



**Fernando Nóbrega Mendes Protasio**

**Influência da incorporação do rejeito de minério de ferro  
nas propriedades químicas, físicas e mecânicas do  
concreto**

**Dissertação de Mestrado**

Dissertação apresentada como requisito parcial para  
obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-  
Graduação em Engenharia Civil do Departamento de  
Engenharia Civil e Ambiental da PUC-Rio.

Orientador: Prof. Flávio de Andrade Silva

Rio de Janeiro  
Agosto de 2019



**Fernando Nóbrega Mendes Protasio**

**Influência da incorporação do rejeito de minério de ferro  
nas propriedades químicas, físicas e mecânicas do  
concreto**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil do Departamento de Engenharia Civil e Ambiental da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo.

**Prof. Flávio de Andrade Silva**

Orientador

Departamento de Engenharia Civil e Ambiental – PUC-Rio

**Prof. Daniel Carlos Taissum Cardoso**

Departamento de Engenharia Civil – PUC-Rio

**Prof. Otávio da Fonseca Martins Gomes**

Centro de Tecnologia Mineral - CETEM

Rio de Janeiro, 30 de agosto de 2019

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem a autorização da universidade, do autor e do orientador.

## Fernando Nóbrega Mendes Protasio

Graduado em Engenharia Ambiental pela Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro – PUC-Rio – em 2014, e em Engenharia Civil, também pela PUC-Rio, em 2016. Principais áreas de interesse: incorporação de resíduos no concreto; materiais compósitos; rejeito de minério de ferro; sustentabilidade.

### Ficha Catalográfica

Protasio, Fernando Nóbrega Mendes

Influência da incorporação do rejeito de minério de ferro nas propriedades químicas, físicas e mecânicas do concreto / Fernando Nóbrega Mendes Protasio; orientador: Flávio de Andrade Silva; – 2019.

174 f. il.color; 29,7 cm

Dissertação (mestrado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, 2019.

Inclui bibliografia

1. Engenharia Civil e Ambiental – Teses. 2. Rejeito de minério de ferro. 3. Concreto. 4. Porosidade. 5. Propriedades físicas e químicas. I. Silva, Flávio de Andrade. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Civil e Ambiental. III. Título.

CDD:624

*À minha mãe, Regina, por tanto.*

## Agradecimentos

Agradeço à minha família, sem a qual eu não seria quem sou. Aos que estão aqui e aos que não mais estão. Agradeço em especial à minha mãe, Regina, que sempre esteve presente com todo o suporte possível, e também o impossível.

Aos meus amigos, que se acostumaram com minhas muitas ausências em festas e comemorações, ao longo de toda a trajetória acadêmica. E, incrivelmente, ainda assim estão aqui. À minha companheira, Alexandra, que sempre me apoiou e me incentivou a superar os momentos de grande dificuldade com leveza.

Agradeço também aos professores da PUC, pela paciência, pelos ensinamentos e pela oportunidade de ingressar no mestrado. Ao meu orientador, Flávio de Andrade Silva, sempre presente e disposto a dividir o conhecimento com dedicação. À Prof<sup>ª</sup>. Raquel Quadros Velloso, pela permanente gentileza e disponibilidade em auxiliar, pelas ideias e sugestões.

Agradeço aos funcionários e técnicos do Laboratório de Estruturas e Materiais da PUC-Rio, por todo o ensinamento e o auxílio em tantos ensaios. Sem os técnicos Euclides Domingues de Moura Neto, Rogerio Ross da Fonseca Daniel e Bruno de Moraes Viana e José Nilson de Melo, as dificuldades teriam sido imensamente maiores.

Aos funcionários do Laboratório de Difração e Espalhamento de Raios X (Lab DRX). Ao Prof. Roberto Ribeiro de Avillez e à Prof<sup>ª</sup>. Sonia Letichevsky, por todo o auxílio na análise dos dados.

Ao Dr. Marcos Henrique de Pinho Mauricio e à Kamila Scheffer, pelo auxílio imprescindível ao ensaio de MicroCT e análise dos resultados.

Agradeço ao Dr. Otávio da Fonseca Martins Gomes, por generosamente disponibilizar o espaço do CETEM diversas vezes para realização de ensaios, e ao técnico Josimar Firmino de Lima pela ajuda e empenho. À Prof.<sup>a</sup> Fátima Maria Zanon Zotin, por disponibilizar a UERJ para realização de ensaios.

À Viapol, à Belgo Bekaert Arames, à Ibrata e à LafargeHolcim, pela doação do superplastificante, fibras de aço, agregados (britas) e cimento utilizados. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

## Resumo

Nóbrega Mendes Protasio, Fernando; de Andrade Silva, Flávio (Orientador). **Influência da incorporação do rejeito de minério de ferro nas propriedades químicas, físicas e mecânicas do concreto.** Rio de Janeiro, 2019. 174p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

O presente trabalho tem como objetivo investigar a influência da substituição de frações de areia por rejeito de minério de ferro (RMF) no concreto. Estudaram-se a reatividade do rejeito com o cimento, as variações de porosidade, a trabalhabilidade e o efeito *filler* do material. Para isso uma série de ensaios químicos, físicos, mecânicos e térmicos foram conduzidos. O RMF foi caracterizado quanto à composição química, granulometria e massa específica. Constatou-se que o material é formado por sílica e hematita e possui massa específica muito próxima à da areia, embora seja uma ordem de grandeza mais fino. Para avaliar a reatividade do RMF confrontou-se os resultados de diversos experimentos. Foram realizados ensaios de compressão axial em pastas de cimento com substituição de 10%, 20% e 30% de cimento por RMF, em diferentes idades. O RMF foi ensaiado quimicamente pelo método Chapelle modificado e o índice de atividade pozolânica foi determinado. Além disso, fragmentos de concreto com RMF, aos 28 e 90 dias, foram ensaiados por termogravimetria e os produtos de hidratação comparados à amostra de referência. O grau de cristalinidade do RMF foi determinado por difração de raios-X. Todas as evidências indicam que o material é inerte. O efeito do RMF na trabalhabilidade do concreto e da pasta de cimento foi avaliado por ensaio de abatimento (*slump test*) e espalhamento (*flow table*), respectivamente, e detectou-se um aumento da trabalhabilidade com o aumento da fração de RMF. A porosidade foi avaliada por ensaio de imersão em água no concreto com diferentes frações de RMF, e por ensaio de microtomografia computadorizada, na qual foi determinada a distribuição dos poros. De modo geral, detectou-se tendência de redução da porosidade com o acréscimo do RMF. A resistência mecânica do concreto foi avaliada para substituições de 10%, 20% e 30% de areia por RMF e os resultados foram comparados à substituição das mesmas frações de areia por material inerte, na granulometria do RMF. O efeito *filler* causou

um aumento da resistência, tendo o melhor resultado sido obtido com a fração de 20% de RMF. Também foi avaliado o comportamento à flexão em prismas de concreto com adição de fibras de aço na fração de 30 kg/m<sup>3</sup> e 20% de substituição de areia por RMF. Os resultados de cargas máximas, tensões residuais e tenacidade foram, em média, muito próximos nas amostras com RMF e de referência.

## **Palavras-chave**

Rejeito de minério de ferro (RMF); concreto; porosidade; propriedades físicas e químicas.

## Abstract

Nóbrega Mendes Protasio, Fernando; de Andrade Silva, Flávio (Advisor). **Influence of the incorporation of iron ore tailings on the chemical, physical and mechanical properties of concrete.** Rio de Janeiro, 2019. 174p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

The present work aims to investigate the influence of the replacement of sand fractions by iron ore tailings (IOT) on concrete. The reactivity of tailings in the presence of cement, the variation of porosity and workability, and the filler effect of the material were studied. For this purpose, a series of chemical, physical, mechanical and thermal tests were conducted. The IOT was characterized by its chemical composition, particle size and specific weight. It is found that the material is formed by silica and hematite and has a specific weight similar to that of sand, although its grains are ten times smaller. To evaluate the reactivity of the IOT, the results of several experiments were compared. Axial compression tests were performed on cement pastes with replacement of 10%, 20% and 30% cement by IOT at different ages. The IOT was chemically tested by the modified Chapelle test and the pozzolanic activity index was determined. In addition, IOT concrete fragments at 28 and 90 days were tested by thermogravimetry and the hydration products were compared to the reference sample. The degree of crystallinity of the IOT was determined by X-ray diffraction. All evidence indicates that the material is inert. The effect of IOT on the workability of concrete and cement paste was tested by slump test and flow table, respectively, and an increase in workability was detected by increasing the IOT fraction. Porosity was evaluated by the water immersion test on concretes with different IOT fractions, and by computed tomography, which determined the pore distribution. In general, a tendency to reduce porosity was observed as IOT fraction increased. The mechanical strength of the concrete was evaluated for 10%, 20% and 30% sand replacements by IOT and the results were compared to the replacement of the same sand fractions by inert material, in the IOT granulometry. The filler effect caused an increase in resistance, with the best result being the 20% IOT fraction. It was also evaluated the flexural behavior in prismatic concrete specimens with addition of steel fibers in the fraction of 30 kg/m<sup>3</sup> and 20% of sand substitution by IOT. The results of

maximum loads, residual stresses and toughness were on average very similar in the IOT and reference samples.

## **Keywords**

Iron ore tailings (IOT); concrete; porosity; physical and chemical properties.

# Sumário

1.	Introdução	22
1.1	Motivação	22
1.2	Objetivos	24
1.3	Organização da dissertação	25
2.	Revisão bibliográfica	26
2.1	A mineração	26
2.1.1	O desenvolvimento da mineração	26
2.1.2	Panorama mundial e a importância brasileira na indústria mineral	27
2.1.3	A formação do minério de ferro e o processo de beneficiamento	33
2.1.4	O impacto ambiental da mineração	39
2.2	Materiais cimentícios	44
2.2.1	A origem do cimento e do concreto	44
2.2.2	O cimento Portland	46
2.2.3	O impacto ambiental do cimento	51
2.2.4	O uso dos aditivos minerais no concreto	52
2.2.5	O uso dos <i>fillers</i> no concreto	53
2.3	As propriedades do rejeito de minério de ferro	56
2.3.1	Caracterização	56
2.3.2	Granulometria	57
2.3.3	Massa específica	58
2.3.4	Composição química	59
2.4	Influência do RMF na argamassa e no concreto	61
2.5	O aproveitamento do RMF na construção civil	64
3.	Programa experimental	69
3.1	Introdução	69

3.2	Materiais utilizados	70
3.2.1	Cimento	70
3.2.2	Agregados	71
3.2.3	Aditivos	73
3.2.4	Fibra de aço	73
3.3	Dosagem e procedimento de moldagem dos corpos de prova	74
3.3.1	Pasta de cimento	74
3.3.2	Concreto	76
3.4	Ensaaios	81
3.4.1	Introdução	81
3.4.2	Caracterização dos materiais	82
3.4.3	Resistência mecânica	101
4.	Análise dos resultados	107
4.1	Caracterização dos materiais e análises químicas	107
4.1.1	Propriedades do RMF, demais agregados e cimento	107
4.1.2	Análise química do RMF: determinação do IAP	113
4.1.3	Difração de raios-X	116
4.1.4	Análises térmicas: TGA/DTG	122
4.2	Propriedades da matriz no estado fresco	128
4.2.1	Trabalhabilidade na pasta de cimento e no concreto	128
4.3	Propriedades da matriz do estado endurecido	129
4.3.1	Absorção de água, massa específica e índice de vazios	129
4.3.2	Avaliação da porosidade do concreto por MicroCT	131
4.3.3	Compressão axial	141
4.3.4	Flexão em três pontos	146
5.	Conclusões	152
5.1	Sugestão para trabalhos futuros	154
6.	Bibliografia	155

## Lista de Figuras

Figura 1 – Cadastro das barragens brasileiras no DNPM, data-base de 02/04/2018 [29]. .....	30
Figura 2 – Rocha denominada de BIF, ou formação ferrífera bandada [34]. .....	34
Figura 3 – Fluxograma de beneficiamento do minério de ferro de Carajás, [45]. .....	38
Figura 4 – Esquema das formas clássicas de alteamento de barragens de rejeitos, adaptado de [7]. .....	41
Figura 5 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura da etringita e do monossulfato [62]. .....	48
Figura 6 - Microscopia eletrônica de varredura de areia de rio (a e b) e rejeito de mineração (c e d), [133]. .....	57
Figura 7 - Organograma do programa experimental. ....	69
Figura 8 – Agregados: a) brita 1; b) brita 0; c) areia natural; d) RMF. ....	72
Figura 9 – Localização de coleta do RMF: edição em imagem de satélite do Google Earth em 31/8/2018. ....	72
Figura 10 – Geometria da fibra de aço utilizada (adaptado de catálogo da fabricante). ....	73
Figura 11 – Geometria dos corpos de prova moldados: a) prisma de concreto; b) cilindro de concreto; c) cilindro de pasta de cimento. ....	74
Figura 12 – Produção da pasta de cimento: a) mistura da pasta de cimento; b) cura dos corpos de prova de pasta de cimento nas primeiras 24h. ....	76
Figura 13 – Corpos de prova cilíndricos de concreto curando em câmara úmida. ....	80
Figura 14 – Matriz geral dos ensaios realizados. ....	81
Figura 15 – Cápsulas metálicas e balança utilizadas no ensaio de determinação da umidade do RMF. ....	82
Figura 16 – Granulômetro a laser Cilas 1190. ....	83
Figura 17 – Ensaio de determinação da massa específica: a) picnômetros com 25 g de RMF e água destilada; b) bomba	

hidráulica utilizada para retirar o ar das amostras; c) processo de bombeamento do ar preso entre grãos; d) equalização de temperatura dos picnômetros em banho. ....	85
Figura 18 – Calcinação do carbonato de cálcio: a) material em mufla a 1000 °C; b) óxido de cálcio obtido por calcinação resfriando.....	86
Figura 19 – Aquecimento dos frascos Erlemeyer para aceleração da reação de fixação do hidróxido de cálcio.....	87
Figura 20 – Ensaio de determinação do IAP: a) filtragem da solução com RMF em papel filtro médio para posterior titulação; b) solução com indicador de coloração rosa para titulação com HCl (titulante).....	87
Figura 21 – Dimensões do molde e da haste metálica utilizados no ensaio de abatimento ( <i>slump</i> ), segundo NBR NM 67/98 [167]. ....	88
Figura 22 – Ensaio de espalhamento da pasta de cimento: a) molde metálico usado com a pasta de cimento; b) espalhamento para 0 golpes na amostra com 20% de RMF; c) espalhamento para 30 golpes na amostra com 20% de RMF.....	89
Figura 23 – Princípio da difração de raios-X .....	90
Figura 24 – Difratorômetro de raios-X, modelo D8 Discover .....	92
Figura 25 – Equipamentos usados na pulverização: a) quarteador rotativo QRF-2; b) moinho vibratório McCrone Micronizing Mill utilizado para pulverização da amostra; c) porta amostra utilizado no moinho com tarugos de ágata. ....	93
Figura 26 – Curva DTG de pastas de cimento CPV com substituição por frações de RMF aos 28 dias. Adaptada de Bezerra, C.G. [196].....	96
Figura 27 – Cortadora com serra diamantada de bancada Arocor 80 .....	97
Figura 28 – Processo de imersão dos corpos de prova de concreto para ensaio de absorção de água .....	98
Figura 29 – Ensaio de imersão do concreto: a) Esquema de balança hidrostática; b) <i>set-up</i> da balança hidrostática; c) detalha do cesto metálico usado para acomodar o corpo de prova; d) vista lateral do <i>set-up</i> .....	98
Figura 30 – Microtomógrafo Xradia 510 Versa. ....	99

Figura 31 – Posicionamento da amostra no microtomógrafo.....	100
Figura 32 – Retífica SET 100 P.....	101
Figura 33 – Ensaio de compressão axial: a) Máquina para ensaio de compressão da fabricante Controls; b) Detalhe do anéis de acrílico e LVDTs para mensuração do deslocamento.....	102
Figura 34 – <i>Set-up</i> do ensaio de flexão em três pontos nos prismas de concreto. ....	106
Figura 35 – Ensaio de flexão em três pontosno prisma de concreto: a) pórtico de reação usado no ensaio; b) <i>set-up</i> do ensaio.....	106
Figura 36 – Curvas granulométricas: a) comparação das curvas granulométricas do cimento e do RMF, obtidas por granulometria a laser; b) comparação das curvas granulométricas de todos os agregados utilizados no concreto, obtidas por peneiramento e sedimentação.....	108
Figura 37 - Comparação da granulometria do RMF desta pesquisa com resultados da literatura.....	109
Figura 38 - Marcação dos halos de amorfismo característicos da fase C-S-H na pasta de cimento hidratado: a) amostra 90 Ref_P; b) amostra 90 30% R_P.....	117
Figura 39 – Difratomogramas: a) padrão difratométrico do RMF; b) padrão difratométrico da amostra de pasta de cimento 90 Ref_P; c) padrão difratométrico da amostra de concreto 90 30% R_P.....	120
Figura 40 – sobreposição dos difratogramas calculado e observado do RMF com a linha de diferença entre eles.....	122
Figura 41 – Resultado das curvas de TG e DTG da pasta de cimento de referência e com RMF: a) amostras aos 28 dias; b) amostras aos 90 dias.....	124
Figura 42 - Curvas TG e DTG das amostra de pasta de cimento aos 28 dias com as marcações das perdas de massa.....	126
Figura 43 – Resultados do ensaio de espalhamento da pasta de cimento ( <i>flow table</i> ): a) espalhamento em função do número de golpes; b) espalhamento em função do fator A/C.....	128

Figura 44 – Ensaio de abatimento do cone ( <i>slump test</i> ): a) concreto de referência; b) concreto com 30% de RMF.....	129
Figura 45 – Resultado de porosidade e massa específica do concreto: a) variação da porosidade em função da fração de RMF; b) variação da massa específica em função da fração de RMF. ....	131
Figura 46 – As diferentes geometrias dos corpos de prova ensaiados por microtomografia computadorizada: a) amostra cilíndrica Ref_28d; b) amostra prismática Ref_112d; c) comparação em escala das geometrias ensaiadas. ....	132
Figura 47 – Cortes transversais obtidos por microtomografia computadorizada e indicação dos elementos visíveis nas amostras: a) Ref_28d; b) 30%R_28d.....	132
Figura 48 - Discretização dos poros na amostra 30%_28d: a) imagem original com poros em preto; b) imagem com os poros discretizados em colorações de acordo com faixa de volume.....	134
Figura 49 – Trincas na região de ligação entre brita e matriz no concreto Ref_112d.....	134
Figura 50 – Poros em 3-D destacados no concreto nas amostras: a) Ref_28d; b) 30%R_28d; c) Ref_112d; d) 30%R_112d. ....	135
Figura 51 – Histogramas da distribuição dos poros, por diâmetro, na amostra de concreto Ref_28d: a) completo, considerando todos os poros detectados; b) eliminando os poros de 1 e 2 voxels.....	137
Figura 52 – Histograma da distribuição dos poros que representam 95% da porosidade na amostra de concreto Ref_28d. ....	137
Figura 53 - Comparação das curvas cumulativas de poros de todas as amostras ensaiadas em microtomografia computadorizada. ....	138
Figura 54 – Resistência à compressão da pasta de cimento.....	141
Figura 55 – Resultados do ensaio de compressão do concreto com substituição de frações de areia por RMF, aos 28 e 90 dias: a) resistência à compressão; b) módulo de elasticidade.....	144
Figura 56 - Diagrama tensão-deformação do concreto com frações de RMF.....	144

Figura 57 – Resultados de compressão no concreto com substituição de frações de areia por areia fina em granulometria aproximada à do RMF: a) resistência à compressão aos 28 e 90 dias; b) comparação das resistências à compressão do concreto com RMF e com areia, em granulometria aproximada à do RMF, aos 90 dias. ....	145
Figura 58 – Ensaio de flexão dos prismas de concreto com fibras de aço: a) força x CMOD dos prismas de referência; b) força x CMOD dos prismas com RMF; c) tensão x CMOD dos prismas de referência; d) tensão x CMOD dos prismas com RMF.....	149
Figura 59 - Resultados de amostras médias dos prismas de referência e com 20% de RMF: a) curvas tensão x CMOD; b) comparação das tensões residuais em função do CMOD. ....	150
Figura 60 - Comparação do resultado de flexão em três pontos da amostra com RMF e de amostras obtidas na literatura, para condições semelhantes de ensaio.....	151

## Lista de Tabelas

Tabela 1 - Ranking de produção mineral em 2016. Os valores indicam em quantos bens minerais cada país é líder, vice-líder ou ocupa o terceiro lugar na produção mundial, baseado em [21].	28
Tabela 2 – Os dez maiores produtores de minério de ferro do mundo, adaptado de [21].	32
Tabela 3 – Principais minerais portadores de ferro, adaptado de Carvalho <i>et al.</i> [36].	33
Tabela 4 – Principais acidentes com vítimas fatais em barragens [8], [12], [53].	43
Tabela 5 - Classificações dos poros, adaptado de Aligizaki [71].	51
Tabela 6 – Dados de massa específica real e aparente do RMF e de areia natural.	58
Tabela 7 – Dados, da literatura, da composição química do RMF.	60
Tabela 8 - Composição química do cimento CPV - ARI (fornecido pelo fabricante).	70
Tabela 9 - Ensaio químicos do cimento utilizado (fornecido pelo fabricante)	71
Tabela 10 – Dados de ensaios físicos do cimento utilizado (fornecidos pelo fabricante).	71
Tabela 11 – Dados das propriedades das fibras de aço (fornecidos pelo fabricante).	73
Tabela 12 – Traço para substituição de cimento por RMF na pasta.	75
Tabela 13 – Traço para substituição de areia natural por RMF no concreto.	77
Tabela 14 – Traço para substituição de areia natural por areia na granulometria do RMF.	78
Tabela 15 – Traço para substituição de cimento por RMF.	78
Tabela 16 – Traço para substituição de areia natural por RMF em concreto com fibras de aço.	79
Tabela 17 – Corpos de prova de concreto ensaiados a compressão.	103

Tabela 18 – Corpos de prova de pasta de cimento ensaiados a compressão axial.	104
Tabela 19 – Umidade higroscópica do RMF e da areia.	107
Tabela 20 – Distribuição granulométrica do cimento e do RMF.	110
Tabela 21 – Dados do ensaio de massa específica real do RMF e da areia.	112
Tabela 22 – Massa específica real do cimento, do RMF e da areia.	113
Tabela 23 – Moldaridade do HCL e fator de correção para ensaio de determinação do IAP.	114
Tabela 24 – Dados do ensaio para determinação do IAP.	115
Tabela 25 - Análise quantitativa das fases cristalinas detectadas no ensaio de DRX do RMF e das pastas de cimento hidratadas, com e sem RMF, aos 90 dias, pelo Método de Rietveld.	116
Tabela 26 - Aproximação da composição das amostras de pasta de cimento, assumindo o amorfismo total proveniente do C-S-H.	118
Tabela 27 – Análise quantitativa das fases presentes nas amostras pelo Método de Rietveld.	119
Tabela 28 – Fatores R obtidos na análise de DRX pelo Método de Rietveld.	122
Tabela 29 – Perda de massa referente aos principais compostos identificados na pasta de cimento.	126
Tabela 30 – Dados do ensaio de absorção de água, massa específica e índice de vazios do concreto.	130
Tabela 31 – Resultado da rede porosa do concreto de referência e do concreto com 30% de RMF ensaiado por MicroCT.	139
Tabela 32 – Resultado da resistência à compressão da pasta de cimento.	142
Tabela 33 – Resultados dos ensaios de compressão nos concretos com RMF e indicação do desvio padrão de cada resultado.	143
Tabela 34 – Resultados dos ensaios de compressão no concreto com areia de granulometria aproximada à do RMF.	145
Tabela 35 – Principais parâmetros obtidos no ensaio de flexão em três pontos dos prismas de concreto de referência.	148

Tabela 36 – Relações das tensões residuais e tenacidade dos prismas de concreto.

148

## Lista de abreviaturas e siglas

RMF	rejeito de minério de ferro
DRX	difração de raios-X
PIB	produto interno bruto
PCC	paridade do poder de compra
DNPM	Departamento Nacional de Produção Mineral
CPRM	Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais
PMD	Plano Nacional de Desenvolvimento
ANM	Agência Nacional de Mineração
ICOLD	International Commission On Large Dams
FEAM/MG	Fundação Estadual do Meio Ambiente de Minas Gerais
SIGBM	Sistema Integrado de Gestão e Segurança de Barragens de Mineração
PNSB	Política Nacional de Segurança de Barragens
FOB	<i>free on board</i>
FEB	formação ferrífera bandada
BIF	<i>banded iron formation</i>
ROM	<i>run of mine</i>
C.A.D.	concreto de alto desempenho
A/C	água/cimento
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
Md	mediana
CV	coeficiente de variação
ECC	<i>Engineered Cementitious Composites</i>
RCPT	<i>rapid chloride penetration test</i>
ITZ	<i>interfacial transition zone</i>
UHPC	<i>Ultra High Performance Concrete</i>
SP	superplastificante
MR	Método de Rietveld
TG	termogravimetria
TGA / DTG	termogravimetria derivada / <i>derivative thermogravimetry</i>
MicroCT	<i>microcomputed tomography</i>
LVDT	transdutor de deslocamento variável linear
CMOD	<i>crack mouth opening displacement</i>
CNU	coeficiente de não uniformidade
CC	coeficiente de curvatura
IAP	índice de atividade pozolânica
DTA	<i>differential thermal analysis</i>
AQC	água quimicamente combinada

*Nothing in the world is more  
dangerous than sincere ignorance  
and conscientious stupidity*

Martin Luther King Jr.

# 1. Introdução

## 1.1 Motivação

Desde a Antiguidade, o homem busca solucionar questões cotidianas e desenvolver ferramentas que aprimorem os processos de criação. O limite tecnológico esteve intrinsecamente associado à disponibilidade dos materiais e, não à toa, são marcos históricos a Idade da Pedra, do Cobre, do Bronze e do Ferro.

O homem pré-histórico iniciou a mineração há milhares de anos, em busca de metais para a fabricação de todo tipo de utensílios, armas e decoração [1]. Com a manipulação dos metais, foi possível construir ferramentas poderosas, precisas e duráveis, que proporcionaram uma melhora na qualidade de vida.

No Brasil Colônia, a mineração era motivada, principalmente, pela exploração de metais preciosos, a exemplo do movimento bandeirante na busca pelo ouro [2]. Atualmente, a indústria é altamente desenvolvida e tem grande importância na economia brasileira, porque fornece muitas das matérias-primas para os equipamentos que usamos diariamente, desde latas de alumínio até chips eletrônicos de celulares e computadores [3].

Porém, o desenvolvimento provocou uma crescente demanda por insumos minerais e, hoje, os resíduos de mineração apresentam a maior relação de volume de descarte no mundo. Nos Estados Unidos, em uma base *per capita*, são produzidos mais de 10 vezes o volume de resíduos sólidos na mineração do que de resíduos domésticos [4], [5]. No Brasil, em 2008, apenas em Minas Gerais, o setor minerário gerou, aproximadamente,  $477 \times 10^6$  toneladas entre resíduos, estéril e rejeito [6].

A maior parte dos rejeitos da mineração é disposta em barragens de rejeitos, e não são incomuns os acidentes de ruptura [7]. Historicamente, os impactos ambientais são devastadores e, por vezes, resultam em perda de vidas humanas [7], [8].

Em 1966, em Vratsa, na Bulgária, o rompimento de uma barragem levou ao escoamento de milhões de metros cúbicos de rejeitos, contaminando solo e água

subterrânea, e vitimando 488 pessoas [9]. Em Stava, norte da Itália, duas represas colapsaram em 1985 causando a destruição de prédios e a morte de 268 pessoas [10]. Em 2007, o rompimento de uma barragem de rejeitos vitimou 13 pessoas em Liaoning, China [11]. No Brasil, em 2019, há mais de 200 vítimas fatais, somados os rompimentos de barragens documentados [8], [12].

Sendo assim, evidencia-se a urgência de avançar no desenvolvimento de técnicas que minimizem os riscos e os impactos associados à atividade de mineração. Tendo em vista que a economia é fortemente dependente da exploração mineral que, além de produzir riqueza para o país, gera milhares de empregos, conclui-se que a única forma de garantir a sustentabilidade da indústria extrativista é fornecer alternativas ao seu principal passivo ambiental: os rejeitos. Uma das formas de reciclagem desse material mais promissoras é o reaproveitamento na indústria, incorporando-o na cadeia produtiva.

Atualmente, entre os materiais produzidos pelo homem, o concreto é o mais consumido no mundo, com cerca de três toneladas por ano, *per capita*. Ele representa quase o dobro da soma de todos os outros materiais utilizados na construção e, ao que tudo indica, continuará sendo usado no futuro [13]. Pela escala produtiva e composição – basicamente água, cimento e agregados minerais – é um potencial incorporador que pode contribuir significativamente na destinação sustentável de rejeitos de mineração, mesmo que com frações, em massa, reduzidas.

Há diversas pesquisas publicadas na literatura que avaliam a influência do RMF na resistência à compressão, na trabalhabilidade, e até mesmo na porosidade do concreto. Há também pesquisas que investigam a reatividade do RMF, o que varia conforme o material estudado.

Essa pesquisa pretende abordar os aspectos químicos, físicos e mecânicos da incorporação do RMF no concreto, avaliando a formação dos produtos de hidratação, a estrutura porosa da matriz e a resistência mecânica. Além disso, um mapeamento tridimensional da microestrutura do concreto, a partir de microtomografia computadorizada, é utilizado para correlacionar, principalmente, a resposta mecânica à distribuição de poros nas amostras. Neste sentido, torna-se possível identificar de forma precisa como ocorre a interação do RMF com o cimento e a consequência de sua adição no concreto.

## 1.2 Objetivos

O objetivo principal deste trabalho é avaliar a influência do RMF (rejeito de minério de ferro) no concreto, a partir de sua incorporação em substituição a frações de areia, nas proporções de 10%, 20% e 30%, em massa. Também pretende-se avaliar a substituição de frações do cimento por RMF, e investigar a reatividade do material.

Para isso, foram coletadas amostras de RMF da barragem de Germano, no município de Mariana – MG, e esse material foi caracterizado em relação ao peso específico, a granulometria e a composição química. Na pesquisa, foi utilizado o Cimento Portland CPV – ARI, que não possui adições, para uma avaliação com menos variáveis de influência. A investigação seguiu o seguinte desenvolvimento:

- caracterização físico-química do RMF;
- avaliação da interação química entre cimento e RMF em pasta de cimento, a partir da resistência à compressão e de análises térmicas e de difração de raios-X (DRX);
- avaliação da modificação de trabalhabilidade na pasta de cimento e no concreto, a partir da adição de RMF;
- avaliação da resistência à compressão axial em concreto, para substituições de até 30% da areia por RMF, nas idades de 28 e 90 dias;
- avaliação da porosidade no concreto, por ensaios laboratoriais de imersão em água e por análise de microtomografia computadorizada;
- avaliação do efeito *filler*, a partir da comparação com adições de material inerte na mesma granulometria do RMF;
- avaliação do comportamento à flexão de prismas de concreto com fibras de aço e substituição de 20% de areia por RMF.

### 1.3 Organização da dissertação

O trabalho foi dividido em seis capítulos, dispostos da seguinte forma:

Capítulo 1 – Introdução: neste capítulo são discutidos a motivação, o objetivo e a organização da dissertação.

Capítulo 2 – Revisão bibliográfica: aborda os temas considerados mais importantes ao objeto de estudo. Em primeiro lugar, expõe-se a pertinência do tema, a partir da apresentação um panorama geral da indústria de mineração no Brasil e no mundo. São detalhados os impactos ambientais e o volume de resíduos gerados, bem como as principais características do minério de ferro. Em seguida, encontra-se uma revisão sobre o cimento e o concreto, em que se aborda diversas formas de minimização do impacto deste material, principalmente por meio das mais variadas adições minerais e *fillers*. Por fim, são detalhadas as propriedades do rejeito de minério de ferro de diversos locais do mundo; as principais consequências de sua adição em concretos; e, de forma mais detalhada, os resultados da literatura sobre a adição em concretos, argamassas e cerâmicas.

Capítulo 3 – Programa experimental: apresenta os materiais utilizados como matéria prima na pesquisa, as dosagens do concreto e da pasta de cimento estudadas e os ensaios realizados.

Capítulo 4 – Análise dos resultados: detalha todos os resultados encontrados nos ensaios e as formulações adotadas. Divide-se a pesquisa na caracterização dos materiais, nas análises químicas, e no comportamento mecânico do concreto e da pasta de cimento.

Capítulo 5 – Conclusão: expõe as conclusões desta investigação e sugestões para trabalhos futuros.

Capítulo 6 – Bibliografia: enumera as referências bibliográficas utilizadas no trabalho.

## 2. Revisão bibliográfica

### 2.1 A mineração

#### 2.1.1 O desenvolvimento da mineração

O homem exerce a atividade de mineração, inclusive com a lavra subterrânea, há milhares de anos, mas foi apenas a partir da Idade do Bronze que efetivamente surgiu a metalurgia. Ao longo da história, as civilizações que mais lograram sucesso foram justamente aquelas que conseguiram se beneficiar da mineração [14], [15].

No Egito, há 5.000 anos, o domínio do cobre tornou aquela a mais importante civilização do mundo. Em 400 a.C., os egípcios já recuperavam ouro de depósitos aluvionares, usando processos gravíticos [14], [16]. Os fenícios controlavam o comércio da região pela descoberta do estanho e exploração das minas. Com o Império Romano não foi diferente, alcançando grande destaque como uma das mais importantes civilizações no mundo após a descoberta da mineração na atual região da Espanha [14], [16].

Porém, foi apenas com o desenvolvimento tecnológico de maquinário de perfuração e de explosivos que a mineração se expandiu, consideravelmente, a partir do século XIX [3], em especial, pelo uso de pólvora, e, posteriormente, da dinamite. O primeiro texto técnico sobre os bens minerais (*De Re Metallica*) foi publicado em 1556, por Georges Agrícola. Nele, já há registro de técnicas de cominuição e separação granulométrica [16].

Acredita-se que a primeira sonda rotativa tenha sido utilizada na Inglaterra em 1813, e versões aprimoradas apareceram ao longo do século XIX [14]. A partir de 1853, há registro da técnica de separação magnética, e, entre 1902 e 1912, a Austrália e os Estados Unidos já utilizavam industrialmente a flotação, que levou o processo de beneficiamento de minérios a outro patamar [16].

A mineração é a indústria de base que fornece as matérias-primas para a indústria da transformação produzir boa parte dos bens essenciais de que dependemos, nas

mais diversas áreas: alimentação (fertilizantes), saúde, segurança, infraestrutura. Portanto, a tendência é de constante crescimento [3].

### 2.1.2 Panorama mundial e a importância brasileira na indústria mineral

O Brasil, a China, os Estados Unidos, a Rússia e a Índia são países que se destacam pela semelhança de três fatores: área territorial superior a 3 milhões de km<sup>2</sup>, população superior a 140 milhões [17] e PIB (PCC<sup>1</sup>) superior a U\$ 3,3 trilhões de dólares americanos<sup>2</sup> [18]. Não por acaso, estes países figuram entre os principais produtores mineiros do mundo, embora Austrália, Canadá e Turquia também possuam expressão.

A China, no entanto, domina o mercado com larga vantagem em relação a seus pares por três fatores: riqueza mineral de seu território, excesso de mão de obra, e investimentos no setor. Além da grande produção, a China é uma das maiores importadoras minerais.

A economia chinesa se destaca na história recente pelas elevadas taxas de crescimento, comparadas às nações em desenvolvimento. O país apresentou crescimento médio do PIB de 10% e 9,4%, nos anos 1990 e entre 2000 e 2005, respectivamente [19]. O elevado desenvolvimento reflete o alto consumo de insumos, principalmente na construção. Em 2008, enquanto o Brasil consumiu, *per capita*, 270 kg de cimento, a China, 900 kg. Segundo as projeções, nem mesmo em 2030 o Brasil alcançará esse patamar, quando deve chegar em 726 kg. O consumo *per capita* chinês de aço, em 2008, foi de 330 kg, contra 126 kg brasileiros [17].

Ainda a considerar, a China conta com a maior população do planeta, de 1,4 bilhões de habitantes – aproximadamente 18% da população mundial – seguida pela Índia, com 1,3 bilhões. Juntos, os dois países detêm 35% da população mundial [20].

Estabelecendo um ranking (Tabela 1), com base nos dados do relatório elaborado pelo British Geological Survey, de 2018 (data-base 2016) [21], fica evidente a discrepância chinesa no mercado mundial, sendo a maior produtora em 42 tipos de

---

<sup>1</sup> A paridade do poder de compra (PCC) é um parâmetro que remove as distorções causadas por diferentes taxas de câmbio e custo de vida entre os países.

<sup>2</sup> Um dólar internacional compraria no país citado uma quantidade comparável de bens e serviços que um dólar americano compraria nos Estados Unidos. Este termo é frequentemente utilizado em conjunto com dados de paridade de poder de compra (Banco Mundial).

minerais, a segunda maior em 10, e a terceira maior em 6, totalizando 58 colocações entre as três maiores produtoras de determinado bem mineral.

Tabela 1 - Ranking de produção mineral em 2016. Os valores indicam em quantos bens minerais cada país é líder, vice-líder ou ocupa o terceiro lugar na produção mundial, baseado em [21].

Países	1º Lugar	2º Lugar	3º Lugar	Total
China	42	10	6	58
Estados Unidos	7	10	8	25
Rússia	3	6	11	20
Austrália	2	5	5	12
Canadá	2	4	5	11
Índia	0	5	6	11
Turquia	3	3	3	9
Japão	0	5	3	8
Chile	3	4	1	8
Brasil	2	0	6	8
África do Sul	4	2	1	7
México	1	2	3	6
Coreia do Sul	0	3	1	4
Cazaquistão	1	0	2	3
Peru	0	3	0	3

O Brasil, em 10º lugar, é líder mundial na produção de nióbio e mica, e terceiro maior produtor de alumina, amianto, bauxita, minério de ferro, tântalo e vermiculita. A liderança na produção de nióbio dificilmente será alterada porque aproximadamente 98% da reserva mundial é brasileira [22].

Além disso, há potencial de crescimento em outras *commodities*, como no caso do manganês, em que o país possui a maior reserva (246 milhões de toneladas) e responde por apenas 7,0% da produção mundial. Já a China, com reservas de 44 milhões de toneladas (4,5 vezes menos que o Brasil), é responsável por 16,9% da produção [22].

O Brasil tem uma área territorial vasta e o conhecimento geológico atual é fruto de estudos realizados desde o período colonial. Diversos órgãos governamentais estiveram envolvidos nas pesquisas mineralógicas. O Serviço Geológico e Mineralógico do Brasil foi criado em 1907, e substituído pelo Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM), em 1934. O DNPM produziu diversos materiais informativos que servem de fonte de dados sobre o setor [17].

Destaca-se, também, o Serviço Geológico do Brasil (CPRM), antigamente denominada por Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais (CPRM), criada em 1969, a partir do I Plano Nacional de Desenvolvimento (I PMD) [17]. Por fim, em dezembro de 2017 foi sancionada a Lei 13.575/2017, que criou a Agência Nacional de Mineração (ANM), com as funções de regulação e fiscalização do setor, em substituição ao DNPM, que será extinto [23].

A evolução dos investimentos no levantamento geológico foi substancial em 2004, 2005 e 2009 [17]. Possivelmente como fruto desse incentivo, ao comparar os níveis das reservas minerais no Anuário Mineral Brasileiro de 2003 e no de 2010 [24], [25], constatam-se aumentos significativos (mesmo após um período de sete anos de explorações) nas reservas de estranho, ouro, prata e tântalo (medidas, indicadas, inferidas e lavráveis).

As principais reservas minerais do país estão nos estados de Minas Gerais e Pará que, somados, contribuem com aproximadamente 87% do valor da produção nacional. O Pará é o principal estado produtor de cobre, e Minas Gerais é líder na produção de minério de ferro, com 79% e 64% do total nacional, respectivamente [26]. O setor de mineração é fundamental para a economia brasileira, respondendo por 1,4% do PIB e empregando, diretamente, cerca de 180 mil trabalhadores [27].

No entanto, a mineração é uma atividade desafiadora. No Brasil, há operações que, pela escala, quantidade de carga movimentada e volume de resíduos gerados, representam riscos a diversas regiões e populações. Os rejeitos constituem o principal fator de impacto ambiental da mineração, em especial no caso do minério de ferro, que no Brasil é aquele com o maior volume de produção entre os bens minerais beneficiados [28]. Portanto, é essencial investir em soluções que minimizem o impacto dos enormes volumes de resíduos produzidos.

Apesar do tamanho e da importância da indústria, as informações sobre o cadastro de barragens de rejeitos são bastante incipientes, e essa não é uma exclusividade brasileira. O principal organismo mundial que reúne as informações e trata da segurança de barragens é o ICOLD – International Commission on Large Dams. Mesmo nele, não há informações consolidadas confiáveis. De fato, no Brasil, embora muito díspares, há mais informações agregadas de modo geral que na média mundial.

No cadastro do DNPM, para o ano de 2013/2014, foram elencadas 264 barragens de rejeitos no Brasil. Entretanto, segundo a FEAM/MG (Fundação

Estadual do Meio Ambiente de Minas Gerais), para o mesmo período, foram enumeradas 450 barragens de rejeitos somente no Estado de Minas Gerais [7].

Atualmente o sistema apresenta melhorias, principalmente a partir de 2017, com a publicação da Portaria DNPM nº 70.389/2017 e a revogação da 416/2012 e da 526/2013, com a criação do SIGBM (Sistema Integrado de Gestão e Segurança de Barragens de Mineração). O sistema permite o recebimento das informações em tempo real, e não mais no Relatório Anual de Lavra, sendo mais confiável [29]. Em 2018, havia 786 barragens cadastradas, sendo que 417 inseridas na PNSB, conforme Figura 1.

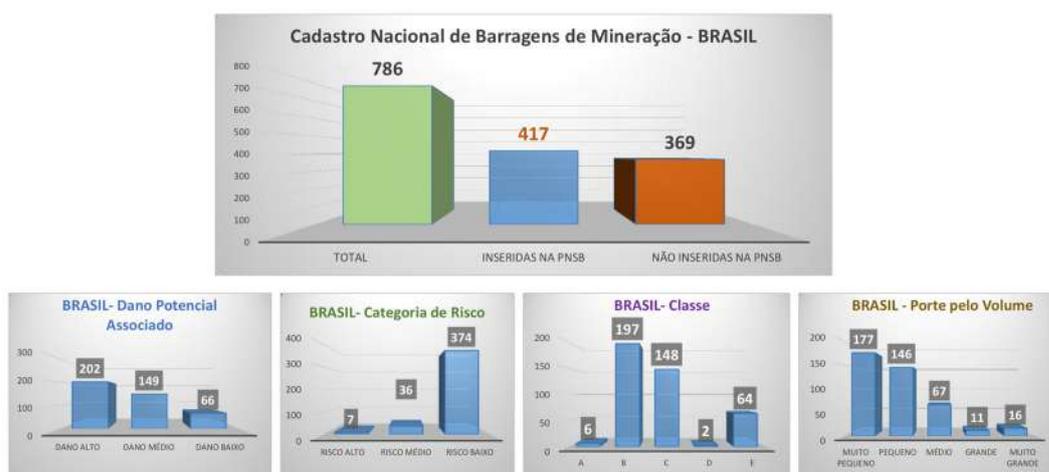


Figura 1 – Cadastro das barragens brasileiras no DNPM, data-base de 02/04/2018 [29].

A PNSB (Política Nacional de Segurança de Barragens) regulamenta as ações e os padrões de segurança e, em seu artigo 1º, cria o SNISB (Sistema Nacional de Informações sobre Segurança de Barragens) destinado a barragens que apresentem ao menos uma das seguintes características [28]:

- altura do maciço, contada do ponto mais baixo da fundação à crista, maior ou igual a 15 metros;
- capacidade total do reservatório maior ou igual a três milhões de metros cúbicos;
- reservatório que contenha resíduos perigosos conforme normas técnicas aplicáveis;
- categoria de dano potencial associado, médio ou alto, econômico, social, ambiental ou de perda de vidas humanas.

Boa parte dessas barragens cadastradas na PNSB são de minério de ferro e 219 delas estão em Minas Gerais [7], [29].

O minério de ferro é uma das principais *commodities* do Brasil [30], e foi o segundo produto brasileiro com maior impacto financeiro em 2018. A indústria contribui decisivamente na geração de superávit à balança comercial e, entre os bens minerais exportados, o ferro lidera o ranking.

Apenas em 2017, foi exportado um volume de 403 milhões de toneladas em bens minerais, equivalentes em dólares a US\$ FOB<sup>3</sup> 28,3 bilhões, 62% referentes ao ferro. O valor representou 13% das exportações totais brasileiras e 30,5% do saldo comercial [27].

Em 2005, o Brasil possuía reservas de 194,3 bilhões de toneladas de minério de ferro, a segunda maior do mundo. Em termos de reservas lavráveis, o minério de ferro brasileiro possui um teor médio de 43,7% de ferro e representa 16,6% do ferro global, totalizando 32.170 Mt. A maior reserva é a da Austrália, com 52.000 Mt e 26,8% do total, mas a China, com a quarta posição, é a principal produtora [21], [22].

Em 2016, a produção chinesa superou os 38% de participação no mercado global, enquanto a brasileira se manteve em terceiro lugar, com 12,84%. Juntos, China, Austrália e Brasil dominam o mercado, produzindo 77,56% de todo o minério de ferro do planeta (Tabela 2).

O crescimento da produção mundial de minério de ferro é expressivo, principalmente a partir dos anos 2000, bastante impulsionado pelo crescimento chinês [31]. O ferro é matéria-prima na produção de aço, e sua demanda relaciona-se com o crescimento acelerado da indústria siderúrgica chinesa, a partir da década de 1980.

Em 2010, a China respondeu por mais da metade da produção mundial de aço [32]. Além de ser a maior produtora, é também a maior compradora de minério de ferro brasileiro, tendo absorvido, em 2017, aproximadamente 53% das exportações, seguida por Japão (8,4%), Malásia (5,5%), Países Baixos (4,6%), Coreia do Sul (3,3%) e Alemanha (2,9%) [33].

Na Tabela 2, constam os dez maiores produtores mundiais de minério de ferro, com o total produzido entre 2014 e 2016, e a proporção da participação no mercado.

---

<sup>3</sup> Free on Board designa a modalidade de responsabilidades na qual o exportador arca com os custos de frete até o navio, e o comprador arca com o transporte e seguro a partir desse ponto.

O Brasil é o terceiro no ranking, com pouco menos da metade do segundo colocado, a Austrália.

Tabela 2 – Os dez maiores produtores de minério de ferro do mundo, adaptado de [21].

País	2.014		2.015		2.016	
	Produção (10 <sup>3</sup> ton)	Prod./Tot. (%)	Produção (10 <sup>3</sup> ton)	Prod./Tot. (%)	Produção (10 <sup>3</sup> ton)	Prod./Tot. (%)
<b>China</b>	1.514.240	44,72%	1.381.288	41,86%	1.280.893	38,76%
<b>Austrália</b>	739.682	21,85%	809.881	24,54%	858.025	25,96%
<b>Brasil</b>	345.800	10,21%	389.146	11,79%	424.200	12,84%
<b>Índia</b>	129.321	3,82%	158.108	4,79%	192.081	5,81%
<b>Rússia</b>	102.100	3,02%	101.000	3,06%	101.000	3,06%
<b>Ucrânia</b>	68.337	2,02%	66.902	2,03%	66.900	2,02%
<b>África do Sul</b>	80.759	2,39%	73.220	2,22%	66.455	2,01%
<b>Canadá</b>	44.196	1,31%	46.673	1,41%	48.999	1,48%
<b>Irã</b>	51.500	1,52%	42.500	1,29%	48.000	1,45%
<b>Estados Unidos</b>	56.100	1,66%	46.100	1,40%	40.800	1,23%
<b>Total Mundial</b>	3.386.000		3.300.000		3.305.000	

A produção brasileira é principalmente concentrada nos estados de Minas Gerais e Pará, que respondem juntos por mais de 90% do ferro nacional. Em Minas Gerais, estão 82,9% das reservas, com teor médio de 41,5% de ferro. No Pará, estão apenas 9,9% das reservas, com teor médio de 64,9% seguido do Mato Grosso do Sul, com 2,3% e teor médio de 62,9% [22].

Quanto ao uso de energia elétrica, importante parâmetro em relação às emissões de GEE, o consumo médio brasileiro no beneficiamento mineral é maior que o da Austrália e o da Índia. Porém, o Brasil dispõe de uma das matrizes de geração elétrica mais limpas do mundo, influenciada pelas hidrelétricas [28]. Em 2015, contou a participação de 74% de renováveis, enquanto na Austrália e na Índia o percentual não passa dos 15%. Dessa forma, o Brasil possui o menor consumo de

energia proveniente de combustíveis fósseis, com, aproximadamente, 3,81 kwh/t, diante de 6,48 kwh/t, na Austrália, e de 5,22 kwh/t na Índia [28]

### 2.1.3 A formação do minério de ferro e o processo de beneficiamento

O ferro é um dos metais mais utilizados no mundo, e cerca de 99% do minério é empregado na indústria siderúrgica, para fabricação de aço e de ferro fundido [34], [35]. Aproximadamente 4,2% da litosfera é composta por ferro, encontrado em diferentes categorias de minerais [35].

Os principais estão dispostos na Tabela 3 e são classificados de acordo com a composição química do mineral de origem, dividindo-se em óxidos, carbonatos, sulfetos e silicatos. Desses, apenas os óxidos tem expressão econômica para a obtenção do ferro [36].

Tabela 3 – Principais minerais portadores de ferro, adaptado de Carvalho *et al.* [36].

Mineral	Fórmula química	Conteúdo teórico de ferro (%)
Hematita	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	69,9
Magnetita	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	72,4
Goethita	$\text{FeO}(\text{OH})$	62,9
Limonita*	$\text{FeO}(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$	50-62
Ilmenita	$\text{FeTiO}_3$	36,8
Siderita	$\text{FeCO}_3$	48,2
Pirita	$\text{FeS}_2$	16,5
Pirrotita	$\text{FeS}$	61,0

\*A limonita é, a rigor, um mineralóide, pois não possui composição química definida

Os registros de formações ferríferas mais antigos conhecidos são os da região de Isua, oeste da Groenlândia, datados de 3,8 Ga e relacionados a núcleos cratônicos arqueanos. Em termos de volume de depósito e de tamanho, as maiores formações se deram na bacia de Hamersley, Austrália, entre 2,6 e 2,45 Ga, assim como em Transvaal, na África do Sul, de idade aproximada entre 2,5 e 2,3 Ga [37].

Também associados a esse intervalo de tempo, encontram-se os depósitos brasileiros do Grupo Itabira, no Quadrilátero Ferrífero, e Grão-Pará, na Serra dos Carajás [37]. Geologicamente, os depósitos de minério de ferro podem ser

agrupados em cinco categorias principais: sedimentares acamadados; formados por soluções hidrotermais; relacionados a atividades vulcânicas; relacionados a processos de metamorfismo e/ou deformação; resultantes de alteração e acúmulo na superfície terrestre [36].

Os depósitos sedimentares acamadados são os mais importantes, por constituírem os grandes depósitos das FEBs (formações ferríferas bandadas), também conhecidas como BIFs (Banded Iron Formation). As BIFs (Figura 2) compreendem as maiores reservas de ferro do mundo, com teores médios do metal entre 20% e 55% [36], [37].

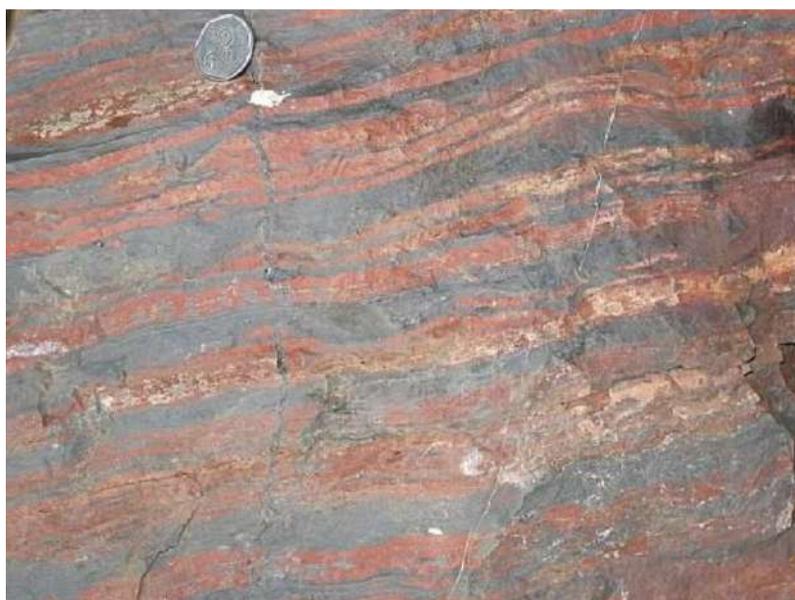


Figura 2 – Rocha denominada de BIF, ou formação ferrífera bandada [34].

Esses depósitos são formados por rochas finamente bandadas ou laminadas e compostos, principalmente, por sílica (quartzo) e óxidos de ferro (hematita e magnetita) além de algumas variedades de carbonatos e silicatos. Há uma série de modelos que buscam explicar a origem dessas formações geológicas.

Sua origem poderia estar relacionada a fontes vulcânicas, pela presença de atividade ígnea associada; por acúmulo de ferro dissolvido no oceano na era glacial (hipótese *Snowball Earth*); ou por precipitação abiogênica. Apesar de não haver consenso na comunidade científica, uma das hipóteses mais prováveis é a precipitação química e modificação por diagênese e metamorfismo [36], [37].

Os BIFs podem ter diferentes nomenclaturas. No Brasil, as denominações dos minérios de ferro explorados para fins comerciais são as seguintes: itabirito,

hematita e canga [36]. Quando alternam níveis de hematita e quartzo, são denominados itabirito, em referência à Itabira, município de Minas Gerais rico neste tipo de rocha [38]. Quando alternam bandas silicosas de jaspe com hematita são designados jaspilito [39], que, na verdade, é uma variedade do itabirito.

A canga é um minério secundário, constituído de brecha de hematita cimentada por limonita, originada por processo de lixiviação e intemperismo. Possui um baixo teor de ferro e alto teor de fósforo, e, devido a sua porosidade, é utilizada pelas usinas a carvão vegetal. Embora possua reduzida relevância econômica, há, também, o minério de rolamento, que assim como a canga, é produto de processos intempéricos. Apresenta-se como uma rocha fragmentária, composta por cascalhos de itabirito enriquecidos de ferro [36].

Ainda no grupo dos minérios intemperizados, encontramos a chapinha, que é um itabirito semi-friável, bandado com clivagem conspícua paralela ao bandamento, e o itabirito friável, que desintegra-se em placas e possui bandamento e xistosidade reconhecíveis [40].

No Brasil, as principais regiões produtoras de minério de ferro possuem BIFs. São elas o Quadrilátero Ferrífero e a Província Mineral de Carajás, cujos depósitos apresentam elevados teores de ferro e pequenas frações de impurezas [36].

No Quadrilátero Ferrífero, são encontrados itabiritos, dolomitos ferruginosos e filitos hematíticos, enquanto, em Carajás, predominam as formações de hematitas, itabiritos ou jaspilitos e cangas [36]. [40].

De modo geral, pode-se classificar o minério em dois principais grupos, de acordo com o conteúdo mineral e a textura: o minério itabirítico e o minério hematítico [36].

O minério itabirítico é ideal para o uso em usinas siderúrgicas a carvão vegetal. Caracteriza-se pela alternância entre bandas constituídas de óxidos de ferro e bandas constituídas de sílica. Seus teores de ferro variam entre 20% e 55%. O minério hematítico é mais homogêneo e se constitui, basicamente, de hematita, apresentando teores de ferro superiores a 64%.

Seja qual for o minério, o bem mineral de interesse (ferro) está associado a outros minerais. Para eliminar todos os outros elementos sem relevância econômica, realiza-se o processo conhecido como beneficiamento. O principal objetivo é a máxima recuperação do mineral [16].

Em regra, a lavra é definida como um conjunto de operações cujo objetivo é o aproveitamento da jazida, englobando os processos de extração e beneficiamento [41]. Pode-se dividir a lavra em cinco principais processos: decapeamento, perfuração, desmonte, remoção e transporte, e beneficiamento [28].

No decapeamento, ocorre a abertura da mina, com a remoção do material superficial, o estéril, que pode ser utilizado na recomposição do solo, no descomissionamento da mina, ou no preenchimento de cavas, ainda na fase operacional. Em seguida, acontece a perfuração e a aplicação dos explosivos.

O minério fragmentado pela detonação, denominado ROM (*Run Of Mine*), é transportado em caminhões e esteiras rolantes até a unidade de beneficiamento, onde se dá a separação física dos minerais úteis. A ganga é a parte do minério que não tem interesse econômico [28].

No tratamento, ou beneficiamento, são modificadas a granulometria, a concentração relativa e a forma, porém não são provocadas alterações na identidade química dos minerais. Contudo, alguns autores consideram que, mesmo no tratamento, podem ocorrer alterações de ordem química, por decomposição térmica, por exemplo [15], [42].

Nesse contexto, a aglomeração de finos de minérios (briquetagem, sinterização e pelletização), a ustulação e a calcinação seriam consideradas formas de tratamento de minérios [15], [42].

As principais operações do tratamento são a cominuição (britagem e moagem); a separação granulométrica (peneiramento e ciclonação); a concentração (gravítica, magnética, eletrostática, flotação, etc); o desaguamento (espessamento e filtração); a secagem (secador rotativo, *spray dryer*, secador de leito fluidizado); e a disposição de rejeito (barragens). Normalmente, a cominuição é realizada a úmido, e torna-se necessário eliminar parte da água do concentrado ao final do processo [15], [28], [42].

As operações de concentração se baseiam nas diferenças de propriedades entre o mineral de interesse e a ganga. As principais são: variações de massa específica, suscetibilidade magnética ou condutividade elétrica; propriedades de química de superfície; cor; radioatividade e forma [15].

Na etapa de purificação, os contaminantes que ocorrem em pequena proporção são removidos do minério, ou pré-concentrado e obtém-se um concentrado e um rejeito [16].

No caso do minério de ferro, após o beneficiamento, são gerados os produtos classificados como: granulados, finos para sinter, e finos para pelotas. Os granulados possuem diâmetros que variam entre 25 mm e 6 mm (lump-ore); os finos para sinter, de 6 mm a 0,15 mm (*sinter feed*); e os finos para pelotas, inferiores a 0,15 mm (*pellet feed*).

Os granulados, em geral, são aplicados diretamente nos fornos de redução. Os demais produtos precisam passar por processos de aglomeração [35], [36]. A sinterização é aplicada aos finos para sinter, e a pelletização aos finos para pelotas. O minério que atende a critérios como altos teores de ferro (em torno de 65%) e baixos teores de sílica, alumínio e fósforo é encaminhado aos altos-fornos para a produção do gusa, e aos fornos de redução direta para produção de ferro-esponja. O refino do gusa e do ferro-esponja é feito nas aciarias [35], [36].

O material ultrafino, com partículas coloidais na ordem de 5  $\mu\text{m}$  é denominado lama. Esse tipo de rejeito apresenta grande complexidade de processamento e não pode ser utilizado na produção de ferro gusa, tampouco em processos de aglomeração (sinterização e pelletização) [7], [43], [44]. O aproveitamento desses finos é ineficiente e, por isso, possuem alto potencial de geração de resíduos não reaproveitáveis. Quando em presença de água (cerca de 70%), a lama é denominada de polpa [7], [28], [43], [44].

O fluxograma simplificado do beneficiamento de minério de ferro de Carajás (Figura 3) demonstra a complexidade de uma planta de grande porte.

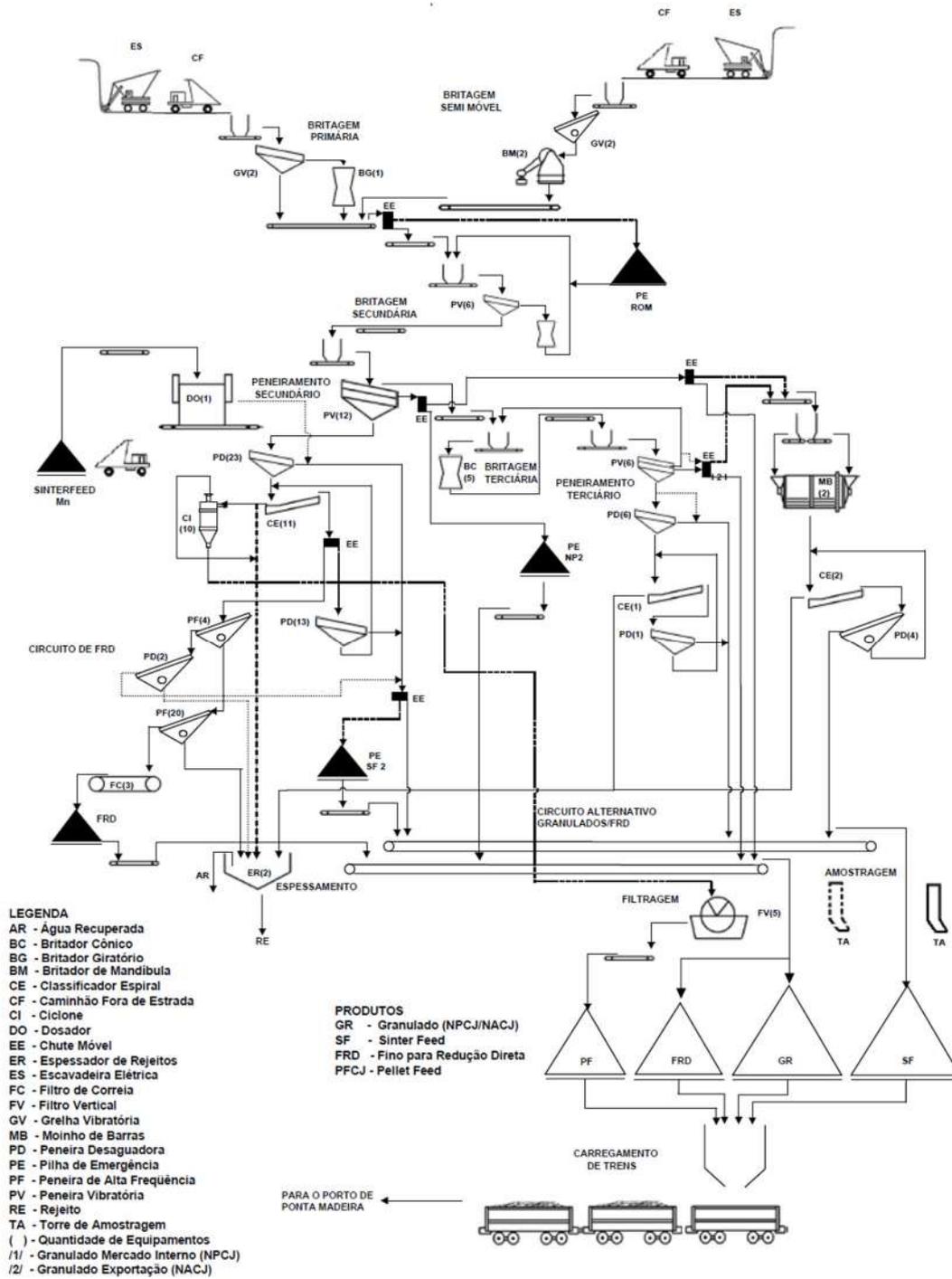


Figura 3 – Fluxograma de beneficiamento do minério de ferro de Carajás, [45].

### 2.1.4 O impacto ambiental da mineração

Historicamente, a indústria da mineração é uma das que mais causam a degradação do meio ambiente. Especialmente em relação ao solo. O foco de investimentos é voltado à linha de beneficiamento e tratamento dos minérios, objeto gerador de lucro [9], [46].

Em termos de resíduos sólidos, a mineração produz o estéril – resíduo de extração – e o rejeito – proveniente do tratamento/beneficiamento do minério. Além desses, há, claro, outros resíduos, como os efluentes das estações de tratamento, e demais materiais, como sucatas e resíduos de óleo em geral [7].

O estéril pode ser mantido na própria mina, encaminhado para pilhas de estéril ou utilizado no preenchimento de cavas exauridas. Em 2008, apenas em Minas Gerais, foram geradas  $375 \times 10^6$  toneladas de estéril, sendo 92,33% desses encaminhados para pilhas de estéril [6].

A expectativa de geração de estéril para 2030 é de 465 milhões de toneladas [28]. O volume pode ser determinado pela *stripping ratio*, que é relação entre uma unidade de estéril por uma unidade de ROM. A média da *stripping ratio* das minas brasileiras de minério de ferro foi de 1,2 em 2016, enquanto a média mundial somou 1,44. A baixa relação estéril/ROM brasileira revela a vantagem de suas formações geológicas [28].

O rejeito, fração desprezada do minério bruto no beneficiamento, não pode ser aproveitado economicamente nas condições em que é gerado, porém, pode se tornar viável futuramente [7], [28], [43].

Em 2014, foram gerados 120 milhões de toneladas de RMF no Brasil. A expectativa para 2030 é de 193,4 milhões de toneladas. De modo geral, os rejeitos frequentemente são classificados apenas em finos ou granulares, sendo esses últimos os materiais arenosos (acima de 0,074 mm) [7], [28], [43].

Os rejeitos granulares são altamente permeáveis, contam com boa resistência ao cisalhamento e boa sedimentação. Essas características auxiliam na estabilização dos depósitos, o que não é observado nas lamas [28].

A polpa possui três principais fases de comportamento: lâmina líquida, lama de sedimentação (consistência pastosa) e lama de adensamento (características típicas de um solo). O comportamento geral é próximo ao de um solo com baixa resistência ao cisalhamento, o que permite sua liquefação quando submetido a

agentes externos (vibrações associadas à movimentação do material, explosões na mina ou movimentos sísmicos) [28].

Há algumas formas de deposição dos rejeitos, como a céu aberto, de forma subterrânea ou subaquática, embora a subaquática não seja utilizada na maioria dos casos. Um método mais otimizado, e custoso, é o empilhamento a seco, denominado de *dry stacking* [7], [43].

O depósito em aterros causa danos à vegetação local, provoca erosão e transporte de poluentes através de escoamento superficial, contribuindo com a contaminação do solo e dos recursos hídricos [47].

A deposição em reservatórios, criados por diques de contenção ou barragens, é a mais comum (94% dos casos, segundo dados de 2013 [48]). Por isso, é aquela que merece maior atenção.

As estruturas podem ser construídas com solo natural ou com os próprios rejeitos, sendo classificadas como barragens convencionais e de contenção alteadas com rejeitos, respectivamente. O principal fator de risco é a concentração de água, por ser um agente instabilizador. Mesmo assim, consta que boa parte dos rejeitos são transportados para a área de disposição com um alto teor de água (apenas 10% a 25% de sólidos) [7], [47], [48].

Há três formas construtivas básicas dessas estruturas: o alteamento para montante, de jusante e por linha de centro (Figura 4). Desses, os métodos por montante e pela linha de centro são os mais econômicos [7].

A ANM reconhece a fragilidade do sistema a montante – modelo largamente adotado nas décadas de 1970 a 1990 – e, em face do histórico de acidentes recentes em barragens de mineração (Herculano Mineração, Samarco Mineração, Mont Polley (Canadá) e Vale S.A.) recomenda que esse modelo não seja mais tolerado [49].

No método para montante, mais antigo, simples e econômico, é construído um dique de partida, usualmente de material argiloso, e o rejeito é lançado à montante da linha de simetria do dique. O material depositado, no caso o rejeito, se torna a fundação do próximo alteamento. Podem ocorrer rupturas por percolação e por erosão, dada a ocorrência de gradientes hidráulicos elevados [7], [28].

No método de linha de centro, o eixo vertical dos alteamentos é coincidente com o eixo do dique de partida, porém o comportamento geotécnico se assemelha ao alteamento para jusante [7], [28].

Finalmente, no método de jusante, que ocupa áreas muito maiores, os alteamentos são realizados para jusante do dique de partida, e o risco de rompimento por liquefação é reduzido. Cada alteamento é estruturalmente independente da disposição do rejeito [7], [28].

Há, ainda, alguns métodos mais custosos que são pouco empregados. O empilhamento drenado utiliza uma estrutura drenante de grande capacidade para eliminar a água livre. Já no empilhamento a seco, ou *dry stacking*, a água é evaporada até teores de sólidos superiores a 80%, e não há necessidade de construir uma barragem [7].

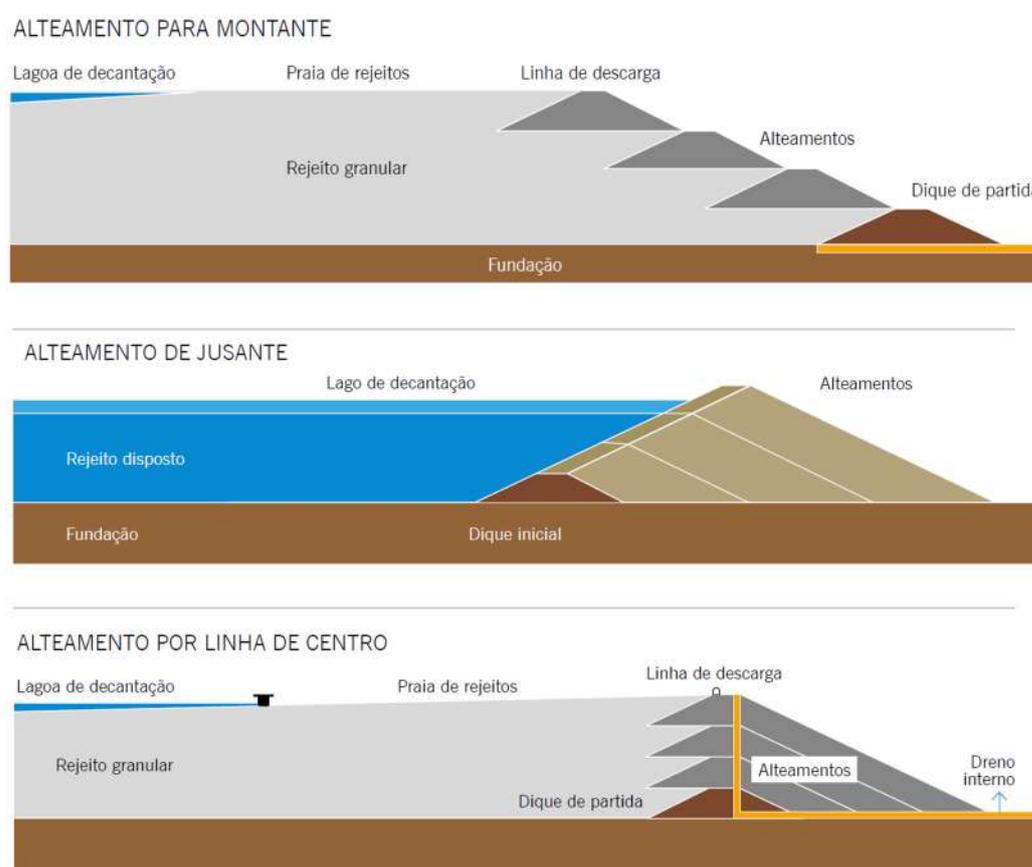


Figura 4 – Esquema das formas clássicas de alteamento de barragens de rejeitos, adaptado de [7].

O desafio do manejo dos rejeitos de mineração é global. Na Europa, as minas e pedreiras geram, aproximadamente, 55% de todo o resíduo industrial [47]. Apesar de metade dos países europeus não possuir uma indústria mineradora significativa, alguns destacam-se pela elevada geração desses resíduos em relação às outras atividades industriais. É o caso de Bulgária, Romênia e Suécia, onde a mineração responde por mais de 60% de todo o resíduo gerado [50], [51].

Na China, os rejeitos de mineração também estão entre os principais resíduos industriais e, em 2006, estavam em operação cerca de 8.000 minas, com descarte de, aproximadamente, 59,7 bilhões de toneladas de rejeitos, sendo um terço de RMF [50], [51].

O principal problema associado às barragens é o rompimento, que tem consequências extremamente graves. Contabilizando o número de acidentes por década, constata-se que nos anos 1960 ocorreu um aumento significativo de rompimentos, totalizando 48. Na década de 1970, subiu para 56, até que nos anos 2000 ocorreu uma redução para 20 [12]. Mesmo com o desenvolvimento de técnicas mais seguras e do aparato de monitoramento, a incidência de casos de rompimentos ainda é elevada.

Apenas no Brasil, até 2018, os rompimentos vitimaram 34 pessoas, sendo 19 apenas pela barragem de Fundão, em Mariana, Minas Gerais [12]. Em 2019, com o acidente de Brumadinho, também em Minas Gerais, registraram-se, até a publicação deste trabalho, 248 mortes e mais de 20 desaparecimentos [8].

Analisando os casos, não há relação direta entre o volume da barragem e o número de vítimas fatais [52] porque são muitas as variáveis envolvidas: o número de pessoas na área de inundação, o tempo da onda de inundação até as áreas habitadas, o treinamento da população para casos de emergência, e a eficiência de sistemas de alerta, entre outras.

Na Tabela 4, há um compilado dos principais acidentes reportados em barragens de rejeitos de mineração.

Tabela 4 – Principais acidentes com vítimas fatais em barragens [8], [12], [53].

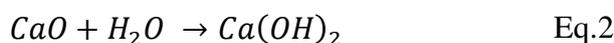
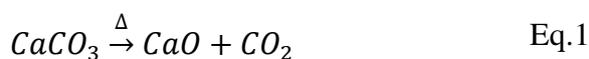
<b>Ano</b>	<b>País</b>	<b>Mina/Localidade</b>	<b>Número de vítimas fatais</b>
1965	Chile	El Cobre Old Dam	Mais de 200
1966	Bulgária	Mir Mine	488
1966	Inglaterra	Aberfan, Wales	144
1970	Zâmbia	Mufulira	89
1972	Estados Unidos	Buffalo Creeck	125
1974	África do Sul	Bafokeng	12
1978	Zimbabwe	Arcturus	1
1979	Japão	Mochikoshi	1
1981	Estados Unidos	Eastover Mining	1
1985	Itália	Prealpi Mineraria	268
1986	China	Huangmeishan	19
1986	Brasil	Fernandinho	7
1988	China	Jinduicheng	20
1993	Peru	Marsa Mining	6
1994	África do Sul	Harmony Gold	17
1995	Filipinas	Manila Mining	12
2000	China	Nandan Tin	28
2001	Brasil	Rio Verde	5
2008	China	Tashan Mining	277
2014	Hungaria	MAL Magyar	10
2014	Brasil	Herculano	3
2015	Brasil	Fundão, Mariana	19
2015	Myanmar	Hlan Shan Myonwesu	113
2019	Brasil	Córrego de Feijão, Brumadinho	248 mortos e 22 desaparecidos

## 2.2 Materiais cimentícios

### 2.2.1 A origem do cimento e do concreto

O cimento, como se conhece hoje, é um aglomerante hidráulico – material inorgânico finamente moído que, em presença de água, forma uma pasta que endurece a partir de reações de hidratação, e mantém sua resistência e estabilidade mesmo submerso. Porém o cimento, enquanto ligante, também já foi concebido com outro conceito.

As civilizações antigas (gregos, romanos e egípcios) produziram os primeiros materiais cimentícios, não hidráulicos, a partir da queima de cal e da adição de água. Esses materiais endureciam em presença de dióxido de carbono, a partir das seguintes reações: calcinação do carbonato de cálcio para produção da cal (Eq.1), hidratação da cal para produção do hidróxido de cálcio (Eq.2), e carbonatação da cal hidratada para produção do carbonato de cálcio (Eq.3) [54].



Comumente, os materiais cimentícios são produzidos a partir do processo de calcinação e possuem propriedades adesivas [54]. O concreto, por sua vez, é uma denominação genérica que nem sempre indica o mesmo material. Não é incomum encontrar definições distintas na literatura.

Mas, basicamente, pode-se definir o concreto como um compósito formado por cimento, água, agregados – os quais podem conter variadas proporções de areia e brita – e aditivos minerais [13]. A utilização desse, que é o mais importante material da construção civil no mundo, foi desenvolvido há milhares de anos. A cronologia aproximada é a seguinte [55]:

Concreto Antigo	5000 a.C. – 100 a.C.
Concreto Romano	100 a.C. – 400 d.C.
Concreto Medieval	1200 d.C. – 1600 d.C.
Concreto da Revolução Industrial	1600 d.C. – 1800 d.C.
Concreto Moderno	1800 d.C. em diante
Concreto com agregados reciclados	1946 d.C.
Concreto de Alto Desempenho – C.A.D.	1990 d.C.
C.A.D. com agregados reciclados	2000 d.C.

Apesar dos romanos frequentemente serem creditados pela criação do primeiro concreto, acredita-se que os egípcios já haviam utilizado o material milhares de anos antes, nas grandes pirâmides [56]. No entanto, tampouco foram os egípcios que inventaram o concreto, cujo exemplar mais antigo que se tem notícia data de 5600 a.C. Foi encontrado nos anos 1960, no piso de uma cabana em Lepenski Vir, Sérvia. O piso, com 25 cm de espessura, foi produzido com cal, areia e cascalho [57].

O concreto romano foi criado com a mistura de cinzas vulcânicas encontradas em Pozzuoli (hoje comuna italiana na província de Nápoles), cal hidratada e argila queimada. É interessante notar que Pozzuoli é a origem da palavra pozolana, material cuja definição se encontra no tópico 2.2.4. Esse material, curado em água, atingia resistências muito superiores aos antigos cimentos não hidráulicos, e foi utilizado em larga escala nas construções civis da época [13], [55], [57].

Entre suas principais aplicações, estão o Panteão (127 d.C.), o Coliseu de Roma (80 d.C.), o Anfiteatro de Pompéia (75 a.C), os sistemas de abastecimento de água, de drenagens e rede de esgotos [13], [55], [58].

Anos mais tarde, viriam o concreto medieval, que tem como exemplar a Catedral de Salisbury, na Inglaterra e o concreto da revolução industrial com cimento hidráulico. Até que, em 1824, patenteado por Joseph Aspdin, no Reino Unido, finalmente surgiu o cimento Portland e o concreto moderno [13], [55].

## 2.2.2 O cimento Portland

O cimento Portland original era produzido com pouca precisão no traço, a partir da queima de calcário puro e argila. O nome é uma homenagem à Ilha de Portland, na Inglaterra, pelas suas características que se assemelhavam ao calcário oolítico, extraído da região [13], [54].

Atualmente, há grande controle tecnológico, e o clínquer (um produto de compostos estáveis contendo ferro, alumínio, silício e cálcio), antecessor do cimento, é produzido pela queima de carbonato de cálcio (cal) e rocha de aluminossilicato (argila), a uma temperatura controlada de, aproximadamente, 1450 °C. Os quatro principais compostos formados são dois silicatos e dois aluminatos, nas seguintes proporções [13], [54]:

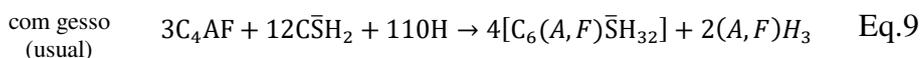
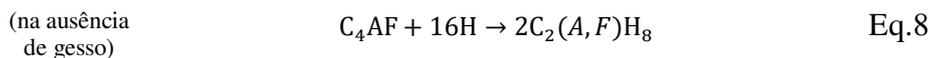
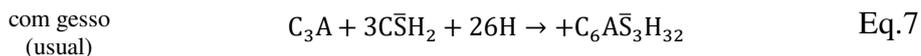
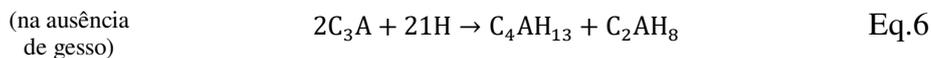
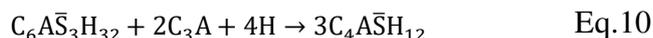
1. Alita	$C_3S (Ca_3SiO_5 = 3CaO.SiO_2)$	50% a 70%
2. Belita	$C_2S (Ca_2SiO_4 = 2CaO.SiO_2)$	15% a 30%
3. Aluminato	$C_3A (Ca_3Al_2O_6 = 3CaO.Al_2O_3)$	5% a 10%
4. Ferrita	$C_4AF (Ca_2AlFeO_5 = 4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3)$	5% a 15%

No estudo do cimento são utilizadas nomenclaturas próprias, para facilitar a escrita de formulações, por vezes, complexas e extensas. As principais abreviações encontradas são [59]:

C=CaO	S=SiO <sub>2</sub>	A=Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	F=Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
M=MgO	K=K <sub>2</sub> O	$\bar{S}$ =SO <sub>3</sub>	N=Na <sub>2</sub> O
T=TiO <sub>2</sub>	P=P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	H=H <sub>2</sub> O	$\bar{C}$ =CO <sub>2</sub>

Após a queima, o clínquer é resfriado, pulverizado e recebe pequenas frações de gesso, ou sulfato de cálcio, que atuam como retardadores de pega, formando o produto conhecido como cimento [13], [54]. Atualmente, há uma série de tipos de cimento Portland, para fins específicos e com diferentes teores de adições de pozolanas, escória e *filler* carbonático.

A hidratação do cimento se dá em presença de água, quando são formados os produtos que conferem a resistência mecânica. As equações de hidratação são apresentadas a seguir [60], [61]:

**Reações dos silicatos:****Reações dos aluminatos:****Reação da etringita com o C<sub>3</sub>A, formando monossulfato:**

O produto de hidratação mais importante é o C-S-H (silicato de cálcio hidratado), que representa 50%-70% da pasta de cimento endurecido e é resultante da hidratação do C<sub>3</sub>S e do C<sub>2</sub>S (Eq.5 e Eq.4). O silicato de cálcio hidratado é, por vezes, denominado C-S-H *gel*, sendo um composto relativamente amorfo, e por não ter estequiometria bem definida as equações podem sofrer variações [13], [54], [60], [62]. Também são formadas as fases CH – portlandita (Eq.5 e Eq.4), AFm – monossulfato (Eq.10) e AFt – trissulfato (Eq.7).

As fases AFm (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-mono) possuem como fórmula geral [Ca<sub>2</sub>(Al,Fe)(OH)<sub>6</sub>].X.xH<sub>2</sub>O na qual X representa um ânion, como, por exemplo: OH<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ou CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. Dentre essas fases, pode-se citar C<sub>4</sub>A $\bar{S}$ H<sub>12</sub>, conhecida como monossulfato, ou monosulfoaluminato [59].

As fases AFt (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-tri) possuem fórmula geral [Ca<sub>3</sub>(Al,Fe)(OH)<sub>6</sub>.12H<sub>2</sub>O]<sub>2</sub>.X<sub>3</sub>.xH<sub>2</sub>O em que x ≤ 2. O principal composto dessa fase é a etringita (Ca<sub>3</sub>Al(OH)<sub>6</sub>.12H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>.(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.2H<sub>2</sub>O [59], formada pela hidratação do C<sub>3</sub>A em presença de gesso (Eq.5). A etringita constitui, geralmente, 15%-20% do cimento hidratado [62].

O C<sub>3</sub>A é o composto que libera o maior calor de hidratação, tendo sua reação controlada pela adição de gesso, o que leva à formação de etringita e, conseqüentemente, de monossulfato, produto da reação da etringita com o C<sub>3</sub>A

(Eq.7 e Eq.10). Quando não há adição de gesso, a reação ocorre muito rapidamente formando fases metastáveis  $C_4AH_{13}$  e  $C_2AH_8$  do grupo AFm, que são convertidas em  $C_3AH_6$  (Eq.6). Já entre os silicatos, a reação do  $C_3S$  é a que libera mais calor e produz a maior porcentagem de C-S-H, sendo responsável pela maior resistência nas primeiras idades (Eq.5) [63].

O  $C_2S$  reage de forma lenta – após alguns dias – impactando pouco na resistência até os 28 dias, porém contribui substancialmente com o aumento da resistência em idades avançadas [13], [54], [59].

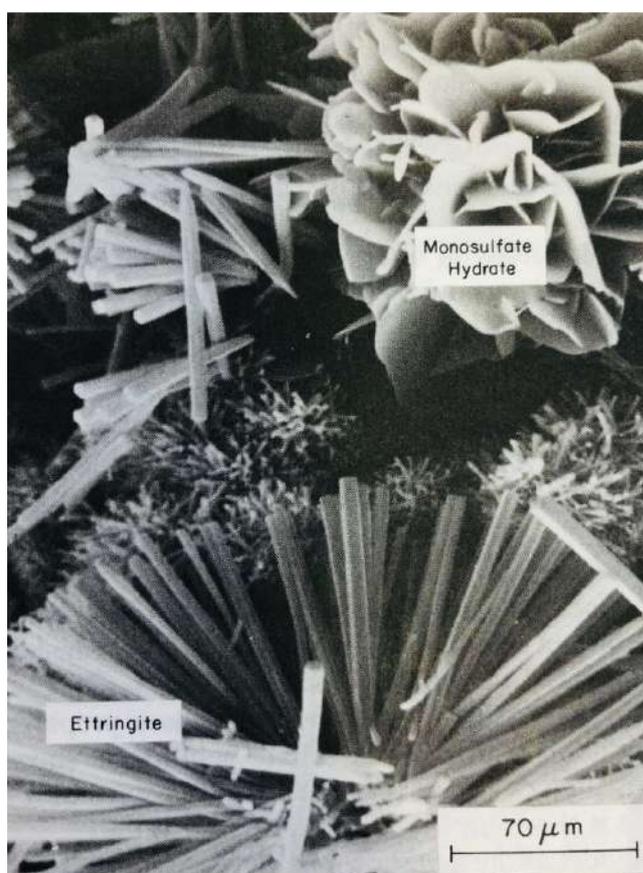


Figura 5 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura da etringita e do monossulfato [62].

A resistência do concreto à compressão aumenta de forma expressiva até os 28 dias, data de referência para os ensaios mecânicos. Após esse período, tende a crescer residualmente, à medida que os grãos não hidratados entram em contato com a água. A resistência à compressão é função principalmente da relação água/cimento ( $A/C$ ), capacidade de hidratação, condição de cura, idade e porosidade [13].

Quanto maior o fator  $A/C$ , maior a porosidade, que tem grande influência nas propriedades mecânicas e de transporte de agentes agressivos no concreto [64]–[66]. Há uma relação inversa entre porosidade e resistências nos sólidos, que pode ser descrita pela seguinte equação [62] :

$$S = S_0 e^{-kp} \quad \text{Eq.11}$$

Onde:

$p$  = porosidade do material;

$S$  = resistência do material com a porosidade  $p$ ;

$S_0$  = resistência intrínseca do material com a porosidade nula;

$k$  = constante.

A resistência mecânica depende, basicamente, do material sólido, cujo peso e volume aumentam com o avanço da hidratação. Com o passar do tempo, a porosidade tende a diminuir, uma vez que os produtos hidratados ocupam volumes superiores ao do cimento não hidratado, e parte desse material deposita-se nos poros [64]. Além disso, porosidade é também um indicador de durabilidade, por ser fundamental no transporte de massa. Os agentes agressivos, como íons cloreto e dióxido de carbono, penetram no concreto pela rede porosa, e, por isso, concretos duráveis tendem a ser densos [66].

Na literatura, há diferentes padrões na nomenclatura do dimensionamento dos poros. A IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) considera como microporos aqueles inferiores a  $0,002 \mu\text{m}$ ; mesoporos, de  $0,002 \mu\text{m}$  a  $0,050 \mu\text{m}$ ; e macroporos superiores, a  $0,050 \mu\text{m}$  [67].

Luxmoore [68], na análise de solos, define como microporos aqueles inferiores a  $10 \mu\text{m}$ ; mesoporos, de  $10 \mu\text{m}$  a  $1000 \mu\text{m}$ ; e macroporos superiores, a  $1000 \mu\text{m}$ . Mais detalhadamente, também no estudo de solos, classifica-se macroporos, acima de  $75 \mu\text{m}$ ; mesoporos, entre  $75 \mu\text{m}$  e  $30 \mu\text{m}$ ; microporos, entre  $30 \mu\text{m}$  e  $0,5 \mu\text{m}$ ; ultramicroporos, entre  $5 \mu\text{m}$  e  $0,1 \mu\text{m}$ ; e criptomicroporos, abaixo de  $0,1 \mu\text{m}$  [69], [70].

No caso de matrizes cimentícias, pelas características microestruturais, é possível dividir os poros pela forma com que são gerados e pelo tamanho. Em geral, consideram-se cinco principais categorias [71]:

1. poros na matriz cimentícia, que incluem os poros entre cristais de C-S-H (*gel pores*) e os poros capilares, os poros de conchas ocas (*hollow-shell pores*) e as bolhas de ar aprisionado (*air voids*);
2. poros nos agregados;
3. poros associados à interface entre agregados e pasta de cimento;
4. vazios, criados pela água e pela compactação inadequada;
5. descontinuidades na matriz cimentícia por instabilidade dimensional, ocasionada por mudanças de temperatura e umidade.

Os cristais de C-S-H, espécie de gel amorfo coloidal, são formados nas cavidades da matriz preenchidas por água. Possuem, em média, porosidade na ordem de 28%, e os poros provenientes desse material são conhecidos como *gel pores*, que medem de 0,002  $\mu\text{m}$  e 0,0003  $\mu\text{m}$  [69]–[71].

Já os poros capilares se formam pela hidratação do C-S-H, que é expansivo e ocupa um volume 60% maior que o original. Possuem aspecto irregular, por vezes formando canais. Esses poros são influenciados pelo fator A/C e variam à medida que a hidratação avança. Para um fator A/C de 0,5, o volume esperado é de, aproximadamente, 20%, e os diâmetros variam de 0,002  $\mu\text{m}$  a 10  $\mu\text{m}$  [69]–[71].

Já os poros de conchas ocas são formados quando os hidratos estáveis não se precipitam nos limites originais do grão de cimento, formando-se um espaço vazio. Esses poros medem de 1  $\mu\text{m}$  a 15  $\mu\text{m}$ , e podem, eventualmente, se conectar aos poros capilares [71].

Por fim, os vazios constituídos de bolhas de ar aprisionado se formam pela ineficiência na compactação do material, e são normalmente isolados entre si. Contribuem fortemente na porosidade total, mas não para a permeabilidade pela falta de conectividade. Os poros pequenos tendem a ter uma forma próxima à esférica, enquanto os grandes apresentam-se mais irregulares, podendo variar de 1.000  $\mu\text{m}$  a 3.000  $\mu\text{m}$  [71]. A Tabela 5 apresenta um compilado de classificações possíveis.

Tabela 5 - Classificações dos poros, adaptado de Aligizaki [71].

IUPAC [67]		Mehta [62]		Mindess <i>et al.</i> (2002)		
Microporos	< 0,002 $\mu\text{m}$	Espaço entre folhas de C-S-H	0,001 $\mu\text{m}$ a 0,004 $\mu\text{m}$	Microporos (intercamadas)	Poros tipo gel	< 0,0005 $\mu\text{m}$
				Microporos		0,0005 $\mu\text{m}$ a 0,0025 $\mu\text{m}$
Pequenos (gel) capilares	0,0025 $\mu\text{m}$ a 0,01 $\mu\text{m}$					
Mesoporos	0,002 $\mu\text{m}$ a 0,05 $\mu\text{m}$	Poros capilares (baixo A/C)	0,01 $\mu\text{m}$ a 0,05 $\mu\text{m}$	Médios capilares	Poros capilares	0,01 $\mu\text{m}$ a 0,05 $\mu\text{m}$
		Poros capilares (alto A/C)	3 $\mu\text{m}$ a 5 $\mu\text{m}$	Grades capilares		Conchas ocas
Vazios incorporados	50 $\mu\text{m}$ a 1000 $\mu\text{m}$					

### 2.2.3 O impacto ambiental do cimento

A preocupação com o aquecimento global tem estimulado pesquisadores a desenvolver tecnologias que reduzam as emissões de dióxido de carbono e outros gases do efeito estufa [72]. O concreto fornece um campo de estudo abrangente, por ser o material criado pelo homem mais utilizado no mundo, e por ser um grande emissor de dióxido de carbono, na produção do cimento [13], [72].

Apenas em 2017, estima-se que a produção mundial de cimento tenha sido de  $4,1 \times 10^9$  t [73], o que equivale a mais de meia tonelada *per capita*, considerando a população mundial de 7,55 bilhões [20].

A indústria do cimento é responsável por uma parcela importante das emissões de gases do efeito estufa [74]–[76], contribuindo com cerca de 5% a 7% das emissões de todo  $\text{CO}_2$  antropogênico [77]–[80]. Na produção de cimento, com a queima do calcário e argila, há elevada liberação de gás carbônico, tanto pela decomposição do calcário em cal virgem, quanto pelo combustível de aquecimento dos fornos, que trabalham em temperaturas de até 1450 °C [74], [77]–[79], [81]. A reação é descrita pela seguinte equação:



Estima-se que para cada tonelada de cimento produzido, entre 0,6 e 1 tonelada de CO<sub>2</sub> seja emitida [75], [82]. O elevado consumo de energia é suprido, predominantemente, por combustíveis de origem fóssil [82], sendo, no Brasil, o coque de petróleo responsável por mais de 70% do fornecimento energético desse fim [83].

Portanto, a substituição de parcelas de cimento por outros materiais – que não causem prejuízo às propriedades físicas e mecânicas do concreto – ganha importância, na medida em que pode mitigar o impacto ambiental e contribuir com redução dos custos.

Na literatura, há diversas pesquisas no sentido de substituir parcelas de cimento por resíduos da indústria [80]. No futuro, pode-se supor que o uso de aditivos vai crescer, principalmente em função da necessidade de redução do CO<sub>2</sub> [84].

#### **2.2.4 O uso dos aditivos minerais no concreto**

Durante os anos 1970, houve grande interesse no uso de aditivos minerais no concreto, por razões de ordem econômica, ecológica e prática. A incorporação dos aditivos, em certas frações, traz efeitos benéficos em algumas propriedades do concreto, como redução da permeabilidade e dos níveis de hidróxido de cálcio [85].

O termo “aditivos minerais” é normalmente utilizado para tratar de pozolanas ou, de modo geral, materiais que reagem com o cimento, formando novos produtos de hidratação [85], [86]. As pozolanas são materiais de origem natural, ou artificial, que reagem com o hidróxido de cálcio e formam compostos aglomerantes.

São definidas pela NBR 7215 [87] como materiais silicosos ou silicoaluminosos que, por si sós, possuem pouca ou nenhuma atividade aglomerante, mas que, quando finamente divididos e na presença da água, reagem com o hidróxido de cálcio à temperatura ambiente para formar compostos com propriedades aglomerantes. Essa definição também é encontrada na ASTM C-125-00a [88].

Mertens *et al.* [89] citam que algumas pozolanas artificiais, subprodutos da indústria, são amplamente estudadas e se enquadram nessa categoria, como escória de alto forno [90]–[94], cinzas volantes [84], [95]–[97] e sílica ativa [98]–[102]. Mas há também estudos sobre o uso de pozolanas naturais, como metacaulim [86],

[103]–[105], argilas calcinadas [106]–[108], e cinza da casca de arroz [109], [110], entre outras.

A reação pozolânica nos materiais cimentícios é caracterizada pelo consumo do hidróxido de cálcio e pela formação de C-S-H, de forma mais lenta que no cimento Portland sem adição, o que aumenta a resistência mecânica em idades avançadas e a impermeabilidade da matriz [111], [112].

Na presença de pozolanas, com o consumo de hidróxido de cálcio, há um retardo nas reações de hidratação, contribuindo para a redução do calor de hidratação, o que também reduz a formação de fissuras por variação de temperatura. O uso desse tipo de aditivo aumenta a durabilidade, a resistência a ataques de sulfatos e reações álcali-sílica, além de reduzir o custo energético [89], [113], [114], sendo benéfico principalmente para projetos com grandes quantidades de concreto, como pontes e barragens [114].

### 2.2.5 O uso dos *fillers* no concreto

Devido à relevância do concreto no mundo, existe, também, um grande interesse no uso de *fillers*. Neste caso, o termo faz referência a materiais que, em misturas de argamassas, concretos e similares, não sejam reativos com o cimento. Embora alguns autores considerem os *fillers* como qualquer material de preenchimento, fazendo a distinção em relação à pozolanicidade [103], outros tratam todos os materiais como aditivos minerais, distinguindo a neutralidade ou a reatividade de cada um [84].

Há duas abordagens possíveis na aplicação dos *fillers* e dos aditivos minerais: a incorporação em substituição a frações de cimento ou em substituição a frações de agregados. Em geral, a solução mais eficiente é a substituição de cimento por aditivos minerais e de agregados por *fillers*, ou por aditivos. A desvantagem em substituir frações de cimento por materiais inertes é que, com a redução do fator A/C, ocorre também uma perda considerável da resistência mecânica, afetando o desempenho do material [115].

O uso de aditivos e de certos *fillers*, como cinza volante, pó de vidro, pó de calcário, sílica ativa ou quartzo, quando utilizados em substituição a frações de cimento, tendem a aumentar a viscosidade do concreto [116], dependendo do

formato das partículas, da textura da superfície, da distribuição granulométrica e do potencial zeta [112].

Já, quando em substituição a agregados, se o *filler* não for do tipo argiloso, sua adição é benéfica, em razão da redução dos vazios e da permeabilidade, e do aumento da trabalhabilidade e da resistência [117]. Isso porque o material argiloso enfraquece a adesão entre a matriz cimentícia e os agregados. Topçu & Uğurlu [117] apontam ainda, que, mesmo para granulometrias de silte, a elevada superfície específica pode favorecer a absorção de água e, nesse caso, pode ocorrer o efeito indesejável da retração.

Há uma vasta possibilidade de materiais que podem ser utilizados para esse fim. Li *et al.* [115] citam, como exemplos de *fillers*, pó de calcário, pós de rocha, rejeito de mineração, resíduos de conchas e quaisquer outros resíduos sólidos inertes que não são inerentemente cimentícios.

Alguns materiais, mesmo aplicados em substituição a agregados no concreto contribuem, também, com a redução da pegada de carbono. É o caso da biomassa carbonizada, conhecida como biochar. Pela habilidade de capturar o CO<sub>2</sub> do ar, o biochar tem um potencial de auxiliar na redução da emissão de carbono na indústria da construção, se for aplicado como matéria-prima [118].

Cuthbertson *et al.* [119] utilizaram o resíduo da indústria de bioetanol, em substituição à areia e a agregados, e constataram melhora no isolamento acústico, além de redução da densidade, sem que ocorresse redução na resistência à compressão. A aplicação em conjunto com aditivos minerais, como sílica ativa, também é possível, em substituição a frações de cimento, com resultados de resistência superiores a referência [98].

O calcário é, no entanto, o *filler* mais comum [75], e uma série de estudos prova que o material não é pozolânico, embora, tampouco, seja inerte [120]. A substituição de parte do cimento por calcário promove um aumento na formação de produtos de hidratação, a partir do efeito da nucleação heterogênea, que causa o aumento do volume total de sólidos e reduz a porosidade [120].

Com isso, há ganho de resistência mecânica nas primeiras idades, porém, para idades avançadas, há o efeito negativo de diluição, causado pelo maior fator A/C [120].

Portanto, a resistência depende basicamente de uma combinação de efeitos: o aumento da hidratação das partículas de cimento, a diluição, e o aumento do fator efetivo de  $A/C$ .

Bonavetti *et al.* [121] também notam que a porcentagem de hidratação dos grãos de cimento é maior com adição de calcário em todas as idades estudadas, mas, para um fator baixo de  $A/C$ , uma considerável parcela dos grãos continua não hidratada aos 28 dias.

A dolomita, assim como o calcário, também é uma rocha carbonática [75]. Segundo os estudos de Mikhailova *et al.* [122], com substituições de 15% a 25%, há acréscimo de resistência à compressão, já que as partículas ultrafinas deste mineral também possuem o efeito de nucleação.

Deve-se, no entanto, atentar para o tratamento necessário e avaliar o potencial de uso de cada tipo de material. No caso de substituição de agregado por materiais cerâmicos, a absorção de água tende a aumentar, o que promove um acréscimo de resistência mecânica, tanto na flexão como na compressão; porém, provoca redução na densidade [123].

Já com a substituição de frações de cimento por agregado cerâmico de granulometria mais fina, Subaşı *et al.* [124] perceberam redução na resistência à compressão, proporcionalmente ao aumento da fração substituída, assim como redução na aderência do material com o aço.

Algumas aplicações são motivadas por escassez de certos recursos usuais e abundância de outros. Com o crescimento populacional e o desenvolvimento de infraestrutura em áreas costeiras, a demanda pelo uso de agregados marinhos no concreto tem crescido [125].

Os estudos sobre uso de areia marinha, e até mesmo de água do mar, apontam para, em comparação ao concreto convencional, um acréscimo de resistência nas primeiras idades e posterior equiparação nas idades avançadas. Porém, são necessários aditivos e, no caso de concreto armado, a troca do aço por materiais poliméricos. Isso se deve a ao efeito significativo na corrosão do aço induzida pelo cloreto presente nesses materiais [126].

Limeira *et al.* [125] obtiveram, com até 25% de substituição de areia por areia marinha, melhora na coesão do concreto fresco e considerável ganho de resistência à compressão – dos 7 aos 28 dias – em comparação à referência.

Couvidat *et al.* [127] substituíram, na argamassa, toda areia por sedimento marinho, e notaram que para manter a trabalhabilidade foi necessário aumentar, significativamente, a quantidade de água, o que impactou fortemente a resistência mecânica.

Zhao *et al.* [128] substituíram sedimento marinho dragado do porto de Dunkirk por frações de cimento, ocorrendo acréscimo de porosidade, embora os poros possuíssem tamanhos menores. A resistência mecânica também foi reduzida, de acordo com o aumento da fração do sedimento. Comparando com adição de calcário, os sedimentos auxiliaram na hidratação do cimento, de forma mais eficiente, indicando viabilidade no aproveitamento.

A construção civil também fornece resíduos que podem ser aproveitados como *fillers* no concreto. O uso desse tipo de material tem se tornado importante na construção, pela preocupação com o gasto energético, o consumo de recursos naturais e a conservação ambiental [129]. Estima-se que sejam consumidos 10 bilhões de toneladas de resíduos industriais no mundo, e o descarte em aterros sanitários representa um alto custo, que pode ser reduzido com o aproveitamento [129], [130].

Há, ainda, outra importante fonte de resíduos para o reaproveitamento no concreto: a mineração. O descarte desse material apresenta mais riscos, comparado aos resíduos industriais e, a depender do minério, produz um rejeito de características mais próximas ao agregado original. Por essas razões, é interessante investigar as propriedades do material e as consequências desse tipo de incorporação.

## **2.3 As propriedades do rejeito de minério de ferro**

### **2.3.1 Caracterização**

Os RMF contêm, em geral, de 30% a 50% de sólidos em peso, e suas partículas são essencialmente finas, inferiores a 10 mm. Entretanto, é comum identificar algumas partículas com mais de 10 mm pela ineficiência no processamento do minério. As propriedades físico-químicas dos rejeitos dependem, essencialmente, do processo de beneficiamento, bem como do tipo de minério. Mas, em regra, minérios de ferro com alto teor de argila, geralmente, geram mais partículas finas

que outros tipos de minérios [131]. Como são formados predominantemente por quartzo, hematita e magnetita, os RMF são, em grande parte, cristalinos, inertes e com alta resistência à abrasão [132].

### 2.3.2 Granulometria

Há certa discordância entre autores e técnicos na classificação granulométrica, mas na indústria de mineração, rotineiramente, utiliza-se a seguinte nomenclatura para os rejeitos: rejeitos grossos ou granulares – superiores que 0,050 mm; rejeitos finos – entre 0,010 mm e 0,050 mm; lamas (quando em presença de água) ou rejeitos ultrafinos – inferiores a 0,010 mm [44].

Na China, a maior parte dos rejeitos descartados possui granulometria inferior a 0,07 mm [50], e, na literatura, encontra-se tanto o uso de rejeitos com mais de 50% do total, em massa, superior a 0,050 mm [133]–[138], quanto com mais de 50% do total, em massa, inferior a 0,050 mm [132], [136], [139].

Em relação ao formato de partículas, como os rejeitos passam por processos de cominuição, geralmente têm irregularidades e rugosidades acentuadas [137], embora a depender do processo, é possível que estas sejam reduzidas. Embora a areia de rio também tenha irregularidades, sua superfície tende a ser mais lisa que a dos rejeitos [133].

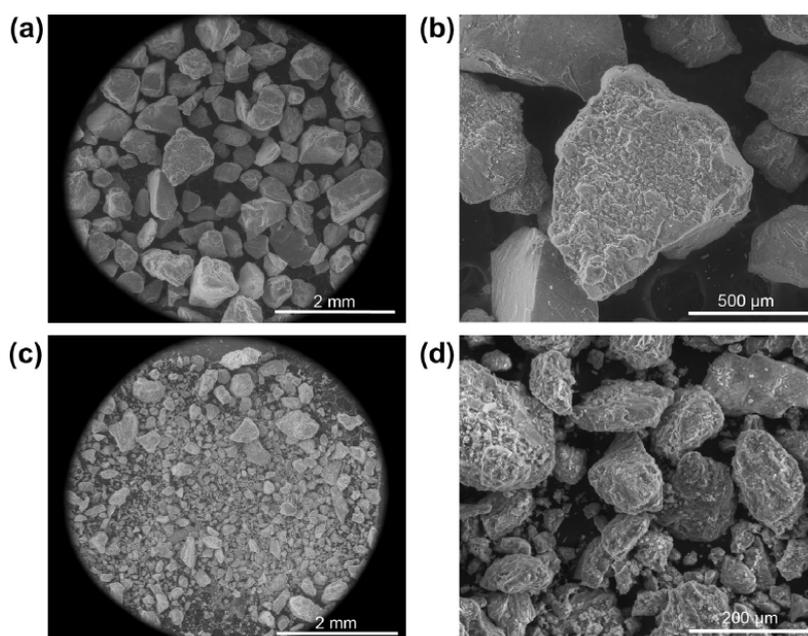


Figura 6 - Microscopia eletrônica de varredura de areia de rio (a e b) e rejeito de mineração (c e d), [133].

### 2.3.3 Massa específica

A massa específica é apresentada de diversas formas. A massa específica real é a relação entre a massa do material seco pelo volume, excluindo-se os vazios e os poros permeáveis. Logo, depende, exclusivamente, da composição química e da granulometria do material. Já a massa específica aparente inclui os vazios e os poros permeáveis e impermeáveis, que, geralmente, estão preenchidos por ar, o que faz com que seja inferior a real.

Na prática, a massa específica aparente é mais variável. Há também a massa específica relativa, que é a relação entre a massa da unidade de volume de um material, incluindo os poros permeáveis e impermeáveis, e a massa de um volume igual de água destilada a uma determinada temperatura [140]. Na Tabela 6, há um compilado com dados da literatura.

Tabela 6 – Dados de massa específica real e aparente do RMF e de areia natural.

Autores	RMF		Areia	
	$\rho$ real (g/cm <sup>3</sup> )	$\rho$ aparente (g/cm <sup>3</sup> )	$\rho$ real (g/cm <sup>3</sup> )	$\rho$ aparente (g/cm <sup>3</sup> )
1 – Carrasco <i>et al.</i> [136]	3,47			
2 - Carrasco <i>et al.</i> [136]	3,14			
3 – Zhao <i>et al.</i> [133]		2,62		2,63
4 – Zhu & Zhou [137]		2,62		2,61
5 – Galvão <i>et al.</i> [132]	3,53 (bulk)	1,62		
6 – Fontes <i>et al.</i> [139]	3,88		2,65	
7 – Xiong <i>et al.</i> [141]		2,95		
8 – Kuranchie <i>et al.</i> [138]		2,65		
9 – Shettima <i>et al.</i> [142]		2,6		
10 – Che <i>et al.</i> [143]		2,97		
Menor	3,14	1,62	2,65	2,61
Maior	3,88	2,97	2,65	2,63
Média	3,51	2,58	2,65	2,62
Mediana	3,50	2,62	2,65	2,62
Desvio	0,30	0,45	0,00	0,01
CV	0,09	0,17	0,00	0,01

- 1 – Rejeito de fração fina - MG, Brasil
- 2 – Rejeito de fração granular – MG, Brasil
- 3 – Rejeito de Indústria Chinesa
- 4 – Autores chineses não especificam a fonte
- 5 – Barragem em Minas Gerais, Brasil
- 6 – Barragem em MG, Brasil
- 7 – Autores chineses não especificam a fonte
- 8 – Rejeito de Mount Gibson Range, Austrália
- 9 – Johor, Malásia
- 10 – Autores chineses não especificam a fonte

A variabilidade da massa específica aparente do RMF é da ordem de 17%, porém, caso fosse descartado o dado de 1,62 g/cm<sup>3</sup>, seria reduzida para 6%. Essa variabilidade é esperada, na medida em que os minérios de ferro e os processos de beneficiamento são diferentes. Já no caso da massa específica real, como esperado, a variabilidade é consideravelmente inferior: em torno de 9%. Na Tabela 6, há poucas referências à massa específica da areia. No entanto, observa-se que, em média, os valores de massa específica aparente são muito próximos aos do rejeito (variação de 1,15%).

Em relação à massa específica aparente do concreto, Zhu *et al.* [137] obtiveram 2459 kg/m<sup>3</sup>, 2471 kg/m<sup>3</sup>, e 2503 kg/m<sup>3</sup> para o concreto, com areia de rio, com RMF e com areia de quartzo, respectivamente. Curiosamente, o concreto com RMF apresentou massa específica inferior ao concreto com adição de areia de quartzo. Porém, esse resultado decorre do fato de que o RMF utilizado por esses pesquisadores possuía densidade de 2,62 g/cm<sup>3</sup>, enquanto a areia de quartzo possuía 2,64 g/cm<sup>3</sup>. Esses dados são referentes a amostras com a mesma ordem de resistência. O impacto na massa do RMF em relação ao agregado usual – areia de rio – é de um acréscimo de apenas 0,5% no peso.

### 2.3.4 Composição química

Analisando as composições químicas de diversos rejeitos de minério de ferro, provenientes de diferentes minas, e, até mesmo de diferentes países, percebe-se que há considerável variabilidade na concentração dos elementos (Tabela 7). No entanto, é evidente a predominância de silício e ferro em todas as amostras.

Tabela 7 – Dados, da literatura, da composição química do RMF.

Fontes	Principais elementos comuns a todos os minérios de ferro em (%)									
	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	CaO	MgO	TiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	L.O.I.
1 - [134]	51,12	44,36	1,22		0,22					2,95
2 - [136]	45,72	34,26	2,06							0,09
3 - [136]	67,97	21,99	0,15							0,4
4 - [139]	24,19	45,92	4,82							4,06
5 - [133]	52,06	9,13	17,14		12,74	3,68	0,45	0,97	0,30	3,23
6 - [50]	73,27	11,60	4,07	0,32	3,04	4,22	0,146	0,41	0,95	2,18
7 - [50]	34,86	29,51	7,42	0,13	8,51	3,68	0,64	2,15	0,37	5,52
8 - [50]	35,66	16,55	5,06		23,95	6,79		0,65	0,47	6,54
9 - [11]	47,39	24,82	7,42		8,85	0,097		0,03	0,70	10,40
10 - [138]	57,31	25,13	9,58		0,03	0,08	0,61	0,04		6,67
11 - [142]	56,0	8,3	10,0	1,7	4,3				1,5	3,3
12 - [144]	63,07	13,82	5,6		8,18	0,23				
13 - [132]	30,0	47,8	21,2	0,1					0,2	
14 - [137]	68,44	7,46	8,27		4,46	3,04		2,29	1,90	2,73
15 - [141]	51,89	13,45	5,39		23,31	1,93		0,57	0,41	7,34
16 - [145]	70,32	10,93	5,1		4,71	4,51		1,3	1,14	1,1
17 - [143]	73,56	9,26	5,75		3,78	2,98	0,43	0,87	1,37	
18 - [146]	68,94	14,54	3,64		3,45	3,77				2,29
Menor	24,19	7,46	0,15	0,10	0,03	0,08	0,15	0,03	0,20	0,09
Maior	73,56	47,80	21,20	1,70	23,95	6,79	0,64	2,29	1,90	10,40
Média	53,99	21,60	6,88	0,56	7,82	2,92	0,46	0,93	0,85	3,92
Mediana	54,03	15,55	5,50	0,22	4,59	3,36	0,45	0,65	0,70	3,23
Desvio Padrão	15,42	13,60	5,23	0,77	7,52	2,03	0,20	0,83	0,57	2,86
CV	0,29	0,63	0,76	1,36	0,96	0,70	0,43	0,89	0,67	0,73

- 1 – Das *et al.* – Rejeito de barragem na Índia  
 2 – Carrasco *et al.* – Rejeito de fração fina, MG, Brasil  
 3 – Carrasco *et al.* – Rejeito de fração granular, MG, Brasil  
 4 – Fontes *et al.* – Barragem em MG, Brasil  
 5 – Zhao & Sun – Rejeito de Indústria Chinesa  
 6 – Zhang *et al.* – Rejeito de Anshan, China  
 7 – Zhang *et al.* – Rejeito de Lava, China

- 8 – Zhang *et al.* – Rejeito de Xika Rock, China
- 9 – Li *et al.* – Rejeito de Anshan, China
- 10 – Kuranchie *et al.* – Rejeito de Mount Gibson Range, Austrália
- 11 – Shettima *et al.* – Johor, Malásia
- 12 – Yi *et al.* – Tonghua, China
- 13 – Galvão *et al.* – Barragem em MG, Brasil
- 14 – Zhu & Zhou – Autores chineses não especificam a fonte
- 15 – Xiong *et al.* – Autores chineses não especificam a fonte
- 16 – Tian *et al.* – Mina de cobre e ferro em Zibo, China
- 17 – Che *et al.* – Autores chineses não especificam a fonte
- 18 – Liu *et al.* – Rejeito fornecido pela mineradora Shougang, China

Além de vestígios de outros elementos, a presença de goethita e/ou magnetita também foi detectada em alguns exemplares [131], [134], [138], [147]. Como esperado, na grande maioria dos casos (16 de 18) o silício é o elemento de maior concentração, posto que o objetivo do beneficiamento é concentrar o ferro.

A rigor, a Tabela 7 apresenta uma análise química elementar em base de óxidos. Portanto, o teor de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  não tem relação direta com hematita, já que um minério magnetítico, ou goethítico, também apresentaria o teor de ferro como  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Dauce *et al.* [147] explicam esse conceito. Os autores estudaram o rejeito de minério de ferro da mina do Complexo Serra Azul, no Quadrilátero Ferrífero, em Minas Gerais, Brasil, e identificaram teores de ferro de 30,3% além da presença de silício e outros elementos. Também identificaram a presença de quartzo, hematita, goethita e traços de magnetita. A partir dos teores detectados, puderam inferir que o material possuía principalmente, em ordem decrescente, quartzo ( $\text{SiO}_2$ ), hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) e goethita ( $\text{FeO.OH}$ ).

Portanto, de maneira geral, é possível afirmar que o rejeito de minério de ferro apresenta, em média, altos teores de silício e teores inferiores de ferro, como é de se esperar.

## 2.4 Influência do RMF na argamassa e no concreto

O rejeito de minério de ferro tem o potencial de ser utilizado como agregado fino, porque é relativamente inerte e possui granulometria significativamente superior à do cimento [133], [136]. Além disso, mesmo quando granulares, isso é, com a maior parte superior a 0,05 mm, há presença de finos [142].

Quanto mais fino o material, maior a área superficial específica, e, conseqüentemente, maior a capacidade de absorção de água [142]. Como a matriz e o agregado têm módulos de elasticidade diferentes, quanto menor for o agregado,

menor será a concentração de tensões que favorecem a abertura de microfissuras [137], [148].

Principalmente na argamassa, a finura dos agregados aumenta a coesão [136] e, ao substituir frações de areia natural por rejeito, ocorre redução da trabalhabilidade. Contudo, esse comportamento também é observado no concreto [142], [145]. Para manter o mesmo nível de fluidez, é preciso aumentar o fator A/C, que tem efeito potencialmente negativo na resistência mecânica [133], [136]. Em oposição, ao substituir o cimento por RMF, ocorre aumento da trabalhabilidade, influenciado pelo aumento do fator A/C [149].

A produção de concreto com alta resistência e durabilidade exige a redução de defeitos internos: vazios e microfissuras. Assim, é preciso aprimorar a composição de finos e a reatividade [137]. Neste aspecto, o RMF cumpre, ao menos, a função de *micro-filling*, aumentando a compactação do concreto, ou da argamassa [137]. Como o RMF é formado em grande proporção por sílica, caso essa seja amorfa, pode, ainda, cumprir a função de reatividade, agindo como aditivo pozolânico [149], [150].

A rigidez e a dureza do rejeito também influenciam a resistência mecânica e podem ser, por vezes, inferiores às da areia natural. No entanto, a textura dos rejeitos tende a ser mais irregular que a da areia de rio, o que poderia produzir uma melhor aderência entre os agregados e a pasta, e, assim, beneficiar a resistência mecânica [133].

A incorporação de RMF também aparenta ter um efeito de redução na retração por secagem. A densificação do material, causada pelo efeito de *microfilling* [136], otimiza a microestrutura porosa, ao mesmo tempo em que a finura do material proporciona um aumento da absorção de água e liberação gradual de umidade [142].

Para compósitos com utilização de fibras, seja no concreto ou na argamassa, é indicado o uso de agregado com granulometria fina. Quanto maior o tamanho do agregado, maior o efeito de aglomeração de fibras, o que prejudica a dispersão homogênea, que é condição necessária, mas não suficiente, para atingir o desempenho esperado [133], [135].

Particularmente no caso de ECC (*Engineered Cementitious Composites*) é imperativo que não se utilize agregado grosso, já que a tenacidade deve ser controlada para atingir o comportamento de *strain hardening*. Nesses casos, o uso de RMF é uma opção viável como agregado fino [133], [135].

Além do aspecto mecânico, há outras propriedades importantes que garantem a durabilidade do concreto. Entre os processos mais prejudiciais, estão os efeitos de carbonatação e penetração de cloreto – principais fontes de corrosão da armadura – que deterioram a estrutura de concreto armado [151], [152].

Isso ocorre porque o pH do concreto de cimento Portland varia, geralmente, entre 12,5 e 13. A elevada alcalinidade fornece proteção contra a corrosão do aço. Tanto a carbonatação quanto o ataque de cloretos tornam o ambiente mais ácido, podendo reduzir o pH para valores inferiores a 9 e favorecer a corrosão, que está associada à acidez do meio [151], [152].

O ataque por cloretos acidifica o meio, pela formação de ácido clorídrico [151], [153]. Nesse sentido, observa-se que ao adicionar RMF ocorre um aumento de movimento iônico, medido pelo ensaio de *Rapid chloride penetration test (RCPT)*, que indica, a partir da mensuração da carga passante, o grau de vulnerabilidade à penetração de cloretos [142].

No entanto, esse ensaio é criticado por diversos autores, por uma série de razões, dentre elas o aumento da temperatura causado pela voltagem – que interfere na medida – e o fato de que a medição leva em conta o movimento de todos os íons, não apenas os de cloreto [154]. Sendo assim, embora os RMF aumentem a quantidade de íons, não necessariamente favorecem o ataque por cloretos.

A carbonatação é, basicamente, o processo em que o dióxido de carbono da atmosfera penetra no concreto e reage com o hidróxido de cálcio e outros hidratos de cimento, formando carbonato de cálcio. Ao que tudo indica, a carbonatação é reduzida com a incorporação de RMF [142], principalmente quando não se aumenta a relação A/C. A medição é realizada a partir da profundidade na seção do corpo de prova em que o pH é alterado.

A principal variável de controle é a relação A/C, cujo aumento causa o acréscimo da porosidade e da permeabilidade, aumentando, também, a profundidade de carbonatação [153]. Entretanto, o tamanho do agregado também influencia, em razão da carbonatação depender da difusão do dióxido de carbono no concreto, que, por sua vez, é função da permeabilidade do meio [155], [156].

Quando há um aumento na proporção de agregados grandes, ocorre, como consequência, um aumento no volume de porosidade pelo acréscimo de tamanho da zona de transição interfacial, ou ITZ (*Interfacial Transition Zone*), entre agregado e matriz [155], [156].

Além desses, o ataque por sulfatos é outra patologia que promove a degradação do concreto e afeta diretamente a durabilidade. A reação química de sulfatos com os compostos hidratados origina produtos expansivos, que acarretam em fissuração [141].

Há algumas formas de se evitar esse processo, dentre as quais, a utilização de um cimento com baixa concentração de  $C_3A$ , a redução da permeabilidade do concreto, e a redução da concentração de  $Ca(OH)_2$ . Para essa última, deve-se utilizar aditivos com baixo teor de  $CaO$  (óxido de cálcio) e materiais que consomem o  $Ca(OH)_2$  (hidróxido de cálcio), por meio de reações pozolânicas. Quanto menor a concentração de  $CaO$ , menor será a formação de  $Ca(OH)_2$  e menor também será a formação de gesso e de etringita [141].

Nesse aspecto, o RMF apresenta grande variabilidade na concentração de  $Ca$ , porém baixa concentração geral, com mediana do teor de  $CaO$  inferior a 5% (Tabela 7). Pode também apresentar atividade pozolânica, quando contiver sílica amorfa.

Causa, ainda, redução da permeabilidade, pelo efeito de densificação, reduzindo a contaminação por agentes agressivos. Posto isso, teoricamente, a adição de RMF, desde que com baixa concentração de  $Ca$ , tem o potencial de auxiliar na proteção do material.

Dessa maneira, o uso do RMF promove a densificação, com o refinamento da estrutura microporosa – aspecto positivo tanto para a resistência mecânica quanto para a durabilidade. A depender do teor de  $Ca$ , a adição do RMF auxilia na proteção a ataque por sulfatos, principalmente se contiver sílica amorfa.

Além disso, também fornece melhoria na prevenção da carbonatação. Ainda faltam informações suficientes para determinar a influência no ataque por cloretos. Em contrapartida, grandes porcentagens de finos causam maior absorção de água, que tem efeito prejudicial, em decorrência da redução da capacidade de hidratação do cimento e do possível aumento da relação  $A/C$  [137]. Assim, é preciso dosar a quantidade de rejeito de forma a balancear os pontos positivos e negativos.

## **2.5 O aproveitamento do RMF na construção civil**

Uma das indústrias mais promissoras à incorporação do RMF é a construção civil, que já o aproveita na produção de cimento, tijolos, concreto e vidro [5], [157].

A aplicação é recente, mas há estudos apresentando métodos para utilização desses materiais como aditivos ao concreto e a cerâmicas [136].

Desde os anos 1980, já se tentava incorporar resíduos de mineração como agregados no asfalto e no concreto. Um dos casos práticos é o uso de rejeito de mineração de cobre no pavimento de uma rodovia federal no Arizona [158].

Che *et al.* [143] verificaram que o uso de RMF como agregado fino é adequado na produção de concreto de baixa resistência, ideal para pavimentos em área rural. No entanto, até mesmo para concretos de alta resistência, é possível balancear frações de RMF em composição com a areia natural.

Shettima *et al.* [142] substituíram frações de areia de rio por RMF, e constataram, em relação à referência, redução de trabalhabilidade e aumento na resistência à compressão e à tração para todas as idades (7 e 28 dias). Para 25% de substituição de areia por RMF, em massa, foram obtidas as maiores resistências, sendo 42,9 MPa, a compressão, e 4,7 MPa, a tração. Além disso, os autores [142] observaram redução na retração por secagem, melhora na resistência à carbonatação e aumento na absorção de água. Porém, também indicam que pode haver maior propensão ao ataque por cloretos.

Tian *et al.* [145] também obtiveram, para 35% de substituição de areia por RMF, em massa, melhora na resistência à compressão, aos 28 dias, e resistência à carbonatação similar à amostra de controle. Ainda, constaram a mesma resistência à entrada de água em teste de impermeabilidade e ligeira deterioração na resistência ao degelo.

Xiong *et al.* [141] estudaram a adição de RMF em pasta cimentícia, e obtiveram melhora na resistência ao ataque de sulfatos, pelo retardo do ingresso de  $SO_4^{-2}$  e pela formação de gesso. A resistência à compressão, com a adição de RMF, foi inferior à referência nas primeiras idades, pela redução de produtos de hidratação, mas superior aos 90 dias pelas reações pozolânicas.

Uchekukwu & Ezekiel [149] substituíram areia e cimento por RMF no concreto. O uso do RMF propiciou aumento na resistência à compressão para os dois casos, porém, na substituição pelo cimento, obtiveram o melhor resultado. O acréscimo de resistência foi de 10% e 38%, para substituição por areia e cimento, respectivamente, a uma fração de 20% de substituição, aos 90 dias. Foi evidenciado que o RMF continha propriedades pozolânicas.

Zhao *et al.* [133] substituíram areia por RMF na produção de UHPC (*Ultra High Performance Concrete*) e constataram que, para frações de até 40%, em massa, aos 90 dias, as propriedades mecânicas foram comparáveis às da amostra de controle. No caso de 100% de substituição, ocorreu significativa redução de trabalhabilidade e de resistência à compressão.

Com a introdução de fibras e a substituição de 50% de areia por RMF, a resistência à flexão aumentou em 10%. Como as partículas do rejeito possuem granulometria inferior à da areia, facilitam a dispersão e aumentam a eficiência no controle de abertura de fissuras [133].

Zhu *et al.* [137] também estudaram a aplicação de RMF em UHPC, e, para granulometria de 0,075 mm a 1,18 mm, notaram que a resistência à compressão cresce conforme aumenta-se a fração de substituição, até que, em 60%, atinge-se o melhor desempenho, para todas as idades. Com o ensaio de microscopia eletrônica de varredura, foi possível constatar que, quanto menor o agregado, menos microfissuras eram visíveis na zona de transição interfacial. Para a mesma granulometria, o desempenho com o uso de RMF apresentou redução desprezível em relação à areia de sílica e melhora em relação à areia de rio [137].

Liu *et al.* [146] substituíram areia por RMF na produção de concreto projetado e, mantendo a mesma relação *A/C* para todas as frações, obtiveram a melhor performance, com 20% de substituição atendendo a todos os requisitos técnicos exigidos.

Carrasco *et al.* [136] produziram argamassa com RMF nas frações granulares e finas, e obtiveram, para todos os traços testados, resistência à compressão superior aos requisitos da NBR 13281 [159]. A inserção foi benéfica para o estado fresco, pelo aumento da coesão, e, para o estado endurecido, com o aumento da resistência à compressão e à tração.

Além do aumento de resistência mecânica, com a redução da porosidade e mudança na adesão entre matriz e agregado, notou-se um aumento no módulo de elasticidade com a incorporação de RMF [136], [142].

Resultados similares foram encontrados por Fontes *et al.* [139], ao substituírem cal por RMF em argamassa. Com redução da trabalhabilidade, substituições de até 20%, em volume, foram ideais. Para manter a consistência, foi necessário adicionar mais água, porém ocorreu melhora na resistência à compressão e à flexão aos 28

dias. Também se constatou a redução de bolhas de ar aprisionado e o aprimoramento das propriedades no estado fresco e endurecido.

A partir de observações em microscópio estereoscópico, Carrasco *et al.* [136] concluíram que, ao aumentar a fração de RMF, ocorre redução na quantidade e no tamanho dos poros. Porém, Zhao *et al.* [133] notaram que, de modo geral, quanto maior a porcentagem de rejeito, maior a ocorrência de macroporos, em decorrência da menor fluidez. A partir de uma determinada consistência, a probabilidade de formação de bolhas de ar aumenta de forma mais acentuada, e por isso a incorporação de certas frações de RMF pode ser prejudicial, nesse aspecto. Para controlar a viscosidade, os autores aumentaram o fator A/C, o que ocasionou um aumento da porosidade total.

Huang *et al.* [135] substituíram micro sílica por RMF na produção de ECC de ultra ductilidade, com fibras de PVA, e obtiveram propriedades mecânicas de resistência à tração e à compressão comparáveis à referência. Com a incorporação do material na granulometria apropriada, há melhora na dispersão das fibras e manutenção das propriedades desejadas.

Com a adição de até 40% de RMF, em massa, em elementos cerâmicos, Das *et al.* [134] produziram telhas com maior resistência e dureza (escala de Mohs), a um custo menor, e mantendo as demais propriedades em conformidade com as normas europeias. Kuranchie *et al.* [138] fabricaram tijolos geopoliméricos com o RMF, que cumpriam os requisitos da ASTM e das normas australianas. A resistividade elétrica reduziu-se em, aproximadamente, 60%, devido ao ferro presente, porém ainda no limite aceitável de 682 kΩm. Comparada a resistência à compressão do tijolo natural, alcançou-se o dobro, atingindo-se 50,35 MPa com variação insignificante na densidade e absorção de água 17% superior. As características mecânicas muito superiores, o menor gasto energético e o menor impacto ambiental compensam o custo 12% superior.

Galvão *et al.* [132] produziram tinta sustentável com RMF como corante e *filler*. Ao ser utilizado com PVA (ligante), os resultados foram promissores, equiparando-se em durabilidade e resistência à tinta industrial, porém a um custo inferior e com menor impacto ambiental.

Isso posto, evidencia-se que são diversas as aplicações de RMF na construção civil, para além da incorporação em concreto e argamassa. Os resultados dos mais variados estudos indicam que, até certa fração de substituição, a aplicação é viável,

não apenas preservando as propriedades necessárias, mas, em muitos dos casos, proporcionando melhora no desempenho das estruturas.

A pesquisa demonstra que há uma série de resíduos que podem ser aproveitados no concreto. No entanto, diante do impacto ambiental, do volume de resíduos gerados pela mineração de ferro, dos elevados riscos e custos envolvidos no descarte em barragens, e das propriedades físicas do rejeito, conclui-se que essa seja uma fonte promissora que deve ser incentivada.

### 3. Programa experimental

#### 3.1 Introdução

O programa experimental foi baseado em três eixos fundamentais, sendo eles: a caracterização do RMF; a análise da interação entre RMF e cimento, realizada na pasta de cimento; e a avaliação da incorporação de RMF no concreto (Figura 7).

O RMF foi caracterizado por ensaios físicos (granulometria, massa específica e quantificação de compostos cristalinos) e químicos (determinação da reatividade).

Na pasta de cimento, foram substituídas frações de cimento por RMF. Nos ensaios de compressão axial, estudou-se a evolução da hidratação do cimento em diversas idades. Também foram realizados ensaios térmicos (TGA e DTG) e ensaios físicos (DRX), para comparar os produtos de hidratação formados. Além disso, a trabalhabilidade da pasta foi avaliada em função da fração de RMF.

Já no concreto, objeto fim da pesquisa, foram realizados ensaios mecânicos de compressão axial e flexão em três apoios (estes, com inclusão de fibras de aço). O RMF foi incorporado em substituição a frações de areia, e a microestrutura foi investigada por microtomografia computadorizada e absorção de água. A trabalhabilidade também foi avaliada em função da fração de RMF.

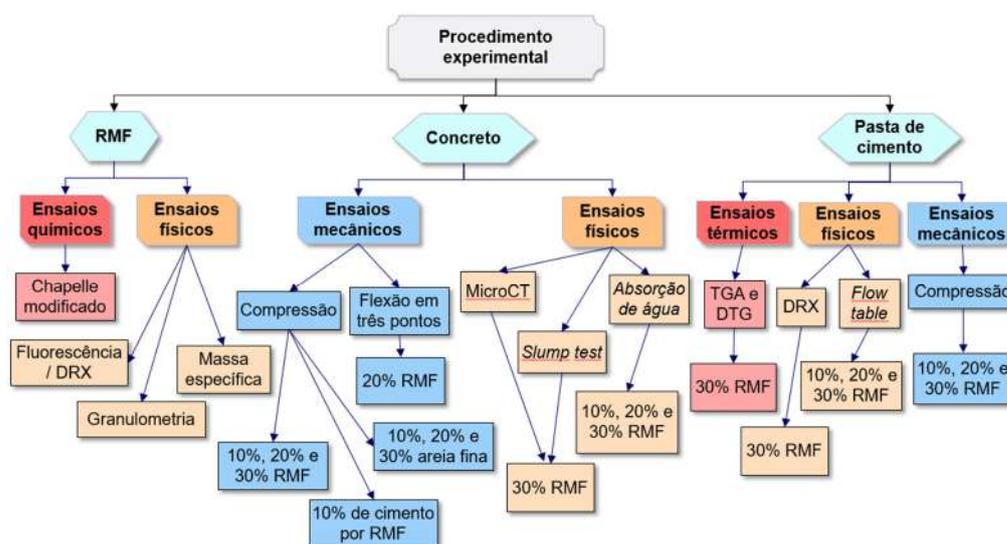


Figura 7 - Organograma do programa experimental.

## 3.2 Materiais utilizados

### 3.2.1 Cimento

Todas as matrizes cimentícias avaliadas foram produzidas com o cimento Portland CP V ARI, fabricado pela LafargeHolcim. O fabricante forneceu os dados de controle de qualidade do lote do cimento utilizado. A curva granulométrica e a massa específica são apresentadas no tópico 4.3.1, para melhor visualização e comparação com os resultados de ensaio do RMF.

A composição química do cimento está disposta na Tabela 8. Outros parâmetros dos ensaios químicos e físicos estão dispostos na Tabela 9 e Tabela 10, respectivamente.

Tabela 8 - Composição química do cimento CPV - ARI (fornecido pelo fabricante).

Elemento	Concentração (%)
SiO <sub>2</sub>	18,76
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,57
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,17
CaO	61,99
SO <sub>3</sub>	3,14
MgO	1,73
K <sub>2</sub> O	0,34
Na <sub>2</sub> O	0,25
TiO <sub>2</sub>	0,27
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,14
ZnO	0,04
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,02
SrO	0,19

Tabela 9 - Ensaios químicos do cimento utilizado (fornecido pelo fabricante)

Ensaio	NBR	Unidade	Média	Especificação norma NBR 11578 [160]
PF 950 °C	NM18/12	%	5,58	<=4,5
SO <sub>3</sub>	NM16/12	%	3,14	<=4,5
RI	NM22/04	%	1,46	<=1
CaO <sub>livre</sub>	NM13/13	%	2,16	não aplicável
MgO	NM14/12	%	1,73	<=6,5

PF 950°C – ensaio para caracterizar a perda ao fogo (entre 900°C e 1000°C)

SO<sub>3</sub> – determinação do teor de trióxido de enxofre na composição

RI – cálculo da porcentagem de resíduo insolúvel na composição

CaO<sub>livre</sub> – determinação do teor de óxido de cálcio livre na composição

MgO – determinação do teor de óxido de magnésio na composição

Tabela 10 – Dados de ensaios físicos do cimento utilizado (fornecidos pelo fabricante).

Ensaio	NBR	Unidade	Média	Especificação norma NBR 11578 [160]
Ret. 75 mic	11579/13	%	0,07	<=6
Ret. 45 mic	12826/14	%	0,53	não aplicável

Ret. 75 mic – determinação do índice de finura com a peneira 75 µm (n° 200)

Ret. 45 mic – determinação do índice de finura por meio de peneirador aerodinâmico

## 3.2.2 Agregados

### 3.2.2.1 RMF, areia natural e brita

Os agregados utilizados na produção de concreto foram o RMF (tópico 3.2.2), a areia natural quartzosa e as britas de gnaiss 0 e 1, com dimensões máximas de 0,84 mm, 6,35 mm, 9,25 mm 19,10 mm, respectivamente. A areia natural e as britas foram classificadas apenas em relação à curva granulométrica, por meio de ensaio de peneiramento (tópico 3.4.2.2).



Figura 8 – Agregados: a) brita 1; b) brita 0; c) areia natural; d) RMF.

O RMF utilizado é proveniente da barragem de Germano, vizinha a do Fundão, que colapsou em 2015, no município de Mariana – Minas Gerais. Coletou-se cinco amostras ao longo do dique de coordenadas  $20^{\circ}12'58.6''S$   $43^{\circ}28'09.5''W$  (Figura 9) para aumentar a representatividade do material. Após a coleta, o material foi homogeneizado e ensacado. A caracterização do RMF foi mais abrangente comparada aos demais agregados. Determinou-se a umidade natural, a massa específica real, a curva granulométrica, a composição química e o índice de pozolanicidade.



Figura 9 – Localização de coleta do RMF: edição em imagem de satélite do Google Earth em 31/8/2018.

### 3.2.3 Aditivos

Na produção do concreto, optou-se por utilizar o aditivo PLASTOL® 4100 – Aditivo Superplastificante tipo II (SP-II N) – (Hiperplastificante) da marca Viapol. O produto é composto por uma solução de policarboxilatos e, segundo a fabricante, possui massa específica de, aproximadamente,  $1,1 \text{ g/cm}^3$ , sendo compatível com todos os tipos de cimento Portland e atendendo aos requisitos das normas brasileiras NBR 11768 [161] (tipo SP-II N) e ASTM C494 [162] (tipo F).

### 3.2.4 Fibra de aço

O modelo das fibras de aço utilizado foi o DRAMIX® 3D 45/30 BL da fabricante Belgo Bekaert Arames. As fibras possuem as extremidades dobradas, para aprimorar a ancoragem, conforme indicado na Figura 10.



Figura 10 – Geometria da fibra de aço utilizada (adaptado de catálogo da fabricante).

Segundo o fabricante, as fibras estão em conformidade com as normas ASTM A820 [163], ISO 13270 Classe A [164], EN 14889-1 [165] e NBR 15530 [166]. As propriedades são detalhadas na Tabela 11.

Tabela 11 – Dados das propriedades das fibras de aço (fornecidos pelo fabricante).

Resistência nominal à tração (N/mm <sup>2</sup> )	1.270
Módulo de Young (N/mm <sup>2</sup> )	200.000
Comprimento (mm)	30
Diâmetro (mm)	0,62
Fator de forma	45

### 3.3 Dosagem e procedimento de moldagem dos corpos de prova

Produziram-se diversos traços, a depender do tipo de análise pretendida. No entanto, apenas três geometrias de corpos de prova foram produzidas (Figura 11). Para os ensaios em que se utilizou alguma geometria diferente, extrairam-se ou coletaram-se fragmentos dos corpos de prova cilíndricos, conforme detalhado em cada caso específico no tópico correspondente.

Os corpos de prova foram sempre moldados em triplicata e desmoldados em 24h, quando, então, eram curados em câmara úmida até a data dos respectivos ensaios. Todos os agregados utilizados foram previamente secos ao ar e não realizou-se qualquer tipo de peneiramento da areia, quando usada. Com isso, buscou-se um menor consumo energético e, conseqüentemente, menor energia embutida no produto final.

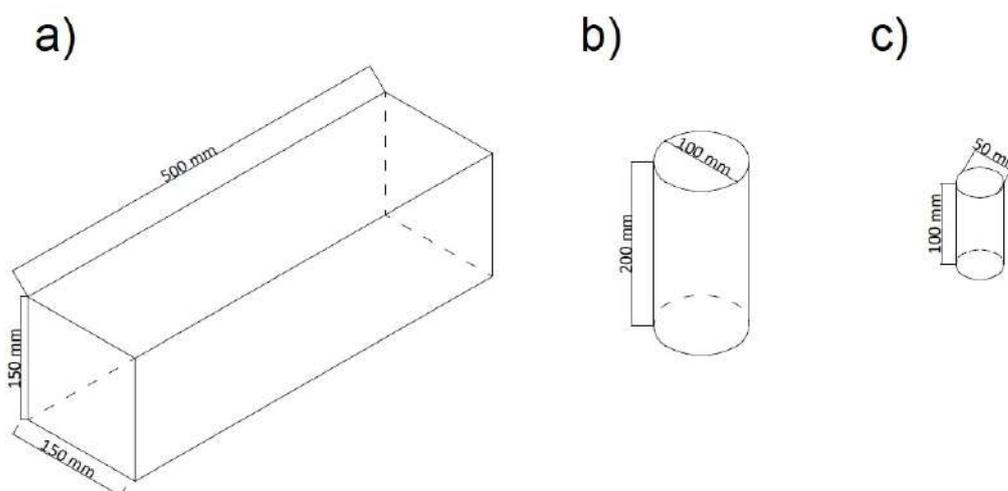


Figura 11 – Geometria dos corpos de prova moldados: a) prisma de concreto; b) cilindro de concreto; c) cilindro de pasta de cimento.

#### 3.3.1 Pasta de cimento

Para investigar a interação química entre cimento e RMF, produziram-se quatro traços de pasta de cimento. A variante dos traços se deu na proporção de substituição de cimento por RMF, com frações de 0% (referência), 10%, 20% e 30%, em massa (Tabela 12).

O fator A/C adotado no traço de referência foi de 0,4, e não se realizou qualquer ajuste na quantidade de água para os demais traços, o que aumentou o fator A/C efetivo, conforme o aumento de substituição.

A primeira razão disso foi a avaliação da reatividade do material e a formação de novos produtos de hidratação, com paridade na disponibilidade de água. A segunda foi a determinação do efeito isolado da substituição de cimento por RMF no concreto. Na prática, há outras variáveis que afetam a resistência mecânica, porém, na pasta, é possível desmembrar apenas o efeito dessa variável, o que auxilia no entendimento global do comportamento final.

Tabela 12 – Traço para substituição de cimento por RMF na pasta.

Material / Traço	Dosagem (kg/m <sup>3</sup> )			
	Ref_P	10% R_P	20% R_P	30% R_P
Cimento	1387,5	1248,75	1110,00	971,25
Água	555	555	555	555
RMF	-	138,75	277,50	416,25

### 3.3.1.1 Procedimento de mistura e moldagem

A mistura foi realizada na argamassadeira eletro-mecânica I-3010, com pá em aço inoxidável e cuba com capacidade de 5 L, da marca Contenco Indústria e Comércio. Na cuba, adicionou-se o cimento e o RMF. O equipamento foi ligado em baixa velocidade e aproximadamente 75% da água foi acrescentada nos primeiros 10 s.

Após cerca de 30 s alterou-se a velocidade para o modo rápido até os 60 s. Então, o misturador foi desligado e, com uma espátula, raspou-se o material aderido à superfície da cuba e da haste de mistura. Finalizada a raspagem, o misturador foi ligado novamente em velocidade reduzida e acrescentou-se o restante de água até que, após três minutos, desligou-se o equipamento, e a pasta foi lançada nas formas, previamente preparados com uma fina camada de desmoldante.

Foram aplicados golpes laterais no molde, a cada 1/3 de volume preenchido. Dessa forma, evitou-se a formação de bolhas de ar. Ao final do processo, os corpos de prova foram cobertos com plástico PVC para evitar a perda de água para o ambiente. Após 24h, os corpos de prova foram desmoldados e deu-se início ao processo de cura em câmara úmida à temperatura de  $(23 \pm 2) ^\circ\text{C}$ .



Figura 12 – Produção da pasta de cimento: a) mistura da pasta de cimento; b) cura dos corpos de prova de pasta de cimento nas primeiras 24h.

### 3.3.2 Concreto

No concreto, foram investigadas quatro situações, divididas nos seguintes grupos:

- 1) substituição de areia natural por RMF;
- 2) substituição de areia natural por areia na granulometria do RMF;
- 3) substituição de cimento por RMF;
- 4) substituição de areia natural por RMF em concreto com fibras de aço.

Para os ensaios referentes aos três primeiros grupos, foram moldados os corpos de prova cilíndricos de concreto. No caso do quarto grupo moldou-se corpos de prova prismáticos, para ensaio de flexão (Figura 11).

Na investigação do grupo 1, produziram-se traços com frações de substituição de 10%, 20% e 30% de areia por RMF, em massa. O fator A/C adotado foi de 0,55, e dosou-se SP (superplastificante) no traço de referência, para uma consistência plástica.

O parâmetro adotado foi determinado por ensaio de abatimento (*slump test*), que é normatizado na NBR NM 67/98 [167] (abordado com mais detalhes no tópico 3.4.2.5.1). Nos demais traços, adotou-se a mesma proporção de SP de 0,03% em relação à massa do cimento, a fim de se verificar a interferência do RMF na fluidez

do concreto. A nomenclatura dos corpos de prova desse grupo é formada pela indicação da porcentagem de substituição e a letra R (de rejeito).

Tabela 13 – Traço para substituição de areia natural por RMF no concreto.

Material / Traço	Dosagem (kg/m <sup>3</sup> )			
	Ref	10% R	20% R	30% R
Cimento	336	336	336	336
RMF	-	64,2	128,4	192,6
Areia natural	642	577,8	513,6	449,4
Brita 1	782	782	782	782
Brita 0	441	441	441	441
Água	185	185	185	185
SP	1,01	1,01	1,01	1,01

No grupo 2, o objetivo foi verificar se o impacto do RMF pode ser atribuído apenas às características granulométricas, por empacotamento, ou se há outros fatores relevantes. Para isso, a partir da curva granulométrica do RMF, obtiveram-se as porcentagens do material em cada intervalo de tamanho de grão. Então, a areia natural foi moída, manualmente, com o almofariz de porcelana, peneirada e separada por frações.

Assim, foi possível produzir areia fina, com precisão de até 74  $\mu\text{m}$  (peneira *mesh* 200) com as mesmas frações granulométricas do RMF. No caso de grãos inferiores a 74  $\mu\text{m}$  – cerca de 40% da composição do RMF – apenas conseguiu-se garantir a granulometria inferior a esse limite. Ou seja, 40% da areia fina era passante na peneira de abertura de malha 200, embora sem precisão de faixas granulométricas. Não há, pois, exatidão de equivalência granulométrica entre a areia fina e o RMF, embora a aproximação seja razoável na escala de influência que se deseja detectar.

Teoricamente, qualquer material inerte na mesma granulometria do RMF seria funcional para essa finalidade. Porém, para eliminar fatores externos, foi empregada a mesma areia usada como agregado. Assim, a comparação entre o grupo 1 e o grupo 2 fornece uma indicação da reatividade e/ou efeito *filler* do RMF. O traço de referência não foi moldado, pela redundância de já ter sido produzido para o ensaio do grupo 1 (Tabela 13).

A identificação dos corpos de prova desse grupo também têm a porcentagem de substituição e o sufixo A (de areia).

Tabela 14 – Traço para substituição de areia natural por areia na granulometria do RMF.

Material / Traço	Dosagem (kg/m <sup>3</sup> )		
	10% A	20% A	30% A
Cimento	336	336	336
Areia fina	64,2	128,4	192,6
Areia natural	577,8	513,6	449,4
Brita 1	782	782	782
Brita 0	441	441	441
Água	185	185	185
SP	1,01	1,01	1,01

Para o grupo 3, o objetivo foi verificar se a incorporação do RMF é capaz de compensar uma ligeira redução no uso de cimento, a partir da variação de resistência mecânica. Apenas um traço foi testado, com substituição de 10% de cimento por RMF. Mais uma vez, a nomenclatura indica a porcentagem de substituição e o sufixo C (de cimento).

Tabela 15 – Traço para substituição de cimento por RMF.

Material / Traço	Dosagem (kg/m <sup>3</sup> )
	10% C
Cimento	302,4
RMF	33,6
Areia Natural	642
Brita 1	782
Brita 0	441
Água	185
SP	1,01

Por fim, no grupo 4, a aplicação do RMF foi testada em um compósito de concreto com fibras de aço. O ensaio mecânico que melhor caracteriza a influência de fibras de aço no concreto é a flexão, pelo aprimoramento da tenacidade do compósito, posto que a matriz cimentícia é frágil, e o aço é dúctil. A eficiência das

fibras depende da adequada dispersão, o que é influenciado pelo tamanho dos agregados. Neste aspecto, a influência da granulometria fina do RMF foi testada.

Para o ensaio de flexão produziu-se prismas de concreto (Figura 11) com fibras de aço. Optou-se por ensaiar apenas dois traços: o de referência e o com adição de 20% de RMF. A identificação desse grupo é feita com a prefixo PF (prisma com fibras) e o sufixo Ref (para referência), ou 20% R (com substituição de 20% de areia por RMF).

Tabela 16 – Traço para substituição de areia natural por RMF em concreto com fibras de aço.

Material / Traço	Dosagem (kg/m <sup>3</sup> )	
	PF Ref	PF 20% R
Cimento	336	336
RMF	-	107
Areia Natural	642	535
Brita 1	782	782
Brita 0	441	441
Água	185	185
SP	1,01	1,01
Fibras	30	30

### 3.3.2.1 Procedimento de mistura e moldagem

A moldagem dos cilindros demandou, em média, 5,2 L de material, considerando uma perda de, aproximadamente, 10%. A mistura dos materiais para a moldagem dos cilindros de concreto dos grupos 1, 2 e 3 (Figura 11) foi realizada no Misturador Planetário, com capacidade de 20 L, da marca Exímea Projetos e Comércio de Máquinas.

O recipiente foi previamente saturado e seco com papel toalha, para evitar a perda de água da mistura. Adicionaram-se os agregados minerais, e ligou-se o equipamento por 60 s, sendo que 75% da água foi adicionada nos 10 segundos iniciais.

Após o primeiro minuto, acrescentou-se o cimento, e o material continuou sendo misturado por mais 60 s. Então, o misturador foi desligado e, com o auxílio de uma colher de pedreiro, o tambor foi raspado, para uma homogeneização

manual, cuja função principal foi desprender os grãos finos das bordas do tambor. Ao fim desse processo, ligou-se o equipamento e adicionou-se o restante da água juntamente com o superplastificante. A mistura continuou por mais cinco minutos.

Antes da moldagem, aplicou-se uma fina camada de desmoldante nos moldes metálicos. De forma similar ao método descrito no caso da pasta de cimento, a cada 1/3 de volume do molde preenchido, foram aplicados golpes em suas laterais, com um martelo de borracha. Ao término da moldagem, também aplicou-se plástico PVC na face em contato com o ar. Os corpos de prova foram desmoldados após 24h e curados em câmara úmida a temperatura de  $(23 \pm 2) ^\circ\text{C}$  (Figura 13).



Figura 13 – Corpos de prova cilíndricos de concreto curando em câmara úmida.

Para a produção dos corpos de prova do grupo 4, utilizou-se a betoneira, cuja capacidade é de 400 L. Como todos os traços eram moldados em triplicata e o volume de três prismas ultrapassa os 30 L, não foi possível manter o Misturador Planetário.

A mistura foi realizada, portanto, em betoneira, seguindo os mesmos procedimentos descritos acima, com exceção da raspagem com colher de pedreiro após o segundo minuto de mistura, pela inviabilidade física. O mesmo método de moldagem foi realizado no caso dos prismas, mas com maior energia na aplicação dos golpes laterais para garantir o adensamento adequado.

## 3.4 Ensaios

### 3.4.1 Introdução

A Figura 14 apresenta uma matriz com todos os ensaios realizados, indicando as principais características de cada um deles, como traço, idade e quantidade de corpos de prova ensaiados.

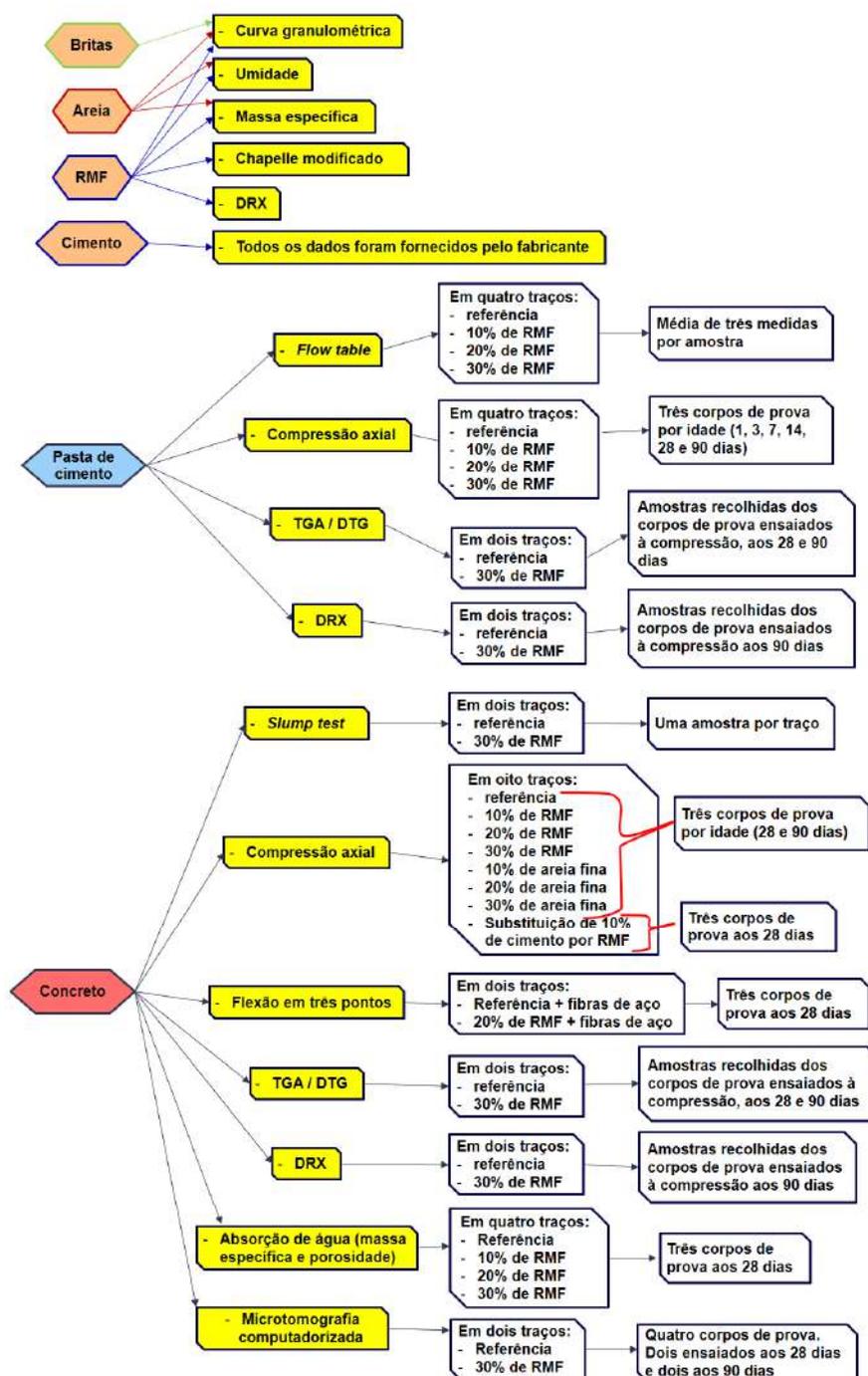


Figura 14 – Matriz geral dos ensaios realizados.

### 3.4.2 Caracterização dos materiais

#### 3.4.2.1 Umidade natural do RMF

Na coleta *in situ*, o RMF foi armazenado em duas camadas de plástico, de forma a evitar a perda da umidade natural. Todo o material foi homogeneizado, e coletaram-se três amostras de, aproximadamente, 8 g para o ensaio de umidade.

As três amostras foram pesadas, em cápsulas metálicas, com a umidade natural, e secas em estufa à temperatura de  $(60 \pm 5) ^\circ\text{C}$ , por um período de 72h. Então, foram novamente pesadas, e seus pesos de água presente e de sólidos calculados. Conduziu-se o ensaio conforme a NBR 6457 [168]. A partir do peso da água e do peso dos sólidos, calculou-se a umidade, utilizando-se a média do resultado das três amostras.



Figura 15 – Cápsulas metálicas e balança utilizadas no ensaio de determinação da umidade do RMF

#### 3.4.2.2 Granulometria dos agregados

A granulometria da areia natural e das britas foi obtida por peneiramento, devido ao tamanho dos grãos, segundo a NBR 7181 [169]. Já para o RMF, obteve-se a curva granulométrica por dois métodos distintos: peneiramento e sedimentação e difração a laser. O peneiramento foi aplicado para determinar frações de 38,10 mm até  $74 \mu\text{m}$ .

Nas granulometrias inferiores, utilizou-se a sedimentação baseada na Lei de Stokes, que correlaciona a velocidade de deposição das partículas, em meio aquoso, aos seus respectivos diâmetros. Nesse método, obtém-se, como resposta, percentuais de acumulação de material, em massa, em relação ao diâmetro.

O segundo método aplicado ao RMF foi a granulometria de difração a laser, utilizando o Cilas 1190 *laser particle size analyzer* (Figura 16). O equipamento possui três lasers que, segundo o fabricante, garantem alta precisão para partículas entre 0,04  $\mu\text{m}$  e 2.500  $\mu\text{m}$ , sendo compatível com as normas ISO 13320 [170] e FDA CFR 21 parte 11 [171].

A difração mede a variação angular na intensidade de um feixe de luz lançado sobre as partículas dispersas da amostra, em meio aquoso. Podem ser usados diferentes dispersantes (água, álcool isopropílico, acetona, etanol, butanona e hexano), sendo que cada um destes possui um índice de refração específico. Para o ensaio, adotou-se a água cujo índice é de 1,33, o menor dentre os citados.

O padrão de dispersão é calculado com base no espalhamento de Mie ou na difração de Fraunhofer [172]. No ensaio, utilizou-se o modelo de Fraunhofer. Nesse método, diferentemente do anterior, no qual o resultado era dado em função da massa, na difração a laser obtém-se a acumulação em função do volume.

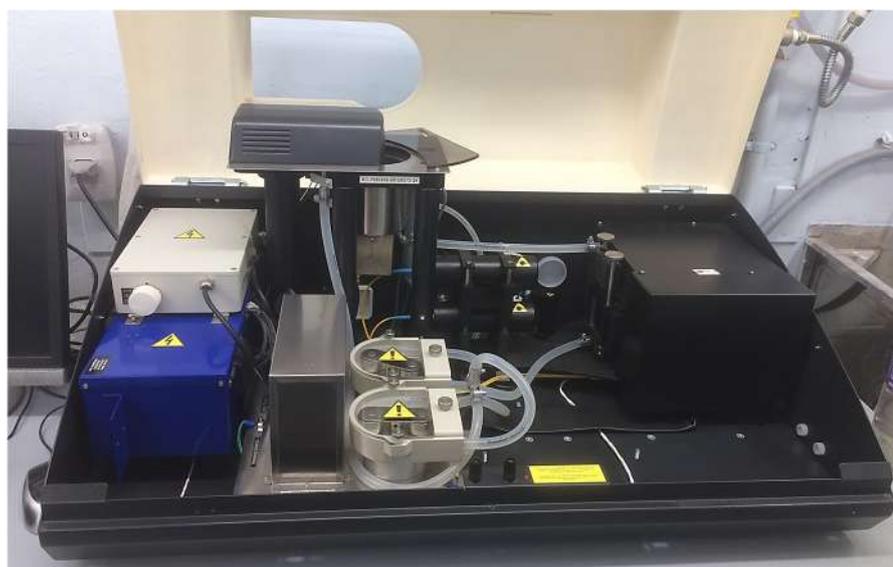


Figura 16 – Granulômetro a laser Cilas 1190.

### 3.4.2.3 Massa específica real do RMF e areia natural

A massa específica dos grãos, ou massa específica real, é a relação entre a massa da partícula sólida e seu volume. As massas específicas da areia e do RMF foram determinadas segundo as recomendações da NBR 6508/84 [173]. Para adequação ao ensaio, o material deve ser inferior a 4,8 mm (passante na peneira # 4), razão pela qual houve a necessidade de peneiramento prévio, no caso da areia. Após esse preparo, o procedimento descrito foi executado da mesma forma para a areia e para o RMF. Realizou-se o ensaio em triplicata, de forma que o procedimento descrito foi aplicado às três amostras.

Inicialmente, secou-se o material em estufa a 105-110 °C por 72h. Após esse período, pesou-se, aproximadamente, 25 g da amostra. Então, pesou-se um picnômetro de 250 ml preenchido com água destilada. O picnômetro foi, em seguida, esvaziado, e inseriu-se a amostra, com água destilada até completar 1/3 do volume do frasco (Figura 17a).

O picnômetro foi, então, acoplado a uma bomba de vácuo para retirar o ar preso entre os grãos (Figura 17b). Decorridos cinco minutos já não havia mais formação de bolhas e a remoção de ar foi encerrada. Depois, preencheu-se o picnômetro com o restante de água necessário para completar seu volume total, e ele foi deixado em repouso em uma bacia com água, por cerca de 30 min, para a equalização das temperaturas. Terminada a equalização, mediu-se a temperatura, e o picnômetro foi novamente pesado.

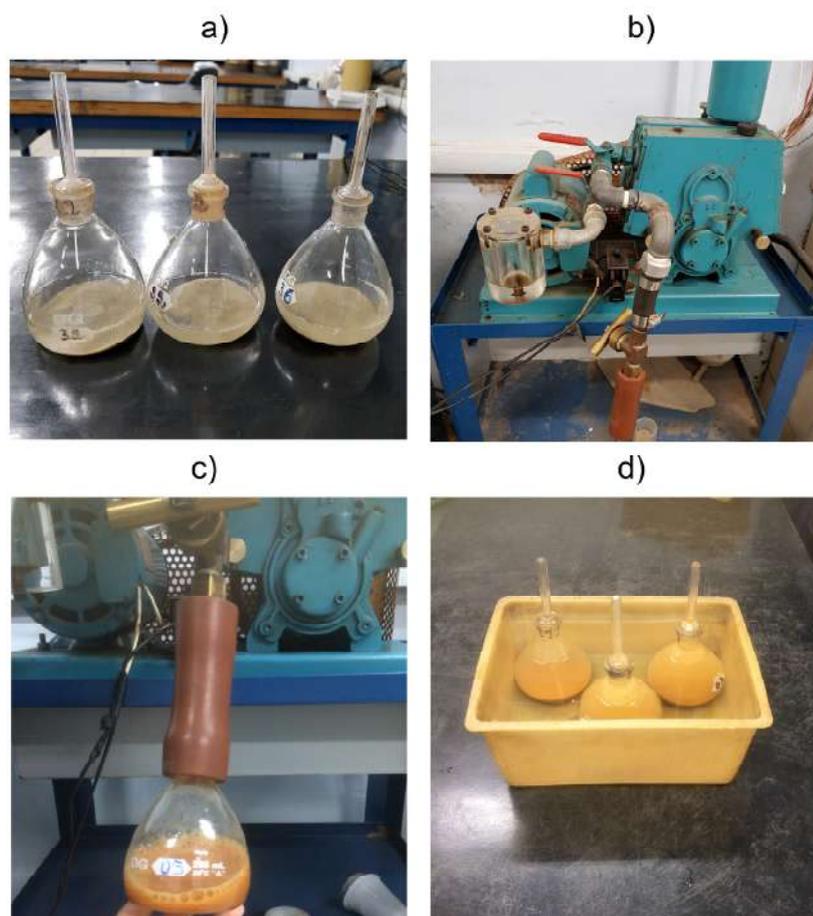


Figura 17 – Ensaio de determinação da massa específica: a) picnômetros com 25 g de RMF e água destilada; b) bomba hidráulica utilizada para retirar o ar das amostras; c) processo de bombeamento do ar preso entre grãos; d) equalização de temperatura dos picnômetros em banho.

#### 3.4.2.4 Índice de pozolanicidade do RMF pelo Método Chappelle modificado

A principal forma de reatividade do RMF se dá por meio de reações pozolânicas, conforme descrito no tópico 2.2.4. Isso se deve ao fato do RMF possuir grande concentração de sílica. A depender do grau de cristalinidade da sílica, o material apresenta, ou não, capacidade de reagir com o hidróxido de cálcio e formar C-S-H. Apenas a sílica amorfa é reativa. A análise do ensaio de DRX (tópico 3.4.2.6) é capaz de revelar a presença de material amorfo e, portanto, o índice de pozolanicidade foi realizado para ser confrontado, o que aumenta a segurança do resultado.

Há uma série de possibilidades de se determinar a pozolanicidade, inclusive indiretamente, em ensaios de compressão (NBR 5751 [174] e NBR 5752 [175]). Porém, foi adotado o Método de Chappelle modificado, descrito na NBR 15895/10

[176] no qual a pozolanicidade do material é determinada a partir de um ensaio químico em que se quantifica o teor de hidróxido de cálcio fixado. Esse é um método considerado mais criterioso do que os métodos indiretos [177].

Consiste em adicionar 1 g do material que se pretende testar e água destilada num frasco Erlenmeyer com 2 g de óxido de cálcio (CaO). Então, promove-se uma reação acelerada, a partir da elevação da temperatura da solução por tempo determinado. Mede-se a quantidade de hidróxido de cálcio fixado por meio de titulação de HCl, e compara-se o resultado com uma amostra sem o material supostamente pozolânico, denominada de branco.

Fez-se o ensaio de duas amostras com RMF e uma amostra de branco. A exata molaridade do HCl foi determinada, previamente, em um procedimento de titulação com tetraborato de sódio (bórax). O óxido de cálcio foi preparado por calcinação de  $\text{CaCO}_3$  (carbonato de cálcio), em mufla a  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ , por 1h (Figura 18). A amostra de RMF utilizada nesse ensaio foi preparada conjuntamente com as amostras usadas no ensaio de DRX, descrito no tópico 3.4.2.6.1.

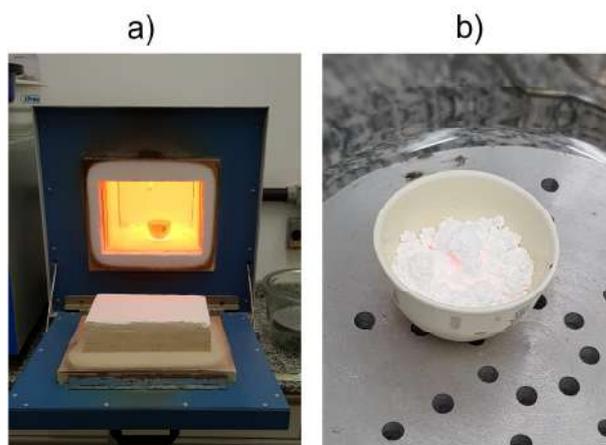


Figura 18 – Calcinação do carbonato de cálcio: a) material em mufla a  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ ; b) óxido de cálcio obtido por calcinação resfriando.

Os frascos de Erlenmeyer com o óxido de cálcio, RMF e água destilada (além do branco) foram deixados reagindo por 16h a  $90\text{ }^\circ\text{C}$  (Figura 19). Ao término, o Erlenmeyer foi resfriado em temperatura ambiente, e adicionou-se uma solução de sacarose e água destilada. A nova solução foi homogeneizada por 15 min, e deu-se início ao processo de filtragem, com papel filtro médio (Figura 20a). Então, foram pipetados 50 mL da solução filtrada, e acrescentado o indicador de coloração

fenolftaleína. Em seguida, a solução foi titulada com o HCl e mediu-se o volume gasto para que a solução rosa se tornasse incolor (Figura 20b).



Figura 19 – Aquecimento dos frascos Erlenmeyer para aceleração da reação de fixação do hidróxido de cálcio.

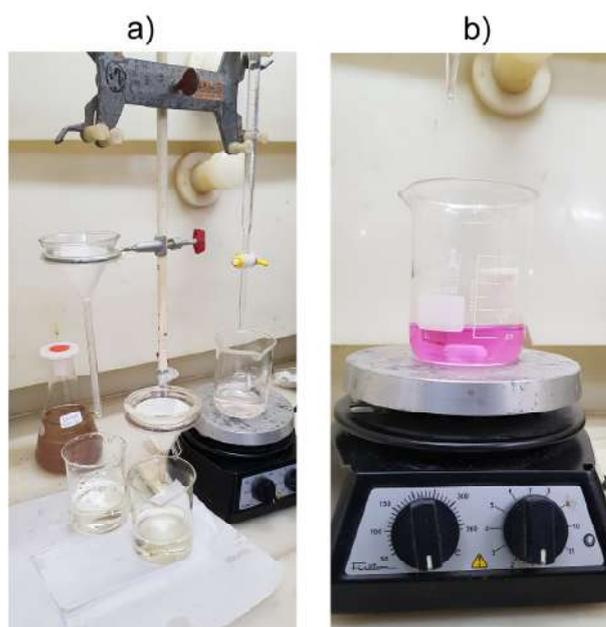


Figura 20 – Ensaio de determinação do IAP: a) filtragem da solução com RMF em papel filtro médio para posterior titulação; b) solução com indicador de coloração rosa para titulação com HCl (titulante).

### 3.4.2.5 Propriedade da matriz no estado fresco: consistência

#### 3.4.2.5.1 Concreto

Determinou-se a trabalhabilidade do concreto segundo o ensaio de abatimento do tronco cone (*slump test*), de acordo com a NBR NM 67/98 [167]. Os dois traços

testados foram o Ref e o 30% R (Tabela 13). Também é possível avaliar o processo de segregação e exsudação qualitativamente.

Para o ensaio, aplicou-se uma fina camada de desmoldante no molde de formato tronco-cônico, cujas dimensões estão especificadas na Figura 21. O molde foi posicionado no centro de uma placa metálica (usada como base) e um ajudante posicionava os pés nas haletas, garantindo a estabilidade.

Então, o molde foi preenchido com o material, e, a cada um terço de volume, foram aplicados 25 golpes com a haste metálica, promovendo a compactação (Figura 21). Completado o volume total e rasada a superfície do concreto, o molde foi retirado, em um movimento vertical. O abatimento foi medido com uma régua, pela variação de altura entre o molde a superfície média do concreto.

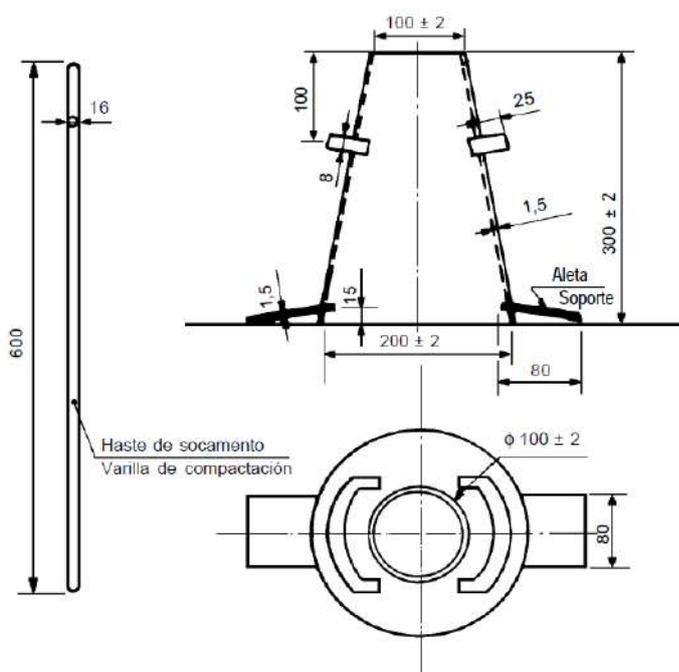


Figura 21 – Dimensões do molde e da haste metálica utilizados no ensaio de abatimento (*slump*), segundo NBR NM 67/98 [167].

### 3.4.2.5.2 Pasta de cimento

Na pasta de cimento, para todos os traços produzidos (Tabela 12), mediu-se a consistência segundo a NBR 13276/05 [178], em ensaio de espalhamento em mesa horizontal (*flow table*). O molde metálico possui formato de tronco-cônico, 12,5 mm de base maior, 8,0 mm de base menor e 5,5 mm de altura.

Após aplicar fina camada de desmoldante, posicionou-se o molde ao centro da mesa e, enquanto uma pessoa o segurava, o material ia sendo depositado. A cada

um terço de volume preenchido, foram aplicados golpes com o soquete metálico, sendo 15 golpes na primeira camada, 10, na segunda, e 5, na terceira. Então, o molde foi retirado em um movimento vertical e o material se espalhou naturalmente.

Devido à alta fluidez das amostras, foram medidos os espalhamentos naturais. Para isso, com uma régua, mediu-se o diâmetro em três posições com, aproximadamente, a mesma variação angular, determinando-se a média aritmética. Em seguida, a manivela da mesa foi acionada, para que a mesa se movimentasse, verticalmente, em movimento de subida e queda, tendo sido aplicados 30 golpes, constantemente, ao longo de 30 s. O espalhamento foi, novamente, medido.



Figura 22 – Ensaio de espalhamento da pasta de cimento: a) molde metálico usado com a pasta de cimento; b) espalhamento para 0 golpes na amostra com 20% de RMF; c) espalhamento para 30 golpes na amostra com 20% de RMF.

### 3.4.2.6 Difração de raios-X

Utilizou-se a difração de raios-X para caracterizar o RMF, quanto à sua química, e para investigar a interação do RMF com o cimento, principalmente com relação à formação de novos compostos de hidratação.

A difração de raios-X é uma técnica analítica bastante útil na identificação e quantificação dos compostos cristalinos presentes em um material. A técnica é baseada na interação entre o feixe de raios-X, lançado sobre a amostra, e os elétrons dos átomos do material, que desempenha a função de rede de difração. O fenômeno gera a difração, na qual são detectados os fótons difratados [182], [183].

O princípio teórico desse método de análise é a interação da onda de radiação, que atravessa uma região com obstáculos de tamanho próximo ao comprimento da onda, e o espalhamento, ou difração decorrente. Parte da onda é refletida e parte da energia transportada é absorvida, o que proporciona a propagação da onda original em várias direções distintas da inicial.

Quando há um padrão de obstáculos periódicos no espaço, ele é denominado como rede ou grade de difração, e é possível distinguir um padrão característico de interações das ondas, que depende do arranjo da rede de difração [184].

O cristal do composto químico representa a rede de difração cujos componentes são os átomos ou as moléculas. A menor unidade de simetria da rede é denominada célula unitária, e nela há toda a informação necessária, já que o cristal é uma construção de várias cópias unitárias transladadas [185].

Cada material é caracterizado por um grupo espacial específico determinado pelos conjuntos de planos hkl. Há uma família de reflexões centradas nos ângulos  $\theta$  (ângulo de Bragg). Na estrutura cristalina, a difração pode ser descrita em função desse ângulo, pela lei de Bragg [186], [187]:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad \text{Eq.13}$$

Onde:

$\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente;

$n$  é a ordem de difração (sempre um número inteiro);

$d$  é a distância interplanar para o conjunto de planos hkl (índice de Miller);

$\theta$  é o ângulo de incidência dos raios-X, definido entre o feixe incidente e os planos cristalinos).

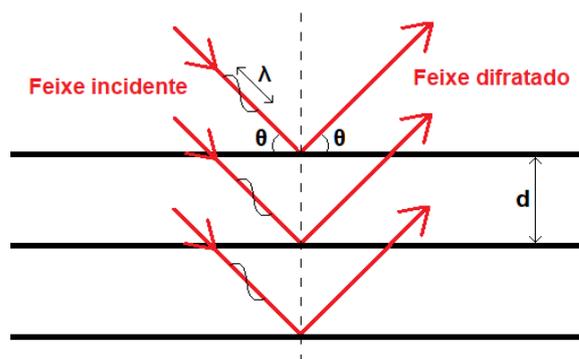


Figura 23 – Princípio da difração de raios-X

Quando as ondas difratadas estão em fase, forma-se um pico difratado. Nesse caso, a diferença de caminho entre os raios é um número inteiro de comprimento de onda. O feixe difratado é, então, convertido em contagem de pontos (*counts*), que são graficamente expressos por meio de picos destacados da linha de base, num espectro de intensidade para determinados ângulo  $2\theta$  [185], [187], [188].

Nos ensaios realizados, a técnica foi aplicada pelo método do pó, com posterior refinamento pelo método de Rietveld, para a quantificação das fases cristalinas presentes no RMF e na pasta de cimento com e sem RMF.

Realizou-se a investigação de interação química entre cimento e RMF comparando-se fragmentos de corpos de prova de pasta de cimento de referência à pasta de cimento 30% R (Tabela 12) aos 90 dias. Nessa idade avançada, mesmo as reações lentas já apresentariam alguma atividade detectável.

Portanto, a comparação das duas amostras indica a influência do RMF na hidratação do cimento. No método do pó, as amostras devem estar pulverizadas e o seu processo de preparo, de extrema importância para a qualidade dos resultados, é descrito no próximo tópico.

Os ensaios foram realizados no Laboratório de Difração e Espalhamento de Raios-X (Lab DRX) da PUC-Rio, no difratômetro, modelo D8 Discover, da Bruker (Figura 24), com tubo de cobre operando a 40mA e 40kV e detector Lynxeye. No caso do RMF, pela óbvia constatação da presença de ferro, utilizou-se um discriminador de energia para reduzir sua fluorescência.

A faixa de varredura ( $2\theta$ ) foi  $10^\circ$  a  $90^\circ$ , com passo de  $0,02^\circ$ , e os seguintes tempos por passo: 2s, 0,3s e 3s, para as amostras de pasta 30%R, RMF e pasta de referência, respectivamente. Os tempos foram ajustados de modo a se obter uma contagem acima de 5.000 para cada amostra.

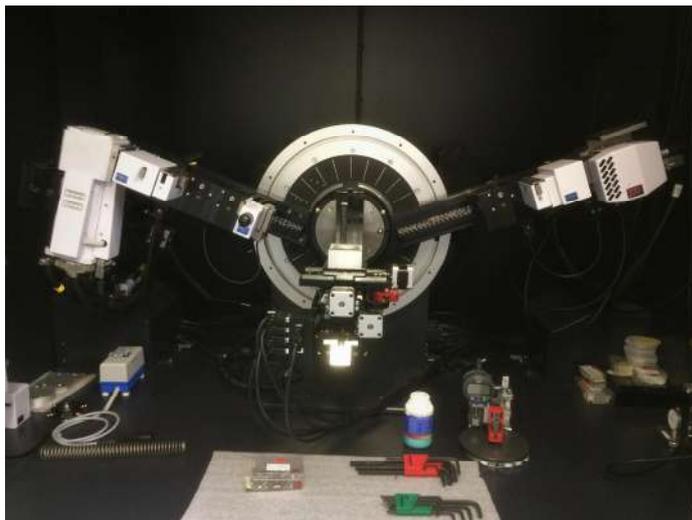


Figura 24 – Difratorômetro de raios-X, modelo D8 Discover

#### 3.4.2.6.1 Preparação da amostra

No ensaio de DRX pelo método do pó, utiliza-se apenas 1 cm<sup>3</sup> de material, e alguns procedimentos são necessários na preparação da amostra para se obter um resultado confiável. O volume amostral é pequeno, e a quantidade de grãos avaliados é inversamente proporcional à granulometria.

Logo, quanto menores forem os grãos, maior a aleatoriedade e, conseqüentemente, maior é a precisão. Além disso, a pulverização é necessária para evitar a orientação preferencial dos grãos no porta-amostras.

Para o ensaio na pasta de cimento, foram utilizados fragmentos de corpos de prova cilíndricos de pasta de cimento (Figura 11), previamente ensaiados a compressão axial. A coleta se deu após o rompimento dos cilindros, que são ensaiados em triplicata. Isso possibilitou a coleta de fragmentos dos três corpos de prova de cada traço, o que reduz influências pontuais. Após a coleta, embalou-se o material em plástico de PVC, para minimizar contaminações externas.

Os fragmentos grosseiros foram moídos em almofariz de porcelana até atingirem granulometria fina o suficiente para o uso do almofariz de ágata, que possui dimensões reduzidas. Após a moagem manual e o peneiramento, selecionou-se o material passante na peneira 200 mesh, que tem abertura de 74 µm.

Como o RMF já possuía, naturalmente, granulometria fina, não foi necessário moê-lo manualmente. Para garantir a homogeneidade, e, conseqüentemente, representatividade na análise, foram realizados sucessivos quarteamentos em uma amostra inicial de 1 kg, até se obter alíquotas de 3 g.

O equipamento adotado foi o Quarteador Rotativo de Finos de 10 alíquotas, da CDC Equipamentos e Montagens Industriais, modelo QRF-2. A pulverização se deu no Moinho Vibratório McCrone Micronizing Mill, em recipiente com tarugos de ágata, por 10 min, em solução de 10 mL de água destilada. Secou-se a lama obtida em estufa a 60 °C por três dias. Após a pulverização, a granulometria obtida foi inferior a 10 µm.

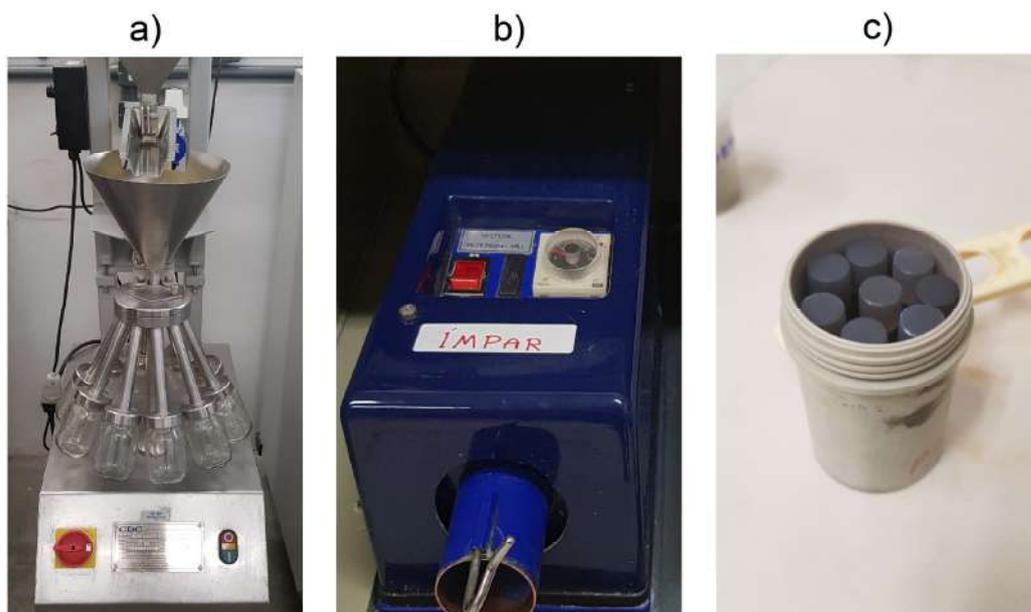


Figura 25 – Equipamentos usados na pulverização: a) quarteador rotativo QRF-2; b) moinho vibratório McCrone Micronizing Mill utilizado para pulverização da amostra; c) porta amostra utilizado no moinho com tarugos de ágata.

#### 3.4.2.6.2 O método de Rietveld

Enquanto refinamento estrutural, o MR (método de Rietveld) permite a obtenção de resultados quantitativos das fases presentes. Para isso, é aplicado o método dos mínimos quadrados no ajuste de uma curva teórica aos picos do difratograma experimental, minimizando as diferenças entre os pontos experimentais e aqueles calculados [187].

São consideradas as sobreposições dos picos de todas as fases presentes e as contribuições do ruído de fundo (*background*). O MR refina os parâmetros, iterativamente, até que ocorra a convergência, que resulta no ajuste da curva teórica. Há duas categorias de ajuste: o refinamento estrutural, que está associado ao modelo cristalino (posições atômicas, parâmetros de rede e grupo espacial), e o ajuste das

posições dos picos, que também é chamado de indexação das reflexões de Bragg [186], [187].

No método, as intensidades obtidas experimentalmente ( $y_i^{obs}$ ) são ajustadas a cada ponto, em relação às intensidades calculadas ( $y_i^{cal}$ ), que são baseadas em modelos cristalinos e efeitos óticos de difração [189]. A partir do método dos mínimos quadrados, o resíduo é minimizado, segundo Eq.14, na qual  $w_i$  é um fator de peso da distribuição relativo ao  $i$ -ésimo passo.

$$S_y = \sum_i w_i (y_i^{obs} - y_i^{cal})^2 \quad \text{Eq.14}$$

A qualidade dos resultados obtidos pode ser medida por determinados parâmetros estatísticos, dentre os quais se destacam o fator de peso padrão  $R_{wp}$  (*weighted profile factor*), o fator esperado  $R_{exp}$  (*expected R factor*) e, conseqüentemente, o GOF (*goodness of fit*) [189], [190].

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_i^{obs} - y_i^{cal})^2}{\sum_i w_i (y_i^{obs})^2}} \quad \text{Eq.15}$$

$$R_{exp} = \sqrt{\frac{N - P}{\sum_i w_i (y_i^{obs})^2}} \quad \text{Eq.16}$$

$$GOF = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \quad \text{Eq.17}$$

Na Eq.16, o parâmetro N representa o número de passos experimentais, e P representa o número de parâmetros ajustados. A Eq.17 apresenta a relação entre os fatores descritos. Matematicamente, conclui-se que quanto mais próximo de 1 melhor é ajuste do refinamento.

Uma das vantagens desse método em relação ao anteriormente usado, de integração da intensidade de picos característicos de fases, é que o MR analisa todo o padrão difratométrico, e utiliza as intensidades individuais de cada passo angular.

Assim, é possível realizar o refinamento de estruturas cristalinas complexas e determinar a proporção de fases com precisão [188].

### 3.4.2.7 Análise termogravimétrica e termogravimetria derivada

A análise térmica é uma importante ferramenta, amplamente adotada na caracterização de materiais a partir das propriedades térmicas. Ionashiro *et al.*[191] definem as análises térmicas como um grupo de técnicas nas quais se mede alguma propriedade física de uma substância em função da temperatura.

Ao aquecer uma amostra, o calor fornecido pode ser maior que a energia de ligação ou de coesão, quando ocorrem as mudanças químicas e físicas, respectivamente. Há alguns métodos de avaliação, a depender da propriedade analisada, como massa, entalpia e temperatura. A leitura e a análise dos dados fornecem informações sobre o material.

Entre as técnicas mais utilizadas, estão a termogravimetria e termogravimetria derivada (TG ou TGA e DTG), que se baseiam na análise das mudanças de massa (por decomposição, desidratação ou oxidação) que ocorrem com o aquecimento [191]–[193].

Na TG, mede-se a variação de massa em função do tempo e da temperatura, com o uso de uma termobalança de elevada sensibilidade. As curvas obtidas, de ganho ou perda de massa, fornecem informações relativas à composição e à estabilidade térmica da amostra, dos produtos intermediários e do resíduo formado.

A curva DTG é obtida pela derivada primeira da curva TG, a partir da variação de massa em relação ao tempo ou à temperatura. As informações contidas nas duas curvas são essencialmente as mesmas, variando apenas a forma de apresentação. Os picos correspondentes às variações de massa da curva TG são substituídos por picos de áreas proporcionais às variações de massa [194], [195].

A técnica foi utilizada para investigar a interação do RMF com o cimento. Por isso, ensaiaram-se quatro amostras, sendo duas da pasta de cimento de referência e duas da pasta 30% R (Tabela 12), aos 28 e aos 90 dias. O material usado estava em forma de pó fino, e os procedimentos de coleta e de preparação do material foram, rigorosamente, os mesmos realizados na amostra de pasta de cimento ensaiada no difratômetro de raios-X, descrita no tópico 3.4.2.6.1.

O ensaio foi realizado na Universidade do Estado do Rio de Janeiro (Uerj), no Laboratório de Catálise em Petróleo e Meio Ambiente (LCPMA), com o equipamento SDT Q600, da *TA Instruments*. As condições de ensaio empregadas foram: taxa de aquecimento de 10 °C/min até temperatura de 1000 °C, com vazão *default* e atmosfera inerte de N<sub>2</sub>.

A Figura 26 indica as curvas DTG de pasta de cimento Portland CPV - ARI com substituições por frações de RMF obtidas por Bezerra [196]. Cada um dos três grandes picos é característico da perda de massa por processos de desidratação, desidroxilação e descarbonatação dos produtos de hidratação presentes na pasta.

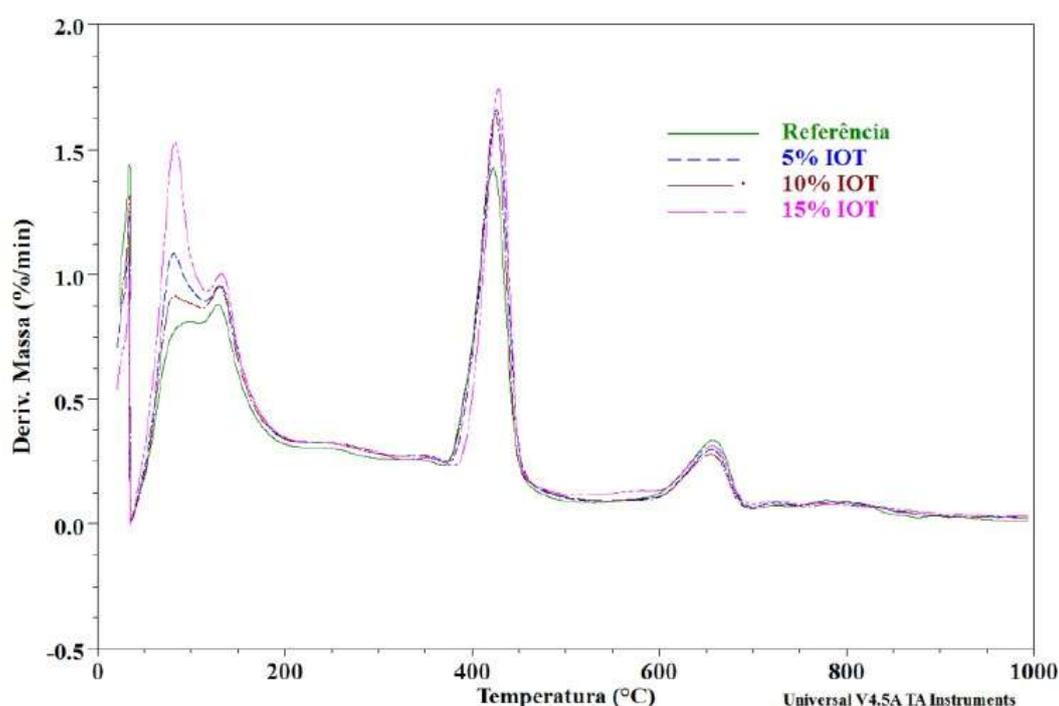


Figura 26 – Curva DTG de pastas de cimento CPV com substituição por frações de RMF aos 28 dias. Adaptada de Bezerra, C.G. [196]

### 3.4.2.8 Absorção de água, massa específica e índice de vazios do concreto

Todas as propriedades desse tópico foram determinadas a partir do mesmo ensaio, que seguiu as recomendações da NBR 9778 [197]. Além dessas, a porosidade foi determinada de forma indireta, calculada a partir do índice de vazios.

Pela importância da porosidade na resistência mecânica e na durabilidade, foram adotadas duas estratégias de mensuração com diferentes graus de precisão e

representatividade. Nesse ensaio, avaliaram-se os poros conectados, com ligação à superfície do elemento.

Para analisar a totalidade dos poros – conectados ou não – de forma mais detalhada, ou seja, obtendo-se dados quantitativos e qualitativos, foi realizado o ensaio de microtomografia de raios-X computadorizada (tópico 3.4.2.9) no qual a porosidade é medida, e não calculada.

No ensaio de absorção de água por imersão, dividiu-se um corpo de prova cilíndrico de concreto (Figura 11) em três cilindros de 6 cm de altura. O corte foi realizado com lâmina diamantada no equipamento Arocor 80, da marca Arotec Indústria e Comércio (Figura 27). O corte é realizado em presença de água para reduzir o atrito e o aquecimento.



Figura 27 – Cortadora com serra diamantada de bancada Arocor 80

Foram ensaiados todos os traços com substituição de areia natural por RMF (Tabela 13), incluindo a referência. Os corpos de prova utilizados nesse ensaio foram produzidos na mesma moldagem dos corpos de prova ensaiados à compressão, facilitando a correlação com os resultados mecânicos.

Para o ensaio, cortaram-se os cilindros, que foram pesados com umidade natural e, em seguida, secos em estufa a  $(100 \pm 5)$  °C por 72h. Após esse período, foram novamente pesados, dessa vez com umidade próxima de zero. Então, foram saturados, gradativamente, a partir da imersão em água a  $(23 \pm 2)$  °C.

As amostras foram mantidas com 1/3 do volume imerso nas primeiras 4h (Figura 28), 2/3, nas 4h subsequentes, e, em seguida, totalmente imersas por um

período de 72h. Mediu-se a massa dos corpos de prova saturados, retirando o excesso de água superficial com um pano úmido, e realizou-se a ebulição da água por 5h, mantendo o nível de água constante.



Figura 28 – Processo de imersão dos corpos de prova de concreto para ensaio de absorção de água

Após o resfriamento, as massas imersas foram medidas em uma balança hidrostática. Para isso, o corpo de prova foi imerso em um balde com água, sendo sustentado por uma cesta metálica vazada acoplada ao sensor inferior da balança, conforme ilustrado na Figura 29.

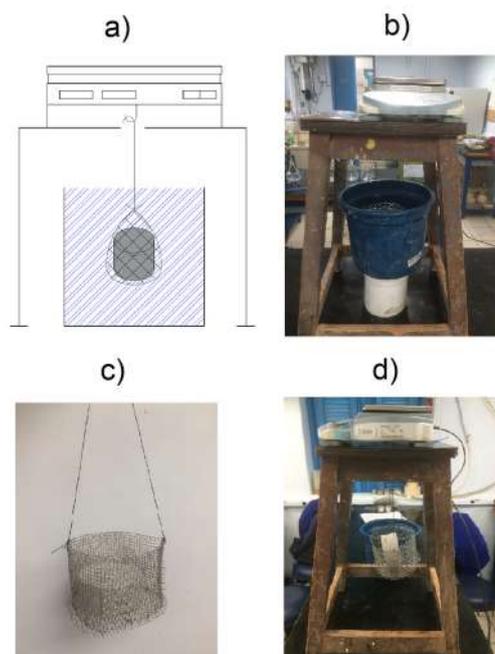


Figura 29 – Ensaio de imersão do concreto: a) Esquema de balança hidrostática; b) *set-up* da balança hidrostática; c) detalha do cesto metálico usado para acomodar o corpo de prova; d) vista lateral do *set-up*.

### 3.4.2.9 Porosidade por MicroCT - Microtomografia de raios-X computadorizada

A microtomografia de raios-X computadorizada, também conhecida como MicroCT (*microcomputed tomography*) é uma técnica de caracterização não destrutiva na qual são produzidas imagens 3-D de alta resolução a partir de projeções transaxiais 2-D. Além da formação de um elemento tridimensional, é possível avaliar fatias bidimensionais da amostra e, com técnicas de processamento de imagem, quantificar uma série de informações.

A absorção dos raios-X depende das propriedades dos materiais, como densidade e composição, o que torna possível a formação de imagens com contrastes indicativos de variação física. Assim, o ensaio foi aplicado para quantificar a porosidade e avaliar a influência do RMF. Os traços avaliados foram o de referência e o 30%R (Tabela 13).

No ensaio, utilizou-se o microtomógrafo de raios-X Xradia 510 Versa, fabricado pela alemã ZEISS (Figura 30). Segundo a fabricante, o equipamento é capaz de obter resolução espacial de até  $0,7 \mu\text{m}$ . A tensão pode variar de 30 kV a 160 kV, e a potência máxima de trabalho é de 10W. O ajuste de potência pode ser calibrado em função da espessura e da composição do material, de modo que se obtenha uma qualidade de contraste adequada na imagem. A análise de imagens foi realizada no software *Dragonfly 3.5* da ORS.



Figura 30 – Microtomógrafo Xradia 510 Versa.

A resolução depende do volume observado, o que torna possível avaliar poros menores à medida em que se reduz o volume de varredura. Porém, quanto menor o volume, menor é a representatividade da amostra, e, no caso do concreto, em que há presença de agregados graúdos, essa limitação é acentuada. O objetivo desse ensaio foi avaliar a mudança de microestrutura causada pela incorporação do RMF no concreto, e, por isso, foram avaliados apenas os dois extremos: concreto de referência e concreto com 30% de substituição de areia por RMF.

Todos os corpos de prova ensaiados foram extraídos de cilindros de concreto (Figura 11), moldados juntamente aos cilindros que seriam ensaiados à compressão. A extração se deu com o uso de uma perfuratriz de rocha, com broca diamantada do tipo serra-copo, e máquina cortadora com serra diamantada (Figura 27).

Foram utilizadas duas configurações geométricas: na primeira, os corpos de prova possuíam 28 dias e eram cilindros de 39 mm de diâmetro. Realizou-se a varredura em 5 cm de altura do elemento. Com isso, foi possível obter resolução de 35  $\mu\text{m}$  para a amostra com RMF, e 40  $\mu\text{m}$  para a amostra de referência (Figura 31). A varredura foi realizada por, aproximadamente, 1h a 160 kV e 10W.



Figura 31 – Posicionamento da amostra no microtomógrafo.

Na segunda geometria, a fim de obter maior precisão na análise de microporos, optou-se por um ensaio em idade mais avançada e em um corpo de prova de dimensões menores. A idade permite o progresso da hidratação e o refinamento dos poros. O ensaio foi realizado aos 112 dias em um prisma quadrangular com base de 2 cm x 2 cm e altura de 5 cm.

Com a redução da espessura, em comparação à primeira geometria, foi possível aumentar a precisão e a qualidade da imagem, com resolução de 25  $\mu\text{m}$ . Nesse caso, a varredura foi de 1 h a 40 kV, 71  $\mu\text{A}$  e 10 W. É importante ressaltar que nas duas configurações os corpos de prova de traços distintos foram moldados na mesma data, requisito necessário para a comparação. Os principais aspectos avaliados foram: porosidade total, quantificação de poros por tamanho e esfericidade dos poros.

### 3.4.3 Resistência mecânica

#### 3.4.3.1 Compressão axial e módulo de elasticidade

Os ensaios de compressão axial foram feitos nos corpos de prova cilíndricos (Figura 11), tanto de concreto quanto de pasta de cimento, e realizou-se o mesmo procedimento de preparo em todos. Com o objetivo de garantir que as superfícies de apoio na máquina (superior e inferior) estivessem planas e livres de imperfeições, utilizou-se a retífica para corpo de provas SET 100 P, da marca Setor Indústria.

O equipamento é ideal para corpos de provas cilíndricos de 5×10, 10×20 e 15×30 (cm), e conta com motor 3hp e disco diamantado. A regularização das superfícies, em ambos os lados, foi alcançada com três sessões de retífica, girando o corpo de prova em, aproximadamente, 120° a cada sessão.



Figura 32 – Retífica SET 100 P.

Todos os corpos de prova foram ensaiados na máquina de ensaio de compressão da marca *Controls*, modelo 50-C46Z00, com capacidade de carga de

2000 kN e sistema de controle MCC8 Multitest. Nesse ensaio, o controle é feito por carga, e a velocidade de ensaio foi definida em 0,35 MPa/s, atendendo ao critério estabelecido pela NBR 5739:94 [198].

Não foram realizados ciclos de carregamento e descarregamento no ensaio. Para calcular a deformação, mediu-se o deslocamento no ensaio, com a leitura de dois LVDTs (transdutores de deslocamento variável linear) acoplados a anéis de acrílico independentes, formando uma espécie de compressômetro. A partir do comprimento inicial, dado pela distância entre os anéis, calculou-se a deformação pela média do deslocamento relativo medido pelos dois LVDTs.

O módulo de elasticidade foi obtido plotando-se a curva de tensão x deformação, e calculando-se a tangente do ângulo formado por uma reta, traçada da origem até o ponto da curva correspondente a 30% da carga de ruptura, o que se aproxima do módulo de elasticidade secante (no qual mede-se para a carga de 40%).

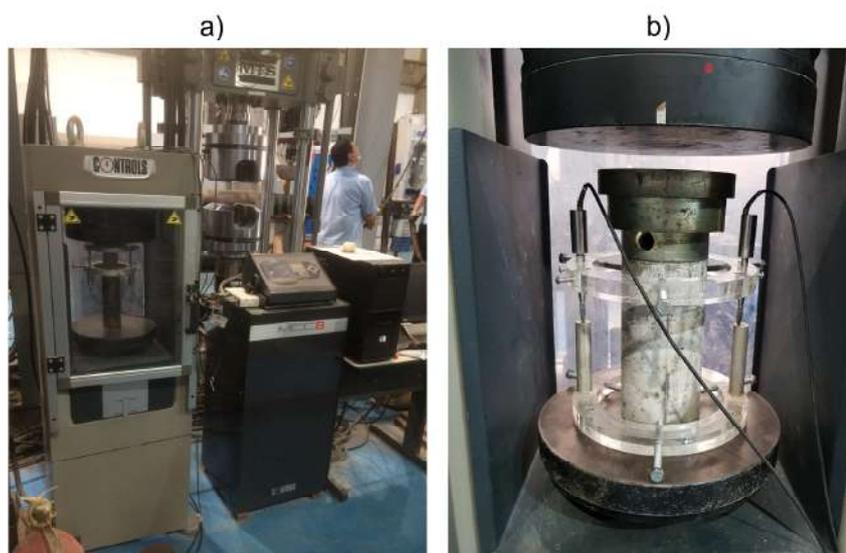


Figura 33 – Ensaio de compressão axial: a) Máquina para ensaio de compressão da fabricante Controls; b) Detalhe do anéis de acrílico e LVDTs para mensuração do deslocamento.

#### 3.4.3.1.1 Concreto

Os ensaios dos grupos 1 e 2 (tópico 3.3.2) foram realizados nas idades de 28 e 90 dias – para todas as frações de substituição – com o propósito de investigar a influência do RMF no concreto também a longo prazo, considerando a hipótese de reações lentas. Todos os corpos de prova tiveram o módulo de elasticidade medido. Considerando a totalidade dos grupos, foram ensaiados 53 corpos de prova de

concreto em compressão, identificados na Tabela 17, de acordo com o grupo de análise.

Tabela 17 – Corpos de prova de concreto ensaiados a compressão.

Idade (dias)	Substituições (grupos 1, 2 e 3)			Grupo 4 (traço dos prismas com fibra de aço)		
	Areia por RMF	Areia por areia fina	Cimento por RMF	Referência	Com RMF	
28	28 Ref1	-	-	28 PF Ref1	-	
	28 Ref2	-	-	28 PF Ref2	-	
	28 Ref3	-	-	28 PF Ref3	-	
	28 10% R1	28 10% A1	28 10% C1	-	-	
	28 10% R2	28 10% A2	28 10% C2	-	-	
	28 10% R3	28 10% A3	28 10% C3	-	-	
	28 10% R4	-	-	-	-	
	28 20% R1	28 20% A1	-	-	28 PF 20% R1	
	28 20% R2	28 20% A2	-	-	28 PF 20% R2	
	28 20% R3	28 20% A3	-	-	28 PF 20% R3	
	28 30% R1	28 30% A1	-	-	-	
	28 30% R2	28 30% A2	-	-	-	
	28 30% R3	28 30% A3	-	-	-	
	90	90 Ref1	-	-	-	-
		90 Ref2	-	-	-	-
90 Ref3		-	-	-	-	
90 10% R1		90 10% A1	-	-	-	
90 10% R2		90 10% A2	-	-	-	
90 10% R3		90 10% A3	-	-	-	
90 20% R1		90 20% A1	-	-	-	
90 20% R2		90 20% A2	-	-	-	
90 20% R3		90 20% A3	-	-	-	
90 20% R4		-	-	-	-	
90 30% R1		90 30% A1	-	-	-	
90 30% R2		90 30% A2	-	-	-	
90 30% R3		90 30% A3	-	-	-	

### 3.4.3.1.2 Pasta de cimento

Nesse caso, como o objetivo foi avaliar a interação entre o cimento e o RMF, o intervalo de tempo de análise foi menor, para captar variações de forma mais sensível, principalmente nas primeiras idades. Por isso, foram ensaiados corpos de

prova com 1, 7, 14, 28 e 90 dias. No total, fizeram-se ensaios em 60 corpos de prova à compressão. A terminação P indica que são os cilindros de pasta de cimento.

Tabela 18 – Corpos de prova de pasta de cimento ensaiados a compressão axial.

Idade (dias)				
1	7	14	28	90
1 Ref_P1	7 Ref_P1	14 Ref_P1	28 Ref_P1	90 Ref_P1
1 Ref_P2	7 Ref_P2	14 Ref_P2	28 Ref_P2	90 Ref_P2
1 Ref_P3	7 Ref_P3	14 Ref_P3	28 Ref_P3	90 Ref_P3
1 10% R_P1	7 10% R_P1	14 10% R_P1	28 10% R_P1	90 10% R_P1
1 10% R_P2	7 10% R_P2	14 10% R_P2	28 10% R_P2	90 10% R_P2
1 10% R_P3	7 10% R_P3	14 10% R_P3	28 10% R_P3	90 10% R_P3
1 20% R_P1	7 20% R_P1	14 20% R_P1	28 20% R_P1	90 10% R_P5
1 20% R_P2	7 20% R_P2	14 20% R_P2	28 20% R_P2	90 10% R_P6
1 20% R_P3	7 20% R_P3	14 20% R_P3	28 20% R_P3	90 20% R_P1
1 30% R_P1	7 20% R_P4	14 30% R_P1	28 30% R_P1	90 20% R_P2
1 30% R_P2	7 30% R_P1	14 30% R_P2	28 30% R_P2	90 20% R_P3
1 30% R_P3	7 30% R_P2	14 30% R_P3	28 30% R_P3	90 20% R_P4

### 3.4.3.2 Flexão em três pontos no concreto com fibra de aço

Os ensaios de flexão em três pontos foram realizados nos prismas de concreto (Figura 11) de referência e com 20% de RMF. Em todos, havia a mesma proporção de 30 kg/m<sup>3</sup> de fibras de aço. A moldagem dos corpos de prova é descrita no tópico 3.3.2. e o entalhe (Figura 34) foi produzido posteriormente, com o uso de uma serra diamantada.

A utilização de fibras de aço no concreto está diretamente relacionada ao aumento da resistência à flexão e da tensão residual. A vantagem ocorre no comportamento pós-fissuração, em que as fibras atuam na redistribuição de tensões e podem induzir à múltipla fissuração. Alguns dos fatores que mais influenciam nesse processo são a dosagem da fibras, a presença ou não de ganchos nas extremidades, o comprimento, e a razão de aspecto [199], [200].

Em regra, não se notam alterações significativas na resistência à compressão e no módulo de elasticidade. Porém, ocorre o aumento substancial na resistência à tração residual e à flexão. As fibras agem como uma ponte de transferência de

forças na matriz após a falha, e continuam a suportar tensões após o rompimento da matriz [200].

A eficiência das fibras depende, dentre outros fatores, da concentração e da dispersão. Nesse aspecto, quanto mais finos os agregados, melhor tende a ser a dispersão. Para investigar a influência do RMF em aplicação de concreto com fibras, foram moldados três prismas de concreto (Figura 11), por traço, para o concreto de referência e 20% R (Tabela 13).

O procedimento de ensaio adotado é descrito na norma europeia EN 14651 [201] de flexão em três pontos, e é ideal na caracterização do desempenho de fibras no concreto. No ensaio, mede-se a resistência à fratura do concreto em função da abertura da fissura *CMOD* (*Crack Mouth Opening Displacement*), e pode-se calcular a tenacidade do material integrando a função da carga. Além disso, também se definem as resistências residuais.

Esse ensaio é particularmente interessante para a determinação da tenacidade porque a fissura sempre se propaga no plano do entalhe, o que facilita a associação da energia à abertura da fissura específica. Assim, não há deformações não lineares no restante do elemento e toda a energia dissipada pode ser atribuída à propagação da fissura central no entalhe, que é justamente o ponto instrumentado [202]. Com isso, há boa representatividade na correlação da carga com a deformação, e tende a apresentar pouca variação entre os resultados [203].

Naaman & Reinhardt [204] definiram duas classificações para caracterizar o comportamento do concreto reforçado com fibras após o aparecimento da primeira fissura no ensaio à tração: o *strain-hardening* e o *strain-softening*. O comportamento de *strain-hardening* está associado ao aparecimento de múltiplas fissuras e é atingido com o uso de reforço contínuo ou com grandes frações de fibras discretas (2%) [205], [206].

No ensaio à flexão, incluem-se, ainda, dois termos. O comportamento de *deflection-hardening* descreve materiais que apresentam tensão pós-fissuração superiores à tensão de abertura da primeira fissura, e o *deflection-softening* é usado para materiais com queda na tensão após o aparecimento da primeira fissura [204], [207].

Na montagem do *set-up* do ensaio, o prisma foi apoiado nos roletes inferiores, de forma que o corpo de prova ficasse centralizado com distância de 450 mm entre roletes e 25 mm dos roletes até as extremidades (Figura 34). O

posicionamento do prisma foi feito de tal modo que o rolete superior de aplicação de carga, que é rotulado, ficasse no eixo de simetria do prisma. Aplicou-se areia fina no contato com o prisma para melhor distribuição da carga (Figura 35).

Além disso, foram coladas duas chapas metálicas na face inferior, a beira do entalhe (conforme detalhe na Figura 34). Nessas chapas, acoplou-se as hastes do *clip gauge*, modelo 632.02B-20, também da marca MTS, responsável pela leitura CMOD, que foi o parâmetro de controle do ensaio. A taxa de abertura de fissura adotada foi de 0,05 mm/min, até a abertura de 0,1 mm de fissura, e 0,02 mm/min até a abertura final de 4 mm, com aquisição em 5 Hz. O controlador digital usado foi o *FlexTest*® 60.

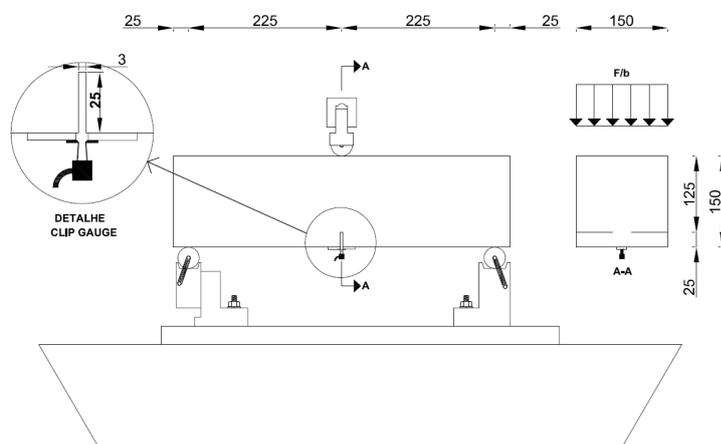


Figura 34 – *Set-up* do ensaio de flexão em três pontos nos prismas de concreto.



Figura 35 – Ensaio de flexão em três pontos no prisma de concreto: a) pórtico de reação usado no ensaio; b) *set-up* do ensaio.

## 4. Análise dos resultados

### 4.1 Caracterização dos materiais e análises químicas

#### 4.1.1 Propriedades do RMF, demais agregados e cimento

As umidades higroscópicas do RMF e da areia natural foram calculadas a partir da Eq.18. Em média, o resultado foi de 11,10% para o RMF e 0,50% para a areia (Tabela 19). Essa é a umidade que o material exibe quando seco ao ar, naturalmente, e tende a ser maior quanto mais fino for o material. Ou seja, em solos argilosos há maior capacidade de armazenamento de água do que em areias e pedregulhos, o que foi detectado no resultado encontrado.

Tabela 19 – Umidade higroscópica do RMF e da areia.

Material	Massa da cápsula (g)	Massa cápsula + solo úmido (g)	Massa cápsula + solo seco (g)	Umidade (%)	Umidade Média (%)
RMF	7,18	17,37	16,33	11,37	11,10
	6,12	14,57	13,75	10,75	
	6,38	15,13	14,25	11,18	
Areia	11,43	32,30	32,18	0,58	0,50
	12,30	29,31	29,22	0,53	
	11,21	29,82	29,75	0,38	

$$h = \frac{M_1 - M_2}{M_2 - M_3} \cdot 100 \quad \text{Eq.18}$$

Onde:

$h$  = teor de umidade, em %

$M_1$  = massa do material úmido + massa da cápsula (g)

$M_2$  = massa do material seco + massa da cápsula (g)

$M_3$  = massa da cápsula, em g

A curva granulométrica do cimento, fornecida pelo fabricante, foi obtida por espalhamento de luz laser, ou granulometria a laser. Como mencionado no tópico 3.4.2.2, nessa técnica quantifica-se as partículas em relação ao volume, obtendo-se a distribuição de diâmetros. Por isso, não é possível comparar diretamente os dados de granulometria a laser com os dados de granulometria por peneiramento e sedimentação nos quais a porcentagem retida é tomada em função da massa.

Desse modo, para fins de comparação, o RMF também foi avaliado pelo método do laser. Como consequência, apenas a curva do RMF é apresentada em conjunto com a curva do cimento na Figura 36a. No gráfico completo das curvas dos agregados (Figura 36b), a curva do RMF foi obtida por peneiramento e sedimentação.

A interpretação das curvas da Figura 36a é tal que o valor do eixo das ordenadas indica a porcentagem de partículas cujo diâmetro é inferior ao resultado do eixo das abscissas. Por exemplo, para o RMF, 10% em volume das partículas são inferiores a 36,98  $\mu\text{m}$ , enquanto no cimento, 10% são inferiores a 1,61  $\mu\text{m}$ .

A análise evidencia que os grãos do RMF são uma ordem de grandeza mais grossos que os do cimento, conforme reportado por outros autores [133], [136]. Em contrapartida, o RMF é uma ordem de grandeza mais fino que a areia. Por consequência, a mistura de areia e RMF no concreto tende a aumentar a eficiência do empacotamento dos grãos, ocasionando a redução da porosidade.

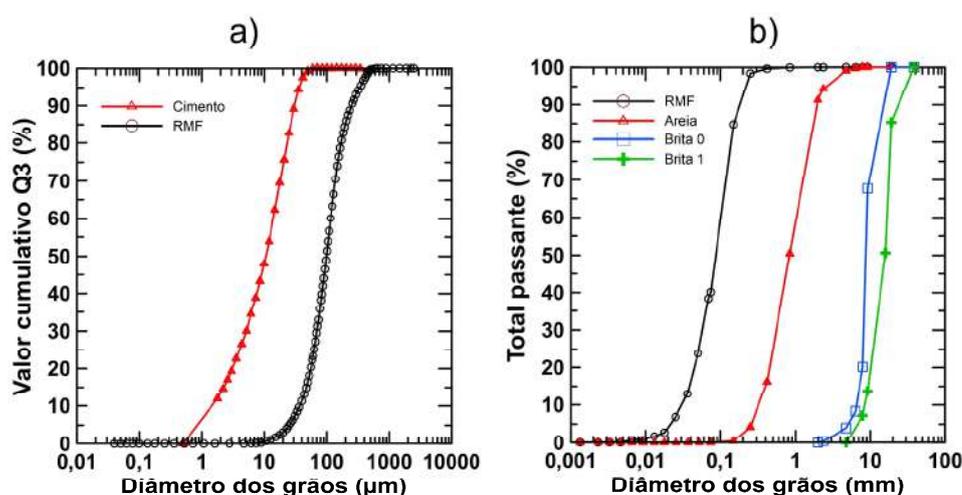


Figura 36 – Curvas granulométricas: a) comparação das curvas granulométricas do cimento e do RMF, obtidas por granulometria a laser; b) comparação das curvas granulométricas de todos os agregados utilizados no concreto, obtidas por peneiramento e sedimentação.

A Figura 37 apresenta um compilado de diversas curvas granulométricas de RMFs estudados na literatura. O diâmetro dos grãos varia entre 0,001 mm e 6 mm. Porém, a maior parte do material está contida no intervalo entre 0,01 mm e 0,4 mm.

O RMF utilizado nesta pesquisa possui granulometria intermediária em relação aos demais, se aproximando daqueles mais granulares. As comparações se deram com os estudos de Carrasco *et al.* [136], Zhao *et al.* [133], Zhu *et al.* [137] e Kuranchie *et al.* [138]. Dentre estes, apenas Zhu *et al.* [137] aplicaram em seu estudo um RMF com granulometria similar à da areia utilizada nesta pesquisa.

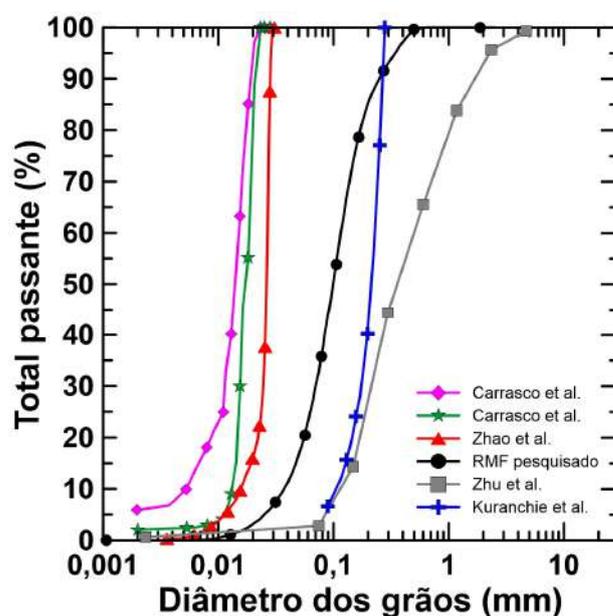


Figura 37 - Comparação da granulometria do RMF desta pesquisa com resultados da literatura.

Os diâmetros efetivos, para cada material, foram calculados a partir das curvas granulométricas e estão dispostos na Tabela 20, bem como os coeficientes de não uniformidade e de curvatura de cada amostra. No caso do RMF, foi possível obter o diâmetro médio pelo software de análise da granulometria a laser: 124,64  $\mu\text{m}$ .

Tabela 20 – Distribuição granulométrica do cimento e do RMF.

Diâmetros efetivos	Cimento (µm)	RMF (µm)	Areia (µm)	Brita 0 (µm)	Brita 1 (µm)
D <sub>10</sub>	1,61	36,98	331,8	6.576	8.498
D <sub>30</sub>	5,20	70,15	610,0	8.203	12.230
D <sub>50</sub>	10,76	98,88	834,3	8.760	15.930
D <sub>60</sub>	14,21	116,08	1081,1	9.036	16.819
CNU	-	3,14	3,26	1,37	1,98
CC	-	1,15	1,04	1,13	1,05

O diâmetro efetivo define qual a porcentagem de material é inferior ao limite de dimensão indicativo. No caso do D<sub>10</sub>, que é definido como o diâmetro efetivo, seu valor indica que apenas 10% do volume de grãos têm diâmetro inferior a ele. Esta lógica é aplicada aos demais diâmetros efetivos. Porém, no caso da areia e das britas, em que o ensaio de peneiramento foi realizado, a medida de referência é a massa, e não o volume.

A partir desses valores, são definidos alguns índices. Porém, a rigor, esses são úteis apenas na análise de materiais considerados granulares: aqueles que possuem porcentagens de finos (grãos com diâmetro abaixo de 75 µm) inferiores a 50%, em peso. Portanto, entram na análise as areias (entre 0,06 mm e 2,0 mm) e pedregulhos (entre 2,0 mm e 60 mm) [208], [209]. Por isso, no caso do cimento, os índices não foram considerados.

O CNU (Coeficiente de Não Uniformidade) – também encontrado na literatura como Coeficiente de Uniformidade – mede o grau de distribuição na graduação da amostra. É calculado pela razão entre o D<sub>60</sub> e o D<sub>10</sub>, de acordo com a Eq.19 [209]:

$$CNU = \frac{D_{60}}{D_{10}} \quad \text{Eq.19}$$

CNU < 2	areia uniforme
CNU > 6	areia bem graduada
CNU < 2	pedregulho uniforme
CNU > 4	pedregulho bem graduado

Quanto mais próximo a 1, mais a curva se aproxima de uma reta vertical, demonstrando que boa parte do material é composta por partículas com o mesmo diâmetro (graduação uniforme). Nos solos considerados “bem graduados” há grãos ao longo de uma extensa faixa de diâmetros. Já nos solos “mal graduados” há predominância de partículas de determinado diâmetro [209]. Conforme se nota acima, para areia e pedregulho os índices são ligeiramente diferentes.

O CC (Coeficiente de Curvatura) fornece informação sobre a forma e a simetria da curva granulométrica, possibilitando a detecção de descontinuidades. Para valores inferiores a 1, há descontinuidade, caracterizada pela ausência de determinado tamanho de grão intermediário. Em geral, os valores estão entre 1 e 3 [209].

$$CC = \frac{(D_{30})^2}{D_{60} \cdot D_{10}} \quad \text{Eq.20}$$

$1 < CC < 3$                     solo bem graduado

$CC < 1$  ou  $CC > 3$         solo mal graduado

O RMF e a areia são considerados solos arenosos. Atendem ao critério de CC para solos “bem graduados”, embora estejam entre a classificação de uniforme e “bem graduado” quanto ao CNU. Já as britas estão contempladas em pedregulhos e seriam classificadas como bem graduadas quanto ao CC, mas uniformes quanto ao CNU.

A massa específica do cimento foi fornecida pelo fabricante para o lote utilizado. No caso da areia e do RMF, a massa específica foi obtida por meio do ensaio descrito no tópico 3.4.2.3. Os resultados dispostos na Tabela 21 apresentam variação mínima, com desvio padrão de apenas 0,006. A densidade relativa dos grãos ( $G_s$ ) também foi calculada conforme Eq.22:

$$\rho_s = \left( \frac{M_s}{M_s - M_{fas} + M_{fa}} \right) \rho_{wt} \quad \text{Eq.21}$$

$$G_s = \frac{\rho_s}{\rho_{wt(20^\circ\text{C})}} \quad \text{Eq.22}$$

Tabela 21 – Dados do ensaio de massa específica real do RMF e da areia.

	RMF			Areia		
T	25,0	25,0	25,0	24,0	24,0	24,0
M <sub>fa</sub>	344,85	328,01	342,91	344,51	328,62	342,97
M <sub>s</sub>	25,00	25,00	25,00	25,00	25,00	25,00
M <sub>fas</sub>	361,22	344,41	359,28	360,43	344,55	358,93
$\rho_{wt}$	0,9971	0,9971	0,9971	0,9973	0,9973	0,9973
$\rho_s$	2,8885	2,8985	2,8885	2,7459	2,7489	2,7580
G <sub>s</sub>	2,8937	2,9038	2,8937	2,7508	2,7539	2,7630
$\rho_s$ médio	2,8918			2,7509		
G <sub>s</sub> médio	2,8970			2,7559		
T = temperatura ( °C )						
M <sub>fa</sub> = massa do frasco+água (g)						
M <sub>s</sub> = massa do solo (g)						
M <sub>fas</sub> = massa do frasco+agua+solo (g)						
$\rho_{wt}$ = massa específica da água na temperatura de ensaio (tabelado) (g/cm <sup>3</sup> )						
$\rho_s$ = massa específica dos grãos (g/cm <sup>3</sup> )						
G <sub>s</sub> = densidade relativa dos grãos						

A variação da massa específica entre areia e RMF é de, aproximadamente, 5%. Com isso, do ponto de vista de peso específico do concreto, a incorporação do RMF em substituição a frações de areia não causaria mudanças significativas para uma mesma densidade. Principalmente considerando que a areia corresponde a apenas cerca de 27% da massa total do concreto (Tabela 13).

No concreto, a mistura é feita pelo peso de cada material. Ao utilizar o RMF, que é mais pesado que a areia, ocorre uma redução volumétrica total ou um aumento de massa específica no concreto, para o mesmo volume. No entanto, como a incorporação do RMF não excedeu os 30% da fração de areia, o real impacto do RMF é de apenas a 8% da massa total.

Os valores encontrados na literatura para a massa específica real do RMF foram, em média, de 3,55 g/cm<sup>3</sup> (Tabela 6), o que representa uma variação de 21,37% em relação ao valor obtido no ensaio. A areia é um material mais uniforme, e a média da massa específica da literatura pesquisada foi de 2,65 g/cm<sup>3</sup> (Tabela 6), variando em apenas 3,8% ao valor encontrado.

A principal razão para essa discrepância na massa específica do RMF pode ser explicada pela composição dessas amostras. Enquanto a areia é formada

basicamente por quartzo, no RMF há presença de ferro nas mais variadas proporções. Como o ferro é um elemento mais pesado que o silício, é de se esperar que no RMF a variabilidade da massa específica seja superior.

Mais adiante, no tópico 4.1.3, são apresentados os resultados da difração de raios-X, porém cabe citar aqui que mais de 90% do RMF estudado é composto por quartzo, corroborando o valor de massa específica consideravelmente inferior ao valor médio de referência da literatura (em que há maior concentração de ferro). Em relação ao cimento, o valor de  $3,12 \text{ g/cm}^3$  é condizente com os demais dados de literatura [66], [133], [210], [211].

Tabela 22 – Massa específica real do cimento, do RMF e da areia.

Material	Massa específica ( $\text{g/cm}^3$ )
Cimento	3,12
RMF	2,89
Areia	2,76

#### 4.1.2 Análise química do RMF: determinação do IAP

Conforme descrito no tópico 3.4.2.4, o índice de pozolanicidade foi calculado pelo Método Chapelle modificado. Este método foi proposto em 1958 por J. Chapelle e posteriormente modificado por Raverdy *et al.* [212], sendo particularmente interessante pela rapidez e formulação teórica consistente [192].

O objetivo do ensaio é determinar o índice de atividade pozolânica (IAP), por meio da capacidade do material de fixar cal, por ação pozolânica, para a formação de compostos hidratados [213]. Para isso, utiliza-se o processo de titulação, no qual o volume necessário foi determinado com o uso de um corante indicador de pH. O titulante é aquele que se conhece a concentração; o HCl neste caso.

O primeiro passo foi determinar a exata molaridade do ácido clorídrico utilizado  $M_{\text{HCl}}$  (Eq.23), por meio do outro processo de titulação com o tetraborato de sódio (bórax).

Os parâmetros de entrada da equação são a massa do bórax, o volume de HCL usado na titulação e o fator miliequivalente do bórax. Então, calculou-se o fator de correção  $F_c$ , que ajusta a formulação do IAP considerando a real molaridade do

ácido clorídrico (Eq.24). Para cada amostra de RMF, foram realizadas quatro titulações, e o valor médio foi adotado como o parâmetro de cálculo ( $V_2$ , no caso do RMF, e  $V_3$ , no caso do branco).

$$M_{\text{HCl}} = \frac{m_1}{V_1 \cdot 0,19072} \frac{g}{mL} \quad \text{Eq.23}$$

$$F_c = \frac{M_{\text{HCl}}}{0,1} \frac{g}{mL} \quad \text{Eq.24}$$

$$I_{\text{Ca(OH)}_2} = \frac{28 \cdot (V_3 - V_2) \cdot F_c}{m_2} \cdot 1,32 \frac{\text{mg Ca(OH)}_2}{g \text{ RMF}} \quad \text{Eq.25}$$

Os resultados estão descritos na Tabela 13. Para que um material seja considerado pozolânico, é preciso obter um IAP igual ou superior a 330 mg CaO/g (Raverdy *et al.* [212] *apud* Cordeiro [192]). A formulação da NBR 15895 [176] fornece o resultado em função do hidróxido de cálcio, que, por estequiometria, deve ser superior a 436 mg Ca(OH)<sub>2</sub>/g.

Tabela 23 – Molaridade do HCL e fator de correção para ensaio de determinação do IAP.

$m_1$ (g)	$V_1$ (mL)	$M_{\text{HCl}}$	$F_c$
3,833	20,7	0,9709	9,709

$m_1$  = massa do tetraborato de sódio (bórax) expressa em gramas (g)  
 $V_1$  = volume de HCL gasto na titulação, expresso em mililitros (mL)  
 $M_{\text{HCL}}$  = molaridade real da solução de HCL 0,1 M  
 $F_c$  = fator de correção do HCL para uma concentração de 0,1 M

Tabela 24 – Dados do ensaio para determinação do IAP.

Amostra	A	B	Branco
RMF (g)	1,0011	1,0013	-
CaO (g)	2,0001	2,0001	2,0002
HCl (mL)	6,30	6,40	7,80
HCl (mL)	6,40	6,40	7,81
HCl (mL)	6,40	6,40	7,80
HCl (mL)	6,40	6,40	7,80
V <sub>2</sub>	6,38	6,40	-
V <sub>3</sub>	-	-	7,80
<hr/>			
$I_{Ca(OH)_2}$ (mg Ca(OH) <sub>2</sub> / g RMF)	509,00	501,73	-
<hr/>			
$I_{CaO}$ (mg CaO / g RMF)	385,60	380,10	-

**0,19072** = miliequivalente de tetraborato de sódio

$I_{Ca(OH)_2}$  = teor de cálcio fixado em mg de  $Ca(OH)_2$  por grama ) de material

$m_2$  = massa do material pozzolânico expressa em gramas (g)

V<sub>2</sub> = volume de HCL 0,1 M consumido no ensaio com amostra, expresso em mililitros (mL)

V<sub>3</sub> = volume de HCL 0,1 M consumido no ensaio do branco, expresso em mililitros (mL)

**1,32** = relação molecular  $Ca(OH)_2 / CaO$

Em média, o valor encontrado em gramas de CaO foi de 382,85, superior aos 330 g de referência. Com isso, o material é classificado como pozzolânico. No entanto, esse resultado deve ser confrontado com o fato de que, em regra, a reatividade pozzolânica se relaciona com as fases vítreas (amorfos) da sílica e, sendo assim, esse resultado indicaria baixo grau de cristalinidade.

Porém, no ensaio de DRX (tópico 4.1.3) não há qualquer indicação de amorfismo; ao contrário, a sílica apresenta alto grau de cristalinidade.

A contradição pode ser explicada pela preparação da amostra e consequente finura do material. Conforme comentado no tópico 3.4.2.4, a amostra de RMF utilizada nesse ensaio havia sido pulverizada e seus grãos possuíam diâmetro inferior a 10 µm. Mesmo que cristalino, a finura do quartzo pode ser suficiente para produzir efeito reativo, principalmente para diâmetros inferiores a 5 µm, pela alta área superficial específica [214].

No entanto, é preciso fazer a ressalva de que, embora o ensaio tenha indicado pozzolanidade, o RMF utilizado no concreto possui granulometria consideravelmente superior, porque não foi pulverizado. Portanto, a princípio, não

é possível atribuir reatividade ao material nas condições naturais de aplicação. Não fosse o elevado custo energético de pulverização, essa seria uma técnica que aprimoraria o aproveitamento de RMF cristalino no concreto, somando o efeito de *micro-filling* à reatividade.

#### 4.1.3 Difração de raios-X

A difração de raios-X foi realizada no RMF e nas amostras de pasta de cimento de referência e com 30% de RMF, aos 90 dias (90 Ref\_P e 90 30% R\_P). Os resultados das fases identificadas no ensaio estão dispostos na Tabela 25.

Tabela 25 - Análise quantitativa das fases cristalinas detectadas no ensaio de DRX do RMF e das pastas de cimento hidratadas, com e sem RMF, aos 90 dias, pelo Método de Rietveld.

	90 Ref_P	90 30% R_P	RMF
Grau de cristalinidade (%)	51,64	69,7	
Grau de amorfismo (%)	48,36	30,3	
Proporção das fases cristalinas (%)			
Portlandita	35,7	30,2	
Quartzo	1,2	28,9	90,67
Etringita	19,0	19,0	
Calcita	30,4	14,8	
Belita-β	8,0	2,7	
Belita-α	1,1	-	
C <sub>4</sub> AF	4,5	2,5	
Hematita	-	1,85	9,33

O ensaio foi capaz de detectar, com boa precisão, todas as fases cristalinas presentes, bem como suas respectivas frações. Porém, nas amostras de cimento hidratado há um halo de amorfismo considerável. A posição do halo entre os ângulos de 27° e 36° é característica da presença do C-S-H cuja estrutura não é bem definida [62], [215], [216]. A Figura 38 ilustra esse fato.

Em contrapartida, no caso do RMF o cenário é diferente. Na Figura 39c, percebe-se a presença de picos bem definidos e a ausência de desvio na linha de base (halo amorfo), indicando o alto grau de cristalinidade do RMF [217], [218].

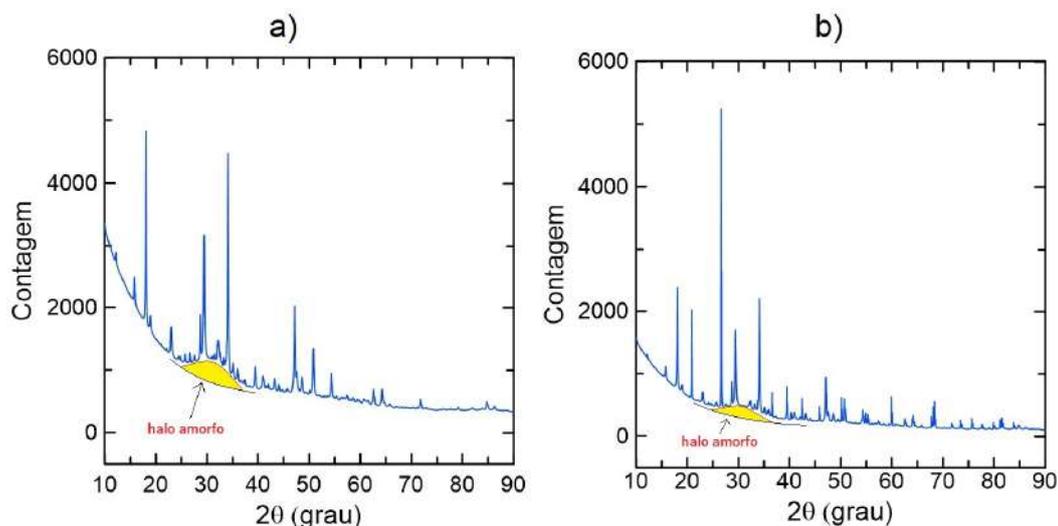


Figura 38 - Marcação dos halos de amorfismo característicos da fase C-S-H na pasta de cimento hidratado: a) amostra 90 Ref\_P; b) amostra 90 30% R\_P.

Não é possível quantificar, com precisão, a fração do C-S-H nessas condições. No entanto, quase a totalidade do amorfismo detectado decorreu desses halos indicados na Figura 38.

Assumindo-se como aproximação a hipótese de todo o amorfismo ser referente ao C-S-H, pode-se obter uma ordem de grandeza de sua proporção. Além disso, a comparação dos halos das duas amostras fornece uma boa indicação da variação do C-S-H entre elas, visto que ambas estão na mesma base de aproximação.

Para isso, o grau de cristalinidade total foi calculado. Considerou-se a área do gráfico referente aos picos cristalinos e a área referente aos espalhamentos amorfos, sempre em relação à linha de base. Assim, calculou-se a área cristalina e a área amorfa, e o grau de amorfismo é definido pela seguinte equação:

$$DC = \frac{A_{cris}}{A_{cris} + A_{amor}} \quad \text{Eq.26}$$

Onde:

DC = grau de cristalinidade (degree of crystallinity), (%)

$A_{cris}$  = área cristalina (u.a.)

$A_{amor}$  = área amorfa (u.a.)

A Tabela 26 apresenta a aproximação das proporções de fases nas amostras de pasta de cimento, considerando a totalidade do amorfismo como o C-S-H e

redistribuindo as frações das fases cristalinas, proporcionalmente. A descrição de cada elemento se encontra na Tabela 27, em que são apresentadas as fórmulas químicas e densidades.

Tabela 26 - Aproximação da composição das amostras de pasta de cimento, assumindo o amorfismo total proveniente do C-S-H.

	90 Ref_P	90 30% R_P	RMF
C-S-H	48,36	30,3	
Portlandita	18,4	21,0	-
Quartzo- $\alpha$ (sílica)	0,6	20,1	90,67
Etringita	9,8	13,2	-
Calcita	15,7	10,3	-
Belita- $\beta$	4,1	1,9	-
Belita- $\alpha$	0,6	-	-
Ferrita	2,3	1,7	-
Hematita	-	1,3	9,33

Em relação ao RMF, a densidade calculada com a média ponderada da densidade de cada elemento e sua respectiva concentração foi de 2,89 g/cm<sup>3</sup> (Eq.27). Esse valor é coincidente com o de massa específica encontrado no ensaio de massa específica dos grãos.

$$\rho_s = \frac{F_q \cdot D_q + F_h \cdot D_h}{F_q + F_h} \quad \text{Eq.27}$$

Onde:

$F_q$  = fração de quartzo low (%)

$D_q$  = densidade do quartzo low (g/cm<sup>3</sup>)

$F_h$  = fração de hematita (%)

$D_h$  = densidade da hematita (g/cm<sup>3</sup>)

O aumento da fração de quartzo na amostra com 90 30% R\_P é marcante, quando comparada à amostra 90 Ref\_P. Além disso, percebe-se uma redução na composição do C-S-H e calcita. Porém, a portlandita foi ligeiramente superior na amostra 90 30% R\_P (Tabela 26). A maior fração de portlandita detectada na

amostra com RMF, além da menor razão de C-S-H, confirmam a hipótese de que não há qualquer reação pozolânica (caracterizada pelo consumo do hidróxido de cálcio e aumento do C-S-H).

De fato, com a redução do principal componente que confere resistência mecânica ao cimento hidratado, ocorreu redução da resistência a compressão nessas amostras, conforme relatado no tópico 4.3.3.

Tabela 27 – Análise quantitativa das fases presentes nas amostras pelo Método de Rietveld.

Fase	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )
C-S-H (formulação não definida)	(não definida)
Portlandita “CH” - Ca(OH) <sub>2</sub>	2,24
Quartzo low (sílica) - SiO <sub>2</sub>	2,64
Etringita “AFt” - C <sub>6</sub> A <sub>3</sub> S <sub>3</sub> H <sub>32</sub>	1,79
Calcita - CaCO <sub>3</sub>	2,72
Belita C <sub>2</sub> S-β - 2CaO.SiO <sub>2</sub>	3,31
Belita C <sub>2</sub> S-α - Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	3,24
Ferrita C <sub>4</sub> AF Colville - (CaO) <sub>4</sub> .Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,72
Hematita - Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,27

O composto quartzo low, ou quartzo-α, é a forma mais comum da sílica. Essa especificação decorre do fato de que o quartzo é encontrado em diversas formas, que variam de acordo com o arranjo cristalino.

O hidróxido de cálcio (portlandita), o carbonato de cálcio (calcita), a belita (C<sub>2</sub>S), a etringita (AFt) e a ferrita (C<sub>4</sub>AF) são comuns no cimento hidratado. A fase C<sub>2</sub>S-α é uma das quatro modificações cristalográficas do silicato dicalcio, que apresenta polimorfismo. Sua formação está associada a temperaturas de 1425 °C, mas, normalmente, é estabilizado no resfriamento em C<sub>2</sub>S-β (característico de temperaturas inferiores a 500 °C) [59], [219], [220].

As fases do C<sub>4</sub>AF rico em ferro seguem a fórmula Ca<sub>2</sub>(Al<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, em que x varia de 0 a 0,7 [59]. A série de ferroaluminato para x igual a 24 foi estudada por Colville, A. A., & Geller, S. [59], [221].

As fases AFt designam produtos de hidratação de aluminatos, ferritas e sulfatos. A letra “t” indica que há três unidades de CX, sendo C = CaO e X, um ânion, como: OH<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. Possuem estrutura cristalina em forma de agulhas

prismáticas, e a etringita é a mais conhecida delas. Difere-se das fases AFm, em que o “m” indica mono e só há uma estrutura CX [222]. Os difratogramas são apresentados na Figura 39.

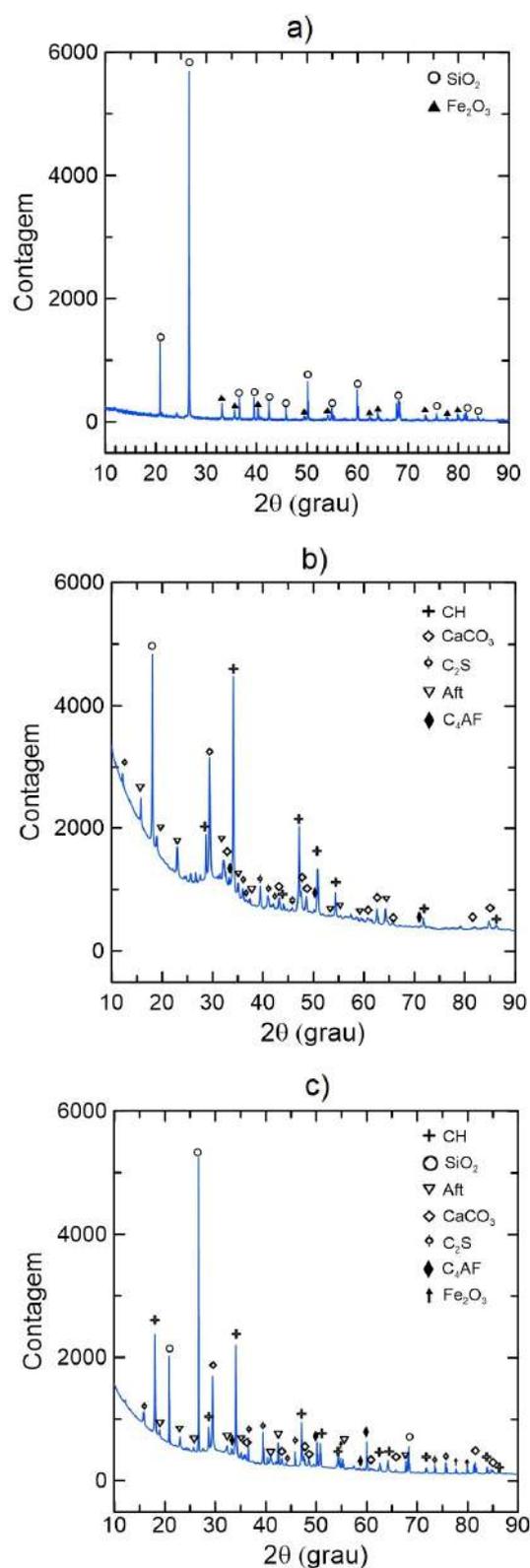


Figura 39 – Difratogramas: a) padrão difratométrico do RMF; b) padrão difratométrico da amostra de pasta de cimento 90 Ref\_P; c) padrão difratométrico da amostra de concreto 90 30% R\_P.

Com relação a qualidade dos resultados obtidos, pode-se mensurar os dados por alguns parâmetros estatísticos, conforme detalhado no tópico 3.4.2.6.2. Os principais índices são o fator de peso padrão ( $R_{wp}$ ) e o fator esperado ( $R_{exp}$ ), além do GOF, que é a razão  $R_{wp}/R_{exp}$ .

O  $R_{wp}$  possui como numerador o resíduo, e, idealmente, deve variar na faixa de 2% - 10%, embora, na prática, os valores típicos sejam da ordem de 10% - 20% [186]. Para o GOF, idealmente se espera um valor próximo a 1, indicando que o modelo calculado se aproxima do modelo observado. No entanto, na prática, valores inferiores a 5 indicam modelos otimizados [188].

A simples leitura dos valores sem quaisquer considerações adicionais pode induzir a análises inadequadas. Um dos fatores que influenciam nesses parâmetros é o tempo de aquisição. Quando o tempo de análise é grande e se tem alta resolução de dados (alto valor de contagem), o valor de  $R_{exp}$  tende a ser pequeno e o GOF grande, por consequência. Em contrapartida, para um pequeno tempo de coleta de dados e baixa resolução, o  $R_{exp}$  tende a ser alto e o GOF baixo [186].

Algo que não pode ocorrer é um valor de GOF inferior a 1, ou em outras palavras,  $R_{exp} > R_{wp}$ . Nesse caso, ou a incerteza padrão está superestimada ou há tantos parâmetros no cálculo que o modelo está se ajustando para contemplar o ruído [186], [188], [190].

Por vezes, em vez do GOF, usa-se o parâmetro  $\chi^2$ , que é o GOF ao quadrado. Sendo assim, tanto é possível obter  $\chi^2$  próximo a 1 com dados experimentais insuficientes, quanto valores altos em modelos de alta precisão. Nesse último caso, pequenas imperfeições na sobreposição dos modelos se tornam proporcionalmente grandes em relação às incertezas experimentais [190].

Nos ensaios, o tempo de coleta foi ajustado de modo a se obter contagens acima de 5.000 para cada amostra (alta resolução de dados). Nestas condições, valores de GOF e  $R_{wp}$  inferiores a 1,5 e 15%, respectivamente, indicam excelente aproximação.

A Tabela 28 apresenta os valores obtidos, que demonstram a qualidade dos ajustes. Um artifício visual para identificar bons padrões é o uso da linha de diferença entre o padrão calculado e o padrão observado (Figura 40). Quanto mais próximo de uma linha reta no eixo de  $y=0$ , mais precisa é a sobreposição dos dois padrões.

Tabela 28 – Fatores R obtidos na análise de DRX pelo Método de Rietveld.

Amostra	$R_{exp}$	$R_{wp}$	GOF
RMF	11,80	12,84	1,09
90 Ref_P	3,20	4,41	1,34
90 30% R_P	5,06	7,20	1,42

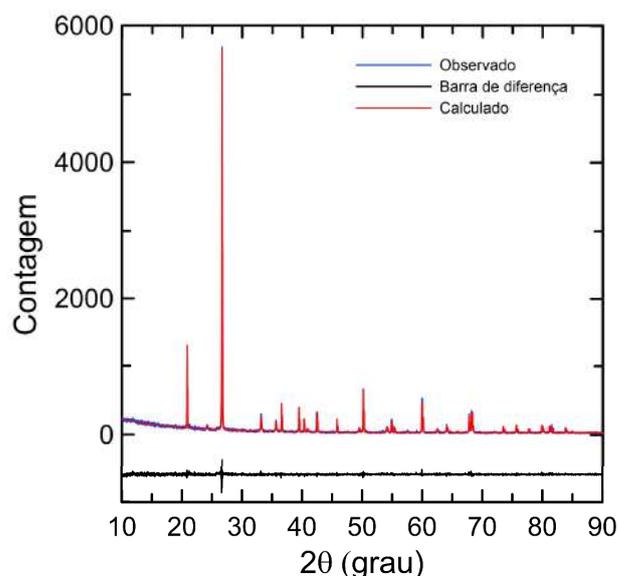


Figura 40 – sobreposição dos difratogramas calculado e observado do RMF com a linha de diferença entre eles.

#### 4.1.4 Análises térmicas: TGA/DTG

As técnicas de análise térmica diferencial (DTA) e termogravimétrica (TG e DTG) são métodos indiretos que podem ser usados para a avaliação do processo de hidratação do cimento, e estão relacionadas à mensuração da água quimicamente combinada aos diferentes hidratos. Conforme a temperatura aumenta, os produtos hidratados da matriz perdem a água quimicamente combinada (AQC) e a perda de massa é medida, formando-se picos característicos [223].

A água presente nas pastas de cimento hidratadas pode ser dividida em algumas classes. A água capilar, na qual se inclui a água livre, está presente nos poros e é a única passível de uso para a hidratação do cimento [224]. A água adsorvida está sob influência de forças de atração na superfície do sólido, e sua expulsão causa retração. Por sua vez, a água interlamelar é aquela associada à estrutura do C-S-H [62].

Somente a perda de massa associada a temperaturas acima de 105 °C é decorrente da água quimicamente combinada, que pode ser quantificada como a perda de massa entre 105 °C e 1000 °C, subtraídas a perda ao fogo (LOI) do cimento original e a perda por carbonatação. Nessa primeira fase, pode-se dividir a faixa de 35 °C a 70 °C na qual é evaporada a água livre contida nos poros maiores que 0,05 µm, e entre 70 °C e 105 °C ocorre a perda a água retira por tensões capilares [224]. Baert *et al.*[225] indicam que essa faixa pode chegar aos 140 °C.

De forma mais abrangente, no ensaio de pasta de cimento Portland ocorrem três grandes picos. O primeiro é característico na faixa entre 35 °C e 200 °C e deve-se às fases de silicato de cálcio hidratado (C-S-H), da etringita (AFt), do aluminato de cálcio e do monosulfoaluminato de cálcio (AFm) [196], [215], [226], [227].

Na desidratação da etringita, geralmente, formam-se picos endotérmicos característicos da faixa de 100 °C e 150 °C [61], embora Sha *et al.* [228] considere uma faixa de 165 °C a 205 °C em suas análises.

O silicato de cálcio hidratado, C-S-H, pode apresentar perda de massa até 420 °C, a depender da força de ligação com a água [227], [229]. Até 180 °C, ocorre a desidratação da água livre nos capilares e no C-S-H. Na faixa dos 350 °C, ocorreria a desidratação do C-S-H (água interlaminar) e, nos 400 °C, a desidratação da água adsorvida ao C-S-H [230].

Um segundo grande pico característico ocorre na faixa entre 420 °C a 460 °C, e é atribuído à desidroxilação do CH (hidróxido de cálcio, também chamado de portlandita) [196], [226], [227]. A faixa de temperatura pode variar ligeiramente, de acordo com a entalpia da reação, relacionada à idade de cura, ao tipo de cimento e ao fator A/C [224].

Os produtos de hidratação do C<sub>3</sub>A e C<sub>4</sub>AF, em geral, apresentam variações na curva, em uma faixa característica entre 200 °C e 420 [227]. Picos na faixa dos 255 °C a 300 °C podem ser atribuídos ao C<sub>4</sub>AH<sub>13</sub> e possivelmente ao C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub>, que são produtos do C<sub>3</sub>A [228].

Um terceiro grande pico característico ocorre na faixa de 550 a 990 °C e representa a descarbonatação do carbonato de cálcio (CaCO<sub>3</sub>) [196], [227]. A decomposição desse elemento na faixa de 540 ° a 720 °C sugere uma fase de baixa cristalinidade. Para um composto de alta cristalinidade a descarbonatação ocorreria entre 720 °C a 950 °C [227].

O resultado dos ensaios realizados aos 28 dias é apresentado na Figura 41, sendo bastante similar ao resultado encontrado por Bezerra [196], conforme demonstra a Figura 26.

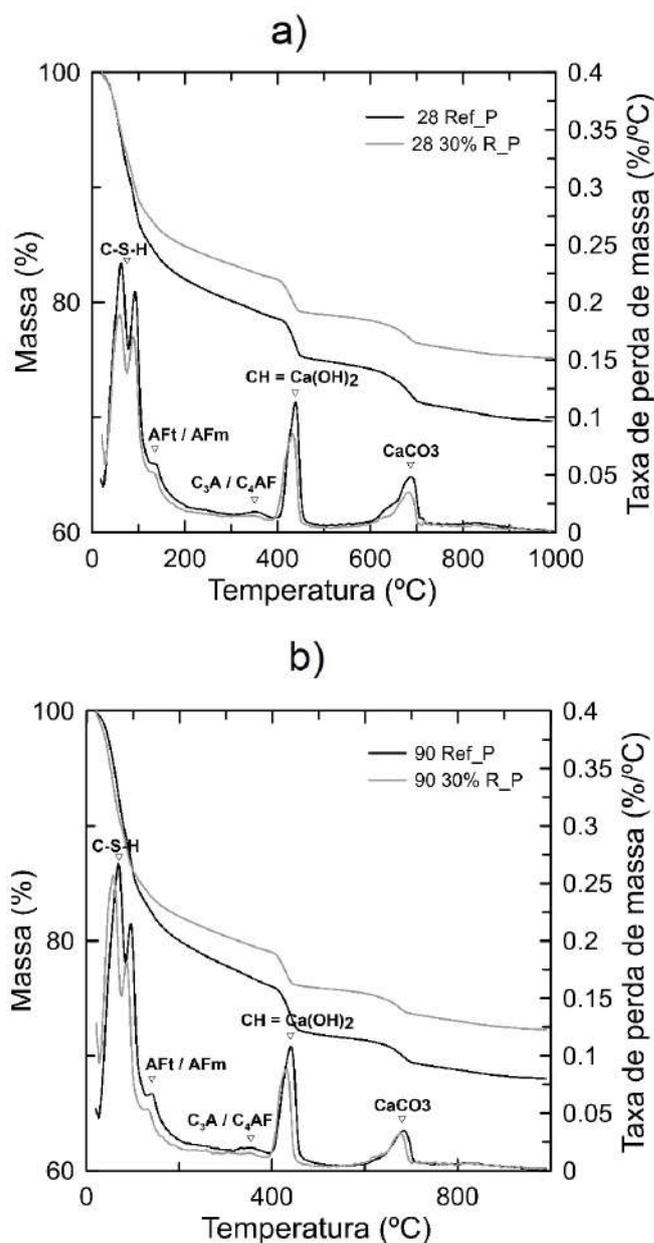


Figura 41 – Resultado das curvas de TG e DTG da pasta de cimento de referência e com RMF: a) amostras aos 28 dias; b) amostras aos 90 dias.

O primeiro pico é formado por dois “ombros”. No primeiro ombro, há duas pontas, que são características da perda de dois diferentes tipos de água, sendo decorrente da desidratação do C-S-H (por vezes denominado de gel tobermorita) a partir de 50 °C [228], [231]. O segundo ombro, que é uma sobreposição de um pico rebaixado, é atribuído à desidratação da etringita, aproximadamente em 135 °C [228], [231].

Há ainda um resíduo que pode ser atribuído ao monocarbonato (AFmc), em aproximadamente 140 °C, que é um hidrato formado na reação da C<sub>3</sub>A com gipsita (gesso) [196], [222]. Ainda um pequeno pico abatido é percebido entre 300 °C e 400 °C, e pode estar relacionado aos produtos de hidratação como o C<sub>3</sub>A e C<sub>4</sub>AF [227].

O segundo grande pico aparece entre 400 °C e 450 °C, e é atribuído à desidroxilação do CH (hidróxido de cálcio, ou portlandita), [196], [226], [227].

E o terceiro grande pico, na faixa de 600 °C a 725 °C, representa a descarbonatação do carbonato de cálcio (CaCO<sub>3</sub>), indicando material de baixa cristalinidade [196], [227].

Qualitativamente, nota-se que não ocorreram mudanças significativas nas posições dos picos entre as amostras de referência e as amostras com RMF. Sendo assim, os produtos de hidratação são os mesmos e a variação se dá apenas na concentração (teor), medida de acordo com as curvas TG de perda de massa.

Com o auxílio das curvas DTG, em que são observados os picos, foram marcados os pontos referentes à perda de massa dos principais compostos detectados na curva de TG. Como exemplo, cita-se o caso da amostra 28 Ref. O primeiro ponto foi marcado aos 24 °C, quando se iniciou a primeira reação de desidratação do silicato de cálcio hidratado e das fases AFt e AFm. O segundo ponto foi marcado aos 304 °C, ao fim deste ciclo e ao início da perda de massa dos aluminatos hidratados. O terceiro ponto foi marcado aos 395 °C, temperatura correspondente ao início da perda de massa do CH. O quarto ponto foi marcado aos 503 °C, no ponto de mudança entre a estabilização do CH e o início da descarbonatação do CaCO<sub>3</sub>. O quinto ponto foi marcado aos 721 °C, ao fim da descarbonatação. Finalmente, o sexto, e último ponto, aos 1000 °C, ao término do processo. Essa mesma lógica foi aplicada às demais curvas.

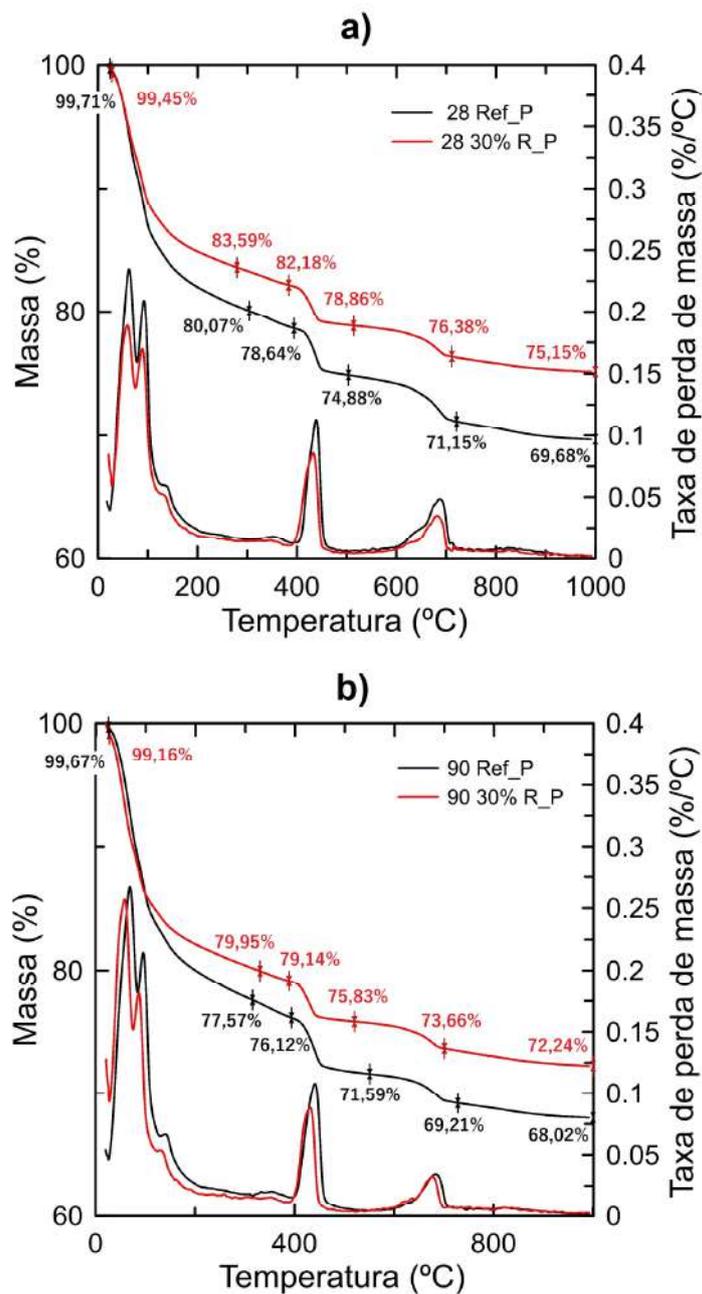


Figura 42 - Curvas TG e DTG das amostra de pasta de cimento aos 28 dias com as marcações das perdas de massa.

Tabela 29 – Perda de massa referente aos principais compostos identificados na pasta de cimento.

Elementos	28 Ref (%)	28 30% R (%)	90 Ref (%)	90 30% R (%)
CSH/AFt/AFm	19,64	15,86	22,1	19,21
C <sub>3</sub> A/C <sub>4</sub> AF	1,43	1,41	1,45	0,81
CH	3,76	3,32	4,53	3,32
CaCO <sub>3</sub>	3,73	2,48	2,38	2,17
Total	30,03	24,3	31,65	26,92

Para todas as idades, as perdas de massa foram menores nas amostras com RMF, quando comparadas à referência. Isso indica a menor presença dos produtos de hidratação das amostras com RMF, o que é condizente com o fato de terem sido produzidas com menos cimento.

Aos 28 dias, proporcionalmente, a maior redução foi a do  $\text{CaCO}_3$ , que apresentou uma queda de 33,51% na amostra com RMF. Porém, em valores absolutos, o C-S-H e fases AFt e AFm proporcionaram a maior discrepância, variando de 19,64% para 15,86%.

Aos 90 dias, foram as fases  $\text{C}_3\text{A}$  e  $\text{C}_4\text{AF}$  que apresentam as maiores reduções proporcionais: 44,14% na amostra com RMF, comparada à referência. Já o  $\text{CaCO}_3$  se estabilizou, tendo variado apenas 8,82% entre as amostras. Em valores absolutos, o C-S-H e as fases AFt e AFm continuaram a apresentar as maiores diferenças, tendo sido reduzidas de 22,10% para 19,21% na amostra com RMF.

A comparação por idades não pode ser feita de forma direta, visto que não se tratava exatamente do mesmo material. Na realidade, as amostras foram obtidas de corpos de prova ensaiados à compressão, conforme explicado no tópico 3.4.2.6.1. Ainda assim, nota-se que o C-S-H e fases AFt e AFm apresentaram maiores perdas de massa aos 90 dias, em relação aos seus pares aos 28 dias, demonstrando uma tendência de continuidade das reações de hidratação em corpos de prova de maior idade. Essa constatação é compatível com o aumento da resistência à compressão detectado nas pastas de cimento aos 90 dias, em comparação com as amostras de 28 dias (Tabela 32).

A conclusão geral desse ensaio é de que o RMF atua apenas como *filler*, porque não alterou significativamente os tipos de produtos hidratados. Com o RMF, ocorreu a redução dos produtos de hidratação mais importantes para a resistência (C-S-H e CH), tanto aos 28 quanto aos 90 dias. O C-S-H foi reduzido em 19,25% aos 28 dias e 13,08% aos 90 dias. Já o CH foi reduzido em 11,70% aos 28 dias e 26,93% aos 90 dias. A redução dos produtos de hidratação tem um impacto na resistência mecânica, e, portanto, esse ensaio corrobora a tese de que o RMF cristalino não possui efeito reativo.

## 4.2 Propriedades da matriz no estado fresco

### 4.2.1 Trabalhabilidade na pasta de cimento e no concreto

O ensaio de espalhamento da pasta de cimento indicou o aumento da fluidez, quanto maior o percentual de RMF. O espalhamento natural, em que não se aplicou nenhum golpe após a remoção do molde, resultou em uma relação aproximadamente linear entre o fator A/C.

Já quando se aplicou 30 golpes, os dados apresentaram menor amplitude entre as amostras. Com exceção da amostra de 30% R, houve alteração na ordem de todas as outras amostras em relação à fluidez obtida para nenhum golpe.

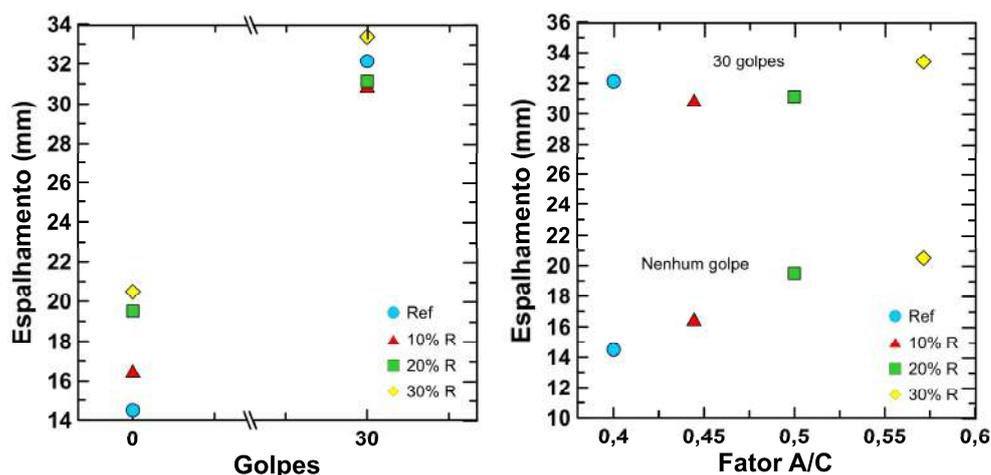


Figura 43 – Resultados do ensaio de espalhamento da pasta de cimento (*flow table*): a) espalhamento em função do número de golpes; b) espalhamento em função do fator A/C.

No concreto, o ensaio de *slump test* indicou redução da trabalhabilidade e aumento da coesão com a adição de RMF (Figura 44), conforme observado em diversos relatos na literatura [133], [136], [142], [145]. Esse fenômeno está associado à maior superfície específica do RMF em relação a areia, que provoca um aumento na absorção da água. O traço do concreto utilizado foi o mesmo disposto na Tabela 13, objeto desse estudo. O abatimento da amostra de referência foi de 45 mm, enquanto o da amostra com 30% de RMF foi de 30 mm.

Nota-se, portanto, que a adição de RMF em substituição ao cimento, na pasta, causou, do ponto de vista da consistência, um comportamento oposto ao que ocorre com a substituição de areia por RMF no concreto. Na pasta, retiraram-se frações de

um material que é uma ordem de grandeza mais fino que o seu substituto (o cimento em relação ao RMF) e no concreto retiraram-se frações um material que é uma ordem de grandeza mais grosso que o seu substituto (a areia em relação ao RMF). Na pasta, amostra com 30% de RMF apresentou um aumento no espalhamento de 41,38% em relação à amostra de referência. No concreto, a amostra com 30% de RMF apresentou uma redução no abatimento de 50% em relação à amostra de referência.

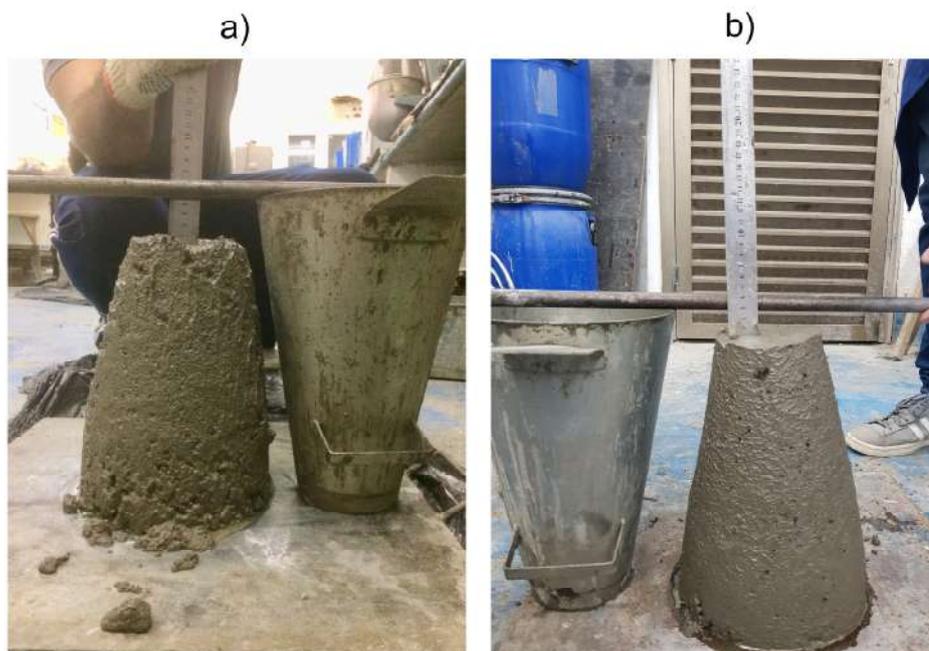


Figura 44 – Ensaio de abatimento do cone (*slump test*): a) concreto de referência; b) concreto com 30% de RMF.

### 4.3 Propriedades da matriz do estado endurecido

#### 4.3.1 Absorção de água, massa específica e índice de vazios

Nesse ensaio, o objetivo foi determinar a porosidade do concreto em ensaio de imersão em água. A NBR 9778/87 [197] descreve o procedimento para determinação da absorção de água por imersão, índice de vazios e massa específica.

Calculou-se a porosidade em função do índice de vazios, o que não é especificado pela norma em questão. A absorção de água foi determinada segundo a Eq.28 e o índice de vazios pela Eq.29. Já a porosidade e a massa específica foram obtidas pela Eq.30 e Eq.31, respectivamente.

Os valores apresentados na Tabela 30 são médias, uma vez que para cada amostra foram ensaiados três corpos de prova. No geral, houve redução dos desvios

padrões. Os maiores desvios foram notados justamente na porosidade e estão indicados graficamente na Figura 45.

Tabela 30 – Dados do ensaio de absorção de água, massa específica e índice de vazios do concreto.

Amostra	Ab (%)	e	n (%)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )
28 P	5,56	0,13	11,28	2,29
28 10% R	5,88	0,13	11,16	2,29
28 20% R	5,27	0,12	10,59	2,25
28 30% R	4,46	0,10	9,40	2,33

Ab – absorção de água por imersão

e – índice de vazios

n – porosidade

$\rho$  – massa específica do concreto

$$Ab = \frac{M_{sat} - M_s}{M_s} \times 100 \quad \text{Eq.28}$$

$$e = \frac{M_{sat} - M_s}{M_{sat} - M_i} \quad \text{Eq.29}$$

$$n = \frac{e}{1 + e} \quad \text{Eq.30}$$

$$\rho = \frac{M_s}{M_{sat} - M_i} \quad \text{Eq.31}$$

Onde:

$M_{sat}$  = massa do corpo-de-prova saturado

$M_s$  = massa do corpo-de-prova seco em estufa

$M_i$  = massa do corpo-de-prova saturado, imerso em água

A variação de porosidade deve ser interpretada como estatisticamente nula, em decorrência do desvio padrão que contempla a margem de erro de quase todas as amostras, com exceção da 28 30% R.

Ainda assim, é possível notar ligeira tendência de queda na porosidade, conforme o aumento da fração de RMF. Esse resultado indica que o RMF, pela

menor granulometria, pode preencher os vazios de forma mais eficiente que a areia, e causar a redução da porosidade do concreto. Já a massa específica não apresentou qualquer variação significativa.

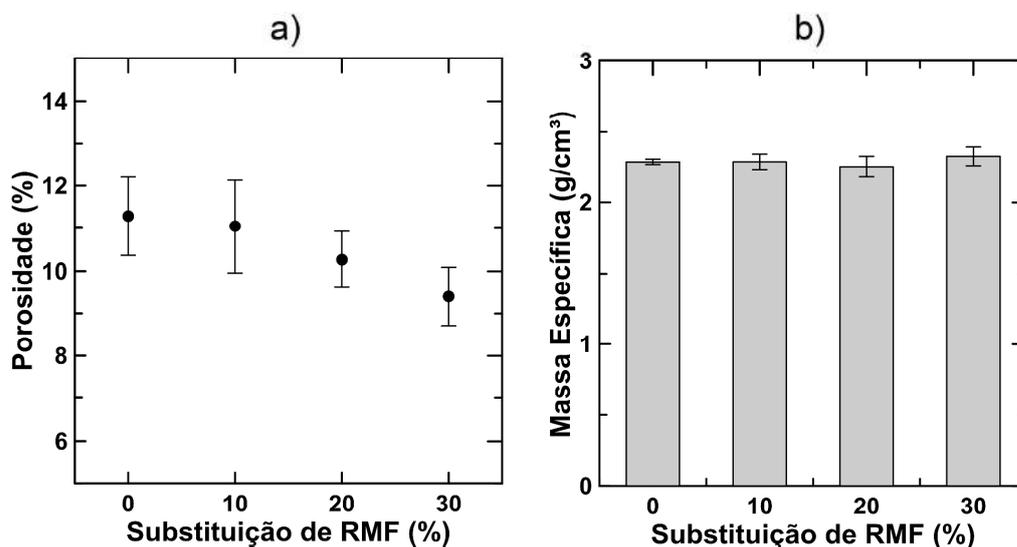


Figura 45 – Resultado de porosidade e massa específica do concreto: a) variação da porosidade em função da fração de RMF; b) variação da massa específica em função da fração de RMF.

### 4.3.2 Avaliação da porosidade do concreto por MicroCT

A microtomografia computadorizada foi utilizada para verificar e distribuição de poros no concreto de referência e no concreto com 30% de RMF, a fim de investigar possíveis alterações na microestrutura do concreto. Todos os resultados estão dispostos na Tabela 31, porém algumas considerações devem ser feitas antes da análise dos valores obtidos.

Os ensaios podem ser divididos em dois grupos: no primeiro, estão as amostras ensaiadas aos 28 dias, de geometria cilíndrica com 39 mm de diâmetro: a Ref\_28d e a 30%R\_28d; no segundo grupo, estão as amostras ensaiadas aos 112 dias, de geometria prismática – base quadrada de 20 mm por de 20 mm – que proporcionaram maior resolução de imagem, pelo menor volume avaliado. São elas a Ref\_112d e a 30%R\_112d.

A técnica da microtomografia é baseada na criação de um elemento 3-D a partir da conjugação de projeções transaxiais 2-D. Com isso, além do elemento 3-D, obtém-se cortes no sentido horizontal e vertical do elemento, e pode-se avaliar cada fatia individualmente. Na Figura 46, observam-se as duas geometrias de amostras ensaiadas.

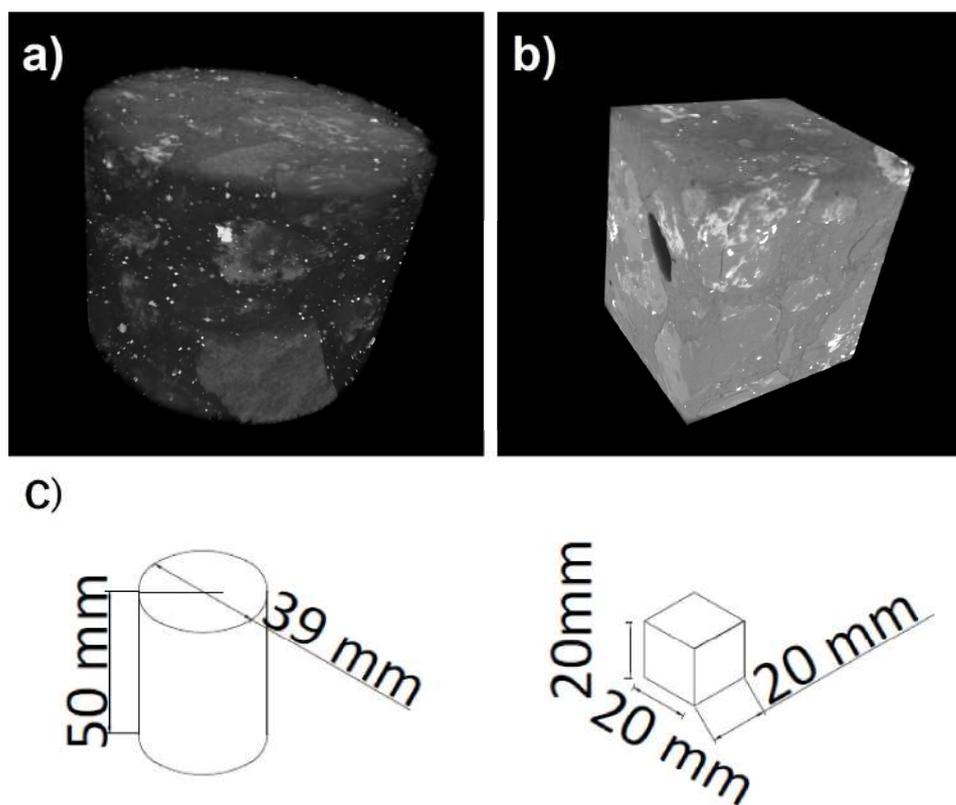


Figura 46 – As diferentes geometrias dos corpos de prova ensaiados por microtomografia computadorizada: a) amostra cilíndrica Ref\_28d; b) amostra prismática Ref\_112d; c) comparação em escala das geometrias ensaiadas.

A Figura 47 apresenta cortes transversais nas amostras cilíndricas de referência e com 30% de RMF, aos 28 dias, em que é possível distinguir as britas (regiões de coloração destacada), uma matriz de cimento e areia (denominada de matriz na imagem) e os poros (regiões sem coloração).

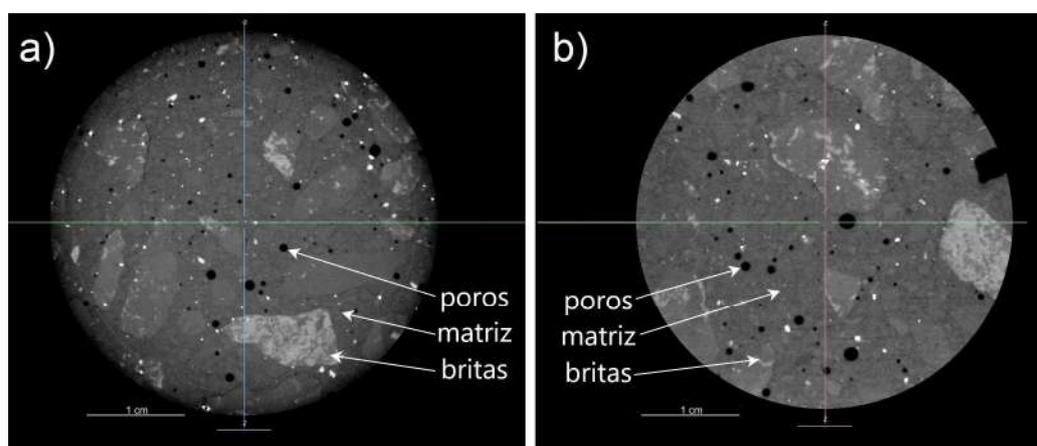


Figura 47 – Cortes transversais obtidos por microtomografia computadorizada e indicação dos elementos visíveis nas amostras: a) Ref\_28d; b) 30%R\_28d.

O RMF não foi identificado nem na amostra 30%R\_28d, nem na 30%R\_112d. Há alguns elementos de coloração branca, com alta atenuação, que poderiam ser atribuídos à presença de ferro. Porém, o RMF possui baixa concentração de hematita, e esses elementos brancos também estão presentes na amostra de referência, conforme se constata-se na Figura 47. Logo, o mais provável é que se tratem de minerais com maior peso

A porosidade é definida como a razão entre o volume de vazios e o volume total. De posse do volume total, é realizada uma discretização dos poros (regiões sem pigmentação), e cria-se uma *layer* 3-D do volume de poros. Assim, o software é capaz de quantificar não apenas a porosidade total bem como a distribuição dos poros, por volume, em cada amostra.

Para todas as amostras, os valores de porosidade total foram de, aproximadamente, 1%, o que representa uma ordem de grandeza inferior ao resultado encontrado em ensaio de imersão (Tabela 30). Algumas considerações são capazes de explicar esse resultado.

A Figura 48 apresenta uma comparação entre a imagem original e a imagem com os poros discretizados, em colorações que variam de acordo com a faixa volumétrica dos poros. A imagem evidencia que nem todos os poros visíveis estão devidamente identificados na Figura 48b.

Além disso, a Figura 49 demonstra que algumas regiões de trincas com contraste insuficiente também não foram contabilizadas. Soma-se a isso toda a microporosidade da matriz, que não é detectável na escala do ensaio.

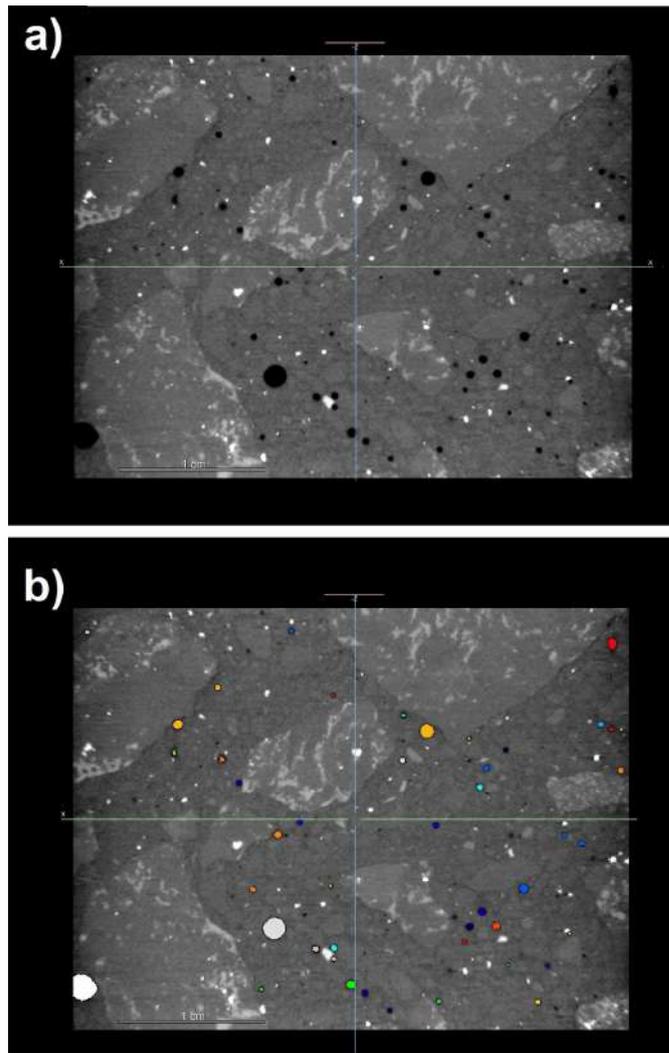


Figura 48 - Discretização dos poros na amostra 30%\_28d: a) imagem original com poros em preto; b) imagem com os poros discretizados em colorações de acordo com faixa de volume.

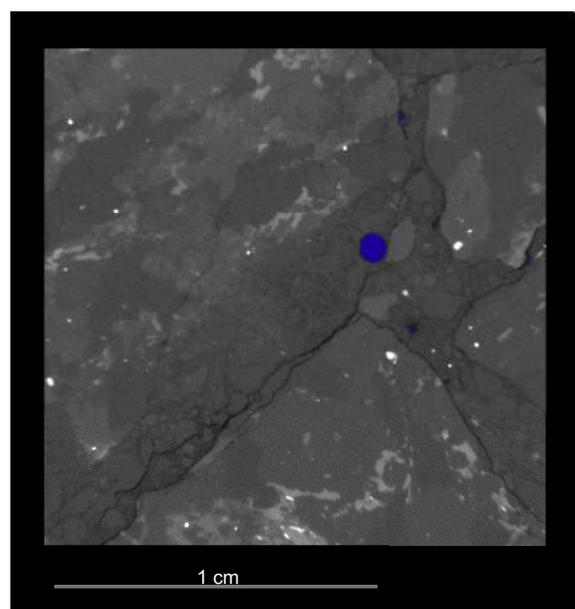


Figura 49 – Trincas na região de ligação entre brita e matriz no concreto Ref\_112d.

Na Figura 50, são apresentados os poros – destacados em vermelho – das duas amostras ensaiadas aos 28 e 112 dias. Visualmente, nota-se a maior concentração de poros maiores na amostra de referência, enquanto na amostra com RMF, apesar de alguns poros grandes, há predominância dos pequenos.

Esse resultado é compatível com o que se esperava. A menor granulometria do RMF, em comparação com a areia, promove um aprimoramento da microestrutura porosa. Assim, os vazios não preenchidos pela areia são reduzidos, ou até mesmo totalmente preenchidos pelo RMF.

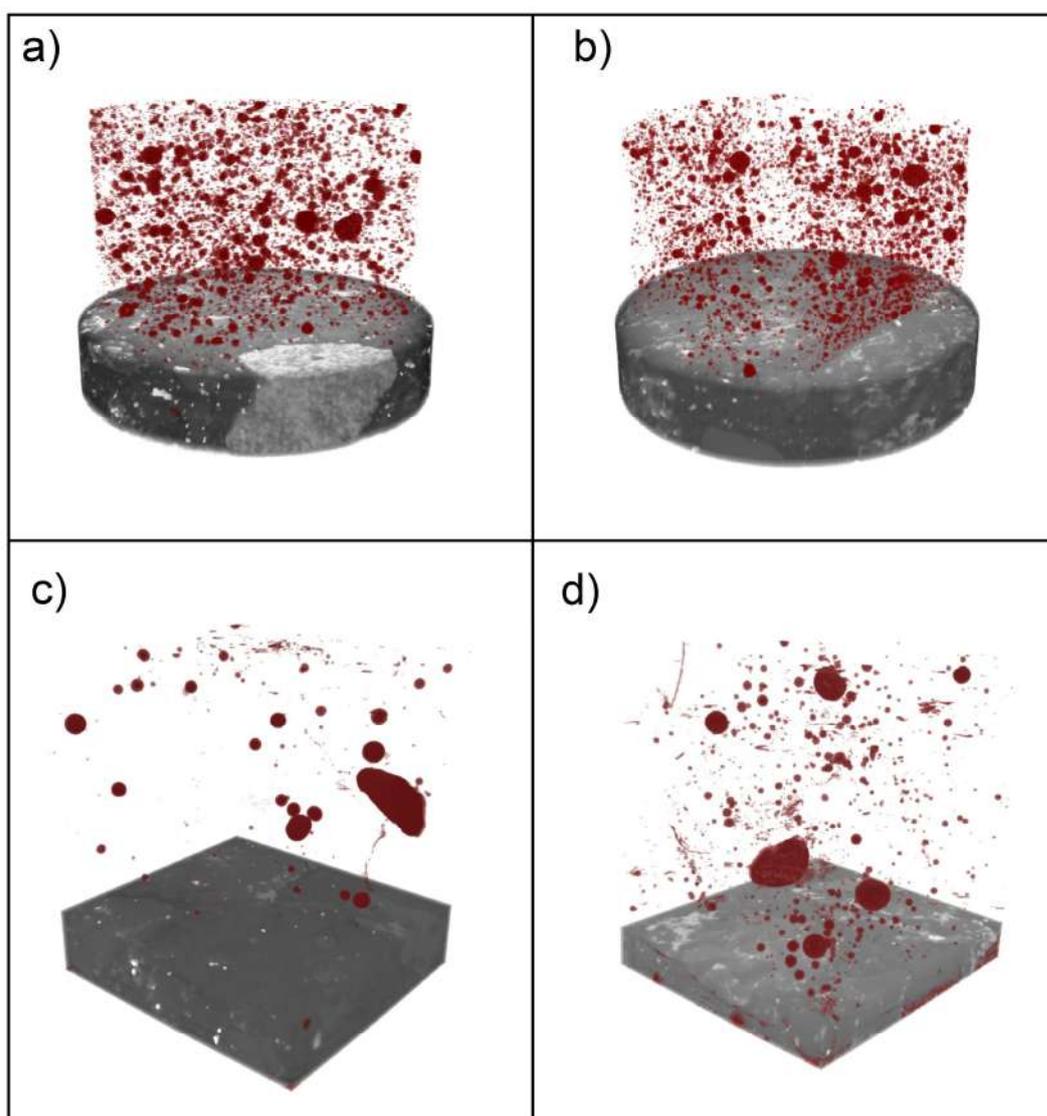


Figura 50 – Poros em 3-D destacados no concreto nas amostras: a) Ref\_28d; b) 30%R\_28d; c) Ref\_112d; d) 30%R\_112d.

Na Tabela 31, constam os dados brutos dos ensaios e os dados manipulados a partir de algumas considerações comentadas adiante, que são necessárias para uma interpretação adequada dos valores obtidos.

A depender do volume avaliado no ensaio, tem-se uma resolução volumétrica diferente. O menor elemento detectável é um voxel, que é a representação tridimensional mínima em um grid retangular, e pode ser compreendido como um pixel espacial. Em todas as amostras, para todas as idades, ocorreu significativo ruído na contabilização de poros de 1 e 2 voxels.

Para ilustrar essas distorções no caso mais acentuado, na amostra Ref\_28d, dos 111.706 poros detectados, 71,25% contêm apenas um voxel. Porém, somados, contribuem com apenas 1,14% da porosidade total calculada. No caso mais brando, 30%R\_112d, os poros de um voxel representam 26,76% do total e contribuem com 0,02% da porosidade total.

O efeito da grande concentração de poros de 1 voxel é percebido no histograma da Figura 51a. Ao eliminar apenas os poros de 1 e 2 voxels, que são viesados pelo ruído excessivo, o histograma passa a apresentar um formato de maior espalhamento (Figura 51b). Ainda assim, permanece uma grande concentração de poros pequenos que, juntos, representam 2% da porosidade total.

Por fim, na Figura 52, é apresentado um histograma mais refinado no qual foram considerados, do maior para o menor poro, todos aqueles que somados representassem 95% da porosidade. Por esse critério, no caso da amostra Ref\_28d em questão, o diâmetro mínimo de poro que contribui efetivamente para a porosidade é de 208,27  $\mu\text{m}$ . Há uma gradual suavização da curva cumulativa a cada refinamento do histograma.

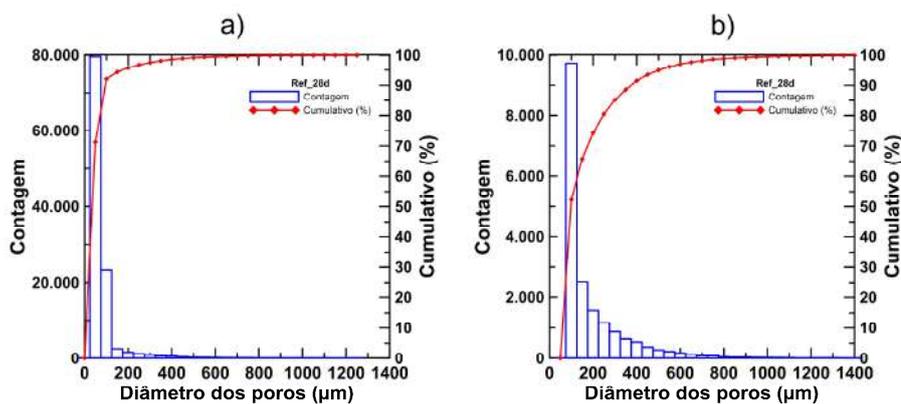


Figura 51 – Histogramas da distribuição dos poros, por diâmetro, na amostra de concreto Ref\_28d: a) completo, considerando todos os poros detectados; b) eliminando os poros de 1 e 2 voxels.

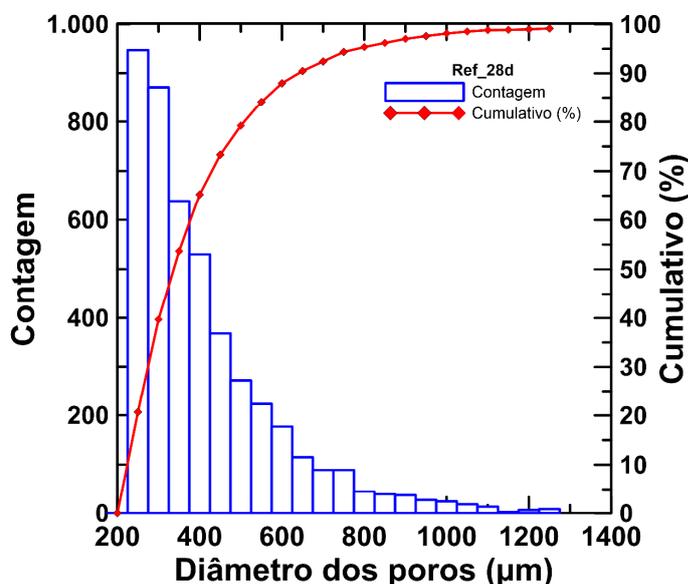


Figura 52 – Histograma da distribuição dos poros que representam 95% da porosidade na amostra de concreto Ref\_28d.

A Figura 53 apresenta um comparativo entre as curvas cumulativas dos poros em todas as amostras, considerando apenas os poros que representam 95% da porosidade. Todas as curvas têm um comportamento similar, com exceção da amostra Ref 112d, que apresenta grandes e poucos poros (Tabela 31).

Nota-se que as curvas das amostras ensaiadas aos 28 dias apresentam maior suavidade, enquanto aos 112 dias formam-se degraus. É preciso atentar que as amostras ensaiadas aos 112 dias não são as mesmas amostras ensaiadas aos 28 dias. Portanto, a comparação entre idades não é direta. A menor suavidade nas amostras de 112 dias indica apenas que distribuição dos poros nestas é mais abrupta, provavelmente em decorrência de moldagem ineficiente, que permitiu a formação dos grandes poros nessas amostras.

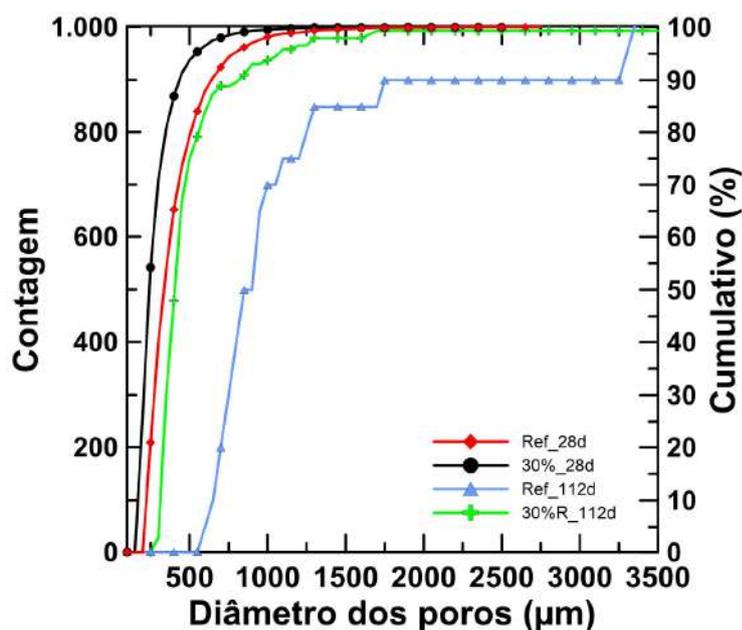


Figura 53 - Comparação das curvas cumulativas de poros de todas as amostras ensaiadas em microtomografia computadorizada.

O efeito do ruído causado pelos poros de 1 voxel é perceptível ao comparar a as médias na análise de poros totais e de poros que contribuem com 95% da porosidade. Na primeira, os diâmetros médios variam de aproximadamente 68  $\mu\text{m}$  a 108  $\mu\text{m}$ , enquanto ao considerar 95% da porosidade, a média sobe para valores que variam de 283  $\mu\text{m}$  a 1114  $\mu\text{m}$ .

Ao considerar apenas os poros que contribuem com 95% da porosidade, para todas as idades, tanto a média quanto a mediana do tamanho deles foi reduzida com adição de RMF. É pertinente observar que nas amostras de 112 dias a porosidade é controlada por poucos poros de grandes dimensões, relacionados a bolhas de ar preso, e provavelmente formados por falhas de adensamento na moldagem.

Nas amostras de 28 dias, a porosidade é regida por milhares de pequenos poros. O caso mais acentuado é o da Ref\_112d na qual apenas 20 poros representam 95% da porosidade.

Convém observar também que, ao comparar os pares de amostra de mesma idade, nas amostras com RMF há maior quantidade de poros que nas amostras de referência. No entanto, apesar da maior quantidade de poros, a porosidade é menor nas amostras com RMF. Este resultado indica que com o RMF há uma tendência de formação de mais poros, porém com menores diâmetros. Esta é uma evidência

do efeito de *micro-filling* causado com a incorporação de um material de granulometria fina, que auxilia no empacotamento da matriz.

Tabela 31 – Resultado da rede porosa do concreto de referência e do concreto com 30% de RMF ensaiado por MicroCT.

Amostra	Ref_28d	30% R_28d	Ref_112d	30% R_112d
Geometria	cilíndrica		prismática de base quadrada	
Idade (dias)	28		112	
Resolução de ensaio (μm)	40	35	25	25
Poros totais				
Porosidade (%)	1,17	0,89	0,88	0,62
Total de poros	111.706	30.397	2.398	2.119
Menor (μm)	49,61	43,44	31,18	31,09
Maior (μm)	2707,60	2560,99	3306,49	3500,23
Média (μm)	71,65	111,80	68,66	108,72
Mediana (μm)	49,61	62,65	39,28	53,16
Poros representativos de 95% da porosidade				
Porosidade (%)	1,11	0,85	0,84	0,59
Total de poros	4.589	6.013	20	144
Menor (μm)	208,27	168,15	587,63	295,67
Maior (μm)	2707,60	2560,99	3306,49	3500,23
Média (μm)	396,61	283,81	1144,71	499,48
Mediana (μm)	335,01	240,64	873,38	406,53

A esfericidade dos poros também foi calculada, e indica o quão próximo de uma esfera é a geometria do elemento. Matematicamente, representa a razão da superfície de uma esfera, de igual volume da partícula, pela superfície externa da partícula real. Logo, varia de 0 a 1, sendo 1 uma esfera perfeita. A esfericidade média para as amostras, excluindo-se os poros de 1 e 2 voxels, variou de 0,60 a 0,64.

$$V_p = \frac{4}{3} \pi R^3 = \frac{4}{3} \pi \left(\frac{d}{2}\right)^3 \rightarrow V_p = \frac{\pi}{6} d_{eq}^3 \quad \text{Eq.32}$$

$$d_{eq} = \left( \frac{6 \cdot V_p}{\pi} \right)^{1/3} \quad \text{Eq.33}$$

$$A_p = 4\pi R^2 = 4\pi \left( \frac{d_{eq}}{2} \right)^2 \rightarrow A_p = \pi d_{eq}^2 \quad \text{Eq.34}$$

$$\varphi = \frac{\pi \cdot d_{eq}^2}{A_p} = \frac{\pi \cdot \left[ \left( \frac{6 \cdot V_p}{\pi} \right)^{1/3} \right]^2}{A_p} \rightarrow \varphi = \frac{\pi \cdot \left( V_p \cdot \frac{6}{\pi} \right)^{2/3}}{A_p} \quad \text{Eq.35}$$

Onde:

$V_p$  é o volume da partícula;

$R$  é o raio da esfera;

$d_{eq}$  é o diâmetro equivalente da esfera de mesmo volume da partícula;

$A_p$  é a área da partícula;

$\varphi$  é a esfericidade.

As principais conclusões do ensaio são enumeradas a seguir:

1. As amostras de 112 dias apresentam porosidade inferior aos seus pares de 28 dias em todos os recortes analisados.
2. Nas amostras de 112 dias, a porosidade é decorrente de poucos e grandes poros característicos de compactação ineficiente na moldagem.
3. Ao considerar os pares por idade, aos 28 e aos 112 dias, na análise dos poros contribuintes de 95% da porosidade, a incorporação de RMF provocou a redução no tamanho dos menores poros, da média e da mediana. Porém a quantidade de poros aumentou e a porosidade foi reduzida. Portanto, a incorporação de RMF provocou um efeito de *micro-filling*, auxiliando na densificação da microestrutura do concreto.
4. Essa técnica depende de alta resolução de imagem para avaliação precisa da porosidade, principalmente da microporosidade. Logo, o corpo de prova deve possuir a menor espessura possível, que não afete a representatividade da amostra.

### 4.3.3 Compressão axial

Na pasta de cimento, foi constatado que quanto maior a porcentagem de RMF em substituição ao cimento, menor a resistência à compressão. Apenas aos 14 dias ocorreu uma alteração em que a pasta 10% R\_P foi, em média, superior à referência. Entretanto, o desvio padrão da Ref\_P, aos 14 dias, foi de 4,28 MPa (CV=8,28%) e, assim, estatisticamente, as duas amostras estão na margem de erro.

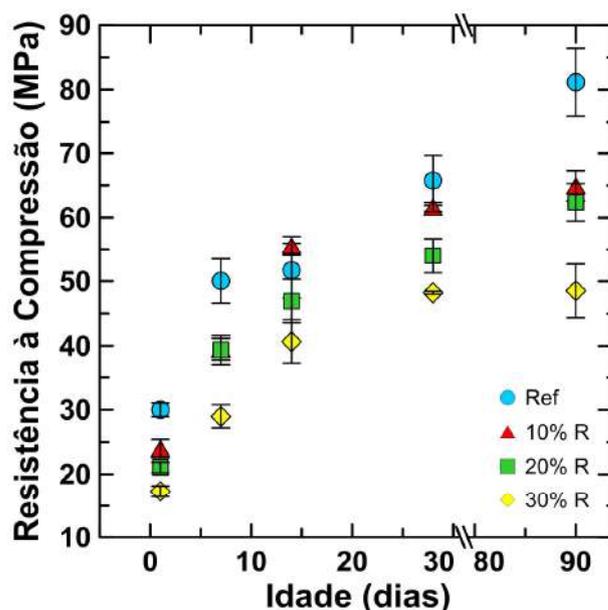


Figura 54 – Resistência à compressão da pasta de cimento.

De toda forma, ficou demonstrada a tendência de queda na resistência, atribuída ao fato de que o RMF é inerte e, por óbvio, a redução do elemento reativo – cimento – provocou a redução na resistência mecânica.

Também foi notado que a discrepância entre as resistências da Ref\_P e da 30% R\_P acentua-se com o tempo. Nos ensaios realizados com 1 dia de idade a diferença foi de 12,65 MPa, e, nos ensaios aos 90 dias, foi de 35,52 MPa. Porém, em ambos os casos, isso representou uma perda de resistência na ordem de 40%. Esse valor é próximo ao valor da porcentagem de cimento substituído por material inerte, de 30%.

Embora a redução dos produtos de hidratação mais importantes para a resistência (C-S-H e CH) tenha sido pequena aos 90 dias (Tabela 26 e Figura 41), a resistência mecânica das pastas de cimento com e sem RMF apresentou variação significativa para a mesma idade. Além da redução do elemento reativo, esse fato

pode estar fortemente relacionado à variação de porosidade causada pela incorporação do RMF, que possui granulometria, aproximadamente, uma ordem de grandeza superior a do cimento.

Tabela 32 – Resultado da resistência à compressão da pasta de cimento.

Identificação	Resistência à compressão (MPa)	Desvio Padrão
1 Ref_P	29,97	1,05
1 10% R_P	24,00	1,42
1 20% R_P	21,04	0,84
1 30% R_P	17,31	0,83
7 Ref_P	50,04	3,43
7 10% R_P	39,49	1,67
7 20% R_P	39,35	2,28
7 30% R_P	28,96	1,80
14 Ref_P	51,68	4,28
14 10% R_P	55,52	1,47
14 20% R_P	46,95	3,36
14 30% R_P	40,67	3,37
28 Ref_P	65,78	3,90
28 10% R_P	61,61	0,73
28 20% R_P	53,98	2,68
28 30% R_P	48,21	0,22
90 Ref_P	81,14	5,24
90 10% R_P	64,93	2,37
90 20% R_P	62,35	2,92
90 30% R_P	45,62	4,15

No concreto, o principal objetivo foi avaliar o comportamento mecânico com substituição de frações de areia por RMF. Porém, executou-se outros ensaios auxiliares e, por isso, eles são apresentados também em comparação ao objeto de estudo.

O resultado da substituição de areia por RMF está apresentado na Tabela 33 e na Figura 55. Para todas as idades, 28 e 90 dias, a menor resistência à compressão foi obtida na amostra de referência.

Tabela 33 – Resultados dos ensaios de compressão nos concretos com RMF e indicação do desvio padrão de cada resultado.

<b>Amostra</b>	<b>Módulo de elasticidade (GPa)</b>	<b>Resistência à compressão média (MPa)</b>
28 Ref	37,68 (0,30)	32,52 (0,24)
28 10% R	31,25 (1,10)	36,62 (1,34)
28 20% R	28,02 (1,23)	40,27 (1,65)
28 30% R	33,45 (0,12)	36,37 (0,62)
28 10% C	-	30,59
90 Ref	38,06 (0,67)	34,54 (0,06)
90 10% R	37,29 (0,44)	40,87 (0,69)
90 20% R	39,04 (0,60)	39,85 (0,08)
90 30% R	37,84 (0,96)	39,84 (0,19)

Aos 90 dias, todas as frações de substituição resultaram em resultados semelhantes. Devido ao desvio padrão de cada uma delas, são todas estatisticamente iguais. Apenas distingue-se a amostra de referência que, efetivamente, obteve resultado inferior das demais.

Portanto, a adição de RMF em qualquer das frações testadas foi benéfica, com destaque para as substituições de 20% e 10%, para 28 e 90 dias, que resultaram em um acréscimo na resistência de 23,83% e 18,33%, respectivamente, em relação à referência. Na prática, pequenas variações na forma de misturar e na energia de adensamento podem modificar ligeiramente a estrutura do material. Por isso, diferentes porcentagens resultaram nos melhores resultados em cada idade. No entanto, a tendência de aumento da resistência em relação à referência fica evidente.

Os módulos de elasticidade dos corpos de prova com substituição de areia por RMF foram medidos e também estão apresentados na Tabela 33, bem como na Figura 55. A amplitude aos 28 dias foi de 9,66 GPa e, aos 90 dias, de apenas 1,75 GPa. Mesmo com diferentes frações de RMF, há uma estabilização da rigidez com o tempo, que pouco se alterou entre as amostras. É possível intuir que o aumento da rigidez que ocorre dos 28 aos 90 dias reflete o processo de hidratação do cimento, que reduz a porosidade, densificando a matriz.

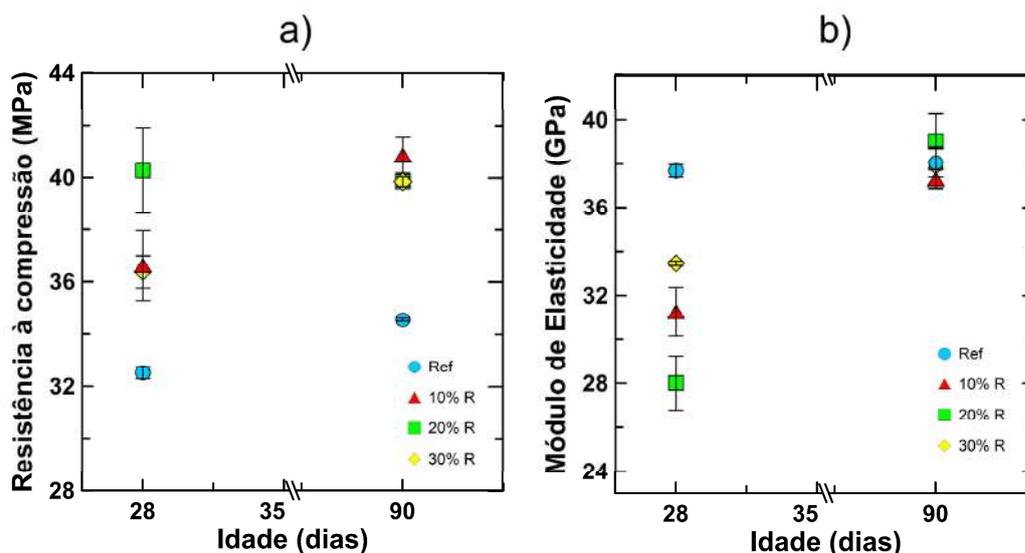


Figura 55 – Resultados do ensaio de compressão do concreto com substituição de frações de areia por RMF, aos 28 e 90 dias: a) resistência à compressão; b) módulo de elasticidade.

A substituição de 10% de cimento por RMF ocasionou uma queda de 16,7% na resistência média, em comparação com a substituição de 10% de areia por RMF. Isso corrobora a tese de que o cimento é o único elemento reativo da mistura capaz de conferir resistência mecânica ao concreto, a partir de reações de hidratação.

Na Figura 56 são apresentadas as curvas de tensão por deformação das amostras de comportamento mais próximo ao resultado médio de cada conjunto, considerando que os resultados da Tabela 33 são médias de três corpos de prova.

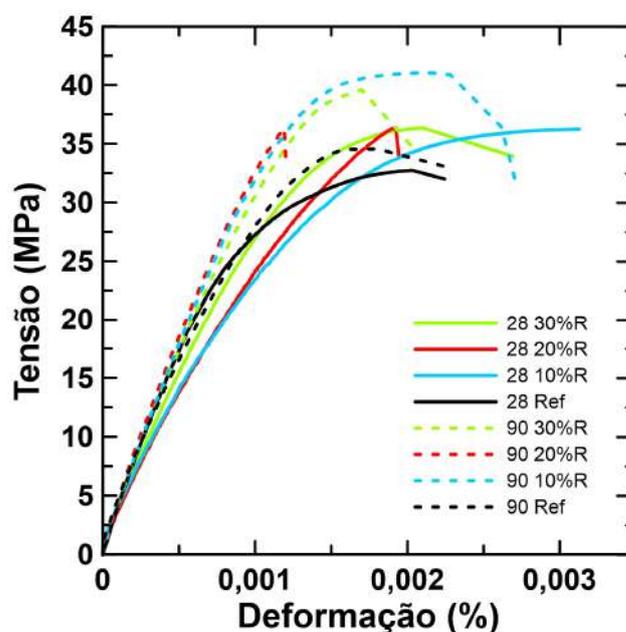


Figura 56 - Diagrama tensão-deformação do concreto com frações de RMF

Para testar o efeito *filler* do RMF, também se substituiu a fração de RMF por areia em granulometria similar à do RMF. O RMF promoveu melhor resistência à compressão até a fração de 20%, quando começou a tendência de queda da resistência. No entanto, a variação entre as duas amostras foi pequena, da ordem de 6%. Já para a substituição de 30%, a amostra com RMF teve uma queda da ordem de 10% em relação à amostra da areia, que manteve tendência de alta.

As diferenças nos resultados podem ser atribuídas às diferenças de granulometria entre RMF e areia fina, à variação de rugosidade dos materiais - que não foi estudada - e aos erros experimentais decorrentes do processo de moldagem de cada elemento. Nestes ensaios, os módulos de elasticidade não foram medidos.

Tabela 34 – Resultados dos ensaios de compressão no concreto com areia de granulometria aproximada à do RMF.

Amostra	Resistência à compressão (MPa)
28 Ref	32,52 (0,24)
28 10% A	37,17 (1,28)
28 20% A	32,05 (0,28)
28 30% A	41,71 (1,40)
90 Ref	34,54 (0,06)
90 10% A	38,12 (0,07)
90 20% A	37,92 (1,08)
90 30% A	44,48 (1,32)

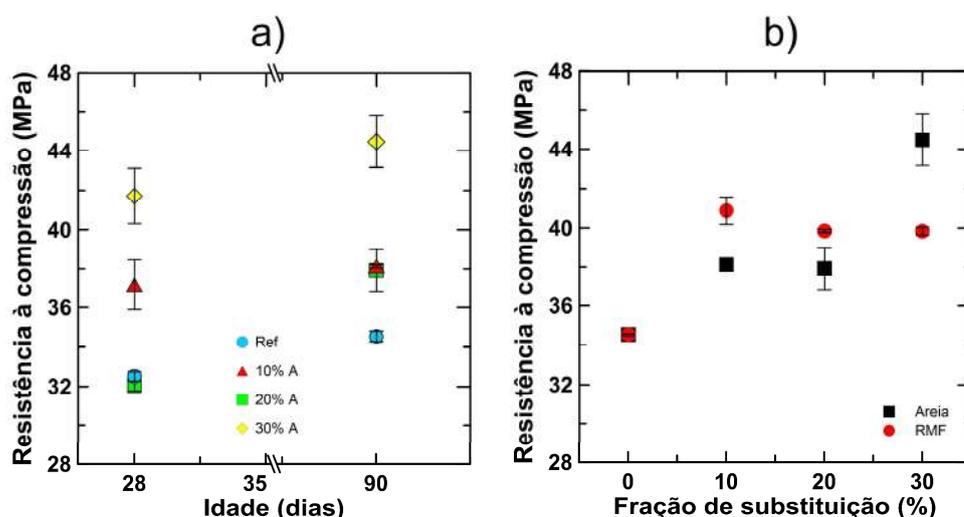


Figura 57 – Resultados de compressão no concreto com substituição de frações de areia por areia fina em granulometria aproximada à do RMF: a) resistência à compressão aos 28 e 90 dias; b) comparação das resistências à compressão do concreto com RMF e com areia, em granulometria aproximada à do RMF, aos 90 dias.

#### 4.3.4 Flexão em três pontos

A tensão correspondente ao limite de proporcionalidade foi calculada a partir da Eq.36, e corresponde à carga máxima de ensaio obtida até uma abertura de 0,05 mm, conforme especifica a EN 14651 [201]. Em todos os ensaios, a tensão no limite de proporcionalidade  $\sigma_{LOP}$  ocorreu com a carga última, de forma que  $F_{máx}$  foi coincidente com  $F_L$  (Tabela 35). Dessa forma, foi obtido o comportamento de *deflection-softening* em todas as amostras.

$$f_L = \sigma_{LOP} = \frac{3F_L l}{2bh_{sp}^2} \quad \text{Eq.36}$$

Onde:

$\sigma_{LOP}$  = tensão correspondente ao limite de proporcionalidade (N/mm<sup>2</sup> = MPa);

$F_L$  = carga correspondente ao limite de proporcionalidade (N);

$l$  = distância do vão de ensaio (mm);

$b$  = largura do prisma (mm);

$h_{sp}$  = distância entre o topo do entalhe e a face superior do prisma (mm).

Como todas as matrizes possuem o mesmo tipo de fibra e a mesma proporção, variações significativas nos resultados apenas poderiam ser atribuídas à eficiência das fibras nas diferentes matrizes, com e sem o uso do RMF.

A norma EN 14651 [201] também define as tensões residuais  $f_{R,j}$ , para  $j$  variando de 1 a 4, correspondentes aos seguintes valores de CMOD: 0,5 mm; 1,5 mm; 2,5 mm e 3,5 mm, de acordo com a Eq.30.

Na Tabela 35, são apresentados os resultados das tensões no limite de proporcionalidade e CMOD correspondente, bem como das tensões residuais. Em especial, é importante avaliar as resistências  $f_{R,1}$  e  $f_{R,3}$ , que estão relacionadas ao estado limite de serviço (CMOD = 0,5 mm) e estado limite último (CMOD = 2,5 mm) [232].

O *Model Code 2010* [232] indica que as relações de  $f_{R,1}/f_L > 0,4$  e  $f_{R,3}/f_{R,1} > 0,5$  satisfazem os requisitos ideias para a aplicação do concreto. Todas

as amostras cumpriram esses dois requisitos e poderiam ser utilizadas em elementos estruturais (Tabela 36).

$$f_{R,j} = \frac{3F_j l}{2bh_{sp}^2} \quad \text{Eq.37}$$

Onde:

$f_{R,j}$  = tensão residual à flexão (MPa);

$F_j$  = carga correspondente ao  $CMOD_j$  (N);

$l$  = distância do vão de ensaio (mm);

$b$  = largura do prisma (mm);

$h_{sp}$  = distância entre o topo do entalhe e a face superior do prisma (mm).

A tenacidade (J) mede a quantidade de energia absorvida pelo material, e foi calculada a partir da área sob o gráfico de carga (kN) em função do CMOD (mm), até o limite de abertura de fissura de 4,0 mm. Verificou-se que, em média, os resultados das duas amostras foram praticamente idênticos (Tabela 36).

Porém, nota-se que o desvio padrão nas amostras de referência é grande, em decorrência de um corpo de prova que apresentou uma queda de resistência residual substancial comparado a seus pares: 28 PF Ref1 (Tabela 35 e Figura 58). Caso o resultado dessa amostra em particular fosse desconsiderado, haveria uma redução de, aproximadamente, 12,6% na tenacidade das amostras com RMF. A perda de eficiência das fibras nessa matriz pode estar associada às variações de aderência ou mudança no padrão de dispersão das fibras.

As curvas de tensão e de força, em função da abertura de fissura, são apresentadas na Figura 58.

Tabela 35 – Principais parâmetros obtidos no ensaio de flexão em três pontos dos prismas de concreto de referência.

Amostra	$F_L$ (N)	$CMOD_L$ (mm)	$\sigma_{LOP}$ (MPa)	$f_{R,1}$ (MPa)	$f_{R,2}$ (MPa)	$f_{R,3}$ (MPa)	$f_{R,4}$ (MPa)
28 PF Ref1	19,19	0,036	5,53	2,40	1,93	1,62	1,37
28 PF Ref2	18,80	0,028	5,41	3,81	3,54	3,09	2,70
28 PF Ref3	16,78	0,040	4,83	3,50	3,24	3,02	2,86
Média (MPa)	18,25	0,034	5,26	3,24	2,90	2,58	2,31
Desvio Padrão (MPa)	1,29	0,006	0,37	0,74	0,85	0,83	0,82
28 PF 20%R1	17,52	0,035	5,04	3,58	3,35	2,80	2,50
28 PF 20%R2	17,38	0,041	5,01	3,05	2,82	2,56	2,25
28 PF 20%R3	19,21	0,043	5,53	3,54	2,95	2,40	2,08
Média (MPa)	18,03	0,04	5,19	3,39	3,04	2,59	2,28
Desvio Padrão (MPa)	1,02	0,00	0,29	0,30	0,28	0,20	0,21

$F_L$  = carga correspondente ao limite de proporcionalidade (N);

$CMOD_L$  = tamanho da abertura de fissura correspondente à carga  $F_L$  (mm)

$\sigma_{LOP}$  = tensão correspondente ao limite de proporcionalidade (N/mm<sup>2</sup> = MPa)

$f_{R,1}$  = tensão residual à flexão correspondente ao CMOD = 0,5 mm (MPa)

$f_{R,2}$  = tensão residual à flexão correspondente ao CMOD = 1,5 mm (MPa)

$f_{R,3}$  = tensão residual à flexão correspondente ao CMOD = 2,5 mm (MPa)

$f_{R,4}$  = tensão residual à flexão correspondente ao CMOD = 3,5 mm (MPa)

Tabela 36 – Relações das tensões residuais e tenacidade dos prismas de concreto.

Amostra	$\frac{f_{R,3}}{f_{R,1}}$	$\frac{f_{R,1}}{\sigma_{LOP}}$	T (J)
28 PF Ref1	0,68	0,43	26,76
28 PF Ref2	0,81	0,70	46,30
28 PF Ref3	0,86	0,72	44,36
Média (MPa)	0,78	0,62	39,14
Desvio Padrão (MPa)	0,10	0,16	10,77
28 PF 20%R1	0,78	0,71	42,48
28 PF 20%R2	0,84	0,61	37,64
28 PF 20%R3	0,68	0,64	38,79
Média (MPa)	0,77	0,65	39,64
Desvio Padrão (MPa)	0,08	0,05	2,53

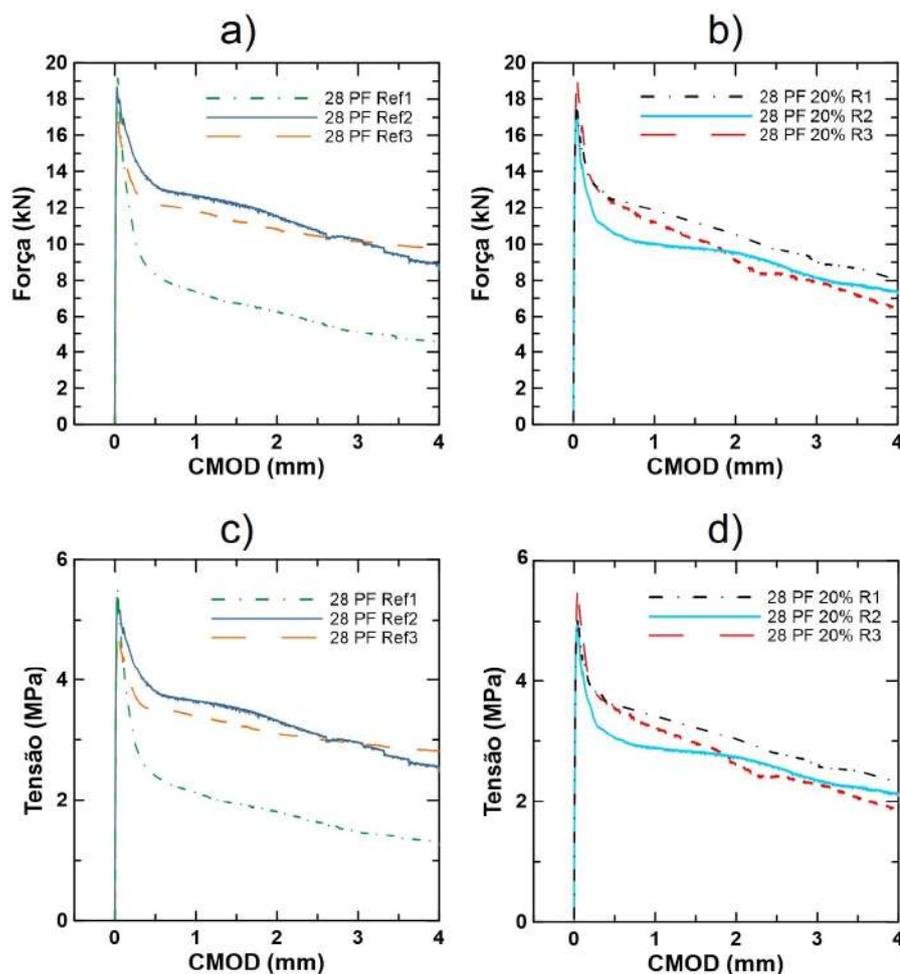


Figura 58 – Ensaio de flexão dos prismas de concreto com fibras de aço: a) força x CMOD dos prismas de referência; b) força x CMOD dos prismas com RMF; c) tensão x CMOD dos prismas de referência; d) tensão x CMOD dos prismas com RMF.

A Figura 59 apresenta uma comparação entre amostras de referência e uma amostra com 20% de RMF, utilizando aquelas que obtiveram resultados intermediários em cada caso. No geral, a tensão de proporcionalidade não variou significativamente com a adição do RMF. A maior alteração observada foi uma ligeira queda nas tensões residuais, embora mesmo na amostra com RMF as tensões ainda sejam altas.

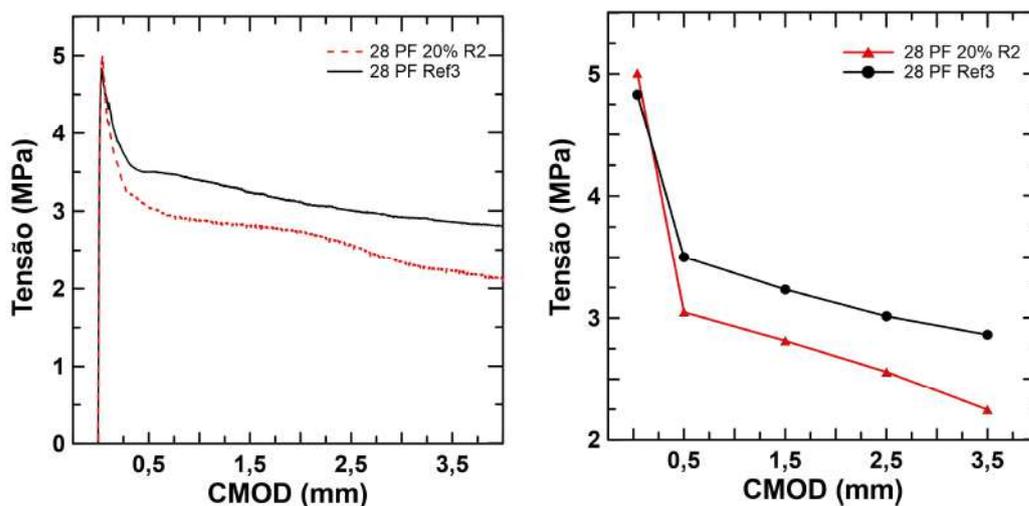


Figura 59 - Resultados de amostras médias dos prismas de referência e com 20% de RMF: a) curvas tensão x CMOD; b) comparação das tensões residuais em função do CMOD.

Para fins de comparação, Salvador *et al.* [233] ensaiaram prismas de concreto com fibras de aço utilizando o mesmo cimento (CPV-ARI), porém com fibras de aço de 60 mm de comprimento, e dosagem de 25 kg/m<sup>3</sup>. Já Lee *et al.* [234] ensaiaram prismas de concreto com cimento Portland tipo 1, com fibras medindo 35 mm de comprimento, na dosagem de 30 kg/m<sup>3</sup>. Lima [235] ensaiou prismas de concreto com cimento Portland CII, com adição de 30 kg/m<sup>3</sup> de fibras de aço de 35 mm de comprimento. Na Figura 60 faz-se uma comparação dos resultados obtidos pelos autores e o resultado da amostra média com RMF dessa pesquisa.

Conforme se observa, as maiores tensões residuais  $f_{R,1}$  e  $f_{R,2}$  foram obtidas na amostra com RMF e na amostras de Lima [235], cujos resultados foram bastante próximos aos encontrados nessa pesquisa. Mesmo com menor fração de fibras, a amostra de Salvador *et al.* [233] foi a que apresentou comportamento de recuperação nas demais tensões residuais.

Em comparação ao estudo de Lee *et al.* [234], no qual as fibras possuíam tamanho e formato similar a dessa pesquisa, e foi utilizada mesma fração de fibras de aço, a amostra com RMF alcançou um resultado significativamente superior. Conclui-se com isso que, o concreto com uso de 20% de RMF em substituição a areia tem plena capacidade de produzir resultados compatíveis com o que se encontra na literatura para condições similares.

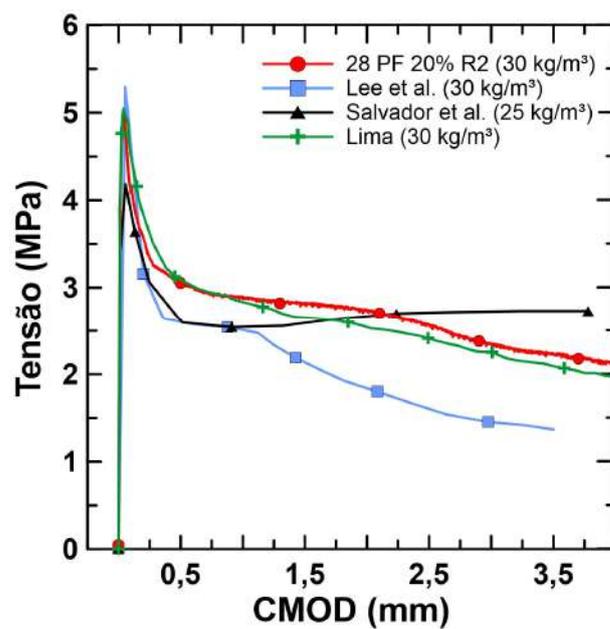


Figura 60 - Comparação do resultado de flexão em três pontos da amostra com RMF e de amostras obtidas na literatura, para condições semelhantes de ensaio.

## 5. Conclusões

O RMF estudado apresentou granulometria com uma ordem de grandeza superior a do cimento CPV – ARI, e uma ordem de grandeza inferior à da areia quartzosa natural, com diâmetro médio de 124,64  $\mu\text{m}$ . A composição foi determinada por difração de raios-X, com boa precisão pelo refinamento de Rietveld. O RMF é composto basicamente por quartzo (90,67%) e hematita (9,33%). A massa específica do RMF obtida foi 2,89  $\text{g}/\text{cm}^3$  enquanto a da areia foi de 2,75  $\text{g}/\text{cm}^3$ , o que significa uma variação de apenas 5%.

O uso de 30% de RMF, em substituição à areia, reduziu a trabalhabilidade do concreto, porque a elevada área específica dos grãos aumentou a absorção de água. O concreto com RMF apresentou maior coesão e consistência compatível com a aplicação prática. O RMF estudado não contribuiu reativamente na formação de produtos de hidratação no concreto, pela alta cristalinidade da sílica. Embora o material pulverizado apresente IAP compatível com um material pozolânico, essa hipótese foi afastada pelos resultados das análises térmicas e compressão axial na pasta de cimento.

Para frações de substituição de até 30% da areia por RMF, ocorreu uma densificação da matriz, causada pelo efeito *filler* do RMF. A porosidade apresentou tendência de queda, embora os desvios padrões tenham sido grandes o suficiente para estatisticamente igualar os resultados de todas as amostras. A massa específica do concreto não se alterou com o uso de RMF.

A microtomografia computadorizada demonstrou ligeira redução da porosidade na amostra com RMF. Entretanto, essa técnica não foi capaz de avaliar a porosidade total do concreto, sobretudo a microporosidade. A limitação se dá pela resolução. Ainda assim, para a escala de poros detectados com precisão, foi possível observar o padrão da rede porosa das amostras e constatar uma mudança significativa dos corpos de prova com a idade. Ao considerar apenas os poros que contribuem com 95% da porosidade calculada, constatou-se que além da redução da porosidade nas amostras com RMF, há nelas maior quantidade de poros, porém

de menores diâmetro. Aos 28 dias, foram detectados na amostra de referência 4.589 poros com tamanho médio de 396,61  $\mu\text{m}$ , enquanto na amostra com 30% de RMF, havia 6.013 poros com tamanho médio de 283,81  $\mu\text{m}$ . O mesmo padrão foi notado aos 90 dias, com a diferença de que a porosidade era controlada por poucos e grandes poros (provenientes de adensamento insuficiente na moldagem). Na amostra de referência, foram detectados 20 poros com tamanho médio de 1.144,71  $\mu\text{m}$ , e na amostra com 30% de RMF, 144 poros com tamanho médio de 499,48  $\mu\text{m}$ .

Dessa forma, o RMF, ao que tudo indica, efetivamente auxilia na redução da porosidade total, possivelmente contribuindo para que grandes poros se transformem em vários pequenos poros. No concreto, a resistência à compressão foi maior nas amostras com todas as frações de substituição de RMF testadas, e para todas as idades. A fração ideal de RMF foi de 10%, aos 90 dias, com resistência média de 40,87 MPa. Também foi testada uma aplicação prática do RMF em um compósito de concreto com fibras de aço. Em média, a resposta à flexão dos prismas com substituição de 20% de areia por RMF foi igual à resposta das amostras de referência. Porém, foi notada ligeira tendência de redução das resistências e da tenacidade com o RMF, provavelmente em consequência de mudanças na aderência das fibras. Ainda assim, os resultados com RMF são compatíveis com resultados da literatura para concretos convencionais com geometrias e frações de fibras similares.

Sendo assim, os resultados foram promissores, e demonstram, em conjunto com toda a literatura estudada, que há viabilidade efetiva para a incorporação de frações de RMF no concreto, sem modificar significativamente qualquer propriedade do compósito. No mais, ao que tudo indica, o RMF tem a capacidade de aumentar a resistência mecânica a partir da redução da porosidade e do efeito de redução do tamanho dos poros.

A indústria da mineração é essencial para o desenvolvimento e continuará a crescer e a produzir grandes volumes de resíduos. O alto custo associado à disposição dos rejeitos em barragens, aliado ao imensurável impacto ambiental provocado por acidentes, implica no aperfeiçoamento de técnicas de reciclagem desse material. A incorporação de RMF no concreto demonstrou-se uma excelente alternativa de reciclagem do rejeito na indústria da construção civil, e pode ser aperfeiçoada com o avanço das pesquisas.

### 5.1 Sugestão para trabalhos futuros

- Avaliação de diferentes tipos de fibras em compósito com RMF e estudo da aderência com a matriz, para aprimoramento do comportamento à flexão;
- avaliação da substituição de areia por frações de RMF argiloso, de menor horizonte de reaproveitamento pela indústria;
- estudo das propriedades de condutividade térmica e elétrica do concreto com RMF;
- avaliação das propriedades de um concreto de menor impacto ambiental composto por: cimento com adições de escória de alto forno, RMF e agregados reciclados de resíduo da construção civil.

## 6. Bibliografia

- [1] A. Reardon, *Metallurgy for the non-metallurgist*, Second Edi., vol. 36, no. 02. 2013.
- [2] H. E. G. Squiave and D. M. Peixinho, “A Mineração em Goiás no século XYIII: a formação espacial do Arraial de Pilões,” in *Pensar e Fazer a Geografia Brasileira no Século XXI*, 2018.
- [3] F. P. Carvalho, “Mining industry and sustainable development: Time for change,” *Food Energy Secur.*, vol. 6, no. 2, pp. 61–77, 2017.
- [4] H. E. Jamieson, “Geochemistry and mineralogy of solid mine waste: Essential knowledge for predicting environmental impact,” *Elements*, vol. 7, no. 6, pp. 381–386, 2011.
- [5] Z. Bian, X. Miao, S. Lei, S. E. Chen, W. Wang, and S. Struthers, “The challenges of reusing mining and mineral-processing wastes,” *Science (80-. )*, vol. 337, no. 6095, pp. 702–703, 2012.
- [6] M. E. D. P. Carneiro, R. T. Brandão, K. D. da Silva, B. de M. Teixeira, and Á. M. Júnior, “A gestão de resíduos sólidos industriais e minerários no Estado de Minas Gerais,” Bauru - São Paulo, 2008.
- [7] Instituto Brasileiro de Mineração (IBRAM), *Gestão e Manejo de Rejeitos de Mineração*. Brasilia, 2016.
- [8] P. Diehl, “Wise Uranium Project,” *Tailings Dam Safety*, 2019. [Online]. Available: <http://www.wise-uranium.org/mdaf.html>. [Accessed: 17-Feb-2019].
- [9] S. Vacca, G. F. Capra, and A. Buondonno, “Possibilities for reclamation of disturbed environment in the mining district of Vratza town ( North -Western Bulgaria ),” no. June, 2008.
- [10] L. Simeoni, G. Tosatti, G. Lucchi, and M. Longo, “The Stava catastrophic failure of July 19 , 1985 ( Italy ): technical-scientific data and socioeconomic aspects,” vol. 1985, no. July 1985, 2018.
- [11] C. Li, H. Sun, J. Bai, and L. Li, “Innovative methodology for comprehensive

- utilization of iron ore tailings. Part 1. The recovery of iron from iron ore tailings using magnetic separation After magnetizing roasting,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 174, no. 1–3, pp. 71–77, 2010.
- [12] F. F. Rocha, “Cenários de formação e evolução de rupturas em barragens de rejeitos (Dam Break),” in *SEA – SEMINÁRIO DE EMERGÊNCIA AMBIENTAL - VALE*, 2016, vol. 1, pp. 1–76.
- [13] C. R. Gagg, “Cement and concrete as an engineering material: An historic appraisal and case study analysis,” *Eng. Fail. Anal.*, vol. 40, pp. 114–140, 2014.
- [14] A. J. R. do Amaral and C. Á. L. Filho, “Geologia e Mineração,” *Mineração*. [Online]. Available: <http://www.dnpm-pe.gov.br/Geologia/Mineracao.php>. [Accessed: 21-Feb-2019].
- [15] A. B. da Luz *et al.*, *Tratamento de minérios. 4ª Edição*. 2004.
- [16] A. B. da Luz *et al.*, *Tratamento de Minérios*, 4ª edição. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2004.
- [17] MME, “Plano Nacional de Mineração 2030,” pp. 61–62, 2011.
- [18] IMF, “Gross Domestic Product (GDP), current prices,” *World Economic Outlook*, 2018. [Online]. Available: <https://www.imf.org/external/datamapper/PPPGDP@WEO/OEMDC/ADV EC/WEOWORLD/BRA>. [Accessed: 23-Feb-2019].
- [19] F. V. Vieira and M. P. Veríssimo, “Crescimento econômico em economias emergentes selecionadas: Brasil, Rússia, Índia, China (BRIC) e África do Sul,” *Econ. e Soc.*, vol. 18, no. 3, pp. 513–546, 2010.
- [20] D. of E. and S. A. P. United Nations, “World Population Prospects - The 2017 Revision,” *World Popul. Prospect. 2017 1-46*, 2017.
- [21] T. J. Brown *et al.*, *World mineral production 2012-2016*. Keyworth, Nottingham: British Geological Survey - Natural Environment Research Council, 2018.
- [22] Thiers Muniz Lima and C. A. R. Neves, *Sumário Mineral 2016*, vol. 91, no. Versão 1: Junho/2018. 2018.
- [23] S. Notícias, “Lei que cria Agência Nacional de Mineração é sancionada, com vetos,” *Senado Federal*, 2017. [Online]. Available: <https://www12.senado.leg.br/noticias/materias/2017/12/27/lei-que-cria-agencia-nacional-de-mineracao-e-sancionada-com-vetos>. [Accessed: 02-

- Mar-2019].
- [24] Departamento Nacional de Produção Mineral – DNPM, *Anuário Mineral Brasileiro*. Brasília, 2003.
- [25] Departamento Nacional de Produção Mineral – DNPM, *Anuário Mineral Brasileiro*. Brasília, 2010.
- [26] Departamento Nacional de Produção Mineral – DNPM, *Anuário Mineral Brasileiro*. 2017.
- [27] Instituto Brasileiro de Mineração (IBRAM), *Relatório anual de atividades - Julho de 2017 a junho 2018*. 2018.
- [28] P. S. L. de Carvalho, P. P. D. Mesquita, R. D. D. Regis, and thamyris de L. Meirellis, “Sustentabilidade Socioambiental Da Mineração,” *BNDES Setorial*, vol. 47, pp. 333–390, 2018.
- [29] Eriberto Leite - DNPM, “Política Nacional de Segurança de Barragens Ações da Agência Nacional de Mineração - ANM,” in *II Encontro sobre Segurança de Barragens: Regial Sul*.
- [30] C. E. e S. Ministério da Economia, Industria, “Balança comercial brasileira: Acumulado do ano,” *ESTATÍSTICAS DE COMÉRCIO EXTERIOR*, 2019. [Online]. Available: <http://www.mdic.gov.br/comercio-exterior/estatisticas-de-comercio-exterior/balanca-comercial-brasileira-acumulado-do-ano>. [Accessed: 21-Feb-2019].
- [31] I. B. de M. IBRAM, “Perspectivas da Mineração no Mundo e no Brasil,” *Int. Soc. Explos. Eng.*, 2014.
- [32] F. N. Oliveira and L. P. V. Sollero, “Consumo de Aço no Brasil: Um modelo baseado na técnica da intensidade do uso,” *Trab. para Discussão*, vol. julho, no. 358, pp. 1–66, 2014.
- [33] A. Simões, “The Observatory of Economic Complexity: OEC,” *Where does Brazil export Iron Ore to? (2017)*, 2017. [Online]. Available: [https://atlas.media.mit.edu/en/visualize/tree\\_map/hs92/export/bra/show/2601/2017/](https://atlas.media.mit.edu/en/visualize/tree_map/hs92/export/bra/show/2601/2017/). [Accessed: 05-Mar-2019].
- [34] A. C. Chierigati, C. Ulsen, J. V. Ferrari, J. R. B. de Lima, M. R. Neves, and P. H. L. dos S. Matai, “Matérias Primas Mineraias: Recursos Mineraias Ferrosos - Ferro.” Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.
- [35] R. F. Borba, “Balanço Mineral Brasileiro,” *Fontes Energ.*, no. 1, pp. 1–19,

- 2001.
- [36] P. S. L. de Carvalho, M. M. da Silva, M. A. R. Rocio, and J. Moszkowicz, “Biblioteca Digital - Minério de ferro,” *Bndes Setorial* 39, pp. 197–234, 2014.
- [37] G. A. da C. Campanha, J. K. Yamamoto, B. T. Freitas, T. Piacentini, and P. C. Boggiani, “Formação ferrífera associada à sedimentação glaciogênica da Formação Puga (Marinoano) na Serra da Bodoquena, MS,” *Rev. Bras. Geociências*, vol. 37, no. 3, pp. 530–541, 2018.
- [38] Serviço Geológico do Brasil – CPRM, “Itabirito,” *Glossário*, 2019. [Online]. Available: <http://sigep.cprm.gov.br/glossario/verbete/itabirito.htm>. [Accessed: 10-Mar-2019].
- [39] Serviço Geológico do Brasil – CPRM, “Jaspilito,” *Glossário*, 2019. [Online]. Available: <http://sigep.cprm.gov.br/glossario/verbete/bif.htm>. [Accessed: 10-Mar-2019].
- [40] C. A. Rosière and F. C. Jr, “Itabiritos e minérios de ferro de alto teor do quadrilátero ferrífero – uma visão geral e discussão,” *Geonomos*, vol. 8, no. 2, pp. 27–43, 1995.
- [41] DNPM, “Código de Mineração,” *Legislação Mineral*, 2019. [Online]. Available: [http://www.dnpm-pe.gov.br/Legisla/cm\\_03.htm](http://www.dnpm-pe.gov.br/Legisla/cm_03.htm). [Accessed: 12-Mar-2019].
- [42] J. M. de C. Vale, “Estratégias de Controle no Processamento de Minério de Ferro,” Universidade Federal de Minas Gerais, 2014.
- [43] F. A. E. Lozano, “Seleção de Locais para Barragens de Rejeitos Usando o Método de Análise Hierárquica,” Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2006.
- [44] A. P. Wolff, “Caracterização de rejeitos de minério de ferro de minas da Vale,” Universidade Federal de Ouro Preto, 2009.
- [45] J. A. Sampaio, A. B. da Luz, and F. A. F. Lins, *Usinas de beneficiamento de minérios do Brasil*. 2001.
- [46] C. B. de Araujo, “Contribuição ao Estudo do Comportamento de Barragens de Rejeito de Mineração de Ferro,” COPPE/UFRJ, 2006.
- [47] J. P. Castro-Gomes, A. P. Silva, R. P. Cano, J. Durán Suarez, and A. Albuquerque, “Potential for reuse of tungsten mining waste-rock in technical-artistic value added products,” *J. Clean. Prod.*, vol. 25, pp. 34–41,

- 2012.
- [48] P. Cella, “Gestão de Rejeitos na Mineração: Evolução das Boas Práticas no Brasil e no Mundo.” BVPO Engenharia, 2017.
- [49] Agência Nacional de Mineração, “Nota explicativa,” *Segurança de barragens focada nas barragens construídas ou alteadas pelo método a montante além de outras especificidades referentes*. [Online]. Available: <http://www.anm.gov.br/noticias/nota-explicativa-sobre-tema-de-seguranca-de-barragens-focado-nas-barragens-construidas-ou-alteadas-pelo-metodo-a-montante-alem-de-outras-especificidades-referentes>. [Accessed: 12-Mar-2019].
- [50] S. Zhang *et al.*, “Current situation and comprehensive utilization of iron ore tailing resources,” *J. Min. Sci.*, vol. 42, no. 4, pp. 403–408, 2006.
- [51] Eurostat, “Generation and treatment of waste, Report on Environment and Energy,” 2009.
- [52] J. A. Caldwell and C. Oboni, “Tailings Facility Failures in 2014 and an Update on Failure Statistics,” *Tailings Mine Waste 2015*, no. February 2014, 2014.
- [53] J. P. de Ávila, “Acidentes em barragens de rejeitos no brasil,” *Segurança Barragens Rejeitos Acid.*, p. 40, 2016.
- [54] J. Elsen, G. Mertens, and R. Snellings, “Portland Cement and other Calcareous Hydraulic Binders,” *Adv. Charact. Ind. Miner.*, no. August, pp. 441–479, 2012.
- [55] P. R. do L. Helene and S. M. Levy, “‘Estado da arte’ do concreto como material de construção,” *Exacta - Univ. Nove Julho*, vol. 5, pp. 109–116, 2003.
- [56] M. W. Barsoum, A. Ganguly, and G. Hug, “Microstructural evidence of reconstituted limestone blocks in the Great Pyramids of Egypt,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 89, no. 12, pp. 3788–3796, 2006.
- [57] P. Jahren and T. Sui, *History Of Concrete: A Very Old And Modern Material*. Singapore: World Scientific Publishing Company, 2018.
- [58] D. A. Silva, H. R. Wenk, and P. J. M. Monteiro, “Comparative investigation of mortars from Roman Colosseum and cistern,” *Thermochim. Acta*, vol. 438, no. 1–2, pp. 35–40, 2005.
- [59] H. F. W. Taylor, *Cement chemistry*, 2nd editio. Thomas Telford Publishing,

- 1997.
- [60] M. S. . Gan, *Cement and Concrete*, 1st Editio. CRC Press, 1997.
- [61] V. S. Ramachandran and J. J. Beaudoin, *Handbook of analytical techniques in concrete science and technology: principles, techniques and applications*. Elsevier, 2000.
- [62] P. K. Mehta and P. J. M. Monteiro, *Concreto: Microestrutura, Propriedades e Materiais*. IBRACON, 2008.
- [63] Z. H. Abbas and H. S. Majdi, “Study of heat of hydration of Portland cement used in Iraq,” *Case Stud. Constr. Mater.*, vol. 7, no. July, pp. 154–162, 2017.
- [64] M. Yudenfreund, K. M. Hanna, J. Skalny, I. Older, and S. Brunauer, “Hardened Portland cement pastes of low porosity V. Compressive strength,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 2, no. 6, pp. 731–743, 1972.
- [65] X. Chen, S. Wu, and J. Zhou, “Influence of porosity on compressive and tensile strength of cement mortar,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 40, no. March, pp. 869–874, 2013.
- [66] Y.-Y. Kim, K.-M. Lee, J.-W. Bang, and S.-J. Kwon, “Effect of W/C Ratio on Durability and Porosity in Cement Mortar with Constant Cement Amount,” *Adv. Mater. Sci. Eng.*, vol. 2014, pp. 1–11, 2014.
- [67] J. Roquerol *et al.*, “Recommendations for the characterization of porous solids,” 1994.
- [68] R. J. Luxmoore, “Micro-, meso-, and macroporosity of soil,” *Soil Sci. Soc. Am. J.*, vol. 36, no. 3, p. 537, 2010.
- [69] P. C. Teixeira, “Manual de Métodos de Análise de Solo 3ª edição revista e ampliada,” *Empres. Bras. Pesqui. Agropecuária Embrapa Solos*, p. 573, 2017.
- [70] H. F. Filizola and M. A. F. Gomes, “Introdução à descrição micromorfológica de lâminas delgadas de solos - Parte 1,” *Embrapa Comun. Técnico*, vol. 41, pp. 1–8, 2006.
- [71] K. K. Aligizaki, *Pore Structure of Cement-Based Materials: Testing, Interpretation and Requirements*, 1 edition. London, United Kingdom: CRC Press, 2014.
- [72] S. K. and S. N. Zasiah Tafheem, “‘Environmental Impact of Green Concrete in Practice’, International Conference on Mechanical Engineering and Renewable Energy,” vol. 3.2, no. 3.4, pp. 22–24, 2011.

- [73] H. G. van Oss, “CEMENT,” *U.S. Geol. Surv. Miner. Commod. Summ. January 2018*, vol. 98, no. 703, pp. 2017–2018, 2010.
- [74] K. Vatopoulos and E. Tzimas, *Assessment of CO<sub>2</sub> capture technologies in cement manufacturing process*, vol. 32. Elsevier Ltd, 2012.
- [75] M. El-Hawary and K. Nouh, “Properties and sustainability of concrete containing fillers,” *Aust. J. Civ. Eng.*, no. March, pp. 1–10, 2018.
- [76] R. M. Andrew, “Global CO<sub>2</sub> emissions from cement production,” *Earth Syst. Sci. Data*, pp. 1–52, 2017.
- [77] E. Worrell, L. Price, N. Martin, C. Hendriks, and L. O. Meida, “Carbon Dioxide Emissions from the Global Cement Industry,” *Ssrn*, no. November, 2011.
- [78] J. Zhang, G. Liu, B. Chen, D. Song, J. Qi, and X. Liu, “Analysis of CO<sub>2</sub> Emission for the cement manufacturing with alternative raw materials: A LCA-based framework,” *Energy Procedia*, vol. 61, pp. 2541–2545, 2014.
- [79] H. Stripple, C. Ljungkrantz, T. Gustafsson, and R. Andersson, *CO<sub>2</sub> uptake in cement - containing products Background and calculation models for IPCC*, no. October. IVL Swedish Environmental Research Institute 2018, 2018.
- [80] D. T. S. Bakulamba, M. G. Natesh, K. s Praveen kumar, N. Archana, and S. Ashwini, “An Experimental Study on Utilization of Iron Ore Tailings (IOT) and Waste Glass Powder in Concrete,” *Civ. Environ. Res.*, vol. 7, no. July, pp. 18–21, 2015.
- [81] Y. A. Mohamed, A. E. M. O. Kasif, E. A. A. Alla, and M. M. Elmahadi, “Calculation of the formation process of clinker inside the rotary cement kiln,” *Proc. Vor. State Univ. Eng. Technol.*, vol. 80, no. 1, pp. 233–239, 2018.
- [82] Z. Jokar and A. Mokhtar, “Policy making in the cement industry for CO<sub>2</sub> mitigation on the pathway of sustainable development- A system dynamics approach,” *J. Clean. Prod.*, vol. 201, pp. 142–155, 2018.
- [83] EPE - Empresa de Pesquisa Energética, “Balanço energético Nacional 2018,” vol. 72, no. 10, pp. 61–63, 2018.
- [84] T. Ponikiewski and J. Gołaszewski, “The effect of high-calcium fly ash on selected properties of self-compacting concrete,” *Arch. Civ. Mech. Eng.*, vol. 14, no. 3, pp. 455–465, 2014.

- [85] A. D. M. and O. R. B. E.F. Irassar, "Sulfate attack on concrete with mineral admixtures," *Cem. Concr. Res.*, vol. 26, no. 1, pp. 113–123, 1996.
- [86] J. J. Brooks and M. A. Megat Johari, "Effect of metakaolin on creep and shrinkage of concrete," *Cem. Concr. Compos.*, vol. 23, no. 6, pp. 495–502, 2001.
- [87] NBR 7215, *NBR 7215: 1996 Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão*. 1996.
- [88] ASTM, "C125 - 00a: Standard Terminology Relating to Concrete and Concrete Aggregates," 2002.
- [89] G. Mertens, R. Snellings, K. Van Balen, B. Bicer-Simsir, P. Verlooy, and J. Elsen, "Pozzolanic reactions of common natural zeolites with lime and parameters affecting their reactivity," *Cem. Concr. Res.*, vol. 39, no. 3, pp. 233–240, 2009.
- [90] C. Meyer, "The greening of the concrete industry," *Cem. Concr. Compos.*, vol. 31, no. 8, pp. 601–605, 2009.
- [91] C. Bilim and C. D. Ati, "Alkali activation of mortars containing different replacement levels of ground granulated blast furnace slag," *Constr. Build. Mater.*, vol. 28, no. 1, pp. 708–712, 2012.
- [92] S. Teng, T. Y. D. Lim, and B. Sabet Divsholi, "Durability and mechanical properties of high strength concrete incorporating ultra fine ground granulated blast-furnace slag," *Constr. Build. Mater.*, vol. 40, pp. 875–881, 2013.
- [93] A. Beycioğlu and H. Yılmaz Aruntaş, "Workability and mechanical properties of self-compacting concretes containing LLFA, GBFS and MC," *Constr. Build. Mater.*, vol. 73, pp. 626–635, 2014.
- [94] S. C. Pal, A. Mukherjee, and S. R. Pathak, "Investigation of hydraulic activity of ground granulated blast furnace slag in concrete," *Cem. Concr. Res.*, vol. 33, no. 9, pp. 1481–1486, 2003.
- [95] R. Siddique, P. Aggarwal, and Y. Aggarwal, "Influence of water/powder ratio on strength properties of self-compacting concrete containing coal fly ash and bottom ash," *Constr. Build. Mater.*, vol. 29, pp. 73–81, 2012.
- [96] W. Wu, R. Wang, C. Zhu, and Q. Meng, "The effect of fly ash and silica fume on mechanical properties and durability of coral aggregate concrete," *Constr. Build. Mater.*, vol. 185, pp. 69–78, 2018.

- [97] M. Şahmaran, S. B. Keskin, G. Ozerkan, and I. O. Yaman, “Self-healing of mechanically-loaded self consolidating concretes with high volumes of fly ash,” *Cem. Concr. Compos.*, vol. 30, no. 10, pp. 872–879, 2008.
- [98] S. Gupta and H. W. Kua, “Combination of Biochar and Silica Fume as Partial Cement Replacement in Mortar: Performance Evaluation Under Normal and Elevated Temperature,” *Waste and Biomass Valorization*, no. January, 2019.
- [99] H. S. Gökçe, D. Hatungimana, and K. Ramyar, “Effect of fly ash and silica fume on hardened properties of foam concrete,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 194, pp. 1–11, 2019.
- [100] A. F. Bingöl and I. Tohumcu, “Effects of different curing regimes on the compressive strength properties of self compacting concrete incorporating fly ash and silica fume,” *Mater. Des.*, vol. 51, pp. 12–18, 2013.
- [101] D. Rezaei-Ochbelagh, S. Azimkhani, and H. Gasemzadeh Mosavinejad, “Shielding and strength tests of silica fume concrete,” *Ann. Nucl. Energy*, vol. 45, pp. 150–154, 2012.
- [102] R. Siddique, “Utilization of silica fume in concrete: Review of hardened properties,” *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 55, no. 11, pp. 923–932, 2011.
- [103] H. E. Elyamany, A. E. M. Abd Elmoaty, and B. Mohamed, “Effect of filler types on physical, mechanical and microstructure of self compacting concrete and Flow-able concrete,” *Alexandria Eng. J.*, vol. 53, no. 2, pp. 295–307, 2014.
- [104] E. G. Badogiannis, I. P. Sfikas, D. V. Voukia, K. G. Trezos, and S. G. Tsivilis, “Durability of metakaolin Self-Compacting Concrete,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 82, pp. 133–141, 2015.
- [105] A. A. Ramezani-pour and H. Bahrami Jovein, “Influence of metakaolin as supplementary cementing material on strength and durability of concretes,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 30, pp. 470–479, 2012.
- [106] G. Habert, N. Choupay, G. Escadeillas, D. Guillaume, and J. M. Montel, “Clay content of argillites: Influence on cement based mortars,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 43, no. 3–4, pp. 322–330, 2009.
- [107] A. . Tironi, M. . Trezza, E. . Irassar, and A. . Scian, “Thermal activation of bentonites for their use as pozzolan [Activación térmica de bentonitas para su utilización como puzolanas],” *Rev. la Constr.*, vol. 11, no. 1, pp. 44–53, 2012.

- [108] G. Kakali, T. Perraki, S. Tsvivilis, and E. Badogiannis, "Thermal treatment of kaolin: The effect of mineralogy on the pozzolanic activity," pp. 73–80, 2001.
- [109] S. A. Zareei, F. Ameri, F. Dorostkar, and M. Ahmadi, "Rice husk ash as a partial replacement of cement in high strength concrete containing micro silica: Evaluating durability and mechanical properties," *Case Stud. Constr. Mater.*, vol. 7, no. May, pp. 73–81, 2017.
- [110] S. K. Antiohos, V. G. Papadakis, and S. Tsimas, "Rice husk ash (RHA) effectiveness in cement and concrete as a function of reactive silica and fineness," *Cem. Concr. Res.*, vol. 61–62, pp. 20–27, 2014.
- [111] P. Valdez, R. X. Magallanes-Rivera, A. Durán-Herrera, C. A. Juárez, and G. Fajardo, "Pozzolanic activity evaluation in artificial pozzolanas-calcium hydroxide systems," *Rev. Rom. Mater. Rom. J. Mater.*, vol. 44, no. 4, pp. 341–346, 2014.
- [112] B. Felekoğlu, K. Tosun, B. Baradan, A. Altun, and B. Uyulgan, "The effect of fly ash and limestone fillers on the viscosity and compressive strength of self-compacting repair mortars," *Cem. Concr. Res.*, vol. 36, no. 9, pp. 1719–1726, 2006.
- [113] L. Dembovska, D. Bajare, I. Pundiene, and L. Vitola, "Effect of Pozzolanic Additives on the Strength Development of High Performance Concrete," *Procedia Eng.*, vol. 172, pp. 202–210, 2017.
- [114] G. K. Al-Chaar, "Natural Pozzolan as a Partial Substitute for Cement in Concrete," *Open Constr. Build. Technol. J.*, vol. 7, no. 1, pp. 33–42, 2013.
- [115] L. G. Li, Y. M. Wang, Y. P. Tan, and A. K. H. Kwan, "Filler technology of adding granite dust to reduce cement content and increase strength of mortar," *Powder Technol.*, vol. 342, pp. 388–396, 2019.
- [116] B. Persson, "A comparison between mechanical properties of self-compacting concrete and the corresponding properties of normal concrete," *Cem. Concr. Res.*, vol. 31, no. 2, pp. 193–198, 2001.
- [117] I. B. Topçu and A. Uğurlu, "Effect of the use of mineral filler on the properties of concrete," *Cem. Concr. Res.*, vol. 33, no. 7, pp. 1071–1075, 2003.
- [118] S. Gupta and H. W. Kua, "Factors Determining the Potential of Biochar As a Carbon Capturing and Sequestering Construction Material: Critical

- Review,” *J. Mater. Civ. Eng.*, vol. 29, no. 9, p. 04017086, 2017.
- [119] D. Cuthbertson, U. Berardi, C. Briens, and F. Berruti, “Biochar from residual biomass as a concrete filler for improved thermal and acoustic properties,” *Biomass and Bioenergy*, vol. 120, no. November 2018, pp. 77–83, 2019.
- [120] J. Sun and Z. Chen, “Influences of limestone powder on the resistance of concretes to the chloride ion penetration and sulfate attack,” *Powder Technol.*, vol. 338, pp. 725–733, 2018.
- [121] V. Bonavetti, H. Donza, G. Menéndez, O. Cabrera, and E. F. Irassar, “Limestone filler cement in low w/c concrete: A rational use of energy,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 33, no. 6, pp. 865–871, 2003.
- [122] O. Mikhailova, G. Yakovlev, I. Maeva, and S. Senkov, “Effect of dolomite limestone powder on the compressive strength of concrete,” *Procedia Eng.*, vol. 57, no. December, pp. 775–780, 2013.
- [123] F. López Gayarre, Í. López Boadella, C. López-Colina Pérez, M. Serrano López, and A. Domingo Cabo, “Influence of the ceramic recycled aggregates in the masonry mortars properties,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 132, pp. 457–461, 2017.
- [124] S. Subaşı, H. Öztürk, and M. Emiroğlu, “Utilizing of waste ceramic powders as filler material in self-consolidating concrete,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 149, pp. 567–574, 2017.
- [125] J. Limeira, L. Agulló, and M. Etxeberria, “Dredged marine sand as a new source for construction materials,” *Mater. Construcción*, vol. 62, no. 305, pp. 7–24, 2012.
- [126] J. Xiao, C. Qiang, A. Nanni, and K. Zhang, “Use of sea-sand and seawater in concrete construction: Current status and future opportunities,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 155, pp. 1101–1111, 2017.
- [127] J. Couvidat, M. Benzaazoua, V. Chatain, A. Bouamrane, and H. Bouzahzah, “Feasibility of the reuse of total and processed contaminated marine sediments as fine aggregates in cemented mortars,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 112, pp. 892–902, 2016.
- [128] Z. Zhao, M. Benzerzour, N. E. Abriak, D. Damidot, L. Courard, and D. Wang, “Use of uncontaminated marine sediments in mortar and concrete by partial substitution of cement,” *Cem. Concr. Compos.*, vol. 93, no. November 2017, pp. 155–162, 2018.

- [129] G. Wang and N. Lee, “The Methodology of Utilization of Waste and Recycled Materials in Construction,” *Icsdec 2012*, no. June, pp. 749–756, 2012.
- [130] A. Sabnis, P. Mysore, and S. Anant, “Construction Materials-Embodied Energy Footprint-Global Warming; Interaction,” no. October 2015, 2016.
- [131] A. P. Wolff, G. M. Da Costa, and F. De Castro Dutra, “A comparative study of ultra-fine iron ore tailings from Brazil,” *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.*, vol. 32, no. 1, pp. 47–59, 2011.
- [132] J. L. B. Galvão, H. D. Andrade, G. J. Brigolini, R. A. F. Peixoto, and J. C. Mendes, “Reuse of iron ore tailings from tailings dams as pigment for sustainable paints,” *J. Clean. Prod.*, vol. 200, pp. 412–422, 2018.
- [133] S. Zhao, J. Fan, and W. Sun, “Utilization of iron ore tailings as fine aggregate in ultra-high performance concrete,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 50, pp. 540–548, 2014.
- [134] S. K. Das, S. Kumar, and P. Ramachandrarao, “Exploitation of iron ore tailing for the development of ceramic tiles,” *Waste Manag.*, vol. 20, no. 8, pp. 725–729, 2000.
- [135] X. Huang, R. Ranade, W. Ni, and V. C. Li, “Development of green engineered cementitious composites using iron ore tailings as aggregates,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 44, pp. 757–764, 2013.
- [136] E. V. M. Carrasco, M. D. C. Magalhaes, W. J. D. Santos, R. C. Alves, and J. N. R. Mantilla, “Characterization of mortars with iron ore tailings using destructive and nondestructive tests,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 131, pp. 31–38, 2017.
- [137] Z. Zhu, B. Li, and M. Zhou, “The Influences of Iron Ore Tailings as Fine Aggregate on the Strength of Ultra-High Performance Concrete,” *Adv. Mater. Sci. Eng.*, vol. 2015, pp. 1–7, 2015.
- [138] F. A. Kuranchie, S. K. Shukla, and D. Habibi, “Utilisation of iron ore mine tailings for the production of geopolymer bricks,” *Int. J. Mining, Reclam. Environ.*, vol. 30, no. 2, pp. 92–114, 2016.
- [139] W. C. Fontes, J. C. Mendes, S. N. Da Silva, and R. A. F. Peixoto, “Mortars for laying and coating produced with iron ore tailings from tailing dams,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 112, pp. 988–995, 2016.
- [140] Associação Brasileira de Norma Técnicas., “NBR MN 52: Agregados miúdo

- Determinação da massa específica e massa específica aparente.” p. 6p, 2009.
- [141] C. Xiong, W. Li, L. Jiang, W. Wang, and Q. Guo, “Use of grounded iron ore tailings (GIOTs) and BaCO<sub>3</sub> to improve sulfate resistance of pastes,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 150, pp. 66–76, 2017.
- [142] A. U. Shettima, M. W. Hussin, Y. Ahmad, and J. Mirza, “Evaluation of iron ore tailings as replacement for fine aggregate in concrete,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 120, pp. 72–79, 2016.
- [143] T. K. Che, B. F. Pan, D. Sha, and J. L. Lu, “Utilization of iron tailings as fine aggregates in low-grade cement concrete pavement,” *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 479, p. 012053, 2019.
- [144] Z. lai Yi, H. hu Sun, X. quan Wei, and C. Li, “Iron ore tailings used for the preparation of cementitious material by compound thermal activation,” *Int. J. Miner. Metall. Mater.*, vol. 16, no. 3, pp. 355–358, 2009.
- [145] Z. Tian, Z. Zhao, C. Dai, and S. Liu, “Experimental Study on the Properties of Concrete Mixed with Iron Ore Tailings,” *Adv. Mater. Sci. Eng.*, vol. 2016, pp. 1–9, 2016.
- [146] W. Y. Liu, X. L. Xu, and Y. Y. An, “Study on the Sprayed Concrete with Iron Tailings,” *Adv. Mater. Res.*, vol. 347–353, pp. 1939–1943, 2011.
- [147] P. D. Dauce, G. B. de Castro, M. M. F. Lima, and R. M. F. Lima, “Characterisation and magnetic concentration of an iron ore tailings,” *J. Mater. Res. Technol.*, no. x x, 2018.
- [148] T. Akçaoğlu, M. Tokyay, and T. Çelik, “Effect of coarse aggregate size and matrix quality on ITZ and failure behavior of concrete under uniaxial compression,” *Cem. Concr. Compos.*, vol. 26, no. 6, pp. 633–638, 2004.
- [149] E. A. Uchechukwu, “Evaluation of the Iron Ore Tailings from Itakpe in Nigeria as Concrete Material,” *Adv. Mater.*, vol. 3, no. 4, p. 27, 2014.
- [150] G. L. Yisa, D. O. Akanbi, N. Building, J. E. Sani, and N. D. Academy, “Effect of Iron Ore Tailing on Compressive Strength of Manufactured Laterite Bricks and Its Reliability Estimate Effect of Iron Ore Tailing on Compressive Strength of Manufactured Laterite Bricks and Its Reliability Estimate,” *Electron. J. Geotech. Eng.*, no. January, 2016.
- [151] A. Behnood, K. Van Tittelboom, and N. De Belie, “Methods for measuring pH in concrete: A review,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 105, pp. 176–188,

- 2016.
- [152] Y. Prawoto, K. Ibrahim, and W. W. Nik, “Effect of PH and chloride concentration on the corrosion of Duplex Stainless Steel,” *Arab. J. Sci. ...*, vol. 34, no. 2, pp. 115–127, 2009.
- [153] M. Basheer, D. P. Russell, and G. I. B. Rankin, “Design of concrete to resist carbonation,” *8th Int. Conf. Durab. Build. Mater. Components*, pp. 423–435, 1999.
- [154] K. D. Stanish, R. D. Hooton, and M. D. . Thomas, “Testing the Chloride Penetration Resistance of Concrete : A Literature Review,” *FHWA Contract DTFH61-97-R-00022*, p. 31, 1997.
- [155] L. Basheer, P. A. M. Basheer, and A. E. Long, “Influence of coarse aggregate on the permeation, durability and the microstructure characteristics of ordinary Portland cement concrete,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 19, no. 9, pp. 682–690, 2005.
- [156] P. A. M. BASHEER, F. R. MONTGOMERY, and A. E. LONG, “Factorial Experimental Design for Concrete Durability Research.,” *Proc. Inst. Civ. Eng. - Struct. Build.*, vol. 104, no. 4, pp. 449–462, 2007.
- [157] M. Yellishetty, V. Karpe, E. H. Reddy, K. N. Subhash, and P. G. Ranjith, “Reuse of iron ore mineral wastes in civil engineering constructions: A case study,” *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 52, no. 11, pp. 1283–1289, 2008.
- [158] C. Rampacek, “An overview of mining and mineral processing waste as a resource,” *Resources and Conservation*, vol. 9, no. C. pp. 75–86, 1982.
- [159] Associação Brasileira de Norma Técnicas., “NBR 13281: Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos — Requisitos.” 2005.
- [160] Associação Brasileira de Norma Técnicas., “NBR 11578: Cimento Portland composto - Especificação.” 1991.
- [161] Associação Brasileira de Norma Técnicas., “NBR 11768: Aditivos químicos para concreto de cimento Portland – Requisitos.” 2011.
- [162] ASTM, “C 494/C 494M - 99a: Standard Specification for Chemical Admixtures for Concrete.” 2017.
- [163] ASTM, “A820/820M-16: Standard Specification for Steel Fibers for Fiber-Reinforced Concrete.” 2016.
- [164] I. O. for Standardization., “ISO 13270: Steel fibres for concrete - Definitions and specifications.” .

- [165] European Standard., “EN 14889-1: Fibres for concrete - Part 1: Steel fibres - Definitions, specifications and conformity.” 2006.
- [166] Associação Brasileira de Norma Técnicas., “NBR 15530: Fibras de aço para concreto - Especificações.” 2014.
- [167] Associação Brasileira De Normas Técnicas., “NBR NM 67: Concreto - Determinação da consistência pelo abatimento do tronco de cone.” 1998.
- [168] Associação Brasileira de Norma Técnicas., “NBR 6457: Amostras de solo — Preparação para ensaios de compactação e ensaios de caracterização.” 1986.
- [169] Associação Brasileira de Norma Técnicas., “NBR 7181: Solo - Análise granulométrica.” 1984.
- [170] International Organization for Standardization., “ISO 13320: Particle size analysis - Laser diffraction methods.” 2009.
- [171] F. and D. Administration., “Guidance for Industry: Part 11, Electronic Records; Electronic Signatures—Scope and Application.” US Department of Health and Human Services, Washington, DC, 2001.
- [172] Cilas, “Choosing the most Suitable Theory in Laser Diffraction Mie or Fraunhofer?” Application Note 013, Orleans.
- [173] Associação Brasileira de Norma Técnicas., “NBR 6508: Grãos de solos que passam na peneira de 4,8 mm - Determinação da massa específica.” 1984.
- [174] Associação Brasileira de Norma Técnicas., “NBR 5751: Materiais pozolânicos - Determinação da atividade pozolânica com cal aos sete dias.” 2015.
- [175] Associação Brasileira de Norma Técnicas., “NBR 5752: Materiais pozolânicos — Determinação do índice de desempenho com cimento Portland aos 28 dias.” 2014.
- [176] Associação Brasileira de Norma Técnicas., “NBR 15895: Materiais pozolânicos – Determinação do teor de hidróxido de cálcio fixado – Método Chappelle modificado.” 2010.
- [177] J. H. Filho, A. Gobbi, E. Pereira, A. Quarcioni, and M. H. Farias De Medeiros, “Atividade pozolânica de adições minerais para cimento Portland (Parte I): Índice de atividade pozolânica (IAP) com cal, difração de raios-X (DRX), termogravimetria (TG/DTG) e Chappelle modificado Pozzolan activity of mineral additions to Portland cement ,” no. Parte I, 2017.

- [178] Associação Brasileira de Norma Técnicas., “NBR 13276: Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos - Determinação do índice de consistência.” 2005.
- [179] R. P. Santos, E. S.; Gama, E. M.; França, R. da S.; Souza, A. S.; Matos, “Fluorescence Spectrometry Of X-Rays In The Determination Of Chemical Species,” *Enciclopédia Biosf.*, vol. 9, no. 17, pp. 3413–3432, 2013.
- [180] L. C. M. Pataca, G. G. Bortoleto, and M. I. M. S. Bueno, “Determinação de arsênio em águas contaminadas usando fluorescência de raios-X por energia dispersiva,” *Quim. Nova*, vol. 28, no. 4, pp. 579–582, 2005.
- [181] R. P. Santos, E. S.; Gama, E. M.; França, R. da S.; Souza, A. S.; Matos, “Fluorescence Spectrometry Of X-Rays In The Determination Of Chemical Species,” *Enciclopédia Biosf.*, vol. 9, no. 17, pp. 3413–3432, 2013.
- [182] É. J. Kinast, “Refinamento estrutural com o método Rietveld :Implementação e ensaios com o programa Fullprof,” Universidade Federal Do Rio Grande Do Sul, 2000.
- [183] L. Gobbo, “Aplicação da difração de raios X e método de Rietveld no estudo do cimento Portland,” Universidade de São Paulo Instituto de Geociências, 2009.
- [184] H. Duarte, F. Filho, G. Anderson, and C. Lopes, “Avanços em caracterização de amostras sólidas cristalinas através de Difractometria de Raios-X,” *Estação Científica (UNIFAP)*, vol. 3, no. 2001, pp. 31–45, 2013.
- [185] H. Duarte, F. Filho, G. Anderson, and C. Lopes, “Avanços em caracterização de amostras sólidas cristalinas através de Difractometria de Raios-X,” *Estação Científica (UNIFAP)*, vol. 3, no. 2001, pp. 31–45, 2013.
- [186] J. L. Antoniassi, “A Difração de Raios x com o Método de Rietveld aplicada a bauxitas de Porto Trombetas, PA,” 2010.
- [187] É. J. Kinast, “Refinamento estrutural com o método Rietveld :Implementação e ensaios com o programa Fullprof,” Universidade Federal Do Rio Grande Do Sul, 2000.
- [188] L. Gobbo, “Aplicação da difração de raios X e método de Rietveld no estudo do cimento Portland,” Universidade de São Paulo Instituto de Geociências, 2009.
- [189] V. A. A. de Freitas, J. S. V. Lima, and P. R. da C. Couceiro, “Caracterização e análise estrutural da hidroxisodalita sintetizada a partir de amostras de solo

- amazônico,” *Cerâmica*, vol. 57, no. 343, pp. 281–287, 2017.
- [190] B. H. Toby, “R factors in Rietveld analysis: How good is good enough?,” *Powder Diffr.*, vol. 21, no. 1, pp. 67–70, 2006.
- [191] M. Ionashiro, F. J. Caires, and D. J. C. Gomes, *Giolito: fundamentos da termogravimetria e análise térmica diferencial/calorimetria exploratória diferencial*. São Paulo: Giz, 2005.
- [192] G. C. Cordeiro, “Utilização de Cinzas Ultrafinas do Bagaço de Cana-De-Açúcar e da Casca de Arroz como Aditivos Mineraias em Concreto,” COPPE/UFRJ, 2006.
- [193] G. B. Denari, “Contribuições ao Ensino de Análise Térmica,” Universidade de São Paulo, 2013.
- [194] A. C. R. Gomes, “Síntese, caracterização e estudo termoanalítico de etanossulfonatos de terras raras,” Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.
- [195] E. C. da Silva, M. V. R. V. de Paola, and J. do R. Matos, “Análise térmica aplicada à cosmetologia,” *Rev. Bras. Ciências Farm.*, vol. 43, no. 3, 2007.
- [196] C. G. Bezerra, “Caracterização do rejeito de minério de ferro (IOT) e avaliação da sua influência no comportamento físico-químico e mecânico de pastas de cimento,” 2017.
- [197] Associação Brasileira de Norma Técnicas., “NBR 9778: Argamassa e concreto endurecidos - Determinação da absorção de água, índice de vazios e massa específica.” 1987.
- [198] Associação Brasileira de Norma Técnicas., “NBR 5739: Concreto - Ensaio de compressão de corpos de prova cilíndricos.” 1994.
- [199] D. Y. Yoo and D. Y. Moon, “Effect of steel fibers on the flexural behavior of RC beams with very low reinforcement ratios,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 188, pp. 237–254, 2018.
- [200] Małgorzata Pająk and Tomasz Ponikiewski, “Flexural behavior of self-compacting concrete reinforced with different types of steel fibers.pdf,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 47, pp. 397–408, 2013.
- [201] European Standard., *EN 14651: Test method for metallic fibered concrete - Measuring the flexural tensile strength (limit of proportionality (LOP), residual)*. 2005.
- [202] S. Yin, R. Tuladhar, T. Collister, M. Combe, N. Sivakugan, and Z. Deng,

- “Post-cracking performance of recycled polypropylene fibre in concrete,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 101, pp. 1069–1077, 2015.
- [203] M. A. Arif, “Avaliação da medida de tenacidade do concreto reforçado com fibras de aço,” Universidade Federal de Uberlândia, 2014.
- [204] A. E. N. H. W. Reinhardt, “Proposed classification of HPFRC composites based on their tensile response,” pp. 547–555, 2006.
- [205] V. Li, “Tensile strain-hardening behavior of PVA-ECC,” *ACI Mater. J.*, no. June 2011, 2017.
- [206] A. P. Fantilli, H. Mihashi, and P. Vallini, “Multiple cracking and strain hardening in fiber-reinforced concrete under uniaxial tension,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 39, no. 12, pp. 1217–1229, 2009.
- [207] C. Soranakom and B. Mobasher, “Flexural analysis and design of strain softening fiber-reinforced concrete,” *Am. Concr. Institute, ACI Spec. Publ.*, no. 272 SP, pp. 173–187, 2010.
- [208] Associação Brasileira de Norma Técnicas., “NBR 6502: Rochas e solos.” 1995.
- [209] C. de S. Pinto, *Curso básico de mecânica dos solos em 16 aulas*, 2ª edição. 2002.
- [210] O. Gencil, W. Brostow, C. Ozel, and M. Filiz, “Concretes containing hematite for use as shielding barriers,” *Medziagotyra*, vol. 16, no. 3, pp. 249–256, 2010.
- [211] Małgorzata Pająk and Tomasz Ponikiewski, “Flexural behavior of self-compacting concrete reinforced with different types of steel fibers.pdf,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 47, pp. 397–408, 2013.
- [212] M. Raverdy, F. Brivot, A. M. Paillere, and R. Dron, “Appréciation de l’activité pouzzolanique de constituents secondaires,” *Proc. 7e congrés Int. la Chim. des ciments, Paris, Fr.*, pp. 6–41, 1980.
- [213] J. H. Filho, A. Gobbi, E. Pereira, A. Quarcioni, and M. H. Farias De Medeiros, “Atividade pozolânica de adições minerais para cimento Portland (Parte I): Índice de atividade pozolânica (IAP) com cal, difração de raios-X (DRX), termogravimetria (TG/DTG) e Chapelle modificado Pozzolan activity of mineral additions to Portland cement ,” no. Parte I, 2017.
- [214] J. C. Benezet and A. Benhassaine, “Grinding and pozzolan reactivity of quartz powders,” *Powder Technol.*, vol. 105, no. 1–3, pp. 167–171, 1999.

- [215] J. H. Filho, A. Gobbi, E. Pereira, R. S. Tanaka, and M. H. F. De Medeiros, “Atividade pozolânica de adições minerais para cimento Portland (Parte II): Índice de atividade pozolânica com cimento Portland (IAP), difração de raios-X (DRX) e termogravimetria (TG/DTG),” *Rev. Mater.*, vol. 22, no. 3, 2017.
- [216] S. Hoshino, K. Yamada, and H. Hirao, “XRD/Rietveld Analysis of the Hydration and Strength Development of Slag and Limestone Blended Cement,” *J. Adv. Concr. Technol.*, vol. 4, no. 3, pp. 357–367, 2007.
- [217] M. M. Tashima, “Cinza de casca de arroz altamente reativa: método de produção, caracterização físico-química e comportamento em matrizes de cimento Portland,” UNESP, 2006.
- [218] L. De Nazaré, P. Cordeiro, Â. B. Masuero, D. C. Coitinho, and D. Molin, “Análise do potencial pozolânico da cinza de casca de arroz (CCA) através da técnica de Refinamento de Rietveld Analysis of potential pozzolanic ash from rice husk (CCA) using the technique of Rietveld refinement,” pp. 150–158, 2014.
- [219] W. Barbosa and K. F. Portella, “Síntese e caracterização das fases minerais C3S, C2S, C3A e C4AF para utilização em cimento tipo Portland,” *Cerâmica*, vol. 65, no. 373, pp. 54–62, 2019.
- [220] L. de A. Gobbo, “Os compostos do clínquer Portland: sua caracterização por difração de raios-X e quantificação por refinamento de Rietveld,” Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.
- [221] A. A. Colville and S. Geller, “The crystal structure of brownmillerite,  $\text{Ca}_2\text{FeAlO}_5$ ,” *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.*, vol. 27, no. 12, pp. 2311–2315, 1971.
- [222] S. K. Melo, “Estudo Da Formação Da Etringita Tardia Em Concreto Por Calor De Hidratação Do Cimento,” p. 150, 2010.
- [223] R. Dias and T. Filho, “Estudo da hidratação de pastas de cimento Portland contendo resíduo cerâmico por meio de análise térmica,” *Ambient. Construído*, no. April 2008, 2015.
- [224] M. A. S. Anjos *et al.*, “Avaliação da hidratação de pastas cimentícias com elevados teores de adições minerais. (‘ Evaluation of high volume mineral additions pastes hydration’),” *Eng. Civil. Number 44*, pp. 41–58, 2012.
- [225] G. Baert, S. Hoste, G. De Schutter, and N. De Belie, “Reactivity of fly ash

- in cement paste studied by means of thermogravimetry and isothermal calorimetry,” *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 94, no. 2, pp. 485–492, 2008.
- [226] P. He, C. Shi, Z. Tu, C. S. Poon, and J. Zhang, “Effect of further water curing on compressive strength and microstructure of CO<sub>2</sub>-cured concrete,” *Cem. Concr. Compos.*, vol. 72, no. October 2018, pp. 80–88, 2016.
- [227] V. Rostami, Y. Shao, A. J. Boyd, and Z. He, “Microstructure of cement paste subject to early carbonation curing,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 42, no. 1, pp. 186–193, 2012.
- [228] W. Sha, E. A. O’Neill, and Z. Guo, “Differential scanning calorimetry study of ordinary Portland cement,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 29, no. 9, pp. 1487–1489, 1999.
- [229] V. S. Ramachandran, “Kinetics of hydration of tricalcium silicate in presence of calcium chloride by thermal methods,” *Thermochim. Acta*, vol. 2, no. 1, pp. 41–55, Jan. 1971.
- [230] C. J. Fordham and I. J. Smalley, “A simple thermogravimetric study of hydrated cement,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 15, no. 1, pp. 141–144, 1985.
- [231] J. Dweck, P. M. Buchler, A. C. V. Coelho, and F. K. Cartledge, “Hydration of a Portland cement blended with calcium carbonate,” *Thermochim. Acta*, vol. 346, no. 1–2, pp. 105–113, 2000.
- [232] International Federation For Structural Concrete, *fib Model Code*. 2010.
- [233] R. P. Salvador, J. F. Fernandes, and A. D. de Figueiredo, “Avaliação do concreto reforçado com baixos teores de fibras para fins estruturais segundo a norma EN 14651-2007,” *Rev. Mater.*, vol. 20, no. 4, pp. 961–974, 2015.
- [234] S. J. Lee, Y. Hong, A. H. Eom, and J. P. Won, “Effect of steel fibres on fracture parameters of cementitious composites,” *Compos. Struct.*, vol. 204, no. July, pp. 658–663, 2018.
- [235] V. N. Lima, “Fluência e propriedades mecânicas de compósitos cimentícios reforçados com fibra de aço e polipropileno,” PUC-Rio, 2019.