

**INFLUÊNCIA DA DIATOMITA NA REOLOGIA E HIDRATAÇÃO DE  
PASTAS CIMENTÍCIAS E NAS PROPRIEDADES DE ARGAMASSAS DE ALTA  
RESISTÊNCIA**

ANA AMÉLIA MOTA DOS SANTOS

Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro  
Campos dos Goytacazes - RJ  
Dezembro, 2021.

**INFLUÊNCIA DA DIATOMITA NA REOLOGIA E HIDRATAÇÃO DE  
PASTAS CIMENTÍCIAS E NAS PROPRIEDADES DE ARGAMASSAS DE ALTA  
RESISTÊNCIA**

ANA AMÉLIA MOTA DOS SANTOS

"Tese apresentada ao Centro de Ciência e Tecnologia, da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências para obtenção de título de Doutor em Engenharia Civil".

Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro  
Campos dos Goytacazes - RJ  
Dezembro, 2021.

**INFLUÊNCIA DA DIATOMITA NA REOLOGIA E HIDRATAÇÃO DE  
PASTAS CIMENTÍCIAS E NAS PROPRIEDADES DE ARGAMASSAS DE ALTA  
RESISTÊNCIA**

ANA AMÉLIA MOTA DOS SANTOS

"Tese apresentada ao Centro de Ciência e Tecnologia, da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências para obtenção de título de Doutor em Engenharia Civil".

Comissão Examinadora:

---

Prof<sup>ª</sup>. Ana Luísa Pinheiro Lomelino Velosa  
(D.Sc. - Universidade de Aveiro)

---

Prof. Romildo Dias Toledo Filho  
(D.Sc. - Universidade Federal do Rio de Janeiro)

---

Prof<sup>ª</sup>. Mônica Batista Leite  
(D.Sc. - Universidade Estadual de Feira de Santana)

---

Prof. Guilherme Chagas Cordeiro  
(Orientador, D.Sc. - Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro)

Campos dos Goytacazes - RJ  
Dezembro, 2021.

## RESUMO

Uma elevada superfície específica, que é governada pelo tamanho de partículas e porosidade do material, é característica fundamental para garantir uma elevada atividade pozolânica à diatomita. Nesse sentido, o objetivo deste trabalho foi promover a melhoria da pozolanicidade da diatomita por moagem, com avaliação da influência da substituição de cimento pela pozolana nas propriedades de pastas e argamassas. Para tal, três diatomitas foram produzidas com  $D_{50}$  entre 7 e 40  $\mu\text{m}$ . As características químicas, mineralógicas e físicas das diatomitas foram determinadas por meio de diferentes técnicas analíticas. Adicionalmente, a atividade pozolânica das diatomitas foi determinada em ensaios químicos, testes mecânicos em argamassas e pelo monitoramento da hidratação de pastas com  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  por difratometria de raios X. Posteriormente, pastas e argamassas cimentícias foram produzidas com diferentes teores de substituição (em massa) de cimento pelas diatomitas. A reologia e a hidratação das pastas cimentícias foram avaliadas. Além disso, a porosidade e a resistência à compressão das argamassas foram determinadas. Os resultados mostraram que a redução do tamanho das partículas provocou o aumento da superfície específica BET que, por sua vez, provocou o aumento da solubilidade e da atividade pozolânica da diatomita. O estudo de reologia mostrou que a inclusão de diatomitas com maior finura provocou aumento na tensão de escoamento das pastas. Por outro lado, não houve influência expressiva da finura da diatomita na viscosidade das pastas. Esse parâmetro foi fortemente influenciado pela forma regular das partículas das diatomitas. O estudo de hidratação, por sua vez, mostrou que somente a diatomita ultrafina ( $D_{50}$  menor que 10  $\mu\text{m}$ ) proporcionou a melhoria na cinética de hidratação, por efeito de nucleação heterogênea, e contribuiu sobremaneira com a formação de hidratos pelas reações pozolânicas. Por fim, constatou-se que, em geral, o emprego da diatomita com maior tamanho de partículas e reduzida pozolanicidade provocou a queda de desempenho da argamassa. Todavia, com o aumento da superfície específica e da reatividade da diatomita foi possível alcançar o refinamento da estrutura de poros e a melhoria da resistência mecânica das argamassas ao longo do tempo. Assim, com o emprego de elevados teores da diatomita ultrafina foi possível produzir argamassas com maior resistência mecânica e menos suscetíveis à entrada de agentes agressivos.

**Palavras-chave:** Diatomita, pozolana natural, atividade pozolânica, reologia e hidratação.

## ABSTRACT

The larger specific surface, which is governed by the particle size and porosity of the material, is essential to ensure high pozzolanic activity to diatomite. In this context, the objective of this work was to improve the pozzolanicity of diatomite by grinding, with evaluation of the influence of the replacement of cement by pozzolan on the properties of pastes and mortars. To that end, three diatomites were produced with D<sub>50</sub> between 7 and 40 μm. The chemical, mineralogical and physical characteristics of diatomites were determined using different analytical techniques. Additionally, the pozzolanic activity of diatomites was determined with chemical tests, mechanical tests in mortars and by monitoring the hydration of pastes with Ca(OH)<sub>2</sub> by X-ray diffractometry. Subsequently, cementitious pastes and mortars were produced with different replacement contents (by mass) of cement by diatomites. The rheology and hydration of the cementitious pastes were evaluated. Moreover, the porosity and compressive strength of the mortars were determined. The results showed that particle size reduction caused an increase in the specific BET surface, which, in turn, caused an increase in diatomite solubility and pozzolanic activity. The rheology study showed that the inclusion of diatomites with greater fineness caused an increase in the yield stress of the pastes. On the other hand, there was no significant influence of diatomite fineness on the viscosity of the pastes. This parameter was strongly influenced by the regular shape of the diatomite particles. The hydration study showed that only ultrafine diatomite (D<sub>50</sub> less than 10 μm) provided an improvement in the hydration kinetics, due to the heterogeneous nucleation effect, and greatly contributed to the formation of hydrates by pozzolanic reactions. Finally, it was found that, in general, the use of diatomite with larger particle size and reduced pozzolanicity caused a drop in the performance of the mortar. However, with the increase of the specific surface and the reactivity of diatomite, it was possible to reach the refinement of the pore structure and the improvement of the mechanical strength of the mortars over time. Thus, with the use of high levels of ultra-fine diatomite, it was possible to produce mortars with greater mechanical resistance and less susceptible to the entry of aggressive agents.

**Keywords:** Diatomite, natural pozzolan, pozzolanic activity, rheology and hydration.

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE FIGURAS .....</b>	<b>9</b>
<b>LISTA DE TABELAS .....</b>	<b>13</b>
<b>CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO.....</b>	<b>15</b>
1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS .....	15
1.2 OBJETIVOS.....	18
1.3 ORGANIZAÇÃO DA TESE.....	18
<b>CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>19</b>
2.1 POZOLANAS NATURAIS .....	19
<b>2.1.1 Diatomitas .....</b>	<b>21</b>
2.1.1.1 Reservas, produção e aplicações.....	24
2.2 REOLOGIA DE MISTURAS CIMENTÍCIAS .....	26
<b>2.2.1 Reologia de pastas cimentícias com pozolanas .....</b>	<b>27</b>
2.3 HIDRATAÇÃO DE PASTAS COM POZOLANAS .....	30
<b>2.3.1 Hidratação de pastas cimentícias com diatomita .....</b>	<b>33</b>
2.4 CONCRETOS E ARGAMASSAS COM DIATOMITAS: PROPRIEDADES NO ESTADO ENDURECIDO.....	35
<b>CAPÍTULO 3 - PROGRAMA EXPERIMENTAL .....</b>	<b>42</b>
3.1 PRODUÇÃO DAS DIATOMITAS.....	43
<b>3.1.1 Seleção e britagem da diatomita .....</b>	<b>43</b>
<b>3.1.2 Estudo de moagem .....</b>	<b>44</b>
3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS .....	46
<b>3.2.1 Diatomita.....</b>	<b>46</b>
3.2.1.1 Composição granulométrica.....	46
3.2.1.2 Composição química.....	46
3.2.1.3 Composição mineralógica.....	47
3.2.1.4 Adsorção de gás: estrutura de poros e superfície específica BET	
48	
3.2.1.5 Caracterização morfológica .....	50

3.2.1.6	Massa específica.....	52
3.2.1.7	Fração solúvel .....	52
3.2.1.8	Atividade pozolânica.....	53
3.2.1.9	Avaliação da atividade pozolânica em pastas à base de CH-Diatomita	56
<b>3.2.2</b>	<b>Cimento Portland .....</b>	<b>59</b>
<b>3.2.3</b>	<b>Agregado miúdo .....</b>	<b>60</b>
<b>3.2.4</b>	<b>Água.....</b>	<b>61</b>
<b>3.2.5</b>	<b>Aditivo químico .....</b>	<b>61</b>
<b>3.3</b>	<b>ESTUDO EM PASTAS .....</b>	<b>61</b>
<b>3.3.1</b>	<b>Dosagem e produção .....</b>	<b>61</b>
<b>3.3.2</b>	<b>Reologia das pastas cimentícias .....</b>	<b>62</b>
<b>3.3.3</b>	<b>Estudo de hidratação das pastas cimentícias.....</b>	<b>64</b>
3.3.3.1	Calorimetria isotérmica.....	65
3.3.3.2	Termogravimetria.....	65
3.3.3.3	Retração química.....	67
<b>3.4</b>	<b>ARGAMASSAS COM DIATOMITA: PROPRIEDADES NO ESTADO ENDURECIDO .....</b>	<b>69</b>
<b>3.4.1</b>	<b>Dosagem, produção e cura .....</b>	<b>69</b>
<b>3.4.2</b>	<b>Porosimetria por intrusão de mercúrio e índice de vazios .....</b>	<b>71</b>
<b>3.4.3</b>	<b>Resistência à compressão.....</b>	<b>73</b>
	<b>CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>74</b>
<b>4.1</b>	<b>CARACTERIZAÇÃO DAS DIATOMITAS .....</b>	<b>74</b>
<b>4.1.1</b>	<b>Composição química .....</b>	<b>74</b>
<b>4.1.2</b>	<b>Composição granulométrica .....</b>	<b>75</b>
<b>4.1.3</b>	<b>Composição mineralógica.....</b>	<b>76</b>
<b>4.1.4</b>	<b>Superfície específica BET .....</b>	<b>78</b>
<b>4.1.5</b>	<b>Caracterização morfológica .....</b>	<b>79</b>

4.1.6	Massa específica .....	80
4.1.7	Fração solúvel.....	81
4.1.8	Atividade pozolânica.....	82
4.1.9	Hidratação de pastas à base de CH-Diatomita.....	87
4.2	REOLOGIA DE PASTAS COM DIATOMITA .....	93
4.2.1	Etapa 1: dosagem de SP fixa .....	93
4.2.2	Etapa 2: dosagem de SP variável.....	98
4.2.3	Correlação entre $D$ e $\tau_0$ .....	102
4.3	HIDRATAÇÃO DE PASTAS COM DIATOMITA .....	103
4.3.1	Calorimetria isotérmica.....	103
4.3.2	Termogravimetria.....	109
4.3.3	Retração química .....	114
4.4	ARGAMASSAS DE ALTA RESISTÊNCIA COM DIATOMITA .....	116
4.4.1	Avaliação da porosidade das argamassas com diatomita.....	116
4.4.2	Influência da diatomita na resistência à compressão da argamassa	121
	<b>CAPÍTULO 5 - CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</b>	<b>126</b>
5.1	CONCLUSÕES.....	126
5.1.1	Produção e caracterização das diatomitas.....	126
5.1.2	Reologia de pastas cimentícias com diatomitas.....	127
5.1.3	Hidratação de pastas cimentícias com diatomitas .....	127
5.1.4	Propriedades de argamassa com diatomitas.....	128
5.2	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	129
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>130</b>
	<b>APÊNDICE 1 – RESULTADOS DE CARACTERIZAÇÃO DAS DIATOMITAS.....</b>	<b>147</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Algas diatomáceas: a-b) microscopia óptica de diferentes espécies de algas diatomáceas; c) microscopia eletrônica de varredura de uma frústula da espécie cêntrica (FALCIATORE <i>et al.</i> , 2020).....	22
Figura 2: Teores de hidróxido de cálcio de pastas com diatomita (adaptado de KASTIS <i>et al.</i> , 2006).....	33
Figura 3: Curvas de fluxo de calor, normalizado pela massa de cimento, de pastas com diferentes tipos de pozolanas (adaptado de RAHHAL <i>et al.</i> , 2009). ....	34
Figura 4: Resistência à compressão de concretos com diferentes teores de metacaulim e diatomita após 28 dias de cura (Adaptado de PAIVA <i>et al.</i> , 2017).....	38
Figura 5: Evolução da resistência à compressão de argamassas com diatomita (LI <i>et al.</i> , 2019).....	39
Figura 6: Resistência à compressão de argamassas com diferentes teores de diatomita em diferentes idades (adaptado de AHMADI <i>et al.</i> , 2018). ....	40
Figura 7: Absorção de água, aos 28 dias, de argamassas com diferentes teores de diatomita (adaptado de AHMADI <i>et al.</i> , 2018).....	40
Figura 8: Organograma do programa experimental.....	43
Figura 9: Etapa de moagem da diatomita: a) britador de mandíbulas; b) aspecto do material após britagem.....	44
Figura 10: Moagem da diatomita: a) moinho de bolas; b) detalhe do produto final de moagem (DIAT3) e dos corpos moedores.....	45
Figura 11: Determinação da composição de óxidos e da perda ao fogo das diatomitas: a) espectrômetro de raios X; b) preparação das amostras para queima em forno tipo mufla.....	47
Figura 12: Difratorômetro de raios X.....	48
Figura 13: Tipos de perfis de isoterms conforme IUPAC (adaptado de THOMMES <i>et al.</i> , 2015).....	50
Figura 14: Análise por microscopia eletrônica de varredura: a) metalização das amostras em equipamento Sputter Coater SC7620; b) microscópico TM3000 – HITACH. ....	51
Figura 15: Projeções dos diâmetros máximo e mínimo de Feret em uma partícula. ....	52
Figura 16: Ensaio de solubilidade: a) banho térmico; b) filtragem. ....	53

Figura 17: Corpos de provas cúbicos (aresta 2,5 mm) para ensaio de atividade pozolânica com cal. ....	54
Figura 18: Ensaio de índice de desempenho com cimento Portland: a) moldagem; b) corpos de provas cúbicos (aresta 50 mm). ....	55
Figura 19: Determinação da resistência à compressão: a) máquina servo-controlada Shimadzu UH-F500kNI; b) ruptura de corpo de prova de argamassa com cal; c) ruptura de corpo de prova de argamassa com cimento.....	55
Figura 20: Ensaio de condutividade elétrica – DIAT3. ....	56
Figura 21: Preparação das pastas CH-Diatomita para análise por Rietveld: a) pasta CH-DIAT1 embalada; b) preparação da pasta para análise em DRX. ....	58
Figura 22: Granulometria do CPP-Classe G.....	60
Figura 23: Ensaio de Kantro - Espalhamento da pasta. ....	63
Figura 24: Ensaio em viscosímetro Brookfield modelo DV3TRV. ....	64
Figura 25: Programação de carregamento empregada em testes com viscosímetro (adaptado de CORDEIRO <i>et al.</i> , 2016).....	64
Figura 26: Ensaio em calorímetro isotérmico Calmetrix I-CAL 2000.....	65
Figura 27: Análise termogravimétrica: a) preparação da amostra em cadinho; b) equipamento SDT Q600 - TA Instruments.....	66
Figura 28: Tubos de ensaios para avaliação da retração química: a) detalhe esquemático com pasta, água e pipeta graduada contendo óleo com colorante; b) amostras prontas para monitoramento. ....	69
Figura 29: Ensaio de retração química - monitoramento da variação do volume de água das pipetas.....	69
Figura 30: Porosímetro Micromeritics AutoPore IV 9500. ....	72
Figura 31: Determinação de índices físicos: a) obtenção de massa na condição saturada superfície seca; b) obtenção de massa do corpo de prova saturado. ....	73
Figura 32: Distribuição do tamanho de partículas das diatomitas e do CPP. ....	75
Figura 33: Difratoograma de raios X da diatomita. ....	77
Figura 34: Isotermas de adsorção das diatomitas. ....	79
Figura 35: Microscopia eletrônica de varredura das diatomitas: a) detalhe geral das partículas da DIAT1; b) detalhe da forma de uma partícula da DIAT1; c) detalhe da forma de uma partícula da DIAT2; d) detalhe da forma de uma partícula da DIAT3. ..	80
Figura 36: Fração solúvel <i>versus</i> superfície específica BET das diatomitas. ....	82

Figura 37: Atividade pozolânica com cal <i>versus</i> superfície específica BET das diatomitas.....	83
Figura 38: Índice de desempenho <i>versus</i> superfície específica BET das diatomitas. .....	84
Figura 39: Variação da condutividade elétrica <i>versus</i> superfície específica BET das diatomitas. ....	85
Figura 40: Chapelle modificado <i>versus</i> superfície específica BET das diatomitas. .....	86
Figura 41: Relação entre os resultados de índice de desempenho, Chapelle modificado e superfície específica BET das diatomitas. ....	86
Figura 42: Relação entre os resultados de atividade pozolânica com cal, Chapelle modificado e superfície específica BET das diatomitas. ....	87
Figura 43: Difractometria de raios X das pastas CH-Diatomita em diferentes idades (u.a.: unidade arbitrária): a) CH-DIAT1; b) CH-DIAT2; c) CH-DIAT3. ....	90
Figura 44: Difractogramas de raios X das pastas CH-Diatomita aos 91 dias de hidratação (u.a.: unidade arbitrária).....	91
Figura 45: Teor de CH normalizado pela massa inicial de pasta (base anidra) para todas as misturas CH-diatomita.....	92
Figura 46: Curvas experimentais e respectivos ajustes de curvas das pastas produzidas na primeira etapa do estudo de reologia: a) P-REF e P-DIAT1; b) P-REF e P-DIAT2; c) P-REF e P-DIAT3.....	96
Figura 47: Curvas experimentais e respectivos ajustes de curvas das pastas produzidas na segunda etapa do estudo de reologia: a) P-REF e P-DIAT2; b) P-REF e P-DIAT3.....	100
Figura 48: Correlação entre resultados de $D$ e $\tau_0$ para todas as pastas avaliadas no estudo de reologia.....	103
Figura 49: Curvas de fluxo de calor das pastas produzidas, normalizadas pela massa de mc: a) P-REF e P-DIAT1; b) P-REF e P-DIAT2; c) P-REF e P-DIAT3.....	105
Figura 50: Curvas de calor acumulado das pastas produzidas, normalizados pela massa de mc: a) P-REF e P-DIAT1; b) P-REF e P-DIAT2; c) P-REF e P-DIAT3.....	109
Figura 51: Curvas TG e DTG das pastas de referência e com 20% de diatomita: a) após 7 dias de hidratação; b) após 28 dias de hidratação; c) após 56 dias de hidratação. .....	111

Figura 52: Relação água combinada-portlandita das pastas em diferentes idades. .....	113
Figura 53: Curvas de retração química das diferentes pastas, normalizadas com base na massa de mc: a) P-REF e P-DIAT1; b) P-REF e P-DIAT2; c) P-REF e P-DIAT3. .....	116
Figura 54: Curvas cumulativas de volume de poros das argamassas após 28 dias de cura.....	117
Figura 55: Resultados de índice de vazios das argamassas estudadas após 28 dias de cura.....	119
Figura 56: Resultados de resistência à compressão das argamassas em diferentes idades de cura. ....	122

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Classificação dos materiais pozolânicos (ABNT NBR 12653, 2014).....	19
Tabela 2: Requisitos químicos e físicos das pozolanas (adaptado da ABNT NBR 12653, 2014).....	19
Tabela 3: Faixas típicas de composição de óxidos e perda ao fogo da diatomita. ....	23
Tabela 4: Distribuição das reservas brasileiras de diatomita por estados e municípios (ANM, 2021). ....	25
Tabela 5: Tamanhos de partículas e superfície específica das pedra-pomes e propriedades reológicas das pastas (SERAJ <i>et al.</i> , 2017). ....	29
Tabela 6: Porosidade total e diâmetro médio dos poros dos concretos aos 28 dias (PAIVA <i>et al.</i> , 2017).....	37
Tabela 7: Informações cristalográficas usadas em análises quantitativas das amostras de diatomita. ....	48
Tabela 8: Classificação da atividade pozolânica (LUXÁN <i>et al.</i> , 1989). ....	56
Tabela 9: Informações cristalográficas usadas em análises quantitativas das pastas. ....	58
Tabela 10: Composição de óxidos, perda ao fogo, composição potencial de Bogue e características físicas do CPP. ....	60
Tabela 11: Frações granulométricas da areia normal brasileira conforme NBR 7214 (ABNT, 2015).....	61
Tabela 12: Dosagem de SP das pastas produzidas na etapa 2 do estudo de reologia. ....	62
Tabela 13: Teor de superplastificante das argamassas (% em relação a massa de material cimentício).....	70
Tabela 14: Classificação do tamanho de poros de produtos cimentícios (MEHTA e MONTEIRO, 2014).....	72
Tabela 15: Composição química, em termos de óxidos, e perda ao fogo da diatomita. ....	74
Tabela 16: Valores dos parâmetros característicos $D_{10}$ , $D_{50}$ e $D_{90}$ do cimento e das diatomitas.....	76
Tabela 17: Consumo de energia específica estimado para cada diatomita.....	76
Tabela 18: Resultados da quantificação das fases presentes nas amostras.....	77
Tabela 19: Superfície específica BET das diatomitas. ....	78
Tabela 20: Volume e diâmetro médio de poros das diatomitas.....	79
Tabela 21: Valores de A das amostras de diatomita. ....	79
Tabela 22: Massa específica das amostras de diatomita.....	81

Tabela 23: Fração solúvel das amostras de diatomita. ....	81
Tabela 24: Porcentagem de fases amorfas das pastas CH-diatomita em diferentes idades. .....	93
Tabela 25: Valores de $D$ das pastas produzidas na primeira etapa do estudo de reologia. .....	94
Tabela 26: Parâmetros reológicos das pastas produzidas na primeira etapa do estudo de reologia (os valores de desvio padrão estão indicados entre parênteses). ....	97
Tabela 27: Dosagem de SP e valores de $D$ das pastas produzidas na segunda etapa do estudo de reologia. ....	99
Tabela 28: Parâmetros reológicos das pastas produzidas na segunda etapa do estudo de reologia (os valores de desvio padrão estão indicados entre parênteses). ....	101
Tabela 29: Dados referentes aos intervalos e fluxos de calor, em cada estágio de hidratação, e ao calor total acumulado das pastas, normalizados pela massa de mc....	105
Tabela 30: Conteúdos (% em massa) de portlandita e de água quimicamente combinada das pastas de referência e com 20% de diatomita, normalizados pela massa de pasta a 950 °C. ....	111
Tabela 31: Percentuais de intrusão de mercúrio para diferentes faixas de tamanhos de poros. ....	117
Tabela 32: Resultados da ANOVA dos fatores amostra e teor de diatomita sobre os valores de índice de vazios das argamassas. ....	119
Tabela 33: Resultados da ANOVA dos fatores amostra de diatomita, teor de substituição e idade sobre resistência à compressão das argamassas. ....	122

## CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

### 1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

O cimento Portland é o aglomerante mais utilizado em todo o mundo, com uma produção mundial de cerca de 4,1 bilhões de toneladas por ano (USGS, 2021). Para atender a demanda mundial, a indústria do cimento enfrenta alguns problemas associados ao processo de fabricação desse aglomerante. Estes problemas estão relacionados ao elevado consumo de matéria-prima natural não renovável, à emissão de gases intensificadores do efeito estufa e à alta demanda de energia na fabricação do cimento (NEVILLE, 2016).

O emprego dos materiais cimentícios suplementares (MCS) tem sido uma estratégia para reduzir o impacto ambiental da indústria do cimento Portland. Esses materiais são usados em substituição parcial ao clínquer, na fabricação do cimento Portland, ou substituindo parcialmente o cimento Portland na produção de pastas, argamassas e concretos. O emprego dos MCS pode promover, ainda, a melhoria da resistência mecânica e durabilidade dos produtos cimentícios (JUENGER e SIDDIQUE, 2015; NWANKWO *et al.*, 2020). Em virtude dos benefícios ambientais, econômicos e técnicos obtidos pela inclusão dos MCS na produção das misturas cimentícias, a demanda por esses materiais tem crescido nos últimos anos.

As cinzas volantes e as escórias de alto forno são materiais tradicionalmente utilizados para substituir parcialmente o cimento Portland na produção de misturas cimentícias. Porém, o aumento da demanda de MCS pela indústria da construção e as mudanças globais na geração de energia têm levado à escassez da oferta desses materiais (SERAJ *et al.*, 2017; SCHULZE *et al.*, 2019). Em virtude disso, pesquisas recentes voltam a olhar para o passado, para os primeiros aglomerantes produzidos com materiais pozolânicos de origem vulcânica e sedimentar, em busca de outras fontes de MCS (JUENGER *et al.*, 2019). Assim, renasce o interesse pela utilização das pozolanas naturais. Contudo, esse interesse surge acompanhado pela necessidade de pesquisas com técnicas atuais, que possibilitem o melhor entendimento das características e da atividade pozolânica desses materiais naturais (DIAZ-LOYA *et al.*, 2019).

A utilização de materiais naturais com características pozolânicas remonta à antiguidade. Relatos apontam para o uso de um aglomerante hidráulico obtido por meio de uma mistura de cal e uma terra diatomácea do Golfo Pérsico em construções em 5000 a.C. (RAMEZANIANPOUR, 2014). Neste particular, as terras diatomáceas, também denominadas de diatomitas, são pozolanas naturais com alto teor de sílica amorfa, formadas a partir do acúmulo de carapaças silicosas de algas diatomáceas (KORUNIC, 1998; KASTIS *et al.*, 2006).

Os resultados de diversos estudos mostraram o aumento da atividade pozolânica das diatomitas com o aumento do teor de sílica e alumina amorfas na composição desses materiais (STAMATAKIS *et al.*, 2003; FRAGOULIS *et al.*, 2005; YILMAZ e EDIZ, 2008; SIERRA *et al.*, 2010). Entretanto, estudos sobre a influência de características físicas como tamanho de partículas, estrutura de poros e superfície específica sobre a atividade pozolânica da diatomita ainda são escassos.

Uma elevada superfície específica é responsável por conferir maior atividade pozolânica ao material (SHI, 2001; JUENGER e SIDDIQUE, 2015; CORDEIRO *et al.*, 2017). Portanto, diatomitas que apresentam reduzida superfície específica exibem baixa pozolanicidade, mesmo quando constituída por elevados teores de sílica e alumina amorfas (RAHHAL e TALERO, 2009; PAIVA *et al.*, 2017). Esse comportamento também pode ser observado em outros tipos de pozolanas naturais (SAMIMI *et al.*, 2017; CHEN *et al.*, 2017). Nesse sentido, a moagem ultrafina se apresenta como uma técnica amplamente empregada para reduzir o tamanho de partícula e, conseqüentemente, aumentar a superfície específica das pozolanas (CORDEIRO *et al.*, 2009b; BURRIS *et al.*, 2016; CORDEIRO e KURTIS, 2017; KAREIN *et al.*, 2018). Logo, o aumento da atividade pozolânica da diatomita poderá ser alcançado pela redução do tamanho de partícula e aumento da superfície específica desse material após o tratamento mecânico.

É importante destacar que a elevada superfície específica da pozolana é responsável pelo aumento da demanda de água e, de maneira geral, influencia negativamente a reologia das misturas cimentícias (CORDEIRO *et al.*, 2016; MUZENDA *et al.*, 2020). Assim, o aumento da superfície específica, visando a melhoria da pozolanicidade da diatomita, pode provocar efeitos adversos nas propriedades das misturas no estado fresco. Destaca-se, ainda, a influência da morfologia e textura das partículas e da densidade da pozolana na reologia das misturas (AHARI *et al.*, 2015; JIANG *et al.*, 2020). Nesse sentido, torna-se relevante a investigação da influência das características físicas das diatomitas na reologia das misturas cimentícias, haja vista a escassez de estudos com esse tipo de investigação.

Por meio de efeitos químicos (reações pozolânicas) e físicos (efeito de diluição, fíler e nucleação heterogênea), as pozolanas também podem interferir na cinética de hidratação das pastas cimentícias (LAWRENCE *et al.*, 2003; CORDEIRO, 2006; SCHÖLER *et al.*, 2015). Não obstante, poucos estudos investigaram a hidratação de pastas cimentícias produzidas com diatomitas. Adicionalmente, observa-se que os estudos disponíveis sobre o tema são antigos e, por essa razão, não foram realizados com o auxílio de técnicas que, atualmente, são amplamente empregadas para esse tipo de estudo, como as análises térmicas, por exemplo (KASTIS *et al.*,

2006; RAHHAL *et al.*, 2009). Isso evidencia a necessidade de pesquisas sobre a hidratação de pastas cimentícias com diatomitas com base em técnicas mais atuais. Nos últimos anos, a hidratação de pastas com outros tipos de pozolanas naturais (zeólitas, pedra-pomes e cinzas vulcânicas) tem sido amplamente investigada (BURRIS e JUENGER, 2016; RAHHAL *et al.*, 2017; KUPWADE-PATIL *et al.*, 2016; SERAJ *et al.* 2017; KUPWADE-PATIL *et al.*, 2018; DIAZ-LOYA *et al.* 2019, entre outros).

Com relação às propriedades no estado endurecido, estudos mostraram o aumento da resistência mecânica e/ou durabilidade de argamassas e concretos produzidos com pozolanas naturais. Esses resultados foram associados às reações pozolânicas e aos efeitos físicos promovidos pelas pozolanas na matriz de cimento (CELIK *et al.*, 2014; SAMIMI *et al.*, 2017; DIAZ-LOYA *et al.* 2019; LI *et al.*, 2019). Os efeitos mencionados são governados pelas características químicas, mineralógicas e físicas das pozolanas, com exceção para o efeito de diluição, que é dependente do teor de substituição (SOARES *et al.*, 2016; PAIVA *et al.*, 2017). Portanto, estudos visando um melhor conhecimento das características das diatomitas com vistas a sua aplicação como pozolanas são de grande relevância. Com base na avaliação da composição química e mineralógica, bem como das características físicas das diatomitas, é possível definir processos de beneficiamento que contribuam para a melhoria dessas características. Estes processos podem envolver o tratamento mecânico, por exemplo, e podem aumentar o potencial técnico das diatomitas para utilização como MCS. Além disso, com a melhoria das características dessa pozolana, elevados teores de substituição de cimento pela diatomita poderão ser avaliados (AHMADI *et al.*, 2018).

Por fim, é importante destacar que, embora as reservas brasileiras de diatomitas lavráveis sejam da ordem de 36 milhões de toneladas, dados mais recentes indicam que apenas 0,05% dessa quantidade é comercializada anualmente no país (AMN, 2021). Há, portanto, a necessidade de estudos visando a aplicação da diatomita como MCS, tendo em vista que esse tipo de aplicação exige processos de beneficiamento simples e de relativo baixo custo, como a moagem, por exemplo. Assim, pode-se agregar valor de mercado a essa reserva mineral, disponibilizando à indústria da construção a oferta de um produto de alta qualidade, com baixo custo e impacto ambiental. Pesquisas nesse sentido permitirão, ainda, a aquisição de resultados para demonstrar a viabilidade do emprego de pozolanas naturais do Brasil em produtos cimentícios mais resistentes e duráveis.

## 1.2 OBJETIVOS

Tendo em vista a influência da finura e superfície específica sobre a pozolanicidade da diatomita e, além disso, a necessidade de um melhor entendimento das características físicas desse material com vistas à sua aplicação como MCS, o objetivo principal desta pesquisa foi promover a melhoria da atividade pozolânica da diatomita por tratamento mecânico, com avaliação da influência das características das diatomitas produzidas sobre a reologia e hidratação de pastas cimentícias, bem como sobre as propriedades de argamassas.

Para o alcance do objetivo principal, o estudo apresentou os seguintes objetivos específicos:

- realizar um estudo de moagem da diatomita com vistas à obtenção de materiais com maior atividade pozolânica;
- avaliar a influência do tratamento mecânico nas características físicas e na atividade pozolânica das diatomitas produzidas;
- investigar a influência das características físicas e do teor de cada diatomita produzida na reologia e na hidratação de pastas cimentícias;
- empregar as diatomitas produzidas como MCS para a produção de argamassas, com avaliação da estrutura de poros e resistência mecânica desses sistemas cimentícios.

## 1.3 ORGANIZAÇÃO DA TESE

Esta tese está organizada em 5 capítulos. O primeiro capítulo apresenta uma breve introdução ao tema, contemplando as justificativas e a relevância do estudo. Além disso, o primeiro capítulo descreve os objetivos da pesquisa. O capítulo dois apresenta uma revisão de literatura sobre pozolanas naturais, com ênfase para as diatomitas; reologia e hidratação de pastas com pozolanas, com ênfase em estudos com diatomitas; e, em seguida, o capítulo trata da influência da diatomita como MCS nas propriedades de argamassas e concretos, com ênfase nas propriedades no estado endurecido. O terceiro capítulo apresenta o programa experimental, que trata dos seguintes aspectos: planejamento da pesquisa, seleção, produção e caracterização dos materiais utilizados, metodologias empregadas no estudo de reologia e hidratação de pastas, além das técnicas empregadas na avaliação das propriedades das argamassas. No capítulo quatro estão apresentados os resultados obtidos na pesquisa e discussões acerca desses resultados. O capítulo cinco contempla as considerações finais, que estão divididas em conclusões e sugestões para trabalhos futuros.

## CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 POZOLANAS NATURAIS

Pozolanas são materiais inorgânicos, naturais ou artificiais, silicosos ou silicoaluminosos que, por si só, possuem pouca ou nenhuma propriedade aglomerante, mas quando finamente moídos e na presença de água, podem reagir com o hidróxido de cálcio ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) à temperatura ambiente, formando compostos com propriedades cimentantes (ABNT NBR 12653, 2014). Com base na origem de cada material, as pozolanas são divididas em três classes, conforme apresentado na Tabela 1.

**Tabela 1:** Classificação dos materiais pozolânicos (ABNT NBR 12653, 2014).

Classe	Materiais
N	Pozolanas naturais e artificiais, como certos materiais vulcânicos de caráter petrográfico ácido, cherts silicosos, terras diatomáceas e argilas calcinadas
C	Cinzas volantes proveniente da queima de carvão mineral em usinas termoelétricas
E	Pozolanas que não se enquadram nas classes N ou C

Além da classificação, a NBR 12653 (ABNT, 2014) estabelece ainda requisitos químicos e físicos que um material deve cumprir para que seja classificado como pozolana. A Tabela 2 apresenta os requisitos químicos e físicos exigidos, conforme cada uma das classes, com destaque para a classe N, na qual a diatomita está inserida.

**Tabela 2:** Requisitos químicos e físicos das pozolanas (adaptado da ABNT NBR 12653, 2014).

Requisitos	Classe		
	N	C	E
$\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ (% mín.)	70	70	50
$\text{SO}_3$ (% máx.)	4	5	5
Teor de umidade (% máx.)	3	3	3
Perda ao fogo (% máx.)	10	6	6
Álcalis disponíveis em $\text{Na}_2\text{O}$ (% máx.)	1,5	1,5	1,5
Material retido na peneira 45 $\mu\text{m}$ (% máx.)	20	20	20
Índice de atividade pozolânica com cimento aos 28 dias, em relação ao controle (% mín.)	90	90	90
Índice de atividade pozolânica com a cal aos 7 dias (MPa)	6	6	6

O uso de pozolanas como material cimentício se deu inicialmente com a utilização de materiais de origem natural. Existem relatos de que o primeiro aglomerante hidráulico utilizado

para fins de construção foi uma mistura de cal e uma terra diatomácea do Golfo Pérsico, em 5000 a.C. (RAMEZANIANPOUR, 2014). Posteriormente, gregos (1600 a.C.) e romanos (79 d.C.) começaram a utilizar materiais vulcânicos, finamente moídos, adicionados à cal, areia e água, visando a produção de argamassas mais duráveis e resistentes. Os gregos utilizavam tufo vulcânico encontrados na ilha de Santorini (Grécia), enquanto os romanos utilizavam cinzas de origem vulcânica encontradas na região de Pozzuoli, situada na Baía de Nápoles (Itália); para a designação dos materiais dessa região se empregou o termo pozolana que, posteriormente, se estendeu a materiais de diversas origens (ZAMPIERI, 1989).

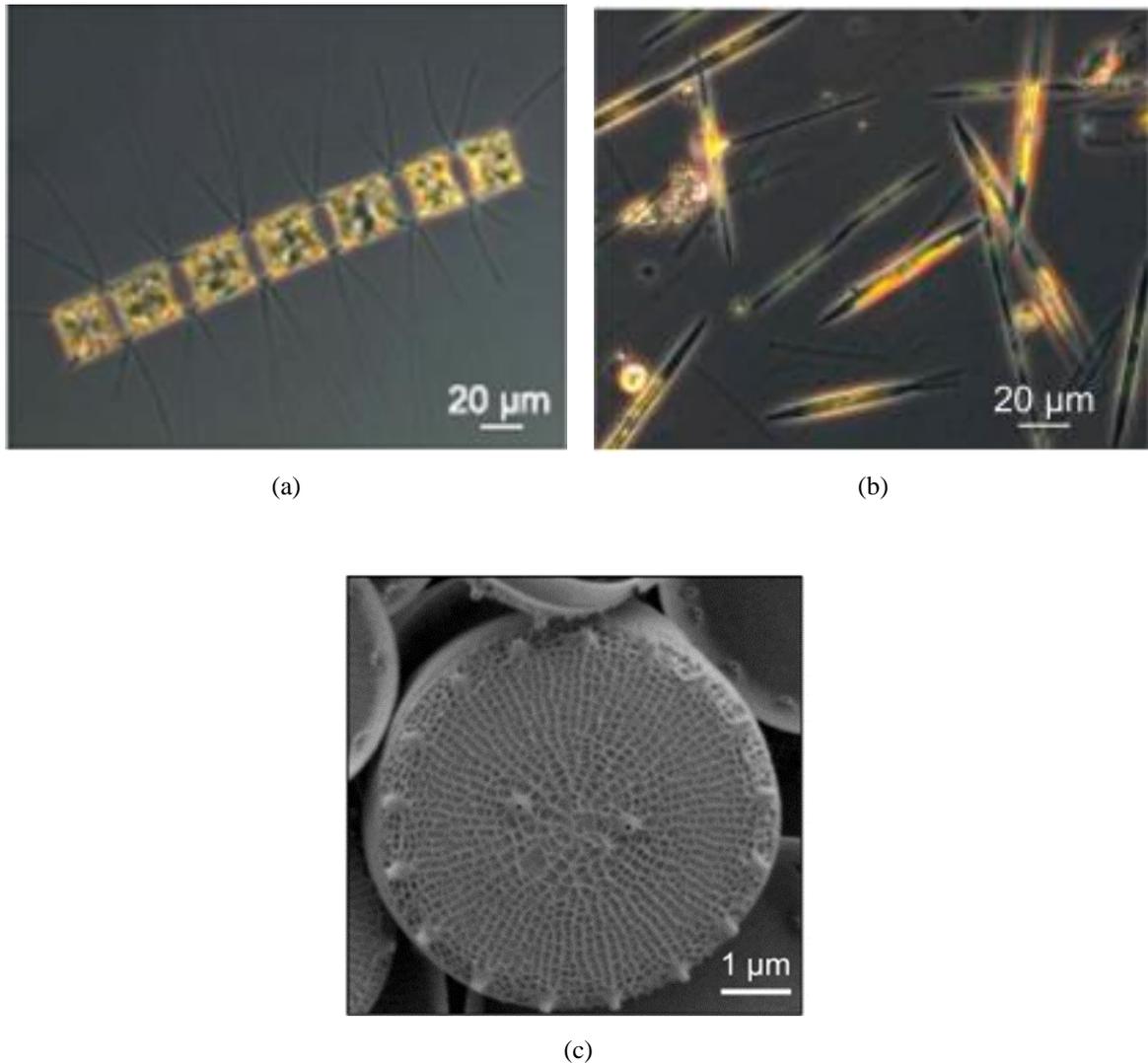
Atualmente, define-se como pozolana natural qualquer material natural que, no estado bruto ou calcinado, apresenta propriedades pozolânicas. Materiais de origem vulcânica ou sedimentar, como as cinzas e rochas vulcânicas e terras diatomáceas são exemplos de pozolanas naturais (RAMEZANIANPOUR, 2014). A composição química das pozolanas naturais apresenta grande variabilidade e depende das suas fontes. Além de sílica e alumina, esses materiais podem conter óxidos de ferro, cálcio e magnésio, além de outros de constituintes, em menor proporção (RODRÍGUEZ-CAMACHO e URIBE-AFIF, 2002; ÇOLAK, 2003; DAVRAZ e GUNDUZ, 2005; KAID *et al.*, 2009; ALHOZAIMY *et al.*, 2015; WIANGLOR *et al.*, 2017).

Os constituintes de uma pozolana natural podem existir em várias formas, variando de materiais amorfos para produtos cristalinos. Fases cristalinas são inertes sob o ponto de vista da atividade pozolânica. Portanto, a atividade pozolânica de um material não pode ser determinada apenas quantificando a presença de sílica, alumina e ferro, mas, também, pela quantidade de material amorfo. Além disso, características físicas do material, como a dimensão da partícula e superfície específica, também determinarão as taxas de reações da pozolana (ACI 232.1R-12, 2012).

Assim, de modo geral, para serem utilizadas como pozolanas, os materiais naturais passam por processos de britagem, moagem e, em alguns casos, tratamentos térmicos, após os quais adquirem maior pozolanicidade (FONSECA, 2010; GOMES, 2013). Mas, é importante destacar que alguns materiais naturais, como as zeólitas e as diatomitas, podem demandar apenas um processo de moagem para o uso como pozolanas (ESPINOZA-HIJAZIN *et al.*, 2012; AHMADI *et al.*, 2018).

### 2.1.1 Diatomitas

Diatomitas são rochas de origem sedimentar e biogênica, com alto teor de sílica amorfa, formadas a partir do acúmulo de frústulas ou carapaças silicosas de algas diatomáceas. As algas diatomáceas são plantas unicelulares aquáticas (Figura 1a-b) que se caracterizam pela presença de uma parede celular dura e porosa chamada de frústula (Figura 1c). A frústula se apresenta como uma camada externa que protege as algas diatomáceas, e é produzida por esses organismos por meio da extração de sílica da água (KORUNIC, 1998; KASTIS *et al.*, 2006; RAMEZANIANPOUR, 2014). A identificação de cada espécie de alga diatomácea é baseada na morfologia da frústula, que exibe forma, ornamentação e estrutura de poros específicas para cada espécie (BERZANO *et al.*, 2012; SILVA, 2017). Quando as algas diatomáceas morrem, as frústulas se acumulam, em geral, em áreas alagadiças ou às margens de rios, constituindo os depósitos de diatomita (GENCEL *et al.*, 2016).



**Figura 1:** Algas diatomáceas: a-b) microscopia óptica de diferentes espécies de algas diatomáceas; c) microscopia eletrônica de varredura de uma frústula da espécie cêntrica (FALCIATORE *et al.*, 2020).

Resultados de composição química, em termo de óxidos, de diatomitas *in natura* encontrados na literatura evidenciam que esse tipo de material é composto basicamente por sílica ( $\text{SiO}_2$ ) e outros componentes, em menor proporção (Tabela 3). Porém, algumas impurezas como argilominerais, matéria orgânica, hidróxidos, quartzo e carbonatos de cálcio e de magnésio também podem fazer parte da constituição dessa rocha. A presença de impurezas pode ser avaliada com base nos valores de perda ao fogo do material (SOUZA *et al.* 2003; FRAGOULIS *et al.*; 2004; CONG *et al.* 2012). Difrátogramas de raios X de materiais diatomáceos *in natura*, em geral, mostram halos que caracterizam a presença de material amorfo, que podem ser atribuídos à sílica amorfa. Todavia, os difratogramas também podem apresentar picos bem definidos de quartzo ( $\text{SiO}_2$ ), caulinita ( $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) e outros

compostos que evidenciam a contaminação desses materiais (SIERRA *et al.*, 2010; POSI *et al.*, 2013; SANTOS *et al.*, 2015).

**Tabela 3:** Faixas típicas de composição de óxidos e perda ao fogo da diatomita.

Elemento	%
SiO <sub>2</sub>	65,8-92,6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,9-17,4
CaO	0,1-2,5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,3-3,3
MgO	0,2-1,20
Na <sub>2</sub> O	0,1-2,63
K <sub>2</sub> O	0-1,3
TiO <sub>2</sub>	0-1,1
MnO	0-0,6
SO <sub>3</sub>	0-0,5
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0-0,1
Perda ao fogo	3,9 – 11,8

Fontes: Souza *et al.* (2003); Aydın e Gül (2007); Ünal *et al.* (2007); Pimraksa e Chindaprasirt (2009); Ediz *et al.* (2010); Sierra *et al.* (2010); Gerengi *et al.* (2013); Loganina *et al.* (2014); Posi *et al.* (2014); Šaponjić *et al.* (2015); Reka *et al.* (2017).

Resultados encontrados em diferentes estudos evidenciaram a formação de silicato de cálcio hidratado (C-S-H) a partir das reações pozolânicas em pastas ou argamassas produzidas com diatomita e Ca(OH)<sub>2</sub> (TAVARES, 2008; PAIVA, 2013; XU *et al.*, 2014; XU *et al.*, 2016). Além disso, estudos investigaram a influência da composição química e mineralogia na atividade pozolânica da diatomita, com vistas a sua utilização como MCS. Em geral, os resultados obtidos nesses estudos mostraram o aumento da atividade pozolânica desses materiais com o aumento do teor de sílica e alumina amorfa, como esperado (STAMATAKIS *et al.*, 2003; FRAGOULIS *et al.*, 2005; YILMAZ e EDIZ, 2008; SIERRA *et al.*, 2010).

Materiais diatomáceos formados por frústulas com elevada porosidade podem exibir uma elevada área superficial (ZAETANG *et al.*, 2013). Entretanto, a estrutura de poros das frústulas varia com as espécies das algas diatomáceas (FRANÇA *et al.*, 2003; SILVA, 2017). Portanto, diatomitas também podem exibir baixa porosidade e, por consequência, uma reduzida superfície específica (ŠLJIVIĆ *et al.*, 2009; EDIZ *et al.*, 2010), quando comparado a outros tipos de materiais pozolânicos. A reduzida porosidade da diatomita também pode ocorrer em virtude da degradação da estrutura porosa da frústula durante o processo de sedimentação da rocha. De acordo Round (1964), durante a formação do sedimento, as frústulas podem sofrer deterioração por dissolução e/ou degradação mecânica. Assim, a morfologia das frústulas não é preservada nos sedimentos.

Uma elevada superfície específica, que é influenciada por fatores como porosidade e tamanho de partículas, é característica importante para garantir uma elevada atividade pozolânica aos materiais (JUENGER e SIDDIQUE, 2015; CORDEIRO *et al.*, 2017). Não obstante, estudos com a investigação da influência de características físicas como tamanho de partículas, estrutura de poros e superfície específica sobre a atividade pozolânica da diatomita ainda são escassos. Assim como ocorre com outros tipos de pozolanas naturais (SAMIMI *et al.*, 2017; CHEN *et al.*, 2017), diatomitas que apresentam reduzida superfície específica, exibem baixa pozolanicidade, mesmo quando constituídas por um expressivo teor de sílica e alumina amorfa (RAHHAL e TALERO, 2009; PAIVA *et al.*, 2017). Portanto, apesar de seu potencial químico e mineralógico para emprego como pozolanas, as características físicas das diatomitas podem limitar sua atividade pozolânica, tornando-as menos competitivas quando comparada a outras pozolanas como a cinza da casca do arroz, o metacaulim, a cinza vulcânica, entre outras.

Nesse sentido, a moagem tem sido amplamente utilizada por diversos pesquisadores visando o aumento da superfície específica, por meio da redução do tamanho de partícula, de diferentes tipos de pozolanas naturais e artificiais. Esses estudos mostraram o aumento da atividade pozolânica, em função do aumento da superfície específica do material (CORDEIRO *et al.*, 2009; BURRIS *et al.*, 2016; CORDEIRO e KURTIS, 2017; KAREIN *et al.*, 2018). Desse modo, estudos com o objetivo de melhorar a atividade pozolânica da diatomita por meio do tratamento mecânico, com atenção às alterações na distribuição do tamanho de partículas, estrutura de poros e superfície específica, do material após moagem são de grande relevância. A compreensão da influência das características físicas da diatomita sobre sua pozolanicidade pode aumentar o potencial desses materiais para utilização como pozolanas, tornando-a mais atrativa para o emprego como MCS.

#### 2.1.1.1 Reservas, produção e aplicações

No que tange a reservas, estima-se que os recursos de diatomita são suficientemente adequados para suprir a demanda mundial de forma satisfatória. Os Estados Unidos são os maiores detentores das reservas conhecidas de diatomita. Outros países como Argentina e China também se destacam por possuírem grandes reservas desse mineral. Atualmente, a diatomita é usada em diversas aplicações industriais, tais como agentes de filtração, fabricação de produtos farmacêuticos, fabricação de inseticidas, auxiliares de purificação em sistemas públicos de água, entre outros (USGS, 2021).

No Brasil, estima-se que as reservas lavráveis de diatomita sejam superiores a 36 milhões de toneladas. Cabe destacar, porém, que essa quantidade inclui somente as reservas contabilizadas nos títulos minerários ativos, ou seja, as reservas atualizadas para concessões de lavra ativas (ANM, 2021). Dessa forma, é possível supor que os recursos disponíveis de diatomita no Brasil podem ser consideravelmente maiores que os valores conhecidos atualmente. As reservas brasileiras conhecidas estão localizadas nos estados da Bahia, Rio Grande do Norte, Ceará, Rio de Janeiro e São Paulo. A Tabela 4 apresenta a distribuição das reservas brasileiras por estados e municípios. Adicionalmente, dados mais recentes mostram que, em 2016, a produção brasileira de diatomita (bruta e beneficiada) foi de cerca de 19.538 toneladas. Os segmentos de agente de filtração (indústrias de bebidas) e absorvente (indústria químicas/petroquímicas) foram os responsáveis por quase totalidade do consumo da produção nacional. O estado da Bahia se destaca como principal responsável pela produção nacional de diatomita (ANM, 2021).

**Tabela 4:** Distribuição das reservas brasileiras de diatomita por estados e municípios (ANM, 2021).

<b>Estado</b>	<b>Município</b>
Bahia	Ibicoara, Medeiros Neto, Mucugê e Vitória da Conquista.
Rio Grande do Norte	Ceará-Mirim, Extremoz, Macaíba, Maxaranguape, Rio do Fogo, Nísia Floresta e Touros.
Ceará	Aquiraz, Aracati, Camocim, Horizonte, Itapipoca e Maranguape.
Rio de Janeiro	Campos dos Goytacazes.
São Paulo	Porto Ferreira.

Com base nos dados apresentados, observa-se que a quantidade total de diatomita comercializada (bruta e beneficiada) representa apenas 0,05% da quantidade estimada para as reservas brasileiras. Isso pode estar associado à baixa qualidade de algumas diatomitas de reservas nacionais para aplicação como agente de filtração e absorventes, principais formas de utilização desse material no mercado nacional. De acordo com Souza *et al.* (2003), para que possam ser utilizados como auxiliar de filtração, por exemplo, algumas diatomitas encontrados em reservas brasileiras precisam passar por um processo de remoção do ferro, tendo em vista que o ferro modifica a cor e o sabor do filtrado e pode contaminar alimentos, bebidas e medicamentos. Os autores explicam que, nesses casos, o ferro deve ser removido utilizando um processo de lixiviação química para teores inferiores a 0,5%. Além disso, diatomitas com elevados teores de contaminação por argilas podem exibir baixa eficiência de filtração, uma vez

que esses contaminantes podem obstruir os poros das partículas das diatomitas e reduzir suas propriedades de filtração (FRANÇA *et al.*, 2003). Segundo Gomes (2013), diatomitas que apresentam teor de sílica abaixo de 50% e um alto teor de materiais contaminantes são antieconômicas para as aplicações mais comuns e, por isso, devem ser utilizadas na construção civil.

Há, portanto, a necessidade de viabilizar a utilização da diatomita em outros tipos de aplicações como, por exemplo, o emprego como MCS. Esse tipo de aplicação poderá demandar processos simples de beneficiamento, como moagens com baixa demanda energética, haja vista a baixa resistência desse material à moagem quando comparado ao cimento Portland, por exemplo (STAMATAKIS *et al.*, 2003; FRAGOULIS *et al.*, 2005). Dessa forma, pode-se agregar valor de mercado a esses materiais, uma vez que, esse tipo de utilização possibilita à indústria da construção a oferta de um produto de qualidade, com baixo custo e impacto ambiental.

## 2.2 REOLOGIA DE MISTURAS CIMENTÍCIAS

A reologia é a ciência que estuda a deformação ou escoamento de um corpo sob a influência de tensões, descrevendo as relações entre a deformação ou taxa de cisalhamento ( $\dot{\gamma}$ ) com a tensão de cisalhamento ( $\tau$ ). Nesse contexto, o material pode estar no estado sólido, líquido ou gasoso (MALKIN, 1994; MEZGER, 2014). A deformação de um sólido é estudada com base em leis que descrevem a alteração de seu volume, tamanho ou forma. Por outro lado, o escoamento de um fluido, líquido ou gás, é determinado com base em leis que descrevem a variação contínua da taxa ou grau de deformação em função das tensões aplicadas. Com base no comportamento reológico, os fluidos podem ser classificados em (MACHADO, 2002):

a) Fluidos Newtonianos - apresentam uma relação linear entre  $\tau$  e  $\dot{\gamma}$ , com a constante de proporcionalidade dada pela viscosidade do fluido ( $\mu$ ). A viscosidade é definida como o coeficiente de resistência do fluido à continuidade do escoamento. Nos fluidos Newtonianos a viscosidade é constante, independente da deformação e do tempo e só é influenciada pela temperatura e pressão.

b) Fluidos não-Newtonianos - são caracterizados por uma relação não linear entre  $\tau$  e  $\dot{\gamma}$  e/ou apresentam uma tensão de escoamento ( $\tau_0$ ), mínima tensão de cisalhamento necessária para iniciar o escoamento. Nos fluidos não-Newtonianos a viscosidade não é constante sob uma dada temperatura e pressão, tornando-se dependente da taxa de cisalhamento.

Misturas cimentícias, em geral, se comportam como fluidos não-Newtonianos. Portanto, a avaliação da reologia desses materiais está relacionada com a compreensão de dois parâmetros:  $\tau_0$  e  $\mu$ . Dentre os modelos matemáticos mais utilizados para descrever o comportamento reológico dos sistemas cimentícios, destacam-se os de Bingham e Herschel-Buckley (ROUSSEL *et al.*, 2005, BARBOSA *et al.*, 2011; JAYASREE *et al.*, 2011, CORDEIRO *et al.*, 2016; JIANG *et al.*, 2020).

A avaliação da reologia de pastas, argamassas e concretos é realizada de forma mais precisa e completa com a utilização de reômetros. Com o emprego desses equipamentos, é possível determinar os parâmetros reológicos dos fluidos e suspensões em função de variáveis como tempo e temperatura (CASTRO, 2007). Os reômetros possibilitam, ainda, a obtenção dos parâmetros reológicos em diferentes taxas de cisalhamento, obtendo-se, assim, o perfil reológico da mistura (BETIOLI *et al.*, 2009).

Em virtude dos equipamentos usados, estudos reológicos em pastas são mais simples e fáceis de serem executados (CASTRO, 2007). Além disso, a reologia da pasta de cimento influencia significativamente o comportamento reológico das argamassas e concretos (FERRARIS *et al.*, 2001; CASTRO *et al.*, 2011). Em virtude disso, diversos estudos foram conduzidos com o objetivo de avaliar a influência de diferentes fatores no comportamento reológico da pasta de cimento. Entre estes fatores, destaca-se a relação água-material cimentício ( $a/mc$ ), tipo e dosagem de aditivos químicos e o emprego de MCS como, por exemplo, as pozolanas (LACHEMI *et al.*, 2004; MIKANOVIC e JOLICOEUR, 2008; TEIXEIRA *et al.*, 2014; YANG *et al.*, 2018; ZHANG *et al.*, 2020; MUZENDA *et al.*, 2020, entre outros).

### **2.2.1 Reologia de pastas cimentícias com pozolanas**

Pastas cimentícias são suspensões densas de partículas de cimento em água. Essa configuração implica no surgimento de diversas forças de interações entre os grãos do cimento Portland, o que provoca a floculação desses materiais (NEHDI *et al.*, 1998; PAPO e PIANI, 2004; ROUSSEL, 2010). Por consequência, ocorre a formação de uma estrutura tridimensional rígida e, em repouso, as pastas podem se comportar como um sólido. Para que as pastas escoem, são necessárias tensões cisalhantes com magnitude suficiente para provocar a ruptura da estrutura floculada. Esta magnitude é definida por  $\tau_0$  (BANFILL, 2003; MIRANDA, 2008). Quando as tensões cisalhantes excedem  $\tau_0$ , a estrutura floculada se desintegra e o fluxo é iniciado. Esse processo proporciona a liberação da água anteriormente aprisionada nos flocos e contribui com a fluidez da mistura (SHAUGHNESSY e CLARK, 1988; MOULIN *et al.*, 2001).

O estado de dispersão ou flocculação das partículas de cimento também pode influenciar outro parâmetro reológico das pastas cimentícias, a viscosidade plástica. Em um sistema disperso, as partículas provocam poucas perturbações no fluxo durante o escoamento da mistura, o que resulta em menores valores de  $\mu$ . Por outro lado, os aglomerados de partículas formam unidades maiores que as partículas individualizadas e, por isso, constituem uma barreira a ser vencida pelo fluxo, aumentando o valor de  $\mu$  da pasta (ANTUNES, 2005). Além disso, a aproximação dos grãos em um sistema altamente flocculado provoca o aumento da interação e dos atritos intergranulares. O aumento do atrito entre os grãos dos materiais cimentícios provoca o aumento da viscosidade das pastas (MIRANDA, 2008).

A relação  $a/mc$ , o emprego de superplastificante, as características e volume dos materiais cimentícios, entre outros fatores, determinam a intensidade das interações entre os grãos de cimento e, por consequência, a flocculação do sistema (ROUSSEL *et al.*, 2010). No que tange às características dos materiais cimentícios, é importante destacar a influência do tamanho de partícula, da superfície específica, da densidade e da porosidade desses materiais no estado de flocculação das misturas (BENTZ *et al.*, 2012; MUZENDA *et al.*, 2020). Nesse sentido, torna-se importante a compreensão da influência da substituição parcial do cimento Portland pelas pozolanas na reologia das pastas.

Muitos estudos avaliaram a reologia de pastas cimentícias produzidas com diferentes tipos de pozolanas, como a sílica ativa, cinzas da casca de arroz e pozolanas naturais. Os resultados mostraram aumentos expressivos nos valores de  $\tau_0$  e  $\mu$  das pastas após a substituição parcial do cimento pelas pozolanas. Em geral, os aumentos observados para ambos os parâmetros foram associados à elevada finura e superfície específica da pozolana, que provocaram a redução da quantidade de água da mistura e aumentaram a flocculação do sistema (PARK *et al.*, 2005; ŞAHMARAN *et al.*, 2008; SENFF *et al.*, 2010; CORDEIRO *et al.*, 2016, SHANAHAN *et al.*, 2016; SERAJ *et al.*, 2017; MUZENDA *et al.*, 2020).

Nesse sentido, Seraj *et al.* (2017) avaliaram a reologia de pastas produzidas com substituição parcial do cimento por pozolanas naturais (pedra-pomes) com diferentes granulometrias. Os autores observaram uma tendência de aumento dos valores de  $\mu$  das pastas em virtude da redução do tamanho de partículas das pozolanas, conforme apresentado na Tabela 5. Esse comportamento foi associado ao aumento do atrito entre as partículas dos materiais cimentícios que, segundo Seraj *et al.* (2017), foi afetado pelo tamanho e superfície específica das partículas. Embora a inclusão das pozolanas tenham provocado o aumento dos valores de  $\tau_0$  das pastas, nesse estudo, não foi possível observar uma clara relação entre o tamanho de

partículas das pozolanas e esse parâmetro reológico. O aumento de  $\tau_0$  após a inclusão das pozolanas foi associado ao aumento do estado de floculação do sistema.

**Tabela 5:** Tamanhos de partículas e superfície específica das pedra-pomes e propriedades reológicas das pastas (SERAJ *et al.*, 2017).

Pozolana	$D_{50}$ ( $\mu\text{m}$ )	Superfície específica BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
Pedra-pomes 1	20,4	1,57
Pedra-pomes 2	13,2	7,58
Pedra-pomes 3	3,82	10,9
Pasta	$\mu$ (Pa.s)	$\sigma_0$ (Pa)
P-REF	$0,57 \pm 0,01$	$7,8 \pm 0,6$
P-Pedra-pomes 1	$0,53 \pm 0,02$	$13,2 \pm 0,1$
P-Pedra-pomes 2	$0,73 \pm 0,03$	$10,7 \pm 0,4$
P-Pedra-pomes 3	$1,31 \pm 0,03$	$12,5 \pm 0,5$

De acordo com ŞAHMARAN *et al.* (2008), a massa específica das pozolanas é outra característica física que pode afetar o comportamento reológico das pastas, no caso de substituição em massa do cimento Portland pelas pozolanas. A substituição do cimento por pozolanas com menor massa específica provoca o aumento do volume de sólidos para um teor de água constante, quando não há um aumento da relação a/mc ou do teor de superplastificante das pastas. Esse aumento do volume de sólidos também contribui para o aumento da floculação e dos parâmetros reológicos.

Conforme observado nos trabalhos supracitados, os aumentos dos valores dos parâmetros reológicos de pastas cimentícias com pozolanas são, em geral, associados à elevada finura e superfície específica, além da reduzida massa específica das pozolanas. Cabe ressaltar que essa foi uma tendência observada em estudos sobre reologia de pastas, argamassas e concretos com diferentes tipos de MCS. Porém, alguns estudos apontaram para a necessidade de investigar a influência da morfologia e textura das partículas dos MCS sobre a reologia das pastas, especialmente sobre a viscosidade plástica (BENTZ, *et al.*, 2012; LE *et al.*, 2015; YANG *et al.*, 2018, JIANG *et al.*, 2020).

A viscosidade das pastas de cimento Portland é fortemente influenciada pelo atrito entre as partículas dos materiais cimentícios. Quanto maior o atrito, maior será a resistência da mistura à deformação, o que aumenta a viscosidade da pasta (YANG *et al.*, 2018). Esse atrito tende a ser maior entre partículas com forma irregular e textura rugosa, como pode ser o caso do metacaulim e da cinza da casca do arroz, por exemplo. Por outro lado, partículas com forma esférica e superfície lisa, como observado nas cinzas volantes, promovem um efeito de

rolamento entre os grãos, reduzindo o atrito entre as partículas. O que reduz a viscosidade das misturas (LASKAR *et al.*, 2008; AHARI *et al.*, 2015).

Com base no exposto, a reologia das pastas é influenciada por características como finura, superfície específica, morfologia das partículas e a densidade do material do pozzolânico. Essas características variam com o tipo de pozzolana e com tratamento empregado na produção desses materiais. Portanto, fica evidenciada a necessidade de mais estudos sobre reologia de pastas com diferentes tipos de pozzolanas. Nesse sentido, destaca-se a relevância de investigar a reologia de pastas cimentícias com diatomitas, uma vez que estudos com esse tipo de investigação não estão disponíveis na literatura. Nota-se, ainda, a necessidade de estabelecer relações mais claras entre as características das pozzolanas e cada parâmetro reológico, visando determinar se o emprego do material pozzolânico pode influenciar a tensão de escoamento e a viscosidade plástica das pastas de maneira distinta.

### 2.3 HIDRATAÇÃO DE PASTAS COM POZZOLANAS

As reações de hidratação do cimento Portland ocorrem imediatamente após o contato das fases anidras com a água. Tais fases são compostas basicamente pelos aluminatos e silicatos de cálcio. A partir dessas reações são formados os produtos hidratados que, com o tempo, resultam em um material sólido e resistente: a pasta de cimento hidratada (NEVILLE, 2016).

A quantidade de aluminatos na maioria dos cimentos é relativamente pequena (cerca de 20%), mas, de modo geral, esses compostos se hidratam a uma velocidade muito rápida, quando comparados aos silicatos. A reação do aluminato tricálcico ( $C_3A$ ) com a água ocorre rapidamente, levando a formação dos aluminatos de cálcio hidratados e a liberação de grande quantidade de calor. Para retardar as reações do  $C_3A$ , adiciona-se sulfato de cálcio ao clínquer, na produção do cimento (NEVILLE e BROOKS, 2013). Assim, a partir da reação entre o  $C_3A$  e o sulfato de cálcio são formados os trissulfoaluminatos de cálcio hidratado ou etringita primária ( $C_6A\check{S}_3H_{32}$ ). Em virtude da elevada relação sulfato/aluminato na fase aquosa durante a primeira hora de hidratação, a etringita é, geralmente, o primeiro hidrato formado. Esse composto é altamente instável e, posteriormente, pode ser convertido em cristais de monossulfoaluminato de cálcio hidratado ( $C_4A\check{S}H_{12}$ ), conforme descrito por Zampieri (1993). A hidratação do ferroaluminato tetracálcico ou ferrita ( $C_4AF$ ), em presença de sulfato de cálcio, dá origem à formação de fases similares aos sulfoaluminatos de cálcio. Porém, distinguindo-se pela substituição parcial do aluminato pelo ferro, com composições químicas variáveis, mas com estruturas similares às etringitas e monossulfoaluminatos. O  $C_4AF$  também se hidrata

rapidamente, assim como o  $C_3A$ , mas exerce pouca influência sobre as propriedades da pasta (NEVILLE e BROOKS, 2013; MEHTA e MONTEIRO, 2014).

Os silicatos, comumente, representam mais de 70% do cimento Portland e são os principais responsáveis pelo desenvolvimento de resistência mecânica de uma pasta hidratada. O silicato tricálcico, ou alita ( $C_3S$ ), em contato com água, reage relativamente rápido e desprende uma quantidade média de calor, quando comparado com as outras fases. Esse composto é responsável pela resistência inicial, bem como pelo aumento da resistência final da pasta endurecida. O silicato dicálcico, ou belita ( $C_2S$ ), desprende uma quantidade pequena de calor durante sua lenta hidratação e é responsável pelo aumento da resistência nas idades avançadas. A hidratação dos silicatos produz um gel rígido de silicato de cálcio hidratado (C-S-H) e cristais de hidróxido de cálcio (CH). Esses hidratos compõem, respectivamente, cerca de 50 a 60% e 20 a 25% do volume de sólidos da pasta de cimento completamente hidratada (MEHTA e MONTEIRO, 2014; NEVILLE, 2016).

Quando uma pozolana é introduzida no sistema acima descrito, interfere quimicamente no processo de hidratação do cimento. Essas adições têm a capacidade de reagir com o CH, presente na pasta de cimento, para formar mais C-S-H, que é um composto mais estável quimicamente e mecanicamente mais resistente, quando comparado ao CH. As reações que envolvem os constituintes ativos das pozolanas e o CH são chamadas de reações pozolânicas (SANTOS, 1997; GAVA, 1999; GABRICH, 2008). Além do C-S-H, se o material pozolânico possuir em sua composição alumina ( $Al_2O_3$ ) amorfa, das reações pozolânicas podem resultar, também, compostos como aluminato de cálcio hidratado (C-A-H) e alumino silicato de cálcio hidratado (C-A-S-H), conforme descrito por Vieira (2005) e Sales (2012). As Equações 2.1 à 2.3 apresentam as reações acima descritas.



A reatividade de cada pozolana depende, basicamente, da presença de fases ativas (sílica e alumina no estado amorfo) e da superfície específica do material. Compostos cristalinos, que podem ser originados a partir de contaminações e/ou queima em altas temperaturas, apresentam-se inertes sob o ponto de vista de atividade pozolânica. Portanto, quanto maior a quantidade de materiais no estado amorfo, maior será a reatividade da pozolana (BELAIDI *et*

*al.*, 2012; CORDEIRO *et al.*, 2016; SOARES *et al.*, 2016; CORDEIRO *et al.*, 2017). Além disso, uma elevada superfície específica também confere maior atividade pozolânica ao material, haja vista o aumento da solubilidade da pozolana, que contribui consideravelmente para a sua reatividade (CORDEIRO e KURTIS, 2017). A superfície específica das pozolanas é influenciada por fatores como porosidade, dimensão, forma e textura da partícula (SHI, 2001; TAMEZ *et al.*, 2004; CORDEIRO *et al.*, 2009a; MIRZAHOSSEINI e RIDING, 2015; CORDEIRO e KURTIS, 2017).

No que tange à composição das misturas, Cordeiro (2006) destaca, ainda, que a combinação e as taxas de reações entre os constituintes ativos das pozolanas e o CH, em presença de água, também serão determinadas por fatores como:

- conteúdo de pozolana na mistura;
- razão  $\text{Ca(OH)}_2$ /pozolana da mistura;
- relação sólido-água da mistura;
- temperatura.

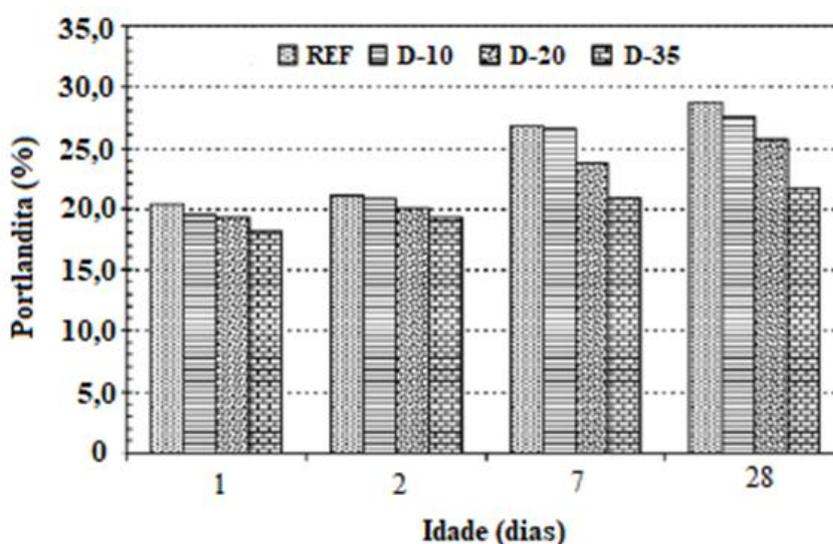
As adições pozolânicas também podem interferir na cinética de hidratação dos sistemas cimentícios devido a efeitos físicos, definidos como efeito de diluição e nucleação heterogênea. O efeito de diluição ocorre pela redução da quantidade de cimento na mistura após a substituição parcial desse material pela pozolana. Isso resulta em aumento da relação água-cimento ( $a/c$ ) efetiva e pode contribuir para o aumento das taxas de reações de hidratação do cimento. Porém, como um efeito adverso, a redução da quantidade de cimento implicará em menos produtos formados pelas reações de hidratação das fases do clínquer (LAWRENCE *et al.*, 2003; SCHÖLER *et al.*, 2015).

A nucleação heterogênea acelera as reações de hidratação por meio da inclusão de partículas extremamente finas de pozolana nos interstícios dos cristais de clínquer. Isso promove o aumento da superfície efetiva de contato do grão de cimento com o meio aquoso. Como a hidratação dos constituintes do clínquer é determinada por reações de superfície (topoquímicas), o aumento da área efetiva de contato promove aceleração das reações de hidratação dos compostos. Além disso, a inclusão das partículas de pozolanas cria novos pontos para a precipitação dos hidratos, mitigando a formação de camadas de C-S-H na superfície da partícula de cimento. Com isso, a hidratação dos grãos anidros é acelerada (CORDEIRO, 2006; QUARCIONI, 2008).

### 2.3.1 Hidratação de pastas cimentícias com diatomita

A diatomita pode se apresentar como uma boa alternativa para aplicação como MCS, tendo em vista o baixo custo e impacto ambiental relativos ao seu processo de beneficiamento (XU *et al.*, 2014; LETELIER *et al.*, 2016). Contudo, com base na literatura, observa-se que poucos estudos avaliaram a influência da substituição parcial do cimento Portland pela diatomita na cinética de hidratação de pastas cimentícias.

Kastis *et al.* (2006) investigaram a hidratação de pastas produzidas com substituição do cimento Portland (0, 10, 20 e 35%, em massa) por uma diatomita ultrafina ( $D_{50}$  de 6,3  $\mu\text{m}$ ). A hidratação das pastas foi avaliada por meio de difratometria de raios X, para identificação dos compostos hidratados (cristalinos), e com base na perda de massa das pastas calcinadas, para quantificação da água quimicamente combinada aos hidratos (temperatura de 350 °C) e do CH (faixa entre 350 e 500 °C). Os teores de água quimicamente combinada e de CH foram normalizados com base na massa de cimento. Outros detalhes sobre os procedimentos de quantificação não foram apresentados. Conforme descrito pelos autores, os resultados obtidos mostraram que o teor de água quimicamente combinada aumentou com o teor de diatomita, o que indicou a formação de mais produtos hidratados para essas misturas. Por outro lado, o teor de CH diminuiu com o aumento do teor da pozolana, como mostra a Figura 2. Esses resultados indicaram a reação pozolânica da diatomita que, como esperado, foi melhor visualizado em idades mais avançadas (7 e 28 dias).

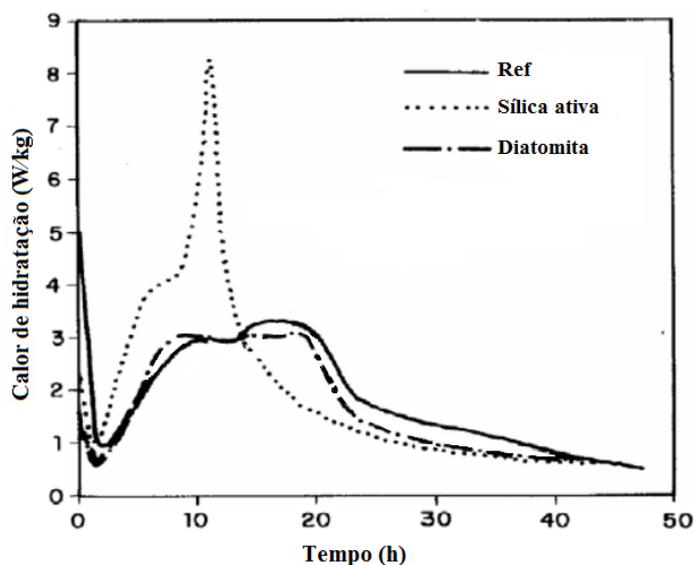


**Figura 2:** Teores de hidróxido de cálcio de pastas com diatomita (adaptado de KASTIS *et al.*, 2006).

Rahhal e Talero (2009) compararam a influência da sílica ativa e da diatomita sobre o calor de hidratação de pastas com substituição do cimento Portland (20% em massa) pelas

pozolanas. Conforme visto na Figura 3, durante o primeiro estágio de hidratação a adição das pozolanas provocou a redução do calor de hidratação em virtude do efeito de diluição. Por outro lado, as reações de hidratação foram aceleradas com a adição das pozolanas, haja vista a antecipação do início do estágio 2 e a redução no período de indução dessas misturas. No estágio 3, o fluxo de calor máximo (segundo pico) da pasta com sílica ativa (4,11 W/kg) foi mais alto quando comparada a pasta com diatomita (3,06 W/kg) e a pasta de referência (2,38 W/kg). No estágio 4, a pasta com diatomita apresentou um menor pico de liberação de calor quando comparado a pasta de referência. O que foi atribuído a redução do teor de  $C_3A$  na mistura, tendo em vista o alto teor de aluminato tricálcico (14%) do cimento utilizado. Por outro lado, a mistura com sílica ativa apresentou uma taxa de liberação de calor superior àquela atingida pela pasta de referência.

Pastas com pozolanas também apresentaram maior percentual de liberação de calor total por grama de cimento. A pasta produzida com sílica ativa exibiu maior liberação de calor total. Os resultados obtidos nessa investigação evidenciaram a influência das pozolanas na aceleração das reações de hidratação. Esse comportamento foi atribuído ao efeito de nucleação heterogênea provocado pela inserção das partículas das pozolanas nos sistemas cimentícios. O melhor desempenho da sílica ativa ocorreu em virtude de sua maior superfície específica (22.100  $m^2/kg$ ) quando comparada com a diatomita (720  $m^2/kg$ ).



**Figura 3:** Curvas de fluxo de calor, normalizado pela massa de cimento, de pastas com diferentes tipos de pozolanas (adaptado de RAHHAL *et al.*, 2009).

Rahhal e Talero (2009) avaliaram também o teor de água quimicamente combinada após 48 h de hidratação das pastas. Essa investigação foi realizada com base na perda de massa das pastas calcinadas (1000 °C) e calculado em relação à massa de cimento. Adicionalmente, a

hidratação das pastas foi monitorada por difratometria de raios X, com base na análise comparativa da intensidade do pico de CH das pastas ( $2\theta$  18,08°). Os resultados mostraram que pastas com pozolanas exibiram maiores teores de água quimicamente combinada. O que foi associado aos efeitos químicos (reações pozolânicas) e físicos (nucleação heterogênea) promovidos pelas pozolanas na matriz de cimento. Esses efeitos contribuíram para o aumento da quantidade de produtos hidratados. Além disso, uma redução da intensidade do pico de CH foi observada nas misturas com pozolanas. O que, de acordo com Rahhal e Talero (2009), evidenciou a influência das reações pozolânicas na hidratação das pastas. Em ambas as análises, o melhor desempenho foi observado em pastas com sílica ativa.

Com base no exposto, observa-se que os estudos disponíveis sobre hidratação de pastas cimentícias com diatomitas são antigos e, em alguns casos, utilizaram metodologias que atualmente são reconhecidas por apresentar algumas limitações para esse tipo de investigação (KASTIS *et al.*, 2006; RAHHAL *et al.*, 2009). Isso mostra a necessidade de pesquisas sobre a hidratação de pastas cimentícias com diatomitas com base em técnicas mais avançadas para esse tipo de estudo. Pesquisas mais atuais sobre hidratação de pastas com outros tipos de pozolanas naturais (zeólita, pedra-pomes, cinzas vulcânicas) e artificiais estão disponíveis na literatura (SERAJ *et al.* 2017; DIAZ-LOYA *et al.* 2019; JIANG *et al.*, 2020; LIMA e CORDEIRO, 2021; BARBOSA e CORDEIRO, 2021, entre outros).

#### 2.4 CONCRETOS E ARGAMASSAS COM DIATOMITAS: PROPRIEDADES NO ESTADO ENDURECIDO

O consumo de CH para produção de mais C-S-H (reações pozolânicas) e a melhoria da hidratação do cimento (efeitos físicos) em virtude do emprego das pozolanas provocam o aumento da resistência mecânica e durabilidade dos sistemas cimentícios (YETGIN e ÇAVDAR, 2006; CORDEIRO *et al.*, 2012; AHMADI *et al.*, 2010; RAMEZANIANPOUR *et al.*, 2015; HOSSAIN *et al.*, 2016; ANDREÃO *et al.*, 2019; LIMA e CORDEIRO, 2021). Além disso, as pozolanas podem contribuir para o alcance de um melhor desempenho técnico de sistemas cimentícios por consequência dos seguintes aspectos (SOUZA, 2003; CORDEIRO *et al.*, 2008; MEHTA e MONTEIRO, 2014):

- Os produtos das reações pozolânicas são muito eficientes no preenchimento dos espaços capilares, o que promove a redução da porosidade, melhorando a resistência e a durabilidade do sistema.

- A redução do CH pelas reações pozolânicas proporciona o aumento da durabilidade da pasta endurecida frente a ambientes ácidos.
- As reações pozolânicas ocorrem mais lentamente, quando comparadas com as reações de hidratação do cimento; por esse motivo, as taxas de liberação de calor podem ser mais lentas.
- A ação de empacotamento (efeito fíler) provocada pelas partículas finas e ultrafinas da pozolana promove o aumento da compacidade da matriz cimentícia e reduz a porosidade do sistema.
- A inclusão dos MCS interfere na movimentação das partículas de água livre em relação aos sólidos da mistura. Essa alteração elimina ou reduz o acúmulo de água que normalmente fica retida sobre o agregado, o que resulta na densificação da zona de transição entre a matriz e o agregado.
- O consumo de CH pelas reações pozolânicas reduz a concentração desse composto na zona de transição, reduzindo a porosidade nessa região.

Diversos autores apontaram para a melhoria das propriedades mecânicas e/ou durabilidade de argamassas e concretos produzidos com diferentes tipos de pozolanas naturais, como a cinza vulcânica, zeólita e pedra-pomes. Todavia, esses estudos mostraram que o efeito positivo da pozolana natural sobre as propriedades das misturas é fortemente dependente das características e do teor cada pozolana (PEKMEZCI e AKYÜZ, 2004; AHMADI *et al.*, 2014; CELIK *et al.*, 2014; RAMEZANIANPOUR *et al.*, 2015; SAMIMI *et al.*, 2017; DIAZ-LOYA *et al.* 2019). Nesse sentido, alguns estudos foram conduzidos visando avaliar a influência da diatomita como MCS nas propriedades de concretos e argamassas no estado endurecido.

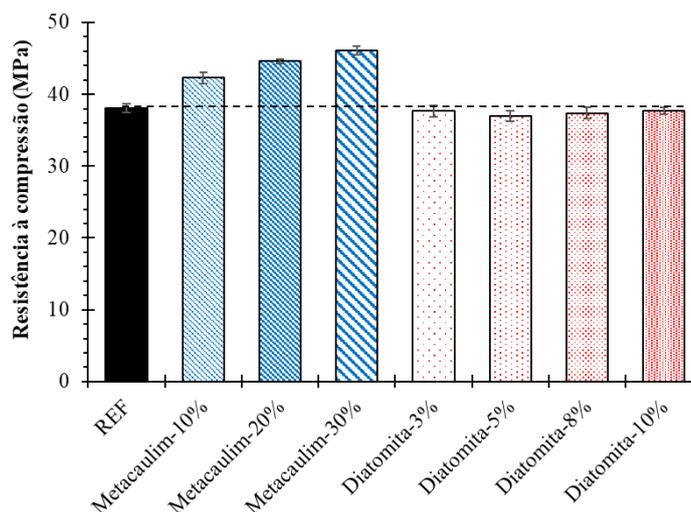
Paiva *et al.* (2017) compararam as propriedades de concretos produzidos com substituição (em massa) do cimento Portland por diferentes teores de uma diatomita calcinada e do metacaulim. A Tabela 6 apresenta os resultados das análises de porosimetria por intrusão de mercúrio obtidos no estudo. Conforme observado, embora o emprego de 5% de diatomita tenha promovido o aumento do diâmetro médio de poro e da porosidade total do concreto, foi possível perceber uma leve redução desses parâmetros com o aumento de teor dessa pozolana (8%) na mistura. Por outro lado, o emprego de até 30% de metacaulim provocou uma redução expressiva no diâmetro médio de poros e na porosidade total do concreto. A redução da porosidade dos concretos foi associada à densificação da matriz cimentícia em virtude dos efeitos químicos e físicos promovidos pelas pozolanas.

**Tabela 6:** Porosidade total e diâmetro médio dos poros dos concretos aos 28 dias (PAIVA *et al.*, 2017).

Concreto	Diâmetro médio de poro ( $\mu\text{m}$ )	Porosidade total (%)
C_REF	0,09	15,00
C_Diatomita-5%	0,10	21,57
C_Diatomita-8%	0,07	13,31
C_Metacaulim-10%	0,02	10,02
C_Metacaulim-20%	0,02	10,08
C_Metacaulim-30%	0,02	11,93

Paiva *et al.* (2017) observaram, ainda, que a densificação da matriz e a formação de mais produtos resistentes, como o C-S-H, contribuíram para o melhor desempenho mecânico dos concretos com metacaulim (Figura 4). A substituição do cimento por até 30% de metacaulim promoveu o aumento da resistência à compressão do concreto. Por outro lado, para baixos teores de substituição do cimento pela diatomita (até 10%) foi possível observar somente a manutenção da resistência apresentada pelo concreto de referência. O desempenho inferior da diatomita foi associado à baixa reatividade dessa pozolana quando comparado ao metacaulim. Esse comportamento foi associado à composição química e baixa superfície específica da diatomita. Além disso, em virtude da reduzida superfície específica, a diatomita foi menos eficiente em promover a aceleração das reações de hidratação (menor efeito de nucleação heterogênea).

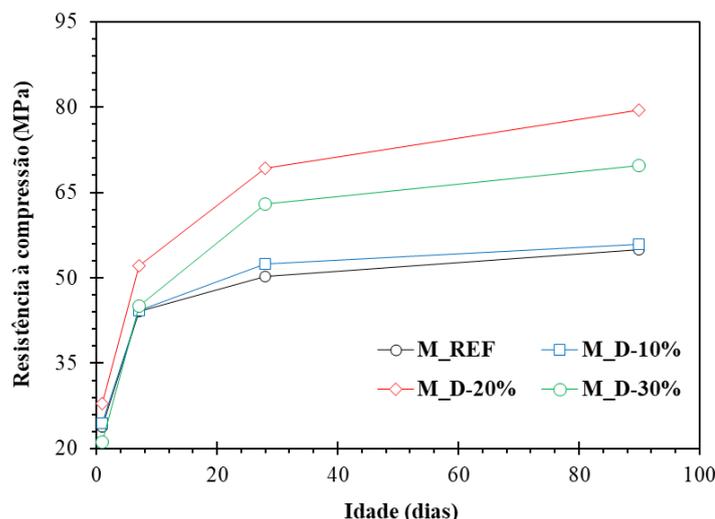
É importante ressaltar que, embora a presença de materiais amorfos tenha sido evidenciada por difratometria de raios X para as duas pozolanas, os teores de fases amorfas não foram apresentados. Por outro lado, os valores de superfície específica BET apresentados pela diatomita ( $9 \text{ m}^2/\text{g}$ ) e pelo metacaulim ( $17 \text{ m}^2/\text{g}$ ) corroboraram as conclusões acerca da interferência dessa característica física no desempenho de cada pozolana.



**Figura 4:** Resistência à compressão de concretos com diferentes teores de metacaulim e diatomita após 28 dias de cura (Adaptado de PAIVA *et al.*, 2017).

Outros autores relataram o aumento de resistência à compressão de concretos produzidos com substituição de até 10%, em massa, do cimento por diatomitas. Esses autores destacaram a necessidade de associar um elevado teor de material amorfo e uma elevada superfície específica para garantir a boa pozzolanicidade das diatomitas (ERGÜN, 2011; MACEDO *et al.*, 2020). Nesse sentido, Li *et al.* (2019) observaram aumentos expressivos da resistência à compressão de argamassas produzidas com substituição de até 30%, em massa, do cimento por uma diatomita *in natura* ultrafina ( $D_{50}$  de 6,8  $\mu\text{m}$ ). A diatomita utilizada no estudo apresentou elevados teores de  $\text{SiO}_2$  (85,6%) e material amorfo (83%), além de alta superfície específica (27800  $\text{m}^2/\text{kg}$ ).

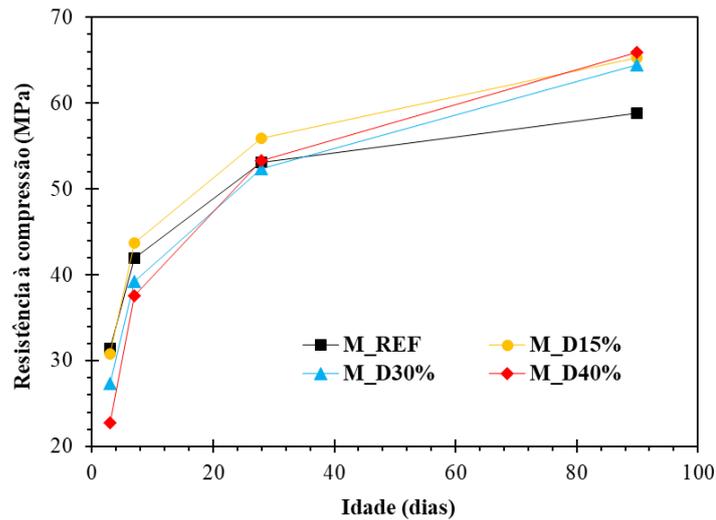
A Figura 5 apresenta os resultados obtidos por Li *et al.* (2019). Em idades mais jovens (1 e 7 dias), misturas com 10 e 30% de diatomita alcançaram desempenho similar ao da mistura de referência. A mistura com 20% de diatomita, por sua vez, apresentou desempenho mecânico superior ao da argamassa de referência. Em idades mais avançadas (28 e 90 dias), argamassas com elevados teores de diatomita (20 e 30%) apresentaram aumentos expressivos de resistência à compressão, quando comparado à argamassa de referência. Aos 90 dias, por exemplo, a argamassa com 20% de diatomita apresentou uma resistência à compressão 45% superior ao da mistura de referência. O melhor desempenho mecânico das argamassas com diatomita foi atribuído à elevada atividade pozzolânica deste material. De acordo com os autores, a elevada reatividade ocorreu, sobretudo, em virtude da elevada superfície específica da diatomita utilizada.



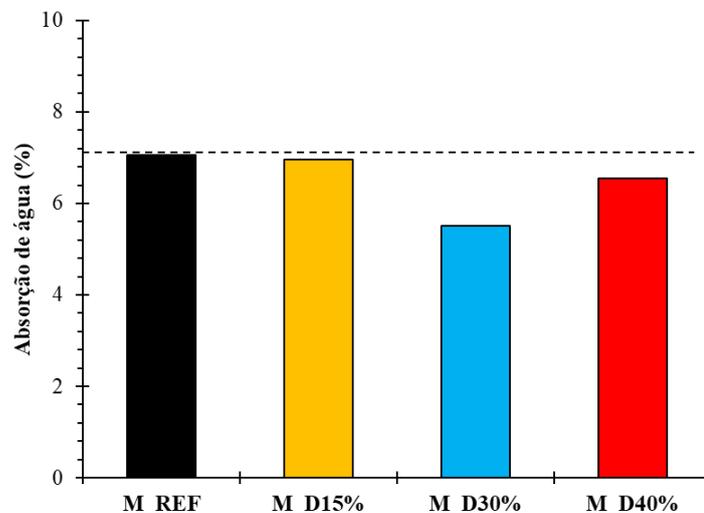
**Figura 5:** Evolução da resistência à compressão de argamassas com diatomita (LI *et al.*, 2019).

Ahmadi *et al.* (2018) também relataram melhoria da resistência mecânica de longo prazo, bem como a redução da absorção de água de argamassas produzidas com substituição do cimento por elevados teores de uma diatomita *in natura* (até 40%, em massa). Conforme apresentado na Figura 6, em idades iniciais, foi possível notar uma tendência de redução da resistência das argamassas com o aumento do teor de diatomita. Porém, houve uma melhoria do desempenho das misturas com diatomita em virtude do aumento do tempo de cura. Assim, aos 28, argamassas produzidas com elevado teor de diatomita alcançaram desempenho mecânico similar ao apresentado pela referência. Com a melhoria de desempenho de longo prazo, aos 91 dias, argamassas com diatomita apresentaram valores de resistência à compressão superiores ao alcançado pela referência. Adicionalmente, a Figura 7 mostra que, de modo geral, a inclusão da diatomita provocou a redução da absorção de água das argamassas.

Os resultados obtidos no estudo conduzido por Ahmadi *et al.* (2018) foram atribuídos aos efeitos químicos e físicos promovidos pela diatomita na matriz de cimento. O melhor desempenho em idades mais avançadas era esperado, uma vez que as reações pozolânicas são mais lentas quando comparado com as reações de hidratação do cimento. É relevante mencionar que o teor de material amorfo, a granulometria e superfície específica da diatomita não foram apresentados. Porém, os autores destacaram que a diatomita era composta por uma parcela de material amorfo e apresentou superfície específica Blaine superior ao do cimento empregado no estudo.



**Figura 6:** Resistência à compressão de argamassas com diferentes teores de diatomita em diferentes idades (adaptado de AHMADI *et al.*, 2018).



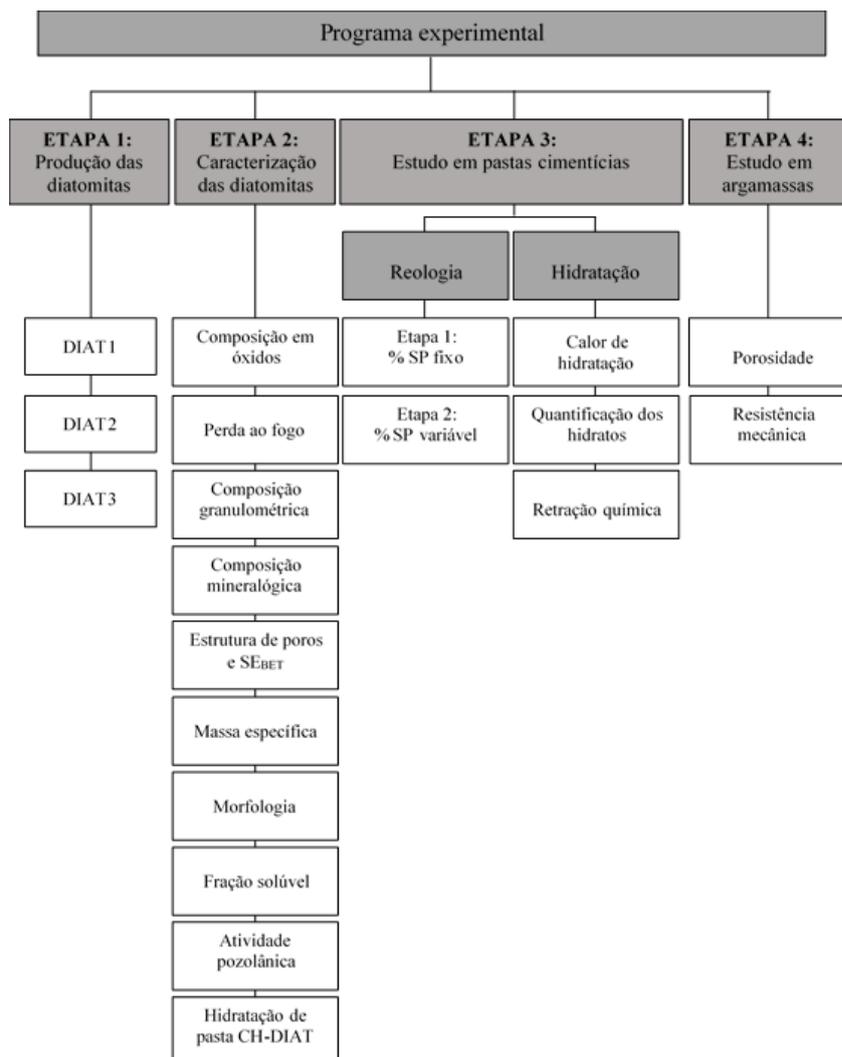
**Figura 7:** Absorção de água, aos 28 dias, de argamassas com diferentes teores de diatomita (adaptado de AHMADI *et al.*, 2018).

Os estudos apresentados mostraram que o ganho de resistência e a melhoria de índices físicos das argamassas e concretos são fortemente dependentes dos efeitos químicos e físicos das diatomitas, como esperado. Esses efeitos, por sua vez, são governados, basicamente, pelo teor de fases amorfas e superfície específica das pozolanas. Portanto, o conhecimento das características químicas, mineralógicas e físicas da diatomita é essencial para viabilizar sua aplicação como pozolana. Não obstante, é possível notar que poucos estudos já realizados apresentaram informações essenciais da caracterização da diatomita utilizada, como teor de materiais amorfos, granulometria e superfície específica BET. A partir do conhecimento dessas características é possível avaliar se o material demonstra potencial técnico para utilização como pozolana natural, bem como avaliar a necessidade de submissão desse material a processos de

beneficiamento que contribuam para a melhoria dessas características. Estes processos podem envolver tratamentos térmicos (calcinação), químicos (lixiviação) e, como proposto neste estudo, tratamentos mecânicos (moagem).

### **CAPÍTULO 3 - PROGRAMA EXPERIMENTAL**

Para cumprir os objetivos propostos neste estudo (Item 1.2), um programa experimental organizado em quatro etapas foi desenvolvido. Conforme apresentado no organograma da Figura 8, as etapas contemplaram: 1) a produção das diatomitas; 2) a caracterização dos materiais; 3) o estudo de reologia e hidratação de pastas produzidas com substituição parcial do cimento Portland por cada diatomita produzida; 4) a avaliação das propriedades de argamassas produzidas com as diatomitas como MCS.



**Figura 8:** Organograma do programa experimental.

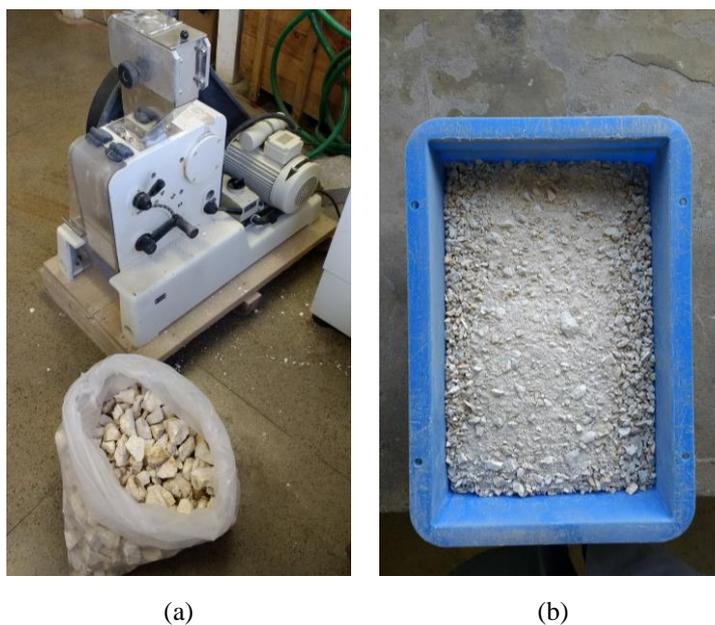
### 3.1 PRODUÇÃO DAS DIATOMITAS

#### 3.1.1 Seleção e britagem da diatomita

Tendo em vista que o estado da Bahia se destaca como o principal produtor de diatomita no Brasil, optou-se pela utilização de materiais diatomáceos provenientes de jazidas localizadas nesse estado. Assim, a diatomita utilizada nesta pesquisa foi proveniente de reservas localizadas na cidade de Vitória da Conquista-BA. Essas reservas, ainda inexploradas, pertencem à empresa CIEMIL e têm recursos estimados em cerca de 831.734 toneladas de diatomita (dados fornecidos pela CIEMIL).

Após coleta, amostras com tamanho médio de cerca de 100 mm foram submetidas à cominuição em um britador de mandíbulas Fritsch-Pulverisette 1 (Figura 9a), visando a produção de um material com dimensões adequadas ao estudo de moagem (Figura 9b). Após a

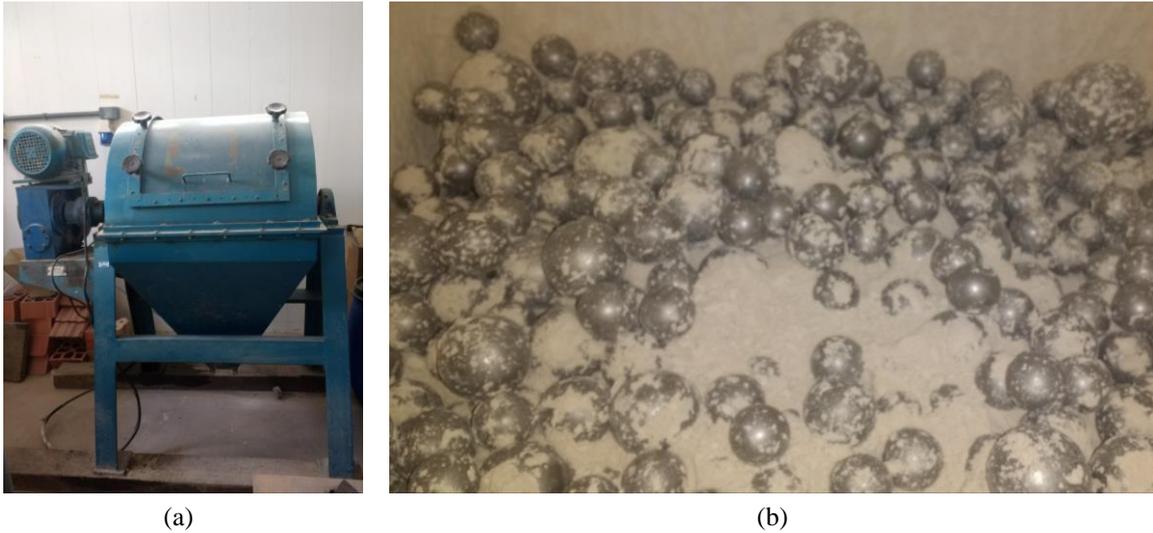
britagem, o material apresentou partículas com  $D_{50}$  de aproximadamente 2,6 mm. A composição granulométrica da diatomita após britagem está apresentada no Item 4.1.2.



**Figura 9:** Etapa de moagem da diatomita: a) britador de mandíbulas; b) aspecto do material após britagem.

### 3.1.2 Estudo de moagem

Após britagem, as amostras foram moídas em moinho de bolas Sonnex – Pavitest (Figura 10) do LECIV/UENF, com velocidade de rotação de 30 rpm, por 30, 60 e 240 minutos. Cada batelada foi realizada com 4,5 kg de diatomita e cerca de 62 kg de corpos moedores (esferas de aço com diâmetros entre 20 e 38 mm). Antes dos procedimentos de moagem, todas as amostras foram secas em estufa a 100 °C por 24 h. Os produtos dos tempos de moagem de 30, 60 e 240 minutos foram denominados DIAT1, DIAT2 e DIAT3, respectivamente. Os tempos de moagem foram escolhidos com base em pesquisa desenvolvida por Cordeiro *et al.* (2018), para obtenção de produtos com  $D_{50}$  entre 7 e 40  $\mu\text{m}$ .



**Figura 10:** Moagem da diatomita: a) moinho de bolas; b) detalhe do produto final de moagem (DIAT3) e dos corpos moedores.

A energia necessária para a moagem de cada amostra de diatomita foi estimada com base na Equação 3.1 (BOND, 1952), que propõe a estimativa do consumo de energia necessário para reduzir o tamanho das partículas de um material em um moinho de bolas industrial. Para essa estimativa, Bond (1952) propõe o uso do índice de trabalho do material, que expressa a resistência do material à moagem. Neste estudo, o valor do índice de trabalho adotado para a diatomita foi de 18,11 kWh/t (DENIZ *et al.*, 2003) e o fator de correção para moagem em circuito aberto foi de 1,2 (HERBST e LICHTER, 2006).

$$W = 13Wi \left( \frac{1}{\sqrt{P_{80}}} - \frac{1}{\sqrt{F_{80}}} \right) \left( \frac{P_{80} + 10.3}{1.145P_{80}} \right) k \quad (3.1)$$

Sendo:

$W$  é a energia específica de moagem (em kWh/t);

$Wi$  é o índice de trabalho no moinho de bolas de Bond (em kWh/t);

$P_{80}$  é a abertura da peneira pela qual passa 80% do produto (em  $\mu\text{m}$ );

$F_{80}$  a abertura da peneira pela qual passa 80% da alimentação (em  $\mu\text{m}$ );

$k$  o fator de correção para moagem em circuito aberto.

## 3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

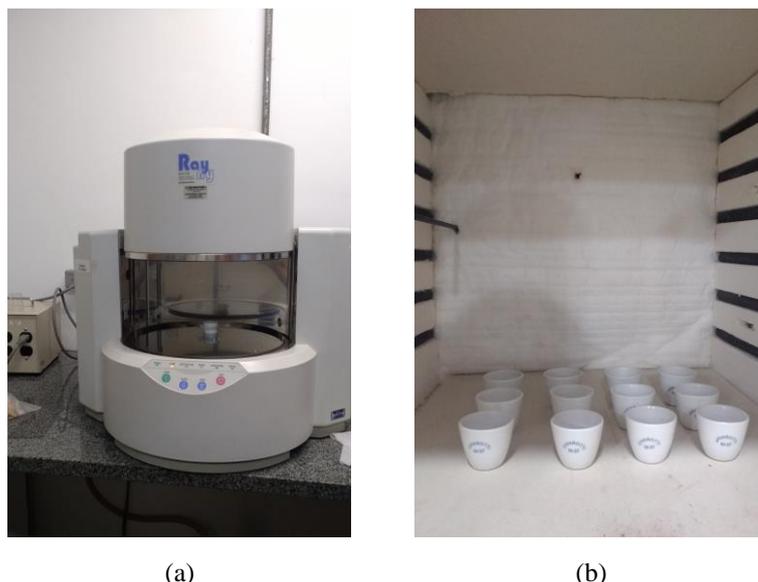
### 3.2.1 Diatomita

#### 3.2.1.1 Composição granulométrica

A análise da composição granulométrica foi realizada com o objetivo de avaliar a influência da moagem sobre a distribuição de tamanho de partículas das amostras de diatomita. A determinação da composição granulométrica foi realizada por meio de granulometria a laser, via analisador de partículas a laser Mastersizer 2000 – Malvern Instruments do Laboratório de Estruturas e Materiais (Labest) da COPPE/UFRJ. A dispersão das amostras foi realizada em meio aquoso por 10 min, com 2 min de agitação com ultrassom (primeiro e último minutos).

#### 3.2.1.2 Composição química

A caracterização química foi realizada visando uma análise semiquantitativa dos compostos presentes na diatomita. Dessa forma, a determinação da composição de óxidos da amostra foi realizada por espectroscopia de fluorescência de raios X, em aparelho Shimadzu EDX-720 (Figura 11a) do LECIV/UENF. A perda ao fogo (PF) foi obtida de acordo com os procedimentos prescritos pela NBR NM 18 (ABNT, 2004). Nesse ensaio, cerca de 1 g de amostra do material foi submetido à queima em forno tipo mufla (Figura 11b) à temperatura de 950 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min e tempo de residência de 15 min. Após queima, a massa da amostra foi determinada e a PF foi obtida por meio da Equação 3.2. Foram realizadas réplicas e a PF foi obtida com base na média de dois resultados.



**Figura 11:** Determinação da composição de óxidos e da perda ao fogo das diatomitas: a) espectrômetro de raios X; b) preparação das amostras para queima em forno tipo mufla.

$$PF = \frac{m_{110} - m_{950}}{m_{110}} \times 100 \quad (3.2)$$

Sendo:

PF é a perda ao fogo (em porcentagem);

$m_{110}$  é a massa da amostra seca a  $110 \pm 10$  °C (em g);

$m_{950}$  é a massa da amostra após queima a  $950 \pm 50$  °C (em g).

### 3.2.1.3 Composição mineralógica

Como já mencionado, a atividade pozolânica de um material é dependente da presença de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  no estado amorfo. Assim, tornou-se necessário a determinação da composição mineralógica para a caracterização das fases presentes em cada diatomita produzida. A composição mineralógica foi determinada por meio de análises de difração de raios X (método pó) em um difratômetro Rigaku Miniflex 600 do NEXMAT/LECIV/UENF (Figura 12). Os parâmetros de análise foram: ângulo  $2\theta$  entre 8 e 70 °, radiação  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda = 0,154$  nm) e velocidade angular de 10 °/min para análise qualitativa e 5 °/min para a quantificação das fases presentes. A quantificação das fases foi realizada pelo método de refinamento de Rietveld, com o uso do padrão interno (20% em massa de fluoreto de lítio, LiF) para quantificação das fases amorfas. Foram realizadas réplicas para todas as amostras e a média de dois resultados foi utilizada. As fases foram identificadas e quantificadas no programa computacional PDXL v. 2.0 (Rigaku). A Tabela 7 apresenta as informações cristalográficas utilizadas para análises quantitativas (JORGENSEN, 1978; THEWLIS, 1955). Essas informações foram retiradas dos

arquivos de informações cristalográficas (CIF) do *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD). A confiabilidade das análises foi avaliada com base na qualidade do ajuste do parâmetro *goodness of fit* (GoF), que foi limitada a 2,0.



**Figura 12:** Difratorômetro de raios X.

**Tabela 7:** Informações cristalográficas usadas em análises quantitativas das amostras de diatomita.

Fase	Fórmula	Estrutura cristalina	Código ICSD	Referência
Quartzo	SiO <sub>2</sub>	Trigonal	200721	Jorgensen (1978)
Fluoreto de lítio	LiF	Cubic	44879	Thewlis (1955)

#### 3.2.1.4 Adsorção de gás: estrutura de poros e superfície específica BET

Por meio da análise de adsorção de gás é possível avaliar a estrutura de poros e a superfície específica dos materiais. Adsorção de gás é o termo empregado para descrever o fenômeno de interação entre as moléculas de um gás (adsorvato) e a superfície de um sólido (adsorvente). Esse fenômeno tem origem nas forças de atração entre as moléculas do adsorvato e a superfície sólida do adsorvente. Estas forças podem ser físicas ou químicas. O volume de gás adsorvido por um sólido depende da temperatura e pressão do gás, bem como da superfície específica do sólido (OLIVEIRA, 2004; NASCIMENTO *et al.*, 2014).

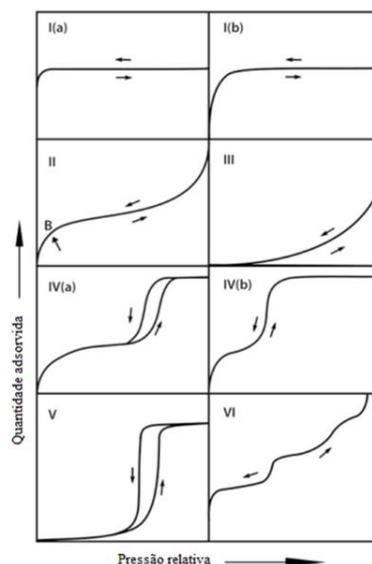
O gráfico que apresenta a relação entre a quantidade (volume) e a pressão relativa de gás adsorvido, em temperatura constante, é chamado de isoterma de adsorção. Para a obtenção da isoterma de adsorção, o volume de gás adsorvido é medido em função de valores crescentes de pressão até o ponto de saturação ( $P/P_0 = 1$ ), nesse ponto ocorre a condensação do gás. Em um processo inverso, no qual o volume de gás adsorvido diminui progressivamente, obtém-se

a isoterma de dessorção. Quando as curvas de adsorção e dessorção não estão sobrepostas, uma histerese é observada (THOMMES *et al.*, 2015).

De acordo com a *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), os perfis de isotermas de sorção (adsorção/dessorção) podem ser classificados em oito tipos (THOMMES *et al.*, 2015):

- Isotermas do Tipo I: são exibidas por materiais microporosos com superfícies externas relativamente pequenas. Perfis do Tipo I (a) são característicos de materiais que apresentam microporos estreitos; enquanto perfis do tipo I (b) são típicos de materiais que exibem microporos mais largos e, possivelmente, mesoporos estreitos.
- Isotermas do tipo II: são apresentadas por materiais não porosos ou macroporosos. O ponto B indica a presença de microporos no material, uma vez que o ponto de inflexão formado em baixa pressão relativa representa a formação completa de uma monocamada nos microporos.
- Isotermas do tipo III: também representam materiais não porosos ou macroporosos. Mas, nesse caso, a formação de monocamada não é observada (ausência do ponto B).
- Isotermas do tipo IV: são apresentadas por materiais mesoporosos. Os perfis do tipo IV (a) são característicos de materiais com mesoporos com maior largura; enquanto perfis do tipo IV (b) são observados em materiais com mesoporos de menor largura.
- Isotermas do tipo V: são apresentadas por materiais microporosos e mesoporosos.
- Isotermas do tipo VI: são raras e ocorrem em materiais que exibem superfície não porosa.

Os perfis de isotermas descritos pela classificação da IUPAC estão apresentados na Figura 13.



**Figura 13:** Tipos de perfis de isothermas conforme IUPAC (adaptado de THOMMES *et al.*, 2015).

Neste estudo, os ensaios de adsorção de gás foram conduzidos em equipamento Micromeritics Tristar II Kr 3020 utilizando o nitrogênio ( $N_2$ ) como adsorvato. A adsorção foi obtida na temperatura de ebulição do  $N_2$ . Para a eliminação de umidade, as amostras foram previamente tratadas a  $120\text{ }^\circ\text{C}$  sob vácuo por 12 h. As isothermas de sorção das amostras foram classificadas de acordo com diretrizes da IUPAC. Com base nos perfis de isothermas obtidos, a superfície específica das amostras foi determinada pelo método BET (BRUNAUER *et al.*, 1938). O volume e diâmetro médio de poros foram determinados conforme método BJH (WEBB *et al.*, 1997). As análises foram realizadas no Laboratório de Sólidos e Superfícies (LSS) do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

### 3.2.1.5 Caracterização morfológica

A morfologia das partículas foi investigada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para a realização das análises, as amostras foram previamente secas em estufa a  $100\text{ }^\circ\text{C}$  por 24 h e, em seguida, fixadas em porta-amostras com fita adesiva de carbono e metalizadas com filme de ouro pelo método de *sputtering* (pulverização catódica) em equipamento Sputter Coater SC7620 - VG Microtech (Figura 14a) para tornar a superfície da amostra condutora. Os procedimentos de metalização foram realizados no Laboratório de Corrosão e Nanotecnologia (LCNT), localizado no Núcleo de Petróleo e Gás (NUPEG) da Universidade Federal de Sergipe (UFS). As análises foram realizadas em microscópio TM 3000 – HITACHI (Figura 14b) no Centro de Laboratórios de Química Multiusuários (CLQM) da UFS.



**Figura 14:** Análise por microscopia eletrônica de varredura: a) metalização das amostras em equipamento Sputter Coater SC7620; b) microscópio TM3000 – HITACH.

Conforme discutido no item 2.3.1, alguns autores relataram a influência da morfologia das partículas dos MCS sobre a reologia das pastas. Nesses estudos, a análise das características morfológicas dos MCS foi realizada de forma qualitativa, por meio da análise de imagens de MEV das partículas desses materiais (LASKAR *et al.*, 2008; AHARI *et al.*, 2015; YANG *et al.*, 2018). Nesta pesquisa, porém, optou-se por análises qualitativas e quantitativas da forma das partículas das diatomitas.

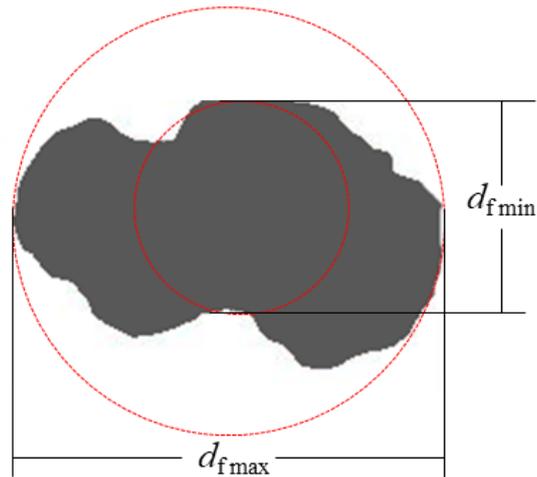
A morfologia de uma partícula pode ser caracterizada por índices de forma, que são parâmetros adimensionais usados para descrever quantitativamente a forma de uma partícula, independentemente do seu tamanho. Como exemplo de índices de forma é possível citar o alongamento, esfericidade e arredondamento (ULUSOY *et al.*, 2003; XIU *et al.*, 2020). Neste estudo, a forma das partículas das amostras de diatomita foi determinada com base no alongamento das partículas ( $A$ ), conforme Equação 3.3 adaptada de Xiu *et al.* (2020). Os valores dos diâmetros de Feret das partículas (Figura 15) foram obtidos com o auxílio do programa Image J. Cerca de 200 partículas foram avaliadas para cada amostra.

$$A = 1 - \frac{d_{f \min}}{d_{f \max}} \quad (3.3)$$

Sendo:

$d_{f \max}$  é o diâmetro máximo de Feret (em  $\mu\text{m}$ ), que corresponde ao diâmetro do maior círculo circunscrito na partícula;

$d_{f \min}$  é o diâmetro mínimo de Feret (em  $\mu\text{m}$ ), que corresponde ao diâmetro do menor círculo circunscrito na partícula.



**Figura 15:** Projeções dos diâmetros máximo e mínimo de Feret em uma partícula.

### 3.2.1.6 Massa específica

A massa específica foi determinada em ensaio de picnometria de acordo com NBR 6458 (ABNT, 2017). Para realização do ensaio, picnômetros com 10 g de diatomita foram parcialmente preenchidos com água e mantidos em banho térmico à temperatura de 25 °C por 15 minutos. Em seguida, os picnômetros foram completamente preenchidos com água e vedados. Após esse procedimento, a massa do conjunto (picnômetro, diatomita e água) foi determinada. Essa determinação foi realizada para diferentes temperaturas do volume contido no picnomêtro (diatomita e água). A massa específica da diatomita foi determinada com base na Equação 3.4. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Caracterização de Solos no LECIV/UENF.

$$\rho = \frac{m_s}{(m_p + m_s - m_{ps})} \quad (3.4)$$

Sendo:

$\rho$  é a massa específica do material (em g/cm<sup>3</sup>);

$m_s$  é a massa da amostra analisada (em g);

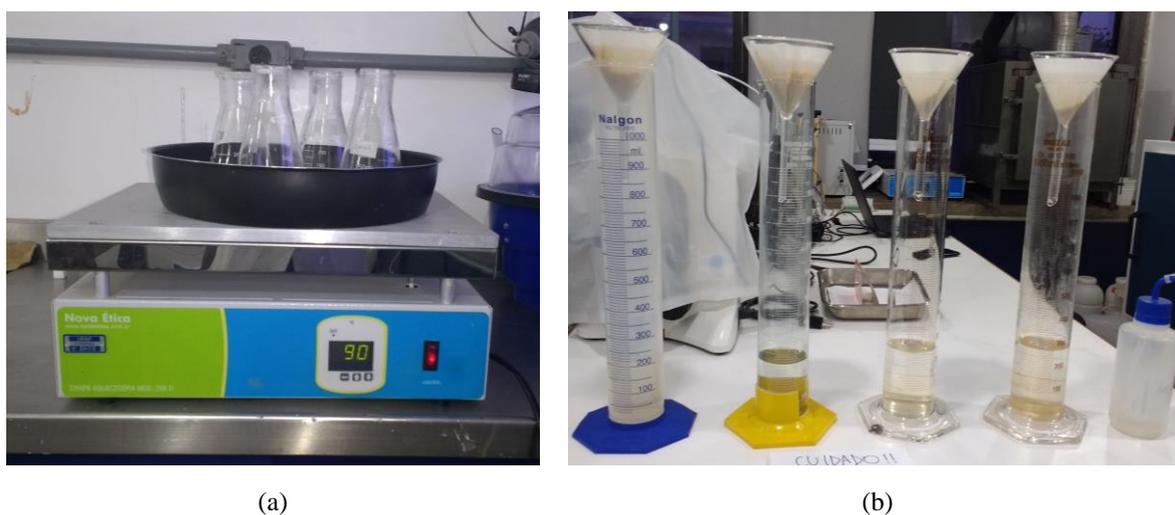
$m_p$  é a massa do picnômetro preenchido com água (em g);

$m_{ps}$  é a massa do picnômetro com a amostra analisada e água (em g).

### 3.2.1.7 Fração solúvel

A determinação da fração solúvel foi realizada com o intuito de avaliar a influência da redução do tamanho de partículas sobre solubilidade da diatomita. Conforme método proposto

Cordeiro e Kurtis (2017), o ensaio consistiu na adição de 5,0 g da amostra em 100 ml de uma solução de hidróxido de sódio (NaOH), na concentração de 10%, mantida em banho térmico a 90 °C por 6 h (Figura 16a). Posteriormente, a solução foi filtrada em filtro quantitativo (GE 203) com 800 ml de água deionizada (Figura 16b). Em seguida, a amostra retida no filtro foi calcinada em forno mufla a 800 °C por 2 h, para obtenção da massa da amostra não solubilizada. A fração solúvel foi corrigida com base nos valores de perda de massa obtidos para o filtro e para as amostras de diatomita a 800 °C. Os ensaios foram realizados no Nexmat/LECIV/UENF. Foram realizadas réplicas para todas as amostras e a média de dois resultados foi utilizada.



**Figura 16:** Ensaio de solubilidade: a) banho térmico; b) filtragem.

### 3.2.1.8 Atividade pozolânica

Conforme discutido no Capítulo 2, a avaliação da reação entre as fases ativas ( $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  amorfa) de um dado material e o  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , em presença de água, é critério básico para a classificação desse material como pozolana. Nesse sentido, diferentes métodos propõem a correlação entre a atividade pozolânica e as propriedades mecânicas e químicas dos materiais. Neste estudo, a atividade pozolânica das diatomitas produzidas foi avaliada por meio de testes mecânicos, com a determinação da atividade pozolânica com cal (ABNT NBR 5751, 2015) e do índice de desempenho com cimento Portland (ABNT NBR 5752, 2014), e por meio de métodos químicos, com ensaios de condutividade elétrica (LUXÁN *et al.*, 1989) e Chapelle modificado (ABNT NBR 15895, 2010).

A atividade pozolânica com cal foi obtida com base na resistência à compressão (aos 7 dias) de argamassas com relações (em massa) CH-areia, CH-diatomita e água-CH iguais a 0,11, 0,53 e 1,92, respectivamente. A quantidade de água da mistura foi determinada visando a

obtenção de um índice de consistência de  $225 \pm 5$  mm (ABNT NBR 7215, 2019). A mistura das argamassas foi realizada de acordo com procedimentos descritos pela NBR 7215 (ABNT, 2019). Após mistura, 5 corpos de prova cúbicos (aresta 2,5 mm) de cada mistura foram moldados em 2 camadas e adensados manualmente com o auxílio de uma haste plástica (diâmetro igual a 1 cm). Durante as primeiras 24 horas, os moldes foram mantidos em câmara úmida a  $23 \pm 2$  °C. Nos 6 dias posteriores, os corpos de prova foram mantidos em estufa a  $55 \pm 2$  °C dentro dos próprios moldes no interior de recipientes herméticos. A Figura 17 apresenta os corpos de prova das argamassas no estado endurecido. Para a produção das argamassas, foram utilizados hidróxido de cálcio P.A. (95% de pureza), areia normalizada (ABNT NBR 7214, 2015) e água deionizada.



**Figura 17:** Corpos de provas cúbicos (aresta 2,5 mm) para ensaio de atividade pozolânica com cal.

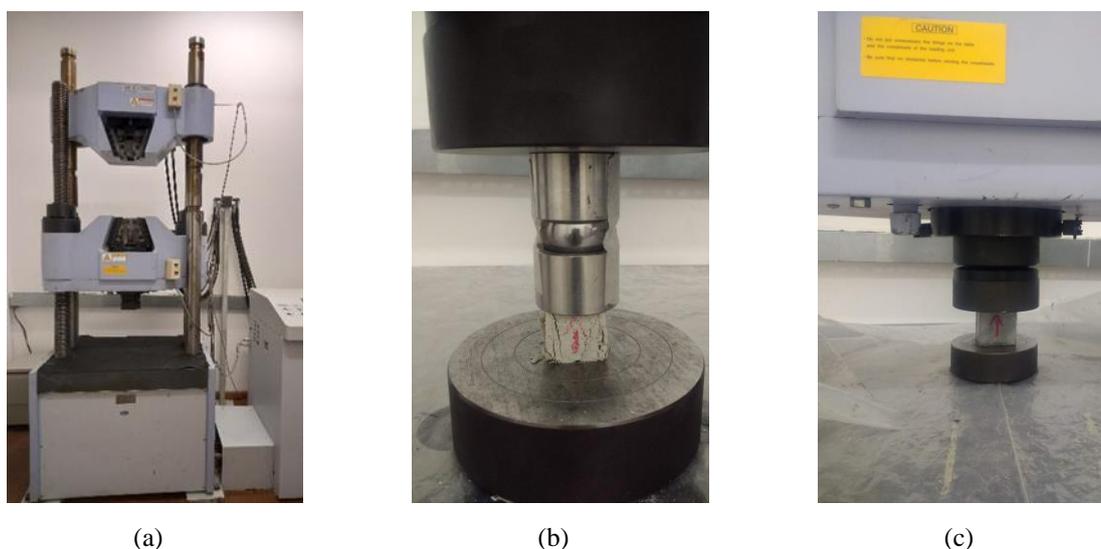
O índice de desempenho com cimento Portland foi calculado pela relação entre as resistências à compressão de uma argamassa com diatomita e uma argamassa de referência. A argamassa de referência foi produzida com relação cimento-areia de 0,33 (em massa), relação a/mc de 0,48 e um teor de superplastificante (SP) de 0,05% (% de sólidos em relação à massa de material cimentício). As argamassas com diatomita foram produzidas com 25% de substituição (em massa) do cimento por cada diatomita produzida, mantendo-se fixas as proporções cimento-areia e a/mc da argamassa de referência. Os teores de SP das argamassas com DIAT1, DIAT2 e DIAT3 foram de 0,10, 0,12 e 0,13%, respectivamente. A mistura das argamassas foi realizada conforme procedimentos prescritos pela NBR 7215 (ABNT, 2019). Após mistura, 3 corpos de prova cúbicos (aresta 5 mm) de cada mistura foram moldados (Figura 18a), com adensamento mecânico (em 2 camadas), e mantidos em câmara úmida por 24 h (temperatura de  $23 \pm 1$  °C). Em seguida, os corpos de prova foram desmoldados (Figura 18b) e submetidos a cura por imersão em água saturada com cal por 28 dias. Cimento Portland CPP

Classe G (ABNT NBR 9831, 2020), areia normalizada (ABNT NBR 7214, 2015), água deionizada e um SP à base de éter carboxílico modificado (massa específica de  $1210 \text{ kg/m}^3$  e teor de sólidos de 28,9%, em massa) foram utilizados para a produção das argamassas.



**Figura 18:** Ensaio de índice de desempenho com cimento Portland: a) moldagem; b) corpos de provas cúbicos (aresta 50 mm).

A resistência à compressão das argamassas foi determinada em máquina servo-controlada Shimadzu UH-F500kNI (Figura 19) com velocidade de carregamento de 0,5 mm/min. A ruptura dos corpos de prova das argamassas com cal foi realizada com o auxílio de um dispositivo articulado de aço com diâmetro igual a 3 cm. Os ensaios foram realizados no LECIV/UENF.



**Figura 19:** Determinação da resistência à compressão: a) máquina servo-controlada Shimadzu UH-F500kNI; b) ruptura de corpo de prova de argamassa com cal; c) ruptura de corpo de prova de argamassa com cimento.

O método descrito por Luxán *et al.* (1989) propõe a classificação da pozolanicidade do material com base na variação da condutividade elétrica de uma solução saturada com  $\text{Ca(OH)}_2$ ,

2 minutos após a inclusão da amostra estudada na mistura. A solução, que foi mantida a  $40 \pm 1$  °C, consistiu em uma mistura de 98,7 mg de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  e 70 g de água deionizada. Os ensaios de condutividade elétrica (Figura 20) foram realizados no Nexmat/LECIV/UENF. Conforme proposto por Luxán *et al.* (1989), a atividade pozolânica do material foi classificada conforme Tabela 8.



**.Figura 20:** Ensaio de condutividade elétrica – DIAT3.

**Tabela 8:** Classificação da atividade pozolânica (LUXÁN *et al.*, 1989).

Classificação do material	Variação na condutividade (mS/cm)
Não pozolânico	< 0,4
Média pozolanicidade	Entre 0,4 e 1,2
Boa pozolanicidade	> 1,2

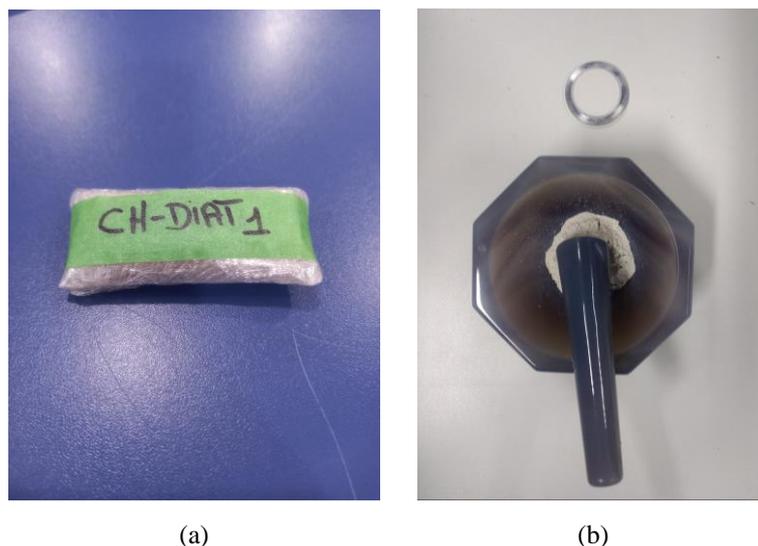
Com base no método de Chapelle modificado, a atividade pozolânica foi obtida por meio da determinação do teor de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  fixado pela pozolana em solução aquosa. A solução consistiu em uma mistura de 1 g do material estudado, 2 g de  $\text{CaO}$  e 250 g de água isenta de  $\text{CO}_2$ , mantida a  $90 \pm 5$  °C por 16 h. O resultado do ensaio foi expresso pela quantidade de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  consumido ou fixado por grama de material pozolânico (ABNT NBR 15895, 2010). O ensaio de Chapelle modificado foi realizado no Laboratório de Materiais de Construção (LMCC) do Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT).

### 3.2.1.9 Avaliação da atividade pozolânica em pastas à base de CH-Diatomita

A reatividade das diatomitas também foi avaliada por meio do monitoramento da hidratação de pastas com  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  por difração de raios X/Refinamento de Rietveld. As pastas foram produzidas com uma relação molar  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  (C/S) fixa de 1,0, com base em estudos prévios de sistemas pozolana-CH (SOUZA *et al.*, 2014; CORDEIRO e SALES, 2016). A

relação água-sólidos das pastas foi de 0,55 (em massa). Essa relação foi definida com vistas a produção de pastas homogêneas e sem segregação. As pastas foram produzidas com hidróxido de cálcio P.A. (95% de pureza) e água deionizada. Para homogeneização, cada pasta (cerca de 10 g) foi misturada manualmente por 2 min em um béquer de 100 ml e com o auxílio de uma espátula. Após a mistura, as pastas foram colocadas em pequenos sacos plásticos, devidamente embaladas (Figura 21a) e armazenadas em uma caixa hermeticamente fechada. As pastas foram mantidas em estufa a  $50 \pm 1$  °C até as idades estabelecidas para as análises (7, 14, 28, 56 e 91 dias).

Para a realização das análises por difração de raios X, as pastas foram moídas com o padrão interno (20% LiF) em almofariz de ágata e pilão imediatamente após a retirada da cura térmica, em condição de umidade característica de cada mistura após o período de cura. Em seguida, as amostras foram compactadas em porta amostras imediatamente antes das análises (Figura 21b). O tempo da análise quantitativa de cada amostra no difratômetro foi de 12,4 minutos. Os parâmetros de análise foram os mesmos usados na caracterização das diatomitas (Item 3.2.1.3). As informações cristalográficas usadas nas análises quantitativas das pastas estão apresentadas na Tabela 9.



**Figura 21:** Preparação das pastas CH-Diatomita para análise por Rietveld: a) pasta CH-DIAT1 embalada; b) preparação da pasta para análise em DRX.

**Tabela 9:** Informações cristalográficas usadas em análises quantitativas das pastas.

Fase	Fórmula	Estrutura cristalina	Código ICSD	Referência
Calcita	CaCO <sub>3</sub>	Trigonal	18164	Chessin <i>et al.</i> (1965)
Fluoreto de lítio	LiF	Cubic	44879	Thewlis (1955)
Portlandita	Ca(OH) <sub>2</sub>	Trigonal	73467	Desgranges <i>et al.</i> (1993)
Quartzo	SiO <sub>2</sub>	Trigonal	200721	Jorgensen (1978)

É importante mencionar que os teores das fases obtidas na quantificação por Rietveld com uso do padrão interno consideram a massa de pastas utilizada em cada análise. Porém, a composição das pastas varia com o tempo de hidratação das misturas, uma vez que a massa total de sólidos nas pastas não permanece constante durante esse processo. Assim, uma comparação direta entre os teores obtidos na análise quantitativa poderia conduzir a avaliações incorretas. Portanto, foi necessária a correção dos valores obtidos na quantificação com base na massa inicial de pasta. Dessa forma, os teores de CH, quartzo, calcita (baixos teores devido à carbonatação) e amorfos obtidos na quantificação por Rietveld foram corrigidos com base na Equação 3.5.

$$\%fase_{(t)} = fase_{RIET} \times \frac{\alpha}{1 - X_{900}} \quad (3.5)$$

Sendo:

$\%fase_{(t)}$  é o teor de cada fase no tempo t em relação à massa inicial da pasta (em porcentagem);

$f_{SERIET}$  é o teor de cada fase no tempo  $t$  em relação à massa da pasta no tempo  $t$  (em porcentagem);

$X_{900}$  é a perda de massa da pasta a 900 °C no tempo  $t$  (em porcentagem);

$\alpha$  é a relação entre a massa calcinada a 900 °C e a massa inicial da pasta ( $t = 0$ ).

Para a determinação de  $\alpha$ , a massa da pasta foi determinada imediatamente após a mistura (média de duas medidas). Em seguida, as amostras foram calcinadas a 900 °C (tempo de residência de 30 min e taxa de aquecimento de 10 °C/min) em forno mufla. É importante ressaltar que o valor de  $\alpha$  também poderia ser obtido considerando a massa teórica de CaO e diatomita (subtraindo sua perda ao fogo). Neste estudo, os erros entre os valores de  $\alpha$  experimentais e teóricos foram menores que 1% para todas as amostras. Para o cálculo  $X_{900}$ , o mesmo procedimento descrito anteriormente foi realizado para a pasta no momento de cada análise (tempo  $t$ ). O teor de CH foi corrigido considerando a carbonatação ocorrida durante o manuseio da amostra. É importante ressaltar que a análise foi considerada válida quando o teor de CaCO<sub>3</sub> foi inferior a 8%.

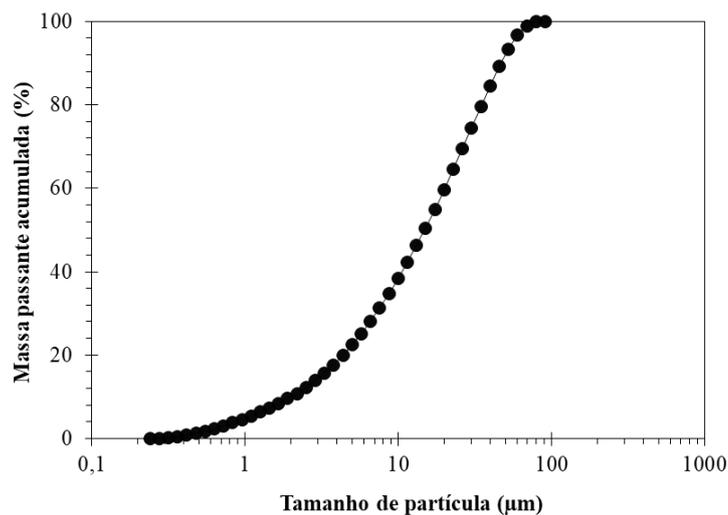
### 3.2.2 Cimento Portland

O cimento utilizado nesta pesquisa foi o cimento Portland para poços petrolíferos (CPP) - Classe G ARS (ABNT NBR 9831, 2020). Esse tipo de cimento foi escolhido em virtude de sua composição, tendo em vista que o CPP é composto somente por clínquer e sulfato de cálcio. Desta forma, foi possível avaliar de forma mais precisa o efeito da substituição parcial de cimento pela diatomita sobre o comportamento das misturas produzidas.

A composição química, em termos de óxidos, a perda ao fogo e algumas características físicas do CPP estão apresentadas na Tabela 10 (informações fornecidas pelo fabricante). A composição granulométrica do cimento foi realizada em equipamento Malvern Mastersizer 2000, com dispersão das amostras em álcool isopropílico. A distribuição granulométrica do cimento é apresentada na Figura 22.

**Tabela 10:** Composição de óxidos, perda ao fogo, composição potencial de Bogue e características físicas do CPP.

Composto	Cimento
SiO <sub>2</sub> (%)	21,9
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	3,6
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	4,5
CaO (%)	64,3
K <sub>2</sub> O (%)	0,3
SO <sub>3</sub> (%)	2,7
Na <sub>2</sub> O (%)	0,1
MgO (%)	1,5
Perda ao fogo (%)	1,1
C <sub>3</sub> S (%)	54,3
C <sub>2</sub> S (%)	21,8
C <sub>3</sub> A (%)	1,9
C <sub>4</sub> AF (%)	13,8
Massa específica (g/cm <sup>3</sup> )	3,17
Superfície específica Blaine (m <sup>2</sup> /kg)	290
D <sub>50</sub> (μm)	14,9

**Figura 22:** Granulometria do CPP-Classe G.

### 3.2.3 Agregado miúdo

O agregado miúdo utilizado foi a Areia Normal Brasileira (ABNT NBR 7214, 2015), produzida e comercializada pelo Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo (IPT). A areia normal brasileira é um material natural quartzoso composto por quatro frações granulométricas (iguais em peso), conforme Tabela 11.

**Tabela 11:** Frações granulométricas da areia normal brasileira conforme NBR 7214 (ABNT, 2015).

<b>Material retido entre peneiras de abertura nominal de:</b>	<b>Denominação</b>
2,4 e 1,2 mm	Grossa
1,2 e 0,6 mm	Média grossa
0,6 e 0,3 mm	Média fina
0,3 e 0,15 mm	Fina

### 3.2.4 Água

A água utilizada neste estudo foi fornecida pela rede de abastecimento do Município de Campos dos Goytacazes. Para o emprego na produção das pastas e argamassas, a água foi previamente submetida a um processo de filtragem e deionização no NEXMAT/LECIV/UENF.

### 3.2.5 Aditivo químico

Um aditivo superplastificante de terceira geração a base de éter policarboxílico (Glenium 51, Basf), com massa específica igual a 1210 kg/m<sup>3</sup> (informação fornecida pelo fabricante) foi utilizado na confecção das pastas e argamassas. O teor de sólidos do aditivo, igual a 28,92% (em massa), foi obtido de acordo com a ASTM C494/C494M (2017).

## 3.3 ESTUDO EM PASTAS

### 3.3.1 Dosagem e produção

As pastas foram produzidas com substituição de 10, 20 e 30% da massa de cimento por cada diatomita. Adicionalmente, uma pasta de referência (P-REF), sem diatomita, foi produzida. Os teores de substituição do cimento pela diatomita foram definidos com base em estudos prévios sobre sistemas cimentícios com diatomita (KASTIS *et al.*, 2006; RAHHAL e TALERO, 2009; AHMADI *et al.*, 2018; LI *et al.* 2019; SANTOS *et al.*, 2019) e outros tipos de pozolanas naturais (PERRAKI *et al.*, 2010; MEDDAH, 2015; KUPWADE-PATIL *et al.*, 2016). As pastas com diatomita foram denominadas P-DIAT1-X, P-DIAT2-X, P-DIAT3-X, onde X representa o teor de substituição do cimento pela diatomita. Todas as pastas foram produzidas com relação a/mc de 0,40 e com o uso do SP. As pastas foram preparadas com uma homogeneização prévia da água e do SP, seguido pela adição dos materiais cimentícios e mistura manual com uma espátula por 30 s. Em seguida, as pastas foram submetidas a uma mistura com misturador elétrico em velocidade baixa (260 rpm) por 30 s e alta (600 rpm) por 1 min.

### 3.3.2 Reologia das pastas cimentícias

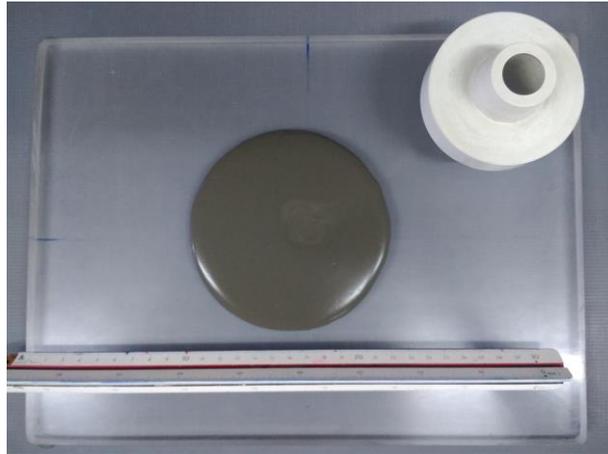
O estudo de reologia das pastas foi dividido em duas etapas. Na primeira etapa, um teor constante de SP (0,03%) foi utilizado em todas as pastas produzidas. O teor de SP foi definido para P-REF, visando um espalhamento de  $120 \pm 5$  mm. Nessa etapa, foi possível avaliar a influência de cada diatomita no comportamento reológico das pastas. Na segunda etapa, a dosagem de SP de cada pasta foi definida visando a faixa de espalhamento previamente estabelecida para P-REF ( $120 \pm 5$  mm). Nessa etapa, a influência das diatomitas na demanda de água das pastas foi avaliada por meio da determinação do teor de SP necessário para garantir o espalhamento requerido. Além disso, a variação do teor de SP das pastas com diatomita permitiu a avaliação da influência de uma dosagem adequada desse aditivo químico nos parâmetros reológicos das pastas. A Tabela 12 mostra as dosagens de SP das pastas produzidas na segunda etapa do estudo.

**Tabela 12:** Dosagem de SP das pastas produzidas na etapa 2 do estudo de reologia.

Pasta	SP(%)*
P-REF	0,030
P-DIAT1-10	0,030
P-DIAT1-20	0,030
P-DIAT1-30	0,030
P-DIAT2-10	0,030
P-DIAT2-20	0,037
P-DIAT2-30	0,040
P-DIAT3-10	0,033
P-DIAT3-20	0,043
P-DIAT3-30	0,061

\*% de sólidos em relação a massa materiais cimentícios.

O diâmetro médio do espalhamento ( $D$ ) da pasta foi obtido pelo método de miniabatimento do tronco de cone (Figura 23) proposto por Kantro (1980). Os ensaios foram realizados 1 min após homogeneização da pasta.



**Figura 23:** Ensaio de Kantro - Espalhamento da pasta.

Os parâmetros reológicos das misturas foram obtidos em ensaios com viscosímetro Brookfield modelo DV3TRV (Figura 24), com emprego de haste tipo Vane (2,53 cm de comprimento e 1,27 cm de diâmetro). Os ensaios foram executados com 600 ml de pasta, 10 min após homogeneização da pasta. Todos os testes foram realizados com réplicas e a média de dois resultados foi utilizada.

A programação de ensaio utilizada foi descrita por Cordeiro *et al.* (2016) e está esquematizada na Figura 25. Inicialmente, a mistura foi submetida a um pré-cisalhamento com uma taxa de cisalhamento constante de  $0,2 \text{ s}^{-1}$  por 240 s. Em seguida, a taxa de cisalhamento foi elevada para  $48 \text{ s}^{-1}$  em 60 s (rampa ascendente) e, finalmente, reduzida para  $0 \text{ s}^{-1}$  em 60 s (rampa descendente). A tensão de escoamento ( $\tau_0$ ) e a viscosidade plástica ( $\mu$ ) foram obtidas a partir da modelagem da curva tensão de cisalhamento ( $\tau$ ) *versus* taxa de deformação de cisalhamento ( $\dot{\gamma}$ ), com base no modelo de Bingham (Equação 3.6). As curvas  $\tau$  *versus*  $\dot{\gamma}$  das pastas foram obtidas com auxílio do programa computacional RHEOCALCT. Os testes foram conduzidos no NEXMAT/LECIV/UENF.

$$\tau = \tau_0 + \mu \dot{\gamma} \quad (3.6)$$

Sendo:

$\tau$  é a tensão de cisalhamento (em Pa);

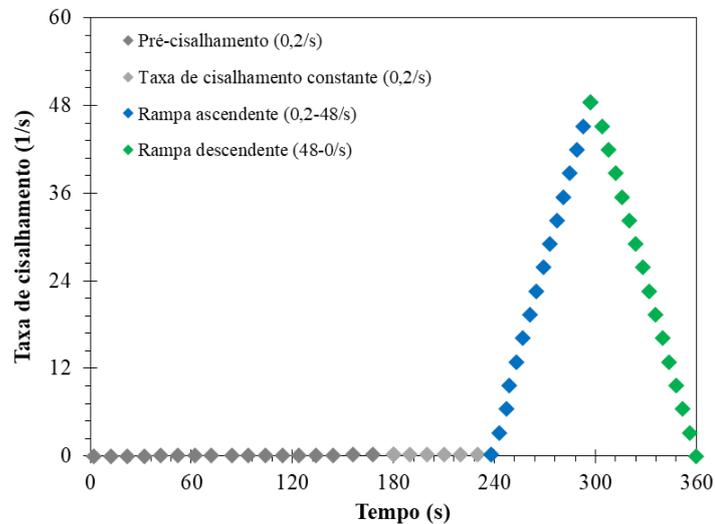
$\tau_0$  é a tensão de escoamento (em Pa);

$\mu$  é a viscosidade plástica (em Pa.s);

$\dot{\gamma}$  é a taxa cisalhamento (1/s).



**Figura 24:** Ensaio em viscosímetro Brookfield modelo DV3TRV.



**Figura 25:** Programação de carregamento empregada em testes com viscosímetro (adaptado de CORDEIRO *et al.*, 2016).

### 3.3.3 Estudo de hidratação das pastas cimentícias

Para o estudo de hidratação, utilizou-se somente pastas que atingiram a faixa de espalhamento de  $120 \pm 5$  mm, ou seja, pastas cujas dosagens de SP foram estabelecidas visando a consistência previamente estabelecida. A hidratação das pastas foi avaliada por meio de análises termogravimétricas, calorimetria isotérmica e ensaios de retração química. Para os ensaios de calorimetria isotérmica e retração química foram utilizados os mesmos teores de substituição indicados no item 3.3.1 (0, 10, 20 e 30%). De forma excepcional, as análises termogravimétricas foram realizadas em pastas produzidas com 20% de substituição (em massa) do cimento por cada diatomita e com base na P-REF.

### 3.3.3.1 Calorimetria isotérmica

As reações de hidratação do cimento são exotérmicas. Portanto, é possível monitorar as taxas de reações de hidratação das pastas cimentícias por meio da quantidade de calor liberado, em função do tempo de reação. Essa quantificação pode ser realizada com o emprego de calorimetria isotérmica. Essa técnica permite a determinação da quantidade de calor liberado durante hidratação do cimento pelo monitoramento do fluxo de calor da pasta, quando a mistura e o meio ambiente circundante são, simultaneamente, mantidos em condições isotérmicas, sem a aceleração das reações químicas provocada pelo calor liberado (QUARCIONI, 2008; ROCHA, 2015).

Neste estudo, o monitoramento da quantidade de calor de hidratação liberado pelas pastas foi conduzido em um calorímetro Calmetrix I-Cal 2000 com dois canais, do Nexmat/LECIV/UENF (Figura 26). Para realização das análises, aproximadamente 50 g de pasta foi inserida em cada canal do calorímetro cerca de 3 min após o início da mistura. As amostras foram monitoradas por 72 h em ambiente com temperatura controlada (25 °C). Os testes foram realizados com réplicas.



**Figura 26:** Ensaio em calorímetro isotérmico Calmetrix I-CAL 2000.

### 3.3.3.2 Termogravimetria

A termogravimetria (TG) se baseia na determinação da variação de massa, em função da temperatura ou do tempo, de uma amostra submetida ao aquecimento pré-definido. Essas variações de massa, apresentadas na curva TG, são relacionadas com alterações físicas ou químicas do material. Adicionalmente, a curva DTG, que representa a primeira derivada da curva TG, indica com precisão as temperaturas referentes ao início e ao instante em que a velocidade de reação é máxima. Com base na DTG também é possível identificar claramente uma sucessão de reações, o que muitas vezes não pode ser verificado na curva TG

(IONASHIRO, 2004). Dessa forma, a aplicação dessa técnica em pastas cimentícias permitiu a identificação dos produtos hidratados presentes na amostra pela posição do pico na curva DTG. Além disso, as perdas de massa registradas na curva TG possibilitaram a quantificação de compostos como a portlandita e calcita, bem como da quantidade de água quimicamente combinada aos produtos hidratados (RAMACHANDRAN *et al.*, 2002; ROCHA *et al.*, 2015).

Para realização das análises, as pastas foram produzidas conforme descrito no item 3.3.1 e, em seguida, acondicionadas em pequenos sacos plásticos cuidadosamente vedados e armazenados em caixa hermeticamente fechada. Após moldagem, as pastas foram mantidas em ambiente com temperatura controlada ( $23 \pm 1$  °C) até as idades determinadas para os ensaios (7, 28 e 56 dias). Para a realização dos ensaios, uma pequena amostra foi coletada da região central da pasta endurecida e moída em almofariz de porcelana. Em seguida, a amostra moída (cerca de 10 mg) foi colocada em cadinho de alumina (Figura 27a) e conduzida para a realização da análise em equipamento SDT Q600 - TA Instruments (Figura 27b). As condições experimentais utilizadas foram: atmosfera de N<sub>2</sub> (100 mL/min); taxa de aquecimento de 10 °C/min, de 23 a 35 °C, com isoterma a 35 °C; seguido por aquecimento até 950 °C, mantendo-se a mesma taxa de aquecimento. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Materiais de Construção da Universidade Estadual de Feira de Santana (UEFS).



**Figura 27:** Análise termogravimétrica: a) preparação da amostra em cadinho; b) equipamento SDT Q600 - TA Instruments.

As perdas de massa referentes à desidroxilação da portlandita e à decarbonatação da calcita foram obtidas na curva TG em faixas de temperatura de 370 a 450 °C e 540 a 700 °C, respectivamente. Essas faixas foram obtidas pela curva DTG e caracterizaram o início e fim dessas reações térmicas. A água quimicamente combinada aos hidratos foi determinada pela perda de massa obtida na curva TG em uma faixa de temperatura entre 35 °C (final da isoterma)

e 450 °C (temperatura final da desidroxilação do CH). Para a realização das quantificações, todos os valores de perda de massa obtidos na TG foram corrigidos para base calcinada, que foi definida pela massa de amostra na temperatura final das análises (950 °C).

Com base na perda de massa referente à água quimicamente combinada, o teor de Ca(OH)<sub>2</sub> foi determinado por meio da Equação 3.7.

$$\%Ca(OH)_2 = \frac{m_{ch}}{m_{950}} \times \beta \times 100 \quad (3.7)$$

Sendo:

$m_{CH}$  é a perda de massa referente à desidroxilação do Ca(OH)<sub>2</sub>;

$m_{950}$  é a massa de amostra a 950 °C (em porcentagem);

$\beta$  é a relação entre os valores da massa molecular do Ca(OH)<sub>2</sub> (74 g/mol) e da água (18 g/mol).

A perda de massa referente ao CO<sub>2</sub> gerado na descarbonatação foi utilizada para a determinação do teor de CaCO<sub>3</sub> (Equação 3.8).

$$\%CaCO_3 = \frac{m_{CO_2}}{m_{950}} \times \delta \times 100 \quad (3.8)$$

Sendo:

$m_{CH}$  é a perda de massa referente à descarbonatação do CaCO<sub>3</sub>;

$m_{950}$  é a massa de amostra a 950 °C;

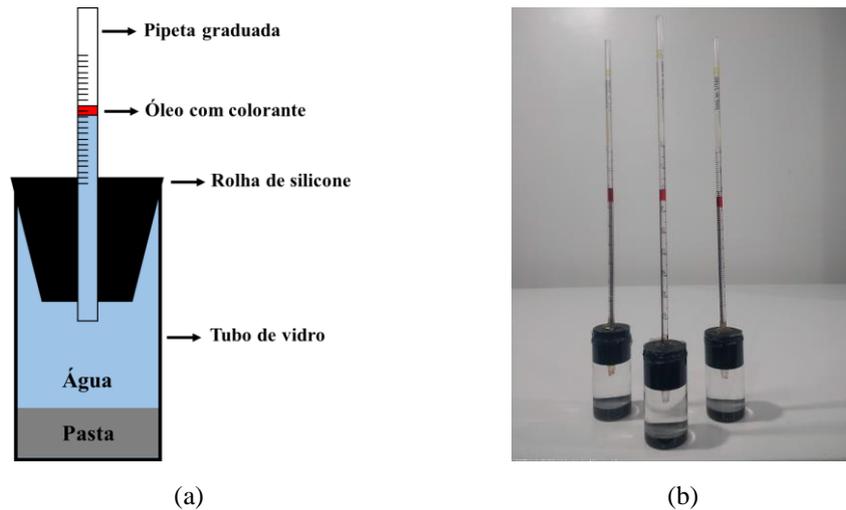
$\delta$  é a relação entre os valores da massa molecular do CaCO<sub>3</sub> (100 g/mol) e do CO<sub>2</sub> (44 g/mol).

### 3.3.3.3 Retração química

A retração química é caracterizada pela redução do volume absoluto da pasta em consequência do processo de hidratação do cimento, tendo em vista que o volume total de hidratos formados é menor que a soma do volume de cimento anidro e água (GEIKER e KNUDSEN, 1982). Portanto, o estudo da retração química permitiu a avaliação da influência dos efeitos físicos (diluição e nucleação heterogênea) e químico (reação pozolânica) provocados por cada diatomita sobre a cinética de hidratação das pastas.

O ensaio de retração química foi realizado conforme prescrições da ASTM C1608-12 (2012). Para a realização do ensaio, uma amostra de pasta (cerca de 8 g) foi inserida em um pequeno tubo de vidro de 25 ml, formando uma camada de aproximadamente 7 mm de pasta em cada tubo. Aproximadamente 1 h após esse procedimento, o tubo foi preenchido com água

deionizada e vedado com rolha de silicone conectada à uma pipeta de 1 ml (graduada em 0,01 ml) por meio de um furo central. Em seguida, gotas de óleo com colorante foram adicionadas para cobrir o menisco da coluna de água contido na pipeta (Figura 28). Esse procedimento foi realizado para impedir a evaporação da água e para auxiliar na medição do volume de água das pipetas. Os tubos com pasta e água foram mantidos em banho térmico à temperatura de 25 °C. A variação do volume de água das pipetas foi monitorada com o auxílio de fotos digitais obtidas a cada 30 min (Figura 29). O monitoramento foi iniciado cerca de 2 h após a mistura das pastas e foi realizado durante 7 dias. A retração química de cada pasta foi obtida pela média dos resultados de três amostras. Os ensaios foram realizados no Nexmat/LECIV/UENF.



**Figura 28:** Tubos de ensaios para avaliação da retração química: a) detalhe esquemático com pasta, água e pipeta graduada contendo óleo com colorante; b) amostras prontas para monitoramento.



**Figura 29:** Ensaio de retração química - monitoramento da variação do volume de água das pipetas.

### 3.4 ARGAMASSAS COM DIATOMITA: PROPRIEDADES NO ESTADO ENDURECIDO

Após estudo de reologia e hidratação de pastas, as diatomitas foram utilizadas como MCS na produção de argamassas. As argamassas produzidas foram avaliadas no estado endurecido com ensaios de porosimetria por intrusão de mercúrio, índice de vazios e resistência à compressão axial.

#### 3.4.1 Dosagem, produção e cura

De forma análoga à produção das pastas, as argamassas foram produzidas com teores de substituição de 0, 10, 20 e 30%, em massa, do cimento Portland por cada diatomita

produzida. As misturas com diatomita foram denominadas M-DIAT1-X, M-DIAT2-X e M-DIAT3-X, onde X corresponde ao teor de substituição do cimento pela diatomita. A mistura de referência (sem diatomita) foi denominada M-REF. Todas as argamassas foram produzidas com uma relação a/mc igual a 0,48 e relação areia/mc igual a 3 (em massa). O teor de SP de cada mistura (Tabela 13) foi definido com base em uma faixa de espalhamento de  $220 \pm 20$  mm. Essa faixa de espalhamento foi determinada visando a produção de misturas com uma consistência adequada para os procedimentos de mistura, moldagem e adensamento.

**Tabela 13:** Teor de superplastificante das argamassas (% em relação a massa de material cimentício).

Mistura	Teor de superplastificante (%)
M-REF	0,035
M-DIAT1-10	0,035
M-DIAT1-20	0,035
M-DIAT1-30	0,043
M-DIAT2-10	0,037
M-DIAT2-20	0,038
M-DIAT2-30	0,045
M-DIAT3-10	0,038
M-DIAT3-20	0,039
M-DIAT3-30	0,046

As argamassas foram produzidas em um misturador mecânico com capacidade de aproximadamente 5 L. A sequência e o tempo de mistura foram realizados com base nas prescrições da NBR 7215 (ABNT, 2019) e seguiram os seguintes passos:

1. homogeneização do SP e da água deionizada na cuba do misturador;
2. adição dos materiais cimentícios e mistura manual por 30 s;
3. mistura mecânica da pasta cimentícia, em velocidade baixa, por 30 s;
4. adição gradual da areia, sem paralisar a operação de mistura, durante 30 s ;
5. mistura mecânica da argamassa, em velocidade alta, por 60 s;
6. raspagem da argamassa aderida à pá e às paredes da cuba com auxílio de uma espátula, em 15 s, e repouso da mistura por 75 s. Para evitar a perda de água do sistema para o ambiente, durante esse tempo, a cuba foi coberta com pano úmido.
7. mistura mecânica por mais 60 s em velocidade alta.

O espalhamento da argamassa foi determinado em ensaio de índice de consistência em mesa de espalhamento (ABNT NBR 7215, 2019). Para a caracterização das argamassas no estado endurecido, os corpos de prova foram moldados em duas camadas de alturas aproximadamente iguais. As camadas foram submetidas a um adensamento manual com auxílio de soquete metálico (diâmetro igual a 25 mm), seguido por um adensamento mecânico realizado em mesa vibratória. Após moldagem, os corpos de prova, ainda nos moldes, foram mantidos em câmara úmida a  $23 \pm 1$  °C por 24 h. Em seguida, os corpos de prova foram desmoldados, identificados e submetidos à cura por imersão em água saturada com cal até as idades definidas para os ensaios.

### 3.4.2 Porosimetria por intrusão de mercúrio e índice de vazios

A técnica de porosimetria por intrusão de mercúrio (PIM) é amplamente empregada para a determinação da porosidade de pastas, argamassas e concretos (ISAIA *et al.*, 2010; PAIVA *et al.*, 2017; ANDREÃO *et al.*, 2019; NAHI *et al.*, 2020; BARBOSA e CORDEIRO, 2021). Essa técnica consiste na intrusão de mercúrio (Hg), sob pressões rigorosamente controladas, em uma estrutura porosa. A utilização do Hg se baseia na premissa de que esse fluido apresenta elevada tensão superficial (ângulo de contato maior que 90 °), em relação a um sólido poroso, e não penetra espontaneamente os poros dos materiais por ação capilar. Nesse caso, o Hg é intrudido nos poros dos sólidos por meio da aplicação de pressões externas e essas pressões podem ser convertidas em tamanhos de poros equivalente por meio da equação de Washburn (Equação 3.9), admitindo-se que o poro capilar apresenta forma cilíndrica (COOK e HOVER, 1993; TAYLOR, 1997). Assim, a aplicação da PIM permitiu a determinação da distribuição e do volume total dos poros acessíveis das argamassas estudadas.

$$P = \frac{-4\sigma_{hg} \cdot \cos\theta}{d} \quad (3.9)$$

Sendo:

$P$  é pressão externa aplicada (MPa);

$\sigma_{Hg}$  é a tensão superficial do mercúrio (N/m);

$\theta$  é o ângulo de contato (°);

$d$  é o diâmetro do poro (nm).

As argamassas foram produzidas conforme descrito no item 3.4.1 e, em seguida, submetidas à cura por imersão em água saturada de cal por 28 dias. Após esse período,

fragmentos (tamanho médio de cerca de 5 mm) foram extraídos da região central de corpos de prova cilíndricos de 50 mm de diâmetro e 100 mm de altura. Posteriormente, os fragmentos foram imersos em álcool isopropílico por 24h e, em seguida, secos em estufa a 60 °C por 24 h. Esse procedimento foi realizado visando a interrupção da hidratação (BARBOSA e CORDEIRO, 2021). Os testes foram conduzidos em um porosímetro Micromeritics AutoPore IV 9500 (Figura 30) do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMA) da Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG). As condições experimentais estabelecidas foram: tensão superficial do mercúrio de 0,485 N/m, ângulo de contato de 140 ° e pressão máxima de 413 MPa. Cabe destacar que para determinação da porosidade, somente as argamassas de referência e com 20% de substituição do cimento por cada diatomita foram avaliadas.



**Figura 30:** Porosímetro Micromeritics AutoPore IV 9500.

Neste estudo, as faixas de tamanho de poros foram determinadas de acordo com classificação proposta por Mehta e Monteiro (2014), conforme mostra a Tabela 14.

**Tabela 14:** Classificação do tamanho de poros de produtos cimentícios (MEHTA e MONTEIRO, 2014).

<b>Tipo de poros</b>	Fases hidratadas	Capilares médios	Capilares grandes	Capilares grandes e ar incorporado
<b>Diâmetro do poro</b>	< 0,01 μm	0,01 – 0,05 μm	0,05 – 1,0 μm	> 1,0 μm

A determinação do índice de vazios foi realizada com base em prescrições da NBR 9778 (ABNT, 2009), como mostra a Figura 31. Os ensaios foram realizados em corpos de prova cilíndricos (25 mm de diâmetro x 50 mm de altura) após 28 dias de cura. Com base na NBR 9778 (ABNT, 2009), o índice de vazios foi calculado conforme a Equação 3.10.

$$I_v = \frac{m_{SSS} - m_s}{m_{SSS} - m_i} \times 100 \quad (3.10)$$

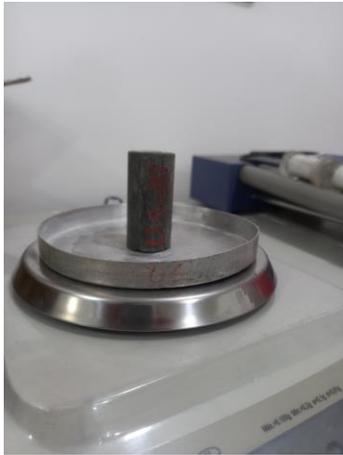
Sendo:

$I_v$  é o índice de vazios;

$m_{ss}$  é a massa do corpo de prova na condição saturada superfície seca (em g);

$m_s$  é a massa do corpo de prova na condição seca (em g);

$m_i$  é a massa do corpo de prova saturado, imerso em água (em g).



(a)



(b)

**Figura 31:** Determinação de índices físicos: a) obtenção de massa na condição saturada superfície seca; b) obtenção de massa do corpo de prova saturado.

### 3.4.3 Resistência à compressão

O ensaio de resistência à compressão foi realizado em corpos de prova cúbicos com aresta de 50 mm, conforme ASTM C109M-16 (ASTM, 2016). As rupturas foram realizadas em máquina universal Shimadzu UHI-500kNI, com velocidade de carregamento de 0,5 mm/min, após 7, 28 e 70 dias de cura. Os ensaios de resistência à compressão foram realizados no Nexmat/LECIV/UENF. Os resultados obtidos nesses ensaios foram tratados estatisticamente com o emprego da análise de variância (ANOVA), ao nível de 5% de probabilidade ( $p < 0,05$ ), seguido pela comparação múltipla de médias (CMM). As análises foram realizadas com o auxílio do programa Statistica.

## CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS DIATOMITAS

#### 4.1.1 Composição química

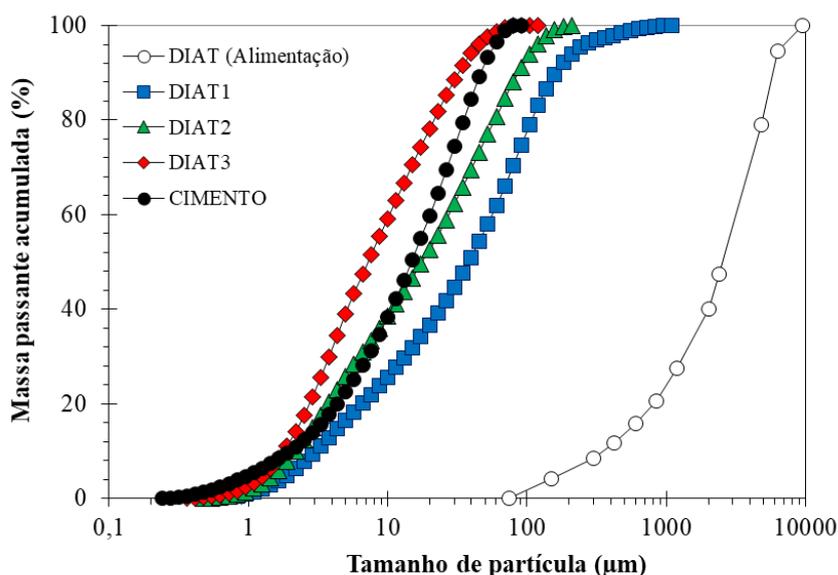
A composição química, em termos de óxidos, e a perda ao fogo da diatomita estão apresentadas na Tabela 15. Como esperado, verificou-se que o dióxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ) foi o principal composto da diatomita. A amostra apresentou um teor de  $\text{SiO}_2$  acima de 90%, além de baixos teores de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (2,3%),  $\text{SO}_3$  (1,6%) e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (0,7%). Composições químicas similares foram observadas em estudos prévios com amostras de diatomita *in natura* (REKA *et al.*, 2017; AHMADI *et al.*, 2018; DENG *et al.*, 2019). A perda ao fogo (2,9%) foi menor do que os valores comumente encontrados na literatura para a diatomita *in natura*, que normalmente são superiores a 8% (SOUZA *et al.*, 2003; YILMAZ *et al.*, 2008; DENG *et al.*, 2019; ŠAPONJIĆ *et al.*, 2015). Esses resultados mostraram que a diatomita estudada apresentou elevado grau de pureza. Adicionalmente, o baixo valor de perda ao fogo indicou que essa diatomita brasileira pode ser utilizada sem a necessidade de tratamento térmico, o que pode reduzir os custos e impactos ambientais associados à produção desse material (MACEDO *et al.*, 2020). Nesse sentido, o emprego dessa pozolana natural também pode oferecer maiores vantagens econômicas e ambientais quando comparado à outras pozolanas amplamente utilizadas no Brasil, como o metacaulim por exemplo, que é obtido pela calcinação de argilas caulínicas ou do caulim em temperaturas entre 500 °C e 900 °C (SOUZA *et al.*, 2015; HOPPE FILHO *et al.*, 2017; SANTOS *et al.*, 2020).

**Tabela 15:** Composição química, em termos de óxidos, e perda ao fogo da diatomita.

Composto	(%)
$\text{SiO}_2$	92,1
$\text{Al}_2\text{O}_3$	2,3
$\text{SO}_3$	1,6
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,7
$\text{TiO}_2$	0,3
CaO	0,1
Perda ao fogo	2,9

#### 4.1.2 Composição granulométrica

A Figura 32 apresenta as curvas granulométricas das diatomitas obtidas após os procedimentos de britagem (DIAT - Alimentação) e moagem (DIAT1, DIAT2 e DIAT3), além da curva do cimento Portland. Como observado, a moagem foi eficaz para promover a redução progressiva do tamanho de partícula da diatomita. Adicionalmente, foi possível observar que a DIAT1 apresentou uma composição granulométrica com partículas maiores que as do cimento. A DIAT2, por sua vez, exibiu uma composição granulométrica similar àquela apresentada pelo cimento. Por fim, a DIAT3 apresentou uma curva granulométrica com partículas menores que as do cimento.



**Figura 32:** Distribuição do tamanho de partículas das diatomitas e do CPP.

A redução progressiva do tamanho de partícula da diatomita também foi evidenciada por meio da análise dos parâmetros característicos ( $D_{10}$ ,  $D_{50}$  e  $D_{90}$ ) das diatomitas produzidas após moagem (Tabela 16). Com base nesses resultados, foi possível notar que a moagem realizada por 240 min foi suficiente para a obtenção de uma pozolana com  $D_{50}$  menor que 10  $\mu\text{m}$ . Esse valor foi adotado por diversos pesquisadores como o tamanho máximo característico para garantir uma atividade pozolânica adequada e um efeito de preenchimento mais efetivo para os materiais pozolânicos (SOURI *et al.*, 2015; CALLIGARIS *et al.*, 2015; FITOS *et al.*, 2015; CORDEIRO *et al.*, 2016).

**Tabela 16:** Valores dos parâmetros característicos  $D_{10}$ ,  $D_{50}$  e  $D_{90}$  do cimento e das diatomitas.

Amostra	$D_{10}$ ( $\mu\text{m}$ )	$D_{50}$ ( $\mu\text{m}$ )	$D_{90}$ ( $\mu\text{m}$ )
DIAT	358,1	2591,4	5853,1
DIAT1	3,0	38,4	160,7
DIAT2	2,2	17,7	86,4
DIAT3	1,8	7,2	32,2
Cimento	2,0	14,9	46,9

O consumo de energia específica estimado para a produção das três diatomitas está apresentado na Tabela 17. O consumo de energia calculado para produzir a DIAT1 foi de 22 kWh/t. Esse valor correspondeu a 20% do consumo de energia típico para a produção do cimento Portland, que é de cerca de 110 kWh/t (JANKOVIC *et al.*, 2004). O aumento no tempo de moagem promoveu o aumento no consumo de energia, como esperado. Dessa forma, a energia estimada para produzir a DIAT2 foi de 34 kWh/t, cerca de 50% superior ao estimado para a produção da DIAT1. A DIAT3, por sua vez, apresentou a maior demanda de energia dentre as três diatomitas produzidas. A energia específica estimada para a moagem ultrafina ( $D_{50}$  menor que 10  $\mu\text{m}$ ) dessa pozolana foi de 74 kWh/t. Esse valor foi similar ao encontrado por Cordeiro *et al.* (2009) e Cordeiro *et al.* (2019) para a produção de pozolanas a partir da cinza do bagaço da cana-de-açúcar. É relevante destacar que, apesar da alta demanda de energia, o consumo estimado para a produção da DIAT3 foi cerca de 33% inferior ao consumo necessário para a produção do cimento Portland. Ressalta-se, ainda, que o consumo de energia para a produção das pozolanas pode ser menor quando as moagens são realizadas em circuito fechado com classificador (CORDEIRO *et al.*, 2019).

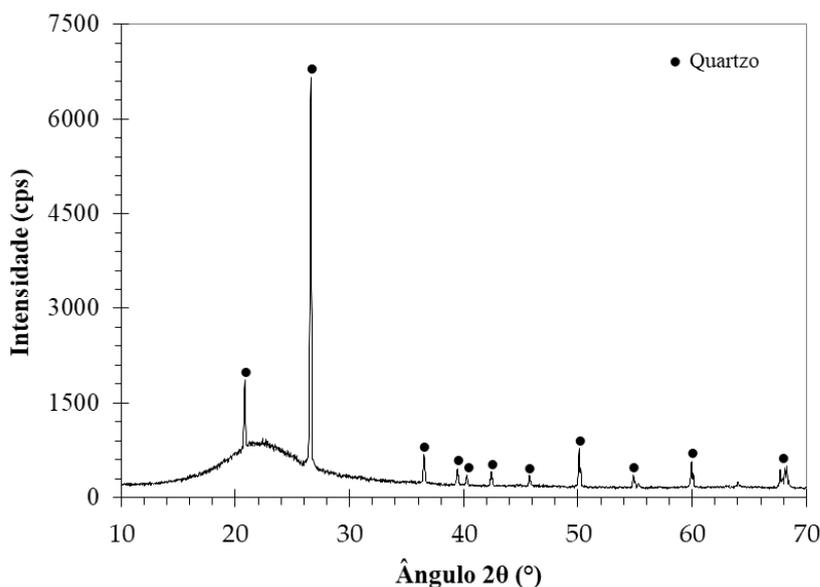
**Tabela 17:** Consumo de energia específica estimado para cada diatomita.

Amostra	Energia específica (kWh/t)
DIAT1	22
DIAT2	34
DIAT3	74

#### 4.1.3 Composição mineralógica

O difratograma da diatomita (Figura 33) exibiu picos bem definidos de quartzo e um halo de amorfização entre os ângulos de Bragg de 14 ° e 34 °, que indicou a presença de sílica no estado amorfo. A presença de quartzo em amostras de materiais diatomáceos também foi observada por outros autores e foi associada à contaminação pela presença de areia quartzosa

na composição da rocha (SOUZA *et al.*, 2003; SIERRA *et al.*, 2010; DEMIR *et al.*, 2014; GARCIA *et al.*, 2016; GENCEL *et al.*, 2016; KOKUNEŠOSKI *et al.*, 2016). Apesar da presença do quartzo, pode-se inferir que os espectros de difração de raios X também indicaram um elevado grau de pureza do material estudado, considerando-se que não foram observados picos de caulinita, nontronita e outros tipos de argilominerais que, de acordo com Cong *et al.* (2012), podem estar presentes na forma de contaminantes na constituição da diatomita.



**Figura 33:** Difratoograma de raios X da diatomita.

Os resultados do refinamento de Rietveld apresentados na Tabela 18 mostraram que as diatomitas exibiram elevados teores material no estado amorfo (80% para DIAT1 e 81% para DIAT2 e DIAT3) e baixos teores de quartzo (20% para DIAT1 e 19% para DIAT2 e DIAT3). De acordo com Ergün (2011) e Ramezaniyanpour (2014), um alto teor de material amorfo é característico da diatomita e está associado à sílica amorfa presente nas frústulas. Como observado, os procedimentos de moagem adotados neste estudo não provocaram alterações expressivas nos teores de fases amorfas das diatomitas. Comportamento similar foi relatado por Cordeiro e Kurtis (2017) em estudo com cinza de bagaço de cana-de-açúcar.

**Tabela 18:** Resultados da quantificação das fases presentes nas diatomitas.

Fase	DIAT1	DIAT2	DIAT3
Amorfo (%)	80 (±1,1)	81 (±1,6)	81 (±0,4)
Quartzo (%)	20 (±1,1)	19 (±1,6)	19 (±0,4)

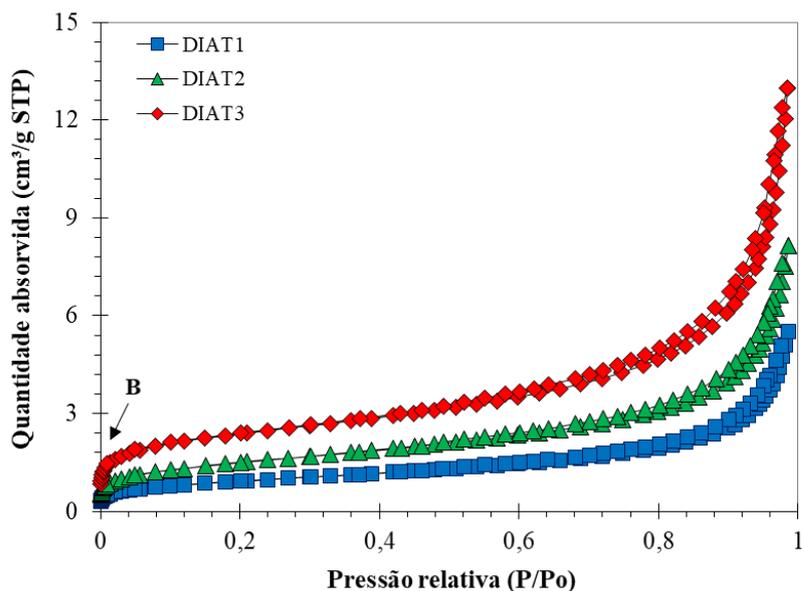
#### 4.1.4 Superfície específica BET

Os resultados apresentados na Tabela 19 mostraram a influência da redução do tamanho de partícula na superfície específica BET da diatomita. A DIAT1 apresentou uma granulometria mais grosseira ( $D_{50}$  igual a 38,4  $\mu\text{m}$ ) e, portanto, menor superfície específica BET (3.300  $\text{m}^2/\text{kg}$ ) dentre as três diatomitas produzidas. Porém, com a redução do  $D_{50}$ , os valores de superfície específica BET das DIAT2 (5.300  $\text{m}^2/\text{kg}$ ) e DIAT3 (8.300  $\text{m}^2/\text{kg}$ ) aumentaram expressivamente. Esses resultados mostraram uma relação inversa entre o tamanho de partícula e a superfície específica BET do material, conforme estabelecido na literatura. Todas as diatomitas apresentaram valores de superfície específica superiores aos observados em estudos com outros tipos de pozolanas naturais ultrafinas (CHEN *et al.*, 2017; SAMIMI *et al.*, 2017).

**Tabela 19:** Superfície específica BET das diatomitas.

Amostra	Superfície específica BET ( $\text{m}^2/\text{kg}$ )
DIAT1	3.300
DIAT2	5.300
DIAT3	8.300

Os perfis das isotermas das diatomitas estão apresentados na Figura 34. Todas as diatomitas produzidas apresentaram isotermas de adsorção de  $\text{N}_2$  do tipo II (ŠLJIVIĆ *et al.*, 2009; YUAN *et al.*, 2015). De acordo com a IUPAC, esse tipo de perfil de isoterma é típico de materiais macroporosos (poros com largura superior a 50 nm). O ponto de inflexão formado em baixa pressão relativa (ponto B na Figura 34) representou a formação completa de uma monocamada e indicou a presença de microporos (poros com largura inferior a 2 nm) no material (THOMMES *et al.*, 2015). Como observado, não houve mudança na classificação do perfil de isoterma da diatomita com o aumento no tempo de moagem, o que demonstrou que moagens mais intensas não provocaram alterações expressivas na estrutura de poros da diatomita. Isso foi corroborado pela análise dos valores de volume e diâmetro dos poros apresentados na Tabela 20. Foi possível notar que tempos de moagem mais prolongados não causaram grandes alterações nos valores característicos obtidos para cada diatomita. Esses resultados indicaram que o aumento da superfície específica BET ocorreu predominantemente em função da redução do tamanho das partículas, sem alterar significativamente a porosidade da diatomita. Conclusões similares foram obtidas por Burris *et al.*, (2016) em estudo com outro tipo de pozolana natural (zeólita).



**Figura 34:** Isotermas de adsorção das diatomitas.

**Tabela 20:** Volume e diâmetro médio de poros das diatomitas.

Característica	DIAT1	DIAT2	DIAT3
Volume de poros ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	0,01	0,01	0,02
Diâmetro médio dos poros (nm)	12,4	11,5	13,3

#### 4.1.5 Caracterização morfológica

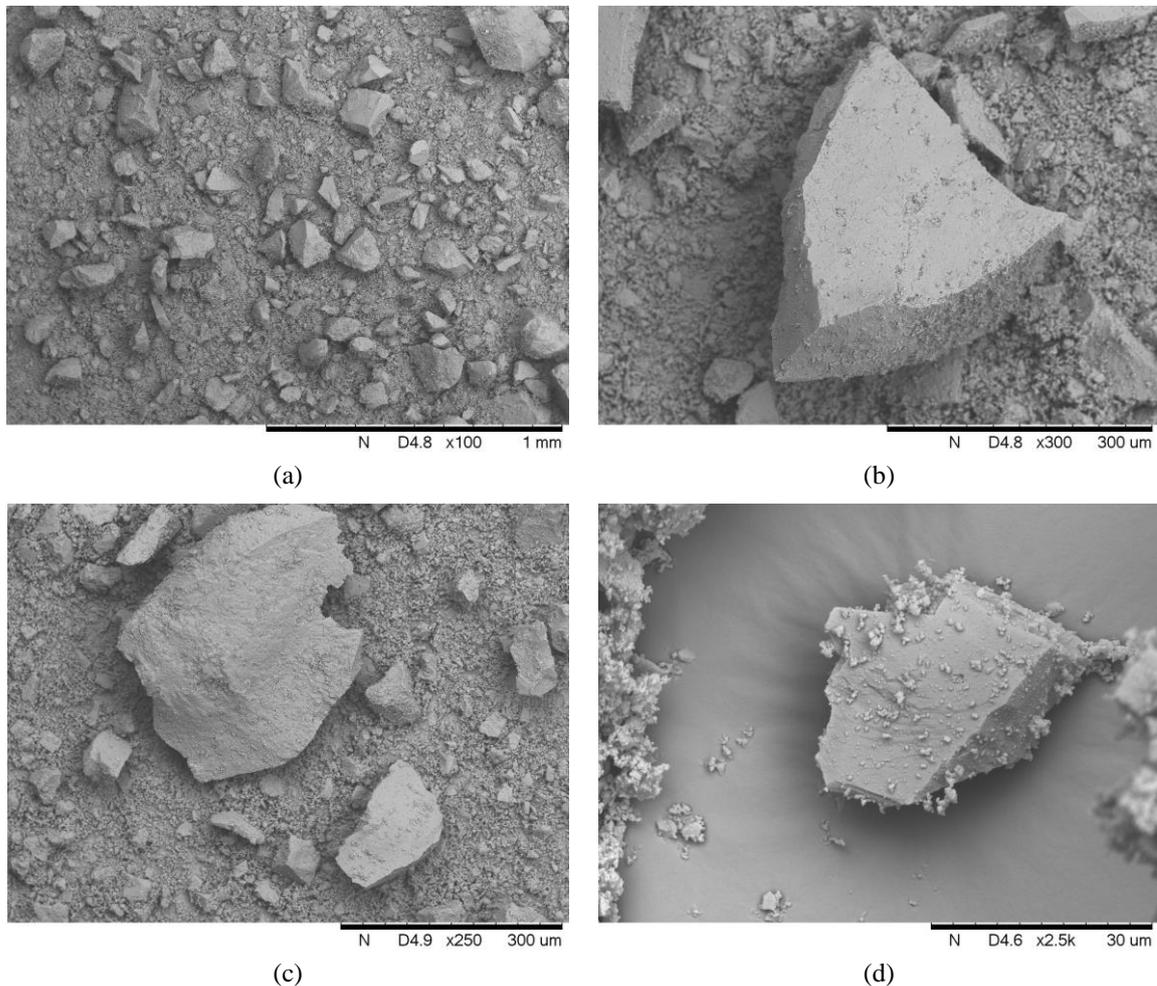
Os valores de alongamento ( $A$ ) das diatomitas variaram entre 0,31 e 0,34, conforme apresentado na Tabela 21. Esses resultados mostraram que a intensificação da moagem não provocou grandes alterações desse índice de forma. As três diatomitas apresentaram partículas com baixos valores de  $A$  (XIU *et al.*, 2020). Esses resultados indicaram amostras compostas majoritariamente por partículas com geometria regular, uma vez que baixos valores  $A$  são obtidos quando os  $d_{\text{fmax}}$  e  $d_{\text{fmin}}$  apresentam dimensões próximas entre si.

**Tabela 21:** Valores de  $A$  das diatomitas.

Amostra	$A$
DIAT1	$0,34 \pm 0,09$
DIAT2	$0,32 \pm 0,09$
DIAT3	$0,31 \pm 0,08$

A análise de imagens de microscopia das diatomitas apresentadas na Figura 35 corroboraram as observações obtidas com a avaliação de  $A$ . A Figura 35a apresenta uma visão

geral (menor ampliação) de partículas da DIAT1. Essa imagem evidenciou uma amostra composta predominantemente por partículas com geometria regular (pouco alongadas). Esse comportamento foi observado para as três diatomitas produzidas. Adicionalmente, com a análise de detalhes de grãos individualizados (Figura 35c-d) foi possível observar a predominância de partículas sólidas, o que está associado à baixa porosidade dos grãos das três diatomitas (Tabela 20).



**Figura 35:** Microscopia eletrônica de varredura das diatomitas: a) detalhe geral das partículas da DIAT1; b) detalhe da forma de uma partícula da DIAT1; c) detalhe da forma de uma partícula da DIAT2; d) detalhe da forma de uma partícula da DIAT3.

#### 4.1.6 Massa específica

Os valores de massa específica das diatomitas variaram entre 2,06 e 2,09 g/cm<sup>3</sup>, como mostra a Tabela 22. Esses resultados mostraram que essa característica não foi influenciada pela intensificação da moagem da diatomita. Valor similar de massa específica foi encontrado

por Li *et al.* (2019) para o mesmo tipo de material. As massas específicas apresentadas pelas diatomitas foram cerca de 35% menores que a do cimento Portland utilizado ( $3,17 \text{ g/cm}^3$ ).

**Tabela 22:** Massa específica das diatomitas.

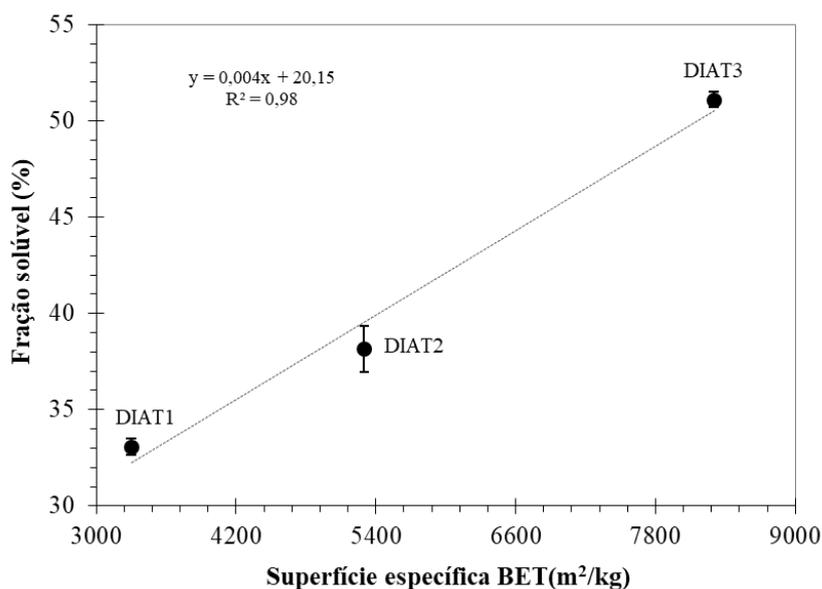
<b>Amostra</b>	<b>Massa específica (<math>\text{g/cm}^3</math>)</b>
DIAT1	2,09
DIAT2	2,07
DIAT3	2,06

#### 4.1.7 Fração solúvel

Os resultados de fração solúvel das três diatomitas estão apresentados na Tabela 23. Notou-se que, embora as diatomitas tenham exibido teores de material amorfo similares (em torno de 80%), houve um aumento expressivo da fração solúvel das diatomitas após intensificação da moagem. Esse resultado está associado à influência da superfície específica na solubilidade do material. Conforme mostra a Figura 36, houve um aumento da fração solúvel com o aumento da superfície específica BET da diatomita. Esse resultado era esperado em virtude da maior exposição da fração amorfa do material, em consequência do aumento da superfície específica da pozolana após a moagem (CORDEIRO e KURTIS, 2017). Os menores valores de fração solúvel, em comparação ao teor de amorfo das diatomitas, explicam as lentas taxas de reação pozolânica comumente observadas em materiais diatomáceos (DEGIRMENCI e YILMAZ, 2009; PAIVA *et al.*, 2015; PAIVA *et al.*, 2017). Por outro lado, a quebra das partículas pela moagem promove o aumento da taxa de dissolução e a solubilidade da pozolana natural, o que acelera a taxa de reação pozolânica e o desenvolvimento da resistência de misturas cimentícias com esse tipo de pozolana (SHI, 2001).

**Tabela 23:** Fração solúvel das diatomitas.

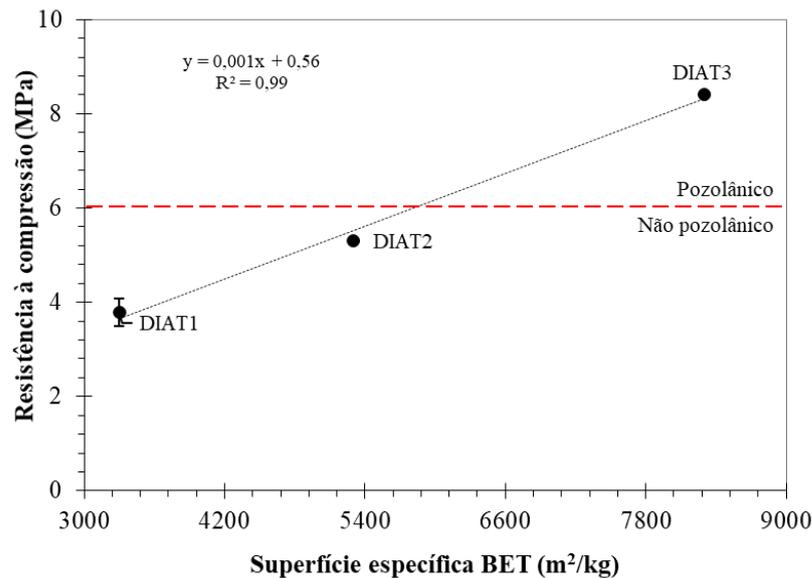
<b>Amostra</b>	<b>Fração Solúvel (%)</b>
DIAT1	33,1 ( $\pm 0,4$ )
DIAT2	38,2 ( $\pm 1,2$ )
DIAT3	51,1 ( $\pm 0,4$ )



**Figura 36:** Fração solúvel *versus* superfície específica BET das diatomitas.

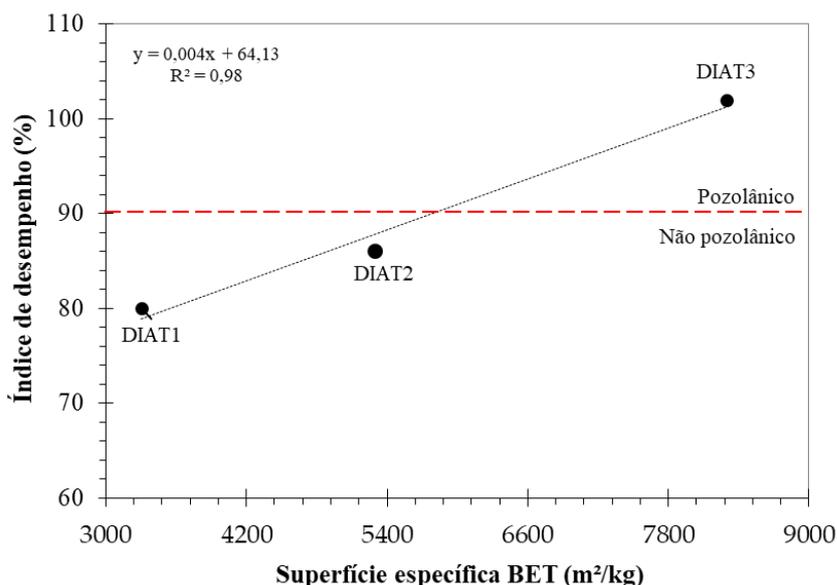
#### 4.1.8 Atividade pozolânica

A Figura 37 apresenta os resultados de atividade pozolânica com cal em função da superfície específica BET das diatomitas. A argamassa com DIAT1 apresentou resistência à compressão de 3,8 MPa. Esse valor foi inferior ao mínimo estabelecido pela NBR 12653 (ABNT, 2014) para a classificação de um material como pozolana (6,0 MPa). Porém, com o aumento da superfície específica BET da diatomita, notou-se um aumento expressivo da resistência das argamassas. Dessa forma, a argamassa com DIAT2 alcançou uma resistência à compressão de 5,3 MPa. Embora esse resultado tenha representado um aumento de cerca de 40% da resistência obtida pela mistura com a DIAT1, o valor alcançado foi 12% inferior ao mínimo estabelecido por norma. Portanto, apesar do aumento observado, a resistência alcançada não permitiu a classificação da DIAT2 como pozolana segundo o critério adotado. Por outro lado, a argamassa com DIAT3, diatomita com maior superfície específica, atingiu uma resistência à compressão de 8,4 MPa, o que permitiu sua classificação como material pozolânico. A resistência da mistura com a DIAT3 foi 40% superior ao mínimo estabelecido por norma. Esse resultado indicou uma boa reatividade para essa pozolana, tendo em vista que o ganho de resistência de argamassas produzidas com diatomita e  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  está diretamente associado à formação de C-S-H a partir das reações pozolânicas. Resultados similares de atividade pozolânica com cal foram relatados em estudo com cinzas do bagaço da cana-de-açúcar (CORDEIRO *et al.*, 2009a).



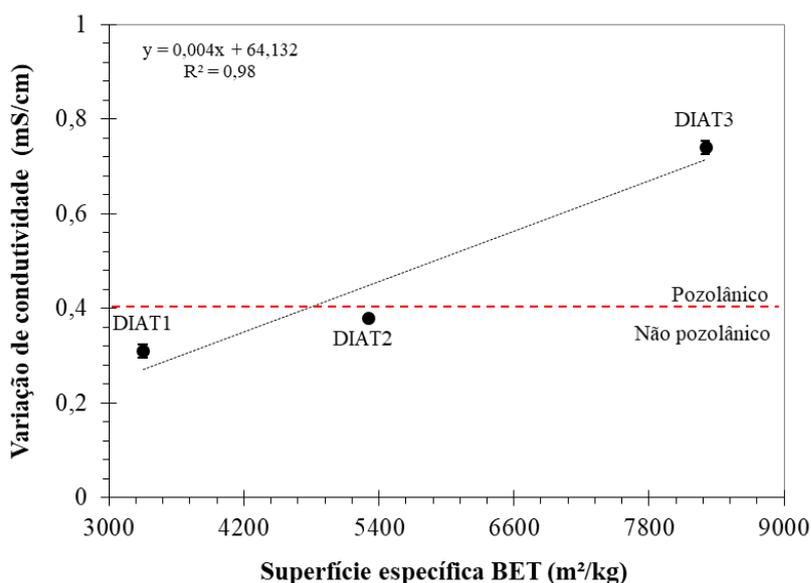
**Figura 37:** Atividade pozolânica com cal *versus* superfície específica BET das diatomitas.

A análise da relação entre o índice de desempenho com cimento Portland e a superfície específica da diatomita mostrou comportamento similar àquele observado em testes de argamassas com cal (Figura 38). As DIAT1, DIAT2 e DIAT3 apresentaram índices de desempenho de 80, 86 e 102%, respectivamente. Isso mostrou que, apesar da melhoria no desempenho com o aumento da superfície específica, as DIAT1 e DIAT2 não alcançaram o índice mínimo (90%) exigido pela NBR 12653 (ABNT, 2014) para a classificação de um material como pozolana. Portanto, somente a DIAT3 foi classificada como pozolana. A argamassa produzida com a DIAT3 apresentou índice superior a 100%, o que indicou elevado desempenho para essa diatomita. O índice de desempenho da DIAT3 foi similar ao observado para sílica ativa (CASCUDO *et al.*, 2021) e para cinzas do bagaço da cana-de-açúcar (CORDEIRO *et al.*, 2020). É importante ressaltar que, na argamassa com cimento Portland, o melhor desempenho da DIAT3 está associado à atividade pozolânica e aos efeitos físicos (nucleação heterogênea e efeito de filer) promovidos pela inclusão das partículas ultrafinas dessa pozolana na mistura (AHMADI *et al.*, 2018; LI *et al.*, 2019), uma vez que a DIAT3 apresentou uma composição granulométrica mais fina que o cimento usado para a produção das argamassas.



**Figura 38:** Índice de desempenho *versus* superfície específica BET das diatomitas.

A influência da superfície específica BET sobre a pozolanicidade da diatomita também foi investigada por meio de testes de condutividade elétrica. Conforme mostra a Figura 39, a diatomita com menor superfície específica (DIAT1) exibiu uma variação de condutividade de apenas 0,31 mS/cm e, portanto, não alcançou o valor mínimo estabelecido por Luxán *et al.* (1989) para a classificação das pozolanas naturais (0,40 mS/cm). Com o aumento da superfície específica, houve uma leve melhoria da reatividade do material e a DIAT2 apresentou uma variação de condutividade de 0,38 mS/cm. Contudo, o desempenho da DIAT2 foi inferior àquele requerido para materiais pozolânicos, com base na metodologia descrita por Luxán *et al.* (1989). Por outro lado, com o aumento mais expressivo da superfície específica da diatomita, a DIAT3 apresentou uma variação de condutividade de 0,74 mS/cm, valor superior ao mínimo exigido para a classificação de materiais de média pozolanicidade, conforme indicado na Tabela 8 (Item 3.2.1.8). Materiais com média pozolanicidade foram estudados em pesquisas anteriores com cinzas de biomassa (CORDEIRO *et al.*, 2017b; ANDREÃO *et al.*, 2019; LARA e CORDEIRO, 2019). Cabe ressaltar que a classificação das diatomitas com base nos ensaios de condutividade elétrica corroboraram os resultados de atividade pozolânica obtidos com base na resistência à compressão das argamassas.

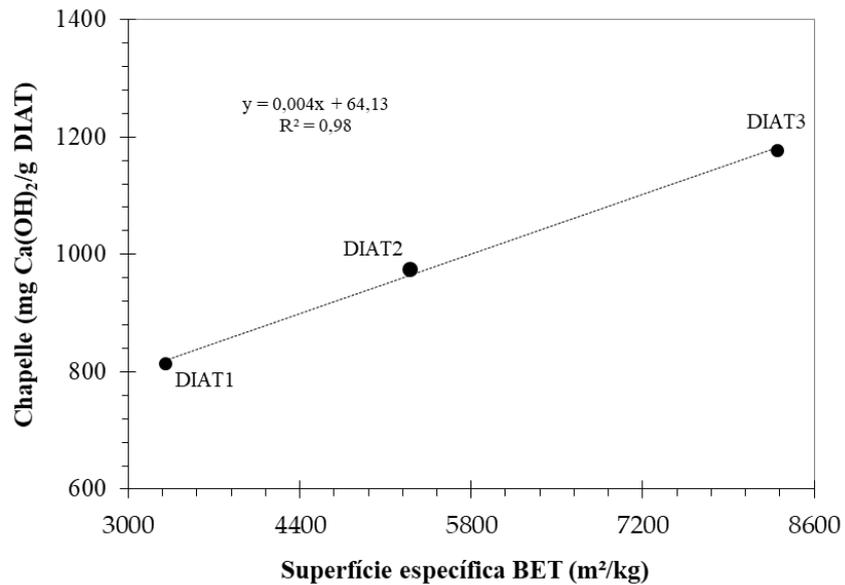


**Figura 39:** Variação da condutividade elétrica *versus* superfície específica BET das diatomitas.

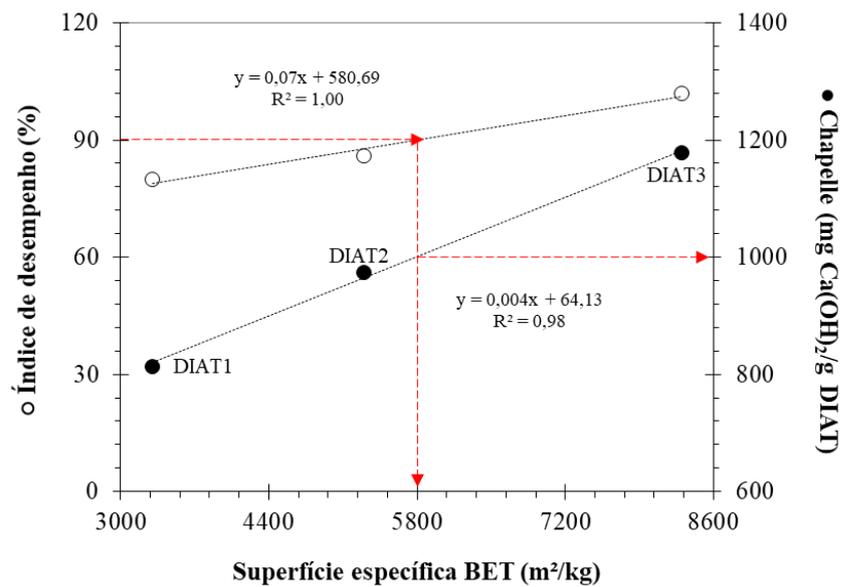
A melhoria da atividade pozolânica com o aumento da superfície específica BET da diatomita também foi evidenciada com os resultados do ensaio de Chapelle modificado. Conforme mostra a Figura 40, a DIAT1, diatomita com menor superfície específica, apresentou o menor consumo de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  dentre as três diatomitas produzidas (814 mg/g). Porém, com o aumento da superfície específica BET, a quantidade de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  consumida pela diatomita aumentou. Dessa forma, as DIAT2 e DIAT3 apresentaram consumos de 914 e 1.178 mg/g, respectivamente. O valor apresentado pela DIAT3 foi similar ao encontrado para a sílica ativa (QUARCIONI *et al.*, 2015), para cinzas de palha da cana-de-açúcar (CORDEIRO *et al.*, 2017) e para o metacaulim (HOPPE FILHO *et al.*, 2017).

É importante ressaltar que a NBR 12653 (ABNT, 2014) não estabelece um valor mínimo de consumo de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  para a classificação de um material como pozolana. Portanto, neste estudo, correlações foram estabelecidas entre os resultados dos ensaios de índice de desempenho e de Chapelle modificado com a superfície específica BET da diatomita, como mostra a Figura 41. Como observado, os ajustes de curva lineares foram adequados para os resultados experimentais obtidos ( $R^2 \geq 0,98$ ) em ambos os ensaios. As correlações estabelecidas indicaram que a diatomita deve apresentar uma superfície específica BET mínima de 5800  $\text{m}^2/\text{kg}$  para atender o valor mínimo de índice de desempenho exigido para sua classificação como pozolana. Considerando essa superfície específica mínima, foi possível indicar que uma atividade Chapelle de cerca de 1000 mg/g deve ser apresentada para que a diatomita estudada possa ser classificada como material pozolânico. É interessante destacar que correlações

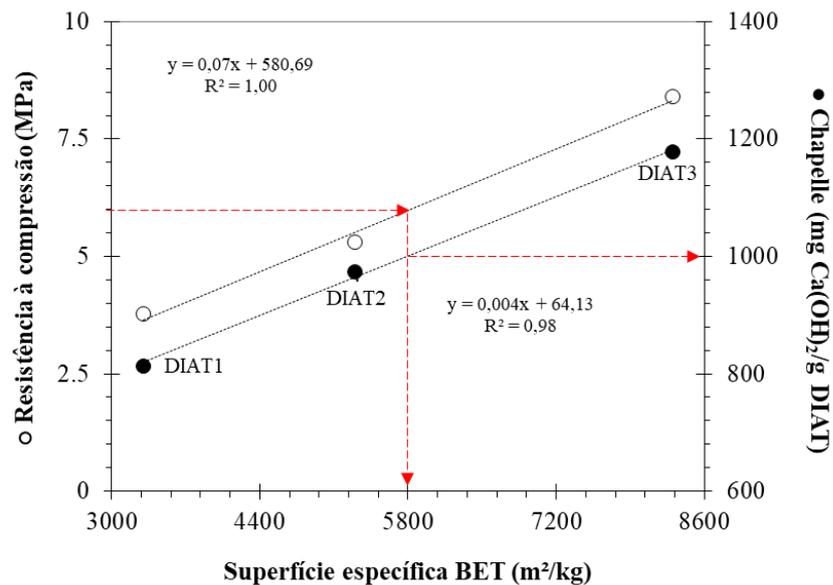
similares foram estabelecidas com resultados de atividade pozolânica com cal (Figura 42), o que comprovou a eficiência das técnicas adotadas para caracterização da atividade pozolânica desse tipo de material.



**Figura 40:** Chapelle modificado *versus* superfície específica BET das diatomitas.



**Figura 41:** Relação entre os resultados de índice de desempenho, Chapelle modificado e superfície específica BET das diatomitas.



**Figura 42:** Relação entre os resultados de atividade pozolânica com cal, Chapelle modificado e superfície específica BET das diatomitas.

Os resultados dos ensaios de atividade pozolânica evidenciaram a influência da superfície específica na reatividade da diatomita. O aumento da superfície específica, obtido por meio da redução do tamanho de partículas, está diretamente associado ao aumento da atividade pozolânica desse material. Essas considerações foram obtidas para todas as medidas de atividade pozolânica utilizadas neste trabalho. Notou-se, ainda, que a moagem ultrafina da diatomita ( $D_{50}$  abaixo de  $10 \mu\text{m}$ ), para a obtenção de um pozolana com elevada superfície específica, resultou na mudança de classificação do material quanto à sua pozolanicidade. Diatomitas com tamanho característico  $D_{50}$  entre  $17$  e  $40 \mu\text{m}$  (DIAT1 e DIAT2) apresentaram baixa pozolanicidade e foram classificadas como materiais não pozolânicos. Por outro lado, a DIAT3 ( $D_{50}$  igual  $7,2 \mu\text{m}$ ) apresentou maior superfície específica, maior taxa de solubilidade da fração amorfa e uma reatividade que permitiu sua classificação como pozolana. Para uma melhor comparação dos resultados obtidos com a caracterização das três diatomitas, a Tabela 34 do Apêndice 1 apresenta as características mineralógicas e físicas, o consumo de energia específica e atividade pozolânica das diatomitas produzidas neste estudo.

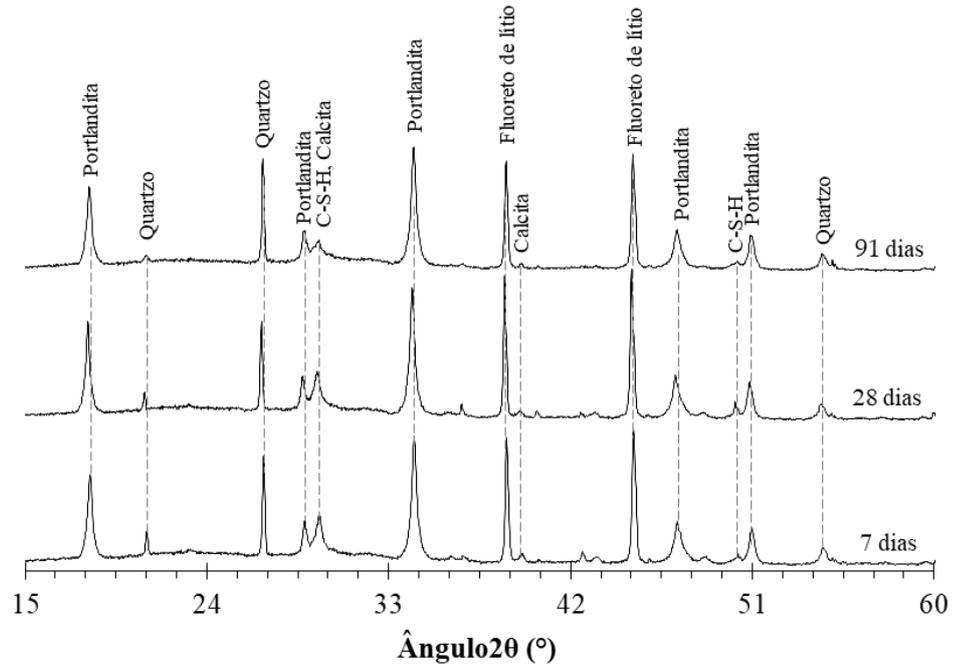
#### 4.1.9 Hidratação de pastas à base de CH-Diatomita

A Figura 43 apresenta os difratogramas de raios X das CH-DIAT1, CH-DIAT2 e CH-DIAT3 em diferentes idades (7, 28 e 91 dias). Todos os difratogramas mostraram picos bem definidos referentes ao fluoreto de lítio e ao quartzo, com valores de intensidade similares para as diferentes misturas e idades, como esperado. Isso ocorreu porque o fluoreto de lítio foi usado

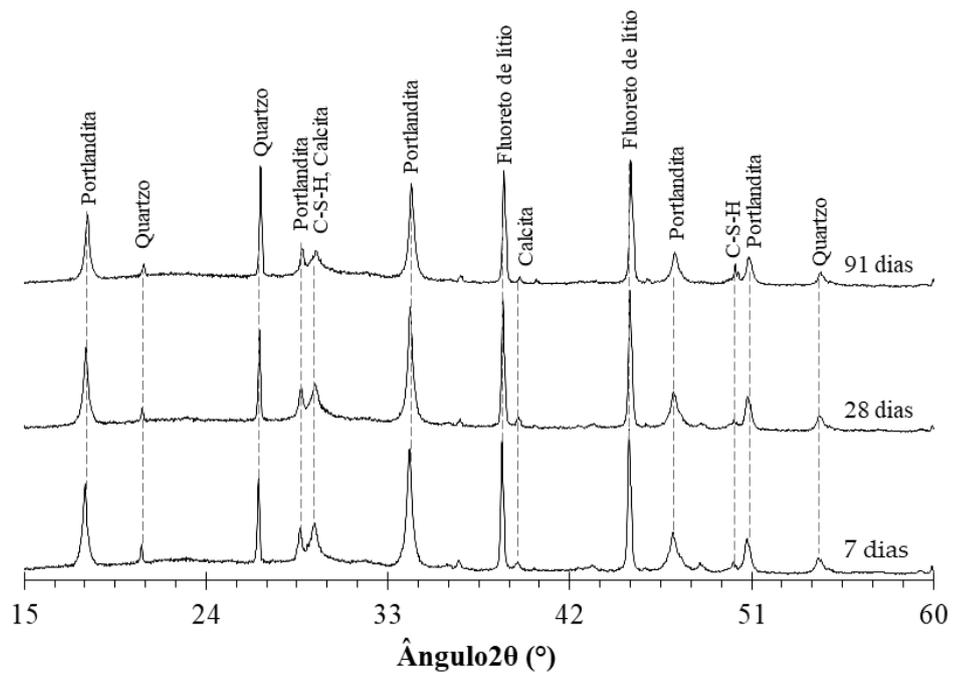
como padrão interno em um teor constante (20% em massa) em todas as análises e o quartzo presente foi proveniente da composição da diatomita. Picos referentes à calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) também foram observados em todos os difratogramas, o que ocorreu em virtude da carbonatação do CH durante os procedimentos de cura e preparação das pastas para realização das análises. Picos referentes a esse composto também apresentaram intensidades similares, uma vez que o teor de calcita foi inferior a 8% em todas as pastas.

Por outro lado, picos de portlandita exibiram intensidade variável em função do tempo de hidratação e do tipo de diatomita utilizado na pasta, conforme observado nos ângulos de Bragg de  $18,08^\circ$  (valor  $d$  de 4,9 Å) e  $34,08^\circ$  (valor  $d$  de 2,63 Å). Os difratogramas das pastas com a DIAT1 mostraram picos de portlandita com intensidades similares nas diferentes idades, o que indicou baixo consumo desse composto no tempo. Os difratogramas das pastas com a DIAT2 também indicaram um reduzido consumo de portlandita no tempo para essa diatomita, uma vez que variações pouco expressivas foram observadas na intensidade dos picos referentes ao CH nas idades avaliadas. Em contrapartida, os difratogramas da CH-DIAT3 mostraram uma redução mais pronunciada da intensidade dos picos de portlandita em função do aumento no tempo de hidratação, o que indicou o aumento do consumo de CH em função do aumento da superfície específica da diatomita. Nesse sentido, também foi possível notar que as pastas CH-DIAT3 apresentaram picos de portlandita com menor intensidade para todas as idades avaliadas.

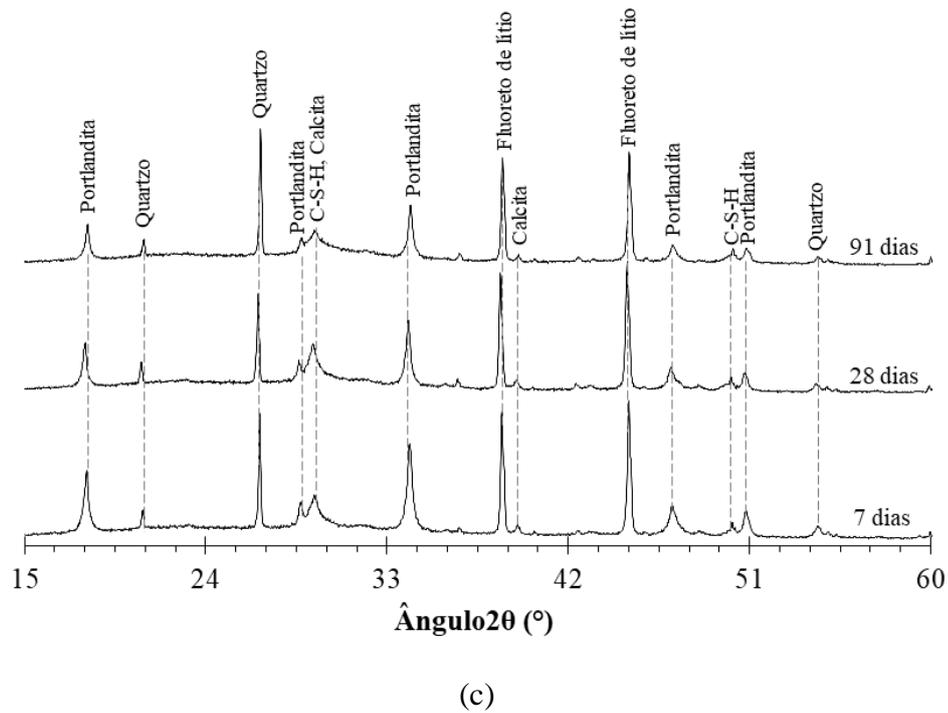
Ainda com base na análise dos difratogramas (Figura 43), foi possível verificar a formação de C-S-H de baixa cristalinidade, em virtude das reações pozolânicas, para todas as pastas avaliadas, conforme visto em picos em ângulos de Bragg de  $29,60^\circ$  e  $50,30^\circ$ . Outros autores constaram a presença de picos referentes ao C-S-H em difratogramas de sistemas CH-Pozolana (YU *et al.*, 1999; SOARES *et al.*, 2016; TORRES *et al.*, 2020).



(a)

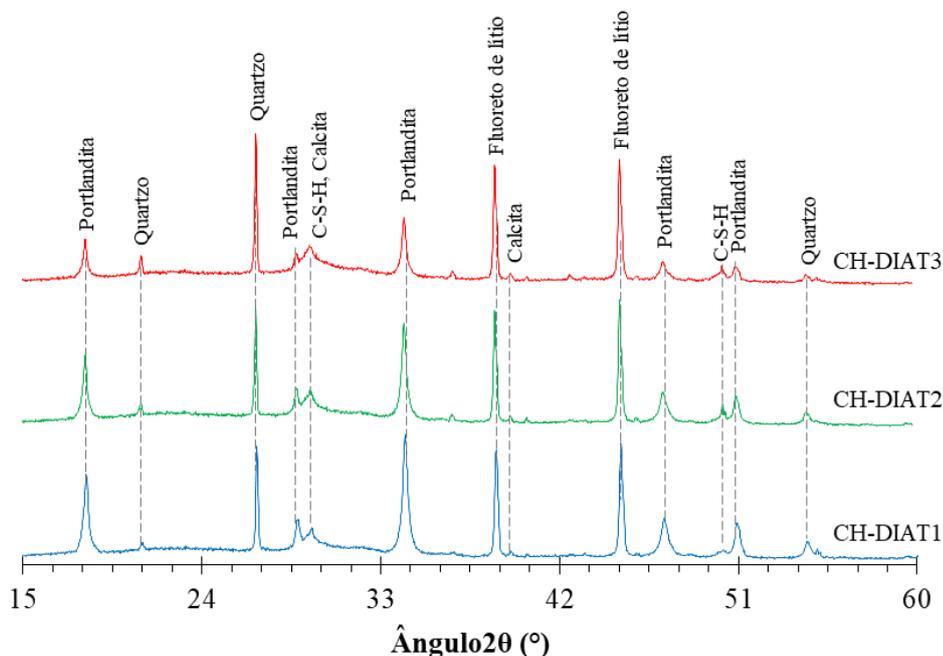


(b)



**Figura 43:** Difractometria de raios X das pastas CH-Diatomita em diferentes idades (u.a.: unidade arbitrária): a) CH-DIAT1; b) CH-DIAT2; c) CH-DIAT3.

Para uma melhor comparação do comportamento das três pastas em uma determinada idade, a Figura 44 apresenta os difratogramas de raios X das três pastas após 91 dias de hidratação. Picos mais intensos de portlandita foram observados na CH-DIAT1. Para a CH-DIAT2, houve uma leve redução da intensidade dos picos referentes a esse composto quando comparado à CH-DIAT1. No entanto, picos de portlandita com menor intensidade foram exibidos pela CH-DIAT3. Cabe ressaltar que as quantidades de diatomita, CH e água foram inicialmente idênticas para todas as misturas. Conforme relatado em estudo recente sobre hidratação de pastas CH-Pozzolana com base em técnicas de DRX, as reduções da intensidade dos picos de portlandita das pastas evidenciaram o consumo desse composto em virtude das reações pozolânicas. Além disso, reduções mais expressivas da intensidade do pico de CH em pastas com pozolanas mais finas revelaram o aumento da pozolanicidade em função da redução do tamanho de partícula do material (TORRES *et al.*, 2020).

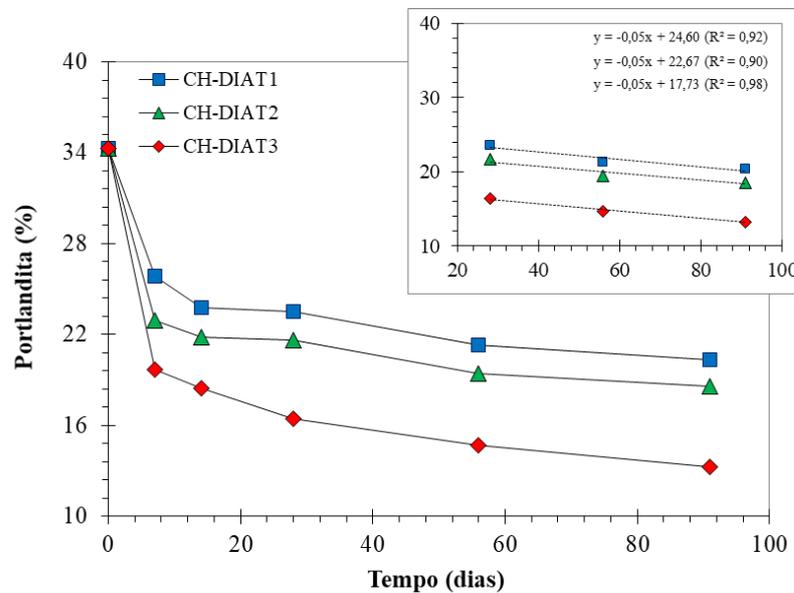


**Figura 44:** Difratoigramas de raios X das pastas CH-Diatomita aos 91 dias de hidratação (u.a.: unidade arbitrária).

A Figura 45 apresenta os teores de portlandita das pastas ao longo de 91 dias de hidratação. Como esperado, o teor de portlandita diminuiu gradualmente com o aumento no tempo de hidratação das pastas, confirmando as reações entre CH e sílica amorfa presente na diatomita. As pastas CH-DIAT1 apresentaram o menor declínio do teor de portlandita no tempo. Pastas CH-DIAT2 apresentaram um consumo de portlandita levemente superior ao exibido pela CH-DIAT1. Pastas CH-DIAT3, por sua vez, exibiram reduções mais expressivas dos teores de portlandita com o aumento do tempo de hidratação e, portanto, apresentaram menores teores de portlandita para todas as idades avaliadas. Aos 91 dias, por exemplo, a CH-DIAT1 e CH-DIAT2 apresentaram 20 e 19% de portlandita, respectivamente. Isso indicou reduções de 41 e 46% em relação à quantidade inicial de CH para pastas com DIAT1 e DIAT2, respectivamente. Em contrapartida, ao final do período de hidratação, a CH-DIAT3 apresentou apenas 13% portlandita, o que representou um consumo de 61% do conteúdo inicial de CH dessa pasta. Cabe ressaltar que o teor inicial de CH foi de 34% para todas as pastas. Esses resultados demonstraram o maior consumo de CH pela DIAT3 e confirmou a maior reatividade dessa diatomita quando comparada com as DIAT1 e DIAT2, o que está em consonância com as observações obtidas na análise qualitativa dos difratogramas das pastas.

É importante destacar que a análise dos teores de portlandita revelou um comportamento distinto entre as três pastas com o avanço da hidratação. Até 28 dias, a DIAT3 exibiu um

elevado consumo portlandita em virtude da sua maior solubilidade, como anteriormente discutido (Item 4.1.7). Contudo, após 28 dias o declínio do conteúdo de portlandita no tempo foi o mesmo (-0,05% / dia) independentemente da granulometria da diatomita. Isso indicou que as partículas mais finas da DIAT3 contribuíram para aumentar a solubilidade dessa diatomita somente nas primeiras semanas de hidratação. Após esse período, todas as diatomitas apresentaram baixas taxas de reação. Esse comportamento pode estar associado à baixa solubilidade das diatomitas estudadas, incluindo a DIAT3, quando comparadas à pozolanas mais reativas, como, por exemplo, a cinza de casca de arroz (CORDEIRO e KURTIS, 2017; BARBOSA e CORDEIRO, 2021).



**Figura 45:** Teor de CH normalizado pela massa inicial de pasta (base anidra) para todas as misturas CH-diatomita.

A Tabela 24 apresenta os teores de fases amorfas obtidos na quantificação por refinamento de Rietveld para todas pastas produzidas. Em geral, o teor de fases amorfas das pastas foi maior que 60%. Esse valor foi expressivamente superior à fração amorfa proveniente das diatomitas (24,5%). Com base nesse resultado, foi possível inferir que fases exclusivamente amorfas foram formadas pelas reações pozolânicas. Cabe ressaltar que os teores de fases amorfas obtidos incluíram os produtos das reações pozolânicas (C-S-H) e, também, a parcela amorfa das diatomitas que não foi consumida nessas reações.

**Tabela 24:** Porcentagem de fases amorfas das pastas CH-diatomita em diferentes idades.

	Idade (dias)	CH-DIAT1	CH-DIAT2	CH-DIAT3
Amorfo (%)	7	59,8	67,5	68,0
	14	64,3	64,2	71,0
	28	60,0	65,7	67,9
	56	62,5	66,0	69,8
	91	60,8	63,4	68,8

Os resultados obtidos com o monitoramento da hidratação de pastas à base de CH-diatomita estão em perfeita consonância com os resultados de caracterização das diatomitas, sobretudo no que se refere à superfície específica BET e atividade pozolânica. De fato, quanto maior a superfície específica e, conseqüentemente, atividade pozolânica, maior o consumo de portlandita no tempo. Do mesmo modo, quanto maior o consumo ou fixação do CH pela diatomita, mais produtos formados por meio das reações pozolânicas e, conseqüentemente, maior resistência à compressão das argamassas.

## 4.2 REOLOGIA DE PASTAS COM DIATOMITA

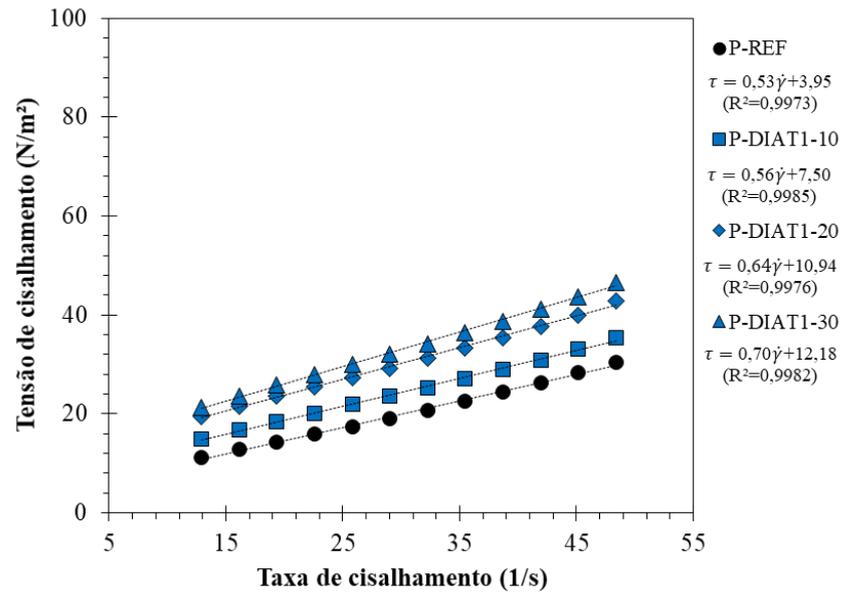
### 4.2.1 Etapa 1: dosagem de SP fixa

Os resultados de consistência, representados pelo diâmetro de espalhamento ( $D$ ) e apresentados na Tabela 25, mostraram a influência de cada diatomita sobre a consistência das pastas. Na primeira etapa do estudo de reologia todas as pastas foram produzidas com um teor fixo de SP (0,03%), que foi definido com base em P-REF visando um  $D$  de  $120 \pm 5$  mm. Como observado, a inclusão da DIAT1 não provocou efeito adverso sobre a consistência das pastas, uma vez que todas as pastas produzidas com a DIAT1 alcançaram a faixa de espalhamento estabelecida para P-REF. Por outro lado, a substituição do cimento por elevados teores da DIAT2 provocou reduções significativas dos valores de  $D$  das pastas. Assim, somente a P-DIAT2-10 alcançou a faixa de espalhamento requerida. Todavia, reduções mais expressivas nos valores de  $D$  foram observados após a inclusão da DIAT3 nas misturas. Com isso, nenhuma pasta produzida com essa diatomita alcançou a faixa de espalhamento previamente definida.

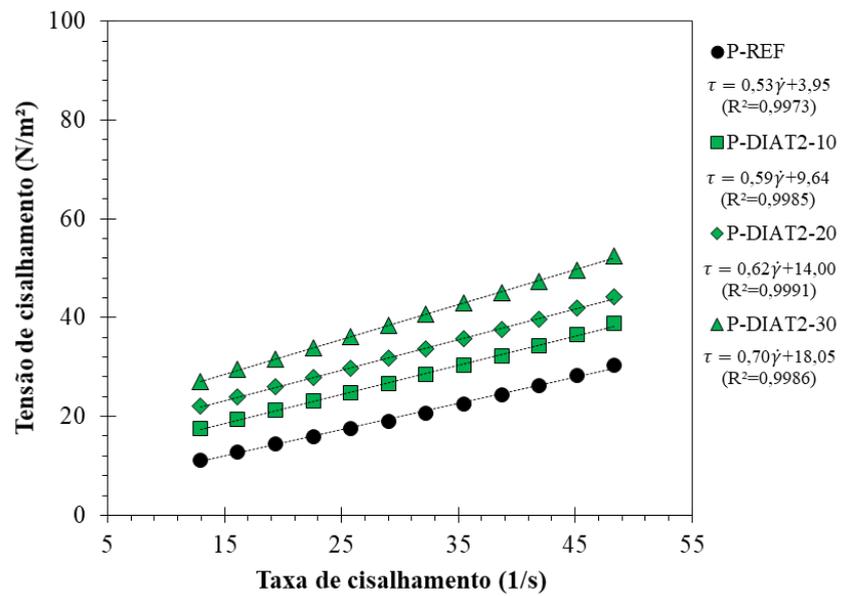
**Tabela 25:** Valores de  $D$  das pastas produzidas na primeira etapa do estudo de reologia.

<b>Pasta</b>	<b><math>D</math> (mm)</b>
P-REF	125
P-DIAT1-10	125
P-DIAT1-20	121
P-DIAT1-30	121
P-DIAT2-10	122
P-DIAT2-20	96
P-DIAT2-30	91
P-DIAT3-10	104
P-DIAT3-20	86
P-DIAT3-30	70

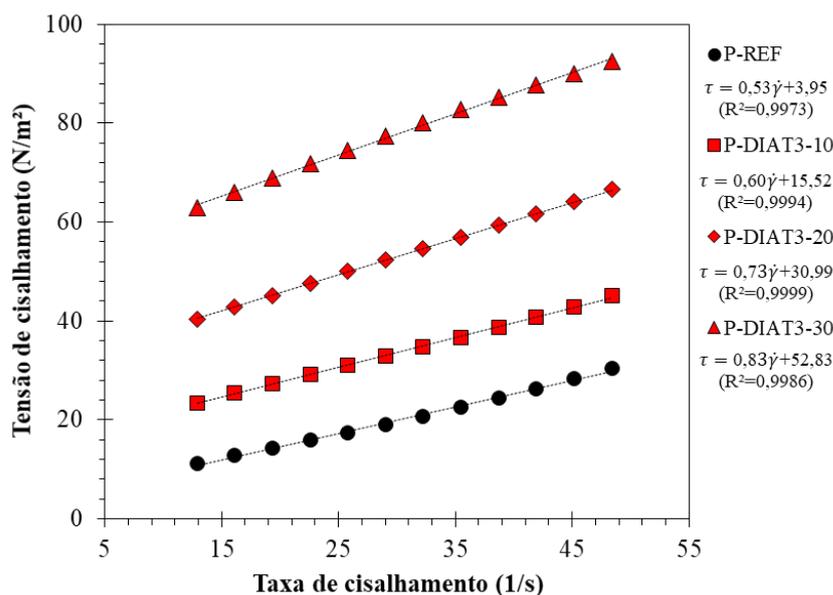
As curvas experimentais obtidas na primeira etapa do estudo de reologia estão apresentadas na Figura 46. Os ajustes das curvas obtidos com base no modelo de Bingham apresentaram excelentes correlações com os dados experimentais obtidos (valores de  $R^2$  superiores a 0,99). Os resultados apresentados mostraram aumento de  $\tau_0$  após a inclusão das diatomitas nos sistemas cimentícios, o que pode ser claramente identificado pelo aumento da tensão de cisalhamento inicial das pastas. Esse aumento foi mais pronunciado para as pastas produzidas com diatomitas mais finas e para os maiores teores de substituição do cimento pela diatomita.



(a)



(b)



(c)

**Figura 46:** Curvas experimentais e respectivos ajustes de curvas das pastas produzidas na primeira etapa do estudo de reologia: a) P-REF e P-DIAT1; b) P-REF e P-DIAT2; c) P-REF e P-DIAT3.

Os valores de  $\tau_0$  apresentados na Tabela 26 evidenciaram a influência mais pronunciada de DIAT2 e DIAT3 sobre esse parâmetro reológico. Dentre as três diatomitas estudadas, a DIAT1 provocou menores incrementos no valor de  $\tau_0$  em comparação com a referência (3,95 Pa). Pastas produzidas com essa diatomita apresentaram  $\tau_0$  entre 7,50 e 12,18 Pa. O emprego da DIAT2, por outro lado, provocou maiores incrementos no valor de  $\tau_0$  da P-REF, quando comparado aos incrementos provocados pela DIAT1, principalmente para maiores teores de substituição. Os valores de  $\tau_0$  das pastas produzidas com a DIAT2 variaram de 9,64 a 18,05 Pa.

Os incrementos mais expressivos no valor de  $\tau_0$  quando comparado à P-REF foram observados com o emprego da DIAT3. Pastas produzidas com essa diatomita exibiram valores de  $\tau_0$  entre 15,52 e 52,83 Pa, os maiores valores observados dentre todas as pastas avaliadas. Os resultados apresentados na Tabela 26 também evidenciaram o aumento de  $\tau_0$  em função do aumento do teor de substituição do cimento por cada diatomita. Conforme observado com a análise prévia de  $D$ , aumentos expressivos nos valores de  $\tau_0$  provocaram efeitos prejudiciais para a fluidez das pastas.

O aumento do índice de consistência e dos valores  $\tau_0$  das pastas estão associados à redução da quantidade de água livre das misturas e consequente aumento da floculação do sistema cimentício, o que ocorreu em virtude da elevada superfície específica das diatomitas, sobretudo das diatomitas mais finas. Comportamento similar foi observado em estudos prévios

com outros tipos de MCS (ŞAHMARAN *et al.*, 2008; SHANAHAN *et al.*, 2016, CORDEIRO *et al.*, 2016, MUZENDA *et al.*, 2020). Adicionalmente, esses resultados também podem ser atribuídos ao aumento do volume de materiais cimentícios para um teor de água constante na mistura, em virtude da substituição em massa do cimento por amostras de diatomita com menor massa específica, o que promoveu, por si só, a redução da fluidez das pastas (ŞAHMARAN *et al.*, 2008). Cabe salientar que todas as diatomitas apresentaram massa específica inferior àquela exibida pelo cimento utilizado na produção das pastas (Item 4.1.6).

**Tabela 26:** Parâmetros reológicos das pastas produzidas na primeira etapa do estudo de reologia (os valores de desvio padrão estão indicados entre parênteses).

Pasta	$\tau_0$ (Pa)	$\mu$ (Pa·s)
P-REF	3,95 ( $\pm$ 0,18)	0,53 ( $\pm$ 0,04)
P-DIAT1-10	7,50 ( $\pm$ 0,75)	0,56 ( $\pm$ 0,04)
P-DIAT1-20	10,94 ( $\pm$ 0,27)	0,64 ( $\pm$ 0,02)
P-DIAT1-30	12,18 ( $\pm$ 0,35)	0,70 ( $\pm$ 0,03)
P-DIAT2-10	9,64 ( $\pm$ 0,17)	0,59 ( $\pm$ 0,02)
P-DIAT2-20	14,00 ( $\pm$ 0,12)	0,62 ( $\pm$ 0,02)
P-DIAT2-30	18,05 ( $\pm$ 0,29)	0,70 ( $\pm$ 0,01)
P-DIAT3-10	15,52 ( $\pm$ 0,16)	0,60 ( $\pm$ 0,01)
P-DIAT3-20	30,99 ( $\pm$ 1,44)	0,73 ( $\pm$ 0,04)
P-DIAT3-30	52,83 ( $\pm$ 0,41)	0,83 ( $\pm$ 0,04)

Os resultados do estudo de reologia também mostraram que a inclusão das diatomitas não provocou alterações expressivas nos valores de  $\mu$  das pastas, que variaram entre 0,53 e 0,83 Pa·s (Tabela 26), apesar das expressivas diferenças do tamanho de partícula e da superfície específica das diatomitas. Isso indicou que  $\mu$  foi pouco influenciado por essas características, o que diverge de estudos prévios que relataram aumentos expressivos da viscosidade das pastas em virtude da elevada finura e superfície específica das pozolanas (ŞAHMARAN *et al.*, 2008; CORDEIRO *et al.*, 2016; SERAJ *et al.*, 2017). A manutenção da viscosidade das pastas após a inclusão da diatomita pode resultar em efeitos positivos sobre as propriedades das misturas no estado fresco, uma vez que um aumento excessivo da viscosidade plástica, como observados com o emprego de outros tipos de pozolanas, pode resultar em redução da trabalhabilidade das misturas cimentícias. Por outro lado, uma redução expressiva desse parâmetro reduz a estabilidade e a resistência da mistura à segregação (CASTRO, 2007; SHANAHAN *et al.*, 2016).

A geometria regular das partículas das diatomitas estudadas pode justificar a pouca influência da diatomita sobre a viscosidade das pastas. De fato, estudos relataram a influência da morfologia das partículas dos MCS sobre a reologia das pastas. Nesses estudos, porém, o aumento de  $\mu$  das misturas foi associado à presença de pozolanas com partículas alongadas, o que provocou o aumento do atrito entre as partículas dos materiais cimentícios e, por consequência, aumentou a resistência da mistura à deformação (LASKAR *et al.*, 2008; AHARI *et al.*, 2015). Todavia, nesta pesquisa, a forte relação entre a morfologia das partículas e  $\mu$  também justificou a baixa variação dos valores apresentados por pastas produzidas com diferentes amostras, uma vez que as diatomitas apresentaram valores similares de  $A$  (Item 4.1.5). Esses resultados indicaram que a viscosidade das pastas com diatomita foi mais dependente da morfologia do que da superfície específica e do tamanho das partículas das amostras.

Os resultados de  $\tau_0$  e  $D$  obtidos nesta etapa do estudo demonstraram o impacto negativo do emprego de diatomitas com elevada superfície específica sobre as propriedades das pastas no estado fresco, principalmente para elevados teores de substituição do cimento por esses materiais. Isso corroborou a necessidade de uma dosagem adequada de SP para garantir a manutenção da reologia e consistência de pastas produzidas com esse tipo de material, como observado em estudos com outros tipos de MCS (ALVARENGA, 2016; SHANAHAN *et al.*, 2016, MSINJILI *et al.*, 2017).

#### **4.2.2 Etapa 2: dosagem de SP variável**

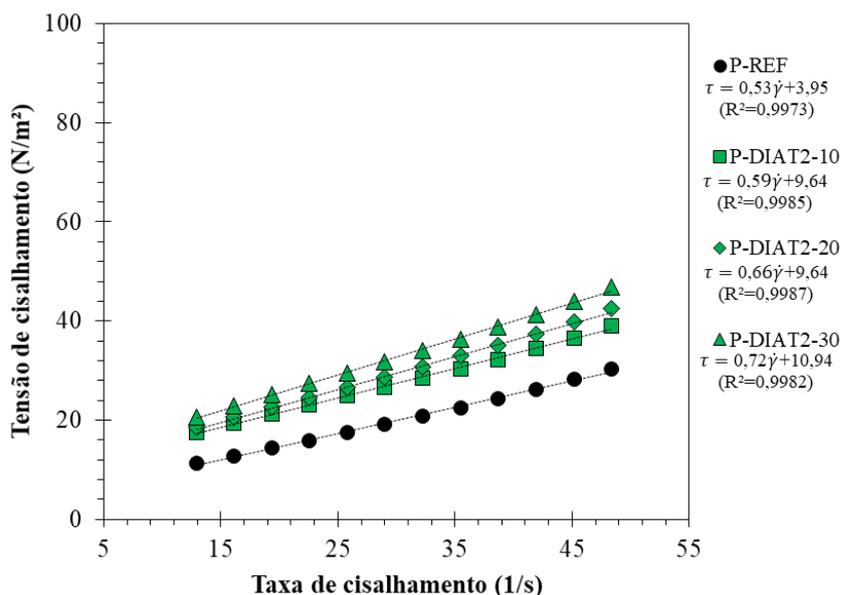
A Tabela 27 apresenta os teores de SP e os valores de  $D$  das pastas produzidas na segunda etapa do estudo de reologia. É importante destacar que pastas as produzidas com a DIAT1 e com até 10% da DIAT2 alcançaram a faixa de espalhamento requerida ( $120 \pm 5$  mm) na primeira etapa do estudo sem a necessidade de uso adicional de SP. Conforme observado, com o aumento na dosagem do SP, todas as pastas produzidas com as DIAT2 e DIAT3 alcançaram a faixa de espalhamento requerida.

**Tabela 27:** Dosagem de SP e valores de  $D$  das pastas produzidas na segunda etapa do estudo de reologia.

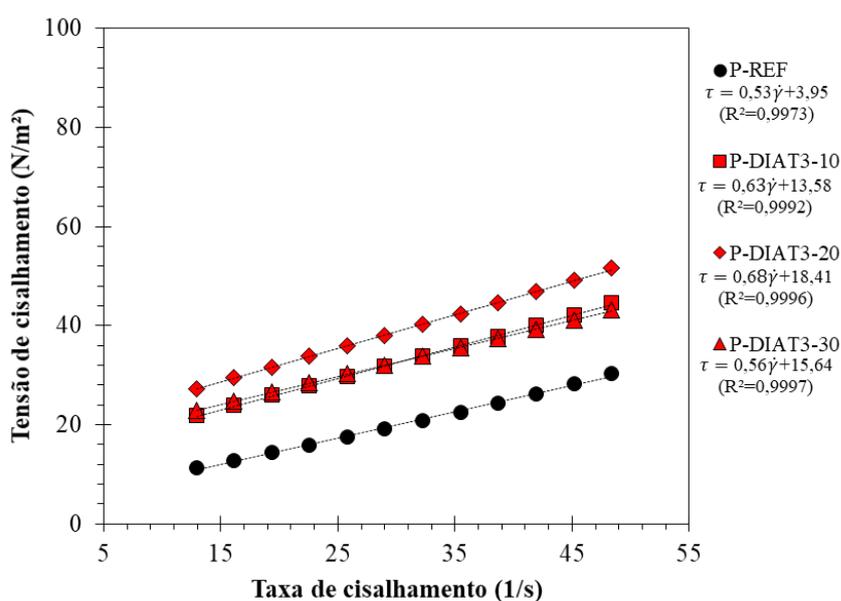
<b>Pasta</b>	<b>SP (%)*</b>	<b><math>D</math> (mm)</b>
P-REF	0,030	125
P-DIAT1-10	0,030	125
P-DIAT1-20	0,030	121
P-DIAT1-30	0,030	121
P-DIAT2-10	0,030	122
P-DIAT2-20	0,037	120
P-DIAT2-30	0,040	119
P-DIAT3-10	0,033	125
P-DIAT3-20	0,043	124
P-DIAT3-30	0,061	119

\*% de sólidos em relação a massa materiais cimentícios.

A Figura 47 apresenta as curvas experimentais obtidas na segunda etapa do estudo de reologia. De forma análoga ao observado na primeira etapa, os ajustes das curvas obtidos com base no modelo de Bingham exibiram excelentes correlações com os dados experimentais. Os resultados obtidos nesta etapa mostraram um aumento de  $\tau_0$  após a inclusão das diatomitas nas pastas. Entretanto, os aumentos observados foram menos expressivos, mesmo após a inclusão da diatomita mais fina (DIAT3) e para elevados teores de substituição do cimento pela diatomita.



(a)



(b)

**Figura 47:** Curvas experimentais e respectivos ajustes de curvas das pastas produzidas na segunda etapa do estudo de reologia: a) P-REF e P-DIAT2; b) P-REF e P-DIAT3.

A Tabela 28 apresenta os parâmetros reológicos das pastas produzidas na segunda etapa do estudo. Os valores de  $\tau_0$  das pastas produzidas com maiores teores da DIAT2 (20 e 30%) variaram entre 9,64 a 10,94 Pa e foram inferiores ao observado para essas misturas na primeira etapa do estudo (14,00 a 18,05 Pa). Além disso, na segunda etapa do estudo, as pastas com 20 e 30% da DIAT2 apresentaram valores de  $\tau_0$  levemente inferiores aos das pastas produzidas com os mesmos teores da DIAT1 (10,94 a 12,18 Pa). Esses resultados estão associados ao aumento da dosagem de SP das pastas com elevados teores da DIAT2. O ajuste na dosagem de SP também provocou a redução dos valores de  $\tau_0$  das pastas produzidas com a DIAT3, que

variaram entre 13,58 e 18,41 Pa. Esses valores foram expressivamente inferiores aos apresentados por misturas produzidas com essa diatomita na primeira etapa do estudo (15,52 a 52,83 Pa), sobretudo para pastas produzidas com 20 e 30% de substituição do cimento pela DIAT3.

Na segunda etapa do estudo, o ajuste na dosagem de SP, visando a manutenção da consistência das pastas, proporcionou uma dispersão mais efetiva das partículas de cimento. Assim, foi possível prevenir a floculação do sistema e o aprisionamento de água nos flocos, o que resultou no aumento da fluidez e redução da tensão de escoamento das pastas (TEIXEIRA *et al.*, 2014; BENAICHA *et al.*, 2015). Em contrapartida, não foi possível observar grande influência do aumento do teor de SP nos valores de  $\mu$  das pastas. Na primeira etapa do estudo, pastas produzidas com 20 e 30% da DIAT2 e com diferentes teores da DIAT3 apresentaram valores de  $\mu$  variando entre 0,59 e 0,83 Pa·s. Com o ajuste da dosagem de SP, os valores de  $\mu$  dessas pastas variaram de 0,66 a 0,73 Pa·s, conforme mostra a Tabela 28. Esses resultados indicaram que a viscosidade das pastas não foi fortemente influenciada pelo estado de floculação ou dispersão do sistema cimentício. Isso corroborou a consideração de que não houve uma forte relação entre viscosidade das pastas e a superfície específica da diatomita, haja vista a influência dessa característica da pozolana na quantidade de água da mistura que, por sua vez, governa o estado de dispersão do sistema cimentício.

**Tabela 28:** Parâmetros reológicos das pastas produzidas na segunda etapa do estudo de reologia (os valores de desvio padrão estão indicados entre parênteses).

Pasta	$\tau_0$ (Pa)	$\mu$ (Pa·s)
P-REF	3,95 ( $\pm$ 0,18)	0,53 ( $\pm$ 0,04)
P-DIAT1-10	7,50 ( $\pm$ 0,75)	0,56 ( $\pm$ 0,04)
P-DIAT1-20	10,94 ( $\pm$ 0,27)	0,64 ( $\pm$ 0,02)
P-DIAT1-30	12,18 ( $\pm$ 0,35)	0,70 ( $\pm$ 0,03)
P-DIAT2-10	9,64 ( $\pm$ 0,17)	0,59 ( $\pm$ 0,02)
P-DIAT2-20	9,64 ( $\pm$ 0,06)	0,66 ( $\pm$ 0,06)
P-DIAT2-30	10,94 ( $\pm$ 0,34)	0,73 ( $\pm$ 0,01)
P-DIAT3-10	13,58 ( $\pm$ 0,10)	0,63 ( $\pm$ 0,02)
P-DIAT3-20	18,41 ( $\pm$ 0,91)	0,71 ( $\pm$ 0,03)
P-DIAT3-30	15,64 ( $\pm$ 0,23)	0,56 ( $\pm$ 0,01)

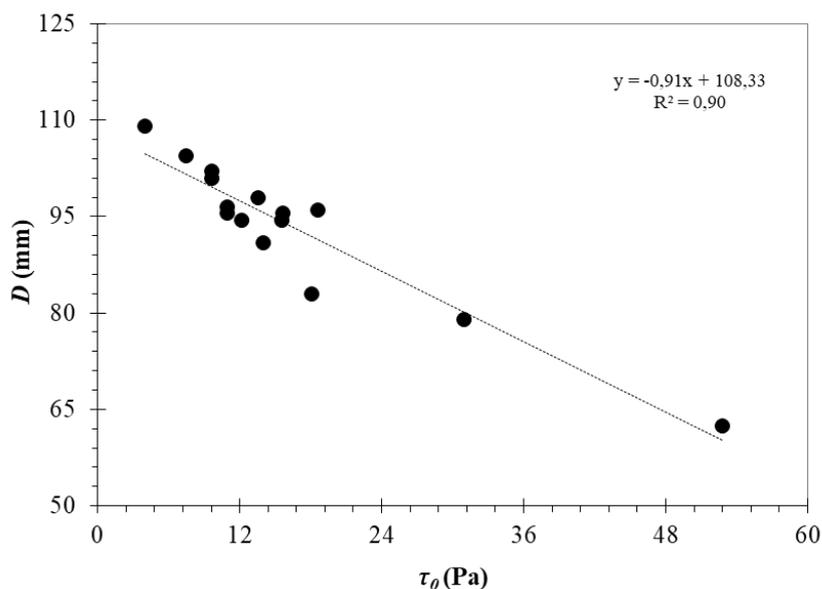
Resultados obtidos em outros estudos apresentados na literatura demonstraram reduções expressivas da viscosidade de pastas cimentícias com pozolanas após o aumento do teor de SP na mistura (ŞAHMARAN *et al.*, 2008; ALVARENGA, 2016; MSINJILI *et al.*, 2017). Nesses

casos, os resultados foram atribuídos ao aumento da quantidade de água livre da mistura após o ajuste da dosagem de SP, o que provocou a redução da floculação das pastas produzidas com pozolanas. Todavia, cabe ressaltar que os estudos citados não avaliaram a influência da morfologia das partículas das pozolanas sobre a reologia das pastas. Dessa forma, a elevada viscosidade das pastas com pozolanas foi associada à elevada porosidade e superfície específica desses MCS, que provocaram a redução da quantidade de água livre na mistura.

De fato, a redução da quantidade de água livre, em virtude da elevada porosidade e superfície específica das pozolanas, é responsável pelo aumento da floculação do sistema, o que aumenta a interação e o atrito entre as partículas dos materiais cimentícios (SERAJ *et al.*, 2017; MENG *et al.*, 2019). Todavia, os resultados obtidos nesta pesquisa demonstraram que a geometria regular das partículas da diatomita (valores de  $A$  entre 0,31 e 0,34) contribuiu para prevenir o efeito de travamento entre os grãos dos materiais cimentícios, mesmo em um sistema altamente floculado. Isso colaborou para o controle da viscosidade das pastas e demonstrou a forte influência da morfologia das partículas dos MCS sobre esse parâmetro reológico.

#### **4.2.3 Correlação entre $D$ e $\tau_0$**

A Figura 48 apresenta uma correlação entre resultados de  $D$ , obtidos imediatamente após os ensaios no reômetro, com os valores de  $\tau_0$  das pastas produzidas nas duas etapas do estudo de reologia. Conforme observado, houve uma forte relação entre os resultados obtidos ( $R^2$  igual a 0,90) e uma tendência para a redução de  $D$  com o aumento de  $\tau_0$ . Esse comportamento foi esperado, uma vez que, de acordo com a metodologia proposta por Kantro (1980), o espalhamento é governado pela resistência da pasta ao início do escoamento, isto é, pela magnitude de  $\tau_0$  (FERRARI *et al.*, 2001; LACHEMI *et al.*, 2004). Em virtude disso, aumentos mais expressivos de  $\tau_0$  provocam maiores reduções dos valores de  $D$ . Uma boa correlação entre esses resultados indicou que uma estimativa de  $\tau_0$  pode ser obtida por meio do ensaio de miniabatimento (CELIK e CANAKCI, 2015).

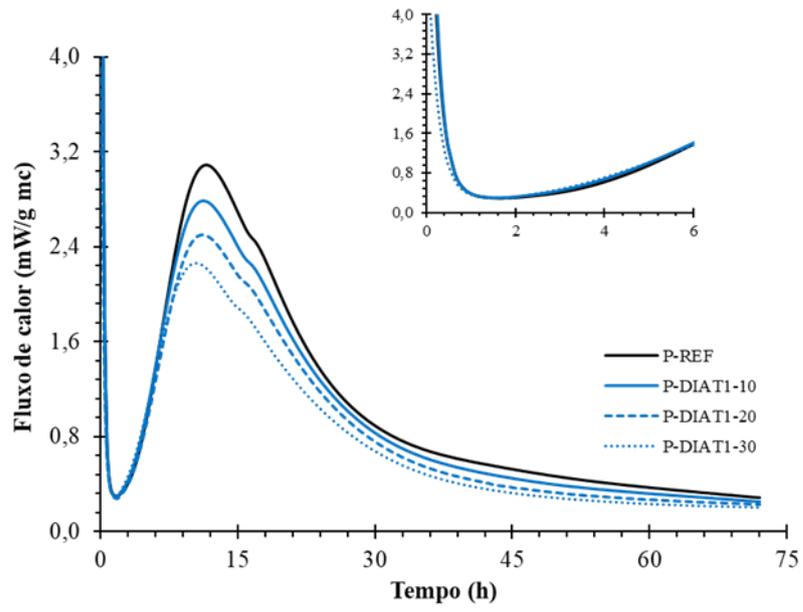


**Figura 48:** Correlação entre resultados de  $D$  e  $\tau_0$  para todas as pastas avaliadas no estudo de reologia.

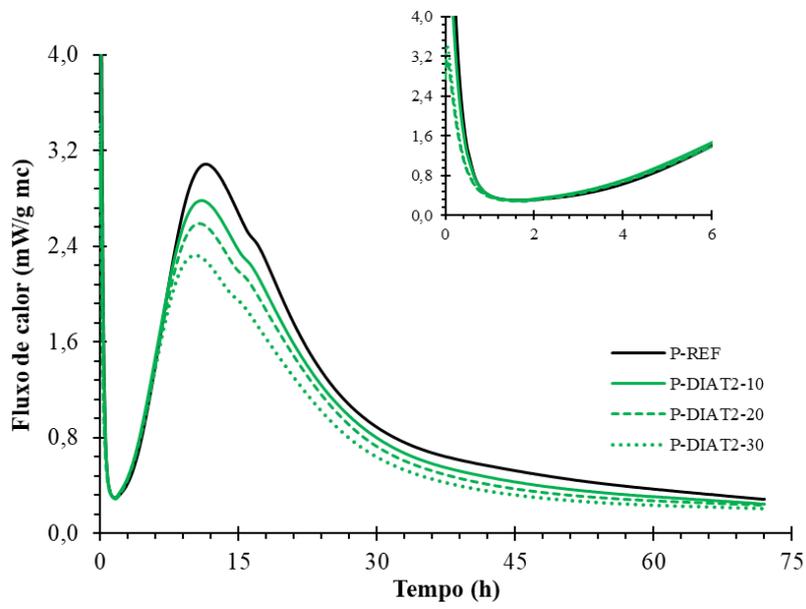
### 4.3 HIDRATAÇÃO DE PASTAS COM DIATOMITA

#### 4.3.1 Calorimetria isotérmica

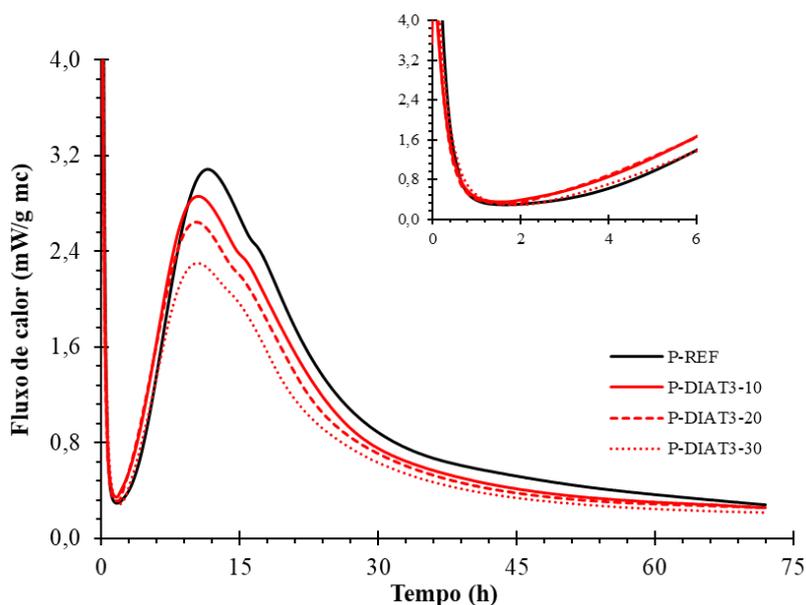
A Figura 49 apresenta as curvas de fluxo de calor, calculadas em relação à massa de material cimentício (mc), das pastas produzidas com substituição parcial de 10, 20 e 30% do cimento por cada diatomita, em comparação com a pasta de referência. Conforme observado, independente do tipo ou teor de diatomita empregado, foi possível identificar quatro estágios característicos da hidratação (período de pré-indução, período de indução, período de aceleração e período de pós-aceleração) em todas as pastas. Entretanto, a duração e o fluxo máximo de calor observado em cada estágio do processo de hidratação, além do calor total liberado evidenciaram a influência do teor e de cada diatomita na cinética de hidratação das pastas, conforme discutido a seguir. Cabe lembrar que, nesta pesquisa, a mistura da pasta não foi realizada dentro do calorímetro. Em virtude disso, as reações ocorridas no período de pré-indução não foram discutidas neste trabalho.



(a)



(b)



(c)

**Figura 49:** Curvas de fluxo de calor das pastas produzidas, normalizadas pela massa de mc: a) P-REF e P-DIAT1; b) P-REF e P-DIAT2; c) P-REF e P-DIAT3.

Com relação aos tempos de duração de cada estágio, a análise comparativa das curvas mostrou dois comportamentos distintos após a inclusão das diatomitas nas pastas. Pastas com a DIAT1 e DIAT2 apresentaram o mesmo comportamento observado com a referência (P-REF), a despeito de uma leve antecipação do início do período de indução em pastas produzidas com 20 e 30% dessas diatomitas (inserção na Figura 49). Por outro lado, as curvas das pastas com a DIAT3 indicaram claramente uma redução do período de indução dessas pastas quando comparado à P-REF. Além disso, as curvas das pastas com a DIAT3 exibiram um deslocamento para a esquerda, o que sugeriu a antecipação do início dos demais estágios de hidratação (aceleração e pós-aceleração) em virtude do emprego da DIAT3 na produção da pasta.

Esses resultados mostraram que o emprego da diatomita ultrafina provocou a aceleração da cinética de hidratação das pastas em virtude do efeito de nucleação heterogênea. Esse efeito promove o aumento dos pontos para precipitação dos hidratos e da superfície efetiva de contato do cimento com a água, acelerando, assim, as reações de hidratação dos compostos anidros (QUARCIONI, 2008; SCRIVENER *et al.*, 2015). Comportamento similar foi relatado em estudos prévios com diatomitas (RAHHAL e TALERO 2009) e outros tipos de pozolanas naturais (BURRIS e JUENGER, 2016; RAHHAL *et al.*, 2017). A influência inexpressiva das diatomitas mais grossas na hidratação das pastas pode ser atribuída ao menor efeito de nucleação em virtude da menor superfície específica desses materiais (CORDEIRO e KURTIS; 2017, SERAJ *et al.*, 2017). Cabe ressaltar que a DIAT3 promoveu a aceleração da cinética de

hidratação apesar do maior consumo de superplastificante das pastas produzidas com essa diatomita. Isso corroborou a influência do efeito de nucleação da DIAT3, uma vez que elevados teores de superplastificante podem contribuir para o efeito de retardo da hidratação das pastas (CORDEIRO *et al.*, 2019).

As pastas contendo diatomita apresentaram menor fluxo de calor máximo nos períodos de aceleração e pós-aceleração quando comparado à P-REF, conforme pode ser verificado na Figura 49 e na Tabela 29. Nos estágios 3 e 4, o fluxo de calor máximo da P-REF foi de 3,09 e 2,40 mW/g, respectivamente. Com o emprego de diferentes teores da DIAT1, o fluxo de calor das pastas variou de 2,26 a 2,78 mW/g, no estágio 3; e 1,85 a 2,25 mW/g, no estágio 4. Pastas com a DIAT2 apresentaram fluxos máximos de calor variando de 2,33 a 2,78 mW/g e 1,95 a 2,25 mW/g, para os estágios 3 e 4, respectivamente. Nas pastas com a DIAT3, o calor liberado nos estágios 3 e 4 variaram de 2,30 a 2,86 mW/g e 2,00 a 2,30 mW/g, respectivamente.

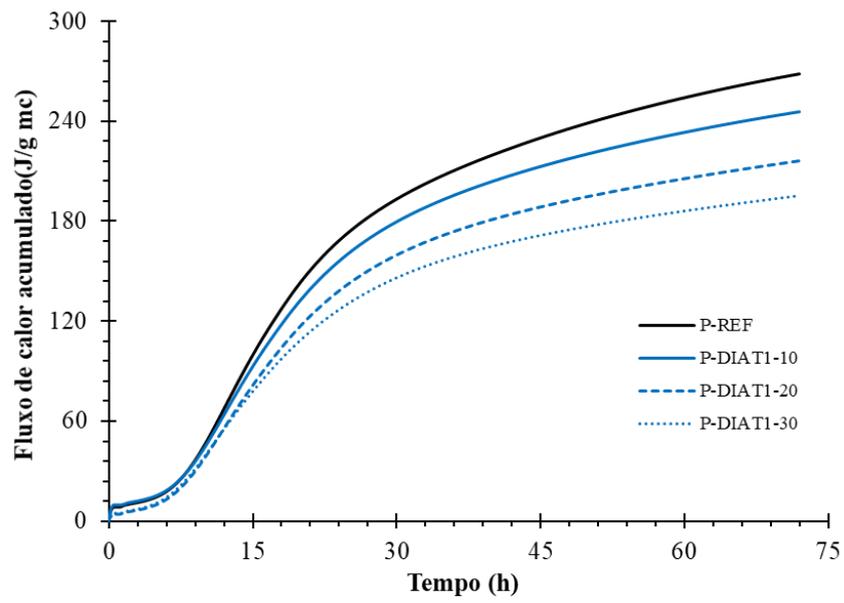
As reduções observadas ocorreram em virtude do efeito de diluição, que provocou a redução dos produtos formados pelas reações de hidratação em decorrência da redução da quantidade de cimento (LAWRENCE *et al.*, 2003). Nesse sentido, foi possível notar que as reduções de fluxo de calor no período de aceleração foram maiores do que as ocorridas para o período de pós-aceleração. Com base nesse comportamento, foi possível supor que a presença de um pequeno percentual de  $Al_2O_3$  na diatomita (2,3%) pode ter contribuído para reduzir a influência negativa do efeito de diluição no estágio 4 de hidratação (período de pós-aceleração), haja vista que, nesse estágio, o terceiro pico de calor é caracterizado pela hidratação dos aluminatos.

Dentre as pastas contendo diatomita, as produzidas com a DIAT3 apresentaram os maiores fluxos de calor. Esse desempenho foi observado para todos os teores de substituição avaliados. Isso indicou a formação de mais produtos de hidratação em virtude da inclusão dessa diatomita quando comparada às diatomitas mais grossas, haja vista que, para um determinado teor, o efeito de diluição foi o mesmo para todas as pastas com diatomita. Esse resultado está associado, principalmente, ao maior efeito de nucleação da DIAT3, mas, também pode ser atribuído à formação de mais produtos hidratados a partir das reações pozolânicas, conforme relatado em estudos prévios com metacaulim (SOURI *et al.*, 2015) e cinzas do bagaço da cana-de-açúcar (ANDREÃO, 2018; BARBOSA, 2018). Conforme constatado com os resultados de caracterização, dentre as três diatomitas estudadas, a DIAT3 apresentou maior superfície específica e maior atividade pozolânica, sobretudo em idades mais jovens.

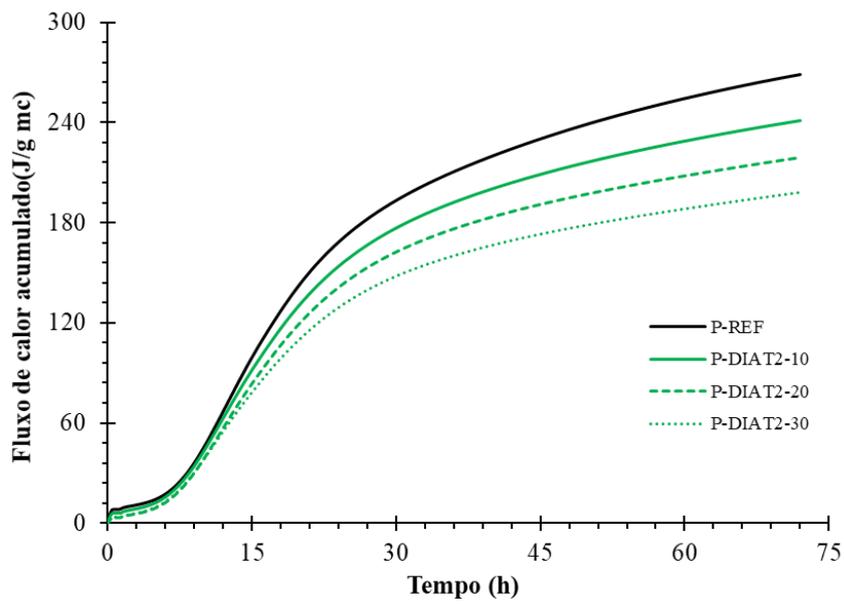
**Tabela 29:** Dados referentes aos fluxos de calor, em cada estágio de hidratação, e ao calor total acumulado das pastas, normalizados pela massa de mc.

Pasta	Fluxo máximo (mW/g)		Calor total acumulado (J/g)
	Período de aceleração	Pós-aceleração	
P-REF	3,09	2,40	268,5
P-DIAT1-10	2,78	2,25	245,9
P-DIAT1-20	2,50	2,05	216,0
P-DIAT1-30	2,26	1,85	195,5
P-DIAT2-10	2,78	2,25	240,9
P-DIAT2-20	2,59	2,15	218,9
P-DIAT2-30	2,33	1,95	198,0
P-DIAT3-10	2,86	2,30	241,4
P-DIAT3-20	2,67	2,20	225,0
P-DIAT3-30	2,30	2,00	197,1

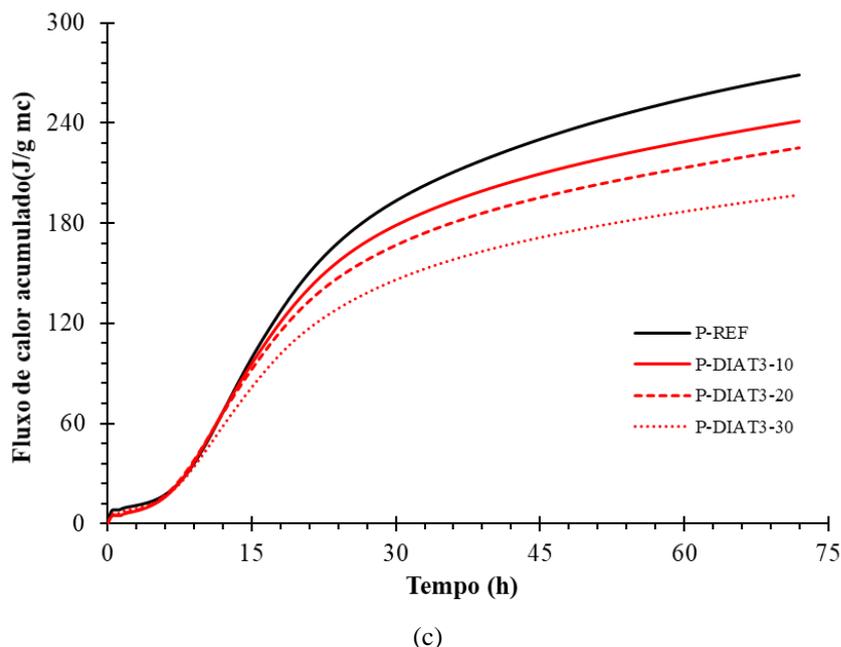
A Figura 50 apresenta o calor acumulado total de cada pasta durante as primeiras 72 h de hidratação. Nesse caso, também foi possível observar a redução progressiva do calor liberado em função do aumento do teor de substituição do cimento pela diatomita. Como pode ser verificado na Tabela 29, a P-REF apresentou um calor acumulado de 268,5 J/g. Enquanto, as pastas com diferentes teores das DIAT1, DIAT2 e DIAT3 apresentaram calor acumulado variando de 195,5 a 245,9 J/g, 198,0 a 240,9 J/g e 197,1 a 241,4 J/g, respectivamente. O comportamento observado é comumente relatado em estudos de hidratação de pastas com materiais pozolânicos (ANDREÃO, 2018; DIAZ-LOYA *et al.*, 2019; LIMA, 2019; CORDEIRO *et al.*, 2020, JIANG *et al.*, 2020) e está associado ao efeito de diluição e às taxas mais lentas de liberação de calor das reações pozolânicas, quando comparadas com as reações de hidratação do cimento (MEHTA e MONTEIRO, 2014).



(a)



(b)



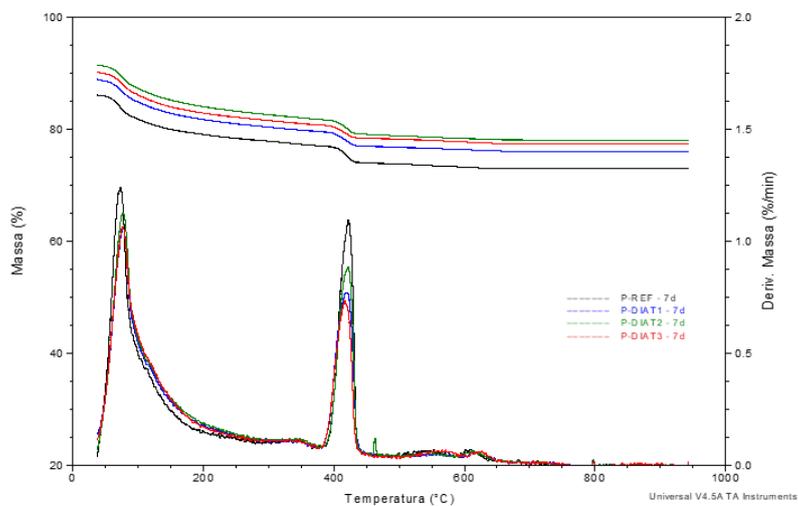
**Figura 50:** Curvas de calor acumulado das pastas produzidas, normalizados pela massa de mc: a) P-REF e P-DIAT1; b) P-REF e P-DIAT2; c) P-REF e P-DIAT3.

Em resumo, os resultados obtidos mostraram que a moagem ultrafina da diatomita, visando uma elevada superfície específica, foi fundamental para garantir um maior efeito de nucleação heterogênea e, assim, promover a aceleração da cinética de hidratação das pastas produzidas com essa pozolana. O maior efeito de nucleação, associado com uma maior atividade pozolânica da diatomita ultrafina, contribuiu para a melhoria da hidratação das pastas, compensando, ainda que parcialmente, o efeito de diluição.

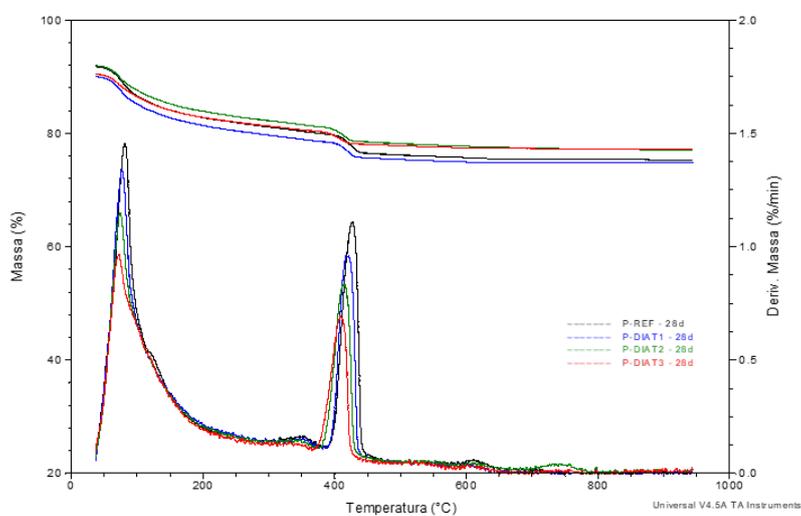
#### 4.3.2 Termogravimetria

A Figura 51 apresenta as curvas de TG e DTG das pastas de referência e com 20% das diferentes diatomitas após 7, 28 e 56 dias de hidratação. Conforme observado, todas as pastas avaliadas apresentaram um comportamento tipicamente observado em análises termogravimétricas de pastas cimentícias (NEVES JUNIOR *et al.*, 2012; LEMONIS *et al.*, 2015; CORDEIRO *et al.*, 2019; PACEWSKA e WILIŃSKA, 2020). Assim, as curvas TG mostraram que três perdas de massa ocorreram após a submissão das pastas ao aquecimento. A primeira perda de massa ocorreu em virtude da desidratação da etringita, do C-S-H e do monossulfato. Na DTG, um único evento térmico em aproximadamente 80 °C representou a decomposição desses hidratos. Em seguida, uma perda de massa expressiva ocorreu em virtude da desidroxilação da portlandita, conforme indicado em um pico observado em torno de 425 °C na DTG. Por fim, uma perda de massa menos pronunciada ocorreu devido a descarbonatação

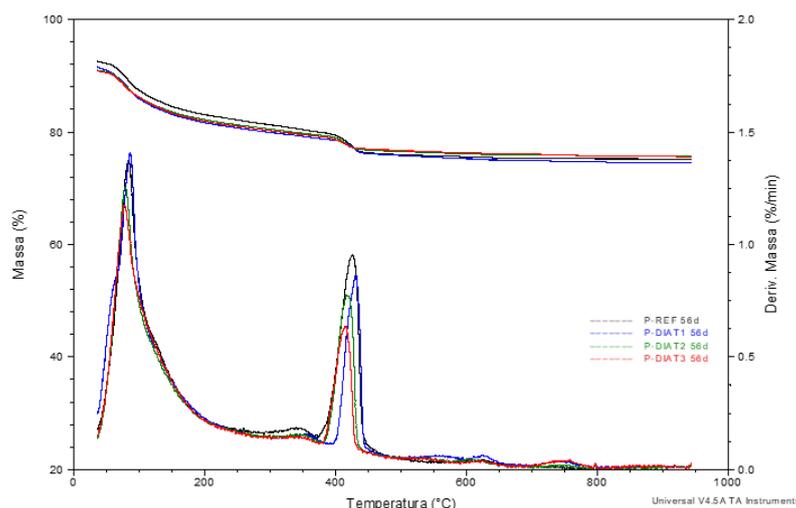
do  $\text{CaCO}_3$ . Na DTG, essa decomposição foi identificada pela presença de picos de menor intensidade em uma faixa de temperatura entre 500 e 740 °C (RAMACHANDRAN *et al.*, 2002; ROCHA, 2015).



(a)



(b)



(c)

**Figura 51:** Curvas TG e DTG das pastas de referência e com 20% de diatomita: a) após 7 dias de hidratação; b) após 28 dias de hidratação; c) após 56 dias de hidratação.

A Tabela 30 apresenta os conteúdos (% em massa) de portlandita e água quimicamente combinada das pastas em diferentes idades de hidratação. Os valores apresentados foram normalizados pela massa de pasta a 950 °C, conforme descrito no Item 3.3.3.2. Destaca-se que o teor de calcita das pastas foi pouco expressivo (inferior a 1,5%). Em virtude disso, os resultados não são apresentados. Conforme observado, o teor de portlandita da P-REF aumentou gradualmente com o aumento do tempo de hidratação, como esperado. Adicionalmente, notou-se que, para todas as idades avaliadas, o conteúdo de portlandita da P-REF foi superior ao observado nas pastas com diatomita. Aos 7 dias, o teor de portlandita da P-DIAT1 e da P-DIAT2 foi 19% inferior ao da P-REF. Essa redução correspondeu, basicamente, ao teor de diatomita utilizado na produção das pastas (20%), o que sugeriu que a redução observada foi fortemente influenciada pelo efeito de diluição, que também foi constatado com análises de calorimetria isotérmica.

Entre 7 e 28 dias, o teor de portlandita da P-DIAT1 e da P-DIAT2 aumentou, o que se deve a uma baixa atividade pozolânica das diatomitas mais grossas, sobretudo em idades mais jovens, como verificado com os ensaios de pozolanicidade. Porém, com o aumento no tempo de hidratação (após 28 dias) foi possível constatar um declínio do teor de portlandita das pastas com as DIAT1 e DIAT2, o que pode ser atribuído ao consumo desse composto pelas reações pozolânicas dessas diatomitas em idades mais avançadas. Com isso, aos 56 dias, a P-DIAT1 apresentou um teor de portlandita 27% inferior ao da P-REF. Nessa mesma idade, o teor de portlandita da P-DIAT2 foi 30% menor que o da referência.

**Tabela 30:** Conteúdos (% em massa) de portlandita e de água quimicamente combinada das pastas de referência e com 20% de diatomita, normalizados pela massa de pasta a 950 °C.

	<b>Idade</b>	<b>P-REF</b>	<b>P-DIAT1</b>	<b>P-DIAT2</b>	<b>P-DIAT3</b>
<b>Portlandita (%)</b>	<b>7</b>	17,1	13,9	13,9	12,3
	<b>28</b>	19,1	16,1	14,4	12,1
	<b>56</b>	20,3	14,8	14,2	11,8
<b>Água quimicamente combinada (%)</b>	<b>7</b>	16,0	14,2	14,4	13,7
	<b>28</b>	19,7	17,7	16,1	14,7
	<b>56</b>	21,1	19,2	17,3	16,9

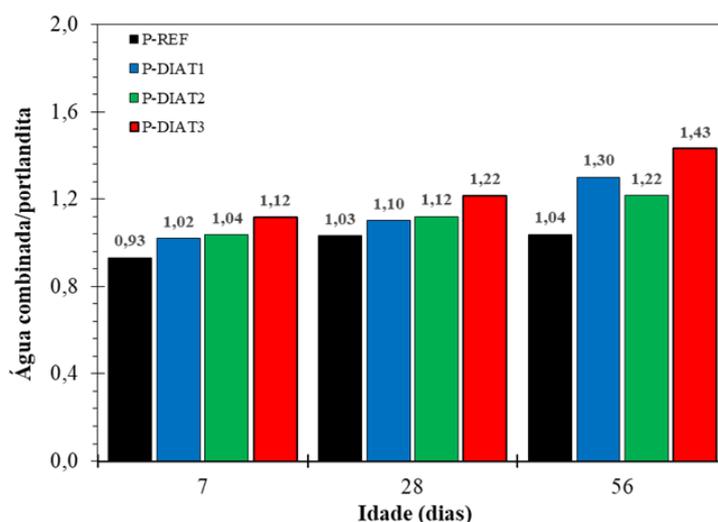
Aos 7 dias, a P-DIAT3 apresentou um teor de portlandita 28% menor que o valor exibido pela P-REF. É importante notar que essa foi a redução média alcançada pelas P-DIAT1 e P-DIAT2 aos 56 dias. Além disso, a P-DIAT3 apresentou um comportamento distinto ao longo do tempo de hidratação. Neste caso, houve uma redução do teor de portlandita com o avanço da idade. Assim, aos 28 e 56 dias, P-DIAT3 apresentou, respectivamente, 37 e 42% a menos de portlandita que a P-REF. Esses resultados mostraram um consumo mais expressivo de portlandita pela DIAT3 e evidenciaram a maior da atividade pozolânica dessa pozolana, o que pode ser explicado pela redução do tamanho de partícula e consequente aumento da superfície específica da diatomita. Além disso, o melhor desempenho da DIAT3 nas primeiras idades corroborou os resultados da análise da hidratação de pastas CH-diatomita (Item 4.1.9), que demonstraram que a moagem ultrafina da diatomita contribuiu para aumentar a atividade pozolânica desse material em idades mais jovens.

Com o avanço do tempo de hidratação, também foi possível observar o aumento do teor de água quimicamente combinada das pastas, como esperado. Para as pastas com diatomita, além da influência do avanço das reações de hidratação do cimento ao longo do tempo, houve também a contribuição dos produtos formados pelas reações pozolânicas. Nesse sentido, notou-se que o teor de água quimicamente combinada da P-DIAT3 aumentou apesar da redução expressiva do teor de portlandita com o avanço da hidratação. Isso evidenciou a formação de mais C-S-H a partir das reações pozolânicas promovidas pela DIAT3.

Com base na Figura 52, foi possível notar que a relação entre o conteúdo de água quimicamente combinada e portlandita foi maior em pastas com diatomita. Isso ocorreu porque a redução do teor de portlandita após a inclusão das diatomitas na mistura foi maior que a redução do teor de água combinada. Em alguns casos, a redução do teor de portlandita foi 50% superior ao observado com a água combinada. Esse comportamento pode ser associado a formação de mais hidratos pelas reações pozolânicas, haja vista que os conteúdos de portlandita e dos outros hidratos que contribuíram para a composição do teor de água combinada foram

afetados de forma distinta pelo efeito de diluição. As maiores relações água combinada-portlandita observadas para pastas com a DIAT3 corroboraram a maior atividade pozolânica dessa diatomita.

Observa-se, ainda, que aos 56 dias a P-DIAT2 exibiu uma razão água combinada-portlandita menor que a P-DIAT1, o que representou um comportamento distinto do esperado, uma vez que os ensaios de pozolanicidade mostraram que a DIAT2 apresentou uma reatividade levemente superior à exibida pela DIAT1. Contudo, o comportamento observado sugere que a reatividade mais pronunciada da DIAT2 ocorreu somente em idades iniciais (até 28 dias) e que, em seguida, ocorreu uma redução das taxas de reações dessa diatomita, quando comparada à DIAT1. Como pode ser verificado com os valores apresentados na Tabela 30, embora as DIAT1 e DIAT2 tenham apresentado um consumo similar de portlandita aos 56 dias, a maior fração do consumo (83%) da DIAT2 ocorreu até os 28 dias. Nessa mesma idade, a DIAT1 alcançou apenas 59% do seu consumo total de portlandita. Esse comportamento está em consonância com os resultados das análises de hidratação de pastas CH-diatomita, que mostraram que a moagem da diatomita pode aumentar a solubilidade e pozolanicidade desse material em idades iniciais.



**Figura 52:** Relação água combinada-portlandita das pastas em diferentes idades.

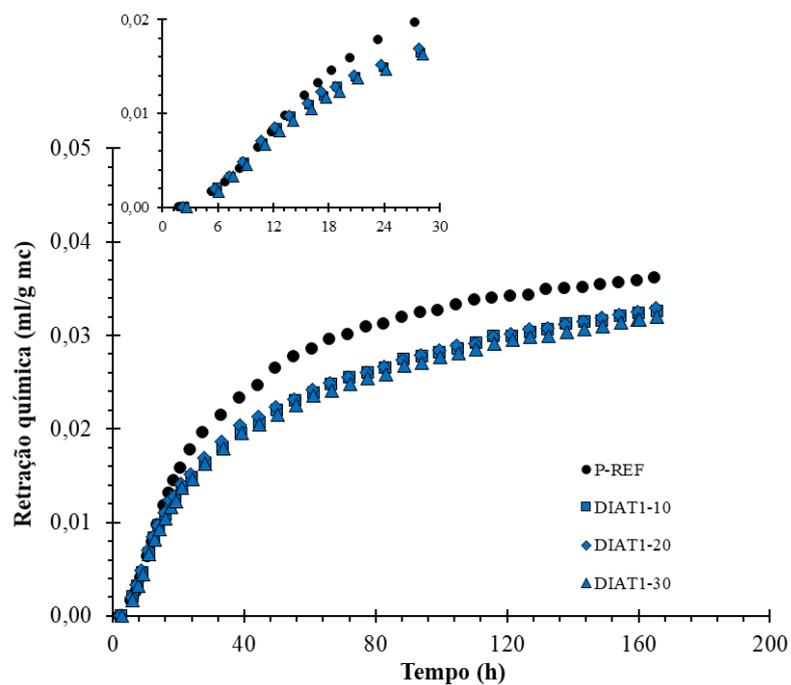
Os resultados das análises termogravimétricas comprovaram a interferência da diatomita no processo de hidratação das pastas cimentícias por meio de efeitos químicos, ou seja, por meio das reações pozolânicas. Assim, a inclusão da diatomita em sistemas cimentícios resultou no aumento no conteúdo de C-S-H em consequência de uma redução do conteúdo de portlandita. Todavia, os resultados demonstraram claramente que esse efeito foi mais

pronunciado com o emprego de diatomitas mais finas e com maior superfície específica, o que contribuiu para o aumento da solubilidade e pozolanicidade desse material. Resultados similares foram obtidos em estudos de hidratação de pastas contendo bagaço da cana-de-açúcar (CORDEIRO e KURTIS, 2017), pedra-pomes (SERAJ *et al.*, 2017) e zeólitas naturais (BURRIS *et al.*, 2016). Além disso, os resultados obtidos nesta pesquisa mostraram que a moagem ultrafina da diatomita foi fundamental para garantir a esse material uma atividade pozolânica adequada nas primeiras idades de hidratação da pasta.

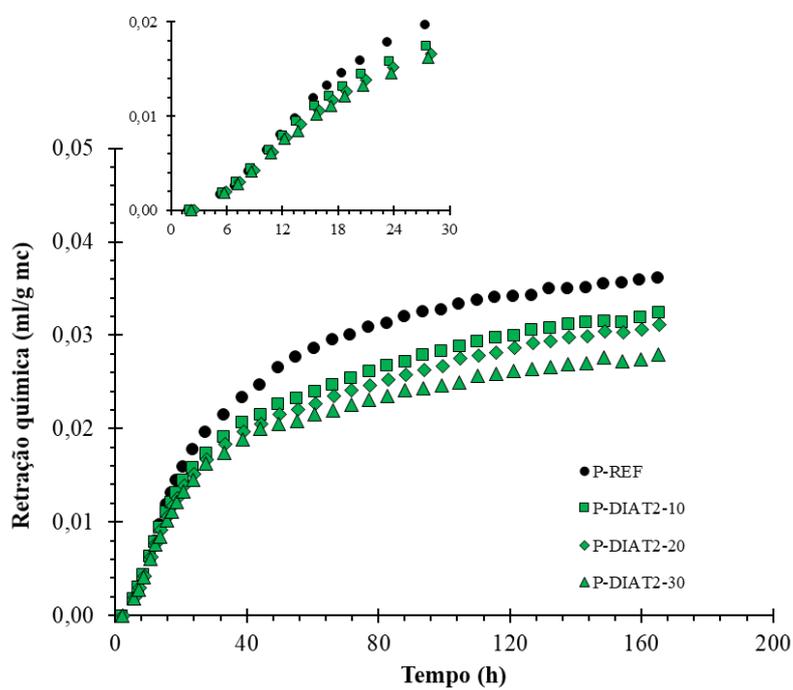
### 4.3.3 Retração química

A Figura 53 apresenta os resultados de retração química, calculados em relação à massa de mc, das pastas produzidas com substituição parcial do cimento (10, 20 e 30%) por cada diatomita, em comparação com a pasta de referência. Conforme observado, pastas contendo diferentes teores da DIAT1, da DIAT2 e a pasta de referência apresentaram valores de retração química similares nas primeiras horas de hidratação, até aproximadamente 18 h (inserção na Figura 53). Porém, após 18 h de hidratação, a P-REF passou a exibir maior retração química que todas as pastas produzidas com a DIAT1 e a DIAT2. Isso indicou que, com o avanço da hidratação, o efeito de diluição foi predominante, o que também foi observado com os resultados de calorimetria isotérmica. Dessa forma, a redução do conteúdo de produtos hidratados resultou na redução da retração química das pastas produzidas DIAT1 e com a DIAT2. Resultados similares foram observados em estudos de hidratação de pastas contendo pozolanas com baixa superfície específica e reduzida pozolanicidade (BARBOSA, 2018). Cabe lembrar que as análises termogravimétricas também demonstraram uma forte influência do efeito de diluição na redução dos hidratos de pastas com diatomitas pouco reativas nas primeiras idades de hidratação.

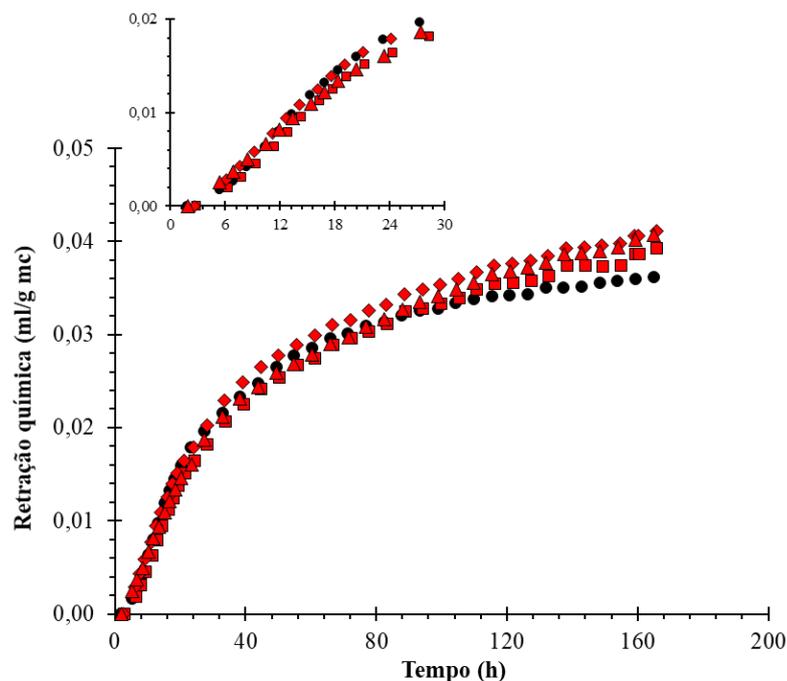
As pastas produzidas com a DIAT3 também apresentaram retração química similar à P-REF nas primeiras horas de hidratação. Todavia, com o avanço no tempo de hidratação, as pastas contendo a DIAT3 passaram a exibir maior retração química que a pasta de referência, em um comportamento muito distinto do observado nas pastas produzidas com as outras diatomitas. Esse comportamento pode ser atribuído ao efeito de nucleação heterogênea da diatomita ultrafina, conforme observado em ensaios de calorimetria, e a formação de mais hidratos pelas reações pozolânicas mais pronunciadas da DIAT3, conforme constatado com as análises termogravimétricas (CORDEIRO e KURTIS, 2017; ALMEIDA, 2020).



(a)



(b)



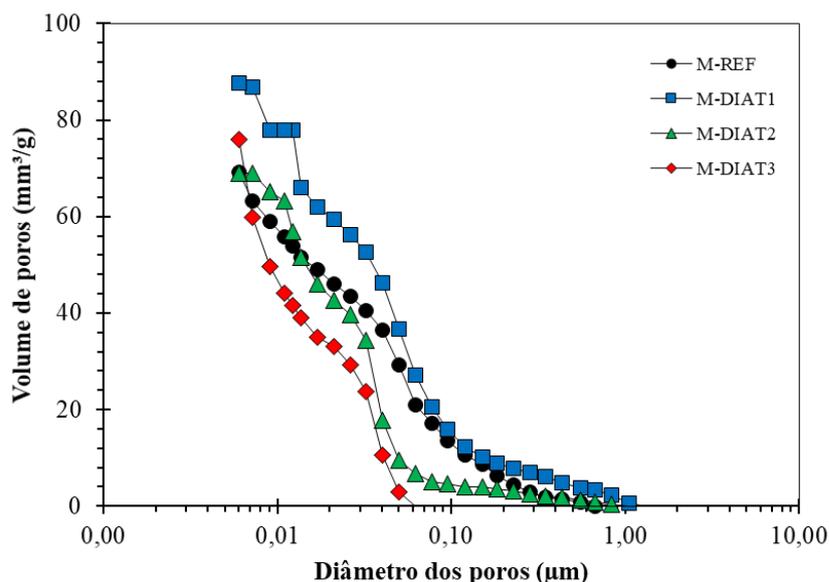
(c)

**Figura 53:** Curvas de retração química das diferentes pastas, normalizadas com base na massa de mc: a) P-REF e P-DIAT1; b) P-REF e P-DIAT2; c) P-REF e P-DIAT3.

#### 4.4 ARGAMASSAS DE ALTA RESISTÊNCIA COM DIATOMITA

##### 4.4.1 Avaliação da porosidade das argamassas com diatomita

A Figura 54 apresenta os resultados de porosimetria por intrusão de mercúrio das argamassas de referência e com 20% de diatomita, após 28 dias de cura. A Tabela 31, por sua vez, apresenta os percentuais de intrusão de mercúrio para diferentes faixas de tamanhos de poros. Conforme descrito no Item 3.4.2, as faixas de tamanho de poros foram avaliadas de acordo com classificação proposta por Mehta e Monteiro (2014).



**Figura 54:** Curvas cumulativas de volume de poros das argamassas após 28 dias de cura.

**Tabela 31:** Percentuais de intrusão de mercúrio para diferentes faixas de tamanhos de poros.

Mistura	Porosidade total	Capilares grandes e ar incorporado >1 µm	Capilares grandes 0,05-1 µm	Capilares médios 0,01-0,05 µm	Fases hidratadas <0,01 µm
M-REF	15,4%	0,0%	6,5%	5,9%	3,0%
M-DIAT1	22,2%	0,1%	9,2%	10,4%	2,5%
M-DIAT2	17,2%	0,0%	2,4%	13,3%	1,4%
M-DIAT3	20,2%	0,0%	0,8%	11,0%	8,5%

As curvas cumulativas de volume de poros (Figura 54) mostraram que a substituição parcial do cimento pela DIAT1 provocou o aumento do volume de poros capilares da argamassa para todas as faixas de tamanho avaliadas. Isso resultou em um aumento da porosidade total da argamassa (Tabela 31). Todavia, não foi possível verificar grandes diferenças entre a estrutura de poros da M-REF e da M-DIAT1, uma vez que, em ambos os casos, as argamassas foram compostas predominantemente por poros capilares grandes e médios e por um menor percentual de poros referentes às fases hidratadas. A proporção do volume de poros referentes às fases hidratadas foi menor para a M-DIAT1, o que sugeriu menor hidratação do sistema cimentício produzido com essa amostra. Esse resultado está em consonância com os resultados obtidos no estudo de hidratação de pastas com a DIAT1. O aumento da porosidade de sistemas cimentícios com diatomitas que apresentaram baixa superfície específica está associado à reduzida atividade pozolânica e reduzida eficiência desse material na aceleração das reações de hidratação (PAIVA *et al.*, 2017), o que foi constatado nos ensaios de caracterização da DIAT1 e nos resultados de hidratação de pastas produzidas com essa diatomita. Nesse caso, a redução

dos produtos formados pela hidratação do cimento (efeito de diluição) provocou o aumento da porosidade do sistema.

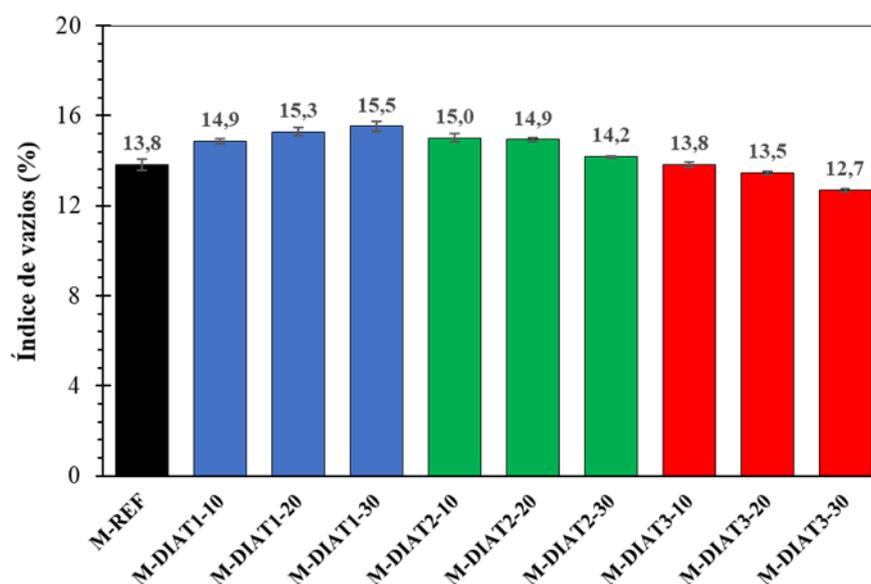
Por outro lado, o emprego da DIAT2 provocou um refinamento da estrutura de poros da argamassa, o que pode ser observado pela redução do volume de poros capilares grandes e aumento do volume de poros capilares médios da M-DIAT2 quando comparada à M-REF (Figura 54). Além disso, os resultados apresentados na Tabela 31 mostraram que a quantidade de poros capilares médios da M-DIAT2 foi muito superior ao observado para outras faixas de tamanho de poros dessa argamassa. Isso confirmou a mudança da estrutura de poros da argamassa com o emprego da DIAT2. O aumento da quantidade de poros capilares médios acessíveis à penetração pelo mercúrio pode justificar o sensível aumento da porosidade total da argamassa após a inclusão da DIAT2.

O melhor desempenho da DIAT2 no refinamento da estrutura de poros da argamassa aos 28 dias pode ser explicado pelo aumento da pozolanicidade dessa diatomita ao longo do tempo, quando comparada à DIAT1. Cabe destacar que os ensaios de atividade pozolânica e os estudos de hidratação em pastas mostraram um desempenho levemente superior para a DIAT2 quando comparada à DIAT1. Todavia, notou-se que, assim como ocorreu com a M-DIAT1, a M-DIAT2 exibiu uma menor proporção do volume de poros associados às fases hidratadas, quando comparado à M-REF. Portanto, também é possível supor uma forte influência do efeito fíler da DIAT2 na densificação da argamassa. Nesse caso, os poros capilares grandes da argamassa podem ter sido preenchidos por essa diatomita mais fina. Conforme observado em estudos prévios, as partículas finas e ultrafinas dos MCS podem ser eficientes no preenchimento dos poros maiores de pastas, argamassas e concretos, o que conduz à densificação dos sistemas cimentícios (CORDEIRO, 2008; ANDREÃO *et al.*, 2019).

Um refinamento de poros mais pronunciado foi alcançado com o emprego da DIAT3. Como observado na Figura 54, a M-DIAT3 apresentou volume de poros capilares (maiores que 0,01  $\mu\text{m}$ ) expressivamente menor que à M-REF. Além disso, o elevado percentual de poros capilares médios e reduzido percentual de poros capilares grandes indicou o preenchimento dos poros da argamassa produzida com a DIAT3. Nesse caso, além do efeito fíler das partículas ultrafinas da DIAT3, destaca-se a influência da formação de mais produtos hidratados no preenchimento dos poros capilares grandes, o que ocorreu em virtude das reações pozolânicas e do efeito de nucleação dessa diatomita na matriz cimentícia (ISAIA *et al.*, 2010; BARBOSA e CORDEIRO, 2021). Adicionalmente, os resultados apresentados na Tabela 31 mostraram que uma proporção considerável (42%) da porosidade total da M-DIAT3 se concentrou em uma

faixa de tamanho menor que  $0,01 \mu\text{m}$ . Isso corroborou a melhoria da hidratação do sistema com a DIAT3, uma vez que essa faixa de tamanho representou os poros associados às fases hidratadas, o que está em consonância com os resultados de hidratação de pastas com essa diatomita. O aumento da porosidade total da argamassa após a inclusão da DIAT3 também pode estar associado à elevada quantidade de poros capilares médios acessíveis à penetração pelo mercúrio da M-DIAT3.

Os resultados de índice de vazios das argamassas estão apresentados na Figura 55. A análise estatística (Tabela 32) mostrou a influência significativa dos fatores amostra de diatomita ( $F_{\text{calculado}} = 238,4$ ;  $F_{0,05} = 3,01$ ;  $p < 0,05$ ) e teor de substituição ( $F_{\text{calculado}} = 15,6$ ;  $F_{0,05} = 3,40$ ;  $p < 0,05$ ) sobre o índice de vazios das argamassas estudadas. Além disso, o teste de CMM mostrou que apenas a M-DIAT3-10 apresentou desempenho estatisticamente igual ao da M-REF.



**Figura 55:** Resultados de índice de vazios das argamassas estudadas após 28 dias de cura.

**Tabela 32:** Resultados da ANOVA dos fatores amostra e teor de diatomita sobre os valores de índice de vazios das argamassas.

Fator	GDL	MQ	$F_{\text{calculado}}$	$F_{0,05}$	Significância
A - Amostra	3	6,568	238,4	3,01	S
B - Teor	2	0,430	15,6	3,40	S
AB	6	0,521	18,9	2,51	S
ERRO	24	0,028			

Nota: GDL – Graus de Liberdade; MQ – Média Quadrada;  $F_{\text{calculado}}$  – Valor calculado de F;  $F_{0,05}$  – Valor tabelado de F para o nível de significância de 5%; S – Significativo; NS – Não Significativo.

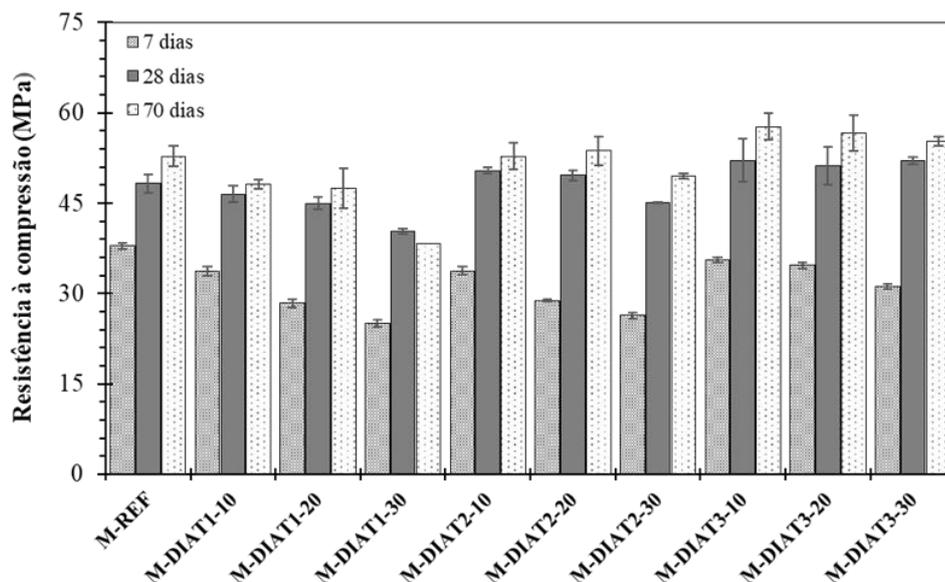
Como observado na Figura 55, a substituição parcial do cimento pelas DIAT1 e DIAT2 provocou o aumento do índice de vazios da argamassa. Nesse caso, os valores de índice de vazios das argamassas com 10, 20 e 30% da DIAT1 foram, respectivamente, 8, 10 e 12% superiores ao da M-REF; enquanto argamassas com os mesmos teores da DIAT2 exibiram, respectivamente, valores de índice de vazios 9, 8, 3% maiores que o exibido pela M-REF. A argamassa com 10% da DIAT3, por sua vez, apresentou índice de vazios igual ao exibido pela M-REF. Em contrapartida, as argamassas com 20 e 30% da DIAT3 apresentaram, respectivamente, valores de 3 e 8% menores que a M-REF.

Esses resultados mostraram que a substituição do cimento por diferentes teores DIAT1 e DIAT2 provocou o aumento da porosidade da argamassa; enquanto o emprego de elevados teores da DIAT3 promoveu a densificação da microestrutura desse sistema cimentício. Esses resultados estão em perfeita consonância com os resultados obtidos com o ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio. Nesse caso, os menores valores de índice de vazios da M-DIAT2, quando comparado a M-DIAT1, podem ser explicados pelo menor percentual de poros capilares grandes da argamassa com a DIAT2. Nesse sentido, vale lembrar que, embora a análise de porosimetria tenha mostrado o aumento da porosidade total da M-DIAT3 quando comparada a M-REF, esse aumento foi influenciado pelo acréscimo no percentual de poros referente às fases hidratadas (gel). Sabe-se, porém, que o índice de vazios descrito na NBR 9778 (ABNT, 2009) trata dos poros acessíveis à água, isto é, dos poros capilares (VALCUENDE *et al.*, 2012).

Como discutido anteriormente, a redução da porosidade das argamassas contendo a diatomita ultrafina ocorreu em virtude dos efeitos químicos (reações pozolânicas) e físicos (nucleação heterogênea e efeito fíler) promovidos por esse material no sistema cimentício. Dessa forma, com o emprego de elevados teores da DIAT3 foi possível produzir sistemas menos porosos e inibir a entrada de água na matriz cimentícia, deixando-a menos permeável à entrada de agentes agressivos, o que pode contribuir para a melhoria da sua durabilidade (AHMADI *et al.*, 2018; MACEDO *et al.*, 2020). Em contrapartida, a utilização de diatomitas com reduzida atividade pozolânica e menor contribuição pelos efeitos físicos provocou o aumento da porosidade total da argamassa, em virtude da maior influência do efeito de diluição. Assim, a substituição do cimento pelas DIAT1 e DIAT2 resultou no aumento da vulnerabilidade dos sistemas cimentícios à processos de degradação por ação de agentes externos.

#### **4.4.2 Influência da diatomita na resistência à compressão da argamassa**

A Figura 56 apresenta os resultados da resistência à compressão das argamassas produzidas com a substituição parcial do cimento (10, 20 e 30%, em massa) por cada diatomita e das argamassas de referência, após 7, 28 e 70 dias de cura. Os resultados obtidos foram submetidos à análise estatística por meio da ANOVA, seguido pela avaliação da comparação múltipla de médias (CMM). As variáveis analisadas estatisticamente foram: tipo e teor de diatomita empregado na produção das argamassas, além da idade de cura. Os resultados da ANOVA estão apresentados na Tabela 33.



**Figura 56:** Resultados de resistência à compressão das argamassas em diferentes idades de cura.

**Tabela 33:** Resultados da ANOVA dos fatores amostra de diatomita, teor de substituição e idade sobre resistência à compressão das argamassas.

Fator	GDL	MQ	F <sub>calculado</sub>	F <sub>0,05</sub>	Significância
A - Amostra de diatomita	3	362,2	154,91	2,73	S
B - Teor	2	148,0	63,29	3,12	S
C - Idade	2	3656,0	1563,73	3,12	S
AB	6	30,7	13,14	2,23	S
AC	6	53,2	22,75	2,23	S
BC	4	7,6	3,26	2,50	S
ABC	12	4,6	1,97	1,89	S
ERRO	72	2,3			

Nota: GDL – Graus de Liberdade; MQ – Média Quadrada; F<sub>calculado</sub> – Valor calculado de F; F<sub>0,05</sub> – Valor tabelado de F para o nível de significância de 5%; S – Significativo; NS – Não Significativo.

Com base na ANOVA, foi possível constatar que a resistência à compressão das argamassas foi influenciada de forma significativa pelos fatores amostra de diatomita ( $F_{\text{calculado}} = 154,91$ ;  $F_{0,05} = 2,73$ ;  $p < 0,05$ ), teor de substituição ( $F_{\text{calculado}} = 63,29$ ;  $F_{0,05} = 3,12$ ;  $p < 0,05$ ) e idade ( $F_{\text{calculado}} = 1563,73$ ;  $F_{0,05} = 3,12$ ;  $p < 0,05$ ). Aos 7 dias, apenas a M-DIAT3-10 apresentou desempenho mecânico similar ao da M-REF; para as demais argamassas, a análise estatística mostrou uma redução significativa da resistência à compressão em virtude da substituição do cimento pelas diferentes diatomitas. Reduções mais expressivas foram observadas com o emprego das pozolanas mais grossas e para maiores teores de substituição. Dessa forma, as argamassas com 10, 20 e 30% da DIAT1 apresentaram, respectivamente, valores de resistência 11, 25 e 34% menores que a M-REF. Misturas produzidas com os mesmos teores da DIAT2,

apresentaram quedas de desempenho de 11, 24 e 30%, respectivamente. Para a M-DIAT3, constatou-se a manutenção da resistência à compressão da M-REF para 10% de diatomita, como citado, e reduções de 8 e 18% da resistência da argamassa após a inclusão de 20 e 30% da DIAT3 na mistura.

O desempenho mecânico inferior de sistemas cimentícios com pozolanas naturais em idades curtas (até 7 dias) segue um comportamento apontado em diversos estudos (PERRAKI *et al.*, 2010; KOCAK *et al.*, 2013; BURRIS *et al.*, 2016; KAREIN *et al.*, 2018; DIAZ-LOYA *et al.*, 2019). Para as DIAT1 e DIAT2, além da baixa reatividade, destaca-se a menor capacidade dessas diatomitas em promover a melhoria da hidratação da pasta de cimento, o que ocorreu em virtude da superfície específica não tão elevada dessas diatomitas. Com relação à DIAT3, notou-se que sua maior atividade pozolânica e os seus efeitos físicos mais pronunciados justificaram o desempenho superior das argamassas com esse material quando comparadas às argamassas com as DIAT1 e DIAT2.

Com o avanço no tempo de cura, foi possível observar a melhoria do desempenho mecânico de todas as argamassas com diatomita. Assim, aos 28 dias, argamassas produzidas com 10% da DIAT1 e com até 20% da DIAT2 apresentaram desempenho mecânico similar ao alcançado pela M-REF. Nessa idade, a queda de desempenho das argamassas com 20 e 30% da DIAT1, em comparação com M-REF, foi de 7 e 16%, respectivamente. A M-DIAT2-30 apresentou um valor de resistência 7% inferior ao alcançado pela M-REF. Adicionalmente, a análise de variância mostrou um aumento significativo da resistência à compressão da argamassa após a substituição parcial do cimento pela DIAT3. Esse comportamento foi observado independentemente do teor de DIAT3 empregado, uma vez que a análise da CMM mostrou que não houve diferença significativa entre os valores alcançados pelas argamassas produzidas com essa pozolana. O melhor desempenho mecânico das argamassas com diatomita aos 28 dias de cura podem ser explicados pelo aumento das taxas das reações pozolânicas com o avanço no tempo de hidratação, sobretudo para as DIAT2 e DIAT3, o que também foi constatado pelo aumento do consumo de portlandita ao longo do tempo nas análises termogravimétricas. Assim, a formação de mais produtos resistentes (C-S-H) pelas reações pozolânicas da diatomita compensou o efeito de diluição sobre a resistência à compressão das argamassas nessa idade, como também foi observado por ERGÜN (2011), SANTOS *et al.* (2019), LI *et al.* (2019) e MACEDO *et al.* (2020).

É importante notar que os desempenhos satisfatórios das argamassas com DIAT1 e a DIAT2 só foram observados para determinados teores de substituição do cimento. Esse teor

limite aumentou com o aumento na finura da diatomita. Por outro lado, argamassas com até 30% da DIAT3 apresentaram resistência à compressão cerca de 8% maior que o valor alcançado pela M-REF. O melhor desempenho da diatomita ultrafina está associado ao aumento da superfície específica e da solubilidade do material, o que foi alcançado com a redução do tamanho de partículas. Adicionalmente, cabe ressaltar que a densificação da matriz cimentícia pelo preenchimento dos poros capilares em virtude da inclusão das diatomitas finas e ultrafinas, conforme constatado no ensaio de porosimetria, contribuiu para o desempenho mecânico das argamassas produzidas com a DIAT2 e a DIAT3.

Após 70 dias de cura, um comportamento distinto foi observado para as argamassas com DIAT1. Nesse caso, todas as misturas produzidas com essa diatomita apresentaram desempenho mecânico inferior ao da M-REF. Isso ocorreu porque, em geral, não houve ganho significativo de resistência para as misturas com a DIAT1 entre 28 e 70 dias. De forma mais específica, a análise da CMM mostrou que misturas com 10 e 30% da DIAT1 apresentaram valores de resistência similares aos 28 e 70 dias. Isso pode ter ocorrido em decorrência da redução nas taxas de reações de hidratação do cimento, normalmente observada após 28 dias, associado à baixa pozolanicidade da diatomita mais grossa, que contribuiu pouco para a formação de mais produtos resistentes (KAREIN *et al.*, 2018).

As argamassas com DIAT2 apresentaram ganhos significativos de resistência entre 28 e 70 dias e, como observado aos 28 dias, misturas com até 20% da DIAT2 alcançaram a resistência da M-REF. Também foi possível observar um ganho significativo de resistência das argamassas produzidas com a DIAT3 ao longo do tempo de cura. Argamassas produzidas com essa diatomita apresentaram resistência à compressão em média 7% superior a M-REF. Aos 70 dias, também não foi possível observar diferença significativa entre os valores de resistência das misturas com DIAT3.

É importante observar que, entre 28 e 70 dias, o ganho de resistência da M-DIAT2-10, M-DIAT2-20 e M-DIAT2-30 foi de 5, 8 e 9%, respectivamente. Enquanto, para o mesmo período, o ganho de resistência da M-DIAT3-10, M-DIAT3-20 e M-DIAT3-30 foi de 10, 9 e 6%, respectivamente. Esses acréscimos foram expressivamente inferiores ao ganho de resistência alcançado pelas misturas com a DIAT2 (33% para a DIAT2-10, 42% para a M-DIAT2-20 e 41% para M-DIAT2-30) e com a DIAT3 (32% para a M-DIAT3-10 e M-DIAT3-20, e 40% para a M-DIAT3-30) entre 7 e 28.

Com base no exposto, os resultados mostraram que o ganho de resistência das argamassas foi fortemente dependente dos efeitos químicos e físicos promovidos pela diatomita

na matriz cimentícia, como esperado. Esses efeitos, por sua vez, foram governados pela granulometria e superfície específica da diatomita, haja vista a similaridade na composição química e mineralógica das três diatomitas produzidas. Assim, com um menor tempo de cura (7 dias), o efeito prejudicial da redução do conteúdo de cimento sobre a resistência à compressão foi parcialmente compensado com utilização de diatomitas mais finas. Por outro lado, com o avanço da hidratação, o aumento progressivo da finura permitiu o aumento do teor de substituição do cimento pela diatomita sem prejuízos ou até mesmo com a melhoria da resistência à compressão das argamassas. No entanto, os benefícios alcançados com a redução de tamanho de partículas da diatomita diminuíram ao longo do tempo (após 28 dias de cura). Resultados similares foram relatados em estudos prévios com a avaliação da influência da finura de pozolanas naturais sobre a resistência à compressão de argamassas e concretos (SERAJ *et al.* 2017; KAREIN *et al.*, 2018).

## CAPÍTULO 5 - CONSIDERAÇÕES FINAIS

### 5.1 CONCLUSÕES

Neste estudo, as características físicas e a atividade pozolânica de diatomitas com diferentes finuras foram avaliadas. Adicionalmente, a influência das características dessas diatomitas na reologia e hidratação de pastas cimentícias, bem como sobre as propriedades de argamassas, foi investigada. Com base nos resultados alcançados em cada etapa deste estudo, as seguintes conclusões foram obtidas.

#### 5.1.1 Produção e caracterização das diatomitas

- A moagem de baixa energia (consumo energia específica inferior ao da produção do cimento) foi eficiente para a redução do tamanho de partículas das diatomitas e para a produção de uma diatomita ultrafina ( $D_{50}$  abaixo de 10  $\mu\text{m}$ ).
- A redução do tamanho de partícula promoveu o aumento da superfície específica sem promover grandes modificações do volume e diâmetro de poros ou na classificação das isotermas de adsorção de  $\text{N}_2$  da diatomita, indicando que o aumento nos tempos de moagem não provocou grandes alterações na estrutura de poros do material.
- O aumento da superfície específica promoveu o aumento da solubilidade da sílica amorfa e da atividade pozolânica da diatomita. Os testes de condutividade elétrica e Chapelle modificados mostraram um aumento na quantidade de CH fixada pela diatomita com aumento da superfície específica desse material. A avaliação da resistência à compressão em argamassas mostrou desempenho mecânico superior para misturas contendo diatomitas com maior superfície específica. Esses resultados foram associados ao maior consumo de CH ao longo do tempo para a diatomita com a maior superfície específica, conforme observado nas análises por DRX.
- A moagem ultrafina da diatomita para obtenção de pozolanas com maior superfície específica resultou na mudança de classificação do material quanto à sua pozolanicidade. Apenas a diatomita com  $D_{50}$  abaixo de 10  $\mu\text{m}$  (DIAT3) foi classificada como uma pozolana com base nas técnicas experimentais adotadas neste estudo.

### 5.1.2 Reologia de pastas cimentícias com diatomitas

- A substituição do cimento por diatomitas com elevada superfície específica provocou aumentos expressivos na tensão de escoamento das pastas produzidas com uma dosagem fixa de superplastificante. Esse aumento foi mais pronunciado para as pastas com diatomitas mais finas e para maiores teores de substituição. A baixa densidade das diatomitas também foi responsável pelo aumento observado.
- A viscosidade plástica das pastas produzidas com uma dosagem fixa de superplastificante foi pouco influenciada pelo tamanho e superfície específica das diatomitas. Esse parâmetro reológico foi fortemente dependente das características de forma das partículas da diatomita.
- Com o ajuste na dosagem do superplastificante, os aumentos nos valores da tensão de escoamento após a inclusão das diatomitas fina e ultrafina foram menos expressivos, mesmo para elevados teores de diatomita.
- Não foi possível observar grande influência do aumento do teor de superplastificante nos valores de viscosidade das pastas produzidas com as DIAT2 e DIAT3. As variações pouco expressivas dos valores de viscosidade dessas misturas também sugeriram uma influência pouco pronunciada de características como finura e superfície específica da diatomita sobre a viscosidade plástica das pastas.
- Os resultados de espalhamento e de tensão de escoamento das pastas apresentaram uma boa correlação, o que indicou que os valores de tensão de escoamento das pastas poderiam ser estimados por meio do ensaio de miniabatimento.

### 5.1.3 Hidratação de pastas cimentícias com diatomitas

- Os ensaios de calorimetria isotérmica mostraram que a inclusão das diatomitas mais grossas não provocou influência expressiva sobre a cinética de hidratação das pastas. Por outro lado, a diatomita ultrafina promoveu a aceleração da cinética de hidratação das pastas por consequência do efeito de nucleação heterogênea. Além disso, os valores de fluxo de calor e calor acumulado das pastas indicaram que o maior efeito de nucleação e a maior pozolanicidade da diatomita ultrafina contribuíram para formação de mais produtos hidratados e compensaram parcialmente o efeito de diluição.
- Os resultados das análises termogravimétricas confirmaram a influência das reações pozolânicas da diatomita na hidratação da pasta cimentícia, que resultou na redução do

conteúdo de portlandita e formação de mais C-S-H. Todavia, os resultados evidenciaram que somente a diatomita ultrafina de diatomita apresentou uma atividade pozolânica suficientemente adequada para compensar o efeito prejudicial da redução do conteúdo de cimento nas primeiras idades de hidratação da pasta.

- A menor retração química das pastas com diatomitas mais grossas (DIAT1 e DIAT2), quando comparadas à referência, evidenciou a forte influência do efeito de diluição na redução do conteúdo de hidratos de pastas com diatomitas pouco reativas. Por outro lado, os ensaios de retração química também evidenciaram uma forte influência da nucleação heterogênea e das reações pozolânicas da DIAT3 na formação de mais produtos hidratados, haja vista que, com o aumento do tempo de hidratação, pastas com essa diatomita passaram a exibir maior retração química dentre todas as pastas avaliadas. Nesse sentido, os resultados de retração química corroboraram as conclusões obtidas com as análises termogravimétricas.

#### **5.1.4 Propriedades de argamassa com diatomitas**

- A substituição parcial do cimento pela DIAT1 provocou o aumento do volume de poros capilares da argamassa, o que ocorreu em virtude da maior influência do efeito de diluição sobre o aumento da porosidade de um sistema cimentício contendo uma diatomita com granulometria mais grossa. Entretanto, a inclusão das DIA2 e DIAT3 provocou um refinamento da estrutura de poros das argamassas, o que ocorreu em consequência do efeito filer das partículas finas e ultrafinas dessas diatomitas, bem como pelo preenchimento dos poros capilares com hidratos formados pelas reações pozolânicas mais pronunciadas nas diatomitas mais finas, sobretudo na DIAT3.
- Com relação a resistência à compressão, os resultados mostraram que, aos 7 dias, houve uma redução significativa do desempenho mecânico da argamassa em virtude da substituição do cimento pela diatomita, especialmente para elevados teores de substituição. Contudo, essa redução foi menos pronunciada com utilização de diatomitas mais finas. Aos 28 dias, porém, constatou-se a melhoria do desempenho das argamassas com diatomita. Nessa idade, foi possível notar que o aumento progressivo da finura da diatomita permitiu o aumento do teor de substituição do cimento por esse material garantindo a manutenção da resistência à compressão da argamassa de referência. Adicionalmente, nessa idade, a utilização de até 30% da diatomita ultrafina resultou no aumento da resistência mecânica da argamassa. Os benefícios obtidos com

a redução de tamanho de partículas da diatomita foram menores após 28 dias de cura. Mas, ainda assim, após 70 dias de cura, argamassas com até 20% da DIAT2 alcançaram o desempenho mecânico da argamassa de referência; enquanto todas as argamassas com a DIAT3 apresentaram desempenho superior a M-REF.

## 5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com o intuito de contribuir para a ampliação do conhecimento sobre os assuntos estudados nas diferentes etapas desta pesquisa, propõe-se as seguintes sugestões para trabalhos futuros:

- Ampliar as investigações sobre a hidratação de pastas CH-Pozolana por meio de ensaios de difração de raios X com refinamento por Rietveld, conforme proposto nesta pesquisa. Essas investigações podem contribuir para a consolidação do emprego dessa técnica para a avaliação da pozolanicidade de diferentes tipos de materiais.
- Aprofundar os estudos sobre a influência das características morfológicas das partículas dos MCS na reologia de pastas cimentícias, haja vista a necessidade de consolidar o entendimento sobre a relação entre essa característica do MCS e os parâmetros reológicos das pastas.
- Ampliar as investigações sobre a hidratação de pastas com diatomita com o emprego de técnicas analíticas complementares como, por exemplo, a microscopia eletrônica de varredura e a espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier.
- Avaliar a influência do emprego da diatomita nas propriedades do concreto, sobretudo da diatomita ultrafina; tendo em vista que os resultados obtidos neste estudo demonstraram a melhoria de algumas propriedades de argamassas produzidas com esse tipo de pozolana.
- Investigar a influência da diatomita na durabilidade dos sistemas cimentícios. Esses estudos podem compreender, por exemplo, a avaliação da durabilidade de argamassas e concretos com diatomita frente ao ataque ácido, ao ataque por sulfatos e à carbonatação.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGENCIA NACIONAL DE MINERAÇÃO (AMN). **Sumário Mineral 2017**. Brasília, 2017. Disponível em: < [HTTP://www.gov.br/anm/pt-br](http://www.gov.br/anm/pt-br). > Acesso em 21 DE SETEMBRO DE 2021.

AHARI, S.; ERDEM, T. K.; RAMYAR, K. Effect of various supplementary cementitious materials on rheological properties of self-consolidating concrete. **Construction and Building Materials**, v. 75, p. 89-98, 2015.

AHMADI, B.; SHEKARCHI, M. Use of natural zeolite as a supplementary cementitious material. **Cement and Concrete Composites**, v. 32, p. 134-141, 2010.

AHMADI, B.; SOBHANI, J.; SHEKARCHI, M.; NAJIMI, M. Transport properties of ternary concrete mixtures containing natural zeolite with silica fume or fly ash. **Magazine of Concrete Research**, v. 66, n. 3, p. 150-158, 2014.

AHMADI, Z.; ESMAEILI, J.; KASAEI, J.; HAJIALIOGHLI, R. Properties of sustainable cement mortars containing high volume of raw diatomite. **Sustainable Materials and Technologies**, v. 16, p. 47-53, 2018.

ALHOZAIMY, A.; FARES, G.; ALAWAD, O. A.; AL-NEGHEIMISH, A. Heat of hydration of concrete containing powdered scoria rock as a natural pozzolanic material. **Construction and Building Materials**, v. 81, p. 113-119, 2015.

ALMEIDA, R. P. A. **Propriedades de cinzas do bagaço de cana-de-açúcar produzidas com lixiviação com vinhoto, queima controlada e moagem ultrafina**. 2020. 144 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Centro de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, 2020.

ALVARENGA, L. M. S. C. **Influência do emprego de resíduo da britagem de granito e de cinza da casca de arroz nas propriedades reológicas e mecânicas do concreto**. 2016. 99 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Centro de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, 2016.

AMERICAN CONCRETE INSTITUTE, ACI Committee 232.1R-12. **Report on the Use of Raw or Processed Natural Pozzolans in Concrete**. 12 ed. Farmington Hills: American Concrete Institute, 33, p. 2012.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **C109M-16A**: Standard test method for compressive strength of hydraulic cement mortars (using 2-in. or [50-mm] cube specimens. Philadelphia, 2016.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **C494/C494M-17**: Standard specification for chemical admixtures for concrete. Philadelphia, 2017.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **C1608-12**: Standard Test Method for Chemical Shrinkage of Hydraulic Cement Paste. Philadelphia, 2012.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **C1702-17**: Standard Test Method for Measurement of Heat of Hydration of Hydraulic Cementitious Materials Using Isothermal Conduction Calorimetry. Philadelphia, 2017.

ANDREÃO, P. V. **Hidratação de sistemas cimentícios com cinza do bagaço da cana-de-açúcar produzida em queima conjugada e moagem de alta energia.** 2018. 126 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Centro de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, 2018.

ANDREÃO, P. V.; SULEIMAN, A. R.; CORDEIRO, G. C.; NEHDI, M. L. Sustainable use of sugarcane bagasse ash in cement based materials. **Green Materials**, v. 7, p. 61-70, 2019.

ANTUNES, R. P. N. **Influência da reologia e da energia de impacto na resistência de aderência de revestimentos de argamassa.** 2005. 162 f. Tese (Doutorado em Engenharia) – Departamento de Engenharia de Construção Civil, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.

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

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 5752:** Materiais pozolânicos - Determinação do índice de desempenho com cimento Portland aos 28 dias. Rio de Janeiro, 2014.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 6458:** Grãos de pedregulho retidos na peneira de abertura 4,8 mm - Determinação da massa específica, da massa específica aparente e da absorção de água. Rio de Janeiro, 2017.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 7214:** Areia normal para ensaio de cimento – Especificação. Rio de Janeiro, 2015.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 7215:** Cimento Portland – Determinação da resistência à compressão. Rio de Janeiro, 1996.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 9778:** Argamassa e concreto endurecidos - Determinação da absorção de água, índice de vazios e massa específica. Rio de Janeiro, 2005.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 9831:** Cimento Portland para poços petrolíferos - Requisitos e métodos de ensaio. Rio de Janeiro, 2020.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 12653:** Materiais pozolânicos - Requisitos. Rio de Janeiro, 2014.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 15895:** Materiais pozolânicos - Determinação do teor de hidróxido de cálcio fixado - Método Chapelle modificado. Rio de Janeiro, 2010.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR NM 18:** Cimento Portland - Análise química - Determinação de perda ao fogo. Rio de Janeiro, 2004.

AYDIN, A. C.; GÜL, R. Influence of volcanic originated natural materials as additives on the setting time and some mechanical properties of concrete. **Construction and Building Materials**, v. 21, p.1277-1281, 2007.

BANFILL, P. F. G. The rheology of fresh cement and concrete – a review. In: INTERNATIONAL CEMENT CHEMISTRY CONGRESS, 11., 2003, Durban, **Anais...** Durban: ICC, 2003, p 50-62.

BARBOSA, F. L.; CORDEIRO, G. C. Partial cement replacement by different sugar cane bagasse ashes: Hydration-related properties, compressive strength and autogenous shrinkage. **Construction and Building Materials**, v. 22, 121625, 2021.

BARBOSA, F. L. **Hidratação e retração autógena de sistemas cimentícios com diferentes cinzas do bagaço de cana-de-açúcar**. 2018. 172 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Centro de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, 2018.

BARBOSA, M. P.; MACIEL, G. F.; CASTRO, A. L.; REIS, J. F. A.; LEMOS, K. A. A. Determinação de parâmetros reológicos de argamassas e concreto através de técnicas alternativas. **Revista IBRACON de Estruturas e Materiais**, v. 4, n.3, p. 440-480, 2011.

BASTOS, P. K. X. **Retração e desenvolvimento de propriedades mecânicas da argamassas mistas de revestimento**. 2001. 172 f. Tese (Doutorado em Engenharia) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.

BELAIDI, A. S. E.; AZZOUZ, L.; KADRI, E.; KENAI, S. Effect of natural pozzolana and marble powder on the properties of self-compacting concrete. **Construction and Building Materials**, v. 31, p. 251-257, 2012.

BENAICHA, M.; JALBAUD, O.; ALAOUI, A. H.; BURTSCHHELL, Y. Marsh cone coupled to a plexiglas horizontal channel: Rheological characterization of cement grout. **Flow Measurement and Instrumentation**. v. 45, p.126-134, 2015.

BENTZ, D. P.; FERRARIS, C. F.; GALLER, M. A.; HANSEN, A. S.; GUYNN, J. M. Influence of particle size distributions on yield stress and viscosity of cement–fly ash pastes. **Cement and Concrete Research**, v. 42, p. 404-409, 2012.

BERZANO, M., MARCHEGGIANI, S., ROMBINI, S.; SPURIO, R. The application of oligonucleotide probes and microarrays for the identification of freshwater diatoms. **Hydrobiologia**, v. 695, p. 57-72, 2012.

BETIOLI, A. M.; JOHN, V. M.; GLEIZE, P. J. P.; PILEGGI, R. G. Caracterização reológica de pasta cimentícia: associação de técnicas complementares. **Ambiente construído**, v. 9, n. 4, p. 37-48, 2009.

BOND, F.C. Third theory of comminution. **Transactions on AIME Mining Engineering**, v. 193, p. 484-494. 1952.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, n. 2, p. 309-319, 1938.

BULLARD, J. W.; JENNINGS, H. M.; LIVINGSTON, R. A.; NONAT, A.; SCHERER, G. W.; SCHWEITZER, J. S.; SCRIVINER, K. L.; THOMAS, J. J. Mechanisms of cement hydration. **Cement and Concrete Research**, v. 41, p. 1208-1223, 2011.

BURRIS, L. E.; JUENGER, M. C. G. Milling as a pretreatment method for increasing the reactivity of natural zeolites for use as supplementary cementitious materials. **Cement and Concrete Composites**, v. 65, p. 163-170, 2016.

CALLIGARIS, G. A.; FRANCO, M. K. K. D.; ALDRIGE, L. P.; RODRIGUES, M. S.; BERARDO, A. L.; YOKAICHIYA, F.; TURRILLAS, X.; CARDOSO, L. P. Assessing the pozzolanic activity of cements with added sugar cane straw ash by synchrotron X-ray diffraction and Rietveld analysis. **Construction and Building Materials**, v. 98, p. 44-50, 2015.

CASCUDO, O.; PIRES, P.; CARASEK, H.; CASTRO, A.; LOPES, A. Evaluation of the pore solution of concretes with mineral additions subjected to 14 years of natural carbonation. **Cement and Concrete Composites**. v. 115, 103858, 2021.

CASTRO, A. L. **Aplicação de conceitos reológicos na tecnologia dos concretos de alto desempenho**. 2007. 302 f. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.

CASTRO, A. L.; LIBORIO, J. B. L.; PANDOLFELLI, V. C. Reologia de concretos de alto desempenho aplicados na construção civil – Revisão. **Cerâmica**, v. 57, p. 63-75, 2011.

CELIK F., CANAKCI H. An investigation of rheological properties of cement-based grout mixed with rice husk ash (RHA). **Construction and Building Materials**, v. 91, p. 187-194. 2015.

CELIK, K.; MERAL, C.; MANCIO, M.; MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. A comparative study of self-consolidating concretes incorporating high-volume natural pozzolan or high-volume fly ash. **Construction and Building Materials**, v. 67, p. 14-19, 2014.

CHEN, J. J.; LI, L. G.; NG, P. L.; KWAN, A. K. H. Effects of superfine zeolite on strength, flowability and cohesiveness of cementitious paste. **Cement and Concrete Composites**, v. 83, p. 101-110, 2017.

CHESSIN, H.; HAMILTON, W. C.; POST, B. Position and thermal parameters of oxygen atoms in calcite. **Acta Crystallogr**. v. 18, p. 689-693, 1965.

ÇOLAK, A. Characteristics of pastes from a Portland cement containing different amounts of natural pozzolan. **Cement and Concrete Research**, v. 33, p. 585-593, 2003.

COOK, R. A.; HOVER, K. C. Mercury porosimetry of cement-based materials and associated correction factors. **Construction and Building Materials**, v.7, n. 4, p. 231-240, 1993.

CORDEIRO, G. C.; ALVARENGA, L. M. S. C.; ROCHA, C. A. A. Rheological and mechanical properties of concrete containing crushed granite fine aggregate. **Construction and Building Materials**, v. 111, p. 766-773, 2016.

CORDEIRO, G. C.; ANDREÃO, P. V.; TAVARES, L. M.; Pozzolanic properties of ultrafine sugar cane bagasse ash produced by controlled burning. **Heliyon**, v. 5, e02566, 2019.

CORDEIRO, G. C., BARROSO, T. R.; R. D. TOLEDO FILHO. Enhancement the Properties of Sugar Cane Bagasse Ash with High Carbon Content by a Controlled Re-calcination Process. **KSCE Journal of Civil Engineering**, v 22, p. 1250-1257, 2018.

CORDEIRO, G. C.; KURTIS, K. E. Effect of mechanical processing on sugar cane bagasse ash pozzolanicity. **Cement and Concrete Research**, v. 97, p. 41-49, 2017.

CORDEIRO, G. C.; LEMOS, M. N.; XAVIER, K. V.; LIMA, C. P. F. Production of agroindustrial ashes with pozzolanic activity via acid leaching, conjugated burning and ultrafine grinding. **Ambiente Construído**, v. 20, n. 4, p. 189-203, 2020.

CORDEIRO, G. C.; SALES, C. P. Influence of calcining temperature on the pozzolanic characteristics of elephant grass ash. **Cement and Concrete Composites**, v. 73, p. 98-104, 2016.

CORDEIRO, G. C.; TAVARES, L. M.; TOLEDO FILHO, R. D. Improved pozzolanic activity of sugar cane bagasse ash by selective grinding and classification. **Cement and Concrete Research**, v. 89, p. 269-275, 2016.

CORDEIRO, G. C.; TOLEDO FILHO, R. D.; TAVARES, L. M.; FAIRBAIRN, E. M. R. Experimental characterization of binary and ternary blended-cement concretes containing ultrafine residual rice husk and sugar cane bagasse ashes. **Construction and Building Materials**, v. 29, p. 641-646, 2012.

CORDEIRO, G. C.; TOLEDO FILHO, R. D.; TAVARES, L. M.; FAIRBAIRN, E. M. R. Pozzolanic activity and filler effect of sugar cane bagasse ash in Portland cement and lime mortars. **Cement and Concrete Composites**, v. 30, p. 410-418, 2008.

CORDEIRO, G. C.; TOLEDO FILHO, R. D.; TAVARES, L. M.; FAIRBAIRN, E. M. R. Ultrafine grinding of sugar cane bagasse ash for application as pozzolanic admixture in concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 39, p. 110-115, 2009a.

CORDEIRO, G. C.; TOLEDO FILHO, R. D.; FAIRBAIRN, E. M. R. Use of ultrafine rice husk ash with high-carbon content as pozzolan in high performance concrete. **Materials and Structures**, v. 42, p. 983-992, 2009b.

CORDEIRO, G. C. **Utilização de cinzas ultrafinas do bagaço de cana-de-açúcar e da casca de arroz como aditivos minerais em concreto**. 2006. 445 f. Tese (Doutorado em Ciências em Engenharia Civil) – Coordenação dos Programas de Pós-graduação em Engenharia (COPPE), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

CORDEIRO, G. C.; VIEIRA, A. P.; LOPES, E. S. Study on the pozzolanic activity of sugar cane straw ash produced using different pretreatments. **Química Nova**, v. 40, n. 3, p. 264-269, 2017.

CONG, P. CHEN, S.; CHEN, H. Effects of diatomite on the properties of asphalt binder. **Construction and Building Materials**, v. 30, p. 495-499, 2012.

DAVRAZ, M.; GUNDUZ, L. Engineering properties of amorphous silica as a new natural pozzolan for use in concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 35, p. 1251-1261, 2005.

DEGIRMENCI, N.; YILMAZ, A. Use of diatomite as partial replacement for Portland cement in cement mortars. **Construction and Building Materials**, v. 23, p. 284-288, 2009.

DEMİR, İ.; BAŞPINAR, M. S.; KAHRAMAN, E.; ÇALIŞKAN, E.; GÖRHAN, G. An Investigation on the Usability of Diatomite in Aerated Concrete Production. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON ADVANCES IN CIVIL, STRUCTURAL AND CONSTRUCTION ENGINEERING, 1., 2014, Roma. **Anais...**Roma: IRED, 2014, p. 97-100.

DENG, L.; DU, P.; YU, W.; YUAN, P.; ANNABI-BERGAYAD, F.; LIU, D.; ZHOUA, J. Novel hierarchically porous allophane/diatomite nanocomposite for benzene adsorption, **Applied Clay Science**, v. 168, p. 55-163, 2019.

DENİZ, V.; SÜTÇÜ, N.; UMUCU, Y. The Effect of Circulating Load and Test Sieve Size on The Bond Work Index Based on Natural Amorphous Silica. In: 18th INTERNATIONAL MINING CONGRESS AND EXHIBITION OF TURKEY-IMCET, 18., 2003, Turkey. **Anais...** Turkey, 2003, p. 517-522.

DESGRANGES, L.; GREBILLE, D.; CALVARIN, G.; CHEVRIER, G.; FLOQUET, N.; NIEPCE, J-C. Hydrogen thermal motion in calcium hydroxide: Ca(OH)<sub>2</sub>, **Acta Crystallographica**, B49, p. 812-817, 1993.

DIAZ-LOYA, I.; JUENGER, M.; SERAJ, S.; MINKARA R. Extending supplementary cementitious material resources: Reclaimed and remediated fly ash and natural pozzolans. **Cement and Concrete Composites**, v. 101, p. 44-51, 2019.

EDİZ, N.; BENTLİ, İ.; TATAR, İ. Improvement in filtration characteristics of diatomite by calcination. **International Journal of Mineral Processing**, v. 94, p. 129–134, 2010.

ERGÜN, A. Effects of the usage of diatomite and waste marble powder as partial replacement of cement on the mechanical properties of concrete. **Construction and Building Materials**, v. 25, p. 806-812, 2011.

ESPINOZA-HIJAZIN, G.; PAUL, A.; LOPEZ, M. Concrete containing natural pozzolans: new challenges for internal curing. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 24, n. 8, p. 981-988, 2012.

FALCIATORE, A.; JAUBERT, M.; BOULY, J-P.; BAILLEUL, B.; MOCK, T. Diatom Molecular Research Comes of Age: Model Species for Studying Phytoplankton Biology and Diversity. **The Plant Cell**, v. 32, p. 547-572, 2020.

FRANÇA, S. C. A.; MILLQVIST, M. T.; LUZ, A. B. Beneficiation of Brazilian diatomite for the filtration application industry. **Minerals & Metallurgical Processing**. v. 20, p. 42-46, 2003.

FERRARIS, C. F.; OBLA, K. H.; HILL, R. The influence of mineral admixtures on the rheology of cement paste and concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 31, p. 245-255, 2001.

FITOS, M.; BADOGIANNIS, E. G.; TSIVILIS, S. G.; PERRAKI, M. Pozzolanic activity of thermally and mechanically treated kaolins of hydrothermal origin. **Applied Clay Science**. v. 116-117, p. 182-192, 2015.

FRAGOULIS, D.; STAMATAKISB, M. G.; CHANIOTAKIS, E.; COLUMBUS, G. Characterization of lightweight aggregates produced with clayey diatomite rocks originating from Greece. **Materials Characterization**, v. 53, p. 307- 316, 2004.

FRAGOULIS, D.; STAMATAKIS, M. G.; PAPAGEORGIOU, D.; CHANIOTAKIS, E. The physical and mechanical properties of composite cements manufactured with calcareous and clayey Greek diatomite mixtures. **Cement and Concrete Composites**, v. 27, p. 205-209, 2005.

FONSECA, G. C. **Adições minerais e as disposições normativas relativas à produção de concreto no Brasil: uma abordagem epistêmica**. 2010. 105 f. Dissertação (Mestrado em Construção Civil) - Programa de Pós-graduação em Construção Civil, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010.

GABRICH, M. F. **Estudo da influência das adições minerais no comportamento do concreto sob a ação do fogo**. 2008. 111 f. Dissertação (Mestrado em Construção Civil) - Programa de Pós-graduação em Construção Civil, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.

GARCIA, G.; CARDENAS, E.; CABRERA, S.; HEDLUND, J.; MOUZON, J. Synthesis of zeolite Y from diatomite as silica source. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 219, p. 29-37, 2016.

GAVA, G. P. **Estudo comparativo de diferentes metodologias para a avaliação da atividade pozolânica**. 1999. 118 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1999.

GEIKER, M.; KNUDSEN, T. Chemical shrinkage of portland cement pastes. **Cement and Concrete Research**, v. 12, p. 603-610, 1982.

GENCEL, O.; COZ DIAZ, J. J.; SUTCU, M.; KOKSAL, F.; RABANAL, F. P. A.; MARTÍNEZ-BARRERA, G. A novel lightweight gypsum composite with diatomite and polypropylene fibers. **Construction and Building Materials**, v. 113, p. 732-740, 2016.

GERENGI, H.; KOCAK, Y.; JAZDZEWSKA, A.; KURTAY, M.; DURGUN, H. Electrochemical investigations on the corrosion behaviour of reinforcing steel in diatomite- and zeolite-containing concrete exposed to sulphuric acid. **Construction and Building Materials**, v.49, p. 471-477, 2013.

GOMES, V. L. L. **Efeito da adição de diatomita no comportamento reológico e mecânico de argamassas colantes**. 2013. 138 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2013.

HASPARYK, N. P. **Investigação de concretos afetados pela reação álcali-agregado e caracterização avançada do gel exsudado**. 2005. 316 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.

HERBST, J. A.; LICHTER, J. K. **The use of multiphysics models for the optimization of comminution operations**, in: S.K. Kawatra (Ed.), *Advances in comminution*, SME, Littleton, 2006, p. 447-460.

HOPPE FILHO, J.; GOBBI, A.; PEREIRA, E.; QUARCIONI, V. A.; MEDEIRO, M. H. F. Atividade pozolânica de adições minerais para cimento Portland (Parte I): Índice de atividade

pozzolânica (IAP) com cal, difração de raios-X (DRX), termogravimetria (TG/DTG) e Chappelle modificado. **Revista Matéria**, v.22, n.3, e11872, 2017.

HOSSAIN, M. M.; KARIM, M. R.; HASAN, M.; HOSSAIN, M. K; ZAIN, M. F. M. Durability of mortar and concrete made up of pozzolans as a partial replacement of cement: A review. **Construction and Building Materials**, v. 116, p. 128-140, 2016.

ISAIA, G. C.; GASTALDINI, A. L. G.; MEIRA, L.; DUART, M.; ZERBINO, R. Viabilidade do emprego de cinza de casca de arroz natural em concreto estrutural. Parte I: propriedades mecânicas e microestrutura. **Ambiente Construído**, v. 10, n. 1, p. 121-137, 2010.

IONASHIRO, M. **Giolito: Fundamentos da Termogravimetria, Análise Térmica Diferencial e Calorimetria Exploratória Diferencial**. 1 ed. São Paulo: Giz Editorial, 2004, 96p.

JANKOVIC, A.; VALERY, W.; DAVIS, E. Cement grinding optimization, **Minerals Engineering**, v 17, p. 1075-1081, 2004.

JAYASREE, C.; KRISHNAN, J. M.; GETTU, R. Influence of superplasticizer on the non-Newtonian characteristics of cement paste. **Materials and Structures**, v. 44, p. 929-942, 2011.

JIANG, D.; LI, X.; LV, Y.; ZHOU, M.; HE C.; JIANG, W.; LIU, Z.; LI, C. Utilization of limestone powder and fly ash in blended cement: Rheology, strength and hydration characteristics. **Construction and Building Materials**, v, 232, 117228, 2020.

JORGENSEN, J. D., Compression mechanisms in  $\alpha$ -quartz structures-SiO<sub>2</sub> and GeO<sub>2</sub>. **Journal of Applied Physics**, v. 49, p. 5473-5478, 1978.

JUENGER, M. C. G.; SIDDIQUE, R. Recent advances in understanding the role of supplementary cementitious materials in concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 78, p. 71-80, 2015.

JUENGER, M. C. G.; SNELLINGS, R.; BERNAL, S. A. Supplementary cementitious materials: new sources, characterization, and performance insights, **Cement and Concrete Research**, v. 122, p. 257-273, 2019.

KAID, N.; CYR B, M.; JULIEN, S.; KHELAFI, H. Durability of concrete containing a natural pozzolan as defined by a performance-based approach. **Construction and Building Materials**, v. 23, p. 3457-3467, 2009.

KANTRO, D. L., Influence of water-reducing admixtures on properties of cement paste - a miniature slump test. **Cement and concrete aggregates**. v. 2, n. 2, p. 95-108, 1980.

KAREIN, S. M. M.; VOSOUGHI, P.; ISAPOUR, S.; KARAKOUZIAN, M. Pretreatment of natural perlite powder by further milling to use as a supplementary cementitious material. **Construction and Building Materials**, v. 186, p. 782-789, 2018.

KASTIS, D.; KAKALI, G.; TSIVILIS, S.; STAMATAKIS, M.G. Properties and hydration of blended cements with calcareous diatomite. **Cement and Concrete Research**, v. 36, p. 1821-1826, 2006.

KOCAK, Y.; TASCI, E.; KAYA, U. The effect of using natural zeolite on the properties and hydration characteristics of blended cements. **Construction and Building Materials**, v. 47, p. 720-727, 2013.

KOKUNEŠOSKI, M.; ŠAPONJIĆ, A.; STANKOVIĆ, M.; MAJSTOROVIĆ, J.; EGELJA, A.; ILIĆ, S.; MATOVIĆ, B. Effect of boric acid on the porosity of clay and diatomite monoliths. **Ceramics International**. v. 42, p. 6383-6390, 2016.

KORUNIC, Z. Diatomaceous earths, a group of natural insecticides. **Journal of Stored Products Research**, v. 34, p. 87-97, 1998.

KUPWADE-PATIL, K.; AL-AIBANI, A. F.; ABDULSALAM, M. F.; MAO, C.; BUMAJDAD, A.; PALKOVIC, S. D.; BÜYÜKÖZTÜRK, O. Microstructure of cement paste with natural pozzolanic volcanic ash and Portland cement at different stages of curing. **Construction and Building Materials**, v. 113, p. 423-441, 2016.

KUPWADE-PATIL, K.; PALKOVIC, S. D.; BUMAJDAD, A.; SORIANO, C.; BÜYÜKÖZTÜRK, O. Use of silica fume and natural volcanic ash as a replacement to Portland cement: Micro and pore structural investigation using NMR, XRD, FTIR and X-ray microtomography. **Construction and Building Materials**, v. 158, p. 574-590, 2018.

LACHEMIA, M.; HOSSAINA, K. M. A.; LAMBROSA, V.; NKINAMUBANZIB, P.-C.; BOUZOUBAA, N. Performance of new viscosity modifying admixtures in enhancing the rheological properties of cement paste. **Cement and Concrete Research**, v. 34, p. 185-193, 2004.

LARA, R. C.; CORDEIRO, G. C. Effect of Rice Husk Ash as Supplementary Cementitious Material on the Performance of Cement-Based Pastes Continuously Exposed to Organic Acid Solution (Vinasse). **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 31, n. 7, 04019102, 2019.

LASKAR, A. I.; TALUKDAR, S. Rheological behavior of high performance concrete with mineral admixtures and their blending. **Construction and Building Materials**, v. 22, p. 2345-2354, 2008.

LAWRENCE, P.; CYR, M.; RINGOT, E. Mineral admixtures in mortars – Effect of inert materials on short-term hydration. **Cement and Concrete Research**, v. 33, n. 12, p. 1939-1947, 2003.

LE, H. T.; KRAUS, M.; SIEWERT, K.; LUDWIG, H.-M. Effect of macro-mesoporous rice husk ash on rheological properties of mortar formulated from self-compacting high performance concrete. **Construction and Building Materials**, v. 80, p. 225-235, 2015.

LETELIER, V.; TARELA, E.; MUÑOZ, P.; MORICONI, G. Assessment of the mechanical properties of a concrete made by reusing both: Brewery spent diatomite and recycled aggregates. **Construction and Building Materials**, v. 114, p. 492-498, 2016.

LI, J.; ZHANG, W.; LI, C.; MONTEIRO, P. J. M.; Green concrete containing diatomaceous earth and limestone: Workability, mechanical properties, and life-cycle assessment. **Journal of Cleaner Production**, v.223, p. 662-679, 2019.

LIMA, C. P. F. **Cinzas pozzolânicas da folha de milho: avaliação da produção, hidratação em pastas cimentícias e resistência à compressão e durabilidade em argamassas**. 2019. 133 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Centro de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, 2019.

LIMA, C. P. F.; CORDEIRO, G. C. Evaluation of corn straw ash as supplementary cementitious material: Effect of acid leaching on its pozzolanic activity. **Cement**, v. 4, p. 100007, 2021.

LOGANINA, V. I.; SIMONOV, E. E.; JEZIEWSKI, W.; MAŁASZKIEWICZ, D. Application of activated diatomite for dry lime mixes. **Construction and Building Materials**, v. 65, p. 29-37, 2014.

LUXÁN, M.; MADRUGA, F.; SAAVEDRA, J. Rapid evaluation of pozzolanic activity of natural products by conductivity measurement. **Cement and Concrete Research**, v. 19, p. 63-68, 1989.

MACEDO, A. R. S.; SILVA, A. S.; DA LUZ, D. S.; FERREIRA, R. L. S.; LOURENÇO, C. S.; GOMES, U. U. Study of the effect of diatomite on physico-mechanical properties of concrete. **Cerâmica**, v. 66, p. 50-55, 2020.

MACHADO, J. C. V. **Reologia e Escoamento de Fluidos - Ênfase na Indústria do Petróleo**. 1.ed. Internência: Rio de Janeiro, 2002, 258 p.

MALKIN, A. Y. **Rheology fundamentals: Fundamental topics in rheology**. Toronto: CHEMTEC PUBLISHING, 1994, 324 p.

MEDDAH, M. S. Durability performance and engineering properties of shale and volcanic ashes concretes. **Construction and Building Materials**, v. 79, p. 73–82, 2015.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto: microestrutura, propriedades e materiais**. 2.ed. São Paulo: IBRACON, 2014. 782 p.

MENG, W.; KUMARB, A.; KHAYATA, K. H. Effect of silica fume and slump-retaining polycarboxylate-based dispersant on the development of properties of portland cement paste. **Cement and Concrete Composites**, v. 99, p. 181-190, 2019.

MEZGER, T.G. **The Rheology Handbook**. 4.ed. Hanover: Vincentz Network, 2014, 434 p.

MIKANOVIC, N.; JOLICOEUR, C. Influence of superplasticizers on the rheology and stability of limestone and cement pastes. **Cement and Concrete Research**, v. 38, p. 907-919, 2008.

MIRANDA, C. R. **Pastas de cimento de alta compacidade para poços de petróleo - Processo de formulação, propriedades reológicas, resistência mecânica e química**. 2008. 290 f. Tese (Doutorado em Ciências dos Materiais) – Departamento de Ciências Tecnológica, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2008.

MIRZAHOSSEINI, M.; RIDING, K. A. Influence of different particle sizes on reactivity of finely ground glass as supplementary cementitious material (SCM). **Cement and Concrete Composites**, v. 56, p. 95-105, 2015.

MORAES, K. A. M. Otimização do uso de adições minerais para a produção de concreto auto adensável. 2010. 210 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2010.

MOULIN, E.; BLANC, P.; SORRENTINO, D. Influence of key cement chemical parameters on the properties of metakaolin blended cements. **Cement and Concrete Composites**, v. 23, n. 6, p. 463-469, 2001.

MSINJILI, N. S.; SCHMIDT, W.; MOTA, B.; LEINITZ, S.; KÜHNE, H.; ROGGE, A. The effect of superplasticizers on rheology and early hydration kinetics of rice husk ash-blended cementitious systems. **Construction and Building Materials**, v. 150, p. 511-519, 2017.

MUZENDA, T. R.; P. HOU, P.; KAWASHIMA, S.; SUI, T.; CHENG, X. The role of limestone and calcined clay on the rheological properties of LC3, **Cement and Concrete Composites**, v.107, 103516, 2020.

NAHI, S.; LEKLOU, N.; KHELIDJ, A.; OUDJIT, M. N.; ZENATI, A. Properties of cement pastes and mortars containing recycled green glass powder. **Construction and Building Materials**, v. 262, 120875, 2020.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. 1.ed. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. 256 p.

NWANKWO, C. O.; BAMIGBOYE, G. O.; DAVIES, I. E. E.; MICHAELS, T. A. High volume Portland cement replacement: A review. **Construction and Building Materials**, v. 260, 120445, 2020.

NEHDI, M.; MINDESS S.; AİTCIN, P.-C. Rheology of high-performance concrete: effect of ultrafine particles. **Cement and Concrete Research**, v. 28, n. 5, p. 687-697, 1998.

NEVES JUNIOR, A.; TOLEDO FILHO, R.D.; FAIRBAIRN, E.M.R.; DWECK, J. Early stages hydration of high initial strength Portland cement. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 108, 725-731, 2012.

NEVILLE, A. M; BROOKS, J. J. **Tecnologia do concreto**. 2.ed. Porto Alegre: BOOKMAN, 2013. 448 p.

NEVILLE, A. M. **Propriedades do concreto**. 5. ed. Porto Alegre: BOOKMAN, 2016, 888 p.

OLIVEIRA, M. H. A. **Cinética e equilíbrio de adsorção para armazenamento de gás natural em carvão**. 2004. 107 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2004.

PACEWSKA, B.; WILIŃSKA, I. Usage of supplementary cementitious materials: advantages and limitations Part I. C–S–H, C–A–S–H and other products formed in different binding mixtures. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 142, p. 371-393, 2020.

PAIVA, H. M. C. **Correlação entre argamassas e betões com base em análise reométrica**. 2013. 244 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) - Departamento de Engenharia Civil, Universidade de Aveiro, Aveiro, 2013.

PAIVA, H.; SILVA, A. S.; VELOSA, A.; CACHIM, P.; FERREIRA, V. M. Microstructure and hardened state properties on pozzolan-containing concrete. **Construction and Building Materials**, v. 140, p. 374-384, 2017.

PAIVA, H.; VELOSA, A.; CACHIM, P.; FERREIRA, V.M. Correlation between mortar and concrete behavior using rheological analysis. **Journal of Building Engineering**, v. 4, p. 177-188, 2015.

PAIVA, O. A. **Durabilidade de concretos contendo cinza do bagaço da cana-de-açúcar**. 2016. 282 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil)- Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.

PAPO, A., PIANI, L., Effect of various superplasticizers on the rheological properties of Portland cement pastes. **Cement and Concrete Research**, v. 34, n. 11, p. 2097-2101, 2004.

PARK, C. K.; NOH, M. H.; PARK, T. H. Rheological properties of cementitious materials containing mineral admixtures. **Cement and concrete research**, v. 35, n. 5, p. 842-849, 2005.

PEKMEZCI, B. Y.; AKYÜZ, S. Optimum usage of a natural pozzolan for the maximum compressive strength of concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 34, p. 2175-2179, 2004.

PERRAKI, T.; KONTORI, E.; TSIVILIS, S.; KAKALI, G. The effect of zeolite on the properties and hydration of blended cements. **Cement and Concrete Composites**, v. 32, p. 128-133, 2010.

PIMRAKSA, K.; CHINDAPRASIRT, P. Lightweight bricks made of diatomaceous earth, lime and gypsum. **Ceramics International**, v. 35, p. 471-478, 2009.

POSI, P.; LERTNIMOOLCHAI, S.; SATA, V.; CHINDAPRASIRT, P. Pressed lightweight concrete containing calcined diatomite aggregate. **Construction and Building Materials**, v. 47, p. 896-901, 2013.

POSI, P.; LERTNIMOOLCHAI, S.; SATA, V.; PHOO-NGERNKHAM, T.; CHINDAPRASIRT, P. Investigation of properties of lightweight concrete with calcined diatomite aggregate. **Journal of Civil Engineering**, v. 18, n. 5, p. 1429-1435, 2014.

QUARCIONI, V. A. **Influência da cal hidratada nas idades iniciais da hidratação do cimento Portland - Estudo em pasta**. 2008. 172 f. Tese (Doutorado em Engenharia) – Departamento de Engenharia de Construção Civil, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

RAHHAL, V.; TALERO, R. Calorimetry of Portland cement with silica fume, diatomite and quartz additions. **Construction and Building Materials**, v. 23, p. 3367-3374, 2009.

RAHHAL, V. F.; PAVLÍK, Z.; TIRONI, A.; CASTELLANO, C. C.; TREZZA, M. A.; CERNY, R.; IRASSAR, E. F. Effect of cement composition on the early hydration of blended cements with natural zeolite. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**. v. 128, p. 721-733, 2017.

RAMACHANDRAN, V. S.; PAROLI, R. M.; BEAUDOIN, J.; DELGADO, A. N. **Handbook of thermal analysis of construction materials**. 1. ed. Norway: Noyes Publications, 2002. 680 p.

RAMEZANIANPOUR, A. A. **Cement Replacement Materials - Properties, Durability, Sustainability**. New York: Springer, 2014. 345 p.

RAMEZANIANPOUR, A. A.; MOUSAVI, R.; KALHORI, M.; SOBHANI, J.; NAJIMI, M. Micro and macro level properties of natural zeolite contained concretes. **Construction and Building Materials**, v. 101, p. 347-358, 2015.

REKA, A. A.; PAVLOVSKI, B.; MAKRESKI, P. New optimized method for low-temperature hydrothermal production of porous ceramics using diatomaceous earth. **Ceramics International**, v. 43, p. 12572-12578, 2017.

ROCHA, C. A. A.; CORDEIRO, G. C.; TOLEDO FILHO, R. D. Use of thermal analysis to determine the hydration products of oil well cement pastes containing NaCl and KCl. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 122, p. 1279-1288, 2015.

ROCHA, C. A. A. **Influência da pressão e temperatura de cura e da adição de NaCl e KCl no comportamento de pastas para cimentação de poços de petróleo**. 2015, 211 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.

RODRÍGUEZ-CAMACHO, R. E.; URIBE-AFIF, R. Importance of using the natural pozzolans on concrete durability. **Cement and Concrete Research**, v. 32, p. 1851-1858, 2002.

ROUND, F. E. The diatom sequence in lake deposits: some problems of interpretation, **SIL Proceedings**, v. 15, n. 2. p. 1012-1020, 1964.

ROUSSEL, N., LEMAÎTRE, A., FLATT, R. J., COUSSOT, P. Steady state flow of cement suspensions: a micromechanical state of the art. **Cement and Concrete Research**, v. 40, p. 77-84, 2010.

ROUSSEL, N.; STEFANI, C.; LEROY, R. From mini-cone test to Abrams cone test: measurement of cement-based materials yield stress using slump tests. **Cement and Concrete Research**, v. 35, p. 817-822, 2005.

ŞAHMARAN, M.; ÖZKAN, N.; KESKIN, S. B.; UZAL, B.; YAMAN, İ. Ö.; ERDEM, T. K. Evaluation of natural zeolite as a viscosity-modifying agent for cement-based grouts, **Cement and concrete research**, v. 38, p. 930-937, 2008.

SALES, C. P. **Produção e caracterização de cinza de capim elefante com vistas à sua aplicação como pozolana**. 2012. 123 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Centro de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, 2012.

SAMIMI, K.; KAMALI-BERNARD, S.; MAGHSOUDI, A. A.; MAGHSOUDI, M.; SIAD, H. Influence of pumice and zeolite on compressive strength, transport properties and resistance to chloride penetration of high strength self-compacting concretes. **Construction and Building Materials**, v. 151, p. 292-311, 2017.

SANTOS, A. A. M.; PESSANHA, L. P.; CORDEIRO, G. C. Influência da diatomita no comportamento mecânico de argamassas frente ao ataque ácido. In: ENCONTRO NACIONAL SOBRE APROVEITAMENTO DE RESÍDUOS NA CONSTRUÇÃO (ENARC), 6., 2019, Belém, **Anais...Belém: ANTAC**, p. 735-743.

SANTOS, B. S.; ALBUQUERQUE, D. D. M.; RIBEIRO, D.V. Effect of the addition of metakaolin on the carbonation of Portland cement concretes. **Revista IBRACON de Estruturas e Materiais**, v. 13, n. 1, p. 1-18, 2020

SANTOS, E. A.; MELO, M. A. F.; MELO, D. M. A.; FREITAS, J. C. O.; MARTINELLI, A. E. MELO, V. R. M.; MEDEIROS, R. L. B. A. Influência da adição de diatomita nas propriedades de pastas geopoliméricas: volume de filtrado, tempo de espessamento e resistência à compressão. **Cerâmica**, v. 61, p. 309-316, 2015.

SANTOS, S. **Estudo da viabilidade de utilização de cinza de casca de arroz residual em argamassas e concretos**. 1997. 111 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1997.

ŠAPONJIĆ, A.; STANKOVIĆ, M.; MAJSTOROVIĆ, J.; MATOVIĆ, B.; ILIĆ, S.; EGELJA, A.; KOKUNEŠOSKI, M. Porous ceramic monoliths based on diatomite. **Ceramics International**, v. 41, p. 9745-9752, 2015.

SCHÖLER, A.; LOTHENBACH, B.; WINNEFELD, F.; ZAJAC, M. Hydration of quaternary Portland cement blends containing blast-furnace slag, siliceous fly ash and limestone powder. **Cement and Concrete Composites**, v. 55, p. 374-382, 2015.

SCHULZE, S. E.; RICKERT, J. Suitability of natural calcined clays as supplementary cementitious material. **Cement and Concrete Composites**, v. 95, p. 92-97, 2019.

SCRIVENER, K. L.; JUILLAND, P.; MONTEIRO, P. J. M., Advances in understanding hydration of Portland cement. **Cement and Concrete Research**, v. 78, p. 38-56, 2015.

SHANAHAN, N.; TRAN, V.; WILLIAMS, A.; ZAYED, A. Effect of SCM combinations on paste rheology and its relationship to particle characteristics of the mixture. **Construction and Building Materials**, v. 123, p. 745-753, 2016.

SHAUGHNESSY, R.; CLARK, P. E. The rheological behavior of fresh cement pastes, **Cement and Concrete Research**, v. 18, p. 327-341, 1988.

SHI, C. An overview on the activation of reactivity of natural pozzolans. **Canadian Journal of Civil Engineering**, v. 28, p. 778-786, 2001.

ŠLJIVIĆ, M.; SMIČIKLAS, I.; PEJANOVIĆ, S.; PLEĆAŠ, I. Comparative study of Cu<sup>2+</sup> adsorption on a zeolite, a clay and a diatomite from Serbia. **Applied Clay Science**. v. 43, p. 33-40, 2009.

SEFFF, L.; HOTZA, D.; REPETTE, W. L. Comportamento reológico de pastas de cimento com adição de sílica ativa, nanossílica e dispersante policarboxílico. **Revista Matéria**, v. 15, n. 1, p. 012-020, 2010.

SERAJ, S.; CANO, R.; FERRON, R. D.; JUENGER, M. C. G. The role of particle size on the performance of pumice as a supplementary cementitious material, **Cement and Concrete Composites**, v. 80 p. 135-142, 2017.

SIERRA, E J.; MILLER, S. A.; SAKULICH, A. R.; MACKENZIE, K.; BARSOUM, M. W. Pozzolanic activity of diatomaceous earth. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 93, n. 10, p. 3406-3410, 2010.

SILVA, P. D. A. **Taxonomia e ecologia de diatomáceas arrafídeas (fragilariales, bacillariophyta) no estado de São Paulo, Brasil**. 2017. 323 f. Tese (Doutorado em Biodiversidade Vegetal e Meio Ambiente) - Instituto de Botânica da Secretaria do Meio Ambiente, São Paulo, 2017.

SOARES, M. M. N. S.; GARCIA, D. C. S.; FIGUEIREDO, R. B.; AGUILAR, M. T. P.; CETLIN, P. R. Comparing the pozzolanic behavior of sugar cane bagasse ash to amorphous and crystalline SiO<sub>2</sub>. **Cement and Concrete Composites**, v. 71, p. 20-25, 2016.

SOURI, A.; KAZEMI-KAMYAB, H.; SNELLINGS, R.; NAGHIZADEH, R.; GOLESTANI-FARD, F.; SCRIVENER, K. Pozzolanic activity of mechanochemically and thermally activated kaolins in cement. **Cement and Concrete Research**, v. 77, p. 47-59, 2015.

SOUZA, G. P.; FILGUEIRA, M.; ROSENTHAL, R.; HOLANDA, J. N. F. Caracterização de material compósito diatomáceo natural. **Cerâmica**, v. 49, p. 40-43, 2003.

SOUZA, L. M. S.; FAIRBAIRN, E. M. R.; TOLEDO FILHO, R. D.; CORDEIRO, G. C. Influence of initial CaO/SiO<sub>2</sub> ratio on the hydration of rice husk ash-Ca(OH)<sub>2</sub> and sugar cane bagasse ash-Ca(OH)<sub>2</sub> pastes, **Química Nova**, v. 37, n. 10, p. 1600-1605, 2014.

SOUZA, P. S. L.; DAL MOLIN, D. C. C.; PICANÇO, M. S.; MACÊDO, A. N.; VASCONCELOS, A. L. R.; SOUZA, J. V. B. Avaliação do módulo de elasticidade em concreto com metacaulim de alta reatividade, proveniente de rejeito industrial. *Revista Matéria*, v.20, n.4, p. 982 – 991, 2015.

SOUZA, P. S. L. **Verificação da influência do uso de metacaulim de alta reatividade nas propriedades mecânicas do concreto de alta resistência**. 2003. 203 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) - Programa Pós-graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2003.

STAMATAKIS, M. G.; FRAGOULIS, D.; CSIRIK, G.; BEDELEAN, I.; PEDERSEN, S. The influence of biogenic micro-silica-rich rocks on the properties of blended cements. **Cement and Concrete Composites**, v. 25, p. 177-184, 2003.

TAMEZ, P. L. V.; ROY, T. K.; VILLARREAL, R. R. Evaluación de la velocidad de hidratación en sistemas puzolanas naturales-portlandita. **Ciencia Uanl**, v. 7, n. 2, p. 190-195, 2004.

TAVARES, E. M. S. **Reacção pozolânica de metacaulinos e Diatomites em Argamassas de Reabilitação**. 2008. 99 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Departamento de Engenharia Civil, Universidade de Aveiro, Aveiro, 2008.

TAYLOR, H.F.W. **Cement Chemistry**. 2 ed. London: THOMAS TELFORD, 1997, 459 p.

TEIXEIRA, J. E. S. L.; SATO, V. Y.; AZOLIN, L. G.; TRISTÃO, F. A.; VIEIRA, G. L.; CALMON, J. L. Estudo do comportamento reológico de pastas cimentícias utilizando reômetro de cisalhamento dinâmico. **Revista IBRACON de Estruturas e Materiais**, v. 7, n.6, p. 922-939, 2014.

THEWLIS, J. Unit-cell dimensions of lithium fluoride made from  $\text{Li}^6$  and  $\text{Li}^7$ . **Acta Crystallographica**, v. 8, p. 36-38, 1955.

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A.V.; OLIVIER, J.P.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K.S.W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, p. 1051-1069, 2015.

TORRES, S. M.; LIMA, V. E.; BASTO, P. A.; ARAÚJO JÚNIOR, N. T.; MELO NETO, A. A. Assessing the pozzolanic activity of sugarcane bagasse ash using X-ray diffraction. **Construction and Building Materials**, v. 264, p. 120684, 2020.

ULUSOY, U.; YEKELER, M.; HIÇYILMAZ, C. Determination of the shape, morphological and wettability properties of quartz and their correlations. **Minerals Engineering**, v. 16, p. 951-964, 2003.

ÜNAL, O.; UYGUNOGLU, T.; YILDIZ, A. Investigation of properties of low-strength lightweight concrete for thermal insulation. **Building and Environment**, v. 42, p. 584-590, 2007.

UNITED STATES GEOLOGICAL SURVEY (USGS). **Mineral commodity summaries 2021**. Fairfax, 2021. Disponível em: < <https://www.usgs.gov>. > Acesso em 21 DE SETEMBRO DE 2021.

VALCUENDE, M.; PARRA, C.; MARCO, E.; GARRIDO, A.; MARTÍNEZ, E.; CÁNOVES, J. Influence of limestone filler and viscosity-modifying admixture on the porous structure of self-compacting concrete. **Construction and Building Materials**, v. 28, p. 122-128, 2012.

VIEIRA, A. A. P. **Estudo do aproveitamento de resíduos de cerâmica vermelha como substituição pozolânica em argamassas e concretos**. 2005, 107 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Urbana) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Urbana, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2005.

VIEIRA, A. P., TOLEDO FILHO, R. D., TAVARES, L. M., CORDEIRO, G. C. Effect of particle size, porous structure and content of rice husk ash on the hydration process and compressive strength evolution of concrete. **Construction and Building Materials**, v. 236, p. 117553, 2020.

WEBB, P. A.; ORR, C.; CAMP, R. W.; OLIVIER, J. P.; YUNES, Y. S. **Analytical Methods in Fine Particle Technology**. Norcross: Micromeritics, 1997.

WIANGLOR, K.; SINTHUPINYO, S.; PIYAWORAPAIBOON, M.; CHAIPANICH, A. Effect of alkali-activated metakaolin cement on compressive strength of mortars. **Applied Clay Science**, v. 141, p. 272-279, 2017.

XIU, H.; MA, F.; LI, J.; ZHAO, X.; LIU, L.; FENGA, P.; YANG, X.; ZHANG, X.; KOZLIAK, E.; Y. JI, Using fractal dimension and shape factors to characterize the microcrystalline cellulose (MCC) particle morphology and powder flowability, **Powder Technology**, v. 364, p. 241-250, 2020.

XU, S.; WANG, J.; JIANG, Q.; ZHANG, S. Study of natural hydraulic lime-based mortars prepared with masonry waste powder as aggregate and diatomite/fly ash as mineral admixtures. **Journal of Cleaner Production**, v. 119, p. 118-127, 2016.

XU, S.; WANG, J.; MA, Q.; ZHAO, X.; ZHANG, T. Study on the lightweight hydraulic mortars designed by the use of diatomite as partial replacement of natural hydraulic lime and masonry waste as aggregate. **Construction and Building Materials**, v. 73, p. 33-40, 2014.

YANG, T.; ZHUA, H.; ZHANGC, Z.; GAOA, X.; ZHANGA, C.; WUA, Q. Effect of fly ash microsphere on the rheology and microstructure of alkaliactivated fly ash/slag pastes. **Cement and Concrete Research**, v. 109, p. 198-207, 2018.

YU, Q.; SAWAYAMA K.; SUGITA, S.; SHOYA, M.; ISOJIMA, Y. The reaction between rice husk ash and  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  solution and the nature of its product. **Cement and Concrete Research**, v. 29, p. 37-43, 1999.

YUAN, W.; YUAN, P.; LIU, D.; YU, W.; DENG, L.; CHEN, F. Novel hierarchically porous nanocomposites of diatomite-based ceramic monoliths coated with silicalite-1 nanoparticles for benzene adsorption. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 206, p. 184-193, 2015.

YETGIN, Ş.; ÇAVDAR, A. Study of effects of natural pozzolan on properties of cement mortars. **Journal of materials in civil engineering**, v. 18, n. 6, p. 813-816, 2006.

YILMAZ, B.; EDIZ, N. The use of raw and calcined diatomite in cement production. **Cement and Concrete Composites**, v. 30, p. 202-211, 2008.

ZAETANG, Y.; WONGSA, A.; SATA, V.; CHINDAPRASIRT, P. Use of lightweight aggregates in pervious concrete. **Construction and Building Materials**, v. 48, p. 585-591, 2013.

ZAMPIERI, V. A. **Cimento Portland aditivado com pozolanas de argilas calcinadas: fabricação, hidratação e desempenho mecânico**. 1993. 233 f. Tese (Doutorado em Geociências) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1993.

ZAMPIERI, V. A. **Mineralogia e mecanismo de ativação e reação das pozolanas de argilas calcinadas**. 1989. 191 f. Dissertação (Mestrado em Geociências) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1989.

ZHANG, Q.; SHU, X.; YU, X.; YANG, Y.; RAN, Q. Toward the viscosity reducing of cement paste: Optimization of the molecular weight of polycarboxylate superplasticizers. **Construction and Building Materials**; v. 242, p. 117984, 2020.

## APÊNDICE 1 – RESULTADOS DE CARACTERIZAÇÃO DAS DIATOMITAS

**Tabela 34:** Características mineralógicas e físicas, consumo de energia específica e atividade pozolânica das diatomitas (os valores de desvio padrão são indicados entre parênteses).

Característica	DIAT1	DIAT2	DIAT3
D <sub>50</sub> (µm)	38,4	17,7	7,2
Energia específica (kWh/t)	22	34	74
Amorfo - Quantificação por Rietveld (%)	80 (±1,1)	81 (±1,6)	81 (±0,4)
Quartzo- Quantificação por Rietveld (%)	20 (±1,1)	19 (±1,6)	19 (±0,4)
Superfície específica BET (m <sup>2</sup> /kg)	3.300	5.300	8.300
Volume de poros (cm <sup>3</sup> /g)	0,01	0,01	0,02
Diâmetro médio dos poros (nm)	12,4	11,5	13,3
A	0,34 (±0,09)	0,32 (±0,09)	0,31(±0,08)
Massa específica (g/cm <sup>3</sup> )	2,09	2,07	2,06
Fração Solúvel (%)	33,1 (±0,4)	38,2 (±1,2)	51,1 (7±0,4)
Atividade pozolânica com cal (MPa)	3,8 (±0,1)	5,3 (±0,1)	8,4 (±0,3)
Índice de desempenho com cimento Portland (%)	80	86	102
Variação da condutividade elétrica (mS/cm)	0,31(±0,01)	0,38 (±0,01)	0,74 (±0,01)
Chapelle modificado (mg Ca(OH) <sub>2</sub> /g diatomita)	814	914	1178