	-	0,28	-	0,10	1,60
							MC		**CC**		**Ref.***
Índice de atividade Pozolânica com cal (MPa)							5,32		6,17		> 6,0

*Valor normativo NBR 12653 (ABNT, 2012); **Loss of ignition / Perda ao Fogo.

Segundo os dados da Tabela 4, a cal hidratada é constituída por aproximadamente 83,66% de óxido de cálcio (CaO) e 5,1% de óxido de magnésio (MgO). A soma desses percentuais resulta em mais que 90%, portanto segundo os critérios da NBR 7175 (ABNT, 2003) essa cal pode ser classificada como CH I.

O metacaulim e o caulim calcinado é composto majoritariamente por 45-48% de óxido de silício (SiO_2) e 45-54% de óxido de alumínio (Al_2O_3). Tal predominância de teores desses compostos é usualmente encontrada para argilas tipicamente cauliníticas (SANTOS, 1992; SOUZA, P. 2003; LIMA, 2004; ARIZZI E CULTRONE, 2012; STEFANIDOU et. al, 2017; GAMEIRO et. al, 2014; SANTOS et. al 2017; ZHANG et. al, 2020).

De acordo com a NBR 12653 (ABNT, 2014), os dois materiais poderiam ser classificados como materiais pozolânicos Classe N, já que o teor de SO_3 é menor que 4% e a soma de SiO_2, Al_2O_3 e Fe_2O_3 é maior que 70%. A NBR 15894 (ABNT, 2010) define o teor de SiO_2 entre 44 e 65%, de Al_2O_3 entre 32 e 46%, a soma de CaO e MgO menor que 1,5%, o teor de SO_3 menor que 1,0% e equivalente alcalino em Na_2O menor que 0,5%. O metacaulim usado possui teor de MgO maior que o recomendado, enquanto que o caulim calcinado possui teor de Al_2O_3 além do intervalo normativo. A perda ao fogo dos dois materiais foi menor que os 4,0% determinado pela norma em questão.

A atividade pozolânica dos metacaulins foi analisada seguindo os procedimentos da NBR 5751 (ABNT, 2015), a qual utiliza a cal como aglomerante principal. Nesse ensaio, foram moldados três corpos de provas e rompidos aos 7 dias para determinação da resistência média à compressão. A quantidade de água utilizada foi a necessária para que a argamassa alcançasse uma consistência de (225 ±1) mm, conforme exigido pela norma. Após a moldagem, as amostras foram cobertas ainda dentro dos moldes com papel alumínio para evitar a evaporação da água, e permaneceram em cura em temperatura ambiente nas primeiras 24 horas. Nos 6 dias seguintes, os corpos de prova permaneceram em estufa na temperatura de 55°C. O resultado do ensaio é a resistência média à compressão na idade de 7 dias de cura e é apresentado na Tabela 4.

De acordo com a NBR 12653 (ABNT, 2014) a resistência mínima para o material ser considerado pozolânico deve ser de 6,0 MPa, portanto o caulim calcinado apresentou pozolanicidade suficiente para atender a norma diferentemente do metacaulim comercial. Entretanto, devem-se observar outros aspectos como a composição química, a granulometria e o consumo de Portlandita (ABNT NBR 12653, 2012; AZERÊDO, 2012) e que a norma não se

aplica especificamente ao metacaulim. A NBR 15894 (ABNT, 2010) não apresenta parâmetro para o ensaio com a cal.

Além disso, Medeiros et al. (2015) apresenta crítica ao ensaio preconizado pela NBR 5751 (ABNT, 2015), trazendo resultados que demonstram que a resistência à compressão não está diretamente relacionada à reatividade de adições minerais, tendo em vista, por exemplo, a variação na demanda de água de cada pozolana para manter a consistência da argamassa definida pela norma, bem como pela proporção adição/cal que a depender do material estudado, implica no fim da reserva alcalina, antes do fim do ensaio.

4.1.1.3 Análise mineralógica dos materiais

As características mineralógicas foram determinadas através da técnica de difração de raios-x (DRX). Para isso, as amostras foram utilizadas como obtidas, já que suas granulometrias já se encontram abaixo da peneira de malha 0,075 mm, necessária para o ensaio.

A caracterização por difração de raios-x foi realizada num equipamento SHIMADZU, modelo Lab X/XRD-6000 sob as seguintes condições de ensaio: radiação CuKα de comprimento de onda λ = 1.5418 Å com raios-x em 30kv e 30mA, potência de 2kVA, velocidade de leitura de 1º/min num intervalo de 5º a 65º 2θ a um passo angular de 0,02º 2θ. A identificação dos picos foi feita pelo uso do software X'Pert High Core Plus. As figuras 6 e 7 mostram os difratogramas da cal hidratada, do metacaulim e do caulim calcinado.

Figura 6 - Difração de raios-x da cal CH I.

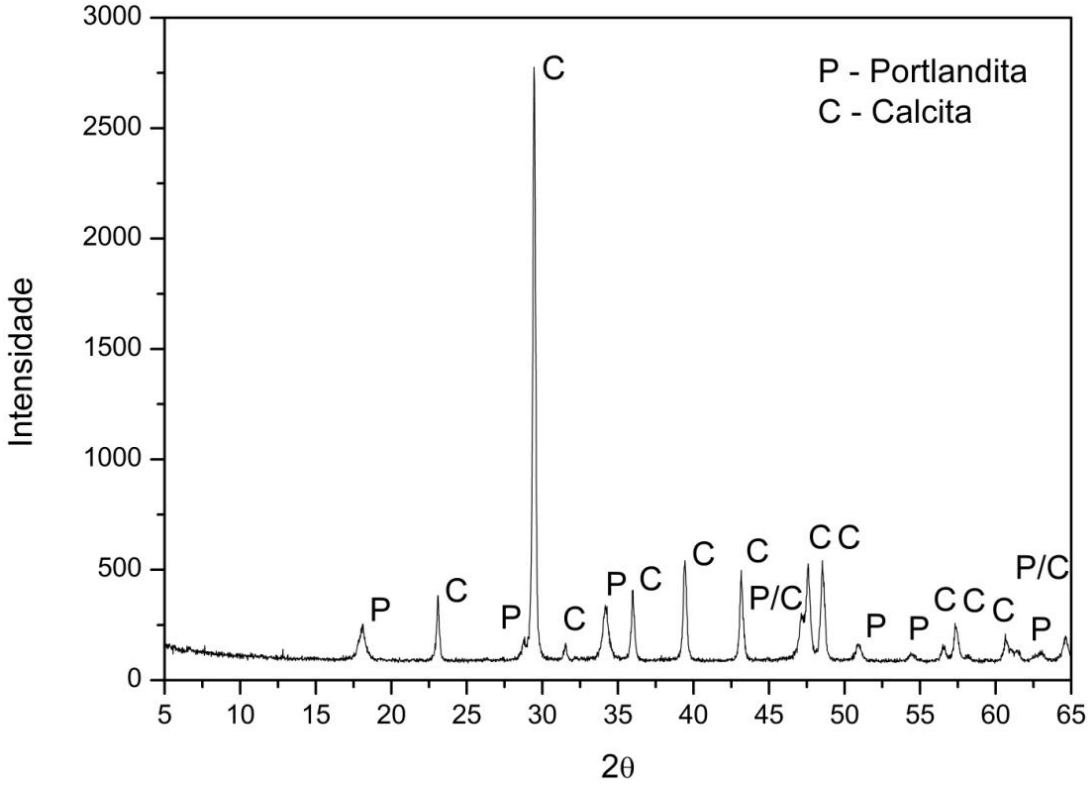
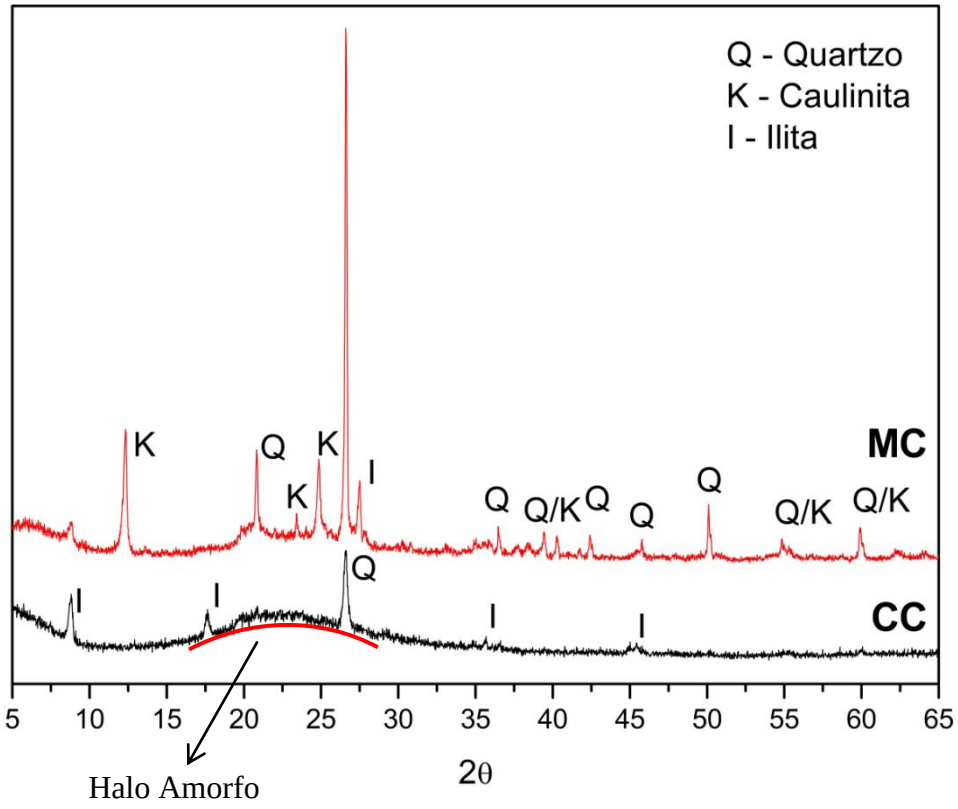


Figura 7 - Difração de raios-x das pozolanas usadas.



No difratograma da cal hidratada as principais fases constituintes são a portlandita ($CaOH_2$) e a calcita ($CaCO_3$). O metacaulim comercial é composto por quartzo, caulinita e ilita, enquanto que o caulim calcinado em laboratório é formado predominantemente por ilita. Observa-se, portanto, que o metacaulim ainda mantém alguns picos de caulinita diferentemente do caulim calcinado em laboratório, mostrando que a temperatura e duração da calcinação foi adequada. Um halo entre 20 e 30º (2θ) pode ser visto no DRX do caulim calcinado (CC) indicando a amorficidade do material, por outro lado no metacaulim comercial não há formação nítida do halo.

4.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A etapa seguinte à caracterização abrangeu o **estudo das pastas**, nele buscou-se observar a influência do cloreto de cálcio no tempo de endurecimento das misturas, no comportamento reológico e na microestrutura. No **estado fresco** foram feitos os ensaios de *Calorimetria e Aparelho de Vicat* (ABNT NBR 16607:2018), para avaliação do tempo de endurecimento, e analisada a reologia das pastas, através do ensaio de *Mini Slump* e de *Reômetro*. No **estado endurecido**, a análise mineralógica, com DRX e MEV foi feita para identificação e entendimento das fases formadas nas idades de 3 e 7 dias para o DRX e 7 dias para o MEV. O procedimento experimental foi realizado no LABEME-UFPB, no Laboratório de Estruturas da UFCG e através de parcerias com outros laboratórios dessas instituições.

4.2.1 COMPOSIÇÃO E PREPARAÇÃO DAS PASTAS

A proporção de cal:pozolana adotada foi fixa em 1:1 e estabelecida baseada em estudos anteriores (AZEREDO, 2012, GAMEIRO, 2014, FORTES-REVILLA et. al, 2006, PAPAYIANI e STEFANIDOU, 2006; VELOSA et. al, 2009). Na Tabela 5 são apresentados os detalhes das misturas. A relação água/aglomerante (a/agl.) foi adotada e fixada em 1,0 para todas as pastas, com base no trabalho de Bakolas et al. 2006 e Azêredo (2012).

Tabela 5 – Detalhe das Misturas.

Pasta	Proporção em massa (%)			Adição em massa em relação aos aglomerantes (%)
	Cal	Metacaulim	Caulim Calcinado	$CaCl_2$
CMC	50	50	-	-
CMCCc5	50	50	-	5
CMCCc10	50	50	-	10
CCC	50	-	50	-
CCCCc5	50	-	50	5
CCCCc10	50	-	50	10

**Abreviaturas: C = Cal; MC = Metacaulim comercial; CC = Caulim calcinado em laboratório; Cc = cloreto de cálcio.*

Considerou-se utilizar a norma de determinação da água da pasta de consistência normal para cal hidratada para argamassas (NBR 14399:1999) para determinar o teor de água utilizado ao variar as pozolanas e o aditivo. Entretanto, observou-se que:

- Trata-se de ensaio que usa o aparelho de Vicat como premissa, e críticas foram observadas acerca da imprecisão desse ensaio como visto no item 3.5;

- A haste determinada pela norma tem peso de 30 g diferente da utilizada para cimento que é de 300g. Essa haste adaptada foi confeccionada, entretanto observou-se que as normas europeias quando definem ensaio semelhante em pastas de cal, utilizam a haste de 300g;

Essas observações levaram a adoção de valor unificado de teor de água/aglomerante conforme citado anteriormente.

Antes de iniciar o preparo das pastas, os pós secos foram misturados manualmente por 2 minutos, como feito no trabalho de Sérgio Filho et. al (2020) e sugerido na NBR 5751 (ABNT, 2015). A preparação das misturas para os ensaios seguiu o procedimento apresentado na NBR 14399 (ABNT, 1999).

A água foi adicionada ao recipiente vazio e então os materiais secos pré-misturados foram colocados. Depois da introdução de todo material, esperou-se 30 segundos e em seguida, a mistura mecânica começou por 90 segundos, com o auxílio de mixer doméstico da marca Philco e potência de 600 W, na velocidade máxima, cujo valor em termos de rotações por minuto não foi repassado no manual do fabricante.

Com o aparelho desligado, o recipiente e a haste foram raspados e a mistura recomeçou por mais 90 segundos. Nas misturas que continham o cloreto de cálcio, esse componente foi misturado previamente na água.

4.2.2 ESTADO FRESCO

4.2.2.1 Caracterização Reológica

A caracterização reológica das pastas foi realizada seguindo dois métodos: o ensaio de mini-slump ou cone de Kantro e a reometria rotacional. Através da reometria rotacional, três ensaios foram realizados: teste de fluxo, teste de fluxo com repouso, teste de tixotropia.

No ensaio de mini-slump, 100g de finos (cal e pozolana) foram combinados com 100g de água. O mini-slump usado no ensaio desse estudo possui o formato do cone de Abrams reduzido. Suas dimensões são: 19 mm de diâmetro superior, 38 mm de diâmetro inferior e altura de 64 mm. Imediatamente após o procedimento de mistura, as pastas foram introduzidas no cone até o limite e então rasadas com auxílio de espátula. Em seguida, o cone foi erguido cuidadosamente e verificou-se o diâmetro de espalhamento, o slump e a espessura da pasta conforme Figuras 8 e 9. Vale ressaltar que o cone foi colocado em cima de uma placa de vidro apoiada sobre base de madeira, para minimizar o atrito da pasta com a superfície de espalhamento.

Figura 8 – Desenho esquemático da realização das medições do mini-slump.

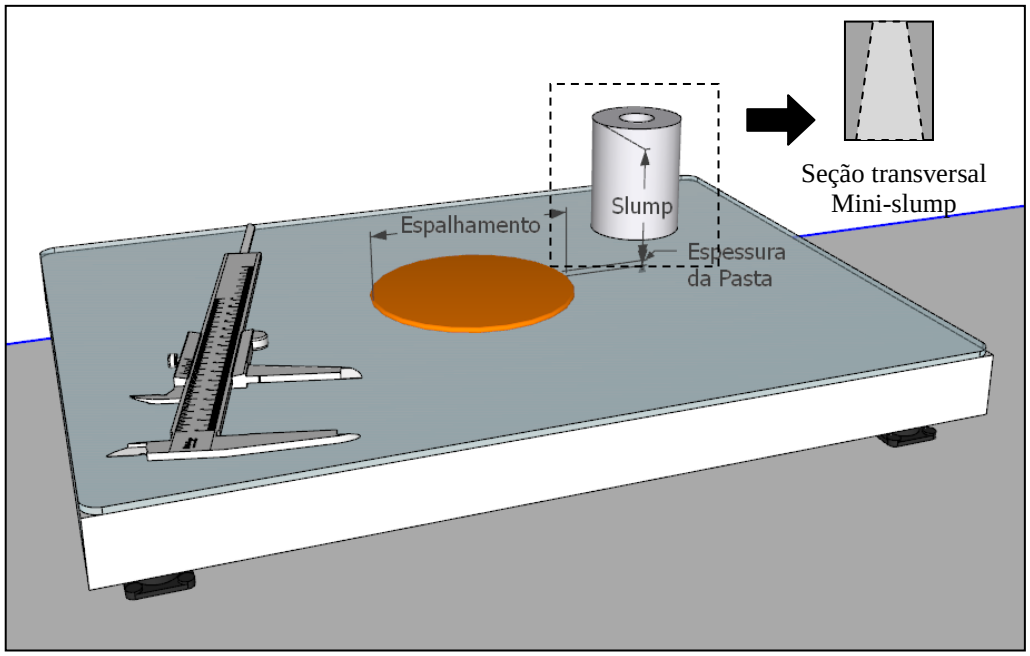
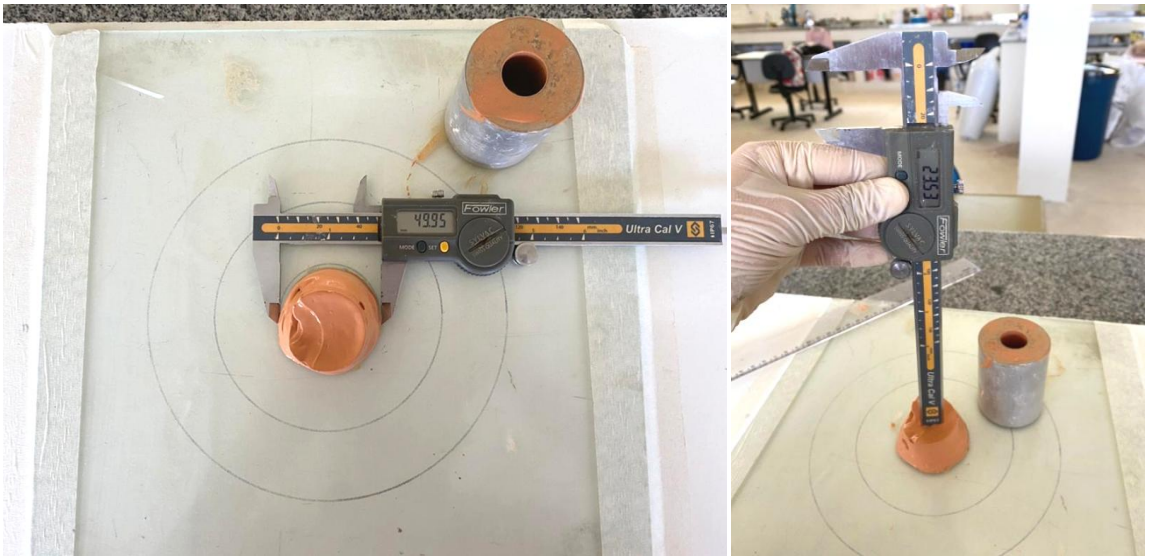


Figura 9 – Realização das medições de espalhamento e espessura da pasta no mini-slump.

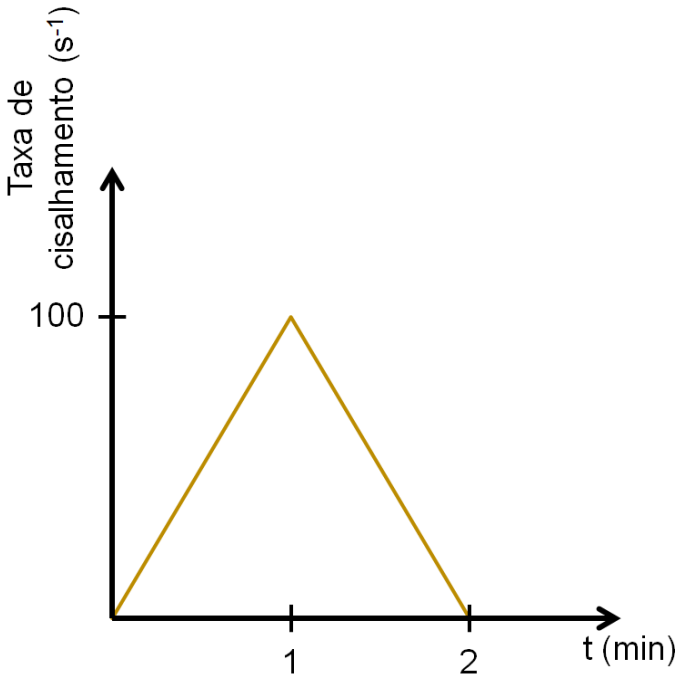


As propriedades reológicas avaliadas por meio de reometria rotacional, foram realizadas em um reômetro Discovery HR-1 hybrid serial, equipado com geometria de placas paralelas (com φ = 25mm) e gap de 1mm. Adesivo texturizado foi colocado na superfície das placas para minimizar o efeito de deslizamento da amostra. O reômetro e o adesivo utilizado podem ser vistos na Figura 10. Foram realizados diferentes ensaios baseados em revisão bibliográfica (BETIOLI et al., 2009; SANTOS et al., 2017). Como a geometria disponível não foi encontrada em trabalhos com pastas de cal, as rotinas de ensaios basearam-se em trabalhos voltados para pastas cimentícias.

Figura 10 – Reômetro rotacional. Detalhe do adesivo texturizado e do aspecto da pasta ao final do ensaio de fluxo.

No teste de fluxo, para determinação das propriedades de tensão de escoamento e viscosidade, as medidas foram realizadas baseadas no método de rampa, sugerido por Betioli et. al (2009), que consiste no ciclo de histerese de aceleração da taxa de cisalhamento de $0s^{-1}$ a $100s^{-1}$ por 1 min e desaceleração de $100s^{-1}$ to $0s^{-1}$ por 1 min, totalizando 2 minutos por amostra, conforme apresentado na Figura 11.

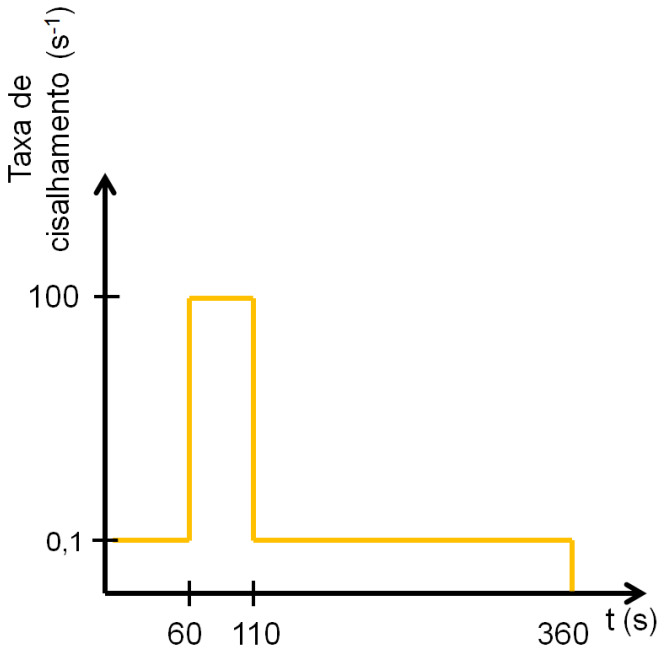
Figura 11 - Rotina do ensaio de fluxo em rampa, realizado logo após a mistura e aos 15 min e 60 min de hidratação.



Ainda o mesmo autor realiza testes com intervalo entre o preparo e a exposição do material à carga e descarga. Os tempos avaliados foram de 15 e 60 minutos e também foram realizados nesse trabalho.

Outro teste denominado tixotrópico, foi feito considerando os parâmetros adotados por Santos et. al (2017), cuja rotina é apresentada na Figura 12. Primeiro foi utilizado uma taxa de cisalhamento constante de 0,1 s^{-1} durante 60 segundos que permite obter a viscosidade usada como referência. Em seguida uma taxa de cisalhamento 1000 vezes maior que a anterior, ou seja, de 100s^{-1} foi empregada por 50 segundos, isso permite quebrar completamente a estrutura interna da amostra. Por fim, retornou-se a taxa de cisalhamento de 0,1 s^{-1} por 250 segundos, o que deve levar à recuperação da viscosidade inicial.

Figura 12 - Ensaio tixotrópico de 3 intervalos.



Testes com durações maiores foram realizados e forneceram resultados com muita perturbação, possivelmente pela secagem da amostra no equipamento, como visto na Figura 10. Por isso, tendo em vista a geometria disponível, não foi possível realizar ensaios dinâmicos com as pastas no reômetro.

4.2.2.2 Ensaio de Vicat

O ensaio de Vicat foi realizado segundo a normativa para cimento Portland, NBR 16607 (ABNT, 2018). Com o objetivo de garantir a atmosfera úmida e favorecer a reação pozolânica, durante o ensaio o aparelho com a amostra foi ensacado e fechado com fita crepe juntamente com uma toalha molhada no interior. O acessório anular utilizado na avaliação do tempo de fim de pega não estava disponível e não foi utilizado. O arranjo pode ser visto na figura 13.

Figura 13 – Aparelho ensacado e com toalha molhada para realização do ensaio de Vicat em condição de cura úmida.

O objetivo do ensaio não foi avaliar os tempos de início e fim de pega em si, mas avaliar o ganho de resistência à penetração com o uso do cloreto de cálcio, ou seja, traçar uma curva de evolução da fase plástica para rígida para correlacionar com os resultados obtidos no ensaio de calorimetria. Ainda assim buscou-se utilizar como ponto de partida para medições o que a norma portuguesa para cal de construção (NP EN 459-2, 2011) determina como início de pega, que é o tempo em que a distância entre a agulha e a placa de base é de (6 ± 3) mm.

Como regra geral, levando em conta o tempo de endurecimento lento da cal, o início das medições aconteceu com 24 horas da moldagem. Entretanto, algumas pastas que continham o cloreto de cálcio apresentaram respostas com menor tempo, e nesses casos, o ensaio foi repetido e as medições iniciadas em média após 16 horas da moldagem. Após esse início, as medidas seguiram sendo realizadas a cada 1 hora (em média, 6 a 8 medidas conseguiam ser feitas ao dia devido à limitação de horário de acesso ao laboratório). No dia seguinte, a medição seguia se ainda houvesse penetração acima de 0,5 mm da agulha, conforme recomenda a norma. Caso contrário, encerravam-se as medições.

4.2.2.3 Calorimetria semi-adiabática

Para realização desse ensaio foi confeccionado um calorímetro semi-adiabático baseado em informações de pesquisas anteriores (ANDRADE, 2008; VIECILI et. al, 2018; MACIOSKI, 2014). O aparelho mostrado na Figura 14 é composto por uma caixa quadrada de MDF de 15 mm, com as seguintes medidas internas: lados de 50 cm e altura 20 cm. Internamente a caixa é preenchida completamente com bloco maciço de poliestireno expandido (EPS) aprofundado em 5 locais para colocação dos copos de EPS (diâmetro 8,5 cm e altura 11,1 cm) que continham as amostras.

As pastas foram armazenadas em sacos plásticos transparentes para reutilização dos copos. O interior da tampa da caixa também foi recoberto com isopor de 1 cm de espessura. O objetivo foi minimizar as perdas de calor da amostra com o ambiente para tentar assegurar que o calor gerado no interior fosse decorrente apenas das reações ocorridas nas pastas. Após a colocação das amostras no calorímetro, um termopar do tipo K 2x24 foi inserido na amostra e plugado ao equipamento de aquisição de dados.

Para aquisição de dados foi desenvolvido um projeto com arduíno da marca UNO (Figura 14) para que a medição ocorresse de forma autônoma ao longo de 7 dias. O sistema envolveu a utilização de arduíno, protoboard para fazer as conexões, módulo de micro SD para o armazenamento dos dados, fonte 12 V para alimentação do sistema, módulo *real time clock* (RTC) para aferição da temperatura ambiente e registro da hora, módulo de leitor de LCD para garantir que o sistema estava funcionando ao longo do período de medição, módulo MAX6675 para aferição da temperatura, anexado ao termopar tipo K e fiação (jumpers). O código-fonte utilizado para configuração por meio do software Arduíno encontra-se no Apêndice B. As imagens das partes constituintes estão na Figura 15. Como só foi possível ter disponível um sistema desses, apenas uma medição por vez foi feita ao longo dos dias.

Figura 14 – Calorímetro semi-adiabático; a) caixa de MDF confeccionada; b) sistema arduíno para aquisição de dados.

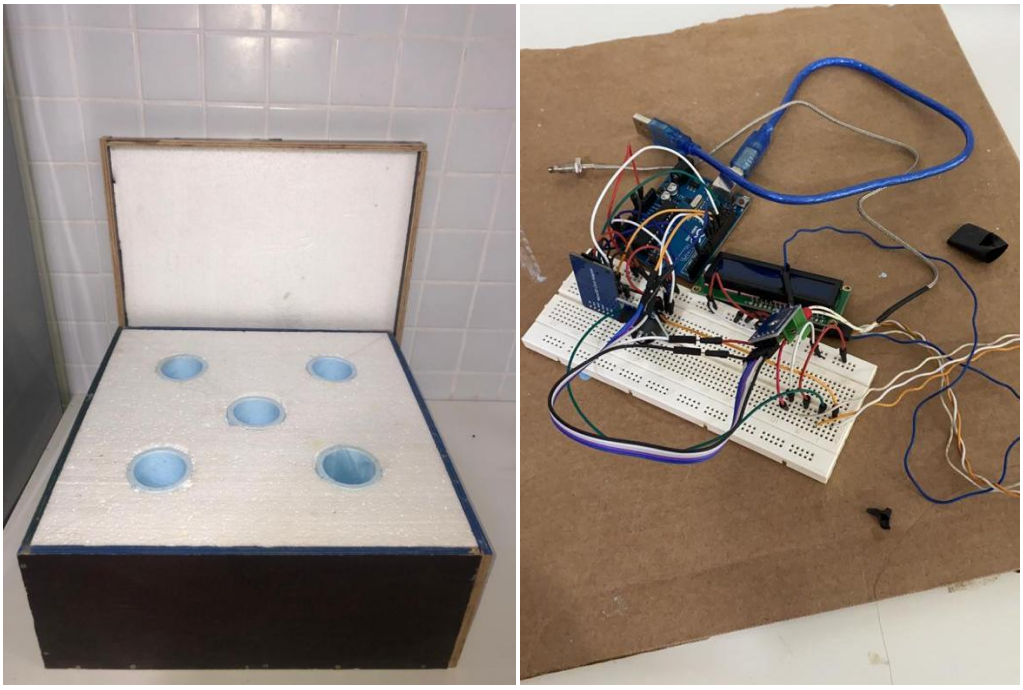
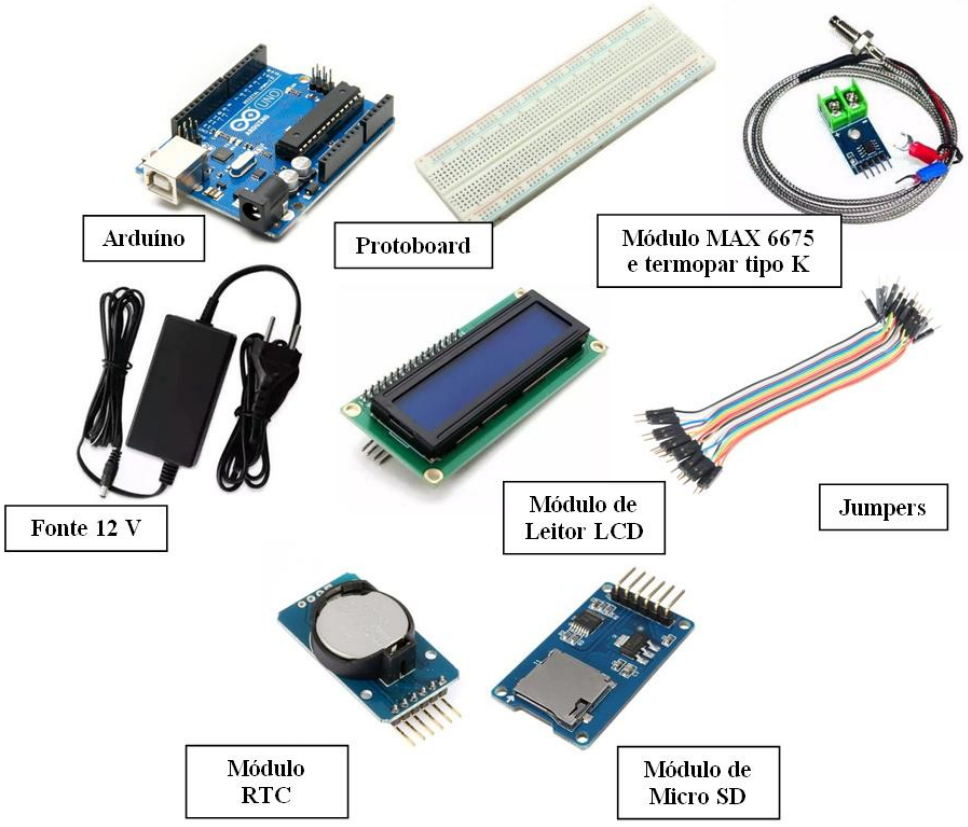


Figura 15 – Partes constituintes do sistema arduíno para aquisição de dados.



Como dito anteriormente, o tempo para avaliação da cinética de endurecimento por meio de calorímetro foi de 7 dias. A massa de pasta fresca colocada no sistema isolante foi estabelecida em 500g. Testes iniciais foram realizados com 100 g, mas o calor gerado não foi suficiente para identificar variações que pudessem ser medidas pelo arduíno.

4.2.3 ESTADO ENDURECIDO

O estudo das pastas no estado endurecido foi avaliado quanto ao aspecto microestrutural através das técnicas de DRX e MEV. As amostras foram preparadas conforme apresentado no item 4.3.1 e depois foram colocadas em uma forma plástica de gelo com tampa. Para evitar a perda de água e submeter as amostras à cura úmida, a forma foi tampada e envolta em 2 panos úmidos e papel filme, conforme mostrado na figura 16. A temperatura durante o período de cura foi de 25 ± 2 ºC e a configuração de armazenamento das amostras favoreceu a reação pozolânica e minimizou a carbonatação.

Figura 16 – Sequência de preparo das amostras para os ensaios no estado endurecido.

No ensaio de MEV o material só foi desenformado no dia do ensaio, ou seja, após 7 dias da moldagem, já que a preparação envolveu apenas a quebra da amostra. Com os fragmentos das amostras foi realizado o processo de metalização a vácuo (recobrimento das amostras com ouro) no laboratório de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande (Figura 17), em seguida as amostras foram levadas ao microscópio eletrônico de varredura modelo Vega 3 da marca Tescan (Figura 18) pertencente ao Laboratório de Engenharia Mecânica da mesma universidade.

Figura 17 – Processo de Metalização. a) Amostras antes da metalização; b) Equipamento responsável pelo processo; c) Amostras metalizadas.

Figura 18 – Microscópio Eletrônico de Varredura utilizado.

Para o ensaio de DRX, como o preparo levava mais tempo, a amostra foi desenformada na véspera, mas após o preparo seguiu guardada em saco com fecho hermético, envolvida com as tolhas e o papel filme até o momento do ensaio. Nesse ensaio as amostras foram cortadas e lixadas até formarem um disco de cerca de 4 mm de espessura, conforme Figura 19. Os parâmetros e a análise do ensaio de difração de raios-x das pastas seguiu a mesma metodologia já descrita na caracterização dos materiais. A idade das pastas estudadas no DRX foi de 3 e 7 dias após a moldagem.

Figura 19 – Formato das amostras das pastas utilizadas no ensaio de DRX.

4.3 ESTUDO DAS ARGAMASSAS

Com o objetivo de avaliar o desempenho das pastas produzidas quanto ao comportamento mecânico em argamassas, algumas composições foram preparadas.

Para o preparo, estabeleceu-se a proporção aglomerante:agregado de 1:3 em massa. Essa proporção baseia-se na recomendação da NBR 7215 (ABNT, 2019). As pastas reproduzidas em argamassas foram: as pastas de referência, CMC e CCC e, as pastas contendo 10% de cloreto de cálcio, CMCCc10 e CCCCc10. O agregado miúdo incorporado ao aglomerante foi areia eólica natural e a quantidade de água definida através da consistência padrão de 260 ± 5 mm como proposto pela NBR 13276 (ABNT, 2016). O procedimento de preparo das argamassas seguiu a recomendação da NBR 16541 (ABNT, 2016).

4.3.1 ESTADO FRESCO

Para o estudo do comportamento dessas argamassas no estado fresco foram realizados os ensaios de mesa de consistência e densidade de massa.

O ensaio da mesa de consistência seguiu os procedimentos da NBR 13276 (ABNT, 2016) e teve como objetivo obter a relação água/aglomerante para uma trabalhabilidade definida por meio do espalhamento de 260 ± 5 mm, sendo esse um valor de referência para o bom manuseio de argamassas de assentamento e revestimento na prática.

A aferição da densidade de massa fresca é regida pela NBR 13278 (ABNT, 2005) e seu valor corresponde à relação entre massa e volume da argamassa fresca. Para determinação

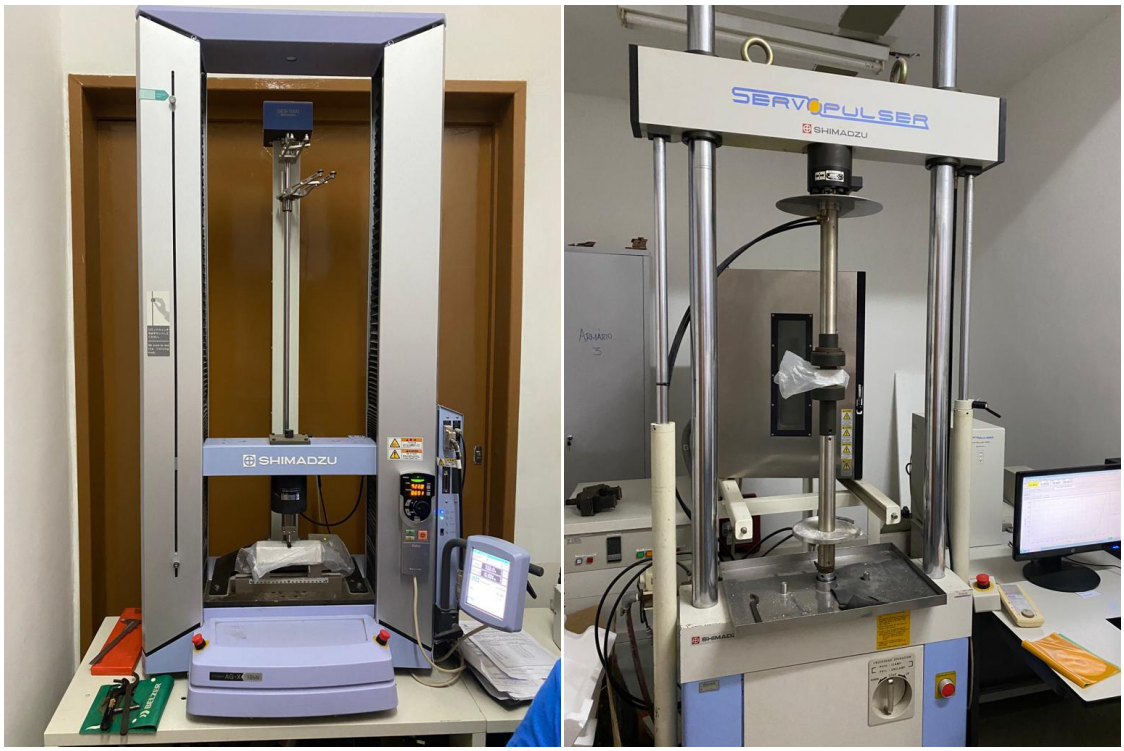
foi usado um recipiente de massa e volume conhecidos e o valor final foi resultado da média de três medições.

4.3.2 ESTADO ENDURECIDO

No estado endurecido, foram medidas as resistências à compressão e à tração na flexão, obedecendo a NBR 13279 (ABNT, 2005). Para isso as amostras foram submetidas à cura úmida por um período de 28 dias, seguindo procedimento semelhante ao das pastas, ou seja, colocadas em um saco hermético com um pano úmido no interior.

Os testes foram realizados em prensas do tipo Shimadzu AG-X AUTOGRHAPH 10 kN e Shimadzu SERVOPULSER 50 kN apresentadas na Figura 20. O ensaio de flexão foi realizado com velocidade de carregamento de 0,01 mm/s e o de compressão com velocidade de 50kN/s. Os resultados obtidos correspondem a uma média de cinco corpos de prova (CP's) para flexão e de 10 CP's para compressão.

Figura 20 – Prensas utilizadas nos ensaios de Resistência Mecânica.



5. RESULTADOS

5.1 PASTAS: ESTADO FRESCO

5.1.1 CARACTERIZAÇÃO REOLÓGICA

Nas Figuras 21 e 22 são mostrados os valores médios das medições obtidas no ensaio de Mini-Slump para as pastas de cal e metacaulim (MC) e as de cal e caulim calcinado (CC), sem e com o cloreto de cálcio. O objetivo do ensaio foi entender como a pozolana e as adições influenciaram no escoamento das pastas.

De modo geral as pastas não apresentaram aspecto fluido e, portanto, a medição de espalhamento foi pequena. Associado a esse parâmetro, foram realizadas também a medição do slump (queda) e da espessura da pasta.

Figura 21 – Mini-slump das pastas de cal e metacaulim.

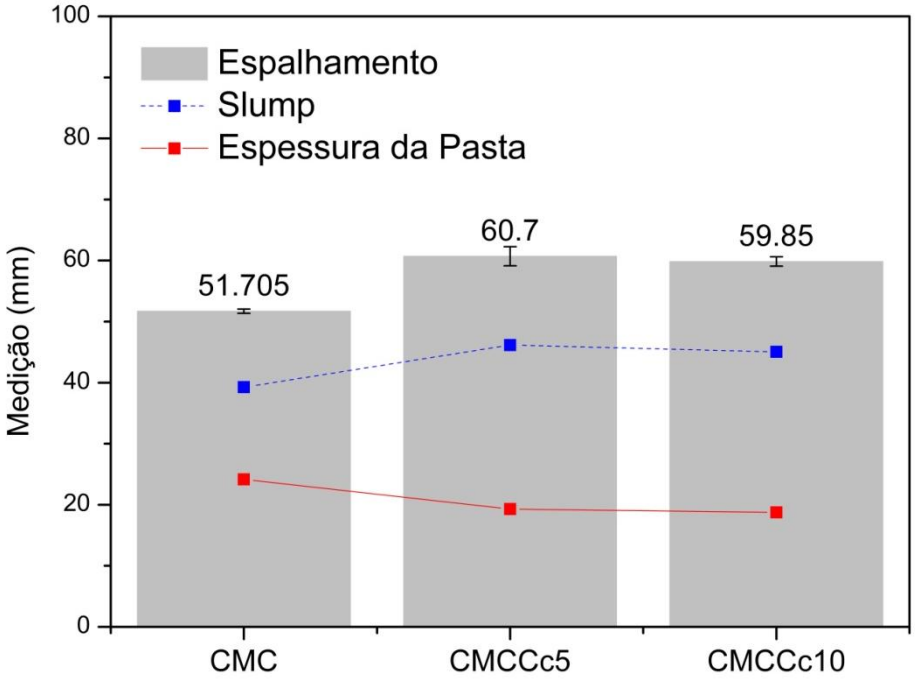
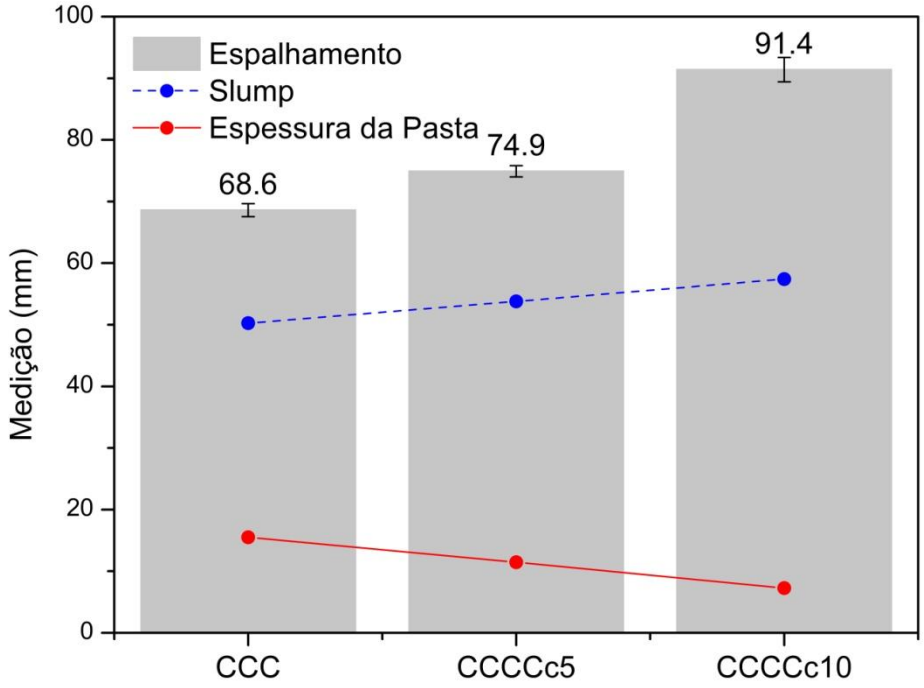


Figura 22 – Mini-slump das pastas de cal e caulim calcinado.

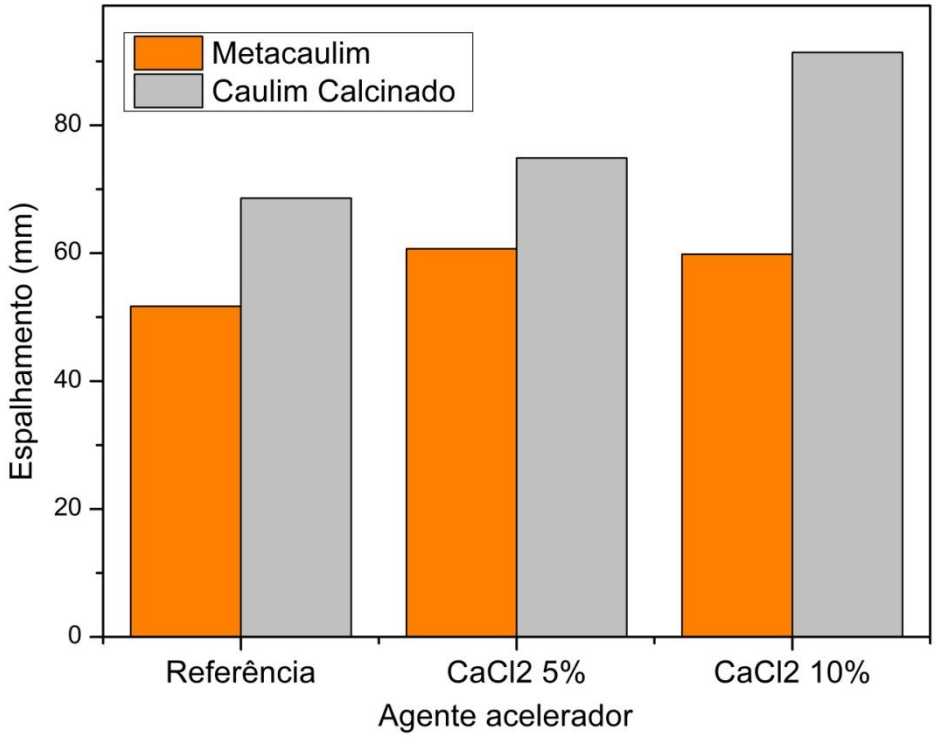


O cloreto de cálcio ($CaCl_2$) aumentou o espalhamento e o slump, e consequentemente, diminuiu a espessura da pasta formada após a retirada do cone. Tal comportamento aconteceu para as pastas contendo MC e naquelas com CC, entretanto enquanto nas pastas com MC 5% de $CaCl_2$ mostrou-se como teor de saturação e nas pastas com CC, o espalhamento foi proporcional ao aumento do teor de $CaCl_2$.

Além disso, o efeito do $CaCl_2$ foi mais acentuado nas pastas com CC. Comparando as pastas CMC e CMCCc10, o aumento no espalhamento foi da ordem de 16%, enquanto que nas CCC e CCCCc10 foi de 33%. Costa et al. (2018) observou redução no espalhamento quando nitrato de cálcio foi utilizado como aditivo acelerador em argamassas cimentícias, entretanto aumento foi identificado quando do uso do aditivo foi feito em pastas contendo cimento e cinza volante.

A Figura 23 apresenta o comparativo de espalhamento das pastas com as diferentes pozolanas.

Figura 23 – Comparativo do espalhamento das pastas de cal e metacaulim e pastas de cal e caulim calcinado.



As pastas de cal e MC apresentaram menor espalhamento em relação às pastas de cal e caulim calcinado com relação de água/aglomerante fixo em 1,0. Essa evidência mostra que as pastas de caulim calcinado demandam menor quantidade de água, mesmo o caulim calcinado possuindo maior quantidade de partículas mais finas que o metacaulim segundo o ensaio de granulometria (Figuras 4 e 5). Uma possível justificativa seria a agregação das partículas de cal e caulim calcinado que possuem dimensões muito pequenas (menores que 10μm) e tendem a aglomerar fortemente, de modo que a energia empregada na mistura não foi capaz de quebrá-la (BARNES, HUTTON e WALTERS, 1989; MOUDGIL, BEHL e PRAKASH, 1983; COLLINS, LAMBERT E DUAN, 2012).

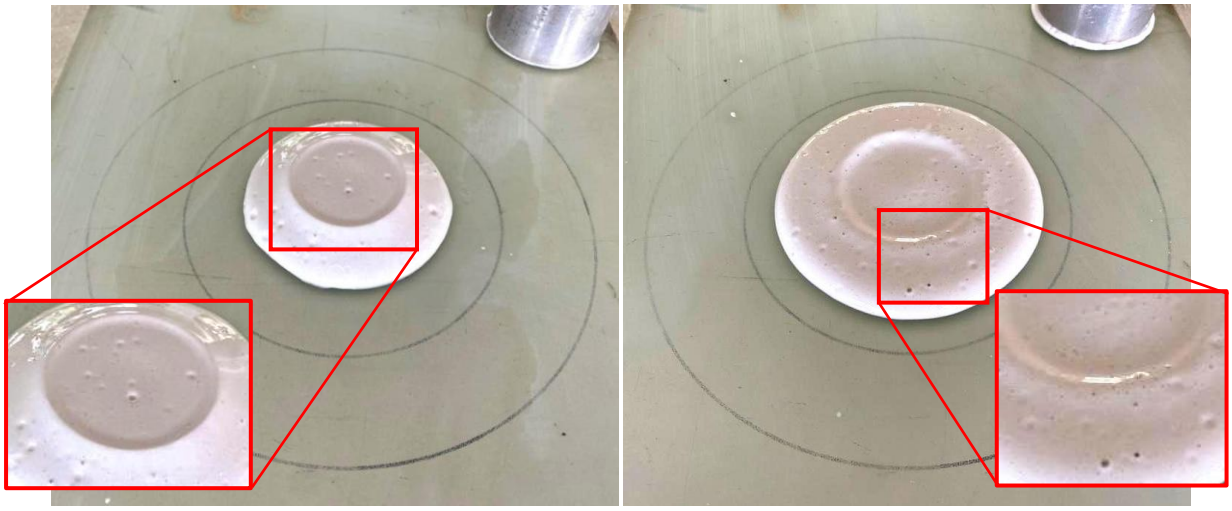
Outra possível justificativa estaria na forma das partículas de metacaulim. Małaszkiewicz e Osipiuk (2020) avaliaram o efeito de diferentes adições minerais, dentre elas dois tipos de metacaulim, nas propriedades frescas de pastas cimentícias. O metacaulim formado por grãos arredondados demandou menor teor de água que o metacaulim com partículas lamelares, a mesma tendência é observada em argamassas de cimento e diferentes metacaulins estudados por Cassagnabere et al. (2013).

Raucci et al. (2018) aponta que o mini slump é uma ferramenta de baixo custo, prática, e que apesar de não apresentar características completas sob diferentes condições de cisalhamento, possui boa correlação com a tensão de escoamento.

De modo geral, especialmente para as pastas com MC o efeito do cloreto de cálcio teve pouca influência em suas consistências. Para o CC, por outro lado, o efeito foi mais pronunciado. Pode-se entender que essa maior sensibilidade seja consequência do maior teor de fluido afastando os aglomerados associada ao fato da fase líquida ser a que incorpora os aditivos por meio da dissolução. Traetteberg, Ramachandran e Grattan-Bellew (1973) estudaram as características de hidratação da alita (C_3S) na presença de cloreto de cálcio e perceberam que o efeito de aceleração foi mais pronunciado quando usada maior proporção de água.

Além disso, as pastas preparadas com cloreto de cálcio apresentaram a formação de bolhas proporcionais ao teor de $CaCl_2$, como pode ser visto na Figura 24, e o ar incorporado consequentemente aumentou o espalhamento.

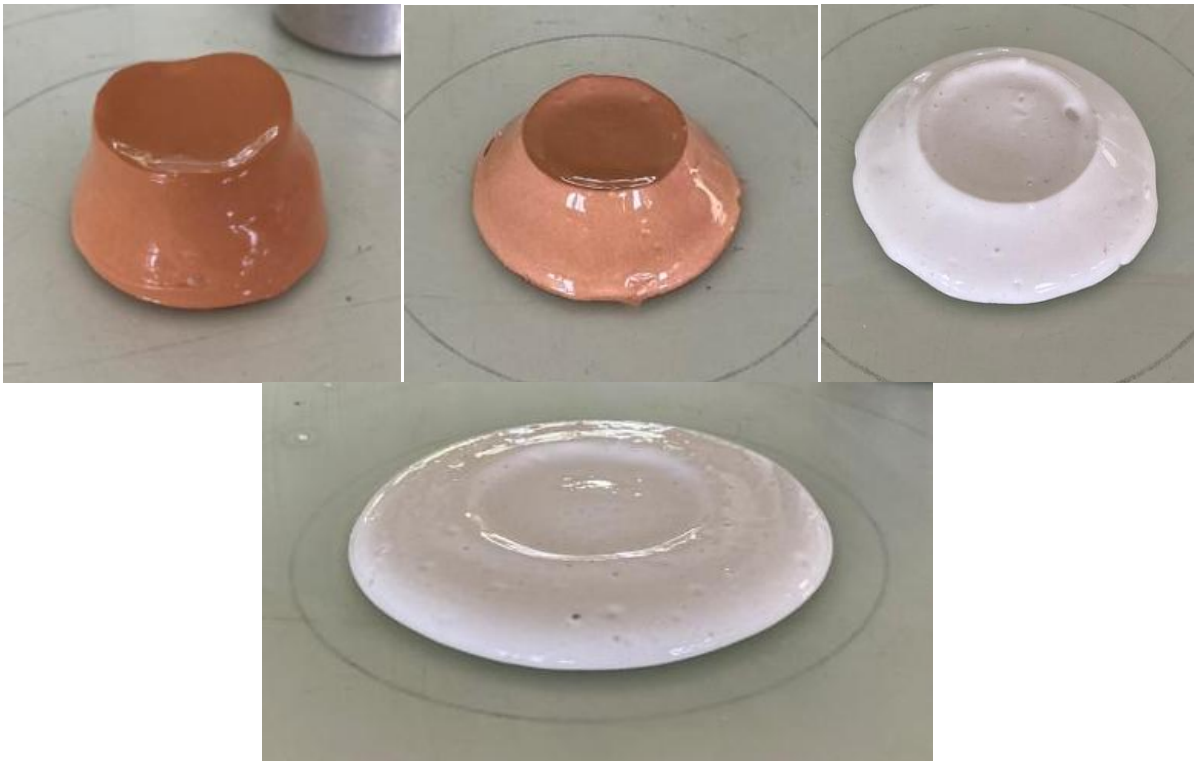
Figura 24 – Bolhas formadas nas pastas de cal e caulim calcinado. a) CCCCc5; b) CCCCc10.



Usualmente trabalhos com cimento e $CaCl_2$, envolvem teores menores que 2% do agente acelerador e não avaliam sua influência na consistência. Entretanto, alguns autores relatam que acima de 2% há melhora da trabalhabilidade com o uso dele (RAPP, 1935; CONCRETE CONSTRUCTION, 1976; OXY, 2006).

Quanto à análise visual das misturas que é usualmente feita na análise de pastas autonivelantes (MARTINS, 2009; ALVES, 2020), observou-se bordas uniformes e com espessuras altas, o que indicam boa coesão da mistura e baixa probabilidade de segregação conforme apresentado na Figura 25.

Figura 25 – Análise visual de diferentes pastas cal e metacaulim e de cal e caulim calcinado.



A seguir são apresentados os resultados referentes ao ensaio de fluxo no reômetro rotacional. Os gráficos referentes à viscosidade aparente versus taxa de cisalhamento para as pastas de cal e MC e as de cal e CC são apresentados nas Figuras 26 e 27, respectivamente.

Figura 26 – Viscosidade aparente versus tempo das pastas de cal e metacaulim.

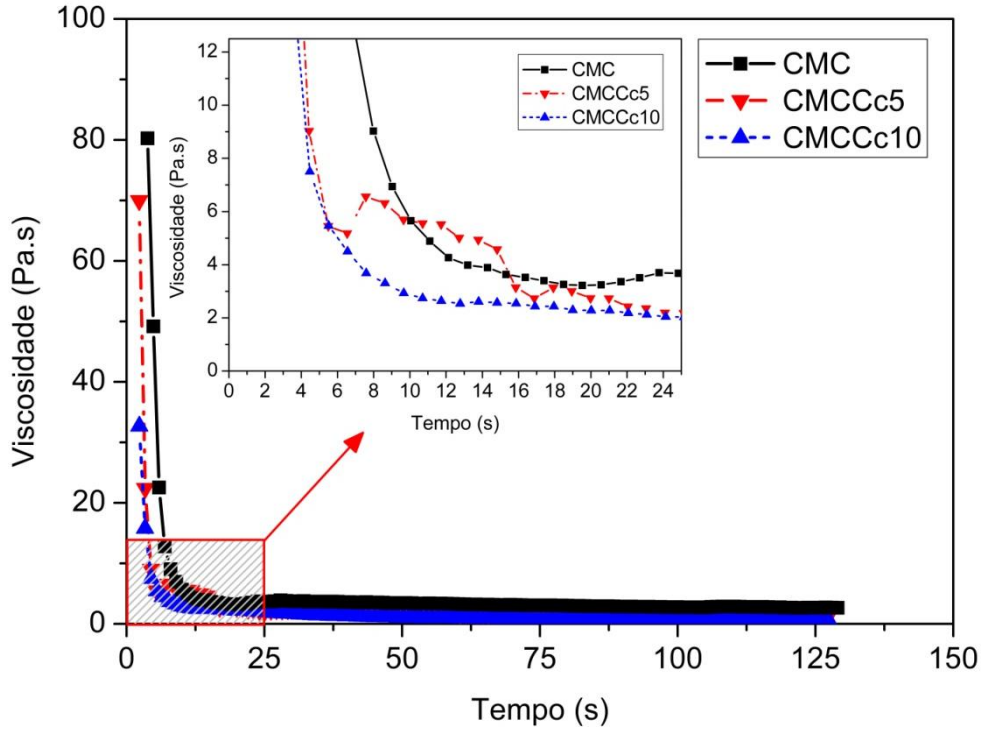
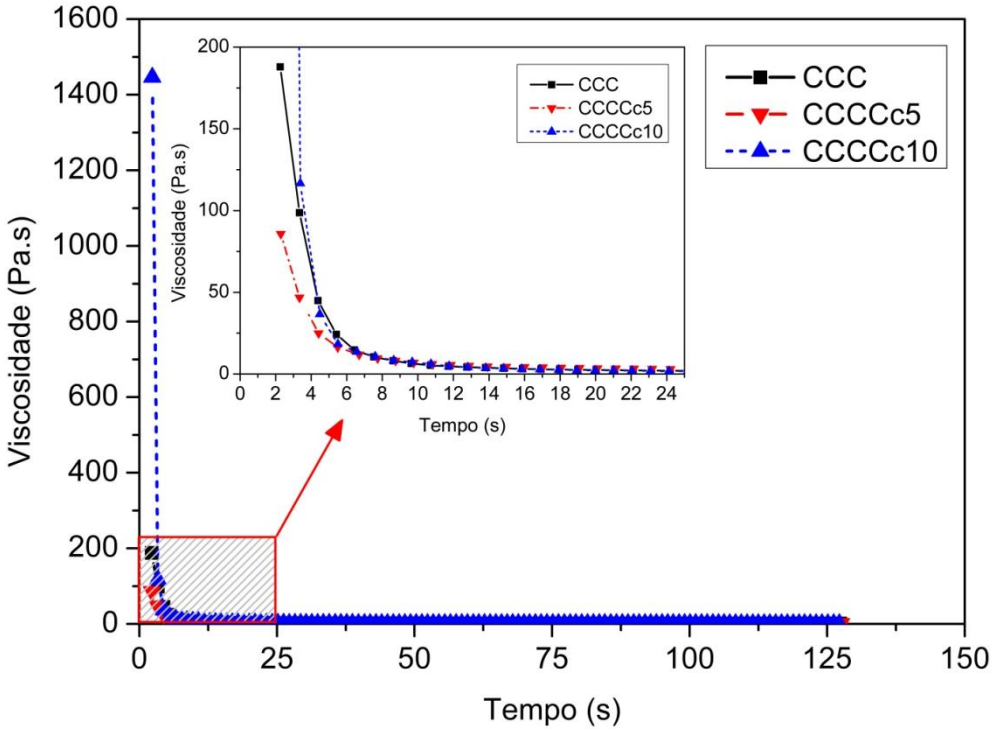


Figura 27 – Viscosidade aparente versus tempo das pastas de cal e caulim calcinado.



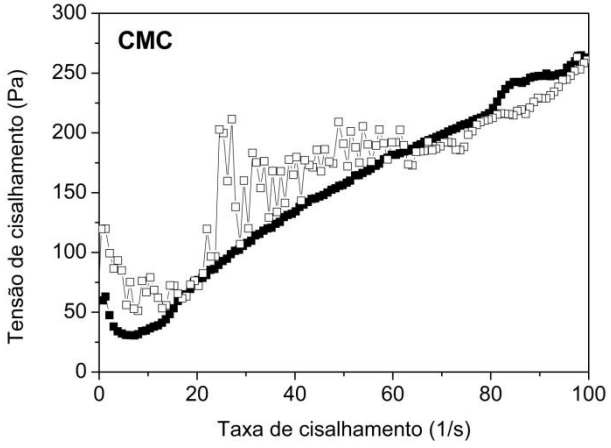
Observa-se que em todas as amostras a viscosidade diminuiu com o aumento da taxa de cisalhamento, caracterizando-se, portanto como fluidos não-newtonianos. Esse comportamento ocorreu nos trabalhos de Betioli (2009), Teixeira (2014) e Oliveira (2019) com pastas cimentícias e é associado com a quebra da estrutura aglomerada que ocorre com o aumento da taxa de cisalhamento.

Nas amostras de cal e metacaulim, aquelas com cloreto de cálcio alcançaram menores viscosidades mais rapidamente, de acordo com a seguinte sequência: CMC > CMCCc5 > CMCCc10. Já nas pastas com caulim calcinado, apenas aquela com 5% de cloreto de cálcio alcançou menores viscosidades em menor tempo em relação à de referência. Especificamente quanto à amostra CCCCc10, pelo comportamento observado nos resultados de mini-slump e visualizado em laboratório, o resultado pode ser identificado como erro ou falha decorrente do processo de mistura.

Como visto anteriormente, o cloreto de cálcio possivelmente incorporou mais ar na mistura, em decorrência de seu processo de dissolução, isso foi identificado pela formação de bolhas na amostra fresca (Figura 24), o que pode ter reduzido a viscosidade da mistura. Outra justificativa apontada por Yuan et al. (2020) está relacionada com o aumento do potencial zeta da pasta quando incorporado o $CaCl_2$ à solução; esse comportamento plastificante é identificado também em seu trabalho.

Nas Figuras 28 e 29 são mostrados os resultados de tensão de cisalhamento *versus* taxa de cisalhamento das pastas de cal e metacaulim e cal e caulim calcinado, respectivamente.

Figura 28 – Tensão de cisalhamento versus taxa de cisalhamento das pastas de cal e metacaulim. Aceleração (formas preenchidas) e desaceleração (formas vazias).



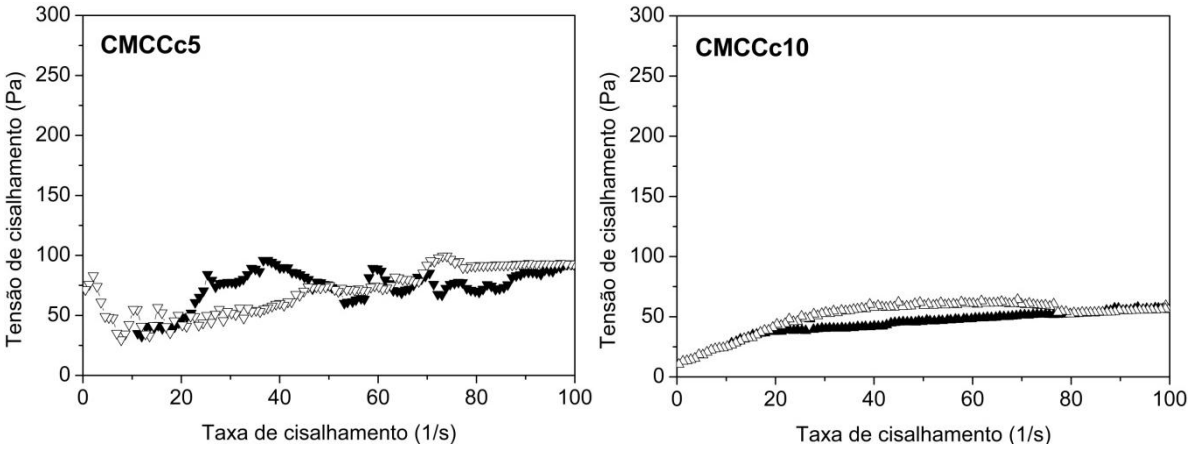
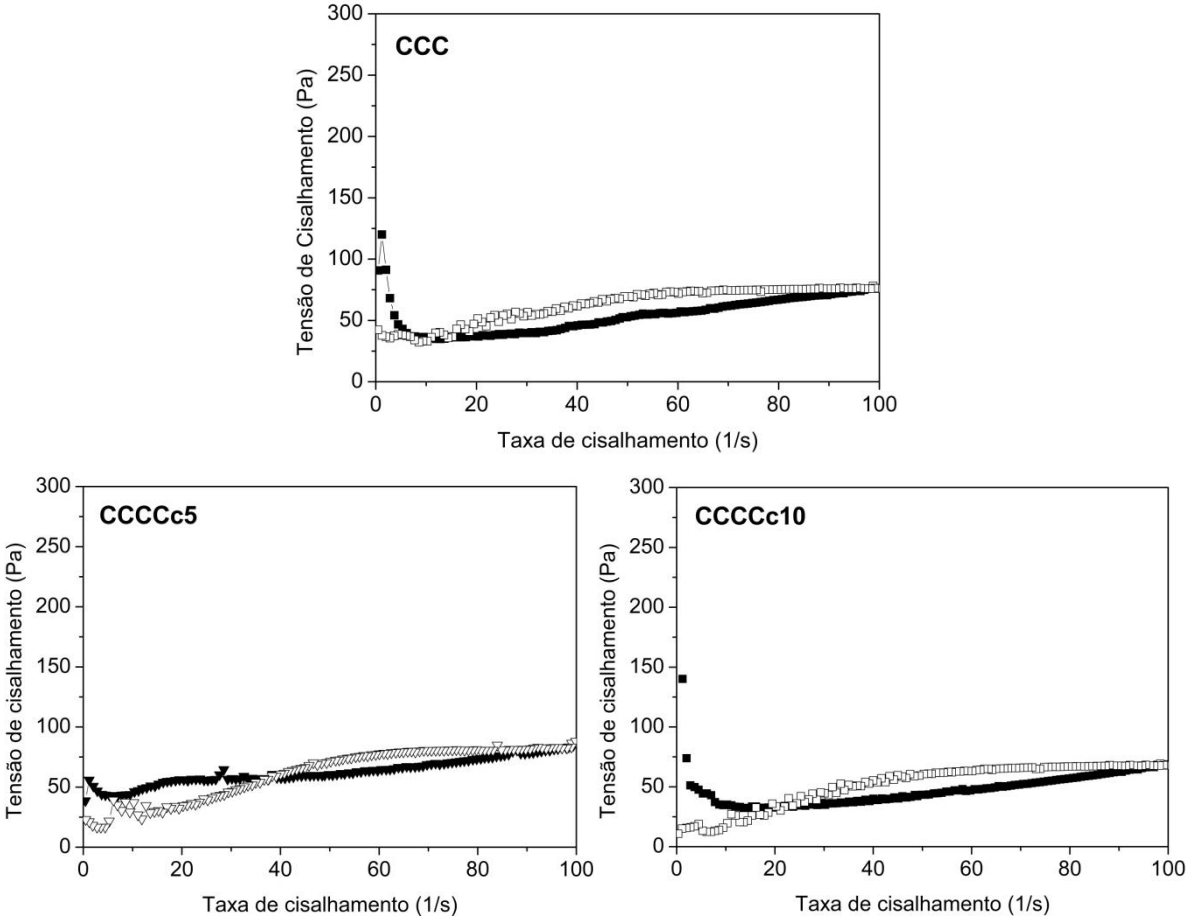


Figura 29 –Tensão de cisalhamento versus taxa de cisalhamento das pastas de cal e caulim calcinado. Aceleração (formas preenchidas) e desaceleração (formas vazias).



Analisando as Figuras 28 e 29, todas as amostras precisaram de tensão de cisalhamento inicial (σ_0) para o fluxo ocorrer, além disso é possível identificar, como já mencionado, que as pastas podem ser classificadas como fluidos não newtonianos, uma vez

que as curvas possuem tendência a não-linearidade, viscosidade decrescente ao longo da taxa e possuem tensão de escoamento inicial. As curvas de aceleração e desaceleração mostram que as pastas possuem comportamentos reológicos dependentes do tempo.

Como visto no referencial teórico, a tixotropia é uma característica dependente do tempo, no qual fluidos diminuem sua viscosidade quando submetidos a uma taxa de cisalhamento constante; está normalmente associada a suspensões floculadas. O aumento da taxa de cisalhamento é chamado de anti-tixotropia. Esses comportamentos são reversíveis depois de certo tempo de repouso (BETIOLI, 2007).

Há duas formas de avaliar a tixotropia, uma delas é submeter a amostra a aceleração e desaceleração da taxa de cisalhamento (BARNES, 1989; BETIOLI, 2007). Em materiais tixotrópicos, a curva de aceleração encontra-se acima da curva de desaceleração e a área entre as curvas é denominada área de histerese. Quando o comportamento é inverso, tem-se a anti-tixotropia ou reopexia.

Para as pastas de cal e MC apresentadas na Figura 28, observa-se que nenhuma pasta apresenta o modelo tixotrópico ideal. Apenas a amostra CMCCc10 possui comportamento característico de material anti-tixotrópico. No que diz respeito às pastas de cal e CC mostradas na Figura 29 observa-se também predominância para reopexia.

Sobre o comportamento reopéxico das amostras, pode-se identificar que ocorrem especialmente nas amostras com menores tensões de cisalhamento. O fluido reopéxico é caracterizado pelo aumento de viscosidade aparente sob cisalhamento e é usualmente associado ao comportamento dilatante (BARNES, 1989).

De modo geral, as pastas apresentaram pequenas áreas de histerese o que representa maior estabilidade do sistema e maior homogeneidade (SATO, 2015; JANOTKA et al. 2010). Segundo Betioli (2007), uma maior área demonstra que a taxa de desestruturação é maior que a taxa de estruturação e é decorrente da instabilidade de materiais cimentícios.

A pasta CMC apresenta perturbação na curva de desaceleração. Uma possível justificativa seria a pequena espessura da amostra usada no reômetro, em decorrência da geometria de placas paralelas, contendo material muito fino e que reage com o ar, o que acarreta na secagem precoce e consequente instabilidade na tensão de cisalhamento pelo ressecamento da amostra adquirido no fim do ensaio, como mostrado na Figura 10.

As pastas de cimento Portland e adições pozolânicas se comportam como fluidos não-Newtonianos e usualmente apresentam-se de acordo com o modelo de Herschel-Bulkley (HB)

(PAPO e CAUFIN, 1991; STRUBLE e SCHULTZ, 1993; BANFILL, 1994; STRUBLE e LEIT, 1995; BANFILL e FRIAS, 2007; BANFILL et al., 2009; BETIOLI et al., 2009; JANOTKA et al., 2010; MANSOUR et al., 2010; SAFI et al., 2011; FERRARA et al., 2012; GIORDANI e MASUERO, 2019).

No caso das pastas de cal pura e cal e metacaulim, poucos trabalhos as classificam em termos reológicos, mas observa-se a tendência de melhor ajuste para o modelo de HB (SALES et al. 2021, FOURMENTIN et al., 2015). O comportamento reológico de pastas de cal contendo metacaulim e aditivos aceleradores de pega não tem sido avaliado até o momento.

Há na literatura alguns trabalhos que mostram a influência do cloreto de cálcio e outros aditivos aceleradores de pega no comportamento reológico de pastas de cimento Portland, mas o enfoque não está na classificação do fluido, e sim no acompanhamento da consolidação do material (SKRIPKIŪNAS, KIČAITĖ, MACIJAUSKAS, 2016; YUAN, et al. 2020).

Diante da possível não linearidade das curvas de fluxo das pastas estudadas, foi realizado o ajuste das curvas através do modelo matemático de ajuste não linear, dada pela Eq. 1 do item 3.6, por meio do software de análise de dados Origin Pro 8.5. A figura 30 mostra as curvas obtidas experimentalmente e as curvas obtidas pelo modelo matemático e a Tabela 6 os parâmetros dos modelos ajustados. Observa-se que a maioria das curvas segue o modelo da Lei de Potência e que uma aproximação ao modelo de Bingham também poderia ser feito. Pode-se observar também que o modelo se ajustou bem aos dados ($R^2 > 0,95$), exceto na pasta CMCCc5.

Observa-se que para as pastas de cal e metacaulim comercial o valor de ***n*** está entre 0 e 1, similar ao comportamento verificado em Sales et al. (2021) e Fourmentin (2015), entretanto quanto mais fluidas as pastas, mais o comportamento aproximou-se de um fluido de Bingham ou mesmo discretamente dilatante, como é o caso das pastas com caulim calcinado.

Figura 30 – Ajuste do modelo Herschel-Bulkley nas curvas de fluxo das pastas.

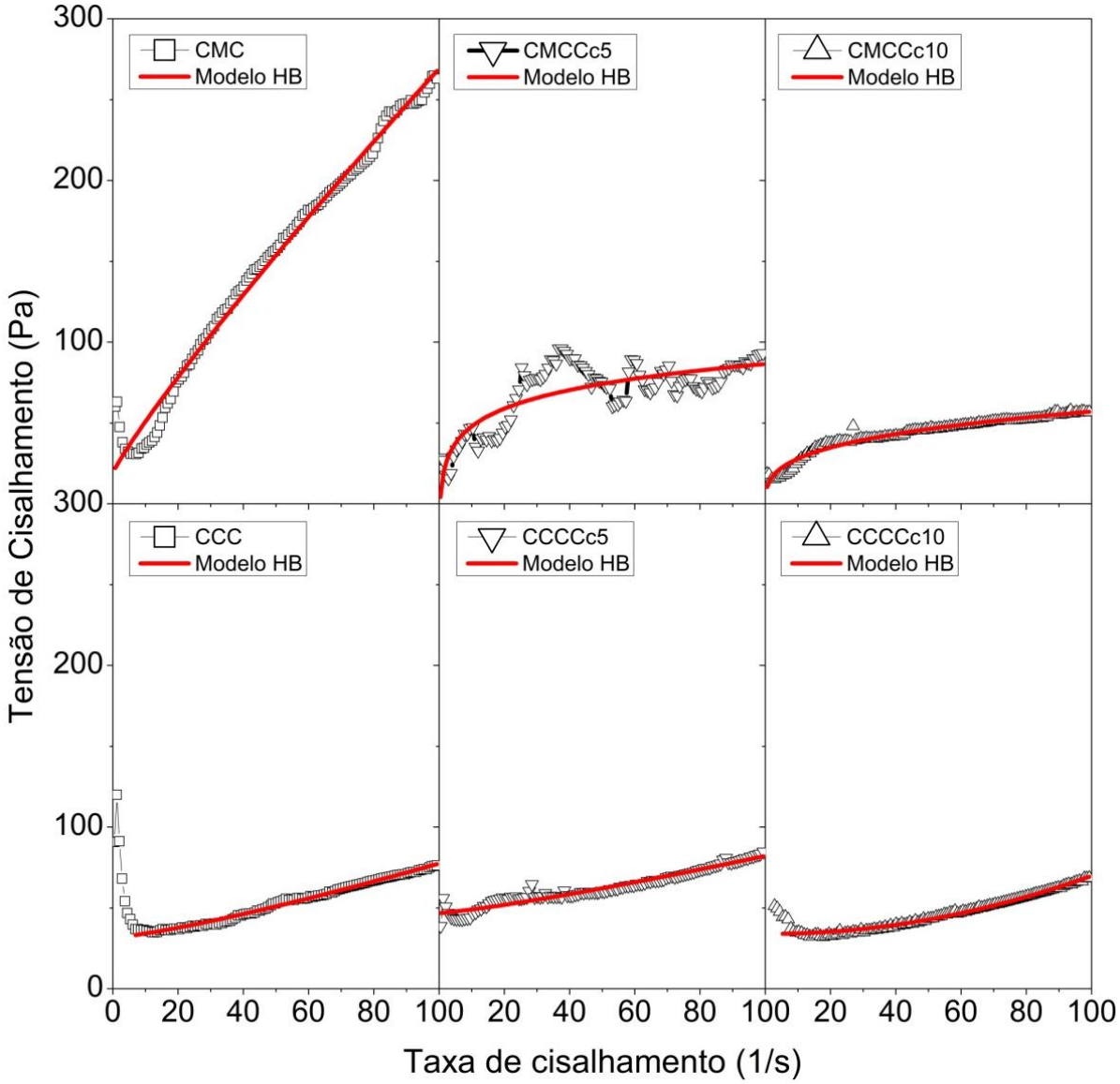


Tabela 6 – Parâmetros do modelo da Lei de Potência para as pastas.

Pasta	τ_0	k	n	R^2
	Pa	Pa.s^n	-	-
CMC	18,89285 ± 3,38514	4,09152 ± 0,58406	0,89338 ± 0,02911	0,98678
CMCCc5	-158,52503 ± 255,01002	173,91792 ± 250,84861	0,07446 ± 0,08831	0,64896
CMCCc10	17,11831± 3,93487	4,90644 ± 1,95286	0,45465 ± 0,06591	0,96629
CCC	31,55397 ± 0,55335	0,14943 ± 0,02734	1,24415 ± 0,03791	0,98999
CCCCc5	46,854 ± 0,80884	0,1340 ± 0,04939	1,2104 ± 0,07736	0,93906
CCCCc10	33,8835 ± 0,46337	0,00339 ± 0,0014	2,01255 ± 0,08772	0,96661

Nas pastas estudadas nesse trabalho, observou-se tendência à linearização das curvas quanto mais fluidas as pastas, ou seja, o comportamento que predomina é o do fluido que envolve as partículas. Suspensões dispersas normalmente apresentam comportamento Newtoniano, sendo que à medida que a concentração de partículas aumenta elas desenvolvem comportamento pseudoplástico com uma modesta tensão de escoamento (STRUBLE e JI, 2001). A tensõe de escoamento negativa da pasta CMCCc5 é fisicamente impossível e inerente ao modelo matemático, todavia ressalta-se que usualmente são associadas ao modelo de Bingham (FEYS, VERHOEVEN e SCHUTTER, 2009; LARRARD, FERRARIS e SEDRAN, 1998).

A pasta CCCCc10 mostrou comportamento aproximadamente dilatante, semelhante às pastas cimentícias com metacaulim e superplastificantes (CURCIO e ANGELIS, 1998; CYR, LEGRAND e MORET, 2000). O comportamento dilatante está presente em suspensões concentradas e dispersas, a exemplo das pastas com aditivos superplastificantes e, normalmente, estão associadas a anti-tixotropia (CURCIO e ANGELIS, 1998; CYR, LEGRAND e MORET, 2000). Todas as suspensões de partículas sólidas em um fluido podem mostrar esse comportamento (BARNES, 1989; CYR, LEGRAND e MORET, 2000). Em quase todos os casos de dilatância, existe uma região de pseudoelasticidade em baixas taxas de cisalhamento; o arranjo em camadas responsável pela diminuição da viscosidade é instável e o arranjo seguinte é aleatório e aumenta a viscosidade (BARNES, 1989).

Curcio e Angelis (1998) avaliaram o comportamento de pastas de cimento e metacaulim com o uso de aditivo superplastificante. As pastas foram classificadas como dilatantes, e segundo os autores é consequência do atrito entre as partículas quando a pasta é cisalhada. A justificativa dada para o comportamento observado foi a forma angular e semelhante à placa das partículas de metacaulim, a alta fração de volume de sólidos e a baixa propensão da formação de ligações interpartículas. Seus resultados ainda mostram que quanto maior a relação água/cimento mais pronunciado o efeito dilatante. Por fim, os autores ainda pontuam que pastas cimentícias são sistemas complexos do ponto de vista reológico e que dependem das condições experimentais, como composição, estado de dispersão e história de carregamento.

Cyr, Legrand e Moret (2000) estudaram o efeito de superplastificantes e adições minerais em pastas cimentícias. O trabalho mostrou que as pastas puras independente do teor de água presente apresentaram comportamento pseudoplástico, entretanto com o uso de

aditivo o comportamento dilatante é evidenciado. No que diz respeito à influência das adições minerais nas pastas com superplastificante, o efeito dilatante variou: foi amplificado com o uso metacaulim, mantido com cinza volante e quartzo e reduzido para sílica ativa.

Janotka et al. (2010) avaliou pastas de cimento com metacaulins de baixa pureza. As pastas ajustaram-se ao modelo de HB e a tensão de escoamento aumentou com a incorporação de MK. Observa-se ainda tendência à aproximação de ajuste linear com o aumento de MC, especialmente para os metacaulins com maiores tamanhos de partículas. Associado a isso, esses metacaulins também apresentaram comportamento anti-tixotrópico.

Sérgio Filho et al. (2020) estudou o comportamento reológico de pastas cimentícias com metacaulim e resíduo de tijolo moído. Todas as pastas apresentaram comportamento de Bingham com tendência para o modelo HB. Maiores tensões de escoamento foram encontradas nas pastas com metacaulim, justificado pelos autores pela maior concentração de sólidos e, consequente aglomeração das partículas.

Leinitz et al. (2020) analisou pastas cimentícias com o uso de dois aceleradores: nitrato de cálcio e semente de CSH com diferentes fatores água/cimento. A interação de aditivo superplastificante com os aceleradores quanto à reologia também foram avaliadas Os resultados reométricos mostram comportamento pseudoplástico, entretanto maiores proporções de água na mistura levam à aproximação de curva linear.

Cassagnabere et al. (2013) investigou o impacto de diferentes metacaulins no estado fresco de argamassas cimentícias. Todas as amostras apresentaram comportamento pseudoplástico. Entretanto, observaram-se diferenças mais significativas quanto às curvas de fluxo na mudança da proporção de metacaulim de 12,5% para 25%, entre aqueles mais alongados e rugosos. Curvas mais próximas da linearidade foram observadas nos metacaulins com partículas mais arredondadas.

As Figuras 31 a 33 expõem os resultados de ciclos de histereses realizados com tempos de repouso de 15 min e 60 min após o preparo da mistura das pastas de cal e metacaulim. Esse procedimento foi realizado no trabalho de Betioli et. al (2009) com pastas cimentícias e conclusões acerca da consolidação são feitas em seu estudo. Entretanto ressalta-se que o ensaio de fluxo não é o mais apropriado para isso, tendo em vista que a taxa de cisalhamento promove a ruptura da estrutura de partículas. Para essa finalidade são adequados ensaios reológicos oscilatórios que não estiveram disponíveis para esse estudo.

Figura 31 – Ciclos de histerese: (a) tensão versus taxa de cisalhamento da pasta CMC; (b) valores de viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento e da pasta de CMC aos 15 min e 60 min.

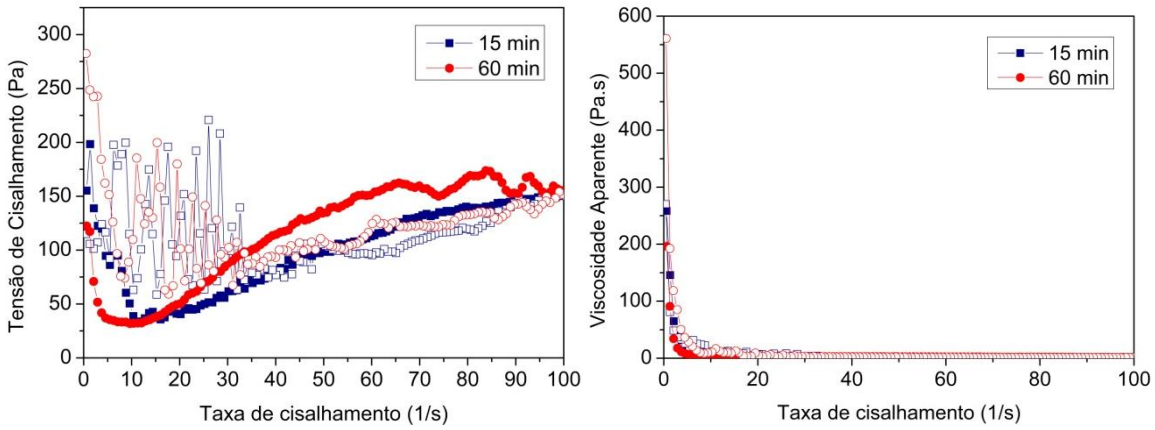


Figura 32 – Ciclos de histerese: (a) tensão versus taxa de cisalhamento da pasta CMCCc5; (b) valores de viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento e da pasta de CMCCc5 aos 15 min e 60 min.

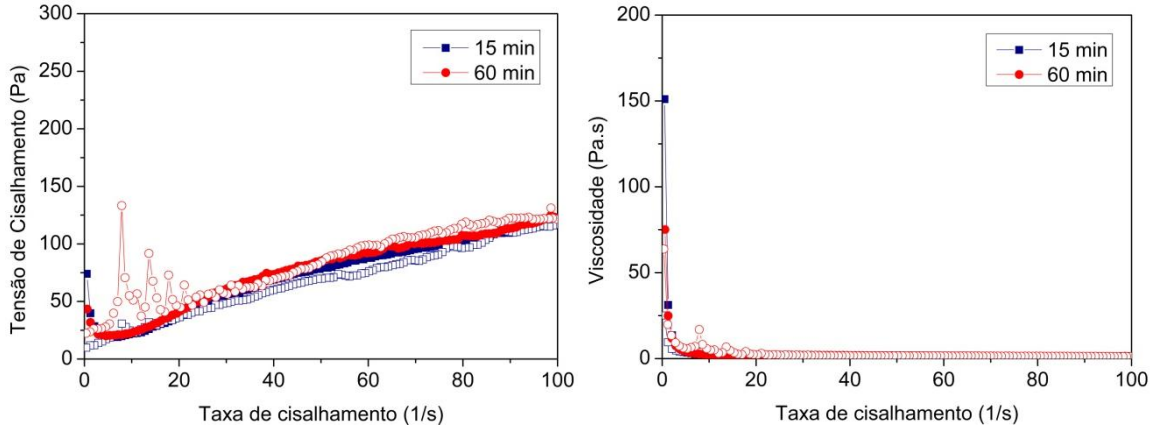
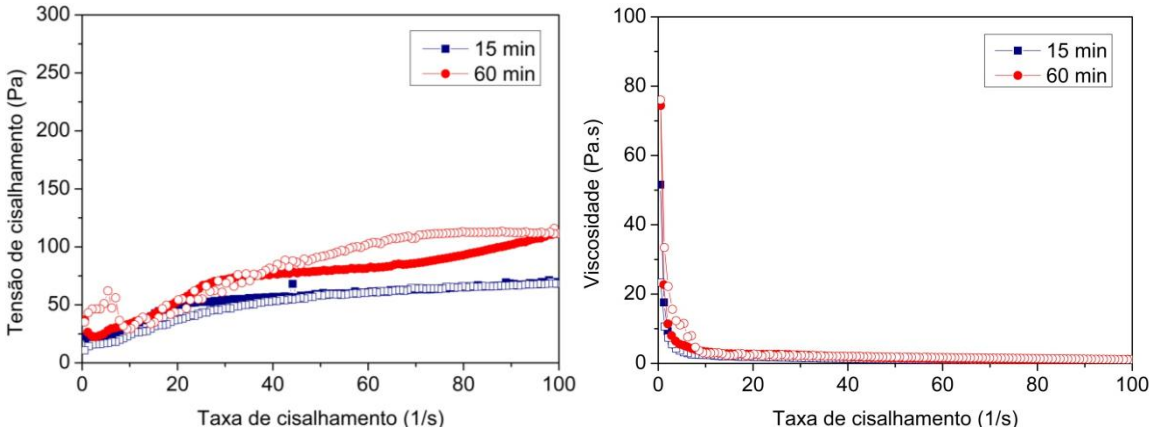


Figura 33 – Ciclos de histerese: (a) tensão versus taxa de cisalhamento da pasta CMCCc10; (b) valores de viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento e da pasta de CMCCc10 aos 15 min e 60 min.



Nas figuras 34 a 36 observam-se os ciclos de histereses realizados nos tempos de 15 min e 60 min após o preparo da mistura das pastas de cal e caulim calcinado.

Figura 34 – Ciclos de histerese: (a) tensão versus taxa de cisalhamento da pasta CCC; (b) valores de viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento e da pasta de CCC aos 15 min e 60 min.

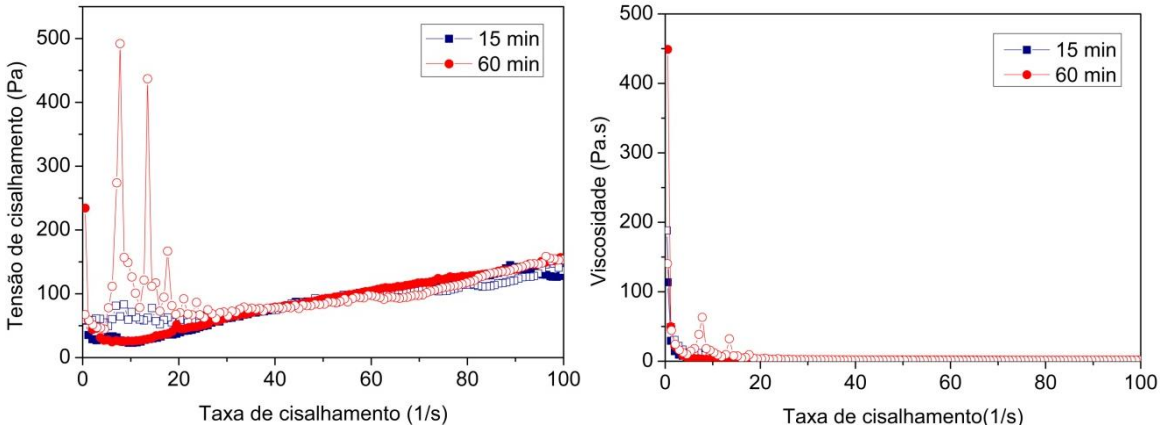


Figura 35 – Ciclos de histerese: (a) tensão versus taxa de cisalhamento da pasta CCCCc5; (b) valores de viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento e da pasta de CCCCc5 aos 15 min e 60 min.

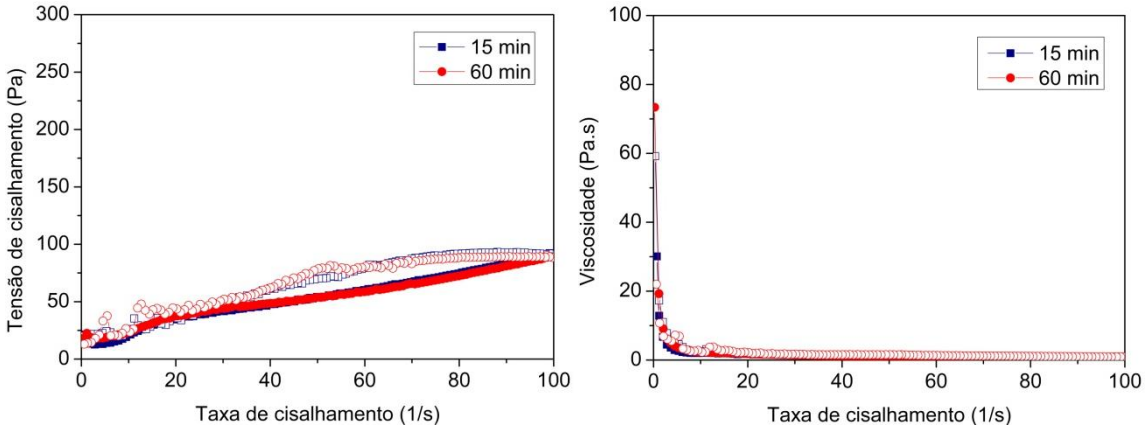
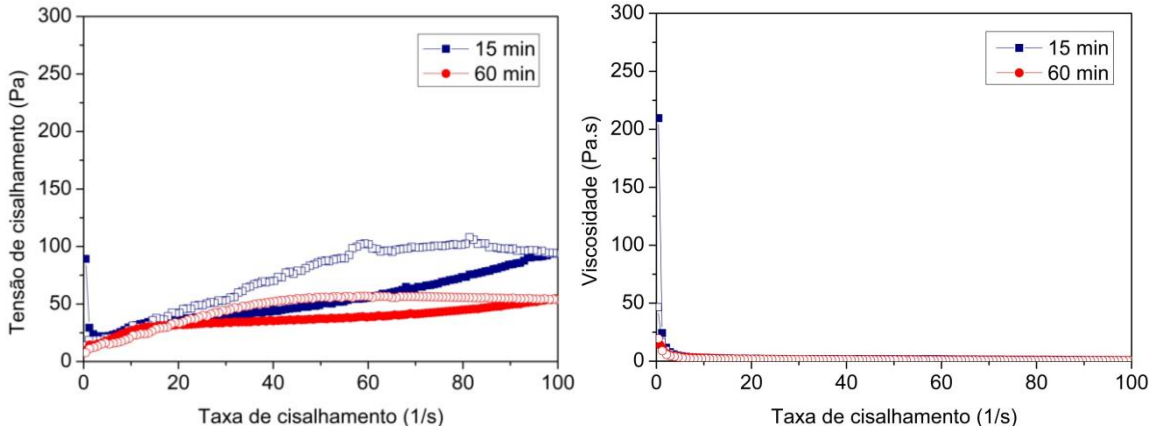


Figura 36 – Ciclos de histerese: (a) tensão versus taxa de cisalhamento da pasta CCCCc10; (b) valores de viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento e da pasta de CCCCc10 aos 15 min e 60 min.



Observa-se que as pastas de cal e metacaulim e cal e de caulim calcinado no teste de fluxo, independente do tempo avaliado, mantiveram o comportamento de fluxo observado no tópico anterior, já descrito para as pastas avaliadas logo após a mistura. De modo geral, houve sutil aumento na tensão de cisalhamento inicial no tempo de 60 min em relação ao de 15 min. Segundo Betioli et al. (2009), isso ocorre em decorrência da formação de uma estrutura mais aglomerada com o aumento do tempo e é associado a efeitos de consolidação de caráter físico e a reações de hidratação. Levando em consideração o longo tempo de endurecimento das pastas, e os resultados microestruturais que serão apresentados, acredita-se que os efeitos físicos são preponderantes nos tempos avaliados.

Mesmo em pastas cimentícias com metacaulim, Sérgio Filho et al. (2020) observou que comparando os tempo de 0 e 60 min, pastas com 50% de metacaulim não apresentaram

aumento na tensão de escoamento e na viscosidade, o que segundo os autores pode ter ocorrido em consequência do retardo na pega.

Quanto às áreas de histerese das pastas observa-se que elas foram pequenas de modo geral, o que demonstra que a microestrutura floculada teve rápida quebra em relação ao período de medição e que, portanto, mesmo com o tempo passado, não houveram efeitos significativos de consolidação (STRUBLE e JI, 2001). Comportamento anti-tixotrópico foi observado nos tempos avaliados para as pastas CCCCc5 e CCCCc10 e estão associados a fluidos dilatantes (BARNES, 1989; CURCIO e ANGELIS, 1998; CYR, LEGRAND e MORET, 2000).

Outra forma de avaliar a tixotropia é submetendo a amostra a mudanças na taxa de cisalhamento aplicada, de modo que ocorra a decomposição e regeneração da estrutura coloidal das partículas (BARNES, 1989; MEZGER, 2011). As figuras 37 e 38 mostram as curvas de viscosidade em função do tempo das pastas obtidas no ensaio no ensaio de tixotropia.

Figura 37 – Teste tixotrópico. Viscosidade em função do tempo das pastas de cal e metacaulim.

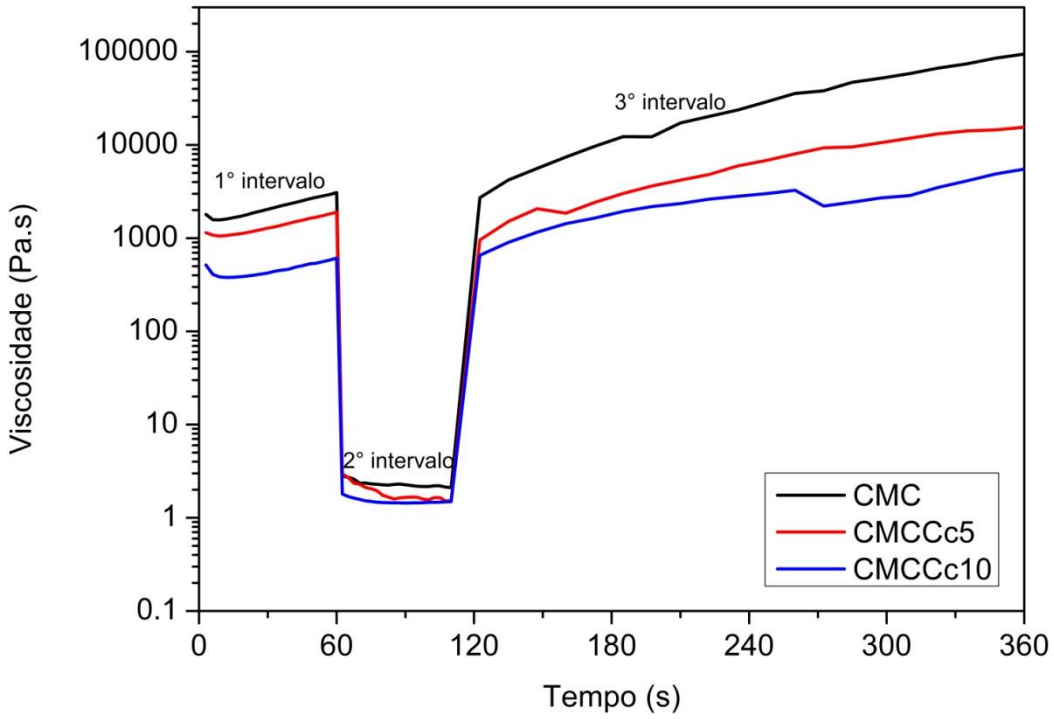
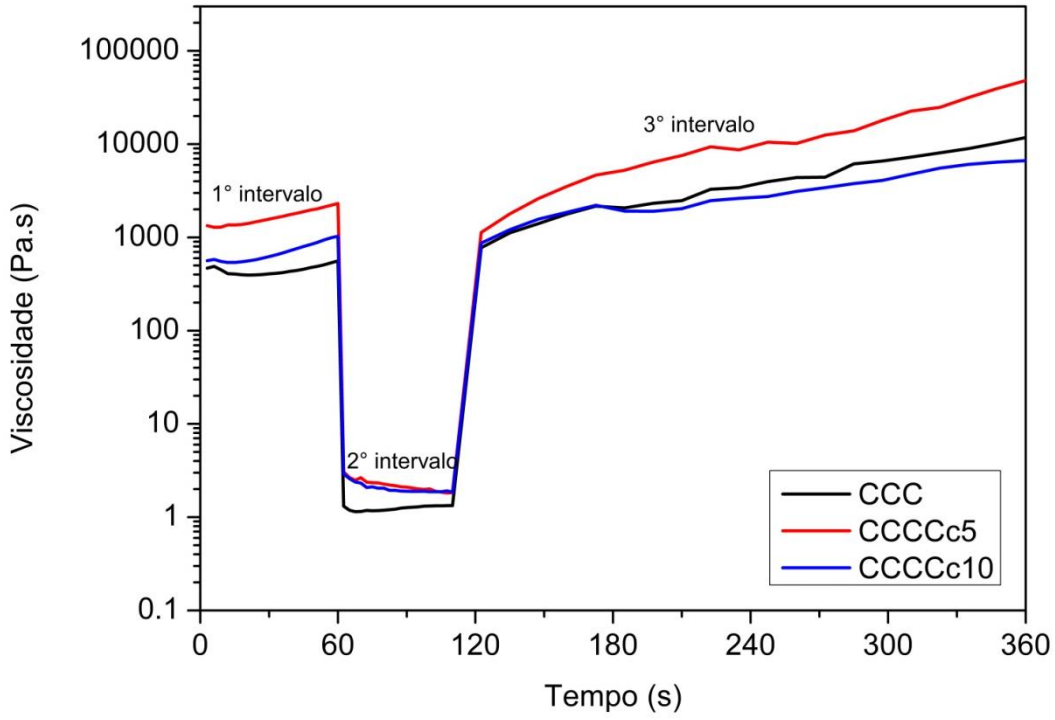


Figura 38 – Teste tixotrópico. Viscosidade em função do tempo das pastas de cal e caulim calcinado.



Analisando a viscosidade da primeira etapa do ensaio na Figura 37, resultado similar foi observado no ensaio de consistência através do mini-slump. As pastas CMCCc5 e CMCCc10 apresentam menores viscosidades que a pasta de referência, apresentando-se, portanto mais fluidas.

Diferentemente das pastas de cal e metacaulim, o cloreto de cálcio nas pastas de cal e caulim calcinado acarretaram em aumento na viscosidade, o que é inconsistente com os ensaios anteriores, que indicaram pastas mais fluidas, com maior espalhamento.

Em contraste ao observado nas pastas cimentícias com metacaulim e fíler calcário de Santos et al. (2017), no primeiro intervalo das pastas das Figuras 37 e 38 não foi possível obter uma viscosidade constante para servir de referência, mas sim um aumento na viscosidade sob baixa taxa de cisalhamento constante. O mesmo comportamento é visto no terceiro intervalo, em que a baixa rotação retorna. Isso pode indicar que o tempo ou tensão imposta na primeira etapa não foi suficiente para obter a viscosidade de referência (MEZGER, 2011).

Ainda assim, com o aumento da taxa de cisalhamento no intervalo seguinte ocorre a quebra da estrutura interna das pastas. Esse segundo intervalo simula as condições do processo de aplicação, em que são usadas maiores tensões de cisalhamento (MEZGER, 2011).

O terceiro intervalo corresponde à regeneração da estrutura, ou seja, equivale ao momento depois da aplicação no qual o material é exposto apenas ao seu peso pela ação da gravidade (MEZGER, 2011). Levando em consideração a última viscosidade medida no primeiro intervalo como a de referência, apesar de estar em desacordo com o recomendado por Mezger (2011), observa-se que houve uma recuperação muito rápida.

Na Tabela 7 são mostrados os tempos de recuperação obtidos e o percentual de recuperação depois de 1 minuto para todas as pastas. Os valores negativos de tempo de recuperação demonstram que ainda na transição do segundo e terceiro intervalo a viscosidade de referência foi atingida.

Tabela 7 – Tixotropia das pastas de cal e metacaulim e cal e caulim calcinado.

	Pasta	Recuperação tixotrópica (%) depois de 1 min	Tempo para recuperar viscosidade anterior (s)
Metacaulim	CMC	364%	3,108
	CMCCc5	147%	21,070
	CMCCc10	298%	-2,231
Caulim calcinado	CCC	377%	-7,851
	CCCCc5	216%	20,467
	CCCCc10	197%	5,908

As pastas de cal, metacaulim e fíler calcário analisadas por Santos et al. (2017) mostraram recuperação mais lentas, de modo que, depois de 1 minuto no terceiro intervalo, percentuais em torno 40-60% de recuperação eram vistos. Entretanto, a amostra de cimento com substituição de 10% por metacaulim, obteve recuperação de 90%, a maior dentre as pastas estudadas. Os autores concluíram que o metacaulim cria uma rede tixotrópica interconectada, entretanto teores acima de 10% tornam a trabalhabilidade das pastas cimentícias mais difíceis.

É esperado que sistemas de partículas grandes recuperem sua viscosidade mais lentamente do que sistemas de pequenas partículas. Suspensões de partículas grandes semelhantes quebram mais rápido sob cisalhamento (BARNES, 1989). Nas pastas estudadas, o sistema envolve partículas menores, o que pode justificar a rápida recuperação da

viscosidade. Isso do ponto de vista prático para argamassas de revestimento implica em um rápido ganho de resistência ao escoamento da mistura na parede.

Comparando todas as pastas, nenhuma diferença significativa pode ser vista quanto à recuperação. Entretanto, observou-se que sob maiores taxas de cisalhamento há redução da viscosidade de todas as pastas, comportamento típico de quase todas suspensões; esse teste permite ainda visualizar diferenças entre amostras que dificilmente são vistas em outros testes (MEZGER, 2011).

Além disso, a diferença do comportamento entre o teste tixotrópico e os ciclos de histerese pode ser justificada levando em conta que, nos ciclos de histerese o comportamento do fluxo só é considerado em movimento, ou seja, na fase de decomposição estrutural, não há, portanto avaliação da regeneração estrutural que pode ser vista em período de repouso como no teste tixotrópico (MEZGER, 2011).

Resumo desta seção

Considerando os resultados obtidos para a caracterização reológica, observou-se que:

Quanto ao ensaio de mini-slump, as pastas de cal e CC apresentaram maior espalhamento que as pastas de cal e MC, e que o cloreto de cálcio influenciou na consistência das pastas, e foi responsável pelo aumento do espalhamento das pastas.

Quanto ao ensaio de fluxo no reômetro rotacional, as pastas se adequaram ao modelo da Lei de Potência, e as pastas de cal e MC classificaram-se como fluidos pseudoplásticos com tensão de escoamento, enquanto que nas pastas de cal e CC, a caracterização para fluido de Bingham ou dilatante poderia ser feita. Seguindo os resultados obtidos no mini-slump, as tensões de escoamento foram menores para as pastas de cal e CC de modo geral, e especificamente para aquelas contendo cloreto de cálcio. As viscosidades obtidas também foram menores nessas pastas, o que torna do ponto de vista prático, mais fácil o manuseio delas.

Quanto ao ensaio de fluxo com repouso, poucas conclusões puderam ser feitas nos tempos avaliados em decorrência do longo tempo de pega das pastas de cal e cal-pozolana. Resultados similares aos obtidos no ensaio sem repouso foram vistos.

Quanto ao comportamento tixotrópico, baseado nos ciclos de histerese tem-se que as pastas não apresentaram comportamento ideal para tixotropia ou reopexia, ou seja, as curvas de aceleração e desaceleração variaram sua sobreposição ao longo do ensaio, e pequenas áreas de histerese foram vistas, o que mostra estrutura coloidal estável. O ensaio tixotrópico em 3 intervalos apresentou viscosidade não constante no primeiro intervalo, o que pode indicar que não houve quebra efetiva da estrutura coloidal das pastas. A recuperação da viscosidade no terceiro intervalo ocorreu rapidamente, o que para argamassas de revestimento pode ser interessante tendo em vista que com a retirada do esforço de aplicação do material, a viscosidade aumenta rapidamente o que permite a permanência no substrato sem escorrimento.

De modo geral, pode-se observar que os diferentes metacaulins e o uso do cloreto de cálcio tiveram influências nas pastas, melhorando sua trabalhabilidade. Acredita-se que a morfologia das partículas de metacaulim e possível aglomeração das partículas do CC, devido a sua menor granulometria e às forças interpartículas, podem ter influenciado nas diferenças obtidas usando os dois tipos de metacaulins.

5.1.2 CINÉTICA DE ENDURECIMENTO

5.1.2.1 Ensaio de Vicat

O ensaio de Vicat nesse estudo objetivou avaliar a influência dos agentes aceleradores de pega na consolidação da amostra ao longo do tempo. Então, baseado nas análises realizadas, os dados apresentados nas Figuras 39 e 40 foram coletados.

Figura 39 – Penetração da Agulha de Vicat versus tempo das pastas de cal e metacaulim.

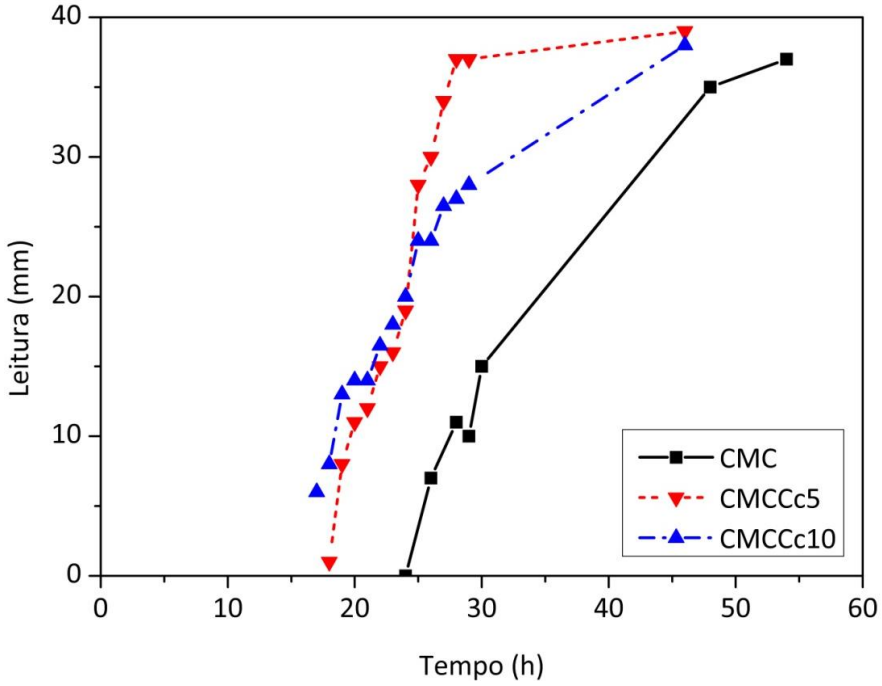
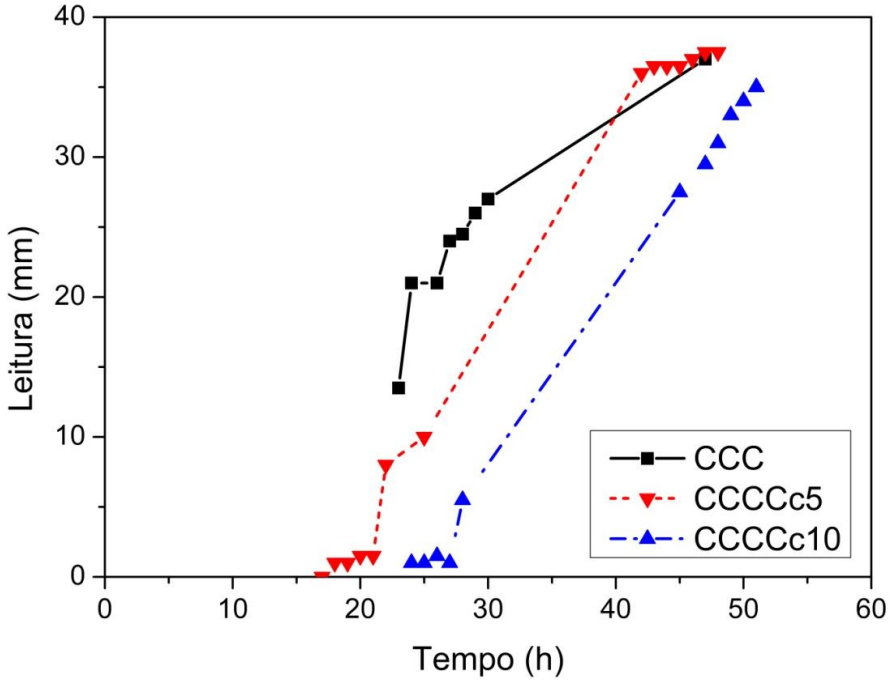


Figura 40 – Penetração da Agulha de Vicat versus tempo das pastas de cal e caulim calcinado.



Os resultados nas pastas de cal e metacaulim (Figura 39) mostraram que ambas as proporções do $CaCl_2$ aceleraram o processo de endurecimento. A amostra com 10% $CaCl_2$

(CMCCc10), apesar de apresentar aceleração nas primeiras horas, desacelera em relação à pasta com 5% de $CaCl_2$ (CMCCc5), depois de 25 horas de ensaio.

No caso das pastas com caulim calcinado (Figura 40), não houve efeito de aceleração com as adições, inclusive quanto maior a proporção de $CaCl_2$ maior o tempo para ganho de resistência à penetração da agulha. A amostra sem aditivo, portanto, endureceu mais rapidamente. Entretanto, deve-se observar que a consistência mais fluida adquirida influenciou nesse tempo mais lento.

Trabalhos com cimento Portland relatam tempos de início de pega e fim de pega, respectivamente de 150 min (2h30min) e 210 min (3h30min) (ANDRADE NETO, 2021); 180 min e 240 min (Ylmén et al., 2009); 220 min e 320 min (SINGH et al. 2002). A NBR 16697 (ABNT, 2018) apresenta como requisito para cimento Portland, tempos de início de pega maiores que 60 min e de fim de pega menores que 12 horas. Esses tempos consideram leituras de até 6+/-2 mm para início de pega e penetração de 0,5 mm para fim de pega. Nas pastas de cal e pozolana analisadas, leituras nesse valor para início de pega só foram encontradas a partir de 17 horas da moldagem (CMCCc10).

5.1.2.2 Calorimetria

Os resultados de calorimetria das amostras ao longo de 7 dias são mostrados nas figuras 41 e 42 referentes às pastas de cal e metacaulim comercial e às de cal e caulim calcinado, respectivamente.

Figura 41 – Variação de temperatura versus tempo das pastas de cal e metacaulim no calorímetro semi-adiabático.

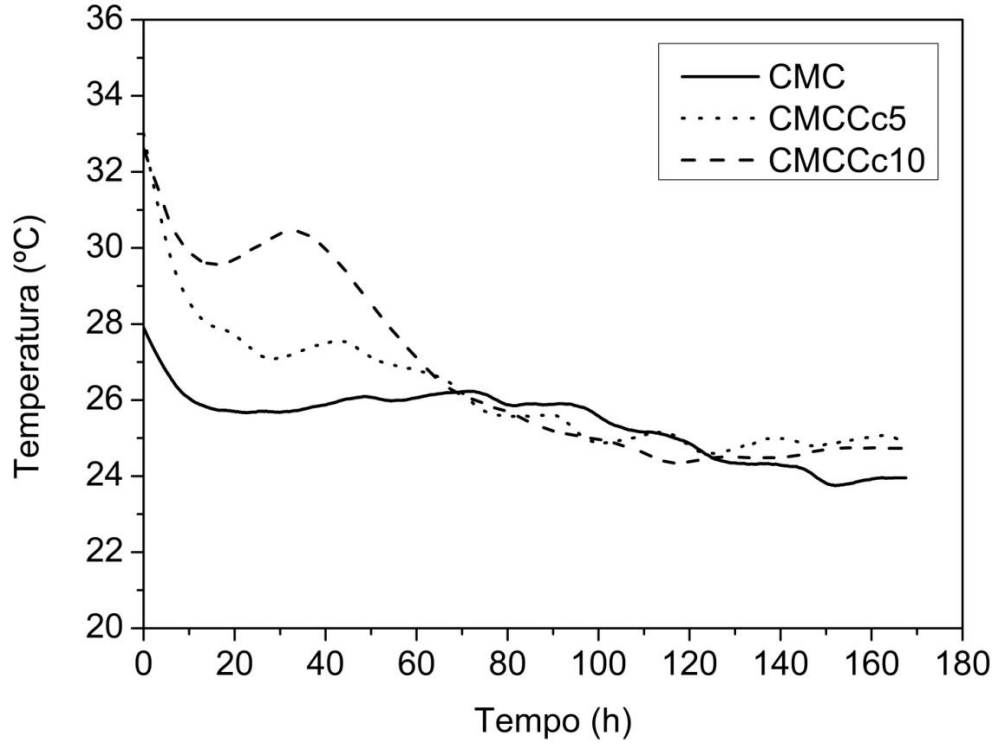
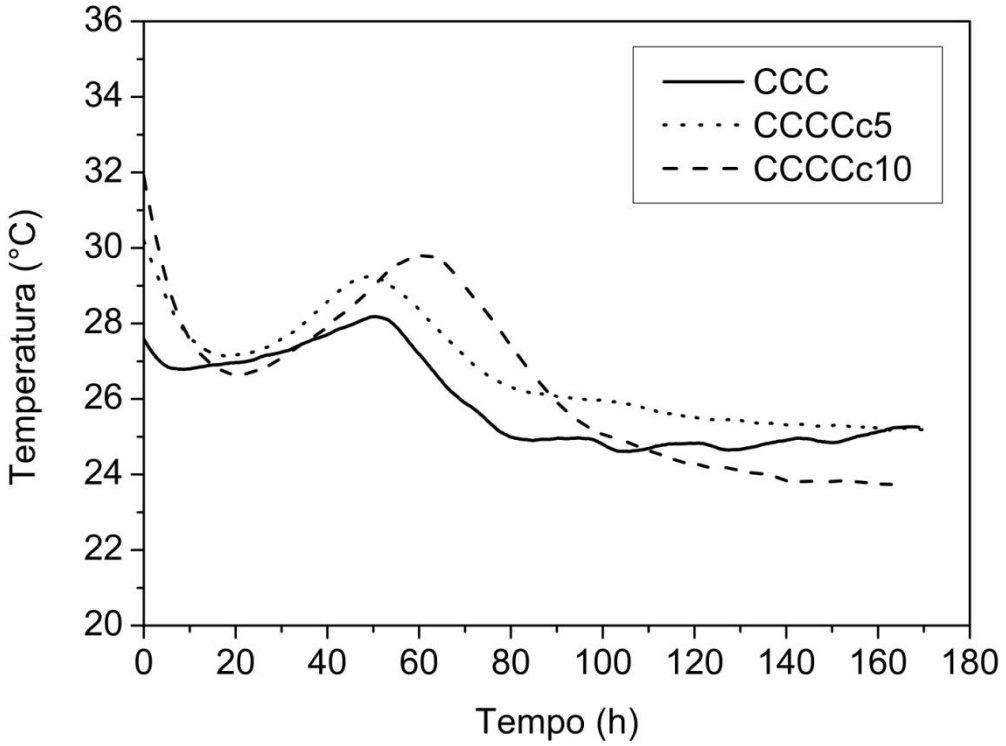


Figura 42 – Variação de temperatura versus tempo das pastas de cal e caulim calcinado no calorímetro semi-adiabático.



A partir dos gráficos, observa-se que as amostras com $CaCl_2$ obtiveram as maiores temperaturas iniciais, associado à maior liberação de calor possivelmente por conta da reação exotérmica de dissolução do $CaCl_2$. Zhang et al. (2020) apresenta resultados de calorimetria em pastas de cal e metacaulim em 2 proporções e identifica três picos, um inicial que corresponde ao processo de dissolução das fases minerais $Ca(OH)_2$ e aluminossilicatos, um segundo pico entre 6 e 8 horas e um terceiro pico entre 71 e 75 horas, sendo, segundo os autores, os últimos dois consequência da formação dos compostos resultantes da reação pozolânica. Fourmentin et al. (2015) traz o fluxo térmico isotérmico de uma pasta de cal pura. Apenas um pico inicial é visto e é associado à hidratação de cal virgem remanescente.

Nas pastas analisadas nesse trabalho o primeiro pico não pôde ser visto, já que a dissolução dos compostos mencionados por Zhang et al. (2020) ocorre ainda na fase da mistura mecânica, no primeiro contato do material seco com a água, momento no qual a avaliação calorimétrica ainda não havia sido iniciada.

Para a pasta de cal e metacaulim (CMC) o segundo pico ocorre em torno de 70 horas e um terceiro não é observado. Quando utilizado o cloreto de cálcio nas pastas observa-se que o pico ocorre em torno de 30-35h para CMCCc10 e para CMCCc5 ocorre certa elevação de temperatura e formação de um platô em torno de 20-25h e a formação de pico mais nítido em torno de 45h. Analisando as pastas de cal e caulim calcinado, o pico da pasta de referência CCC ocorre em 55h. Quando adicionado o cloreto de cálcio observa-se que o tempo aumenta na pasta com 10% (CCCCc10) para 60-65h e reduz para 50h na pasta com 5% (CCCCc5).

O terceiro pico não foi observado nas pastas analisadas. Acredita-se que isso ocorreu pelo caráter mais simples do calorímetro utilizado que, mesmo sendo semi-adiabático, pode não ter minimizado suficientemente a perda de calor, associado ao fato da reação pozolânica entre a cal e o metacaulim não gerar altas taxas de liberação de calor (FRÍAS, ROJAS e CABRERA, 2000).

Comparando com os resultados observados no ensaio de Vicat, pode ser identificado que a mudança na aceleração que ocorre em torno de 25 h entre a pasta CMCCc5 e CMCCc10 é vista na curva calorimétrica com o início da formação do segundo pico da pasta CMCCc5.

Analisando apenas as pastas de cal-MC, que apresentaram consistências plásticas, a ocorrência do segundo pico pode ser um indicativo de aceleração do endurecimento da pasta e consequentemente da formação de compostos hidratados.

Resumo desta seção

Os seguintes pontos podem ser destacados:

As pastas de cal e MC ganharam resistência à penetração da agulha mais rapidamente que as de cal e CC. Esse fato foi associado à menor fluidez observada nos ensaios reológicos das pastas de cal e MC. O cloreto de cálcio acelerou o ganho de rigidez nas pastas com MC e retardou naquelas com CC.

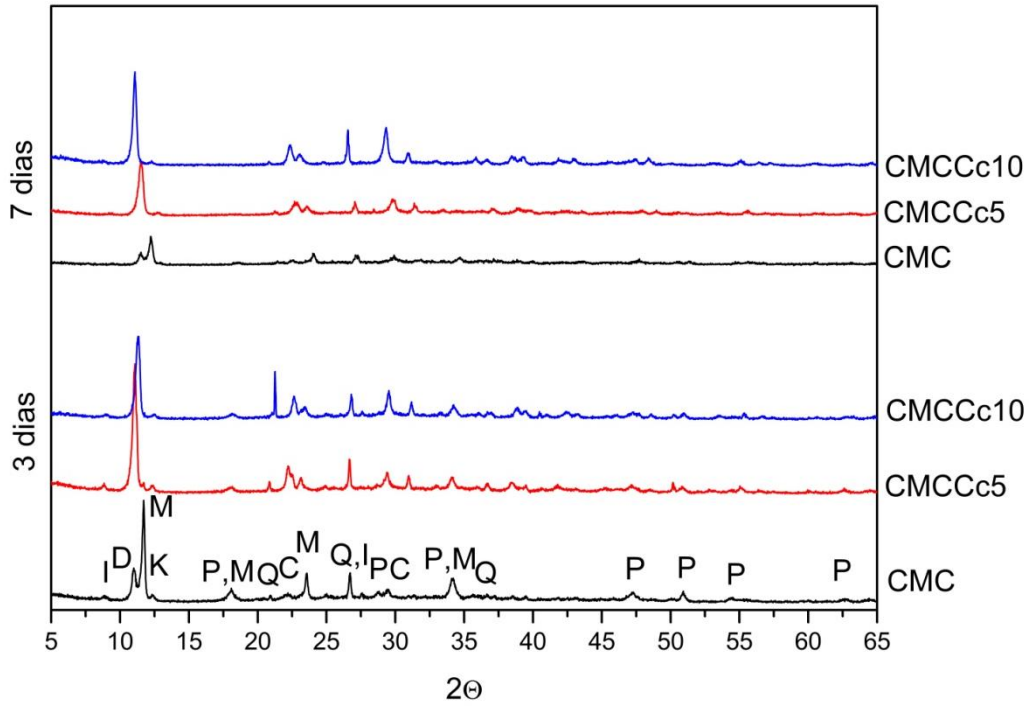
A calorimetria semi-adiabática mostrou que o cloreto de cálcio aumentou as temperaturas iniciais das pastas que o continham o que foi apontado ser consequência da reação de dissolução do composto. Os picos obtidos nessas pastas também são mais altos e o tempo para ocorrência dos picos foi menor, o que pode indicar um parâmetro para análise da evolução microestrutural.

5.2 PASTAS: ESTADO ENDURECIDO

5.2.1 DRX

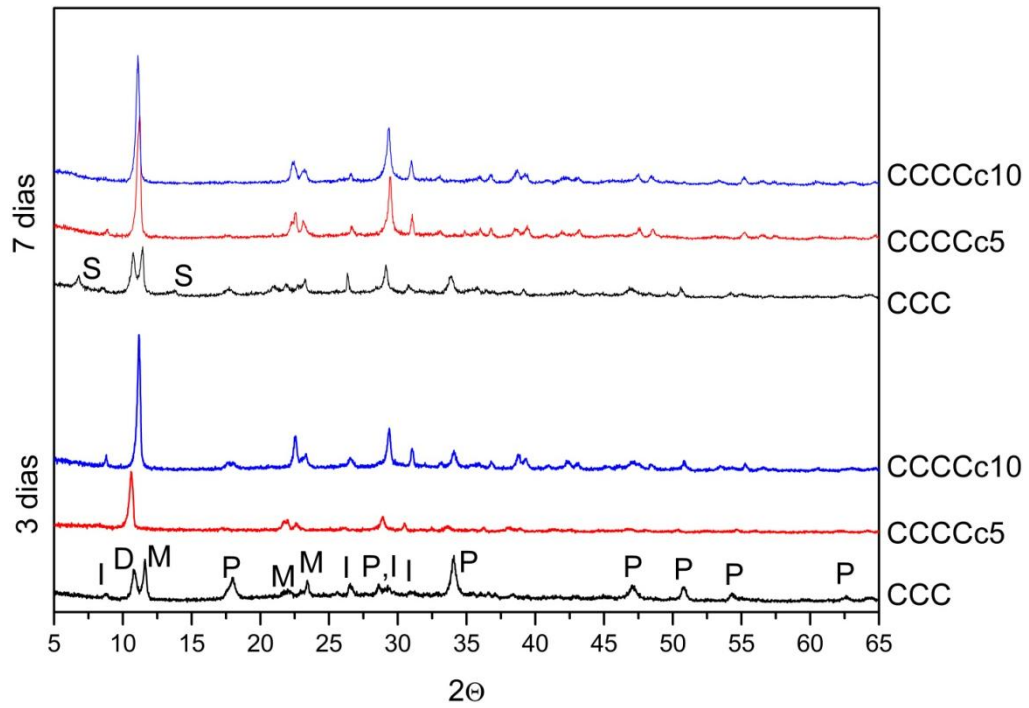
Nas Figuras 43 e 44 são apresentados os difratogramas ao longo do tempo das pastas de cal e metacaulim e de cal e caulim calcinado com agentes aceleradores nas idades de 3 e 7 dias depois da moldagem, respectivamente.

Figura 43 – Difratograma das pastas de cal e metacaulim e aditivos aos 3 e 7 dias.



P – Portlandita; M – Monocarboaluminato; Q – Quartzo;
K – Caulinita; I – Ilita; C – Calcita; D - $Ca_2Al(OH)_73H2O$.

Figura 44 – Difratograma das pastas de cal e caulim e aditivos aos 3 e 7 dias.



P- Portlandita; M – Monocarboaluminato; I – Ilita;
S – Stratlingita; D - $Ca_2Al(OH)_73H2O$.

Nos difratogramas das pastas de cal e metacaulim com 3 e 7 dias foram encontradas as seguintes fases: portlandita, monocarboaluminato, quartzo, caulinita, ilita, calcita e aluminato de cálcio hidratado ($Ca_2Al(OH)_73H2O$). Nas pastas de cal e caulim calcinado, as mesmas fases foram observadas exceto quartzo, caulinita e calcita. Tais fases também estiveram em menor incidência ou mesmo ausentes no difratograma do material caulim calcinado. Aos 7 dias, a pasta CCC apresentou pequenos picos de estratlingita indicando sua formação.

Diante dos gráficos, o principal produto formado na mistura entre cal e os metacaulins utilizados, associado ao uso dos agentes aceleradores nas idades iniciais foi o monocarboaluminato. Esse composto também tem sido encontrado em outros trabalhos nas idades analisadas (ZHANG et al., 2020; GAMEIRO et al. 2012; BAKOLAS et al., 2006; FRÍAS e CABRERA, 2001).

A estratlingita também é um composto costumeiramente encontrado na mistura cal-metacaulim, entretanto a idade na qual começam a surgir picos no difratograma varia. Frías e Cabrera (2001) só começam a identificar picos desse composto a partir de 9 dias, por outro lado, Zhang et al. (2020) já observa a partir dos 3 dias e Bakolas et al. (2006) a partir dos 7 dias. Bakolas et al. (2006) ainda afirma baseado nas respostas de análises térmicas que a baixa cristalinidade da estratlingita não permitiu a visualização do pico em idades anteriores aos 7 dias.

Além dos compostos mencionados, alguns autores identificam ainda fases como hidrogrossularita – C_3AH_6 (ZHANG et al., 2020), hidrogranada C_4AH_{13} (GAMEIRO et al., 2012) e CSH (BAKOLAS et al., 2006) ao longo das idades analisadas. A hidrogrossularita foi identificada na condição de cura ao ar (UR = 60%) usada por Zhang et al. (2020). A hidrogranada é usualmente formada quando a temperatura de cura ocorre a 55ºC (GAMEIRO et al. 2012). Por fim, o CSH possui difícil identificação no DRX devido ao seu alto grau de amorficidade (SERRY et al., 1984; MOROPOULOU et al., 2004; BAKOLAS et al., 2006).

Comparando as idades analisadas, observa-se que poucas mudanças são vistas. Os picos de Portlandita tendem a diminuir, enquanto que os picos de monocarboaluminato também reduzem. O mesmo comportamento também é visto nos trabalhos analisados com o avanço das idades, juntamente com o surgimento dos picos de estratlingita, de modo que em condições de cura úmida, o principal produto identificado a partir dos 28 dias é a estratlingita (SERRY, 1984; FRÍAS e CABRERA, 2001; BAKOLAS, 2006; GAMEIRO, 2012; AZERÊDO, 2015).

Segundo Azerêdo et al. (2015), quando o teor de metacaulim é alto, mais alumínio está disponível para formar outras fases como $Ca_2Al(OH)_73H2O$ e menos cálcio está disponível para formar as fases de carbonato de cálcio; e ainda o alto teor de cal contribui para formação de monocarboaluminato e permite permanecer ao longo do tempo.

A pasta de referência de cal e caulim calcinado apresentou pequenos picos de estratlingita que não foram obervados nas pastas com cloreto de cálcio. Conforme resultados de mini-slump e do aparelho de Vicat, isso pode ser resultado do retardo no desenvolvimento da microestrutura pela maior fluidez dessas pastas. Shi e Day (2000) apontam que a introdução do $CaCl_2$ diminui o PH da solução, retarda a dissolução da pozolana e acelera a dissolução do $Ca(OH)_2$.

Diante dos resultados dos difratogramas pode-se dizer que o ganho de resistência estaria associado à formação do monocarboaluminato, entretanto deve-se ressaltar a formação de fases amorfas como CSH e estratlingita que não podem ser visualizadas no DRX nas idades iniciais (SERRY et al, 1984; MOROPOULOU, 2004; BAKOLAS et al., 2006), mas que podem contribuir para a pega e endurecimento do material.

Pequenos picos de calcita são vistos nas pastas de cal e metacaulim apesar da carbonatação não ser favorecida na condição de cura úmida. Sua formação pode ser consequência de falha no isolamento durante a cura, da existência de CO_2 dissolvido na água pelo processo de mistura ou proveniente da cal, conforme picos vistos em seu difratograma (Figura 11).

Comparando os aditivos e a aceleração do tempo de pega nas pastas de cal e metacaulim, o pico de monocarboaluminato que ocorre em $2\theta = 12^o$ é maior para as pastas que apresentaram menor tempo de pega: CMCCc5 e CMCCc10. Entretanto para as pastas de cal e caulim calcinado, esse parâmetro não parece fazer sentido. Nesse caso, o surgimento da fase estratlingita poderia ser um indicativo melhor. Cizer et al (2010) afirma que o papel das fases hidratadas na resistência é mais pronunciado que das fases de cálcio carbonatadas.

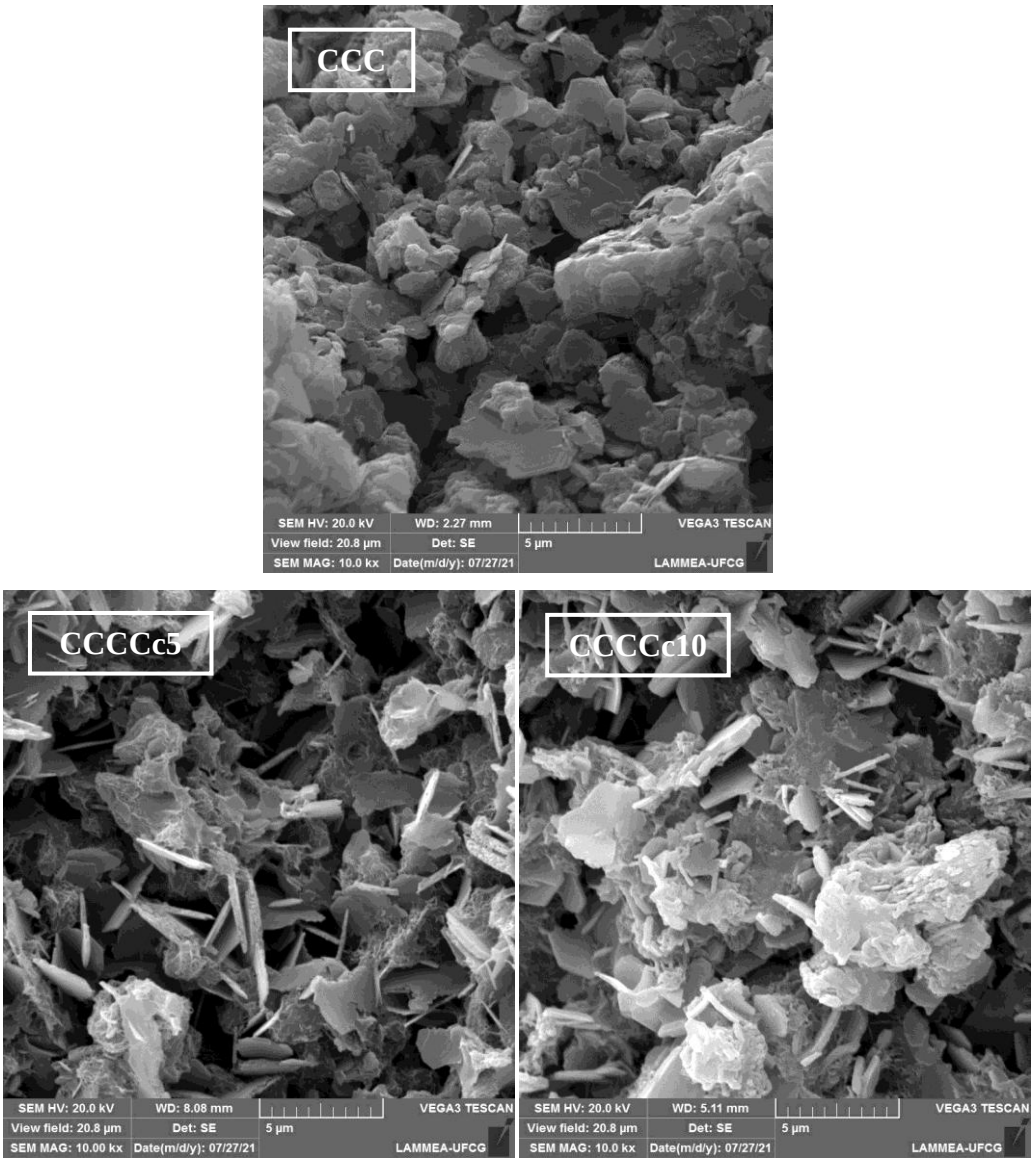
Quanto à associação do DRX com as curvas calorimétricas (Figuras 41 e 42), o primeiro pico estaria relacionado à dissolução dos compostos e não é claramente identificado na curva. O segundo pico estaria relacionado à formação de monocarboaluminato e aluminato de cálcio hidratado. Zhang et al. 2020, associou esse segundo pico à formação de CSH e C_3AH_6, entretanto nas pastas analisadas por ele havia 20 e 40% de metacaulim e foram curadas ao ar. Os autores ainda identificaram um terceiro pico que foi associado à formação

de estratlingita e monocarboaluminato. Nas pastas avaliadas nesse trabalho, não possível identificá-lo possivelmente pelo tipo de calorímetro usado. Um terceiro pico estaria nesse caso também associado aos compostos indicados por Zhang et al. 2020.

5.2.2 MEV

Na Figura 45 podem ser vistas as imagens obtidas no MEV das pastas de cal e caulim calcinado e agentes aceleradores na idade de 7 dias em cura úmida.

Figura 45 – Imagens do MEV das amostras de cal e caulim calcinado.



Nas imagens das amostras as fases que podem ser identificadas são estratlingita (S), na forma de finos folhelhos (FRÍAS et al. 2012; KWAN et al. 1995) e monocarboaluminato (M), vistas como finas placas hexagonais (TAYLOR, 1992). É possível ver que, a morfologia das fases presentes nas pastas estudadas, se apresenta com forma bem definida. Entretanto, é difícil diferenciar estratlingita de monocarboaluminato apenas através das imagens, pela proximidade entre folhelho e placas (AZERÊDO et al., 2015). Outro composto que pode estar presente nas imagens, mas pela sua forma laminar hexagonal (ZHANG et al., 2020; NUNES et al., 2018; RUIZ-AGUDO e RODRIGUEZ-NAVARRO, 2009) não foi diferenciado dos demais compostos, é a portlandita.

Baseado nos resultados de DRX pode-se supor que a maior parte das formas identificadas são monocarboaluminatos e portlandita. Pera e Amrouz (1998) apontam a formação do monocarboaluminato pela reação entre metacaulinita e $CaCO_3$ em misturas de cal e lodo calcinado resultante da indústria de papel. Rojas e Rojas (2003) indicam que a formação de carbonatos hidratados ocorrem devido a presença de CO_2 e ou $CaCO_3$ nas pastas, que podem ser consequência da presença de CO_2 na elaboração e etapas de mistura, da cal hidratada relativamente carbonatada e de gás carbônico dissolvido na água de mistura.

Comparando os materiais adicionados às pastas de cal e caulim calcinado, observa-se que a as pastas que apresentaram maior tempo de pega, sendo aquelas com cloreto de cálcio, possuem estrutura menos densa, de modo que as arestas das placas e dos folhelhos aparecem mais perceptíveis (Figura 45).

Shi e Day (2000) trazem a micrografia de pasta de cal, cinza vulcânica e cloreto de cálcio, aos 28 dias e curadas a 35ºC. Nela é possível observar o CSH como material sem forma envolvendo placas hexagonais, que os autores associam aos compostos como hidroganada e $C_3A{\cdot}CaCl_2{\cdot}10H_2O$

Resumo desta seção

Os seguintes pontos podem ser destacados:

Nas pastas de cal e metacaulim as principais fases detectadas foram: portlandita, monocarboaluminato, quartzo, caulinita, ilita, calcita e aluminato de cálcio hidratado ($Ca_2Al(OH)_7 3H2O$).

Nas pastas de cal e caulim calcinado, em decorrência do caráter amorfo do caulim calcinado, apenas as fases portlandita, monocarboaluminato, calcita e aluminato de cálcio hidratado foram vistas. As pastas com tempo de endurecimento mais rápido apresentaram picos de estratlingita aos 7 dias.

Os aditivos até a idade avaliada não apresentaram influência nos produtos de hidratação formados. As imagens de microscopia eletrônica de varredura mostraram predominantemente a existência de partículas na forma de placas ou folhelhos, que foram associados ao monocarboaluminato, portlandita e estratlingita.

5.3 ARGAMASSAS

5.3.1 MESA DE CONSISTÊNCIA

Na Tabela 8 são apresentados os resultados obtidos a partir da mesa de consistência das argamassas estudadas, com as relações de água/aglomerante (a/agl.) e água/sólidos (a/s) obtidos para uma consistência de 260 mm ± 10.

Tabela 8 – Teor de água nas argamassas estudadas.

Identificação das argamassas conforme nomenclatura das pastas	Água (g)	Relação água/aglomerante	Relação água/sólidos
CMC	580	0,928	0,232
CMCCc10	580	0,928	0,232
CCC	550	0,880	0,220
CCCCc10	540	0,864	0,216

Da Tabela 8 observa-se que o uso do cloreto de cálcio teve pouca ou nenhuma influência no espalhamento das argamassas. No caso das argamassas com metacaulim, esse dado está condizente com os resultados de espalhamento no mini-slump das referidas pastas, nas quais pouca mudança no espalhamento foi vista mantendo o teor de água. Entretanto, para as argamassas de cal e caulim calcinado em laboratório, a pequena diferença vista não condiz com a diferença de 33% no espalhamento das pastas de cal e caulim calcinado de referência e com 10% de $CaCl_2$.

Comparando as duas pozolanas, observa-se que assim como ocorreu nas pastas, as argamassas de cal e caulim calcinado demandam menos água que as argamassas de cal e metacaulim comercial.

5.3.2 DENSIDADE DE MASSA

As densidades de massa fresca das argamassas produzidas são apresentadas na Tabela 9.

Tabela 9 – Densidade de massa fresca das argamassas.

Identificação das argamassas conforme nomenclatura das pastas	Densidade de massa (kg/m^3)
CMC	2009,6
CMCCc10	2042,1
CCC	2059,3
CCCCc10	2030,2

Os valores apresentados pouco se diferenciam e classificam-se segundo NBR 13281 (ABNT, 2005) no tipo D5 e segundo Carasek (2010) como argamassas normais.

5.3.3 RESISTÊNCIA À TRAÇÃO NA FLEXÃO E À COMPRESSÃO

Na análise do desempenho mecânico das argamassas foram realizados os ensaios de resistência à tração na flexão e resistência à compressão aos 28 dias. Os resultados podem ser verificados nas Figuras 53 e 54.

Figura 46 – Resistência à tração na flexão das argamassas.

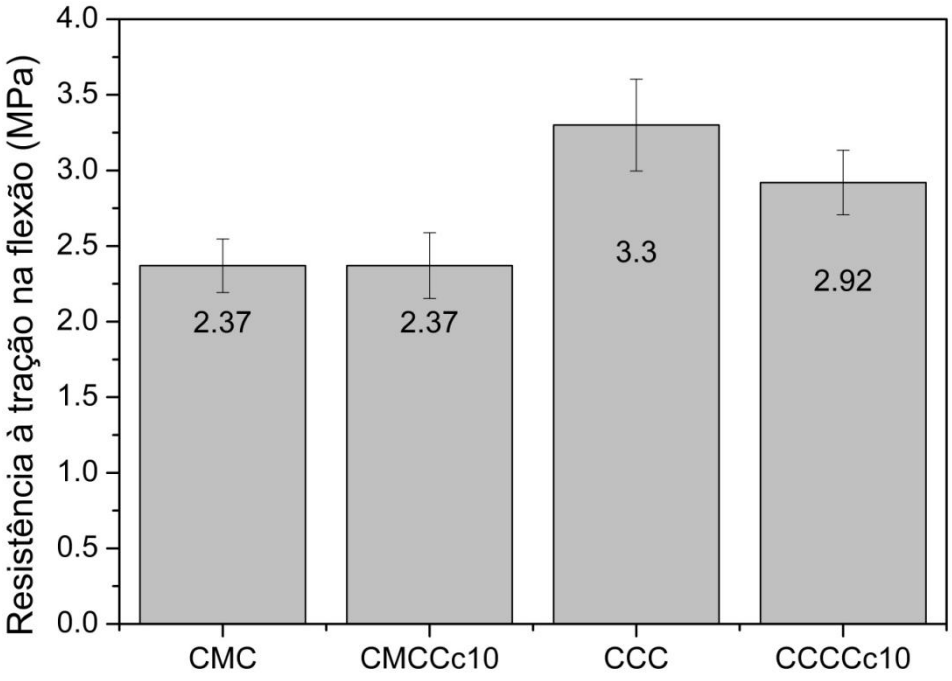
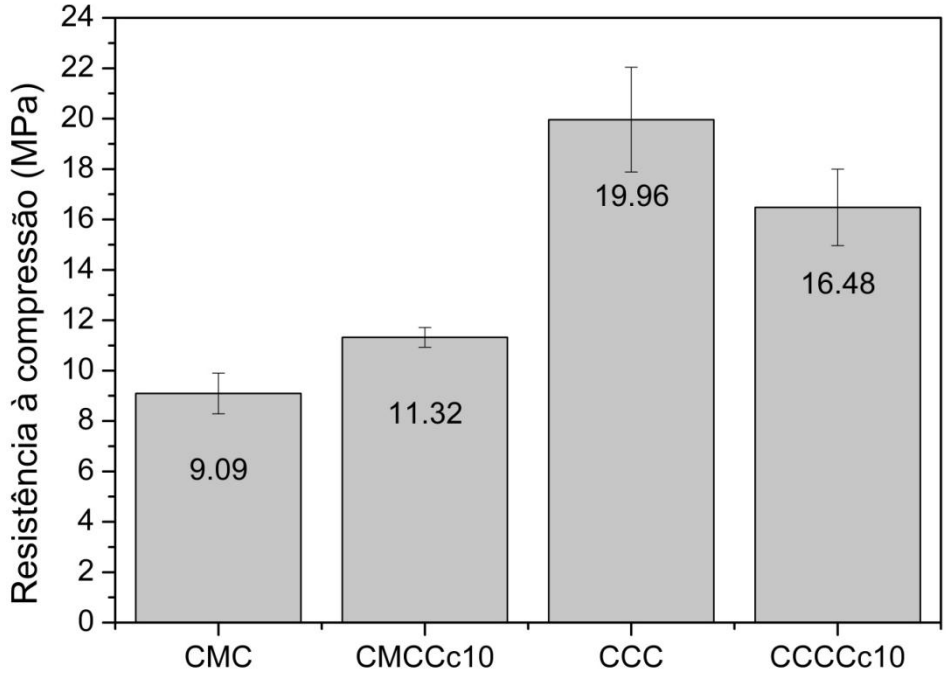


Figura 47 – Resistência à compressão das argamassas.



A resistência à flexão das argamassas de cal e os metacaulins estudados atingiram valores que variaram de 2,37 a 3,3 MPa (Figura 53). Quanto a resistência à compressão os valores variaram entre 9,09 e 16,48 MPa (Figura 54). Comparando as pozolanas utilizadas, o

caulim calcinado apresentou resistências mais elevadas, de modo que a pasta CCC obteve resistência à compressão 2,2 vezes maior que da pasta CMC, o que pode ser associado a maior amorficidade e finura do material, bem como menor porosidade e teor de água da argamassa. O efeito foi mais evidente nas pastas de referência e nas resistências à compressão.

O cloreto de cálcio, por sua vez, melhorou a resistência à compressão da pasta de cal e MC, mas reduziu a resistência da pasta de cal e CC. Singh et al. (2002) também identificou redução na resistência mecânica quando utilizou $CaCl_2$ em relação a pasta cimentícia de referência. Entretanto, com a utilização associada do acelerador e de superplastificante, a resistência foi maior que a de referência. Maiores explicações não são apresentadas.

As resistências obtidas nas pastas apresentadas acima são típicas da preponderância da reação pozolânica. Em pastas de cal pura, o valores giram em torno de 0,3 MPa a 1,6 MPa aos 90 dias (VEIGA, 2017). Mesmo para argamassas de cal e metacaulim, as resistências obtidas foram significativas. Azerêdo et al. (2015) obteve resistência à compressão para o mesmo traço utilizado de 6,6 MPa.

Resistências elevadas não são esperadas ou mesmo desejadas para fins de aplicação em argamassas de restauro, tendo em vista que a diferença delas com as originais podem acarretar em fissuras em decorrência da diferença de rigidez dos materiais. Entretanto, ajustes quanto à proporção de cal e areia podem ser realizados.

6. CONCLUSÕES

O presente estudo objetivou investigar o efeito do cloreto de cálcio, como agente acelerador de pega em pastas de cal-metacaulim, quanto à cinética de endurecimento, reologia e microestrutura. Para isso, propriedades no estado fresco e endurecido das pastas com dois metacaulins foram avaliadas, sendo um metacaulim comercial (MC) e um metacaulim decorrente da calcinação de caulim em laboratório (CC). O cloreto de cálcio foi utilizado em duas proporções de adição: 5% e 10%. Ao final do estudo, algumas misturas de argamassas foram produzidas para observação do comportamento mecânico das mesmas. Diante dos resultados obtidos podem-se destacar os seguintes aspectos:

- Quanto às propriedades reológicas da pasta fresca:

Com base nos resultados de reologia observou-se que o caulim calcinado em laboratório apresentou maior espalhamento das pastas no mini-slump e menores tensões de cisalhamento que o metacaulim comercial. A possível formação de aglomerados em consequência da finura do CC e da cal bem como diferentes morfologias das partículas dos metacaulins utilizados podem justificar esse resultado. Em relação aos aditivos, a inclusão do cloreto de cálcio, aumentou a fluidez das pastas.

As pastas apresentaram no geral curvas de fluxo que se ajustam ao modelo da Lei de Potência. As pastas com MC com ajuste mais próximo do comportamento Hershel-Bulkley e aquelas mais fluidas, ou seja, as que continham CC, mais próximo do fluido de Bingham ou mesmo discretamente dilatante.

Nenhuma das pastas apresentou nos ciclos de histerese comportamento ideal tixotrópico ou reopéxico. Entretanto, assim como na classificação do fluido, houve predominância tixotrópica nas pastas com MC e reopéxica nas pastas mais fluidas, com CC. Pequenas áreas de histerese foram vistas e indicam pequena instabilidade na estruturação dos materiais. Isso indica que após a aplicação da argamassa de revestimento, ocorre um rápido aumento de viscosidade, o que evita o escorrimento do material na parede. O ensaio tixotrópico realizado com 3 intervalos apresentou respostas que indicam que não houve quebra efetiva da estrutura coloidal das pastas e portanto, não foi possível obter resultados conclusivos.

- Quanto à cinética de endurecimento:

O ganho de resistência à penetração das pastas avaliada por meio do aparelho de Vicat, mostrou que as pastas com cal e MC endureceram mais rapidamente que as de cal e CC. O cloreto de cálcio acelerou o ganho de rigidez nas pastas com MC e retardou naquelas com CC. A consistência mais fluida das pastas com CC e com cloreto de cálcio acarretou no retardo.

A calorimetria semi-adiabática mostrou que o cloreto de cálcio gerou aumento nas temperaturas iniciais das pastas que o continham, em decorrência de sua dissolução. Os picos obtidos nessas pastas também são mais altos e o tempo para ocorrência dos picos foi menor.

- Quanto à microestrutura:

As fases detectadas aos 3 e 7 dias nos difratogramas para pastas de cal e MC portlandita, monocarboaluminato, quartzo, caulinita, ilita, calcita e aluminato de cálcio hidratado ($Ca_2Al(OH)_73H2O$). Nas pastas de cal e CC, apenas portlandita, monocarboaluminato, ilita, aluminato de cálcio hidratado foram observadas, consequência de o caulim calcinado ser mais amorfo. Aos 7 dias, pequenos picos de strantligita surgiram na pasta de referência com CC. Dessa forma, o principal composto decorrente da reação pozolânica foi o monocarboaluminato, cujos picos diminuem com o avanço da idade.

Em relação, à influência dos aditivos na cinética de endurecimento, observou-se que a resposta não foi única. Desse modo, dentre as pastas de cal e MC, maiores picos de monocarboaluminato foram identificados nas pastas com menor tempo de endurecimento, ou seja, as que continham cloreto de cálcio. Por outro lado, nas pastas de cal e CC, a formação do pico de estratlingita parece estar associada ao menor tempo de endurecimento, nesse caso, da pasta de referência. Picos de CSH não foram observados.

Por fim, as imagens de microscopia das pastas de cal e CC aos 7 dias mostraram finas placas hexagonais, cuja morfologia é condizente com monocarboaluminato, stratlingita e portlandita, entretanto baseado nos difratogramas, acredita-se que o monocarboaluminato seja preponderante. Observou-se ainda que estruturas menos densas foram vistas nas pastas com maior tempo de endurecimento, ou seja, aquelas com cloreto de cálcio, coerente com o atraso na formação dos produtos hidratados.

- Quanto ao comportamento das argamassas:

A quantidade de água demandada nas argamassas de cal e CC foi menor que as de cal e MC e, portanto, está condizente com os resultados obtidos para as pastas. As argamassas obtiveram boas resistências mecânicas, entretanto o valor obtido para as argamassas de cal e CC foi maior que as de cal e MC, o que pode ser associado à maior finura e amorficidade do CC. O cloreto de cálcio melhorou a resistência à compressão na argamassa com MC e reduziu na argamassa com CC.

Sugestões para futuros trabalhos:

- Análise reológica a partir de outras geometrias no reômetro;
- Influência da relação água/aglomerante nos parâmetros de ajuste dos Modelos Reológicos;
- Análise do ensaio tixotrópico “3ITT” em pastas de cal e cal e pozolana;
- Avaliação da utilização da sílica ativa em pastas de cal;
- Estudar aditivos aceleradores usualmente utilizados para projeção de materiais cimentícios;
- Avaliação da influência do potencial zeta na reologia de pastas de cal com diferentes adições pozolânicas e agentes aceleradores de pega.
- Análise da influência da morfologia das adições minerais pozolânicas na reologia de pastas de cal.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGGELAKOPOULOU, E.; BAKOLAS, A.; MOROPOULOU, A. Properties of lime-metakolin mortars for the restoration of historic masonries. **Applied Clay Science**, v. 53, n. 1, p. 15–19, 2011.

ALVES, B. M. O. **Argamassa autonivelante para contrapiso: efeito do tipo de cimento no comportamento físico-mecânico.** Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Infraestrutura e Desenvolvimento Energético do Núcleo de Desenvolvimento Amazônico em Engenharia. Universidade Federal do Pará. Tucuruí, 2020. 111p.

AMENTA, M. et al. The role of aggregate characteristics on the performance optimization of high hydraulicity restoration mortars. **Construction and Building Materials**, v. 153, p. 527–534, 2017.

ANDRADE, L. de B. **Análise da influência da substituição do agregado miúdo natural por materiais granulares porosos residuais na fase plástica de concretos.** Tese. Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil (PPGEC). Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Florianópolis, 2008.

ANDRADE NETO, J. S. et al. Influence of phosphogypsum purification with lime on the properties of cementitious matrices with and without plasticizer. **Construction and Building Materials**, v. 299, 2021.

APOSTOLOPOULOU, M. et al. Mapping and holistic design of natural hydraulic lime mortars. **Cement and Concrete Research**, v. 136, n. December 2019, p. 106167, 2020.

APOSTOLOPOULOU, M.; BAKOLAS, A.; KOTSAINAS, M. Mechanical and physical performance of natural hydraulic lime mortars. **Construction and Building Materials**, v. 290, p. 13–15, 2021.

ARIZZI, A.; CULTRONE, G. Aerial lime-based mortars blended with a pozzolanic additive and different admixtures: A mineralogical, textural and physical-mechanical study. **Construction and Building Materials**, v. 31, p. 135–143, jun. 2012.

ARIZZI, A.; CULTRONE, G. Comparing the pozzolanic activity of aerial lime mortars made with metakaolin and fluid catalytic cracking catalyst residue: A petrographic and physical-mechanical study. **Construction and Building Materials**, v. 184, p. 382–390, 2018.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). NBR 5751: **Materiais pozolânicos - Determinação da atividade pozolânica com cal aos sete dias.** Rio de Janeiro, 2015.

____. NBR 7175: **Cal hidratada para argamassas – Requisitos.** Rio de Janeiro, 2003.

____. NBR 7215: **Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão de corpos de prova cilíndricos.** Rio de Janeiro, 2019.

____. NBR 12006 | MB-3333**: Cimento - Determinação do calor de hidratação pelo método de garrafa de Langavant - Método de ensaio.** Rio de Janeiro, 1990.

____. NBR 12653**: Materiais pozolânicos – Requisitos.** Rio de Janeiro, 2014.

____. NBR 13956-1: **Sílica ativa para uso com cimento Portland em concreto, argamassa e pasta. Parte 1: Requisitos.** Rio de Janeiro, 2012.

____. NBR 13276: **Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos – preparo da mistura e determinação de consistência.** Rio de Janeiro, 2016.

____. NBR 13278: **Argamassa para assentamento de paredes e revestimento de paredes e tetos - Determinação da densidade de massa e do teor de ar incorporado.** Rio de Janeiro, 2005.

____. NBR 13279: **Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos - Determinação da resistência à tração na flexão e à compressão.** Rio de Janeiro, 2005.

____. NBR 13281: **Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos - Requisitos.** Rio de Janeiro, 2005.

____. NBR 14399: **Cal hidratada para argamassas - Determinação da água da pasta de consistência normal.** Rio de Janeiro, 1999.

____. NBR 15894-1: **Metacaulim para uso com cimento Portland em concreto, argamassa e pasta.** Parte 1: Requisitos. Rio de Janeiro, 2010.

____. NBR 16541: **Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos - Preparo da mistura para a realização de ensaios.** Rio de Janeiro, 2016.

____. NBR 16605: **Cimento portland e outros materiais em pó – Determinação da massa específica.** Rio de Janeiro, 2017.

____. NBR 16607: **Cimento Portland — Determinação dos tempos de pega.** Rio de Janeiro, 2018.

____. NBR 16697: **Cimento Portland - Requisitos.** Rio de Janeiro, 2018.

____. NBR NM 45: **Agregados – Determinação da massa unitária e volume de vazios**. Rio de Janeiro, 2006.

____. NBR NM 65: **Cimento portland - Determinação do tempo de pega**. Rio de Janeiro, 2018.

AZEREDO, G.; MOREL, J. C.; LAMARQUE, C. H. Applicability of rheometers to characterizing earth mortar behavior. Part I: Experimental device and validation. **Materials and Structures/Materiaux et Constructions**, v. 41, n. 8, p. 1465–1472, 2008.

AZERÊDO, A. F. N. DE. **Estudo Do Resíduo De Caulim Em Argamassas a Base De Cal Quanto Às Suas Propriedades Frescas, Endurecidas E Microestruturais.** Tese (Doutorado). Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil. Universidade Federal de Pernambuco. Recife, 2012. 229p.

AZERÊDO, A. F. N. DE et al. Hardened properties of lime based mortars produced from kaolin wastes. **Key Engineering Materials**, v. 600, p. 282–296, 2014.

AZEREDO, A. F. N. DE; STRUBLE, L. J.; CARNEIRO, A. M. P. Microstructural characteristics of lime-pozzolan pastes made from kaolin production wastes. **Materials and Structures/Materiaux et Constructions**, v. 48, n. 7, p. 2123–2132, 2015.

BAKOLAS, A. et al. Evaluation of pozzolanic activity and physicomechanical characteristics in metakaolin-lime pastes. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 84, n. 1, p. 157–163, 2006.

BANFILL, P. F. G. **Rheological measurements with cement pastes in viscosimeters: a comprehensive approach**. Rheology of Fresh Cement and Concrete: Proceedings of the International Conference organized by the British Society of Rheology. **Anais**...London: Taylor & Francis, 1991

BANFILL, P. F. G. Rheological methods for assessing the flow properties of mortar and related materials. **Construction and Building Materials**, v. 8, n. 1, p. 43–50, 1994.

BANFILL, P. F. G. et al. Effect of activation conditions of a kaolinite based waste on rheology of blended cement pastes. **Cement and Concrete Research**, v. 39, n. 10, p. 843–848, 2009.

BANFILL, P.; FRIAS, M. Rheology and conduction calorimetry of cement modified with calcined paper sludge. **Cement and Concrete Research**, v. 37, n. 2, p. 184–190, 2007.

BARNES, H. A.; HUTTON, J. F.; K. WALTERS, F. R. S., **An introduction to reheology**. 1st ed. Elsevier, Amsterdan, 1989.

BETIOLI, A. M. **Influência dos polímeros MHEC e EVA na hidratação e comportamento reológico de pastas de cimento portland.** Tese (Doutorado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil - PPGEC. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2007. 188p.

BETIOLI, A. M. et al. Caracterização reológica de pasta cimentícia: associação de técnicas complementares. p. 37–48, 2009.

BORGES, C.; SANTOS SILVA, A.; VEIGA, R. Durability of ancient lime mortars in humid environment. **Construction and Building Materials**, v. 66, p. 606–620, 2014.

CARASEK, Helena. Argamassas. In: ISAIA, G. C. (Ed.) **Materiais de Construção Civil e Princípios de Ciência e Engenharia de Materiais.** São Paulo: IBRACON, 2010. p.892-944.

CASSAGNABÈRE, F. et al. Impact of metakaolin characteristics on the rheological properties of mortar in the fresh state. **Cement and Concrete Composites**, v. 37, n. 1, p. 95–107, 2013.

CHO, J. S. et al. Performance improvement of local Korean natural hydraulic lime-based mortar using inorganic by-products. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 34, n. 5, p. 1385–1392, 2017.

CIZER, O., VAN BALEN K. e VAN GEMERT D. Competition Between Hydration and Carbonation in Hydraulic Lime and Lime-Pozzolana Mortars**. Advanced Materials Research** v. 133-134, p. 241-246. Trans Tech Publications, Switzerland, 2010.

COELHO, A. Z. G., TORGAL, F. P., e JALALI, S. (2009). **A cal na Construção.** Tecminho, Universidade do Minho. Guimarães, 2009.

COLLINS, F.; LAMBERT, J.; DUAN, W. H. The influences of admixtures on the dispersion, workability, and strength of carbon nanotube-OPC paste mixtures. **Cement and Concrete Composites**, v. 34, n. 2, p. 201–207, 2012.

CONCRETE CONSTRUCTION, **The role of calcium chloride in concrete.** The Aberdeen Group, 1976,

COSTA, F. L. et al. Influência do uso de aditivo acelerador de resistência baseado em nitrato de cálcio no desempenho de argamassas de cimento Portland com adição de cinza volante. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 23, n. 3, 2018.

CURCIO, F. e DeANGELIS, B. A., Dilatant Behavior of superplasticized cement pastes containing metakaolin. **Cement and Concrete Research**. Vol. 28, p. 629-634, 1998.

CYR, M.; LEGRAND, C.; MOURET, M. Study of the shear thickening effect of superplasticizers on the rheological behaviour of cement pastes containing or not mineral additives. **Cement and Concrete Research**, v. 30, n. 9, p. 1477–1483, 2000

FERRARA, L. et al. On the identification of rheological properties of cement suspensions: Rheometry, Computational Fluid Dynamics modeling and field test measurements. **Cement and Concrete Research**, v. 42, n. 8, p. 1134–1146, 2012.

FEYS, D.; VERHOEVEN, R.; DE SCHUTTER, G. Why is fresh self-compacting concrete shear thickening? **Cement and Concrete Research**, v. 39, n. 6, p. 510–523, 2009.

FORTES-REVILLA, C.; MARTÍNEZ-RAMÍREZ, S.; BLANCO-VARELA, M. T. Modelling of slaked lime-metakaolin mortar engineering characteristics in terms of process variables. **Cement and Concrete Composites**, v. 28, n. 5, p. 458–467, 2006.

FOURMENTIN, M., FAURE, P., GAUFFINET, S., PETER, U., LESUEUR, D., DAVILLER, D., OVARLEZ, G., COUSSOT, P. Porous structure and mechanical strength of cement-lime pastes during setting, **Cement and Concrete Research**, v. 77, p. 1-8, 2015.

FOURMENTIN, M. et al. Rheology of lime paste—a comparison with cement paste. **Rheologica Acta**, v. 54, n. 7, p. 647–656, 2015.

FRÍAS, M., ROJAS, M.I. S. de, CABRERA. J., The effect that the pozzolanic reaction of metakaolin has on the heat evolution in metakaolin-cement mortars, **Cement and Concrete Research**, v. 30, i. 2, p. 209-216, 2000.

FRÍAS, M.; CABRERA, J. Influence of MK on the reaction kinetics in MK/lime and MK-blended cement systems at 20°C. **Cement and Concrete Research**, v. 31, n. 4, p. 519–527, 2001.

FRÍAS, M., VIGIL, R., GARCÍA, R., RODRÍGUEZ, O., GOÑI, S., VEGAS I., Evolution of mineralogical phases produced during the pozzolanic reaction of different metakaolinite by-products: Influence of the activation process, **Applied Clay Science**, v. 56, p 48-52, 2012.

FUNAHASHI JÚNIOR, E. I. **Influência do tipo de cimento Portland no desempenho de pastas e argamassas a partir de medidas calorimétricas: uma contribuição ao estudo de desempenho do concreto.** Dissertação. Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo – IPT. São Paulo, 2018.

GAMEIRO, A. et al. Hydration products of lime-metakaolin pastes at ambient temperature with ageing. **Thermochimica Acta**, v. 535, p. 36–41, 2012.

GAMEIRO, A. et al. Physical and chemical assessment of lime-metakaolin mortars: Influence of binder:aggregate ratio. **Cement and Concrete Composites**, v. 45, p. 264–271, 2014.

GIORDANI, C.; MASUERO, A. B. Blended mortars: Influence of the constituents and proportioning in the fresh state. **Construction and Building Materials**, v. 210, p. 574–587, 2019.

GIOSUÈ, C. et al. Effect of pore structure on the performance of photocatalytic lightweight lime-based finishing mortar. **Construction and Building Materials**, v. 171, p. 232–242, 2018.

GOMES, F. M. P. **Concreto nas primeiras idades: propriedades e Modelagem termomecânica simplificada.** Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Goiás. Goiânia, 2011. 160 p.

GRILO, J. et al. Mechanical and mineralogical properties of natural hydraulic lime-metakaolin mortars in different curing conditions. **Construction and Building Materials**, v. 51, p. 287–294, 2014.

IZAGUIRRE, A.; LANAS, J.; ÁLVAREZ, J. I. Characterization of aerial lime-based mortars modified by the addition of two different water-retaining agents. **Cement and Concrete Composites**, v. 33, n. 2, p. 309–318, 2011.

JANOTKA, I. et al. Metakaolin sand-blended-cement pastes: Rheology, hydration process and mechanical properties. **Construction and Building Materials**, v. 24, n. 5, p. 791–802,

2010.

KOZLOVCEV, P.; PŘIKRYL, R. Compositional characteristics and experimental burning of selected Lower Palaeozoic limestones from the Prague Basin (Barrandian area, Czech Republic) suitable for the production of natural hydraulic lime. **Bulletin of Engineering Geology and the Environment**, v. 76, n. 1, p. 21–37, 2017.

KWAN, S.; La ROSA, J. e GRUTZECK, M. W., Si and Al MASNMR Study of Stratlingita. **Journal of the American Ceramic Society.** v. 78, p. 1921-1926, 1995.

LARRARD, F. DE; FERRARIS, C. F.; SEDRAN, T. Fresh concrete: A Herschel-Bulkley material. **Materials and Structures/Materiaux et Constructions**, v. 31, n. 211, p. 494–498, 1998.

LEINITZ, S., LU, Z., BECKER, S., STEPHAN, D., KLITZING, R., SCHMIDT, W. **Influence of Different Accelerators on the Rheology and Early Hydration of Cement Paste.**. In: Mechtcherine V., Khayat K., Secrieru E. (eds) Rheology and Processing of Construction Materials. RheoCon 2019, SCC 2019. RILEM Bookseries, v. 23. Springer, Cham, 2020.

LIMA, J. M. **Estudo de aproveitamento do resíduo do beneficiamento de caulim como matéria prima na produção de pozolanas para cimentos compostos e pozolânicos.** Dissertação (Mestrado em Engenharia civil), UFPA, Belém - PA, 2004.

LOOTENS, D., JOUSSET, P., MARTINIE, L., ROUSSEL, N., FLATT, R. J. Yield stress during setting of cement pastes from penetration tests, **Cement and Concrete Research**, v. 39, n.5, p. 401-408, 2009.

MACIOSKI, G. **Avaliação do comportamento de argamassas estabilizadas para revestimento.** Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2014.

MAŁASZKIEWICZ, D. e OSIPIUK, M. **Effect of Mineral Additions on Rheology and Fresh Properties of Cement Pastes and Mortars**. In: Mechtcherine V., Khayat K., Secrieru E. (eds) Rheology and Processing of Construction Materials. RheoCon 2019, SCC 2019. RILEM Bookseries, v. 23. Springer, Cham, 2020.

MANSOUR, S. M. et al. Improvement of rheological behaviour of cement pastes by incorporating metakaolin. **European Journal of Scientific Research**, v. 42, n. 3, p. 442–452, 2010.

MARTINS, E. J. **Procedimento Para Dosagem De Pastas Para Argamassa Auto-Nivelante.** Dissertação. Programa de Pós-graduação em Construção Civil. Universidade Federal Do Paraná. Curitiba, 2009. 139p.

MEDEIROS, M. H. F. de; HOPPE FILHO, J.; GOBBI, A.; PEREIRA, E. Pozolanas de elevada reatividade: uma avaliação crítica do ensaio de Índice de Atividade Pozolânica (IAP)

com cal usando Difração de Raios X. **Ambiente Construído**, Porto Alegre,v. 15, n. 3, p. 19-29, 2015.

MENEZES, A. L. R. DE. **Caracterização das argamassas históricas existente na Usina Ilha Bela localizada no município de Ceará Mirim/RN.** Dissertação. Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2019.

MEHTA, P. K., MONTEIRO, P.J.M. **Concreto: Microestrutura, Propriedades e Materiais**, PINI, São Paulo, 1994.

MEZGER, T. G. **The Rheology Handbook: For Users of Rotational and Oscillatory Rheometers.** Hannover: Vincentz Network, 2006.

MOOREHEAD, D. R. Cementation by the carbonation of hydrated lime. **Cement Concrete Research**, 16, pp. 700-708, 1986.

MOROPOULOU, A.; BAKOLAS, A.; MOUNDOULAS, E. AGGELAKOPOULOU, E.; ANAGNOSTOPOULOU, S. Strength development and lime reaction in mortars for repairing historic masonries, **Cement and Concrete Composites**, v. 27, n. 2, p. 289-294, 2005.

MOROPOULOU, A. CAKMAK, A.,LABROPOULOS K. C., GRIEKEN, R. V., TORFS, K., Accelerated microstructural evolution of a calcium-silicate-hydrate (C-S-H) phase in pozzolanic pastes using fine siliceous sources: Comparison with historic pozzolanic mortars, **Cement and Concrete Research**, v. 34, n. 1, p. 1-6, 2004.

MOUDGIL, B. M., BEHL, S., PRAKASH T.S., Effect of Particle Size in Flocculation, **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 158, n. 2, p. 511-512, 1993.

MYRDAL, R. **Accelerating Admixtures for Concrete. State of the Art**: SINTEF Report N SBF BK A07025, Trondheim, 2007.

NEŽERKA, V. et al. Comprehensive study on mechanical properties of lime-based pastes with additions of metakaolin and brick dust. **Cement and Concrete Research**, v. 64, p. 17–29, 2014.

NÓBREGA, A. F. **Potencial de Aproveitamento de Resíduos de Caulim Paraibano Para o Desenvolvimento de Argamassas de Múltiplo Uso.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Urbana), Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa, 2007.

NORMA POTUGUESA (NP). EN 459-1: **Cal de construção; Parte 1: Definições, especificações e critérios de conformidade.** 2011.

____. EN 459-2: **Cal de construção; Parte 2: Métodos de Ensaio.** 2011.

NUNES, C., MÁCOVÁ P., FRANKEOVÁ D., ŠEVČÍK R., VIANI A., Influence of linseed oil on the microstructure and composition of lime and lime-metakaolin pastes after a long curing time, **Construction and Building Materials,** v. 189, 2018, p. 787-796.

OLIVEIRA, M.P. **Estudo de um caulim calcinado do estado da Paraíba como material de substituição parcial do cimento Portland.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola). Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande, 2004.

OLIVEIRA, S. V. **Reologia de pastas cimentícias contendo adições de minerais.** Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande, 2019.

OXY, Occidental Chemical Corporation. **Calcium Chloride in Portland Cement Concrete.** 2006.

PAPAYIANNI, I.; STEFANIDOU, M. Strength-porosity relationships in lime-pozzolan mortars. **Construction and Building Materials**, v. 20, n. 9, p. 700–705, 2006.

PAPO, A.; CAUFIN, B. A study of the hydration process of cement pastes by means of oscillatory rheological techniques. **Cement and Concrete Research**, v. 21, n. c, p. 1111–1117, 1991.

PAVLÍK, V.; UŽÁKOVÁ, M. Effect of curing conditions on the properties of lime, lime-metakaolin and lime-zeolite mortars. **Construction and Building Materials**, v. 102, p. 14–25, 2016.

PERA, Jean, AMROUZ Achène, Development of Highly Reactive Metakaolin from Paper Sludge. **Advanced Cement Based Materials**, v. 7, n. 2, p. 49-56, 1998.

PÉREZ-NICOLÁS, M. et al. Study on the effectiveness of PNS and LS superplasticizers in air lime-based mortars. **Cement and Concrete Research**, v. 82, p. 11–22, 2016.

PRUDÊNCIO, L. R. Accelerating admixtures for shotcrete. **Cement and Concrete Composites**, v. 20, n. 2–3, p. 213–219, 1998.

RAPP, P. Effect of Calcium Chloride on Portland Cements and Concretes. **Journal of Reserach of the National Bureau Standards.** RP 782. p. 499-517. 1935.

RAUCCI, J. S. et al. Efeito do método de mistura sobre o espalhamento mini-slump de pastas de cimento Portland. **Revista IBRACON de Estruturas e Materiais**, v. 11, n.2, p. 410-431, 2018.

RILEM TC 119-TCE. Avoidance of Thermal Cracking in Concrete in Early Ages. **Materials and Structures**, 30, 451-464. 1997.

ROJAS, M. F., ROJAS, M. I. S. de. The effect of high curing temperature on the reaction kinetics in MK/lime and MK-blended cement matrices at 60 °C, **Cement and Concrete Research**, v. 33, n. 5, p. 643-649, 2003.

ROMANO, Roberto Cesar de Oliveira; CARDOSO, Fábio Alonso; PILEGGI, Rafael Giuliano. Propriedades do concreto no estado fresco. In: **Concreto: ciência e tecnologia.** São Paulo: IBRACON, 2011.

ROMANO, R. C. O.; CINCOTTO, M. A. and PILEGGI, R. G.. Hardening phenomenon of Portland cement suspensions monitored by Vicat test, isothermal calorimetry and oscillatory rheometry. **Revista IBRACON de Estruturas e Materiais**. vol.11, n.5, p. 949-959. 2018.

ROMANO, R. C. O., MACIAEL, M. H., PILLEGI, R. G. & CINCOTTO, M. A. Monitoring of Hardening of Portland Cement Suspensions by Vicat Test, Oscillatory Rheometry, and Isothermal Calorimetry. **Applied Rheology**. n. 27., 10 p., 2017.

RUIZ-AGUDO, E.; RODRIGUEZ-NAVARRO, C. Microstructure and rheology of lime putty. **Langmuir**, v. 26, n. 6, p. 3868–3877, 2009.

SAFI, B.; BENMOUNAH, A.; SAIDI, M. Rheology and zeta potential of cement pastes containing calcined silt and ground granulated blast-furnace slag. **Materiales de Construccion**, v. 61, n. 303, p. 353–370, 2011.

SALES, L. P. B. et al. Study of rheological properties of lime–metakaolin slurries. **Applied Clay Science**, v. 215, n. June, 2021.

SANT, G., FERRARIS, C. F., WEISS, J. Rheological properties of cement pastes: A discussion of structure formation and mechanical property development, **Cement and Concrete Research**, v. 38, n. 11, p. 1286-1296, 2008.

SANTIAGO, C. C. **Argamassas Tradicionais de Cal.** Editora da Universidade Federal da Bahia (EDUFBA). Universidade Federal da Bahia. Salvador, 2007.

SANTOS, P.S., 1992. **Ciência e Tecnologia de Argilas.** 2 ed. ver. amp. Edgard Blücher, São Paulo.

SANTOS, F. N. et al. Rheological study of cement paste with metakaolin and/or limestone filler using Mixture Design of Experiments. **Construction and Building Materials**, v. 143, p. 92–103, 2017.

SANTOS, A. R. et al. Evolution of the microstructure of lime based mortars and influence on the mechanical behaviour: The role of the aggregates. **Construction and Building Materials**, v. 187, p. 907–922, 2018.

SATO, V. Y. **Contribuição ao estudo reológico de pastas cimentícias com adição de resíduo do beneficiamento de rochas ornamentais.** Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Universidade Federal do Espírito Santo. Vitória, 2015.

SCRIVENER, K., SNELLINGS, R. e LOTHENBACH, B. **A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials.** CRC Press. 2015.

SEABRA, M. P. et al. Admixtures effect on fresh state properties of aerial lime based mortars. **Construction and Building Materials**, v. 23, n. 2, p. 1147–1153, 2009.

SERGIO FILHO, J. et al . Estudo da reologia de pastas cimentícias contendo resíduo de tijolo cerâmico moído e metacaulim. **Matéria** (Rio J.), Rio de Janeiro , v. 25, n. 1, e-12554, 2020.

SERRY, M. A.; TAHA, A. S.; EL-HEMALY, S. A. S. e EL-DIDAMONY, H., Metakaolinlome hydration products. **Thermochimica Acta.** Vol. 79, p. 103-110, 1984.

SHANAHAN, N.; SEDAGHAT, A.; ZAYED, A. Effect of cement mineralogy on the effectiveness of chloride-based accelerator. **Cement and Concrete Composites**, v. 73, p. 226–234, 2016.

SHI, C., DAY, R. L. Pozzolanic reaction in the presence of chemical activators: Part I. Reaction kinetics, **Cement and Concrete Research**,v. 30, n. 1, p. 51-58, 2000.

SHI, C.; DAY, R. L. Pozzolanic reaction in the presence of chemical activators: Part II — Reaction products and mechanism, **Cement and Concrete Research**, v. 30, n. 4, p. 607-613, 2000.

SILVA, A. S. et al. Long-term behavior of lime-metakaolin pastes at ambient temperature and humid curing condition. **Applied Clay Science**, v. 88–89, p. 49–55, 2014.

SILVA, B. et al. Fresh and hardened state behaviour of aerial lime mortars with superplasticizer. **Construction and Building Materials**, v. 225, p. 1127–1139, 2019.

SINGH, N. B. et al. Effect of lignosulfonate, calcium chloride and their mixture on the hydration of RHA-blended portland cement. **Cement and Concrete Research**, v. 32, n. 3, p. 387–392, 2002.

SKRIPKIUNAS, G.; KIČAITE, A.; MACIJAUSKAS, M. The influence of calcium nitrate on the plasticizing effect of cement paste. **Journal of Civil Engineering and Management**, v. 22, n. 3, p. 434–441, 2016.

SOUSA, A. K. D. **Argamassas do grupo escolar Augusto Severo/RN: Caracterização e incidência de manifestações patológicas**. Dissertação. Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2014.

SOUZA, P. S. L. **Verificação da influência do uso de metacaulim de alta reatividade nas propriedades mecânicas do concreto de alta resistência.** 2003. Tese (Doutorado em Engenharia Civil). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2003.

STEFANIDOU, M.; TSARDAKA, E. C.; PAVLIDOU, E. Influence of nano-silica and nano-alumina in lime-pozzolan and lime-metakaolin binders. **Materials Today: Proceedings**, v. 4, n. 7, p. 6908–6922, 2017.

STRUBLE, L. J.; SCHULTZ, M. A. Using creep and recovery to study flow behavior of fresh cement paste. **Cement and Concrete Research**, v. 23, n. 6, p. 1369–1379, 1993.

STRUBLE, L. J., LEIT W., Rheological changes associated with setting of cement paste, **Advanced Cement Based Materials**, v. 2, n. 6, p. 224-230, 1995.

STRUBLE, L. J., JI X. Rheology, In. RAMACHANDRAN, V.S., BEAUDOIN, J. J.

Handbook of Analytical Techniques in Concrete Science and Technology, William Andrew Publishing, 2001, p. 333-367.

TADROS, T.F. **Rheology of Dispersions: Principles and Applications.** Wiley-VCH. Verlag GmbH & Co, KGaA, Weinheim. 2010.

TAYLOR, H. F. W. **Cement Chemistry,** 2nd Edition, Thomas Telford, London, 1997.

TEIXEIRA, J. E. S. L. et al. Study of cement pastes rheological behavior using dynamic shear rheometer. **Revista IBRACON de Estruturas e Materiais** [online]. v. 7, n. 6 , pp. 922-939. 2014.

TRAETTEBERG, A., RAMACHANDRAN, V.S. e GRATTAN-BELLEW, P.E. A study of the microstructure and hydration characteristics of tricalcium silicate in the presence of calcium chloride. **Cement and Concrete Research**. v. 4, pp. 203-221, 1974.

VÁLEK, J. et al. Determination of optimal burning temperature ranges for production of natural hydraulic limes. **Construction and Building Materials**, v. 66, p. 771–780, 2014.

VEIGA, M. DO R. Argamassas de cal para conservação e reabilitação de edifícios: conhecimento consolidado e necessidades de investigação. **Ambiente Construído**, v. 18, n. 4, p. 85–96, 2018.

VEIGA, M. R.; VELOSA, A.; MAGALHÃES, A. Experimental applications of mortars with pozzolanic additions: Characterization and performance evaluation. **Construction and Building Materials**, v. 23, n. 1, p. 318–327, 2009.

VEIGA, R. Air lime mortars: What else do we need to know to apply them in conservation and rehabilitation interventions? A review. **Construction and Building Materials**, v. 157, p. 132–140, 2017.

VELOSA, A. L. P. L. **Argamassas de cal com pozolanas para revestimento de paredes antigas.** Tese. Universidade de Aveiro. Aveiro, 2006.

VELOSA, A. L.; ROCHA, F.; VEIGA, R. Influence of Chemical and Mineralogical Composition of. **Acta Geodynamica et Geomaterialia**, v. 6, n. 1, p. 121–126, 2009.

VIECILI, M. J. C.; HASTENPFLUG, D. and GIRARDI, R. Comparativo entre o teste de Vicat e a calorimetria semi-adiabática para determinação do tempo de início e fim de pega em cimentos Portland. **Matéria** (Rio J.), v.23, n.3, 2018.

VINAGRE, A. I. B. **Estudo comparativo entre argamassas de cal calcítica e de cal dolomítica: características mecânicas, físicas, mineralógicas e microestruturais**. Dissertação. Departamento de Geociências. Universidade de Évora. Évora, 2015.

WALKER, R.; PAVÍA, S. Physical properties and reactivity of pozzolans, and their influence on the properties of lime-pozzolan pastes. **Materials and Structures/Materiaux et Constructions**, v. 44, n. 6, p. 1139–1150, 2011.

YUAN, Q. et al. Structural build-up, hydration and strength development of cement-based materials with accelerators. **Construction and Building Materials**, v. 259, p. 119775, 2020.

ZHANG, D., WANG, D., ZHAO, J., WANG, Y., LIU, Z.,MA, X. Assessment of the thermal and microstructural properties of metakaolin-air lime based materials at an early age, **Applied Clay Science**, v. 191, 2020.

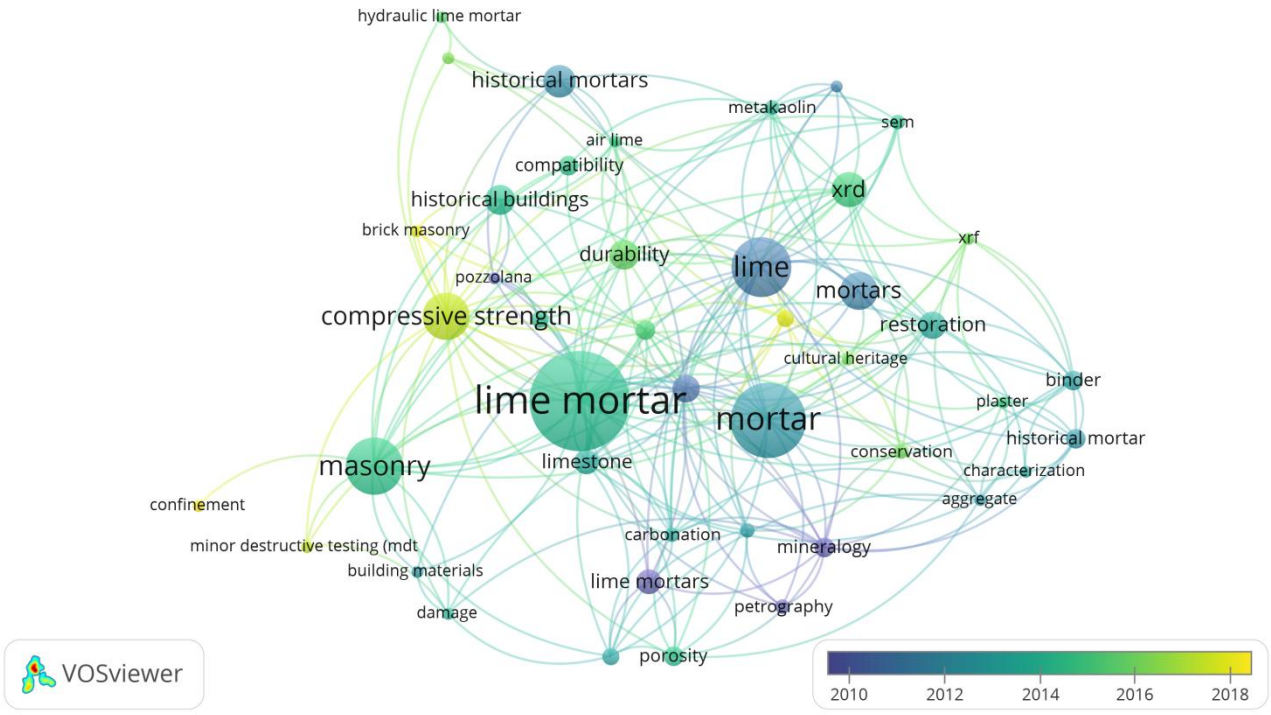
ZHANG, J., WEISSINGER, E. A., PEETHAMPARAN, S., SCHERER, G. W. Early hydration and setting of oil well cement, **Cement and Concrete Research**, v. 40, n. 7, p. 1023-1033, 2010.

APÊNDICE A - MAPEAMENTO BIBLIOMÉTRICO - VOSVIEWER

Com o intuito de fazer uma varredura do estado da arte de argamassas históricas, e mais especificamente de estudos que tragam a cal como parte constituinte, foram criados mapas baseados no banco de dados da plataforma Scopus por meio de software chamado VOSviewer.

Diante do tema proposto pelo trabalho, foram determinadas as palavras e operadores a serem utilizadas na ferramenta de busca da plataforma. Para busca mais abrangente do tema foi usado o string "*lime AND historical AND (mortar OR paste)*" com busca limitada ao Título do Artigo, Resumo e Palavras-chaves. Com tais termos foram encontrados 382 resultados na plataforma Scopus. No software VOSviewer, o mapa foi criado analisando as coocorrências das palavras chaves dos autores. Dentro desses parâmetros, 1039 palavras-chaves foram encontradas, e 44 palavras coocorreram pelo menos 5 vezes. Com esse limite, o mapa da Figura A-1 foi obtido, nele é ainda possível ver a distribuição das palavras-chaves de acordo com o ano de publicação médio.

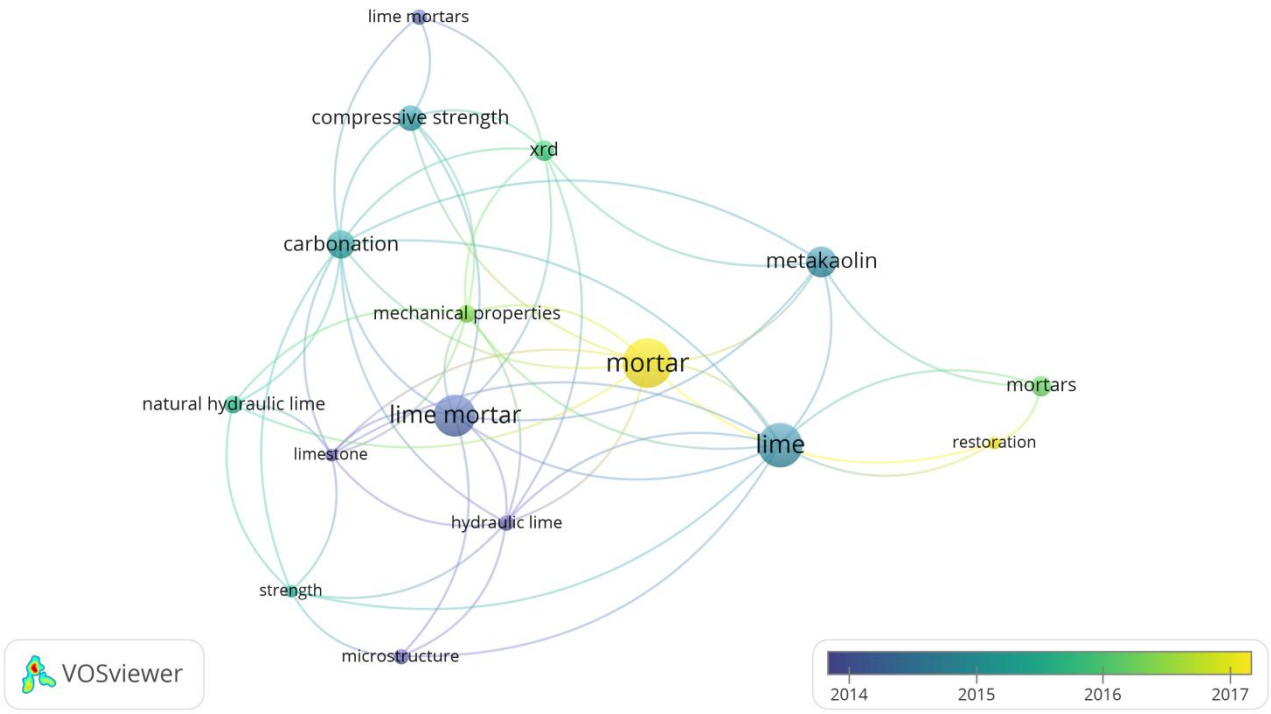
Figura A-1 – Visualização de coocorrência de palavras-chaves de 382 trabalhos na plataforma SCOPUS com a string "*lime AND historical AND (mortar OR paste)*" | (Ocorrência mínima de 5 vezes para visualização no mapa).



No mapa da Figura A-1 é possível inferir os principais direcionamentos dos trabalhos envolvendo argamassas e pastas históricas com cal ao longo dos anos. Além das palavras pertencentes à string de busca, pode-se observar a presença dos termos pozolanas, resistência à compressão, durabilidade e restauração, como mais proeminentes e consequentemente, de ocorrência recorrente. A figura A-1 ainda ratifica o que é apresentado na revisão de literatura sobre a ausência dos termos relacionados à pega ou endurecimento, e, portanto, a lacuna existente nesse campo de conhecimento.

Uma nova busca com string mais restritivo foi realizada, sendo ele "*lime AND historical AND (mortar OR paste)* AND *(setting or hardening)*" com busca limitada ao Título do Artigo, Resumo e Palavras-chaves. Nessa pesquisa foram encontrados 150 trabalhos, que totalizaram 492 palavras-chaves dos autores. Apenas 16 dessas palavras-chaves pertenciam a pelo menos 5 trabalhos. Um novo mapa foi então gerado e é apresentado na Figura A-2.

Figura A-2 – Visualização de coocorrência de palavras-chaves de 150 trabalhos na plataforma SCOPUS com a string "*lime AND historical AND (mortar OR paste) AND (setting or hardening)*" | (Ocorrência mínima de 5 vezes para visualização no mapa).

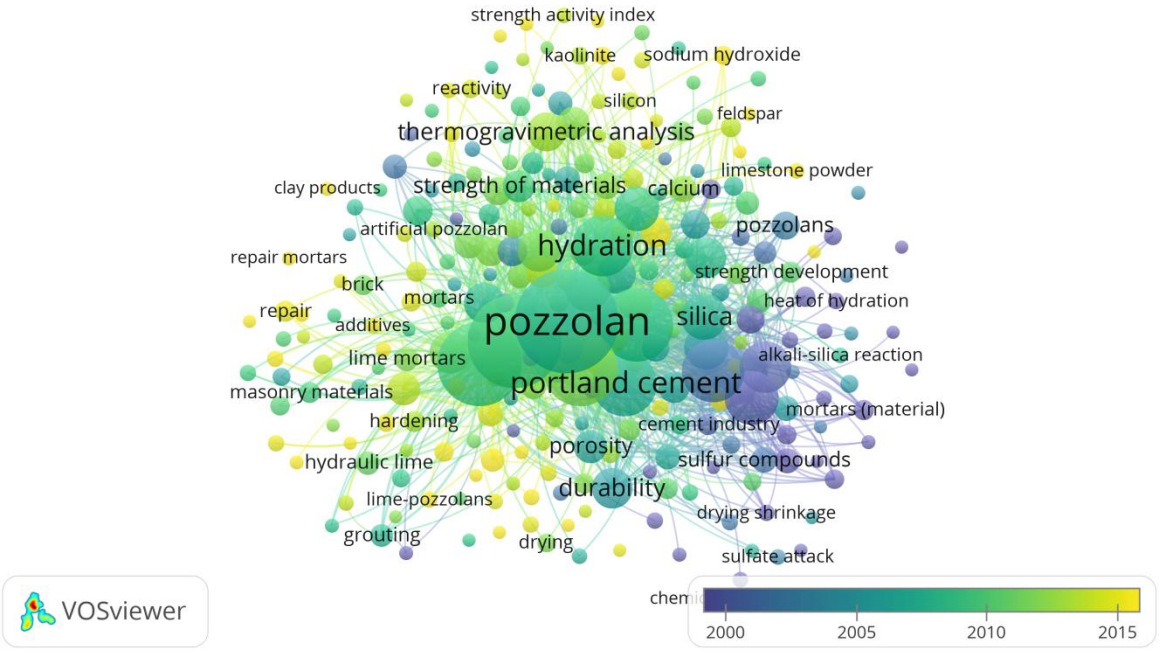


Observa-se que mesmo com a inserção dos termos "pega" e "endurecimento" na busca, tais palavras não aparecem no mapa gerado da Figura A-2. Como os artigos

encontrados podem conter apenas algumas das palavras da string, é possível que nenhum dos artigos da plataforma contenha tais termos no título, nas palavras-chaves ou no resumo.

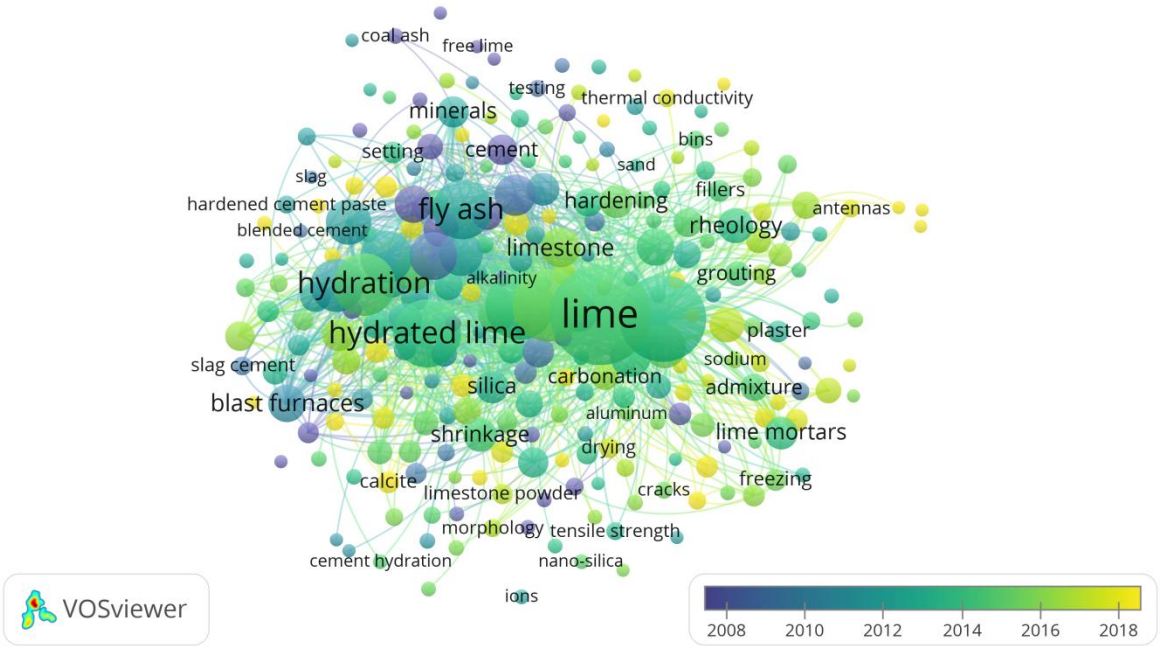
Diante da leitura do tema, foi observado que poucos trabalhos utilizam o termo histórico para caracterizar pastas e argamassas de cal e pozolana em títulos, abstract e palavras-chave, por isso novas buscas foram realizadas. Utilizando a string "*lime* AND *pozzolan* AND *mortar* OR *paste*" foram encontrados 440 trabalhos, que juntos somaram 2813 palavras-chave, e cujas 265 delas ocorreram pelo menos 5 vezes. Essa busca resultou no mapa da Figura A-3.

Figura A-3 – Visualização de coocorrência de palavras-chaves de 440 trabalhos na plataforma SCOPUS com a string "*lime AND pozzolan AND (mortar OR paste)*" | (Ocorrência mínima de 5 vezes para visualização no mapa).



Como esse estudo está voltado para utilização de aditivos em pastas de cal, também foi feita a busca com a string "*lime* AND *admixture* AND *mortar* OR paste". Na pesquisa foram encontrados 435 documentos, que totalizaram 3218 palavras-chave. Desses termos, 261 ocorreram pelo menos 5 vezes e resultaram no mapa da Figura A-4.

Figura A-4 – Visualização de coocorrência de palavras-chaves de 435 trabalhos na plataforma SCOPUS com a string "*lime AND admixture AND (mortar OR paste)*" | (Ocorrência mínima de 5 vezes para visualização no mapa).



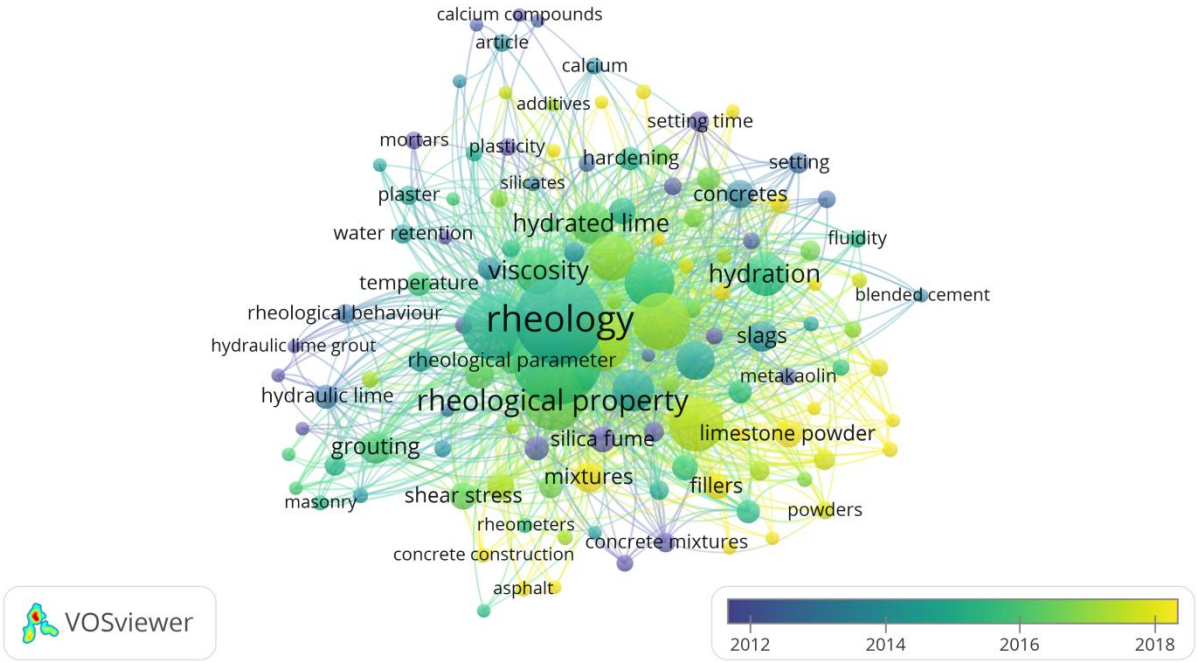
Nas figuras A-3 e A-4 observa-se a maior ocorrência de trabalhos com os termos cal e pozolana, coerente com os trabalhos encontrados na revisão de literatura. Na figura A-3, entre os termos mais recorrentes, tem-se cimento Portland, sílica, além de propriedades e fenômenos associados aos materiais apontados na busca. Já a figura A-4, apresenta nomes de pozolanas, como cinza volante, sílica, escória, entre os mais evidentes. O próprio termo "*admixture"* usado para pesquisa, não foi tão evidenciado no mapa, o que permite deduzir pequena quantidade de trabalhos com esse direcionamento.

Os termos "*hardening*" e "*setting*" apareceram nessas duas figuras em menor evidência, mas constando entre as palavras-chave, o que poderia indicar a existência de trabalhos nessa direção. Apesar disso, associado à revisão bibliográfica feita, deve-se considerar que dentre os trabalhos resgatados pela ferramenta de busca do Scopus, há trabalhos diversos, desde aqueles que não tenham como objetivo melhorar essa propriedade ou mesmo que podem não estar diretamente relacionados à área das argamassas históricas. Exemplo nítido disso é a evidência do Cimento Portland entre os termos. Argamassas mistas envolvem a utilização de cal, mas tem propriedades e finalidades que pertencem à outra área

de estudo. Nesse sentido, os termos "*hardening"* e "*setting*" podem, por exemplo, estar voltados para esse tipo de mistura.

Por fim, para entender o estado da arte de pastas de cal e cal e pozolana associados à reologia foram realizadas novas buscas. Inicialmente a string "*lime* AND *mortar* OR *paste* AND *rheology*" foi usada. Na pesquisa foram encontrados 186 documentos, que totalizaram 1705 palavras-chave. Entre essas 126 palavras ocorreram pelo menos 5 vezes e resultaram no mapa da Figura A-5. Em nova busca incluindo o termo pozolana, cuja string foi "*lime* AND *mortar* OR *paste* AND *rheology* AND *pozzolan*" apenas 8 artigos foram identificados e portanto o mapa não foi gerado.

Figura A-5 – Visualização de coocorrência de palavras-chaves de 435 trabalhos na plataforma SCOPUS com a string "*lime AND (mortar OR paste) AND rheology*" | (Ocorrência mínima de 5 vezes para visualização no mapa).



A partir da busca apresentada no mapa da Figura A-5, observa-se que para a quantidade de artigos encontrados, um grande número de palavras-chaves foi obtido, o que pode representar grande variabilidade de temas de artigos a partir dos termos buscados. A string da Figura A-2, por exemplo, partiu de 150 trabalhos, próximo aos 186 mencionados acima, e o conjunto possuía menos de um terço das palavras-chaves encontradas na string da Figura A-5. Dessa forma, além do número reduzido de trabalhos encontrados, estão entre os

termos observados, palavras-chaves como asfalto, fíler calcário, concreto e cimento que distanciam a pesquisa do direcionamento das pastas e argamassas de cal, e ressaltam ainda mais a escassez de trabalhos voltados para esse assunto.

APÊNDICE B - ROTINA DO ARDUÍNO PARA CALORÍMETRO SEMIADIABÁTICO

O código utilizado para configurar o arduíno para realização das medições no calorímetro segue abaixo. Ressalta-se que bibliotecas adicionais podem precisar ser baixadas da plataforma Arduino IDE para execução, a exemplo da: DS3232RTC, LiquidCrystal I2C, Streaming, Time, MAX6675-library que permitem a comunicação do arduíno com o circuito dos módulos.

```
#include <max6675.h>
#include <DS3232RTC.h>
#include <Streaming.h>
#include <Time.h>
#include <Wire.h>
#include <SD.h>
#include <SPI.h>
#include <LiquidCrystal_I2C.h>

LiquidCrystal_I2C lcd(0x27,16,2);  // set the LCD address to 0x27 for a 16 chars and 2 line display


/* Definições: GPIOs do Arduino utilizado na comunicação com o
   MAX6675 */
#define GPIO_SO       8
#define GPIO_CS       9
#define GPIO_CLK      10

/* Definição: baudrate da comunicação com Serial Monitor */
#define BAUDRATE_SERIAL_MONITOR    9600

/* Definição: tempo entre leituras do MAX6675 */
#define TEMPO_ENTRE_LEITURAS            1000 //ms

/* Criação de objeto para comunicação com termopar */
MAX6675 termopar(GPIO_CLK, GPIO_CS, GPIO_SO);

int CS_PIN = 4;

File file;
File pc;

uint8_t degree[8]  = {140, 146, 146, 140, 128, 128, 128, 128};
```

```
void setup()
{
   Serial.begin(BAUDRATE_SERIAL_MONITOR);
   inicia_SD();
   setSyncProvider(RTC.get);
   Serial << F("Sincronizando com o RTC...");
   if (timeStatus() != timeSet) Serial << F(" Falha!");
   Serial << endl;

   lcd.init();
   lcd.backlight();
   lcd.createChar(0, degree);
   lcd.setCursor(0, 0);
   lcd.print("Inicializando..");
   delay(1000);
}

/* Programa principal */
void loop(void)
{
  static time_t tLast;
  time_t t;
  tmElements_t tm;

  //Verifica se foi setado um novo horario
  //Formato: ano, mês, dia, hora, minuto, segundo
  if (Serial.available() >= 12) {
    int y = Serial.parseInt();
    if (y >= 100 && y < 1000)
      Serial<<F("Erro: Ano deve ter dois ou quatro digitos!") <<endl;
    else {
      if (y >= 1000)
        tm.Year = CalendarYrToTm(y);
      else    //(y < 100)
        tm.Year = y2kYearToTm(y);
      tm.Month = Serial.parseInt();
      tm.Day = Serial.parseInt();
      tm.Hour = Serial.parseInt();
      tm.Minute = Serial.parseInt();
      tm.Second = Serial.parseInt();
      t = makeTime(tm);
      RTC.set(t);
      setTime(t);
      Serial << F("Horario modificado para: ");
      printDateTime(t);
      Serial << endl;
      while (Serial.available() > 0) Serial.read();
    }
```

```
  }

  t = now();
  if (t != tLast) {
    tLast = t;
    printDateTime(t);

    // Linha 0, coluna 0
    lcd.setCursor(0, 0);
    lcd.print("Termopar: ");
    float termo = termopar.readCelsius();
    lcd.print(termo, 1);
    lcd.write((byte)0);
    lcd.print("C ");

    float tempamb = RTC.temperature() / 4.;
    lcd.setCursor(0, 1);
    lcd.print("Tmp. Amb: ");
    lcd.print(tempamb, 1);
    lcd.write((byte)0);
    lcd.print("C ");

    //Grava dados no cartao a cada 1 minuto
    if (second(t) == 0)
    {
      float c = 0.93*termopar.readCelsius();
      Serial << F("  ") << c << F(" C  ");
      Serial.println("nGravando dados no cartao SD...");
      grava_SD(t);
    }
    Serial << endl;
  }
}

//Mostra data e hora na serial
void printDateTime(time_t t)
{
  printI00(day(t), 0);
  Serial << monthShortStr(month(t)) << _DEC(year(t));
  Serial << ' ';
  //printTime(t);
  printI00(hour(t), ':');
  printI00(minute(t), ':');
  printI00(second(t), ' ');
}

//Grava dados no cartao SD
void grava_SD(time_t t)
```

```
{
  float c = 0.93*termopar.readCelsius();
  float tempamb = RTC.temperature() / 4.;
  abre_arquivo_gravacao("data.txt");
  file.print("Data: ");
  file.print(day(t));
  file.print("/");
  if (month(t) < 10)
  {
    file.print("0");
  }
  file.print(month(t));
  file.print("/");
  file.print(year(t));
  file.print(" Hora: ");
  if (hour(t) < 10)
  {
    file.print("0");
  }
  file.print(hour(t));
  file.print(":");
  if (minute(t) < 10)
  {
    file.print("0");
  }
  file.print(minute(t));
  file.print(":");
  if (second(t) < 10)
  {
    file.print("0");
  }
  file.print(second(t));
  file.print(" Temperatura Termopar: ");
  file.println(c);
  {
    file.print("0");
  }
  file.print(second(t));
  file.print(" Temperatura Ambiente: ");
  file.println(tempamb);
  fecha_arquivo();
}

//Correcao para imprimir "00" ao inves de "0" caso
//o valor seja menor do que 10
void printI00(int val, char delim)
{
  if (val < 10) Serial << '0';
```

```
  Serial << _DEC(val);
  if (delim > 0) Serial << delim;
  return;
}

void inicia_SD()
{
  pinMode(CS_PIN, OUTPUT);

  if (SD.begin())
  {
    Serial.println("Inicialização do SD concluida");
  } else
  {
    Serial.println("Falha na inicialização do SD");
    return;
  }
}

int abre_arquivo_gravacao(char filename[])
{
  file = SD.open(filename, FILE_WRITE);

  if (file)
  {
    return 1;
  } else
  {
    return 0;
  }
}

void fecha_arquivo()
{
  if (file)
  {
    file.close();
  }
}
```