



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS (P²CEM)



JOÃO VICTOR FREITAS BARROS CORREIA

INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO QUÍMICO NA POZOLANICIDADE DE
MICROPARTÍCULAS DE VIDRO SODA-CAL USADAS EM SISTEMAS DE
CIMENTO

SÃO CRISTÓVÃO, SERGIPE - BRASIL

FEVEREIRO DE 2024

**INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO QUÍMICO NA POZOLANICIDADE DE
MICROPARTÍCULAS DE VIDRO SODA-CAL USADAS EM SISTEMAS DE
CIMENTO**

JOÃO VICTOR FREITAS BARROS CORREIA

ORIENTADOR: Prof^a. Dr^a. ROSANE MARIA PESSOA BETÂNIO OLIVEIRA

SÃO CRISTÓVÃO, SERGIPE - BRASIL

FEVEREIRO DE 2024

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**

C824i Correia, João Victor Freitas Barros.
Influência do tratamento químico na pozolanicidade de micropartículas de vidro soda-cal usadas em sistemas de cimento / João Victor Freitas Barros Correia; orientadora Rosane Maria Pessoa Betânio Oliveira. – São Cristóvão, SE, 2024.
108 f.: il.

Tese (doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) –
Universidade Federal de Sergipe, 2024.

1. Engenharia de materiais. 2. Cimento Portland. 3. Cimento - Indústria. 4. Resíduos de vidro. 5. Impacto ambiental. I. Oliveira, Rosane Maria Pessoa Betânio, orient. II. Título.

CDU 666.95

INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO QUÍMICO NA POZOLANICIDADE DE MICROPARTÍCULAS DE VIDRO SODA-CAL USADAS EM SISTEMAS DE CIMENTO

João Victor Freitas Barros Correia

Tese submetida ao corpo docente do PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS da Universidade Federal de Sergipe como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de DOUTOR em CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS.

Aprovada por:

Documento assinado digitalmente
 **ROSANE MARIA PESSOA BETÂNIO OLIVEIRA**
Data: 26/02/2024 18:55:48-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profa. Dra. Rosane Maria Pessoa Betânio Oliveira

Documento assinado digitalmente
 **MARCOS ALYSSANDRO SOARES DOS ANJOS**
Data: 28/02/2024 10:33:12-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Marcos Alyssandro Soares dos Anjos

Documento assinado digitalmente
 **JERRE CRISTIANO ALVES DOS SANTOS**
Data: 28/02/2024 09:40:50-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Jerre Cristiano Alves dos Santos

Documento assinado digitalmente
 **EULER ARAUJO DOS SANTOS**
Data: 27/02/2024 07:24:03-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Euler Araújo dos Santos

Documento assinado digitalmente
 **LEDJANE SILVA BARRETO**
Data: 27/02/2024 18:30:55-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profa. Dra. Ledjane Silva Barreto

SÃO CRISTÓVÃO, SE – BRASIL.

Fevereiro/2024

DEDICATÓRIA

*Dedico essa tese a toda
minha família. A qual sempre serei
grato por tudo que fizeram e até hoje
fazem por mim.*

“O que sabemos é uma gota; o que ignoramos é um oceano.”

Isaac Newton

AGRADECIMENTOS

Inicialmente gostaria de agradecer a Deus, por tudo em minha vida.

Aos meus pais, João de Barros Correia e Maria Santos de Freitas Barros Correia, por todos os ensinamentos, pelo apoio e por tudo que fizeram por mim, ao meu irmão, Matheus Freitas Barros Correia, e de uma forma geral, a toda minha família, pela torcida, e por sempre acreditarem em mim.

Agradeço à prof.^a. Dr.^a Rosane Maria Pessoa Betanio Oliveira, pela paciência e dedicação que teve durante esse meu doutorado, e por me fazer crescer como pesquisador.

Ao prof. Dr. Yuri Fraga por sua parceria e amizade, o doutorando Hericles Campos, uma grande amizade que conquistei durante o mestrado e doutorado, ao doutorando Mário Rodrigues, e aos colegas do Grupo de pesquisa TECMAT, a Profa. Dra. Ledjane Silva Barreto, e os demais professores, a técnica laboratorial M.a. Shirlei Santana Soares, pelo apoio em laboratório e experimentos, e aos demais técnicos e alunos da UFS e de outras instituições que me auxiliaram no laboratório.

Ao Condomínio de Laboratórios Multiusuários do Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais (sob o número 062024P002) (CLMDCEM/UFS), Laboratório de Corrosão e Nanotecnologia (LCNT/NUPEG/UFS), Centro de Tecnologia em Engenharia e Arquitetura (CTEA/UNIT), Laboratório de Construção Civil (LCC/UFS), Condomínio de Laboratórios de Química Multiusuários (CLQM/UFS), Condomínio de Laboratórios Multiusuários da Geociências (CLGeo/UFS).

Enfim, gostaria de agradecer a todos aqueles que de certa forma contribuíram para esse momento.

Resumo da tese apresentada ao P²CEM/UFS como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais (D.Sc.)

INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO QUÍMICO NA POZOLANICIDADE DE
MICROPARTÍCULAS DE VIDRO SODA-CAL USADAS EM SISTEMAS DE
CIMENTO

João Victor Freitas Barros Correia

Fevereiro de 2024

Orientador: Rosane Maria Pessoa Betânio Oliveira

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Os problemas ambientais atrelados ao consumo de cimento Portland fazem com que, cada vez mais, sejam buscadas alternativas para reduzir seus impactos. A utilização de resíduos com propriedades pozolânicas se mostra uma alternativa promissora para reduzir os impactos da produção de cimento Portland. A utilização de tratamentos químicos em materiais pozolânicos se mostra uma eficaz para deixar a incorporação dos materiais cimentícios suplementares (MCS) em sistemas de cimento mais eficiente, dessa forma, esta pesquisa tem como objetivo analisar o efeito do tratamento químico do vidro soda-cal de embalagens nas suas propriedades pozolânicas. Foi realizado um tratamento em três diferentes frações granulométricas de partículas de vidro ($<75\ \mu\text{m}$, $<45\ \mu\text{m}$ e $<25\ \mu\text{m}$) em solução saturada de hidróxido de cálcio numa temperatura de $80\ ^\circ\text{C}$ por 7 dias. O efeito do tratamento químico na morfologia das partículas foi avaliado por granulometria a laser e MEV/EDS, posteriormente foram preparados corpos de prova de argamassa seguindo a ABNT NBR 5751 e a ABNT NBR 5752, os quais foram avaliados por resistência à compressão. Adicionalmente, foram elaboradas pastas de composição equivalentes às argamassas para serem investigadas por DRX, TG/DTG e MEV/EDS com foco principalmente nas fases C-S-H, portlandita e CaCO_3 . Os resultados mostram que o tratamento induziu a formação de C-S-H na superfície das micropartículas de vidro, o que contribuiu para a sua aglomeração. Quando incorporadas em sistemas cimentícios, as partículas tratadas quimicamente apresentam maior atividade pozolânica do que as partículas não tratadas.

Palavras-chave: Pozolanicidade; resíduo de vidro; tratamento químico; cimento Portland.

Abstract of thesis presented to P²CEM/UFS as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor in Materials Science and Engineering (D.Sc.)

INFLUENCE OF CHEMICAL TREATMENT ON THE POZZOLANICITY OF SODA-LIME GLASS MICROPARTICLES USED IN CEMENT SYSTEMS

João Victor Freitas Barros Correia

February / 2024

Advisors: Rosane Maria Pessoa Betânio Oliveira

Department: Materials Science and Engineering

The environmental problems linked to the consumption of Portland cement mean that alternatives are increasingly sought to reduce its impacts. The use of waste with pozzolanic properties is a promising alternative to reduce the impacts of Portland cement production. The use of chemical treatments on pozzolanic materials proves to be effective in making the incorporation of supplementary cementitious materials (MCS) into cement systems more efficient. Therefore, this research aims to analyze the effect of chemical treatment on soda-lime glass, packaging in its pozzolanic properties. A treatment was carried out on 3 different particle size fractions of glass particles (<75 µm, <45 µm and <25 µm) in a saturated calcium hydroxide solution at a temperature of 80 °C for 7 days. The effect of the chemical treatment on the morphology of the particles was evaluated by laser granulometry and SEM/EDS, later mortar test specimens were prepared following ABNT NBR 5751 and ABNT NBR 5752 to be evaluated by compressive strength, additionally, pastes with a composition equivalent to mortars to be investigated by XRD, TG/DTG and SEM/EDS focusing mainly on the C-S-H, CH and CaCO₃ phases. The results show that the treatment formed C-S-H on the surface of the glass microparticles, which contributed to the formation of agglomerates thereof, and that when incorporated into cementitious systems, the chemically treated particles present greater pozzolanic activity than the untreated particles.

Keywords: Pozzolanicity; glass waste; chemical treatment; Portland cement..

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS.	6
2.1. Objetivo geral	6
2.2. Objetivos específicos	6
3. CONCEITOS FUNDAMENTAIS E REVISÃO DE LITERATURA	7
3.1.1 Cimento anidro	7
3.1.2 Reação de hidratação do cimento	8
3.1.2.1 Cimento hidratado	9
3.1.2.2 Sólidos presentes na pasta de cimento hidratado	9
3.1.2.2.1 Silicato de cálcio hidratado (C-S-H).	9
3.1.2.2.2 Hidróxido de cálcio - Portlandita (CH).	9
3.1.2.2.3 Sulfoaluminatos de cálcio.....	10
3.1.2.2.4 Grãos de clínquer não hidratados	10
3.2 Vidro soda-cal	12
3.2.1 Produção do vidro.....	13
3.2.2 Problemas ambientais relacionados ao resíduo de vidro (RV).....	14
3.2.3 Reciclagem do resíduo de vidro em sistemas de cimento.	14
3.3 Materiais Cimentícios Suplementares (MCSs).....	16
3.4 Materiais pozolânicos e Reação pozolânica	22
3.5 ABNT NBR 5751 e ABNT NBR 5752	27
3.6 Estado da arte do uso do vidro como MCS Pozolânico.	28
3.6.2 Reação pozolânica do vidro.....	29
3.6.3 Efeito do tamanho de partícula de vidro na reação pozolânica	31
3.6.4 Resistência à compressão de sistemas de cimento com vidro.	34
3.6.5 Microestrutura de pastas de cimento contendo vidro.	35
3.7 Uso de tratamentos em materiais cimentícios suplementares (MCSs).....	39
3.7.1 Tratamento físico.....	40
3.7.2 Tratamento químico.....	40
3.7.3 Tratamento químico de partículas de vidro	41
4. METODOLOGIA	47
4.1 Classificação das variáveis da pesquisa.....	47
4.2. Procedimento experimental	47
Resumo das atividades	47
4.2.1. Materiais	48
4.2.2. Tratamento químico de micropartículas de vidro (MPV)	51
4.2.3.1 Índice de atividade pozolânica (IAP) com cal - ABNT NBR 5751/2015	51
4.2.3.2 Métodos de caracterização das pastas de composição idênticas a das argamassas da ABNT NBR 5751/2015.....	53
4.2.3.3 Preparação de amostras para DRX, TG/DTG e MEV/EDS	53

4.2.4 Índice de atividade pozolânica (IAP) com cimento Portland - ABNT NBR 5752/2014	53
4.2.4.1 Preparação de argamassas e avaliação do Índice de Atividade Pozolânica (IAP)	53
4.2.4.2 Preparação de amostras para DRX, TG/DTG e MEV/ EDS	54
4.3. Métodos de caracterização.....	55
4.3.1. Espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX)	55
4.3.2. Difração de raios X em pó (DRX).....	55
4.3.3. Microscopia eletrônica de varredura (SEM/EDS).....	55
4.3.4. Granulometria de difração a laser.....	56
4.3.5. Análise termogravimétrica	56
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
5.1 Caracterização das micropartículas de vidro (MPV).....	57
5.1.1 Distribuição granulométrica das micropartículas de vidro (MPV).	57
5.1.2 Morfologia dos produtos formados na superfície das micropartículas de vidro (MPV)	58
5.1.3 Composição química dos produtos de reação formados na superfície das partículas de vidro (MPV).	59
5.2 Sistemas cal-vidro	60
5.2.1 Índice de atividade pozolânica (IAP) com cal (ABNT NBR 5751) - Argamassas	60
5.2.2 Caracterização das pastas cal-vidro	61
5.2.2.1 Fases indentificadas nas pastas de composições idênticas às das argamassas da ABNT NBR 5751/2015	61
5.2.2.2 Comportamento térmico das pastas de composições idênticas a das argamassas da ABNT NBR 5751/2015	65
5.2.2.3 Morfologia dos produtos das pastas de composição idênticas a das argamassas da ABNT NBR 5751/2014.....	66
5.2.2.4 Composição química das pastas de composição idênticas a das argamassas da ABNT NBR 5751/2014	68
5.3 Sistemas Cimento-vidro	70
5.3.1 Índice de atividade pozolânica (IAP) com cimento Portland (ABNT NBR 5752/2014) - Argamassas	70
5.3.2 Caracterização das pastas Cimento-vidro.....	72
5.3.2.1 Fases indentificadas nas pastas de composição idêntica à das argamassas da ABNT NBR 5752/2014.....	72
5.3.2.2 Comportamento térmico das pastas de composições idênticas a das argamassas da ABNT NBR 5752/2014.....	75
5.3.2.3 Morfologia dos produtos das pastas de composições idênticas às das argamassas de composições idênticas a das argamassas da ABNT NBR 5752/2014.	77
5.3.2.4 Composição química das pastas de composição idêntica à das argamassas de composições idênticas a das argamassas da ABNT NBR 5752/2014.	80

6. CONCLUSÕES.....	82
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	83
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	84

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 - Comparação entre a distribuição de fases do cimento anidro e o cimento hidratado aos 28 dias (Fonte: The Cement Institute, 2020).....	11
Figura 3.2 - Micrografia de MEV da superfície de fratura da pasta CP endurecida após sete dias de hidratação (Fonte: Soler et al., 2007).	11
Figura 3.3 - Resumo esquemático da microestrutura de sistemas a base de cimento (Fonte: Bahraq et al., 2021).	11
Figura 3.4 - Esquema de descrição multiescala de um sistema cimentício (Fonte: Bahraq et al., 2021).	12
Figura 3.5 - (a) Um tetraedro de sílica e (b) Representação bidimensional da estrutura atômica do vidro de sílica de cal sodada (Fonte: Maraghechi et al., 2016).....	13
Figura 3.6 - Imagem MEV de MPV (Fonte: Afshinnia e Rangaraju, 2016).	15
Figura 3.7 - Comparação entre a área superficial e o tamanho de partículas de agregados, materiais pozolânicos e <i>fillers</i> em relação ao cimento Portland (Fonte: Sanchez e Sobolev., 2010).....	18
Figura 3.8 - Esquema de funcionamento do efeito <i>filler</i> promovido por MCSs (Fonte: Adaptado de Sousa et al., 2017).....	19
Figura 3.10 - Morfologia de partículas de MCSs (Fonte: Gupta e Chaudhary, 2022). ...	20
Figura 3.11 - Mudanças de fase mineral devido à substituição do clínquer, do ponto de vista da durabilidade. (Gupta e Chaudhary, 2022).	23
Figura 3.12 - Diagramas esquemáticos da reação pozolânica (Fonte: Toda et al., 2022).	24
Figura 3.13 - Efeito do valor pH na dissolução da sílica amorfa e na concentração de Ca^{2+} , com o valor do pH variando de 12,0 a 13,0 a reação pozolânica é facilitada (GUO et al., 2021)	25
Figura 3.14 - Comparação entre reação hidráulica e reação pozolânica. (a) Antes de qualquer reação na mistura com cimento e sílica; (b) Reação hidráulica entre cimento e água; (c) Reação pozolânica do vidro (Fonte: Guo et al., 2021).	31
Figura 3.15 - Influência da utilização de MPV na microestrutura do concreto: (a) Quando não há vidro na matriz, o cimento reage com a água e gera gel C–S–H. Nota: o tamanho da partícula de cimento é reduzido na reação hidráulica; (b) Como o cimento foi substituído pelo vidro (Fonte: Guo et al., 2021).....	32
Figura 3.16 - Evolução das fases de um sistema contendo 75% de pozolana de vidro com 25% de portlandita ao longo do tempo após sua hidratação (Fonte: Mejdí et al., 2019).	33
Figura 3.17 - Linhas EDS mostrando a distribuição dos elementos Ca, Si e Na ao redor da partícula de vidro, reação do vidro com a portlandita (Fonte: Mejdí et al., 2019).	34
Figura 3.18 - Resistência à compressão de concreto de ultra-alto desempenho com substituição parcial do cimento por pozolana de vidro (Fonte: Soliman e Tagnit-Hamou, 2016).....	35
Figura 3.19 - Difractogramas de diferentes teores de incorporação de vidro em pastas de cimento (Fonte: Adaptado de Jiang et al., 2022).	36
Figura 3.20 - Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura mostrando as principais fases encontradas em uma argamassa referência (A, B e C) C-S-H gel, Portlandita e	

Etringita, e em uma argamassa contendo 30% de MPV substituindo o cimento (D) Germinação de C-S-H nas MPV (Fonte: Bouchikhi et al., 2019).	37
Figura 3.21 - Evolução da montagem de fases, porosidade total e retração química em função do tempo conforme previsto pela modelagem termodinâmica, para CPO (esquerda) e pastas 20RV (direita) (Fonte: Mejdí et al., 2022).	38
Figura 3.22 - Diagrama esquemático de modificação alcalina (Fonte: Wang et al., 2023).	41
Figura 3.24 - Partícula de vidro depois do tratamento (A, B e C) e antes do tratamento (D, E e F) (Fonte: Sun et al., 2021).	42
Figura 3.25 - Diagrama esquemático de uma partícula de vidro antes do tratamento (a) e depois do tratamento (Fonte: Sun et al., 2021).	42
Figura 3.26 - EDS dos produtos de C-S-H formados na superfície da MPV tratadas (Fonte: Adaptado de Sun et al., 2021).	43
Figura 3.27 - MEV das MPV (A) Não ativadas; e (B) partículas quimicamente tratadas (Fonte: Sun et al., 2022).	44
Figura 3.28 - Esquema de funcionamento de (A) tetraedro de silício oxigênio, unidade básica do vidro, e das diferentes formas de ativação do vidro, (B) Ativação química; (C) Ativação Hidrotermal; e (D) Ativação Combinada (Fonte: Sun et al., 2022).	45
Figura 3.29 - (acima, esquerda e direita): Pasta de cimento de argamassa de vidro ativa com álcali (NaOH) curada por 24 horas a 65 °C e depois a 20 °C, observada aos 90 dias, mostrando a presença de agulhas, potencialmente devido à presença de CSH; (embaixo): C-S-H com morfologia de ouriço observados na superfície de fratura de uma argamassa pura Portland padrão após mais de 28 dias curando a 20 °C (Fonte: Adaptado de Marchand et al., 2018).	46
Figura 4.1 - Fluxograma com o resumo das etapas do trabalho.	48
Figura 4.2 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV) das frações granulométricas geradas: (A) <75 µm; (B) <45 µm; (C) <25 µm.	49
Figura 4.3 - Padrão de difração de Raios X: (A) Cimento Portland; (B) MPV.	50
Figura 5.1 - Curvas de distribuição de tamanho de partícula acumulada e imagens MEV de (A) 3 frações de tamanho de partícula de vidro não tratado e (B) 3 frações de tamanho de partícula de vidro tratado.	57
Figura 5.2 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) de (A): MPV de 75µm não tratadas; (B) e (C): MPV de 75µm tratadas revestido com C-S-H tipo cloisonné.	58
Figura 5.3 - EDS dos produtos formados na superfície das MPV tratadas das frações de 75µm.	60
Figura 5.4 - Resistência à compressão dos testes de IAP com cal segundo a ABNT NBR 5751/2015 para os tamanhos de grão estudados do pozolana de vidro, com e sem tratamento.	61
Figura 5.5 - Padrões de difração de raios X das pastas idênticas às utilizadas nas argamassas, após 7 dias de cura, seguindo recomendações da ABNT NBR 5751/2015.	62
Figura 5.6 - Padrões de difração de raios X evidenciando o teor de CH remanescente nos diferentes sistemas de cal com adição de (A) diferentes tamanhos de MPV sem tratamento (B) diferentes tamanhos de MPV com tratamento, após 7 dias de cura, seguindo recomendações da ABNT NBR 5751/2015.	63

Figura 5.7 - Padrões de difração de raios X das pastas cal-vidro destacando os picos de calcita nas pastas aos 7 dias (A) usando MPV não tratadas e (B) usando MPV tratadas.	64
Figura 5.8. Análise térmica (TG/DTG) das pastas cal-vidro aos 7 dias, de composição idêntica à das argamassas da ABNT NBR 5751/2015, (A.1 e A.2) utilizando MPV não tratadas e; (B1 e B.2) utilizando MPV tratadas.	65
Figura 5.9 - Microscopia eletrônica de varredura dos sistemas cal-vidro de composição idêntica a ABNT NBR 5751/2015, elaboradas com MPV de 75µm com tratamento (A.1 e A.2); e com MPV de 75µm sem tratamento (B.1 e B.2), após 7 dias de cura, seguindo recomendações da ABNT NBR 5751/2015.....	67
Figura 5.10 - Imagens de MEV com pontos de relação Ca/Si obtidos por EDS das pastas cal-vidro de composição idênticas às das argamassas da ABNT NBR 5751, sendo (A), com MPV com 25µm sem tratamento; (B), com MPV com 45µm sem tratamento; e (C) com MPV com 45µm tratadas.	69
Figura 5.11 - Gráfico com os resultados de resistência à compressão dos testes de IAP com cimento Portland segundo a NBR 5752/2014 para os tamanhos de grão estudados de pozolana de vidro, com e sem tratamento	71
Figura 5.12 - Padrões de difração de raios X das pastas após 28 dias de hidratação.	73
Figura 5.13 - Padrões de difração de raios X mostrando o conteúdo /remanescente de CH nas pastas aos 28 dias: (A) usando MPV não tratados e (B) usando MPV tratados.	74
Figura 5.14 - Padrões de difração de raios X destacando os picos de calcita nas pastas aos 28 dias (A) usando MPV não tratados e (B) usando MPV tratados.	75
Figura 5.15 - Análise térmica (TGA/DTG) das pastas Cimento-vidro aos 28 dias, de composição idêntica à das argamassas da NBR 5752/2014, (A.1 e A.2) utilizando MPV não tratadas e, (B.1 e B.2) utilizando MPV tratadas.	76
Figura 5.16 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura das pastas equivalentes a argamassas da ABNT NBR 5752/2014 (A) Cimento Portland; (B) Pasta com 25% de MPV 45µm sem tratamento; (C) Pasta com 25% de MPV com 25µm com tratamento; (D) Pasta com 25% de MPV com 45µm com tratamento.	78
Figura 5.17 - Linhas de EDS mostrando a distribuição em massa dos elementos Ca, Si e Na ao redor da partícula de vidro tratada inserida na pasta de cimento	80

LISTA DE TABELAS E QUADROS

Tabela 3.1 - Compostos químicos e suas respectivas abreviações (Fonte: Adaptado de The Cement Institut, 2020; Lavagna e Nisticò, 2023).....	7
Tabela 3.2 - Principais compostos do cimento Portland e suas respectivas fórmulas química, percentuais, sigla e fase. (Fonte: Adaptado de Neville, 2015; Liu et al., 2020; The Cement Institute, 2020; Lavagna e Nisticò, 2023).....	8
Quadro 3.1 - Principais técnicas e metodologias utilizadas para avaliação de algumas das propriedades dos agregados e adições minerais (Fonte: Adaptado de Bragagnolo et al., 2020).....	22
Tabela 3.3 - Requisitos físico-químicos para classificação de materiais pozolânicos segundo a ABNT NBR 12653/2014 (Fonte: Adaptado da ABNT NBR 12653/2014 - Classe de materiais pozolânicos).....	28
Quadro 4.1 - Variáveis dependentes e independentes do programa experimental.	50
Tabela 4.1 - Composição química e perda ao fogo em massa do cimento Portland, hidróxido de cálcio e vidro soda-cal utilizado	53
Tabela 4.2 - Fases cristalográficas e suas respectivas fichas no banco de dados ICDD	54
Tabela 4.3 - Proporções de componentes nas misturas de argamassa utilizadas para IAP com cal ABNT NBR 5751/2015	55
Tabela 4.4 - Proporções de componentes nas misturas de argamassa utilizadas para IAP com cimento ABNT NBR 5752/2014	57

LISTA DE SIGLAS

ABNT: Associação Brasileira de Normas Técnicas

CP: Cimento Portland

CPO: Cimento Portland Ordinário

CP II 32 F: Cimento Portland tipo II (composto) com adição de Fíler Calcário com classe de resistência à compressão de 32 MPa aos 28 dias.

C-S-H: Silicato de Cálcio Hidratado

C-A-S-H: Silicato Aluminato de Cálcio Hidratado

CH: Portlandita - Ca(OH)_2

DRX: Difração de raios-X

DTG: Análise termogravimétrica diferencial

EDS: Espectroscopia por energia dispersiva

FRX: Fluorescência de raios-X

IAP: Índice de atividade pozolânica

ICDD: International Centre for Diffraction Data

MEV: Microscópio Eletrônico de Varredura

NBR: Norma Técnica Brasileira

MPV: Micropartículas de vidro

RAA: Reação Álcali-Agregado

RAS: Reação Álcali-Sílica

RV: Resíduo de vidro

TG: Análise Termogravimétrica

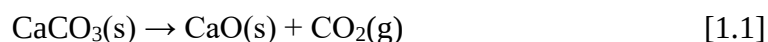
1. INTRODUÇÃO

As alterações climáticas ocorrem como resultado das atividades humanas, sendo a contribuição mais significativa devida à expansão industrial (Abbas *et al.*, 2022). Estas alterações são causadas pelas emissões de CO₂ que potenciam o efeito de estufa (Shi *et al.*, 2023), tornando os fenômenos climáticos extremos cada vez mais frequentes (Zhou *et al.*, 2020). Devido às mudanças climáticas geradas pela emissão de carbono, a União Europeia, várias outras nações e diversas empresas multinacionais se comprometeram a atingir a neutralidade nas emissões de carbono até 2050 – uma economia com zero emissões líquidas de gases do efeito estufa (Salveti *et al.*, 2022).

O concreto de cimento Portland é um dos materiais de construção mais utilizados, e a produção do seu principal constituinte, o cimento, consome muita energia e é altamente poluente. Devido a isso, a indústria cimenteira acaba contribuindo com cerca de 5% a 8% das emissões globais de dióxido de carbono (CO₂), emitindo cerca de 2 Gt de CO₂ por ano, e representa entre 12% e 15% do consumo total da energia industrial (Ige *et al.*, 2022; Li *et al.*, 2022).

O clínquer, material base do cimento Portland, é produzido pela decomposição do carbonato de cálcio em óxido de cálcio e grandes quantidades de CO₂, seguida da sinterização do óxido de cálcio com aluminossilicatos e demais matérias-primas. A calcinação do calcário é responsável por cerca de 95% das emissões de gases com efeito de estufa, ao mesmo tempo que consome 80% da demanda total de energia (Galusnyak *et al.*, 2021; Revilla-cuesta *et al.*, 2020; Khan *et al.*, 2020; Krstic *et al.*, 2021; Noorzyafiqi *et al.*, 2021; Mohamad *et al.*, 2022).

Mais da metade das emissões do processo de produção de cimento são provenientes da decomposição do CaCO₃ presente no calcário, equação 1.1, que ocorre a partir de 700 °C. A outra parte da emissão dos processos provém da energia utilizada no processo (Hotta *et al.*, 2022). O processo de produção do cimento também requer a queima de carvão, que produz emissões de dióxido de carbono em quantidades relativamente grandes o suficiente para aumentar o aquecimento global (Noorzyafiqi *et al.*, 2021).



Para se fabricar uma tonelada de clínquer, se produz quase uma tonelada de CO₂

(Krstic *et al.*, 2021; Pierce *et al.*, 2021). Devido a isso, a redução da relação clínquer/cimento visa reduzir o consumo de energia, as emissões de CO₂ e melhorar algumas características do produto final (Tan *et al.*, 2022).

As mudanças climáticas e a redução das emissões de CO₂, bem como a poluição ambiental, a economia circular e a reciclagem de resíduos urbanos são vistos como tópicos importantes e inter-relacionados na sociedade e na ciência nos dias de hoje (Bayar *et al.*, 2021), enquanto as elevadas emissões de carbono dos materiais cimentícios estão a suscitar cada vez mais preocupações sobre o grande objetivo de atingir a neutralidade de emissões globais de carbono (Liu *et al.*, 2020).

Devido a tendência mundial de busca pela neutralidade de carbono, a indústria de cimento enfrenta um grande desafio no que diz respeito aos critérios de sustentabilidade (Krstic *et al.*, 2021). Uma solução é a substituição parcial do cimento por materiais pozolânicos ou outros materiais cimentícios, mantendo a qualidade do concreto resultante (Noorzyafiqi *et al.*, 2021).

O reaproveitamento de materiais reciclados na fabricação de concretos e argamassas é uma solução para a preservação dos recursos naturais e o desenvolvimento sustentável (Sarafraz, 2020; Demir *et al.*, 2018). As técnicas mais promissoras para promover a redução dos impactos da produção de cimento incluem o uso de coprodutos ou subprodutos, como Materiais Cimentícios Suplementares (MCSs), para substituir parcialmente o cimento (Kurda *et al.*, 2020; Noorzyafiqi *et al.*, 2021).

A possibilidade de utilização de pozolanas incorporadas ao processo tradicional da construção civil surge como inovação para adquirir ecoeficiência aos produtos cimento Portland, assim como minimizar os impactos ambientais gerados na cadeia produtiva da indústria de cimento Portland (Bueno *et al.*, 2020). Subprodutos e coprodutos da indústria utilizados tradicionalmente como MCSs, como cinzas volantes, sílica ativa e escória de alto-forno granulada, nem sempre estão disponíveis em todas as regiões e devido a custos relacionados a transportes podem se tornar inviáveis economicamente, devido a isso se faz necessário o desenvolvimento de MCSs alternativos locais (Omran *et al.*, 2016)

O vidro de embalagens soda-cal é um resíduo pós-consumo recorrente em centros urbanos. Embora o vidro possa, teoricamente, ser totalmente reciclado, ainda há limitações em termos de cumprimento dos critérios de qualidade para a remanufatura de

vidro, além dos custos relacionadas a transporte que podem muitas vezes inviabilizar esse tipo de reciclagem. Então, esse grande volume de resíduo sólido acaba sendo destinado em aterros sanitários, reduzindo a vida útil dos mesmos (Krstic *et al.*, 2021; Omran *et al.*, 2018; Khan *et al.*, 2020; Jiang *et al.*, 2019; Kurda *et al.*, 2020).

Estima-se que em 2025, 7% de todo o resíduo mundial seja composto por vidro (Durgun *et al.*, 2019). As taxas de reciclagem em todo o mundo são baixas e se concentram principalmente em garrafas e embalagens (Esmaeili *et al.*, 2021). A utilização de pozolana de vidro como substituto do cimento pode diminuir o consumo de cimento e os gases de efeito estufa pertencentes à produção da indústria de cimento global e auxiliar na gestão adequada de resíduos (Sedaghatdoost *et al.*, 2021).

O vidro é um material que apresenta em sua composição teores próximos de 70% de sílica amorfa, apresentando atividade pozolânica quando finamente moído. Usar o vidro como um MCS abre espaço para reduzir tanto os impactos ambientais gerados pelo consumo e produção de cimento, como também gerados pelos baixos índices de reciclagem de vidro (Omran *et al.*, 2018; Khan *et al.*, 2020; Jiang *et al.*, 2019; Kurda *et al.*, 2020).

Quando o vidro é pulverizado até o tamanho de micropartículas, devido à sua composição química rica em sílica e ao grau de desordem em sua estrutura atômica, o mesmo pode ser utilizado como substituto parcial do cimento como MCS. O fenômeno mais importante nesta substituição é a reação pozolânica do vidro, que leva à formação de grandes quantidades de Silicatos de Cálcio Hidratados (C-S-H) nas misturas de cimento, que são as fases ligantes do cimento endurecido (Mosaberpanah *et al.*, 2019; Mencía *et al.*, 2022; Guo *et al.*, 2021; Cadore *et al.*, 2023).

O aumento do C-S-H é verificado devido à reação pozolânica da pozolana de vidro com a fase portlandita (hidróxido de cálcio - CH), formada com a hidratação do C₂S e C₃S do cimento anidro e a água, conforme mostrado na equação 1.2 (Cadore *et al.*, 2023; Bueno *et al.*, 2020; Kurda *et al.*, 2020). A reação afeta a contração dos vazios e a densificação dos poros do sistema de cimento preparado com a pozolana de vidro (Guo *et al.*, 2021). A estrutura amorfa do vidro permite que ele seja facilmente dissolvido em ambiente de alta alcalinidade e funcione como material pozolânico em sistemas cimentícios.



A Sociedade Americana de Testes e Materiais (ASTM) criou no ano de 2020 uma especificação técnica para trazer uma metodologia para o uso de vidro como pozolana, a ASTM C1866/C1866M – 20. Apesar da criação da especificação, o uso de vidro ou qualquer novo MCS requer testes extensivos para avaliar o desempenho a longo prazo em um sistema cimento Portland (Bueno *et al.*, 2020). Apesar da pozolanicidade do vidro ser amplamente conhecida na literatura, o vidro não pode ser considerado uma pozolana aos olhos das atuais especificações técnicas do Brasil, devido ao seu teor de álcalis superar o permitido pela ABNT NBR 12653/2014.

As metodologias propostas na norma NBR 5752/2014 constituem um método indireto de classificação de adições minerais, baseado na resistência à compressão de sistemas pozolânicos, que são comparadas com condições recomendadas na NBR 12653/2014. O desafio de medir a pozolanicidade por meios indiretos é que outros fatores podem influenciar as propriedades mecânicas do material, como a relação água-cimento, uma vez que pozolanas com alta área superficial específica requerem mais água para manter a mesma pré-plasticidade, o que reduz resistência mecânica e devido a isso são necessários técnicas adicionais para compreender/mensurar a reação pozolânica (Hoppe Filho *et al.*, 2017).

As técnicas de tratamento para melhorar propriedades de MCS incluem métodos físicos, como a moagem mecânica, e métodos químicos. Esses tratamentos são usados como métodos para melhorar o desempenho de MCS em concretos e argamassas. O tratamento químico inclui a pré-imersão dos materiais em diferentes soluções ácidas ou básicas. O objetivo de um tratamento pode ser o de favorecer a reação pozolânica e possibilitar maiores teores de incorporação do resíduo, e a eficácia de um tratamento é avaliada ao se testar o concreto ou argamassa que teve parte do cimento substituído pelo MCS pré-tratado, ao verificar como o tratamento influenciou na durabilidade e propriedades mecânicas do sistema de cimento (Albiajawí *et al.*, 2021).

O trabalho de Sun *et al.* (2021), por exemplo, explorou os efeitos de um tratamento com soluções de Na(OH), Ca(OH)₂ e uma solução mista (Na(OH) e Ca(OH)₂) em agregado miúdo de vidro. Foram obtidos resultados positivos, com todas as soluções, na mitigação da Reação Álcali Sílica (RAS) dos agregados miúdos de vidro utilizados em

sistemas de cimento. Já Sun *et al.* (2022) explorou os efeitos de um tratamento com uma solução alcalina mista de Na(OH) e Ca(OH)₂ a 2% em MPV menores que 75µm, que se mostrou eficaz para aumentar a atividade pozolânica das partículas usadas em sistemas de cimento.

Os prós e contras da utilização de vidro em sistemas de cimento ainda estão sendo discutidos, pois na literatura ainda existem dúvidas sobre o perfeito entendimento do efeito do vidro sobre a durabilidade de sistemas de cimento (Krstic *et al.*, 2021; Mejdí *et al.*, 2019). O uso de tratamentos em MPV pode assegurar a durabilidade de sistemas de cimento que usam MPV e possibilitar a incorporação eficiente de mais vidro em sistemas de cimento (Sun *et al.*, 2021).

A indústria da construção, incluindo o setor de materiais, é um setor conservador quanto à dependência de especificações prescritivas para materiais (Bullard *et al.*, 2019). No Brasil, não existe norma para utilização de vidro como pozolana, já que o mesmo não se encaixa nas classificações do requisito de limite de presença de álcalis, pela alta presença de álcali na forma de Na₂O. Preocupações quanto a durabilidade a longo prazo e resistência mecânica, principalmente em estruturas, impedem a ampla e generalizada aplicação de resíduos na construção (Albiajawi *et al.*, 2021).

Muitos autores investigaram e propuseram métodos físicos para melhorar as propriedades pozolânicas do vidro, reduzindo o tamanho das MPV e, consequentemente, aumentando a sua área superficial. É amplamente aceito que a redução do tamanho das partículas e o aumento da área superficial do vidro alteram efetivamente a cinética da reação química em direção à reação pozolânica (Li *et al.*, 2022; Kalakada *et al.*, 2020; Más-López *et al.*, 2021; Borges *et al.*, 2021; Patel *et al.*, 2019; Omer *et al.*, 2022; Liu *et al.*, 2020). No entanto, alguns autores discutem tratamentos/métodos químicos com o objetivo de aumentar a pozolanicidade dos MCSs (Maraghechi *et al.*, 2016; Krivenko *et al.*, 2014; Albiajawi *et al.*, 2021).

As pesquisas sobre o uso de MCSs estão avançando, mas ainda há espaço para melhorias em seu desempenho e maior conhecimento sobre seus efeitos. Ainda são necessárias mais pesquisas sobre o uso de tratamento em MCSs na indústria de concreto, para produzir materiais mais ecologicamente sustentáveis e eficientes (Sun *et al.*, 2021).

Assim, esse trabalho se justifica pela necessidade de minimizar as emissões de CO₂

e o consumo de recursos naturais das indústrias cimentícia e concreteira, pela necessidade de reintroduzir um resíduo recorrente e volumoso na escala produtiva e para melhorar o desempenho de sistemas de cimento com o uso da pozolana de vidro, almejando maior eficiência e maiores teores de substituição de cimento por vidro, investigando a possibilidade do método melhorar o desempenho pozolânico do vidro e viabilizando o uso do vidro em larga escala na construção civil.

2. OBJETIVOS.

2.1. Objetivo geral

Avaliar os efeitos do tratamento com solução de hidróxido de cálcio nas propriedades pozolânicas de diferentes tamanhos de partículas de vidro soda-cal.

2.2. Objetivos específicos

- Realizar o tratamento químico com solução de hidróxido de cálcio em 3 diferentes granulometrias de vidro.
- Caracterizar os produtos formados pelo tratamento na superfície das micropartículas de vidro.
- Avaliar os efeitos do tratamento na pozolanicidade das partículas de vidro quando inseridas em sistemas cal/vidro e cimento/vidro, avaliando propriedades mecânicas e microestruturais.

3. CONCEITOS FUNDAMENTAIS E REVISÃO DE LITERATURA

3.1.1 Cimento anidro

O clínquer, principal componente do cimento Portland, é composto por 4 minerais que reagem com a água para criar fortes ligações mecânicas: silicato tricálcico (alita), silicato dicálcico (belita), aluminato tricálcico (Celita) e ferroaluminato tetracálcico (Felita); além disso, cimento contém vários componentes menores que podem ser igualmente importantes como gesso, álcalis (Na e K) e óxido de magnésio.

Devido à natureza química complexa do cimento, uma forma abreviada é usada para denotar os compostos químicos que mais se repetem, como pode ser visto na Tabela 3.1, portanto os termos C, S, A, e F representam CaO , SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 , respectivamente, em química do cimento (Bahraq *et al.*, 2021; The Cement Institut, 2020). As principais fases presentes do cimento Portland e suas respectivas proporções e composição química, podem ser visto na Tabela 3.2 (Neville, 2015; Liu *et al.*, 2020; The Cement Institut, 2020; Bahraq *et al.*, 2021).

Tabela 3.1 - Compostos químicos e suas respectivas abreviações (Fonte: Adaptado de The Cement Institut, 2020; Lavagna e Nisticò, 2023).

Composto químico	Fórmula química	Abreviatura
Óxido de cálcio	CaO	C
Óxido de silício	SiO_2	S
Óxido de alumínio (alumina)	Al_2O_3	A
Óxido de ferro	Fe_2O_3	F
Água	H_2O	H
Sulfato	SO_3	S
Óxido de potássio	K_2O	K
Óxido de Sódio	Na_2O	N

Tabela 3.2 - Principais compostos do cimento Portland e suas respectivas fórmulas químicas, percentuais, siglas e fases. (Fonte: Adaptado de Neville, 2015; Liu *et al.*, 2020; The Cement Institute, 2020; Lavagna e Nisticò, 2023).

Nome do composto	Fórmula química	Percentuais	Sigla	Nome da fase
Silicato tricálcico	$(\text{CaO})_3\text{SiO}_2$	45-75%	C ₃ S	Alita
Silicato dicálcico	$(\text{CaO})_2\text{SiO}_2$	7-35%	C ₂ S	Belita
Aluminato tricálcico	$(\text{CaO})_3\text{Al}_2\text{O}_3$	0-13%	C ₃ A	Celita
Ferroaluminato tetracálcico	$(\text{CaO})_4\text{Al}_2\text{O}_3\text{Fe}_2\text{O}_3$	0-18%	C ₄ AF	Ferrita
Gesso ou Gipsita	$(\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$	0-5%	-	-
Óxido de potássio	K ₂ O	0-2%	-	-
Óxido de sódio	Na ₂ O	0-2%	-	-

(*)O gesso é acrescentado ao clínquer moído para controlar a velocidade de pega do aluminato tricálcico.

3.1.2 Reação de hidratação do cimento

A reação química entre cimento e água é chamada de hidratação, durante a hidratação do cimento, o silicato tricálcico (alita) e o silicato bicálcico (belita) reagem com a água para produzir: hidrato de silicato de cálcio (C-S-H), que é a fase ligante da pasta, hidróxido de cálcio, sulfoaluminatos de cálcio e calor (Neville, 2015; The Cement Institut, 2020).

Uma série de reações separadas/independentes (paralelas e/ou sequenciais) envolvendo moléculas de água e as principais fases minerais que formam o cimento levam à hidratação do mesmo. Em geral, o processo de hidratação é fortemente impulsionado pela composição química inicial, as dimensões (por exemplo, áreas superficiais específicas, rugosidade e distribuição de tamanho de partícula) a relação água-cimento (A/C), a temperatura de cura e a presença de aditivos (Lavanga e Nistico, 2023).

A hidratação do cimento é um processo complexo devido à presença de várias fases e à interdependência de diferentes reações químicas. Compreender os mecanismos e a cinética de hidratação facilitará o controle da taxa de hidratação e o projeto de concretos desejáveis. As primeiras reações de hidratação incluem reações de dissolução e precipitação, que são divididas principalmente em quatro períodos de tempo, a saber, período inicial, período de indução, período de aceleração e período de desaceleração (Dong *et al.*, 2022).

A hidratação do cimento é um processo químico complexo, envolvendo dissolução, difusão, nucleação e crescimento de grão, e está associado tanto com as mudanças químicas e físico-mecânicas do sistema (Bahraq *et al.*, 2021). O cimento, como ligante hidráulico, reage rapidamente com a água para formar novos produtos através do processo de hidratação. Em princípio, a hidratação das fases de silicato, principalmente C₃S, ocorre em três principais reações simultâneas de acordo com as equações 3.1, 3.2 e 3.3 (Bahraq *et al.*, 2021).



3.1.2.1 Cimento hidratado

3.1.2.2 Sólidos presentes na pasta de cimento hidratado

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

A fase silicato de cálcio hidratado, abreviada como C-S-H, é a fase ligante da pasta hidratada e compõe de 50 a 60% do volume de sólidos em uma pasta de cimento completamente hidratada. É, portanto, a fase mais importante, determinando as propriedades da pasta. A morfologia do C-S-H apresenta variações que vão de fibras pouco cristalinas até redes reticuladas. Ao incorporar MCSs reativos, a química do C-S-H, notadamente sua relação Ca/Si, também é afetada pela composição química da solução dos poros e pela quantidade de MCSs localmente dissolvidos. Além disso, o C-S-H, particularmente o de baixa relação Ca/Si, tem uma alta capacidade de adsorção de diferentes elementos como enxofre, alumínio, magnésio, potássio, sódio, etc (Mejdi *et al.*, 2022).

3.1.2.2.2 Hidróxido de cálcio - Portlandita (CH)

O hidróxido de cálcio (também chamados de portlandita) constituem 20 a 25% do volume de sólidos na pasta de cimento hidratada, e é formado principalmente pela hidratação do C₃S e C₂S. Ao contrário do C-S-H, o hidróxido de cálcio é um composto com estequiometria definida, Ca(OH)₂, isso tende a causar a formação de grandes cristais

com uma morfologia hexagonal distinta. A portlandita reage com pozolanas, que são geralmente sílica amorfa, formando C-S-H extra, o que é vantajoso tecnologicamente por aumentar a quantidade de fase ligante presente na pasta.

3.1.2.2.3 Sulfoaluminatos de cálcio

Os sulfoaluminatos de cálcio ocupam de 15 a 20% do volume das pastas de cimento hidratada, tendo como uma das fases a etringita (hidrato de trissulfoaluminato de cálcio, AFt) que possui formato de “agulhas”, e o monossulfato de cálcio (AFm).

3.1.2.2.4 Grãos de clínquer não hidratados

Dependendo da distribuição do tamanho de partícula do cimento anidro e do grau de hidratação, alguns grãos não hidratados podem ser encontrados na microestrutura de pastas de cimento hidratado, mesmo muito tempo depois da hidratação.

Na Figura 3.1 pode ser vista uma comparação entre a distribuição das principais fases do cimento anidro e o cimento hidratado aos 28 dias. Na Figura 3.2 pode ser vista uma imagem de microscopia eletrônica varredura que contém as principais fases do cimento hidratado em suas morfologias características. Já na Figura 3.3 é mostrado um resumo esquemático da microestrutura de sistema a base de cimento, contendo as principais fases do cimento anidro e hidratado.

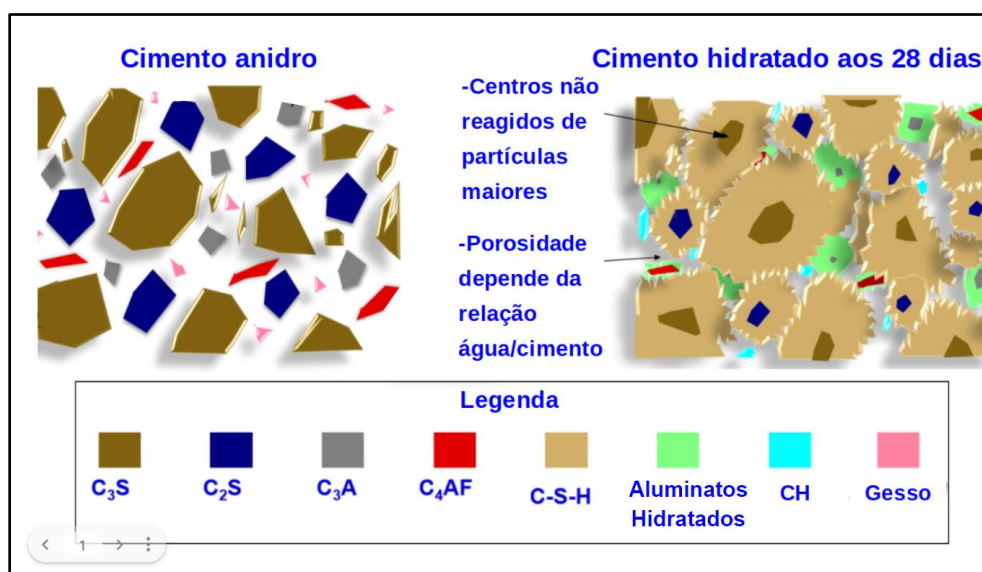


Figura 3.1 - Comparação entre a distribuição de fases do cimento anidro e o cimento hidratado aos 28 dias (Fonte: The Cement Institute, 2020).

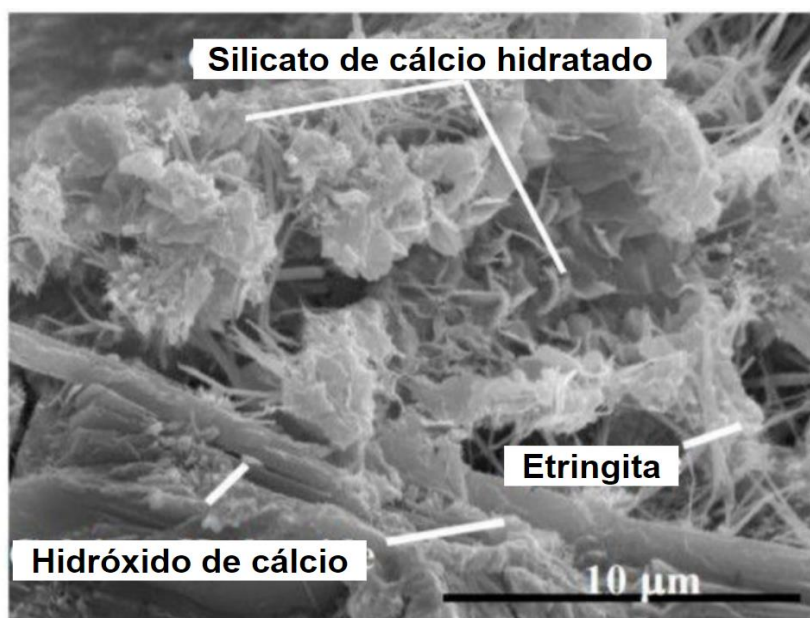


Figura 3.2 - Micrografia de MEV da superfície de fratura da pasta CP endurecida após sete dias de hidratação (Fonte: Soler *et al.*, 2007).

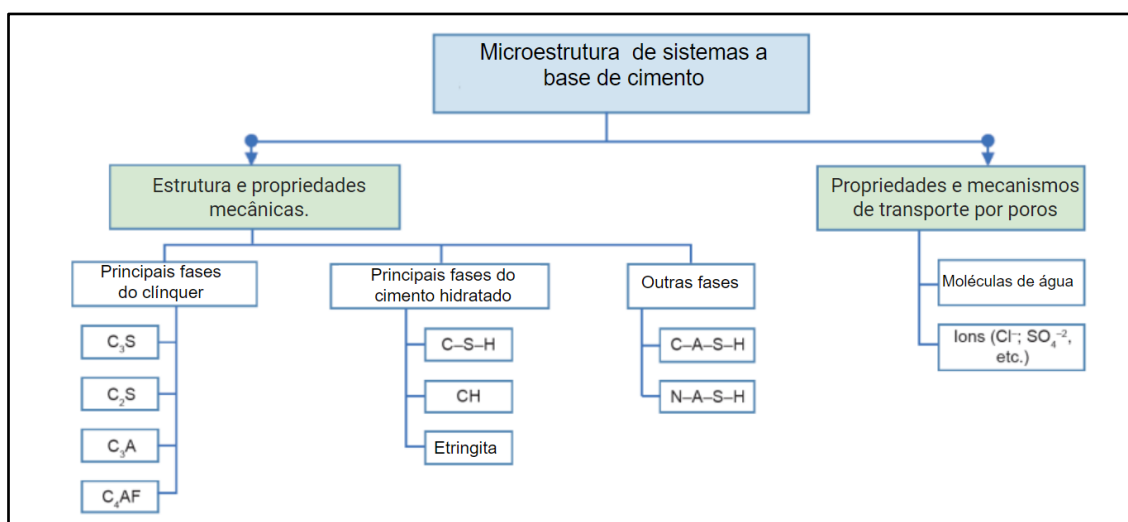


Figura 3.3 - Resumo esquemático da microestrutura de sistemas a base de cimento (Fonte: Bahraq *et al.*, 2021).

O concreto é um material multifásico e multiescala, conforme mostrado na Figura 3.4, possui fases cristalinas e amorfas. Geralmente, as características na nanoescala, como presença de fases responsáveis pela resistência mecânica ou presença de porosidade, governam as propriedades na macroescala, e conseqüentemente, o desempenho macroscópico do concreto sob trabalho de cargas. A questão mais crítica para controlar a maioria das propriedades do concreto é o entendimento da química da pasta de cimento a

partir da hidratação e suas mudanças físico-químicas relacionadas, como tempo de pega e ganho de resistência mecânica (Bahraq *et al.*, 2021).

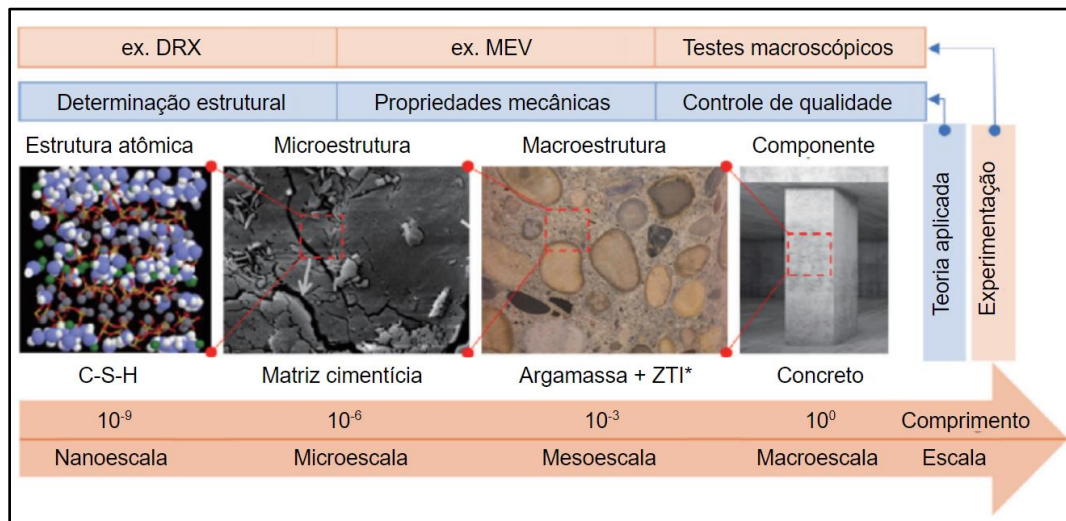


Figura 3.4 - Esquema de descrição multiescala de um sistema cimentício (Fonte: Bahraq *et al.*, 2021). (DRX - difratometria de raios-X; MEV - Microscopia eletrônica de varredura; *ZTI - Zona de transição interfacial.)

3.2 Vidro soda-cal

O vidro é amplamente utilizado na vida cotidiana em itens como recipientes, lâmpadas, janelas e para-brisas. Resíduos de vidro (RV) são uma volumosa fonte de resíduos sólidos e sua quantidade tem aumentado gradualmente ao longo dos últimos anos. Resíduos de vidro bem classificados podem ser usados como material de origem e reciclados em novos produtos de vidro. Contudo, frequentemente, o vidro coletado tem cores misturadas indesejáveis ou impurezas. Assim, a maior parte dos resíduos de vidro é enviada para aterros sanitários, resultando em um passivo ambiental, visto que o vidro não é biodegradável. Para evitar o envio para aterro, muitas opções para a reciclagem de vidro foram desenvolvidas (Sun *et al.*, 2021; Guo *et al.*, 2021).

Tipicamente, o vidro Soda-cal consiste em 70% de sílica (SiO_2), sendo o restante composto principalmente por soda (Na_2O) e cal (CaO), podendo ter pequenas contribuições de outros óxidos como K_2O (óxido de potássio) e Al_2O_3 (óxido de alumínio). Os átomos alcalinos apresentados em um vidro geralmente atuam como modificadores de rede, o que reduz a grau de polimerização dos poliedros (Liu *et al.*, 2020; Hu *et al.*, 2018).

Na Figura 3.5(A) pode ser vista a unidade básica de um vidro a base de sílica, um tetraedro de sílica onde um átomo de silício é circundado por quatro átomos de oxigênio, e na Figura 3.5 (B) pode ser vista a representação bidimensional da estrutura atômica do vidro soda-cal, em que se pode notar a ausência de periodicidade na distribuição dos átomos, também característica de sólidos com algum grau de desordem (amorfos).

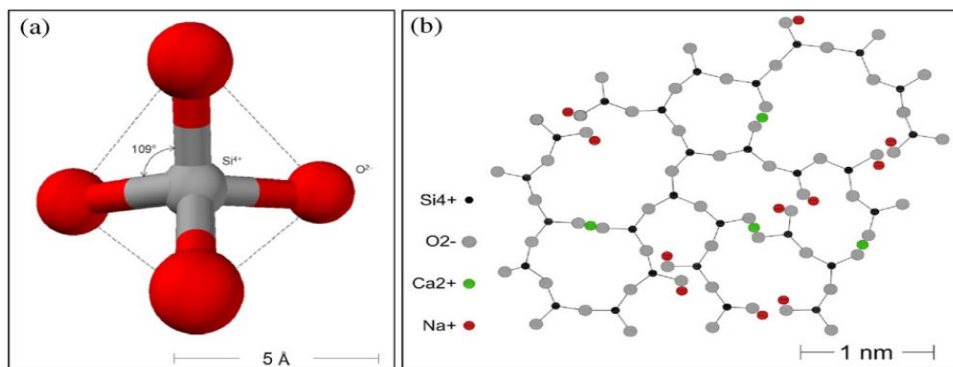


Figura 3.5 - (a) Um tetraedro de sílica e (b) Representação bidimensional da estrutura atômica do vidro de sílica de cal sodada (Fonte: Maraghechi *et al.*, 2016).

3.2.1 Produção do vidro

O vidro soda-cal é fabricado através de uma mistura de areia rica em sílica, carbonato de cálcio (CaCO_3) e carbonato de sódio (Na_2CO_3), essas matérias-primas são misturadas e queimadas a temperaturas que chegam a mais de 1450°C (Höland e Beall, 2019; Albiajawi *et al.*, 2021; Akerman., 2000).

Em geral, a fabricação de uma tonelada de produtos de vidro consome 7,8 GJ de energia e gera 0,6–0,8 toneladas de emissão de CO_2 , aproximadamente. A reciclagem de resíduos de vidro na fabricação deve economizar 13% de energia e reduzir 58% da emissão de CO_2 . No entanto, existem muitas etapas para tratar resíduos de vidro no processo de reciclagem, como classificação, trituração, limpeza e reprocessamento (por exemplo, refusão, moldagem, polimento, etc.) (Hu *et al.*, 2018; Guo *et al.*, 2021).

3.2.2 Problemas ambientais relacionados ao resíduo de vidro (RV)

Em todo o mundo, cerca de 130 milhões de toneladas de vidro são produzidas anualmente, mas a escala global a taxa de reciclagem é estimada em menos de 35%. Resíduos como o vidro, que não se decompõem, reduzem a vida útil de aterros sanitários, e em grandes centros urbanos, o espaço disponível para criar novos aterros está

diminuindo e algumas embalagens de vidro ainda contêm elementos tóxicos que contaminam as águas subterrâneas e o solo (Guo *et al.*, 2021).

Em vários países, o vidro pode ser reciclado muitas vezes, o que causa alterações indesejadas nas principais propriedades físicas e químicas do vidro (Esmaeili *et al.*, 2021), devido a isso e aos rigorosos padrões de qualidade exigidos para peças/embalagens de vidro, as taxas de reciclagem em todo o mundo são baixas e se concentram principalmente em garrafas e embalagens. Em 2010, a reciclagem de resíduos de vidro passou de 11.500.000 toneladas de RV, o que corresponde a apenas 27% da taxa de reciclagem nos EUA. A produção total de vidro na União Europeia (UE) é projetada em 4.100.000 toneladas, com índice de reciclagem de aproximadamente 60% em 2008. Na Suécia, 44.000 toneladas de vidro residual de cor mista e 195.000 toneladas, 93% dos resíduos de vidro colorido foram reciclados em 2010 (Esmaelli *et al.*, 2021).

O vidro Soda-cal representa 81% de todo o vidro produzido, e mais de um milhão de toneladas de RV são produzidas em todo o mundo todo ano. Quando o vidro se transforma em lixo, ele é descartado por meio de locais de forma insustentável, uma vez que não se decompõem (Guo *et al.*, 2021) O RV é um grande problema mundial de sistemas de gestão de resíduos sólidos por causa do declínio nas áreas de uso da terra, falta de construção de aterros modernos (Esmaeili *et al.*, 2021).

3.2.3 Reciclagem do resíduo de vidro em sistemas de cimento

Reciclar o vidro como componente de concretos é promissor pelo fato do mesmo ser um resíduo pós consumo gerado nos centros urbanos, onde existe demanda de construção civil (Guo *et al.*, 2021). Como uma quantidade crescente de RV é produzida anualmente, a reciclagem de vidro na fabricação de concreto, que tem grande consumo, mostra benefícios econômicos e ambientais (Guo *et al.*, 2021; Gimenez-Carbo *et al.*, 2021). Na literatura, é relatado que a utilização do vidro em sistemas de cimento Portland pode melhorar a fluidez, a resistência mecânica e a durabilidade desses compostos (Guo *et al.*, 2021; Duraman *et al.*, 2021).

Por causa da composição química e as propriedades físicas semelhantes de agregados para concreto, o RV pode ser usado em todos os tipos de concreto. Na indústria de concreto, existem 3 opções para aplicação do resíduo de vidro, podendo ser aplicado como substituição do agregado graúdo, agregado miúdo e cimento, porém dentre essas 3 aplicações a mais nobre seria a substituição de parte do cimento devido a suas

propriedades pozolânicas (Mahajan e Bhagat., 2022; Trentin *et al.*, 2020; Tremiño *et al.*, 2021; Esmaili *et al.*, 2021).

Para ser utilizado como material cimentício suplementar (MCSs) o resíduo de vidro deve ser usado no com um tamanho de partícula da ordem de grandeza das partículas de cimento, no formato de micropartículas ($<45\mu\text{m}$) como mostra a Figura 3.6, em que tem-se uma imagem de MEV de MPV, na qual pode se destacar o formato irregular das partículas (Esmaili *et al.*, 2021).

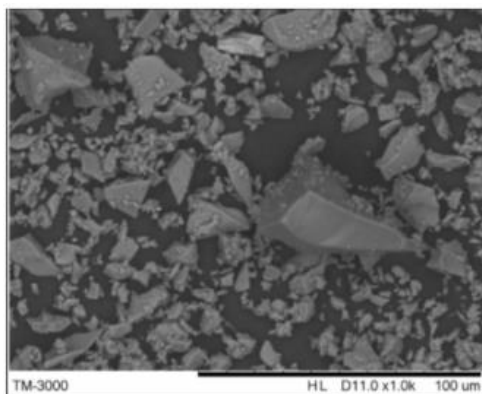


Figura 3.6 - Imagem MEV de MPV (Fonte: Afshinnia e Rangaraju, 2016)

Quando o vidro é pulverizado até o tamanho de micropartículas, devido a sua composição química rica em sílica e ao grau de desordem de sua estrutura atômica, o mesmo pode ser utilizado como MCS, substituto do cimento em sistemas de cimento, o fenômeno mais importante nessa substituição é a reação pozolânica do vidro, que leva à formação de grande quantidade de C–S–H extras em misturas cimentícias (Mosaberpanah *et al.*, 2019). A estrutura amorfa do vidro permite que ele seja facilmente dissolvido em um ambiente de alta alcalinidade e funcione como um material pozolânico em sistemas de cimento (Jiang *et al.*, 2019; Kamali e Ghahremaninezhad, 2016; Khan *et al.*, 2020).

O consumo de energia da produção de MPV é igual a metade do consumo de energia para produzir o pó de quartzo que é um material usado como *filler* em cimento, conforme o cimento é substituído por vidro, o consumo de energia e emissão de CO₂ cai (Guo *et al.*, 2021). As características físicas básicas das partículas RV, como absorção de água, morfologia e tamanho de partículas podem influenciar muito as propriedades de argamassas e de concretos, por exemplo o uso de partículas menores de vidro melhora a fluidez de sistemas de cimento Portland no estado fresco, pois as dimensões das partículas tendem a se aproximar (Jiang *et al.*, 2019).

3.3 Materiais Cimentícios Suplementares (MCSs)

Os ligantes de cimento têm se tornado cada vez mais complexos em sua variedade, composição química, mineralógica e estrutural, essas tendências em direção ao aumento da complexidade química é improvável que pare ou que seja revertida no futuro, por causa dos requisitos de desempenho cada vez mais rigorosos e as crescentes pressões ambientais e econômicas sobre a indústria de concreto/cimento, que continuarão a impulsionar a necessidade de ligantes com formulações mais complexas (Bullard *et al.*, 2019).

A introdução desses componentes adicionais em concentrações crescentes pode causar interações químicas imprevisíveis e indesejáveis sobre o processo de hidratação e o ganho de força com o passar do tempo, que são geralmente esperados para o cimento Portland, por isso há uma necessidade de entender melhor e prever o comportamento de tais ligantes se eles forem usados em grande escala no futuro (Bullard *et al.*, 2019; Onaizi *et al.*, 2022.).

Segundo a ASTM C125 Aditivos/adições (Admixtures): “Qualquer material – que não seja água, agregados, cimentos hidráulicos ou fibras – usado como ingrediente do concreto ou argamassa e adicionado à massa imediatamente antes ou durante a mistura”. As adições minerais podem ser não reativas, notabilizando-se pelo efeito de preenchimento dos vazios (efeito *microfiller*) que causa nos sistemas de cimento Portland, e as adições reativas quando reagem quimicamente com os compostos cimentícios (Neville, 2015).

Os cimentos Portland não satisfazem completamente as necessidades da indústria de construção de concreto, os MCSs possibilitam uma maior gama de aplicação para os sistemas de cimentos. Embora pozolanas naturais em estado bruto ou após ativação térmica ainda estão sendo usados em algumas partes do mundo, devido a considerações econômicas e ambientais, muitos subprodutos industriais tornaram-se a principal fonte de aditivos minerais no concreto (Mehta e Monteiro, 2017; Neville, 2015).

A utilização dos MCSs para substituir parcialmente o clínquer foi gradativamente adotada em todo o mundo. Escória de alto forno granulada foi a solução inicial, seguida por materiais pozolânicos. Os primeiros casos de adoção de MCSs na indústria cimenteira brasileira data de 1952, quando essa prática já era regulamentada desde 1946 nos EUA (ASTM C250) e 1923 no Reino Unido (Natali *et al.*, 2021).

O uso de resíduos urbanos, industriais e agrícolas como MCSs pode ter um impacto sobre uma série de propriedades do concreto fresco e curado, dependendo da quantidade e das propriedades dos materiais usados. Uma ou mais metas podem ser alcançadas com o uso de MCSs em concreto fresco, como melhorar a trabalhabilidade, redução da exsudação e segregação, redução da temperatura de hidratação, mitigação da reação álcali-sílica (RAS), aumento do refinamento de poros, aumento da resistividade elétrica e da resistência a cloretos e sulfatos, redução as taxas de corrosão, aprimoramento da resistência das interfaces da pasta e dos agregados em concretos, além de ajudar a produzir concreto de baixo custo e ecologicamente sustentável (Dermir *et al.*, 2018; Pillai *et al.*, 2020).

A substituição de cimento por MCSs em concretos e argamassas tem um papel importante nas atividades de engenharia de hoje no que diz respeito ao seu impacto no meio ambiente e na fabricação de concreto de baixo custo. O uso de tais MCSs reduz as emissões de dióxido de carbono (CO₂) e o consumo de energia, o que por sua vez reduz o impacto adverso da produção de cimento na natureza, enquanto diminui os custos de concreto. No entanto, os estudos devem se concentrar em melhorar a durabilidade do concreto e explorar materiais residuais que podem ser usados como aditivos minerais (Dermir *et al.*, 2018).

Em termos de características físicas, os MCSs podem ser classificados em 3 aglomerados em relação ao cimento, ou seja, partículas com tamanho e gravidade específica, partículas com tamanho semelhante e baixo gravidade e partículas muito finas, como pode ser visto na Figura 3.7. MCSs com partículas muito finas têm melhor dissolução e nucleação que melhora a hidratação do cimento, e aumentam a densificação da matriz cimentícia pelo efeito *filler* gerado pelas partículas de MCSs na pasta como mostra a Figura 3.8. Em MCSs com tamanhos semelhantes, a baixa área de superfície reduz a necessidade de água e melhora a trabalhabilidade do concreto (Gupta e Chaudhary, 2022).

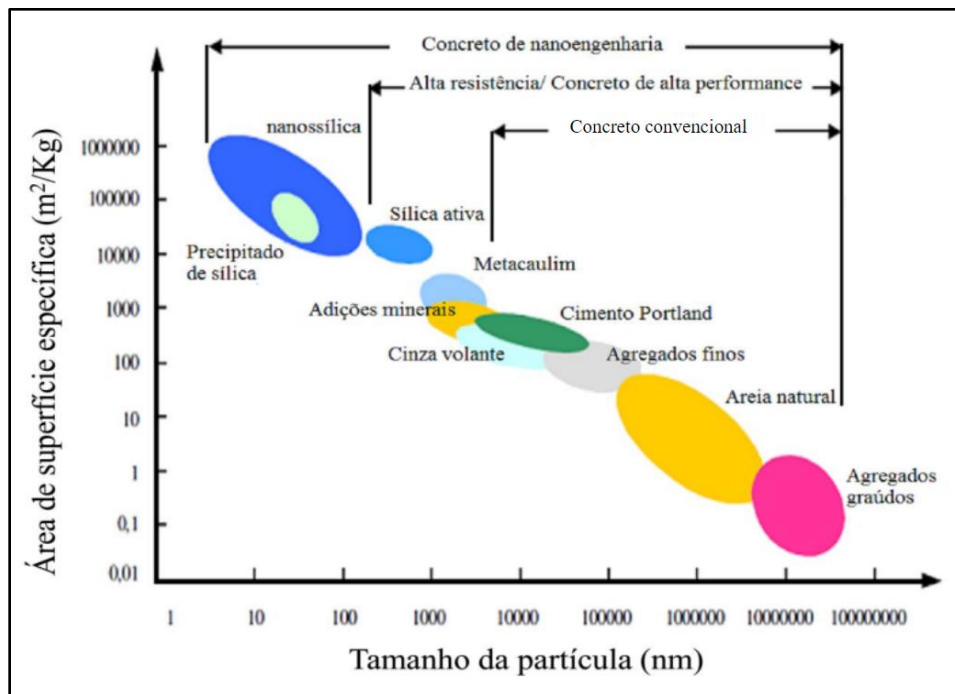


Figura 3.7 - Comparação entre a área superficial e o tamanho de partículas de agregados, materiais pozolânicos e *fillers* em relação ao cimento Portland (Fonte: Sanchez e Sobolev., 2010).

O efeito de preenchimento, ou efeito *filler*, ocorre devido à diminuição da porosidade total do sistema, promovido pelo preenchimento dos vazios de empacotamento e de poros capilares pelo uso de material pulverulento (partículas com dimensão inferior a 0,075mm) em sistemas cimentícios, como mostra a representação esquemática da Figura 3.8. O efeito *filler* é importante pois a permeabilidade governa a entrada de agentes químicos agressivos, esses produtos químicos agressivos interagem com outros produtos de hidratação, como portlandita, diminuindo a durabilidade do concreto. A adição de MCSs normalmente resulta na redução da permeabilidade e hidratação reativa produtos (Gupta e Chaudhary, 2022).

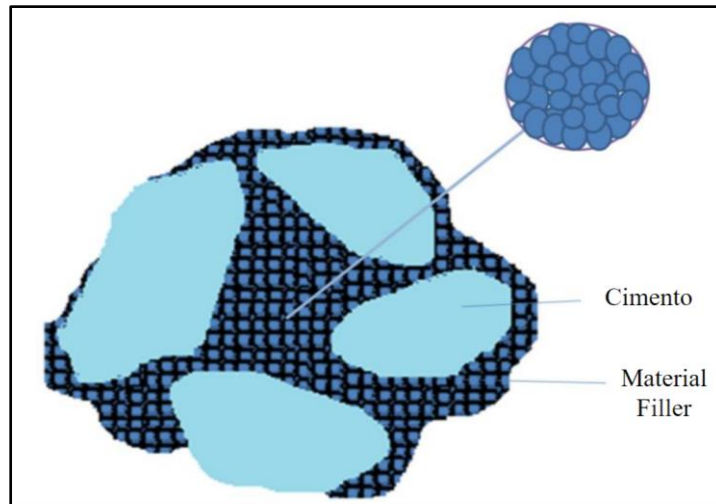


Figura 3.8 - Esquema de funcionamento do efeito *filler* promovido por MCSs
(Fonte: Adaptado de Sousa *et al.*, 2017).

Em termos de características químicas, os MCSs podem ser classificados em 5 grupos, ou seja, silicato, silicato de alumina, silicato de alumina calcário, escórias e calcitas. MCSs ricos em Ca^{2+} (ou seja, silicato de alumina calcário, escórias e calcitas) devem ser priorizadas para a fabricação de clínquer ou cimento composto para dar conta da sustentabilidade do calcário, alguns exemplos podem ser vistos na Figura 3.9, dentro dessas classes os silicatos e silicatos de alumina devem ser priorizados como pozolanas (Gupta e Chaudhary, 2022).

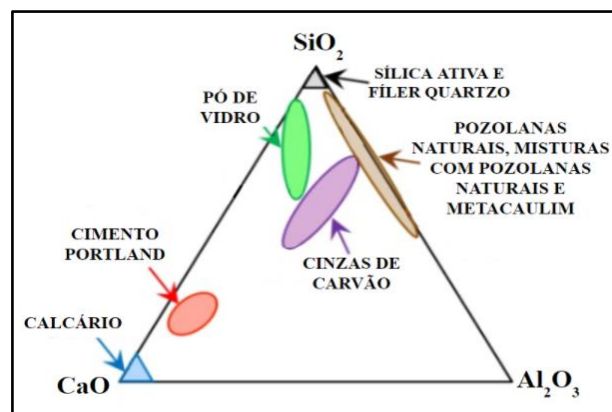


Figura 3.9 - Posição no diagrama ternário $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ do cimento e de alguns MCSs e inertes
(Kasaniya *et al.*, 2021).

Em termos de características minerais, os MCSs com maior teor amorfo proporcionam uma maior taxa de dissolução e reagem mais rapidamente com o cimento, proporcionando melhor reatividade pozolânica e devem ser priorizados para uso, essa reatividade possibilita que concretos com MCSs tenham uma boa performance em relação

a concretos convencionais. Em termos de características morfológicas, os MCSs podem ser identificados como esférico, irregular, cristalino e em forma de fibra. As partículas esféricas melhoram a trabalhabilidade e devem ser usadas como aditivo modificador de trabalhabilidade como mostra a Figura 3.10 (GUPTA e CHAUDHARY, 2022).

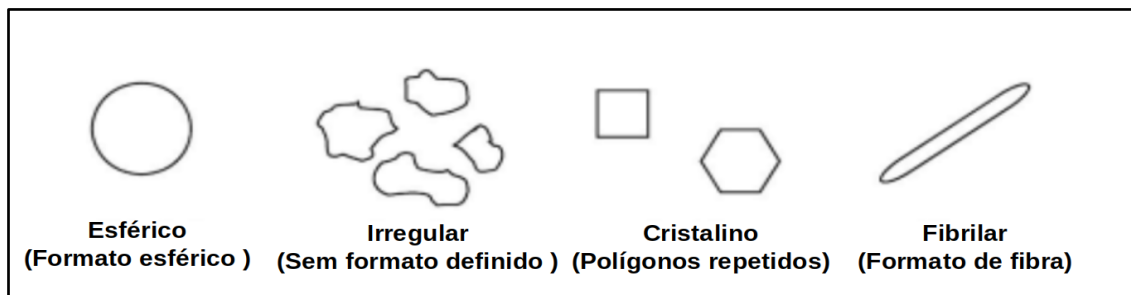


Figura 3.10 - Morfologia de partículas de MCSs (Fonte: Gupta e Chaudhary, 2022).

Considerando as características importantes de serem avaliadas quando se objetiva a utilização de resíduos como substitutos de materiais que compõem o concreto, apresenta-se, no Quadro 3.1, um resumo de algumas das técnicas e metodologias utilizadas para avaliação e análise de tais características, que podem servir como apoio para a tomada de decisão de qual material possui potencial para uso como MCSs.

No caso da substituição dos materiais cimentantes, a principal característica avaliada entre os trabalhos refere-se ao potencial de pozolanicidade, que pode ser determinado a partir de diferentes técnicas, seja de forma direta, como por meio do índice de atividade pozolânica, ou inferida de forma indireta, como a partir da determinação química (principalmente FRX) e mineralógica (principalmente DRX) das amostras, com a avaliação das fases amorfas e cristalinas. Alguns índices físicos também acabam sendo avaliados, como a área superficial específica, que pode indicar o alcance das reações de hidratação (Bragagnolo *et al.*, 2020).

O efeito do tamanho de partícula no sítio de nucleação sugere que micropartículas de MCSs tenderão a afastar a nucleação das partículas de cimento, e o deslocamento da nucleação de C-S-H das partículas de cimento para as partículas de MCSs permite uma melhor dissolução na fase inicial, resultando em um maior grau de hidratação (Gupta e Chaudhary, 2022).

Quadro 3.1 - Principais técnicas e metodologias utilizadas para avaliação de algumas das propriedades dos agregados e adições minerais (Fonte: Adaptado de Bragagnolo *et al.*, 2020).

Propriedade	Técnica
Potencial de Reatividade Álcali-Sílica	Testes químicos Análise de DRX Espectrometria de Infravermelho DTA-TG-DSC
Composição Química	FRX DRX MEV\DSC
Porosidade e absorção de água dos agregados	Medida indireta a partir da absorção de água - não fornece informações sobre a distribuição de tamanho dos poros Porosimetria por intrusão de mercúrio Imagem refundida em MEV Microscopia óptica de seções finais combinadas com análise de imagem.
Forma e textura da superfície	MEV
Outras propriedades físicas (granulometria, umidade, densidade aparente, densidade)	Ensaio físicos.

Além da presença de sílica, as propriedades pozolânicas também estão relacionadas com a área superficial específica do material, tamanho de partícula, grau de desidroxilação e qualidade das matérias-primas, também, a maior reatividade dá-se pela presença de quantidades consideráveis de minerais amorfos, enquanto que, materiais com alto teor de minerais cristalinos apresentam baixa reatividade pozolânica (Bragagnolo *et al.*, 2020; Pillai *et al.*, 2020; Jiang *et al.*, 2019).

3.4 Materiais pozolânicos e Reação pozolânica

Uma pozolana é definida como um material silicioso ou silicioso e aluminoso, que por si só possui pouca ou nenhuma propriedade de cimentação, mas quando se apresentam em uma forma finamente dividida e na presença de umidade, reagem com o hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2), CH , produzido durante a hidratação do cimento Portland, em temperatura ambiente, como resultado, tem-se a produção de fases químicas com maior estabilidade e poder aglomerante (propriedades cimentícias), sendo os principais responsáveis pela resistência das pastas de cimento hidratadas. (Amar *et al.*, 2017; Mehta e Monteiro, 2017; Bragagnolo *et al.*, 2020; Albajawi *et al.*, 2021).

O termo pozolana se refere à cidade de Pozzuoli, na Itália, a pozolana foi descoberta pelos antigos romanos, que perceberam que as cinzas vulcânicas locais possuíam propriedades de cimentação quando misturadas com cal e água, e começaram a usar essa mistura para fazer blocos de construção. As características cimentícias são conhecidas como propriedades pozolânicas que dependem da quantidade de SiO_2 e Al_2O_3 reativos disponíveis no aluminossilicato (Firdous *et al.*, 2018). Os produtos da reação pozolânica são semelhantes aos da reação do Cimento Portland incluindo hidratos de silicato de cálcio (C-S-H) e hidratos de silicato de aluminato de cálcio (C-A-S-H) como mostra a Figura 3.11 (Zhou *et al.*, 2020).

A comparação entre silicatos e aluminossilicatos sugere que os silicatos oferecem maior reatividade pozolânica, enquanto os alumina-silicatos oferecem maior substituição de clínquer. Portanto, recomenda-se o uso de silicatos em sistemas de alto Ca^{2+} como argamassa de cal e concreto de alta resistência, e aluminossilicatos podem ser priorizados para aumentar a substituição do clínquer em aplicações gerais. Quando o alumínio substitui o silício em alguns sítios da estrutura do C-S-H é formado o C-A-S-H, as principais alterações geradas devido a substituição do clínquer por materiais pozolânicos pode ser visto na Figura 3.11 (Li *et al.*, 2022; Gupta e Chaudhary, 2022).

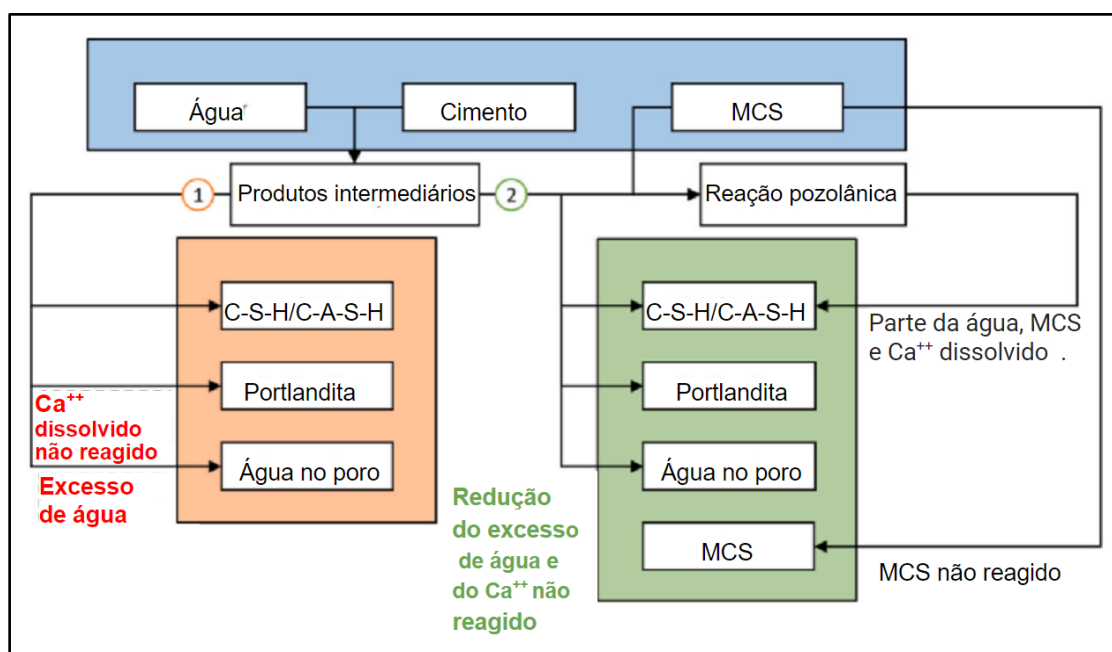


Figura 3.11 - Mudanças de fase mineral devido à substituição do clínquer, do ponto de vista da durabilidade. (Gupta e Chaudhary, 2022).

A adição de pozolanas em concretos, argamassas e pastas, em relação a uma referência, via de regra concorrem para através da formação de C-S-H extra pelo consumo

de portlandita aumento da resistência mecânica em idades avançadas, apesar de promover redução nas primeiras idades, e mitigação da Reação Álcali-Agregado (RAA) (ABNT NBR 12653/2014).

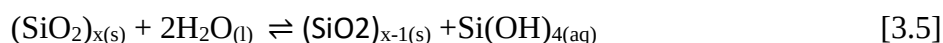
A atividade pozolânica tem origem na instabilidade termodinâmica existente quando estes materiais entram em contato com a água saturada de CH, haja vista que a sílica e a alumina existentes na pozolana pertencem a estruturas facilmente deslocáveis (estruturas amorfas ou desordenadas) (DO Carmo e Portella., 2008).

No sistema sem lignossulfonato, a reação pozolânica começa com a dissolução da portlandita como mostra a Equação 3.4, que aumenta a concentração de Ca^{2+} e eleva o pH (Figura 3.12 (i, ii)). A dissolução da portlandita promove o aumento do pH, o que inicia o processo de dissolução da sílica amorfa como mostra a Equação 3.5, (deposição da sílica em meio aquoso envolvem as reações de hidratação e desidratação catalisadas por íons OH^- , a sílica, quando solubilizada, apresenta-se na forma monomérica do ácido silícico $\text{Si}(\text{OH})_4$, que fornece Si à solução (Figura 3.12 (iii)). A dissolução das fases iniciais resulta na saturação de C-S-H. Formação de ligações C-S-H Tetraedros de Si e íons Ca^{2+} , e H^+ são liberados (diminuindo o pH) com consumo de Ca e Si dissolvidos (Figura 3.12 (iv)). A formação de C-S-H subsatura a solução contra portlandita, que inicia o próximo ciclo da reação pozolânica (Figura 3.12 (i, ii)) (Mindess *et al.*, 2019; Amar *et al.*, 2017; Mehta e Monteiro, 2017; Bragagnolo *et al.*, 2020).

(Dissolução da potlandita)



(Dissolução da sílica amorfa)



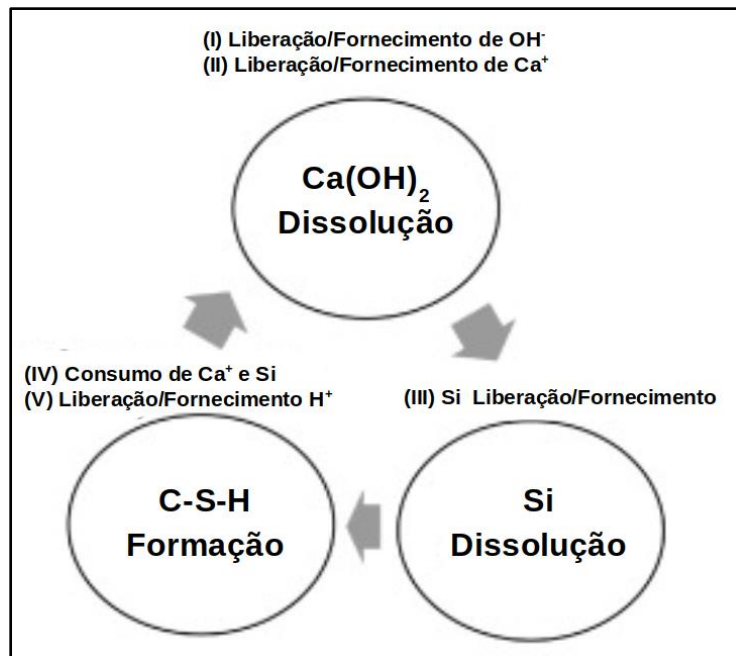


Figura 3.12 - Diagramas esquemáticos da reação pozolânica (Fonte: Toda *et al.*, 2022).

Quando o pH da solução de Ca^{+2} está na faixa entre 12 e 13, ocorre um aumento da dissolução da sílica amorfa, e isso favorece a reação pozolânica, como mostra o gráfico da Figura 3.13. As reações pozolânicas continuam a ocorrer enquanto o hidróxido de cálcio está presente e em contato com sílica amorfa, há água suficiente para a reação ocorrer e há espaço disponível para os produtos da reação residirem (Mindess *et al.*, 2019; Guo *et al.*, 2021).

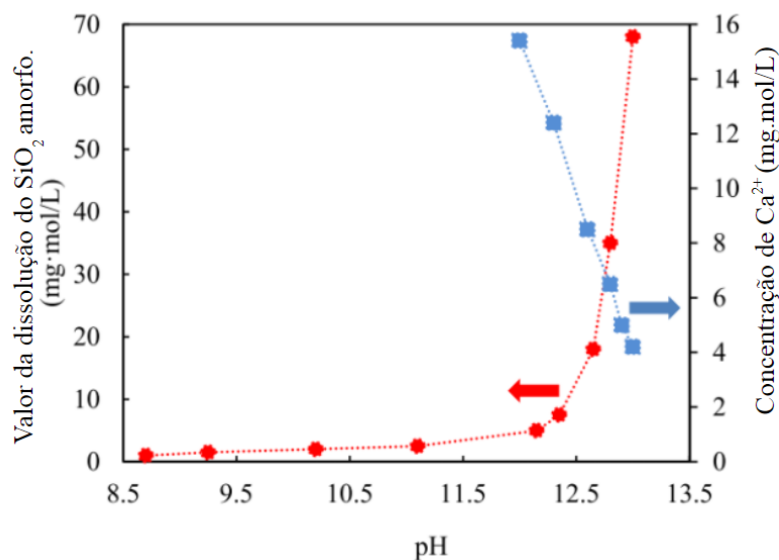


Figura 3.13 - Efeito do valor pH na dissolução da sílica amorfa e na concentração de Ca^{2+} , com o valor do pH variando de 12,0 a 13,0 a reação pozolânica é facilitada (GUO *et al.*, 2021)

A atividade pozolânica do RV é ativada sob forte ambiente alcalino, e a reação de hidratação secundária aumenta a resistência mecânica de sistemas de cimento portland a longo prazo (Zhang *et al.*, 2023). A alcalinidade das soluções dos poros nas pastas de CP é fornecida principalmente pelos hidróxidos de sódio e potássio, uma vez que a concentração de Ca^{2+} é muito baixa (em torno de 0,001 M). O uso de materiais pozolânicos no cimento geralmente reduz a concentração de álcali e OH^- na solução porosa (Hewlett e Liska, 2019).

A adição de altos teores de pozolanas, como o vidro, é desvantajosa no que se refere à carbonatação, devido ao consumo de hidróxido de cálcio na reação pozolânica que é bastante elevado, esse alto consumo de CH diminui a quantidade de produtos carbonatáveis e reduz o pH da água dos poros, aumentando as taxas de carbonatação da pasta de cimento (Bueno *et al.*, 2020).

As pozolanas, são adições minerais reativas, ou ainda materiais cimentícios suplementares (MCSs), à medida que incorporados ao processo tradicional da construção civil surgem como inovação para adquirir características benéficas aos produtos cimento portland, assim como minimizar os impactos ambientais gerados na cadeia produtiva da Indústria de cimento Portland. As pozolanas podem ser adicionadas durante a fabricação no processo de moagem do cimento ou na hora na formulação do traço. Os teores de pozolana no cimento variam entre 30 e 40%. A pozolana mais comumente utilizada na indústria cimentícia brasileira é a escória de alto forno. Como regra, sistemas de cimentos com pozolanas têm ganho de resistência mais lento e portanto, exige que seja curado por mais tempo (Neville, 2015; Bueno *et al.*, 2020).

Segundo Do Carmo e Portella. (2008) adição de pozolanas em concreto gera uma série de benefícios, tais como: tecnológicos, pelo aumento da trabalhabilidade resultante, redução do consumo de água para o mesmo valor de abatimento, ampliação da durabilidade da estrutura ou melhoria das propriedades mecânicas; econômicos, pela diminuição do consumo do aglomerante hidráulico por ser um dos insumos de mais alto custo em uma obra; e, ecológicos, uma vez que grande parte das pozolanas provém de resíduos de processos industriais e urbanos como o vidro, cujo destino é o aterro sanitário, indústria de reciclagem, ou destino irregular como lixões e o meio ambiente.

O uso de pozolanas, mesmo em pequenas quantidades, é capaz de consumir quase que completamente o CH produzido na hidratação do cimento Portland comum. A transformação do CH em silicato de cálcio hidratado (C-S-H) faz com que o concreto se torne mais resistente ao ataque ácido e ao ataque por sulfatos. Quanto à ação física, a sua

adição pode ocasionar um aumento da massa específica da mistura, pelo efeito de preenchimento dos vazios (efeito *microfiller*) e, também, pela densificação da zona de transição entre a pasta de cimento e o agregado devido à interferência na movimentação das partículas de água livre em relação aos sólidos da mistura de sílica não-cristalina, tornando-a menos reativa (Do Carmo e Portella., 2008).

Segundo a ABNT NBR 12559, os materiais pozolânicos são distribuídos em 3 classes, sendo elas: Classe N, pozolanas naturais e artificiais como materiais cinzas vulcânicos de caráter petrográfico ácido, cherts silicosos que obedecem os critérios da Tabela 3.3, terras diatomáceas e argilas calcinadas (metacaulim); Classe C, cinzas volantes produzidas pela queima de carvão mineral em indústria termoelétrica, que obedecem aos critérios da tabela 3.3; e Classe E, quaisquer pozolanas não contempladas nas classes N e C que atendam os requisitos da tabela 3.3.

Tabela 3.3 - Requisitos físico-químicos para classificação de materiais pozolânicos segundo a ABNT NBR 12653/2014 (Fonte: Adaptado da ABNT NBR 12653/2014 - Classe de materiais pozolânicos).

Propriedades	N	E	C	Método de ensaio
$\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$	$\geq 70\%$	$\geq 70\%$	$\geq 50\%$	ABNT NBR NM 22*
SO_3	$\leq 4\%$	$\leq 5\%$	$\leq 5\%$	ABNT NBR NM 16*
Teor de umidade	$\leq 3\%$	$\leq 3\%$	$\leq 3\%$	ABNT NBR NM 24*
Perda ao fogo	$\leq 10\%$	$\leq 6\%$	$\leq 6\%$	ABNT NBR NM 18*
Álcalis disponíveis em NaO_2	$\leq 1,5\%$	$\leq 1,5\%$	$\leq 1,5\%$	ABNT NBR NM 25*
Material retido na peneira 45 μm .	$< 20\%$	$< 20\%$	$< 20\%$	ABNT NBR 15894-3**
Índice de desempenho com cimento Portland aos 28 dias em relação ao controle.	$\geq 90\%$	$\geq 90\%$	$\geq 90\%$	ABNT NBR 5752
Atividade pozolânica com cal aos 7 dias.	$\geq 6\text{MPa}$	$\geq 6\text{MPa}$	$\geq 6\text{MPa}$	ABNT NBR 5751

(*) Os métodos de ensaio substituindo o cimento pelo material pozolânico.

(**) Os métodos de ensaio substituindo o metacaulim pelo material pozolânico

3.5 ABNT NBR 5751 e ABNT NBR 5752

A complexidade inerente à atividade pozolânica, sobretudo pela variabilidade das características físico químicas das adições minerais e pelo montante de fatores intervenientes na interação com a cal, dificulta a padronização de metodologia normativa para a classificação e hierarquização destes materiais. A compatibilização da aplicabilidade com a otimização da potencialidade reativa das adições minerais requer acurácia técnico-científica para atribuir à matriz cimentícia pozolânica adequada trabalhabilidade, resistência mecânica e durabilidade. Para tanto, há que se dispor de céleres metodologias avaliativas para, além da classificação, hierarquizar o desempenho das adições minerais a serem utilizadas na composição de cimento Portland (Hoppe Filho *et al.*, 2017; Medeiros *et al.*, 2017).

As ABNT NBR 5751 e 5752 medem o índice de atividade pozolânica de maneira indireta, correlacionando o resultado de resistência a compressão dos compósitos com o C-S-H formado, essa correlação pode ser feita pois a reação pozolânica gera C-S-H que é a fase responsável pelas propriedades mecânicas do compósito cimentícios, ou seja quanto mais C-S-H é formado, um maior desempenho mecânico é esperado. O problema da medição de pozolanidade por meios indiretos, e que outros fatores podem influenciar as propriedades mecânicas do material (Brekailo *et al.*, 2019; Hoppe Filho *et al.*, 2017; Medeiros *et al.*, 2017).

Segundo Hoppe Filho *et al.* (2017) algumas limitações e considerações a serem feitas para a utilização das normas ABNT NBR 5751 e ABNT NBR 5752 são: O aumento da área específica BET das pozolanas pode propiciar o esgotamento da portlandita do sistemas cal-pozolana e cimento-pozolana, o que atribui adequabilidade à metodologia; A elevada área específica destas adições requer considerável água de mistura para obtenção da consistência pré-estabelecida, o que reduz a resistência à compressão da argamassa, inclusive com a real possibilidade de não atribuir caráter pozolânico a uma adição mineral comprovadamente de alta reatividade; A relação água/ligantes utilizada na mistura das argamassas, de influência mais significativa na resistência à compressão da matriz hidratada do que a atividade pozolânica, e a extrapolação no volume de água de mistura impacta na resistência à compressão das argamassas; Os compostos hidratados formados na presença de cimento Portland diferem daqueles observados com a cal. Assim sendo, a determinação do IAP com cimento está melhor relacionada às aplicações práticas, devendo,

portanto, ser indispensável quando da análise da pozolanicidade de adição mineral de alta reatividade.

Portanto, essas normas apresentam limitações quanto a hierarquização da reatividade de pozolanas e quanto ao potencial total de uma pozolana, pois esses métodos podem subestimar o índice de pozolanicidade das mesmas, para compensar essas limitações técnicas como DRX, MEV/EDS e TG/DTG podem ser usadas de maneira complementar as normas ABNT NBR 5751 e ABNT NBR 5752 (Hoppe Filho *et al.*, 2017; Medeiros *et al.*, 2017; Mejdi *et al.*, 2022; Bragagnolo *et al.*, 2020; Kasaniya *et al.*, 2022; Brekailo *et al.*, 2019; Bouchikhi *et al.*, 2019; Chen *et al.*, 2020).

3.6 Estado da arte do uso do vidro como MCS Pozolânico.

Os itens a seguir abordam o estado da arte da utilização do resíduo de vidro em sistemas de cimento como substituto ao cimento Portland, com foco nos principais aspectos/impactos dessa substituição.

3.6.1 Fluides das misturas de cimento com vidro

As características físicas básicas das partículas de vidro, como absorção de água, morfologia e tamanho de partículas podem influenciar muito as propriedades de argamassas e de concretos, por exemplo o uso de partículas menores de vidro melhora a fluidez de sistemas de cimento Portland no estado fresco, pois as dimensões das partículas tendem a se aproximar, em contrapartida quanto maior o tamanho da partícula de vidro, maior a tendência de se ter um formato irregular (Jiang *et al.*, 2019).

O aumento da fluidez pode ser atribuído a superfície da partícula de vidro é lisa e não tão hidrofílica quanto as partículas de cimento. Portanto, o vidro com a mesma área de superfície que o cimento não absorve tanta água quanto a superfície do cimento, à medida que o vidro é utilizado para substituir o cimento, menos água de mistura é absorvida na superfície hidrofóbica, portanto, mais água livre está disponível na mistura com pozolana de vidro para lubrificação de partícula, e conseqüentemente para uma maior fluidez da mistura (Esmaeili *et al.*, 2021; Guo *et al.*, 2021) .

Os autores discutem que as questões relacionadas à geometria não exercem influências muito expressivas sobre a trabalhabilidade da mistura de concreto no caso das partículas da pozolana de vidro utilizadas como MCSs. Fato contrário foi observado quando os resíduos de vidro grosseiros foram aplicados como agregados graúdos. Por sua vez, quando a pozolana de vidro foi utilizada como materiais de substituição de

agregados, o conteúdo dos materiais em pó (isto é, cimento e pozolana de vidro) aumentou; portanto, devido à maior área de superfície, uma maior demanda de água foi observada (Bragagnolo *et al.*, 2020).

3.6.2 Reação pozolânica do vidro

Apesar de amplamente conhecida na literatura a pozolanicidade do vidro, o vidro soda-cal não pode ser classificado como material pozolânico de acordo a ABNT NBR 12653/2014, devido ao seu teor de álcalis na forma de Na_2O ser superior ao teor de 1,5% indicado na Tabela 3.3, estando comumente entre 12 a 14%.

O limite do teor de álcalis no cimento e em pozolanas se deve ao fato do mesmo poder vir a desencadear uma Reação Álcali-Agregado (RAA) chamada também de Reação Álcali-Sílica (RAS).

Segundo a ABNT NBR 15577, a RAA é uma reação química que ocorrem em argamassas ou concretos envolvendo os íon hidroxila (OH^+) associados com componentes alcalinos sódio e potássios, provenientes do cimento Portland ou de outras fontes, com certas fases minerais que podem estar presentes em agregados graúdos ou miúdos, que sob certas condições, podem causar expansão deletéria do concreto ou argamassa.

Há dois tipos de Reação Álcali-Agregado, a Reação Álcali-Sílica e a Reação Álcali-Carbonato que não é foco do trabalho, e por isso não será detalhada, a chamada Reação Álcali-Silicato é reconhecida como um tipo de Reação Álcali-Sílica.

A RAS é Reação entre hidróxidos alcalinos, provenientes do cimento Portland ou outras fontes como certas rochas silicosas, como opalas, cherts, quartzo microcristalino, quartzo deformado, vidro vulcânico, vidro reciclado, e outras presentes em alguns agregados, que gera como produto da reação, gel álcali-sílica, que pode causar expansão anormal e fissuração do concreto em serviço.

O alto teor de álcalis no vidro soda-cal sugere que o vidro pode aumentar o total de álcalis dos materiais cimentícios, levando ao desenvolvimento de RAS significativa quando usado como uma substituição de agregados no concreto, mas quando é finamente moído e usado como Material Cimentício Suplementar (MCS), a RAS é reduzida ou eliminado devido ao desenvolvimento de hidratos pozolânicos importantes como resultado da reação pozolânica entre a sílica amorfa e o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Bueno *et al.*, 2020; Guo *et al.*, 2022).

O vidro conduz dois tipos de ação antagônica, a Reação Álcali-Sílica (RAS), que causa danos no concreto, e sua reação pozolânica, considerada benéfica para as propriedades do concreto (Rahma *et al.*, 2017). O vidro usado como um agregado miúdo ou graúdo gera o RAS, enquanto o usado com tamanho de partícula da ordem de grandeza do cimento, reduz significativamente a expansão devido ao RAS, o que é observado mesmo em testes de longo prazo (por mais de um ano) (Omran *et al.*, 2018). Para partículas de vidro menores que 600µm predomina a reação pozolânica, e para partículas maiores que 600µm predomina a RAS (Guo *et al.*, 2021).

Segundo Guo *et al.* (2021), a ocorrência de reação pozolânica pode mitigar RAS, por três razões principais: A reação pozolânica produz C-S-H na superfície da sílica e suprime a dissolução posterior; A reação pozolânica consome íons OH^- e, portanto, reduz o valor do pH; A reação pozolânica produz C-S-H, que contém $\equiv\text{Si-O}^-$ na superfície para absorver e ligar os cátions alcalinos (Na^+ e K^+), suprimindo assim o RAS. Enquanto a reação pozolânica pode suprimir a reação RAS.

As MPV geram uma densa borda de C-S-H ao seu redor de partículas maiores devido à reação pozolânica, o que é responsável por densificar a matriz cimentícia, este efeito é mais perceptível em idades mais avançadas. O vidro pode chegar a mitigar 50% da expansão referente a RAS, se usado combinado com outra pozolana como a sílica ativa, pode chegar a eliminar essa expansão, mesmo em estudos de longo prazo (mais de um ano) (Omran *et al.*, 2018).

3.6.3 Efeito do tamanho de partícula de vidro na reação pozolânica

Além das composições químicas, o tamanho da partícula de vidro também tem efeito significativo nas reações químicas. A Figura 3.14 e 3.15 mostra que as MPV são propensas a refinar a microestrutura por meio de três mecanismos: As MPV têm um "efeito de enchimento" por fornecerem mais superfícies e locais para facilitar a hidratação e precipitação de produtos, promovendo reação hidráulica e refinando a microestrutura da matriz cimentícia; A reação pozolânica pode refinar a microestrutura, e o tamanho da partícula fina tende a promover a reação pozolânica; As MPV ajudam a melhorar o empacotamento de partículas e assim, densificar a microestrutura (Guo *et al.*, 2021; Esmaeili *et al.*, 2021; Gupta *et al.*, 2021).

Quando a reação pozolânica é significativamente aumentada, grandes quantidades de cátions de cálcio e alcalinos são consumidas ou absorvidos, assim suprimindo RAS e,

por sua vez, melhorando as propriedades mecânicas e durabilidade (Guo *et al.*, 2021; Esmaeili *et al.*, 2021; Gupta *et al.*, 2021).

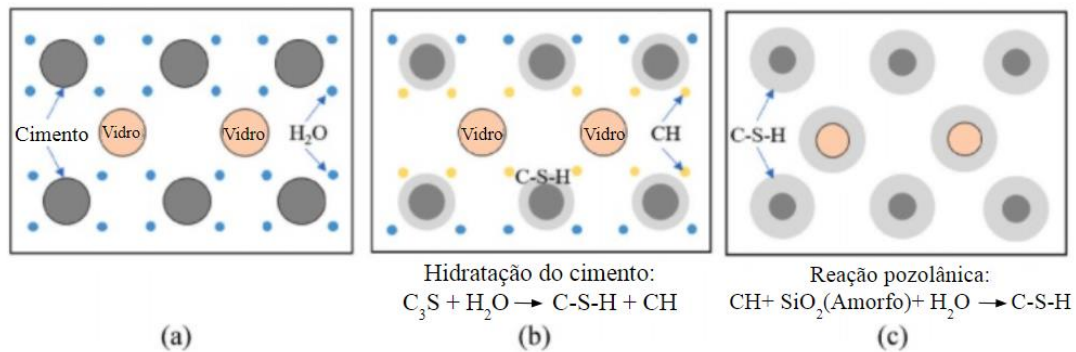


Figura 3.14 - Comparação entre reação hidráulica e reação pozolânica. (a) Antes de qualquer reação na mistura com cimento e sílica; (b) Reação hidráulica entre cimento e água; (c) Reação pozolânica do vidro (Fonte: Guo *et al.*, 2021).

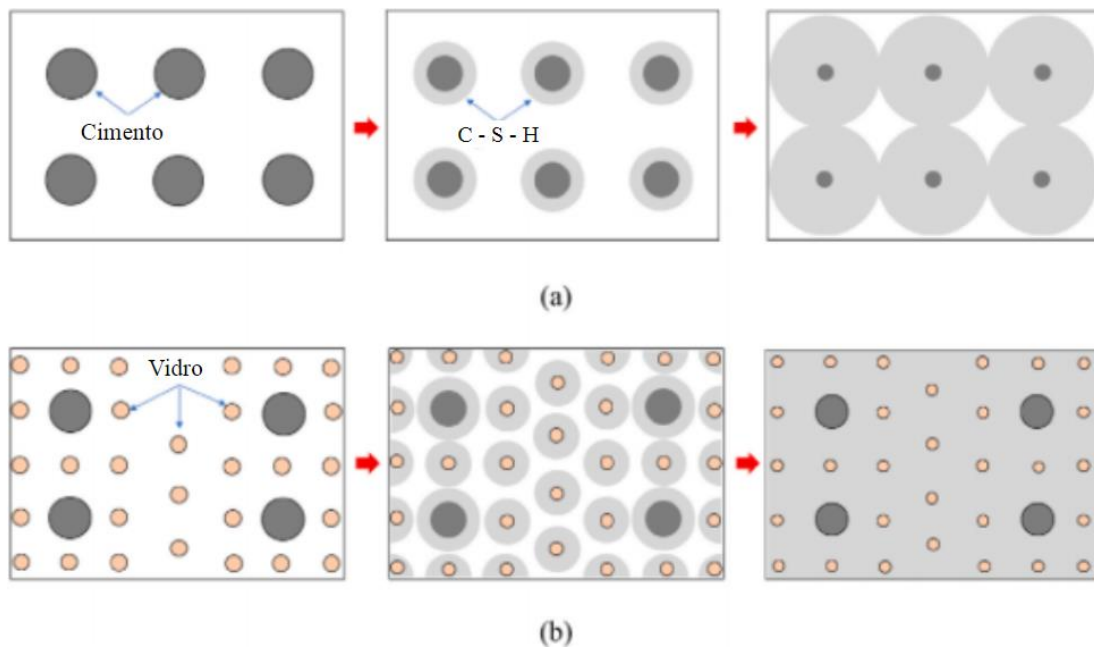


Figura 3.15 - Influência da utilização de MPV na microestrutura do concreto: (a) Quando não há vidro na matriz, o cimento reage com a água e gera gel C-S-H. Nota: o tamanho da partícula de cimento é reduzido na reação hidráulica; (b) Como o cimento foi substituído pelo vidro (Fonte: Guo *et al.*, 2021).

A reação do vidro com a portlandita acontece de forma lenta, para entender melhor essa reação, Mejdi *et al.* (2019) fez um compósito contendo apenas portlandita e MPV, esse sistema compósito vidro/portlandita foi elaborado para reduzir a complexidade do sistema de Cimento Portland que tem vários compostos. Através da análise de DRX como pode ser visto na Figura 3.16, pode-se observar que em um sistema contendo 75% de

MPV e 25 % de portlandita, a portlandita foi quase que completamente consumida pela reação pozolânica no período de 91 dias, devido a redução expressiva dos picos referentes portlandita e ao surgimento e crescimento dos picos referentes a C-S-H.

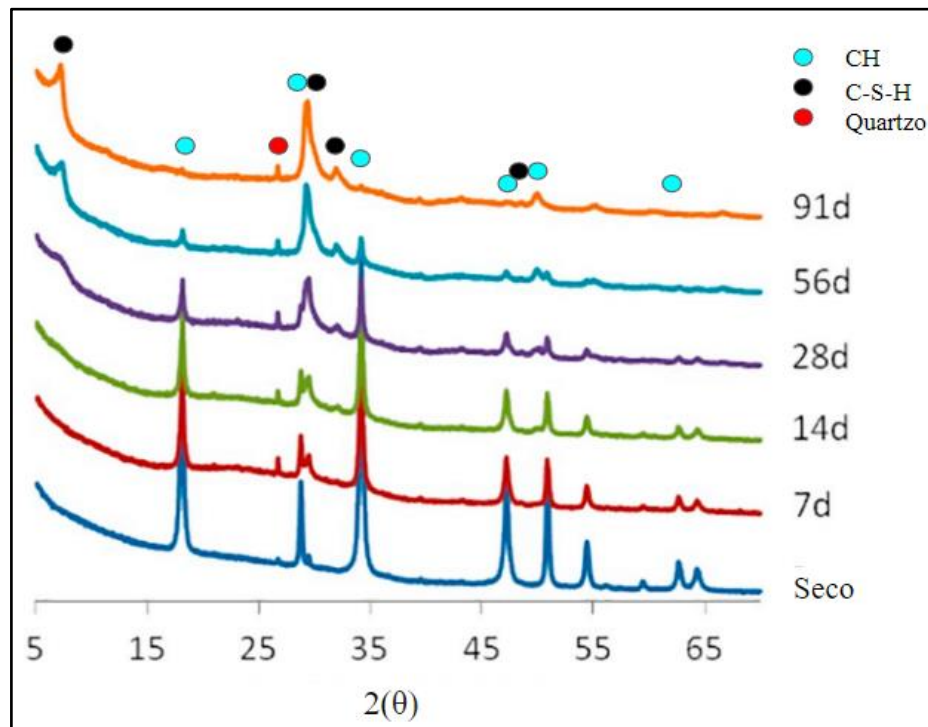


Figura 3.16 - Evolução das fases de um sistema contendo 75% de pozolana de vidro com 25% de portlandita ao longo do tempo após sua hidratação (Fonte: Mejdi *et al.*, 2019).

A formação de C-S-H ao redor das MPV pode ser vista na imagem de MEV com gráficos de EDS na Figura 3.17, onde pode-se constatar que entre o C-S-H e a partícula de vidro existe uma composto de composição intermediária ao C-S-H e ao vidro (Mejdi *et al.*, 2019). A microestrutura de C-S-H rica em sílica, formada por reações pozolânicas, é mais resistente e menos porosa, e as MPV geram uma densa borda de gel C-S-H em torno das MPV maiores o que densifica a matriz cimentícia, e gera maior resistência da matriz na zona de transição vidro/C-S-H, este efeito é mais perceptível em idades posteriores (Omran *et al.*, 2018).

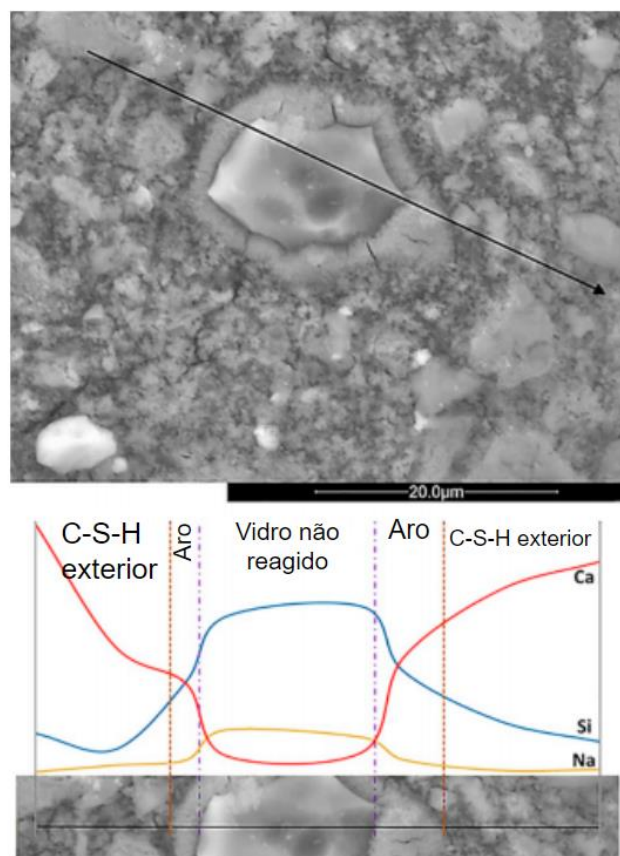


Figura 3.17 - Linhas EDS mostrando a distribuição dos elementos Ca, Si e Na ao redor da partícula de vidro, reação do vidro com a portlandita (Fonte: Mejdi *et al.*, 2019).

A maioria das partículas mais finas de vidro reage formando C-S-H, enquanto que, no caso de partículas maiores, a reação é desacelerada gradualmente, em que a parte interna do grão acaba não reagindo, e o grão não reagido fica com um anel de C-S-H ao seu redor (Mejdi *et al.*, 2019).

3.6.4 Resistência à compressão de sistemas de cimento com vidro.

Quando se trata de resultados de resistência mecânica, o sucesso e a eficiência da incorporação do vidro em sistema de cimento, está intimamente ligado com a relação entre o teor de substituição do cimento por vidro e o tamanho da partícula usada.

Quanto menor o tamanho das MPV utilizadas (tamanhos mais próximos do tamanho das partículas de cimento $<75\mu\text{m}$), maior o teor de substituição do cimento por vidro é possível para se atingir a resistência de referência, ou ainda, quanto menor o tamanho de partícula utilizada para o mesmo teor de substituição, melhores são os resultados mecânicos. Vale destacar que as amostras contendo vidro, podem levar mais

tempo para atingir a mesma resistência da amostra referência, devido ao fato da reação pozolânica ser mais lenta que a reação de hidratação do cimento. Já para partículas de vidro maiores que $>75\mu\text{m}$, a incorporação de altos teores fica inviável pela redução da resistência mecânica (Khan *et al.*, 2020; Más-López *et al.*, 2021; Guo *et al.*, 2021; Du *et al.*, 2017; Chandru *et al.*, 2021; Pachideh *et al.*, 2020; Tariq *et al.*, 2021; Omer *et al.*, 2021; Zanwar e Patil., 2019; Kalakada *et al.*, 2020; Patel *et al.*, 2020; Soliman e Tagnit-Hamou., 2016; Da Cunha Oliveira *et al.*, 2021; Frias *et al.*, 2021).

Autores como Soliman e Tagnit-Hamou (2016) conseguiram desenvolver concretos de ultra-desempenho com resistência à compressão da ordem de 200 MPa, com alta taxa de substituição de cimento por MPV, chegando a teores de substituição da ordem de 50% do cimento por pozolana de vidro como pode ser visto na Figura 3.18. Que mesmo em altas taxas de substituição, pode se alcançar resultados mecânicos e de durabilidades semelhantes ou superiores em idades mais avançadas. Segundo ABNT NBR 12653 alcançar os resultados mecânicos das amostras referências em idades mais avançadas é uma característica intrínseca de sistemas de cimento com pozolana.

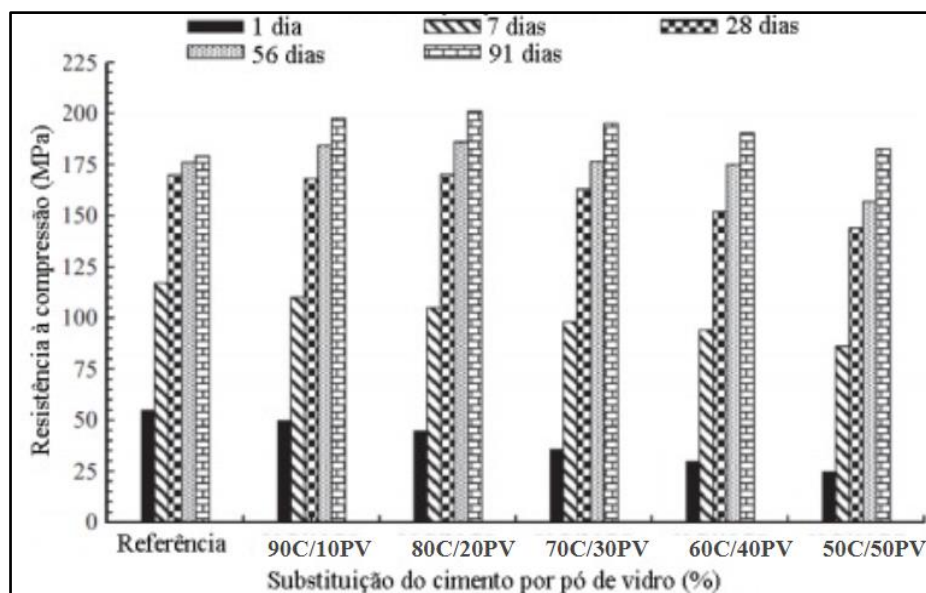


Figura 3.18 - Resistência à compressão de concreto de ultra-alto desempenho com substituição parcial do cimento por pozolana de vidro (Fonte: Soliman e Tagnit-Hamou, 2016).

3.6.5 Microestrutura de pastas de cimento contendo vidro.

Na Figura 3.19 pode ser vista a análise de DRX para as amostras de CPO (Cimento Portland Ordinário) com diferentes teores de MPV (0%, 10%, 20%, 30%) após 28 dias. As principais fases da amostra de pasta de CPO foram identificadas como portlandita (Ca(OH)_2 ou CH), através dos picos de CH em $2\theta = 18^\circ$, 29° , 33° , 34° e 47° e os picos de fase de etringita em $2\theta = 29^\circ$ e 47° foram identificados. Embora o pozolana de vidro não reagido tenha sido detectado pela análise MEV, houve pouca diferença encontrada nos DRX das amostras contendo maior teor de RV devido a estruturas amorfas da pozolana de vidro (Jiang *et al.*, 2022).

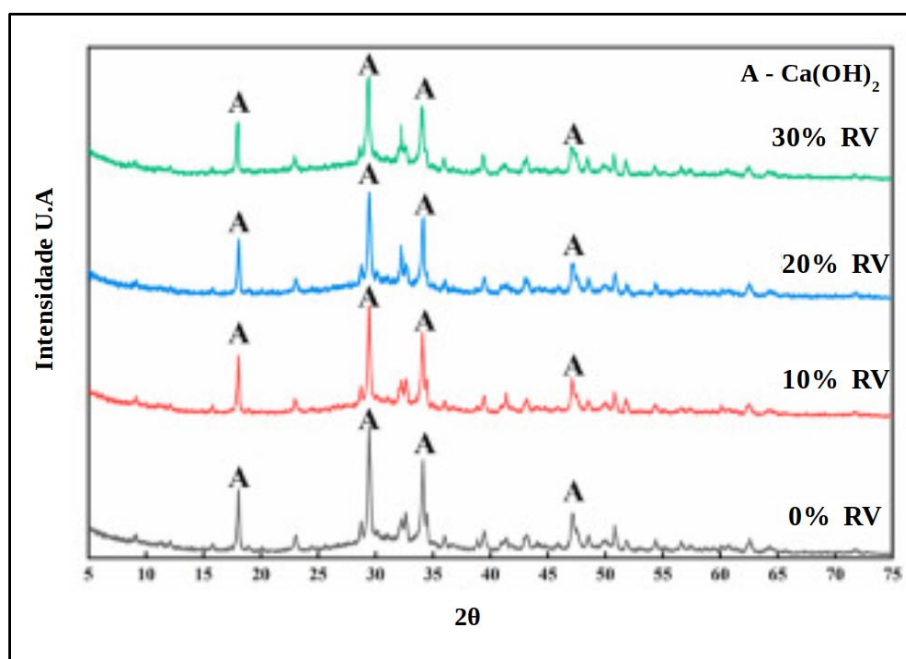


Figura 3.19 - Difractogramas de diferentes teores de incorporação de vidro em pastas de cimento (Fonte: Adaptado de Jiang *et al.*, 2022).

Com base na Figura 3.19, pode-se verificar que os picos de CH diminuíram com o aumento do teor de MPV, o que indicou que MPV reagiu com CPO durante o processo de hidratação. Uma grande quantidade de Ca^{2+} e SiO_4^{2-} foi liberada da solução porosa de hidratação do CPO. Neste ambiente alcalino (alto valor do pH), o MPV que é rico em Sílica amorfa (ligação Si–O–Si ou SiO_2) seria dissolvido e formaria uma camada de Sílica na superfície da partícula MPV. Os íons Ca^{2+} liberados reagiram com a camada de Sílica e produziram C–S–H. Quando a adição de MPV aumentou, mais cátions como Ca^{2+} contribuíram para formar mais C–S–H com uma razão Si/Ca mais alta. Então, menos íons

Ca^{2+} livres e pH mais baixo da solução dos poros mitigariam o processo de hidratação das partículas de MPV devido ao efeito de diluição (Jiang *et al.*, 2022; Du *et al.*, 2017).

A análise dos padrões de difração de raios X do traço do concreto contendo 15% de substituição do cimento por vidro, destacou a diminuição das intensidades dos picos de portlandita e confirmou o potencial pozolânico da pozolana de vidro que é considerado uma vantagem para limitar a degradação do concreto após sua cura para ataques de sulfato e cloreto; os resultados da análise BET mostraram que a substituição do cimento por pozolana de vidro em até 15% reduziu consideravelmente o diâmetro médio dos poros e, portanto, a porosidade do concreto (Belebchouche *et al.*, 2021.)

As imagens MEV foram realizadas em uma pasta referência (apenas com cimento) e em uma pasta com 30% de substituição do cimento por MPV, ambos após 90 dias de cura. A Figura 3.20 (A, B e C) mostra as principais fases observadas na matriz de cimento (Etringita, Portlandita e C-S-H). Já na Figura 3.20 (D) pode ser observado que houve germinação de C-S-H na superfície das MPV, o que explica as melhores propriedades mecânicas do material contendo vidro em relação a referência (Bouchikhi *et al.*, 2019).

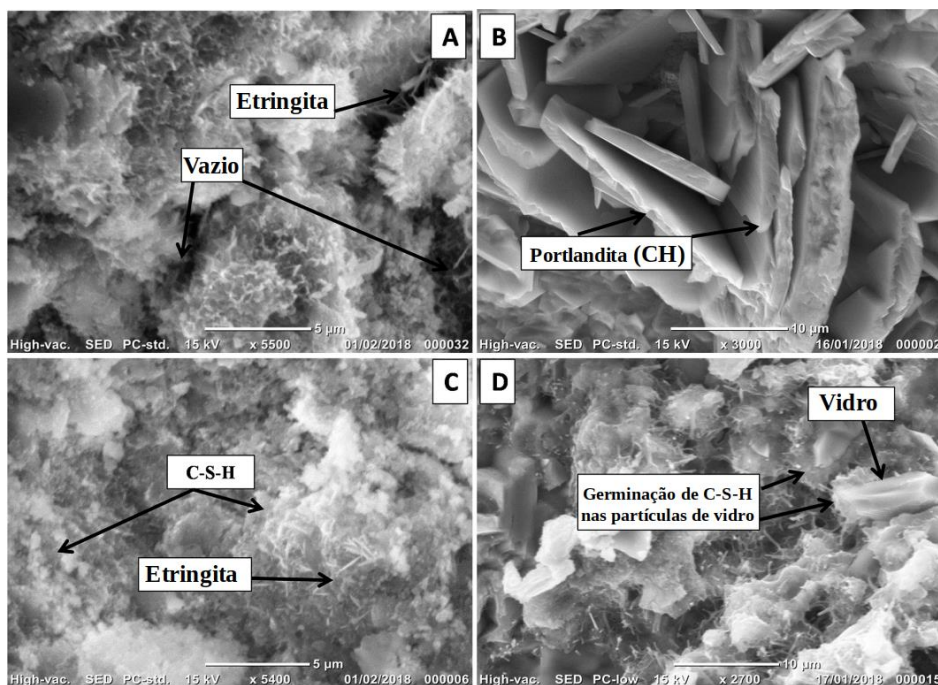


Figura 3.20 - Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura mostrando as principais fases encontradas em uma argamassa referência (A, B e C) C-S-H gel, Portlandita e Etringita, e em uma argamassa contendo 30% de MPV substituindo o cimento (D) Germinação de C-S-H nas MPV (Fonte: Bouchikhi *et al.*, 2019).

A Figura 3.21 mostra a montagem de fases modelada usando *software* para sistemas CP e um sistema contratando 20% de substituição do cimento por partículas de vidro (20RV). As quantidades das fases foram convertidas em porcentagens do volume inicial, utilizando o volume molar de cada fase. Após o início da dissolução do cimento, a modelagem indica a formação de C-S-H, etringita e portlandita, como principais hidratos nos sistemas CP e 20RV. No geral, a inclusão da RV induziu o consumo de portlandita em idade posterior, e aumento das quantidades de C-S-H, enquanto os outros tipos de hidratos permaneceram com quantidades semelhantes com conteúdos relativamente mais baixos no sistema 20RV devido ao efeito de diluição.

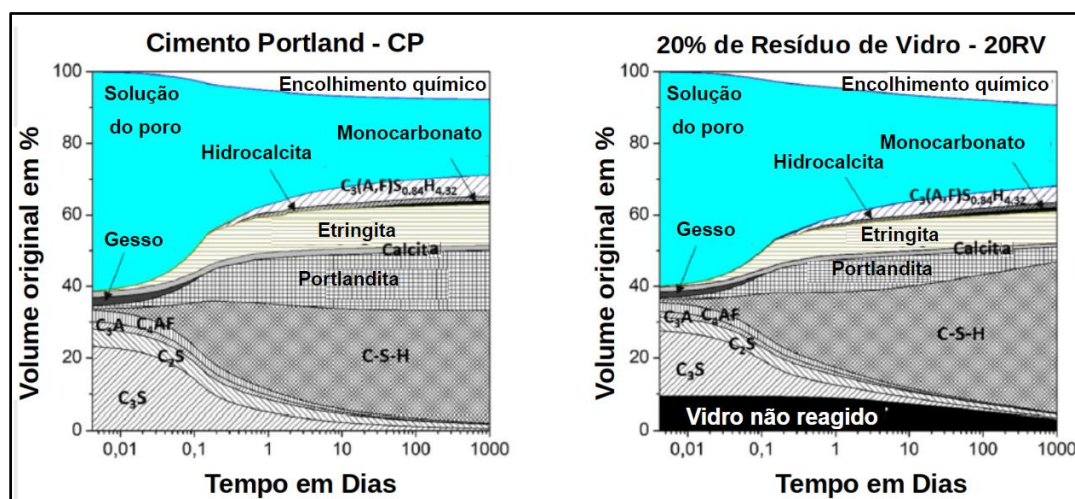


Figura 3.21 - Evolução da montagem de fases, porosidade total e retração química em função do tempo conforme previsto pela modelagem termodinâmica, para CPO (esquerda) e pastas 20RV (direita)

(Fonte: Mejdi *et al.*, 2022).

A composição do C-S-H, entretanto, muda devido a presença do RV, gerando uma diminuição da relação Ca/Si ao longo do tempo no sistema 20RV, enquanto a razão Na/Si aumenta. Essa tendência era esperada já que a dissolução do RV é mais lenta do que o CP e, portanto, dispensa sílica e sódio adicionais para o sistema lentamente ao longo do tempo. A sílica reage com a portlandita para formar mais C-S-H, enquanto o sódio é incorporado no C-S-H (Mejdi *et al.*, 2022).

A composição do C-S-H pode variar dentro de uma mesma pasta, principalmente no caso de pastas de cimento misturadas onde diferentes Ca/Si e Al/Si podem ser observados dependendo da área onde a medição é realizada. No estudo atual, o Ca/Si tende a diminuir na proximidade das partículas de RV, enquanto essa relação aumenta

mais longe das MPV, portanto, para melhorar a confiabilidade estatística dos resultados, várias áreas da amostra foram investigadas (Mejdi *et al.*, 2022).

Resultados experimentais e modelagem termodinâmica mostraram que a reação RV consumiu portlandita para formar C-S-H adicional, isso foi suportado pelo aumento da água ligada por grama de cimento e pelo refinamento da porosidade, por outro lado, não foram observadas alterações significativas nas outras fases hidratadas (Mejdi *et al.*, 2022). Finalmente, descobriu-se que o C-S-H em sistemas combinados de RV tem uma proporção média corrigida de Ca/Si de 1,50–1,52 e uma proporção média de Na/(Si + Al) de 0,04–0,05, que também foi associada a uma maior afinidade para ligar a água (Mejdi *et al.*, 2022).

Os resultados revelam os efeitos físico-químicos- das MPV na cinética hidratação em idades precoces, o impacto da diluição do cimento na montagem de fases e a reação pozolânica de longo prazo do MPV levando a C-S-H com um menor conteúdo de cálcio, uma maior absorção de álcali e uma porosidade refinada, observou-se que ambas as propriedades (grau de hidratação e porosidade) se correlacionam fortemente com a resistência à compressão do compósito cimentício com MPV (Mejdi *et al.*, 2022; Belebchouche *et al.*, 2021).

3.7 Uso de tratamentos em materiais cimentícios suplementares (MCSs)

Os tratamentos são utilizados como métodos para melhorar o desempenho dos MCSs em concretos e argamassas, as técnicas de tratamento incluem métodos físicos e métodos químicos. A eficácia de um tratamento é avaliada testando o concreto ou argamassa em que uma parte do cimento foi substituída pelos MCSs pré-tratados e examinando como o tratamento influenciou na durabilidade e nas propriedades mecânicas do sistema de cimento (Sun *et al.*, 2021).

As técnicas de tratamento para melhorar propriedades características dos materiais incluem métodos físicos envolvendo moagem mecânica e físicos como aquecimento. Técnicas de tratamento químico o inclui a pré-imersão dos materiais em diferentes soluções ácidas, básicas e de biodeposição, carbonatação e o tratamento com polímero (Albiajawi *et al.*, 2021).

A adição de MCS também resulta em reações pozolânicas, pois as reações convertem o excesso de íons Ca^{2+} em C-S-H e C-A-S-H adicionais produtos de hidratação e menor conversão de Ca^{2+} em portlandita. A lenta dissolução de fases

minerais em MCSs é o fator limitante para reatividade pozolânica e, portanto, requer maior duração para a completa hidratação. No cenário em que a hidratação precoce é necessária, a taxa de dissolução de MCSs pode ser melhorada por tratamento térmico (mudança na fase mineral), tratamento mecânico (alteração do tamanho das partículas ou morfologia) e multi-mistura (uso de produtos químicos que aceleram dissolução) (Gupta e Chaudhary, 2022).

3.7.1 Tratamento físico

A moagem é o principal método de tratamento físico, e através dela é possível obter a diminuição no tamanho de partícula, o que possibilita um aumento no teor de incorporação de MCSs em sistemas de cimento, o que gera um aumento na resistência à compressão, tração e densidade de sistemas de cimento Portland. Além disso, a atividade pozolânica aumenta conforme o tempo de moagem do MCSs, devido ao aumento de sua área superficial específica (Albiajawi *et al.*, 2021). A utilização de métodos para dispersar partículas, como o emprego de ultrassom, também contribui para o aumento da reatividade pozolânica (Serelis *et al.*, 2021).

3.7.2 Tratamento químico

O tratamento químico envolve a imersão de materiais em diferentes soluções ácidas ou básicas antes do uso, com o objetivo de promover a reação pozolânica e permitir maiores níveis de incorporação de resíduos. O processo de tratamento químico de MCSs foi investigado por vários pesquisadores, de um modo geral a utilização de tratamentos químicos permite a incorporação de resíduos com mais eficiência em sistemas de cimentos, os mesmos contribuem para atenuação de reações deletérias como RAS e contribuem para aumento de reações benéficas ao sistema de cimento como a reação pozolânica e aumento da densidade microestrutural, isso devido a formação de novos compostos na superfície das partículas tratadas, que levam a novas interações com o cimento (Albiajawi *et al.*, 2021).

A pozolana ativada pode tornar o efeito pozolânico mais significativo, entre eles, alguns ativadores químicos, como NaOH, Na₂SiO₃ e NaAlO₂, podem promover o processo de hidratação da pozolana no sistema cimentício composto por cimento-pozolana (Ni *et al.*, 2022). A razão é que OH⁻ pode destruir as ligações Si-O e Al-O, reduzir o grau de polimerização da estrutura da rede Si-O-Al e formar insaturados livres com ligações ativas na superfície da partícula, facilitando a reação com o Ca(OH)₂ para

produzir C–S–H, C–A–S–H e outros produtos cimentícios para melhorar a atividade de materiais pozzolânicos, como mostrado na Fig. 3.22 (Wang *et al.*, 2023).

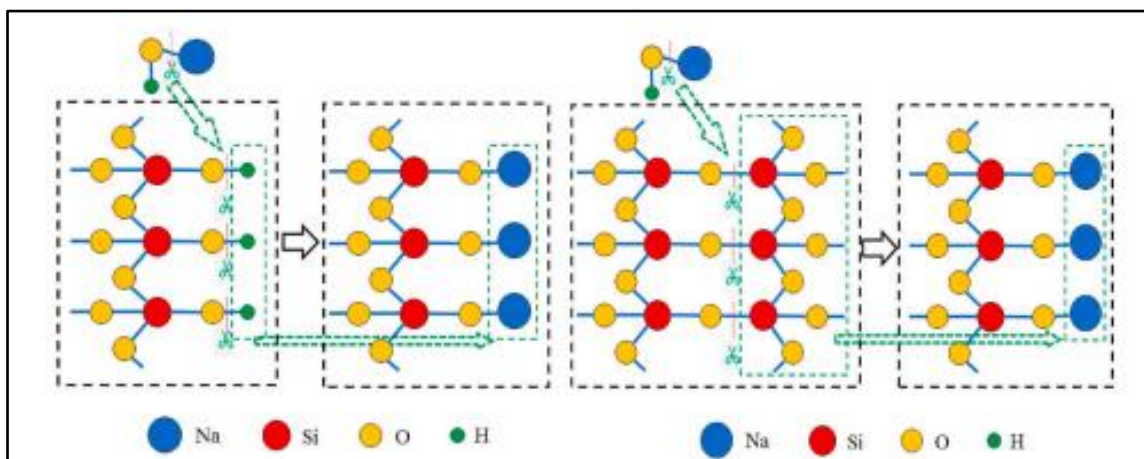


Figura 3.22 - Diagrama esquemático de modificação alcalina (Fonte: Wang *et al.*, 2023).

3.7.3 Tratamento químico de partículas de vidro

O trabalho de Sun *et al.* (2021), utilizou um tratamento com solução saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a 80°C , durante 1, 3 e 7 dias, em agregado miúdo de vidro como pode ser visto na Figura 3.23. As seguintes conclusões puderam ser tiradas: O tempo de tratamento aumentou a quantidade de produtos na superfície dos agregados; O produto da reação aderiu firmemente à superfície da partícula pré-tratada, mesmo após a lavagem com água corrente para remover a solução, como pode ser visto na Figura 3.24, que traz um comparativo entre as partículas com tratamento e sem tratamento.



Figura 3.23 - Granulometria das partículas utilizadas no trabalho de Sun *et al.* (2021). (Fonte: Adaptado de Sun *et al.*, 2021).

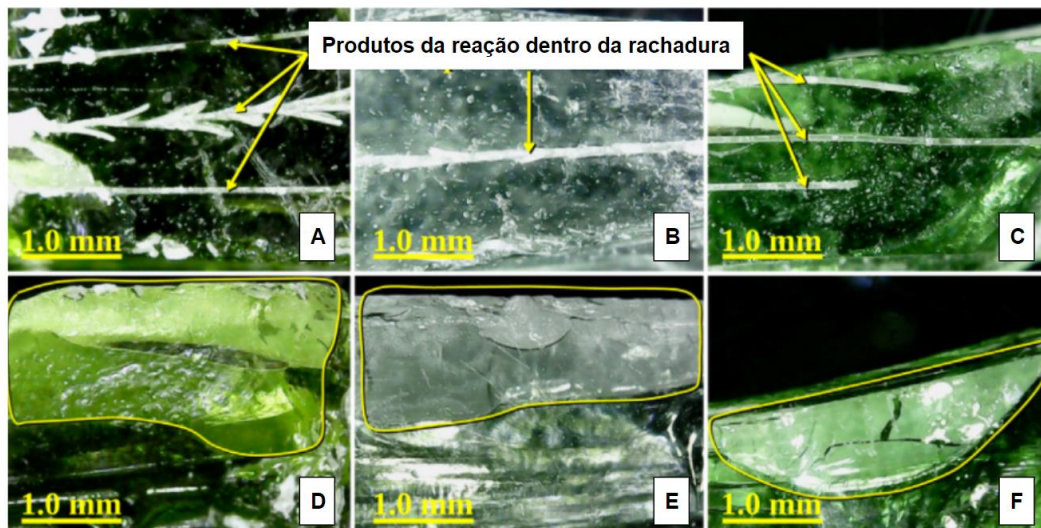


Figura 3.24 - Partícula de vidro depois do tratamento (A, B e C) e antes do tratamento (D, E e F)
(Fonte: Sun *et al.*, 2021).

O diagrama esquemático do funcionamento do tratamento das partículas pode ser visto na figura 3.25. A redução da resistência mecânica pelo uso de 20% de agregado de vidro no lugar de areia em argamassas pode ser compensada com o tratamento do agregado de vidro por sete dias; O tratamento reduziu os efeitos expansivos da RAS do agregado miúdo de vidro.

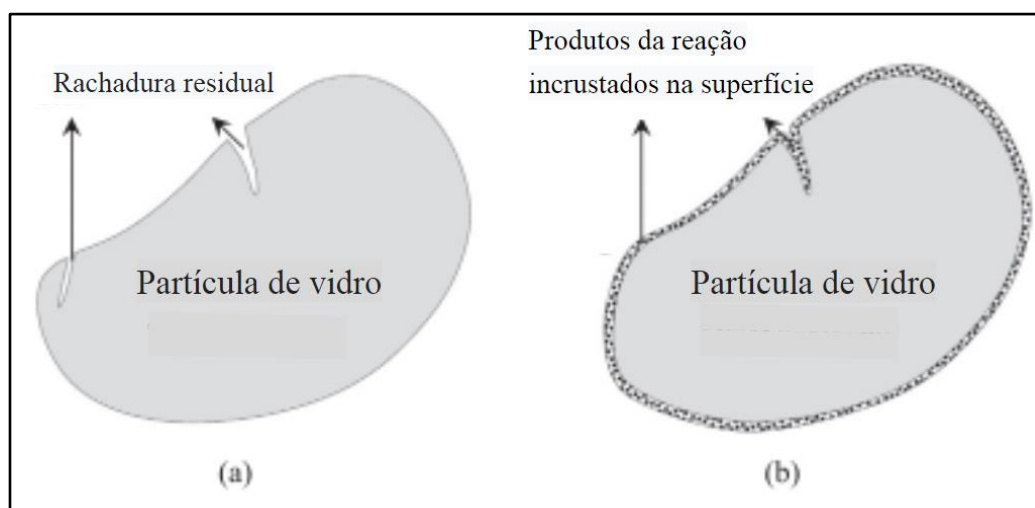


Figura 3.25 - Diagrama esquemático de uma partícula de vidro antes do tratamento (a) e depois do tratamento (Fonte: Sun *et al.*, 2021).

Na Figura 3.26 pode ser visto o MEV/EDS das MPV tratadas com solução de Hidróxido de cálcio, com foco nos elementos Cálcio, Silício e Sódio. A Figura mostra que os produtos formados na superfície da partícula de vidro apresentam morfologia e relação Ca/Si (1,43) típicas de C-S-H (Sun *et al.*, 2021).

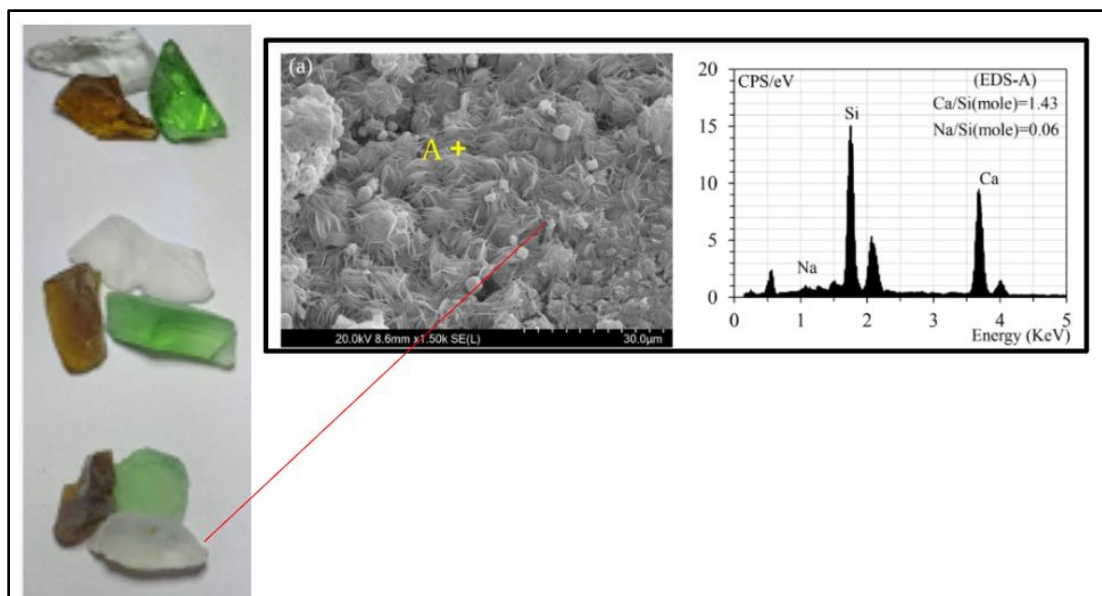


Figura 3.26 - EDS dos produtos de C-S-H formados na superfície da MPV tratadas
(Fonte: Adaptado de Sun *et al.*, 2021).

No trabalho de Sun *et al.* (2022) foram utilizados 3 tratamentos, uma solução alcalina 2% alcali (1% de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e 1% de $\text{Na}(\text{OH})_2$), uma solução com 2% de Na_2SO_4 e uma solução mista dessas duas soluções.

A Figura 3.27 mostra as microestruturas de diferentes amostras de MPV e argamassa, explorando o efeito da ativação química. A superfície relativamente lisa de MPV não ativado (Figura 3.27(A)) estava em notável contraste com a superfície erodida mostrada nas partículas tratadas (Figura 3.27(B)). Este fenômeno indica a suscetibilidade de MPV a ativadores químicos. Além disso, mais hidratos e fissuras mais finas foram reveladas na amostra de argamassa MPV ativada por álcali a 2% e 2% Na_2SO_4 , em comparação com o não ativado. Este fenômeno (formação de géis N-C-S-H) verifica o efeito de erosão do álcali nas MPV. Após a ativação hidrotérmica (Figura 3.27(B)), observou-se abundância de pequenos fragmentos de vidro e as bordas do vidro tornaram-se obtusas, indicando a destruição estrutural do MPV.

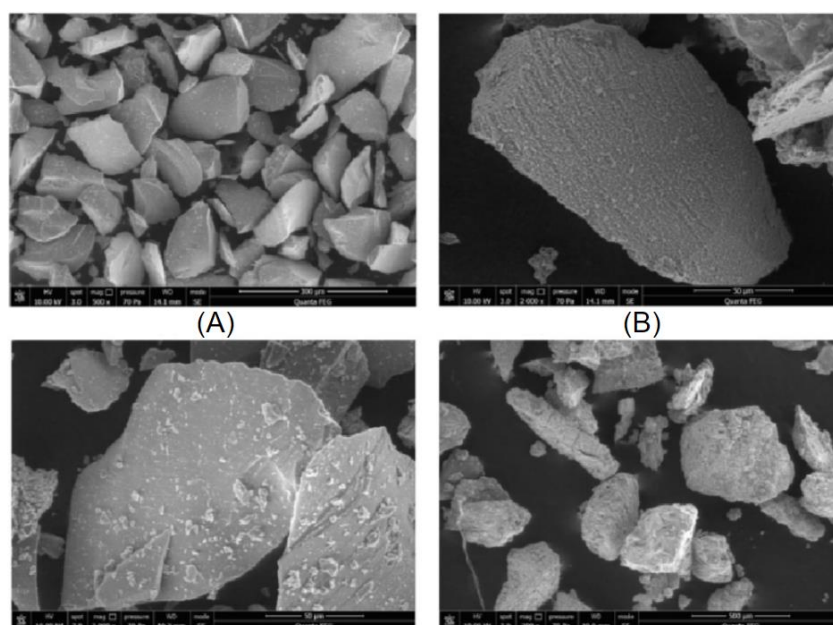


Figura 3.27 - MEV das MPV (A) Não ativadas; e (B) partículas quimicamente tratadas
(Fonte: Sun *et al.*, 2022)

Quando as MPV tratadas foram inseridas nos sistemas de cimento, menos cristais hidróxido de cálcio (CH) foram detectados, indicando uma reação pozolânica mais intensa. Portanto, os agentes químicos promovem a ativação pozolânica de RV e simultaneamente aumentam sua propriedade mecânica.

A Figura 3.28 são mostrados os funcionamentos esquemáticos da unidade estrutural do tetraedro de silício oxigênio (Figura 3.28 (a)) e os efeitos dos métodos versáteis de ativação em MPV no nível molecular (Figura 3.28 (b, c e d)). A ativação química pode contribuir para a dissolução da sílica e a ativação hidrotérmica é benéfica para a despolimerização estrutural (ruptura de ligações). A ativação combinada possui o efeito combinado para que os géis possam ser espessos ao redor da superfície das MPV (Albiajawi *et al.*, 2021).

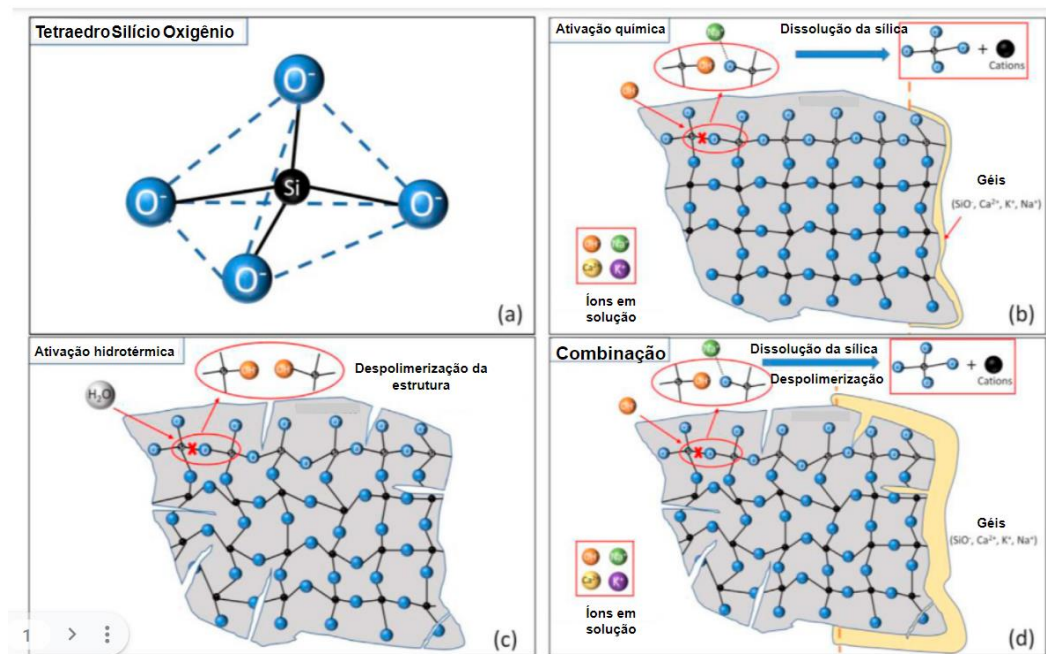


Figura 3.28 - Esquema de funcionamento de (A) tetraedro de silício oxigênio, unidade básica do vidro, e das diferentes formas de ativação do vidro, (B) Ativação química; (C) Ativação Hidrotermal; e (D) Ativação Combinada (Fonte: Sun *et al.*, 2022).

No trabalho de Marchand *et al.* (2018) a utilização de tratamento com NaOH em partículas de vidro se mostrou eficaz para estimular a reação pozolânica quando as mesmas foram utilizadas substituindo o cimento, o grau de polimerização do C-S-H pozolânico formado aumentou, devido à maior dissolução de sílica proveniente do vidro no sistema de cimento, e o C-S-H tendeu a ter uma morfologia de “Ouriço” como mostra a Figura 3.29.

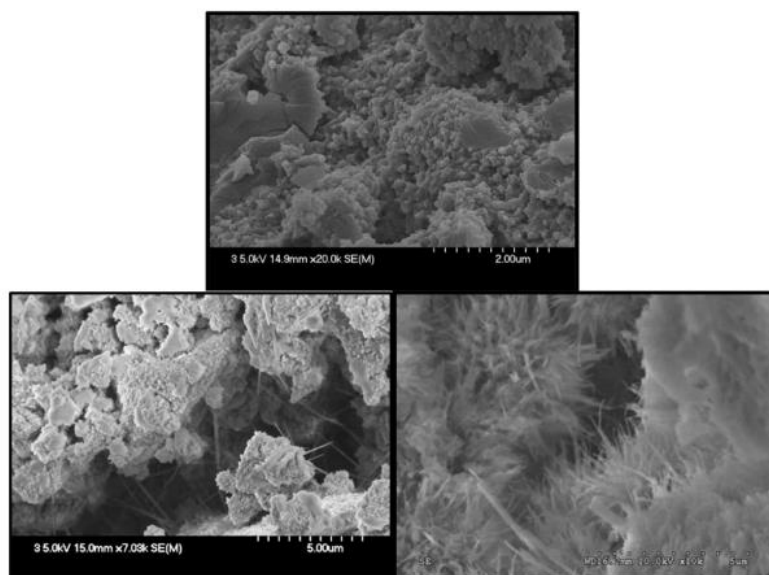


Figura 3.29 - (acima, esquerda e direita): Pasta de cimento de argamassa de vidro ativa com álcali (NaOH) curada por 24 horas a 65 °C e depois a 20 °C, observada aos 90 dias, mostrando a presença de agulhas, potencialmente devido à presença de CSH; (embaixo): C-S-H com morfologia de ouriço observados na superfície de fratura de uma argamassa pura Portland padrão após mais de 28 dias curando a 20 °C (Fonte: Adaptado de Marchand *et al.*, 2018).

No trabalho Xin *et al.* (2017) a ativação química de fibras de vidro com hidróxido de cálcio só foi eficaz quando as quantidades dos agentes químicos foram apropriadas, tendo observado a formação de produtos com morfologia e relação Ca/Si de C-S-H nas superfície das fibras tratadas como mostra a Figura 3.30, e que a utilização combinada de um tratamento químico com um ativação mecânica acabou potencializando as propriedades pozolânicas e das fibras de vidro.

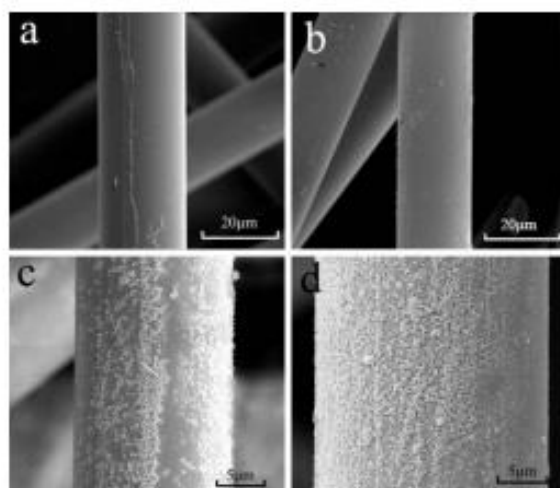


Figura 3.30 - Morfologia da superfície das fibras de vidro modificadas com C-S-H, com as respectivas relações Ca/Si A) 0,5; B) 1,0; C) 1,3; D)1,5 (Fonte: Xin *et al.*, 2017).

4. METODOLOGIA

4.1 Classificação das variáveis da pesquisa.

Essa pesquisa foi desenvolvida através da manipulação de variáveis com o objetivo de investigar a influência do tratamento de MPV em suas propriedades pozolânicas. Essas variáveis podem ser classificadas como independentes ou dependentes.

As variáveis independentes são manipuladas pelo pesquisador, para coordenar o estudo. Essas variáveis resultam em respostas para o pesquisador sobre determinado assunto, essas respostas são classificadas como variáveis dependentes, pois são influenciadas pelas variáveis controladas pelo pesquisador, as variáveis independentes e dependentes são mostradas no Quadro 4.1 abaixo.

Quadro 4.1 - Variáveis dependentes e independentes do programa experimental

Variáveis Independentes.	Variáveis dependentes.
• Tamanho de partícula de vidro utilizada (<75 μm; <45 μm; <25 μm) • Ausência ou presença do tratamento das micropartículas de vidro • Pastas e argamassas de Cal-vidro • Pastas e argamassas de Cimento-vidro	• Distribuição granulométrica das partículas • Área superficial das partículas • Morfologia e relação Ca/Si e Na/Si dos produtos formados nas superfícies das micropartículas • Consistência e trabalhabilidade das argamassas • Resistência à compressão das argamassas. • Quantidade das fases C-S-H, CH e CaCO_3 nas pastas • Morfologia e relação Ca/Si e Na/Si dos produtos formados nas pastas.

4.2. Procedimento experimental

Resumo das atividades

O resumo da metodologia pode ser visto no fluxograma da Figura 4.1.

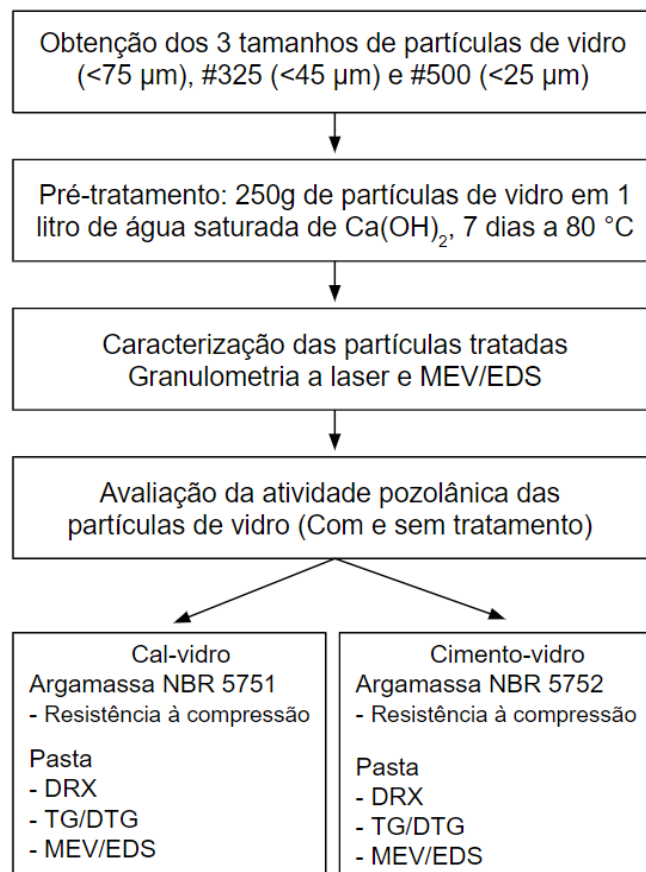


Figura 4.1 - Fluxograma com o resumo das etapas do trabalho.

4.2.1. Materiais

O cimento Portland tipo II-F e o hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2), CH, fornecido pela ACS Científica, foram utilizados conforme recebidos. As micropartículas de vidro (MPV) foram obtidas pela trituração de resíduos de embalagens de vidro soda-cal. As frações granulométricas utilizadas foram obtidas de recipientes como copos e garrafas de vidro transparente, lavados com detergente, secos, moídos em moinho de bolas e peneirados em peneiras de malha #200 (<75 µm), #325 (<45 µm) e #500 (<25 µm). Imagens de MEV dos diferentes tamanhos de partículas utilizados pode ser visto na Figura 4.2. A densidade do vidro ($2,54 \text{ g/cm}^3$) foi determinada pelo método picnômetro segundo a ABNT NBR 11585.

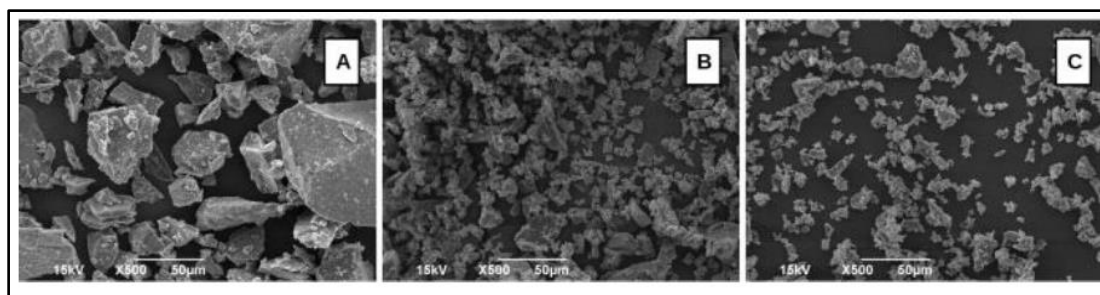


Figura 4.2 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV) das frações granulométricas geradas: (A) <75 µm; (B) <45 µm; (C) <25 µm

A composição química das matérias-primas obtidas pela técnica de Fluorescência de Raios-X (FRX) está indicada na Tabela 4.1. A Figura 4.3 mostra os padrões de difração de raios X do cimento (Figura 4.3 (A)) e o halo amorfo característico do vidro (Figura 4.3 (B)). O cimento é formado pelas suas fases características C_3S , C_2S , C_3A , C_4AF e gesso. Apresentando vestígios de quartzo e elevado teor de calcita, por se tratar de um cimento com adição de *filler* calcário. As fichas cristalográficas usadas, e seus respectivos nomes e fórmulas químicas podem ser vistas na Tabela 4.2.

Tabela 4.1 - Composição química e perda ao fogo em massa do cimento Portland, hidróxido de cálcio e vidro soda-cal utilizado

Óxidos	CP II 32 - F* (%)	Vidro Soda-cal (%)	Hidróxido de cálcio (%)
SiO ₂	4,79	73,11	0,90
Al ₂ O ₃	3,26	2,16	-
CaO	64,87	11,95	94,95
Fe ₂ O ₃	2,94	-	-
MgO	4,67	0,79	4,15
Na ₂ O	-	11,96	-
SO ₃	4,67	-	-
Perda ao fogo*	5,13	1,0	22,04

*Aos 1000 °C

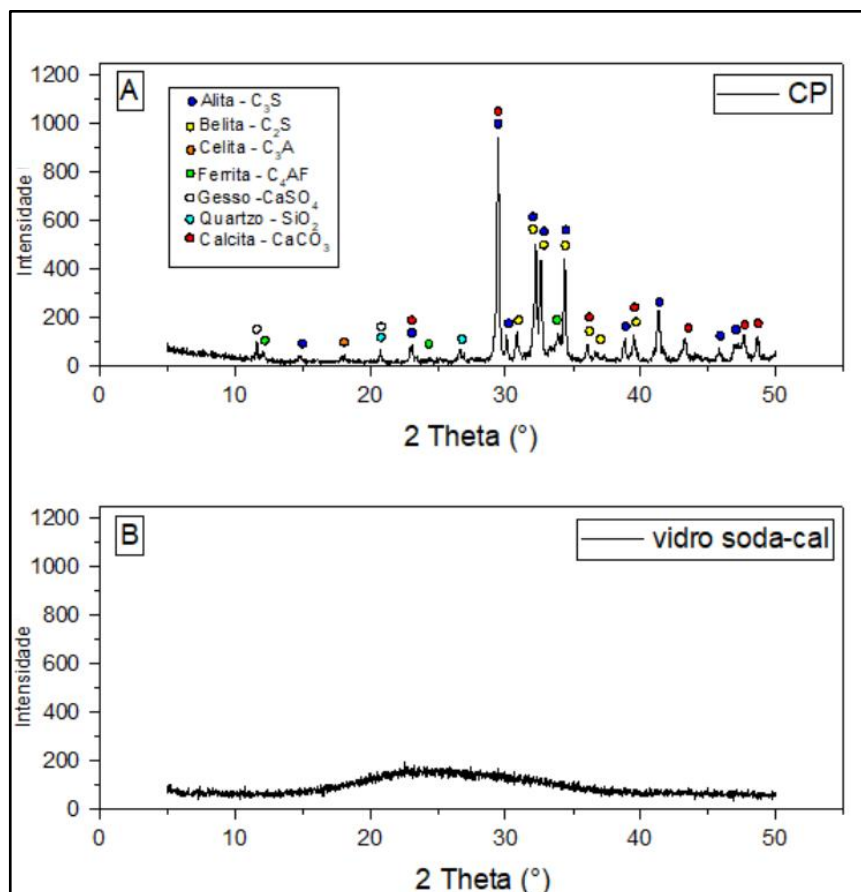


Figura 4.3 - Padrão de difração de Raios X: (A) Cimento Portland; (B) MPV .

Tabela 4.2 - Fases cristalográficas e suas respectivas fichas no banco de dados ICDD .

Fase	Sigla	PDF
C_3S	$(CaO)_3SiO_2$	01-073-0599
C_2S	$(CaO)_2SiO_2$	01-077-0388
C_3A	$(CaO)_3Al_2O_3$	00-009-0413
C_4AF	$(CaO)_4Al_2O_3Fe_2O_3$	00-030-0226
Gipsita	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	01-070-0982
Quartzo	SiO_2	01-085-0335
Aragonita	$CaCO_3$	01-076-0606
Calcita	$CaCO_3$	01-085-1108
Portlandita	$Ca(OH)_2$	00-076-0571
Etringita	$Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12} \cdot 26H_2O$	00-041-1451

*Fichas da base ICDD

4.2.2. Tratamento químico de micropartículas de vidro (MPV)

As três diferentes frações granulométricas de MPV (<75µm, <45µm, <25µm) passaram por um tratamento químico, no qual 250 g de vidro (de cada fração) foram embebidos em uma solução de 1 litro de água saturada com 5 g de hidróxido de cálcio, durante 7 dias, a uma temperatura de 80°C (Sun *et al.*, 2021), Em seguida o material foi seco em estufa na mesma temperatura do tratamento até a sua massa ficar constante.

4.2.3.1 Índice de atividade pozolânica (IAP) com cal - ABNT NBR 5751/2015

O índice de atividade pozolânica (IAP) do vidro com cal foi determinado de acordo com a ABNT NBR 5751/2015. As argamassas foram preparadas misturando-se hidróxido de cálcio P.A da empresa ACS científica (95,0% de pureza), água, adição de pozolana de vidro, com as diferentes granulometrias estudadas, com areia padrão brasileira.

Para determinação do IAP com cal, a argamassa avaliada apresentou massa fixa de hidróxido de cálcio (104 g), enquanto a quantidade de pozolana de vidro adicionada correspondeu ao dobro do volume de hidróxido de cálcio. A massa da pozolana de vidro, em gramas, para a mistura é dada pela Equação 4.1.

$$m_c = 2 \cdot (\delta_{\text{poz}} / \delta_{\text{cal}}) \cdot m_{\text{cal}} \quad [4.1]$$

Onde:

δ_{poz} = Densidade da pozolana

δ_{cal} = Densidade do hidróxido de cálcio

m_{poz} = Massa de pozolana

m_{cal} = Massa de hidróxido de cálcio

Para o ensaio de resistência à compressão, a argamassa deve apresentar, no estado fresco, índice de consistência de (225 ± 5) mm, sendo necessário misturar água em volumes variados, de acordo com as características físico-químicas das pozolanas adicionadas. A Tabela 4.3 mostra as proporções dos componentes utilizados nas misturas de argamassa, as relações água/aglutinante e a consistência de cada mistura e também pode ser visto as relações de mistura conforme a ABNT NBR 5751/2015 para a moldagem de três corpos de prova cilíndricos de 50 mm x 100 mm (diâmetro x altura), para cada fração granulométrica. As argamassas que usaram MPV pré-tratadas foram identificadas com a letra ‘T’ em sua nomenclatura. Os corpos de prova foram submetidos

ao ensaio de resistência à compressão após sete dias. Os corpos de prova foram curados em seus moldes, mantidos fechados em temperatura ambiente nas primeiras 24 h, e então colocados para curar a 55 ± 2 °C.

Tabela 4.3 - Proporções de componentes nas misturas de argamassa utilizadas para IAP com cal ABNT NBR 5751/2015 .

Argamassa	Cal hidratada P.A (g)	Vidro (g)	Areia padrão (g) ¹	Água (ml) ²	Consistência (mm) ³
75µm	104	248	936	205	227
45µm	104	248	936	230	225
25µm	104	248	936	245	224
75µmT	99	253	936	250	223
45µmT	99	253	936	270	226
25µmT	99	253	936	290	228

¹ Areia padrão conforme ABNT NBR 7214:2015: 234 g de cada uma das quatro frações (grossa, #16; média grossa, #30; média fina, #50; e fina, #100)

² A quantidade de água para a mistura deve corresponder a um índice de consistência de (225 ± 5) mm, obtido no ensaio de abatimento, conforme prescreve a ABNT NBR 7215:2019.

³ Consistência determinada usando a mesa de espalhamento conforme ABNT NBR 7215:2019.

4.2.3.2 Métodos de caracterização das pastas de composição idênticas a das argamassas da ABNT NBR 5751/2015

4.2.3.3 Preparação de amostras para DRX, TG/DTG e MEV/EDS

No caso da determinação do índice de atividade pozolânica com cal, também foi empregada a técnica de difração de raios X (DRX), como ferramenta de investigação dos produtos formados e remanescentes, após o ensaio de IAP com cal. Nesta parte da pesquisa foram confeccionadas pastas de cal-vidro com a mesma proporção de sólidos das argamassas, contendo as diferentes frações granulométricas de vidro, com e sem tratamento.

A moldagem destas pastas manteve a relação água/finos constante em 0,70, o que resultou em pastas com diferentes consistências no estado fresco. A determinação da relação água/finos foi baseada na quantidade mínima de água para que as pastas de cal contendo as frações granulométricas mais finas pudessem ser misturadas adequadamente.

Após a mistura, as pastas foram submetidas à cura submersa em água, realizada a $(55 \pm 2)^\circ\text{C}$ durante 6 dias, após 1 dia de cura à temperatura de $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$ no próprio molde. As pastas de misturas idênticas às das argamassas tiveram a reação de hidratação paralisada ao final do processo de cura, ficando submersas 1h em álcool isopropílico e 1 hora na estufa a 70°C (Zhang e Scherer., 2021), posteriormente foram fragmentadas com auxílio de almofariz para serem metalizadas com prata e investigadas por MEV/EDS. Para ser analisado por DRX e TG/DTG, o material macerado foi passado na peneira de #200, seguindo o mesmo procedimento usado para investigar as MPV.

4.2.4 Índice de atividade pozolânica (IAP) com cimento Portland - ABNT NBR 5752/2014

4.2.4.1 Preparação de argamassas e avaliação do Índice de Atividade Pozolânica

A determinação do Índice de Atividade Pozolânica (IAP) utilizando cimento Portland foi realizada de acordo com a norma ABNT NBR 5752/2014. Esta análise envolveu argamassas produzidas a partir de três diferentes frações granulométricas de pozolana de vidro ($<75\ \mu\text{m}$, $<45\ \mu\text{m}$ e $<25\ \mu\text{m}$), com e sem tratamento. Foi produzida uma argamassa de referência, sem adição de MPV, além de outras seis argamassas nas quais 25% do cimento foi substituído por MPV.

As argamassas contendo 25% de MPV pré-tratadas foram identificadas com a letra ‘T’ em sua nomenclatura. Para cada composição foram moldados quatro corpos de prova cilíndricos, com dimensões de 50 mm x 100 mm (diâmetro x altura). A quantidade de água foi mantida constante em 200 ml para todas as amostras, e aquelas com adição de MPV apresentaram consistência semelhante à da amostra de referência, dentro de uma tolerância de $\pm 10\ \text{mm}$ estipulada pela ANBT NBR 5752. As composições e quantidades de materiais necessários para a produção de quatro corpos de prova cilíndricos de 50 mm x 100 mm (diâmetro x altura) estão detalhadas na Tabela 4.4.

Os corpos de prova foram curados em seus moldes, mantidos fechados em temperatura ambiente nas primeiras 24 h e então colocados para curar submersos a temperatura ambiente $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$. Ao final do processo de cura, os corpos de prova foram submetidos ao ensaio de resistência à compressão.

Tabela 4.4 - Proporções de componentes nas misturas de argamassa utilizadas para IAP com cimento
ABNT NBR 5752/2014 .

Argamassa	CP II 32-F (g) ¹	Vidro (g)	Areia padrão (g) ²	Água (ml) ³	Consistência (mm) ⁴
Padrão	416	-	1248	200	205
75µm	312	104	1248	200	202
45µm	312	104	1248	200	201
25µm	312	104	1248	200	198
75µmT	312	104	1248	200	199
45µmT	312	104	1248	200	197
25µmT	312	104	1248	200	196

¹ CP II 32- F - Cimento Portland composto com adição de fíler calcário.

² Areia padrão conforme ABNT NBR 7214:2015: 234 g de cada uma das quatro frações (grossa, #16; média grossa, #30; média fina, #50; e fina, #100)

³ Quantidade de água de 200 ml fixada pela ABNT NBR 5752/2014.

⁴ Consistência obtida no ensaio de abatimento, usando a mesa de espalhamento, conforme prescreve a ABNT NBR 7215:2019, a consistência das amostras com adição poderia variar ± 10 mm da consistência do padrão.

4.2.4.2 Preparação de amostras para DRX, TG/DTG e MEV/ EDS

No caso da determinação do índice de atividade pozolânica com cimento também foi empregada a técnica de difração de raios X como ferramenta de investigação dos produtos formados e remanescentes após o ensaio de IAP com cimento. Nesta parte da pesquisa foram confeccionadas pastas de cimento CII 32-F contendo a substituição de 25% do volume de cimento pelas diferentes frações granulométricas de vidro, com e sem tratamento, além de uma pasta de referência, somente com cimento, conforme preconizado na ABNT NBR 5752/14.

A moldagem destas pastas manteve a relação água/finos constante em 0,70, o que resultou em pastas com diferentes consistências no estado fresco. A determinação da relação água/finos foi baseada na quantidade mínima de água para que as pastas de cimento contendo as frações granulométricas mais finas pudessem ser misturadas adequadamente.

Após a mistura, as pastas foram submetidas à cura submersa em água, realizada a (23 ± 2) °C durante 27 dias, após 1 dia de cura à temperatura de (23 ± 2) °C no próprio molde.

As pastas de misturas idênticas às das argamassas tiveram a reação de hidratação paralisada ao final do processo de cura, ficando submersas 1h em álcool isopropílico e 1 hora na estufa a 70°C (Zhang e Scherer., 2021). Posteriormente foram fragmentadas com auxílio de almofariz para serem metalizadas com prata e investigadas por MEV/EDS, para serem analisadas por TG/DTG e DRX o material macerado foi passado na peneira de #200, seguindo o mesmo procedimento usado para investigar as MPV.

4.3. Métodos de caracterização

4.3.1. Espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX)

A composição química do cimento, vidro e hidróxido de cálcio foi determinada por XRF em equipamento Shimadzu XRF-1800, com tubo ródio (Rh), 4,0 kW, tensão de 30 kV e corrente de 60 mA.

4.3.2. Difração de raios X em pó (DRX)

Os padrões de difração foram obtidos usando um instrumento Shimadzu LabX XRD-6000, com faixa de varredura nominal de 2θ entre 5° e 60°, tamanho de passo de 0,02°, velocidade de varredura de 2°/min e tensão operacional de 40 kV com uma corrente de 30 mA, utilizando um ânodo de cobre.

4.3.3. Microscopia eletrônica de varredura (SEM/EDS)

As análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) foram realizadas usando um instrumento JEOL JSM-5700 a 15 kV. Antes da análise, as amostras foram fixadas nos porta-amostras com fita de carbono e recobertas com prata com o uso de metalizadora, durante 200 segundos.

4.3.4. Granulometria de difração a laser

A distribuição granulométrica das MPV foi obtida utilizando um equipamento Mastersizer MS2000-E com laser Hélio/Neon e faixa de detecção entre 0,1 e 1000 μm .

4.3.5. Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica (TG/DTG) das pastas foi realizada em equipamento NETZSCH, modelo STA 449 F1 JUPITER. Aproximadamente 10 mg das pastas foram aquecidas de 25 a 1000°C, sob uma atmosfera de gás nitrogênio, a uma taxa de 10°C/min.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização das micropartículas de vidro (MPV)

5.1.1 Distribuição granulométrica das micropartículas de vidro (MPV).

Os gráficos da Figura 5.1 mostram as curvas cumulativas de distribuição de tamanho de grão, em porcentagem, das frações de tamanho de MPV, obtidas pelas malhas (#500, #325 e #200), não tratadas (5.1 (A)), tratadas (5.1 (B)) e seus respectivos MEVs. O tratamento das frações granulométricas gerou alterações em sua distribuição granulométrica, quanto menor foi o tamanho da fração granulométrica utilizada, mais intenso foi esse fenômeno.

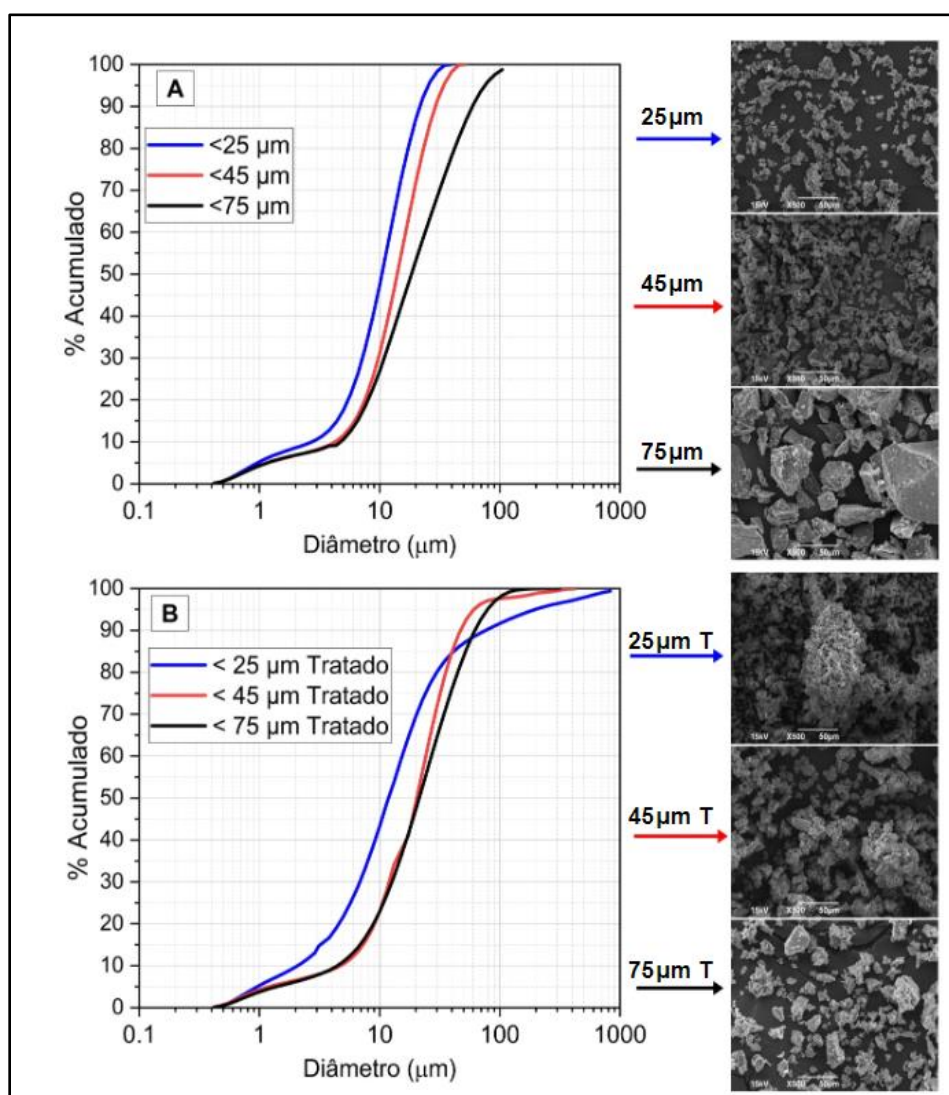


Figura 5.1 - Curvas de distribuição de tamanho de partícula acumulada e imagens MEV de (A) 3 frações de tamanho de partícula de vidro não tratado e (B) 3 frações de tamanho de partícula de vidro tratado.

5.1.2 Morfologia dos produtos formados na superfície das micropartículas de vidro (MPV)

A Figura 5.2(A) contém imagens de MEV das MPV não tratadas, onde pode ser vista a superfície lisa característica do vidro, e, nas Figuras 5.2(B) e 5.2(C), a superfície das MPV tratadas recobertas de C-S-H.

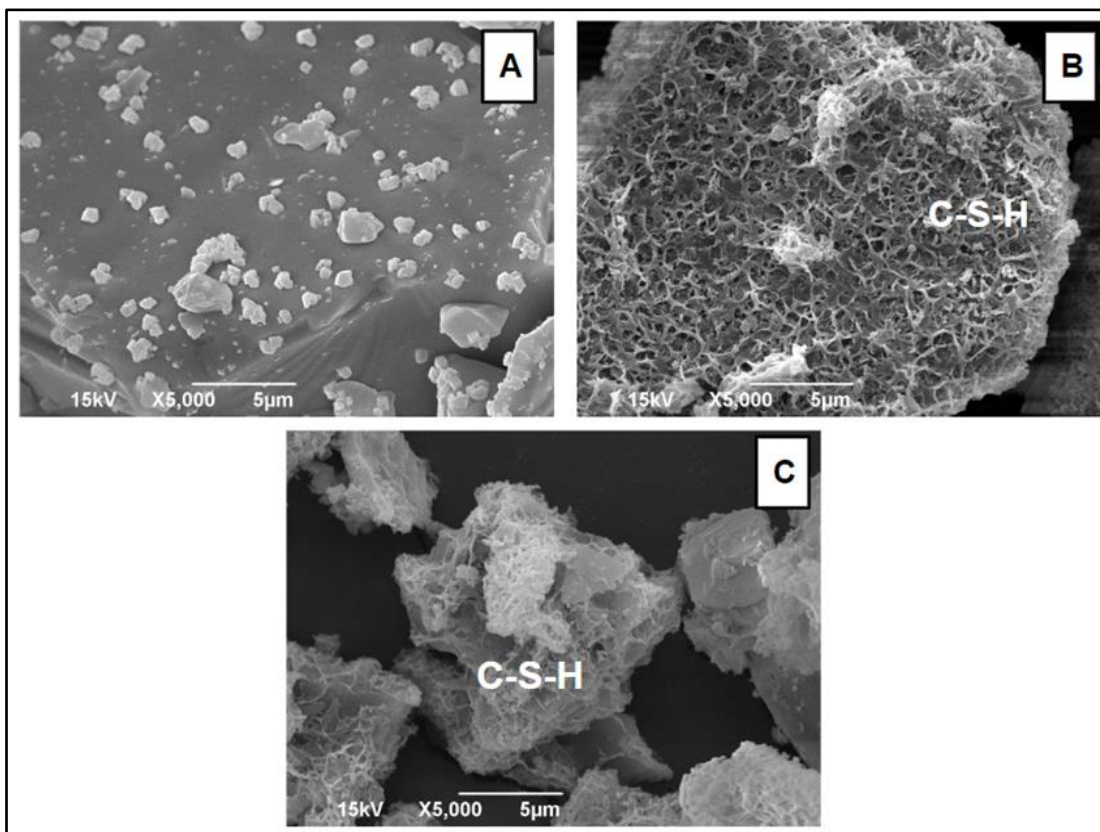


Figura 5.2 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) de (A): MPV de 75µm não tratadas; (B) e (C): MPV de 75µm tratadas revestido com C-S-H tipo cloisonné.

O C-S-H formado pela reação pozolânica que ocorreu durante o tratamento, acaba unindo as MPV, o que explica as mudanças que o tratamento das partículas gerou na distribuição granulométrica e no tamanho máximo das mesmas, mostrado no gráfico da Figura 5.1. O formato rugoso do C-S-H formado na superfície das partículas, explica porque as frações com tamanho <25µm tratadas não tiveram redução de sua área específica, apesar da formação de aglomerados de partículas.

O tratamento alterou a superfície lisa das MPV para uma superfície rugosa revestida com diferentes morfologias C-S-H, semelhante a morfologia encontrada em outros trabalhos (Nassiri *et al.*, 2023; Bellmann *et al.*, 2018; Zhang *et al.*, 2018). Apesar da

pequena quantidade de hidróxido de cálcio utilizada para o tratamento, 2% em relação à massa de vidro, comparada à grande área superficial de todas as frações granulométricas das MPV, não foram observadas partículas sem revestimento de C-S-H nas imagens de MEV. O C-S-H que recobre as partículas possui morfologia acicular, com pequenas camadas no estilo ‘cloisonné’ (painel de colmeia de abelha) e fibras alongadas achatadas (Mencía *et al.*, 2021).

Ainda na Figura 5.2 (B e C) é possível observar que as MPV menores foram englobadas pelo C-S-H formado ao redor das MPV maiores, comportamento diferente do observado no trabalho de Sun *et al.* (2021). Esse fenômeno ocorreu devido à razão entre o tamanho das partículas utilizadas e a quantidade de C-S-H gerado ao redor das MPV, no trabalho de Sun *et al.* (2021) as partículas utilizadas foram bem maiores, variando de 4,76mm - 2,38mm (#4 e #8), e a quantidade de C-S-H gerada foi bem menor, o que impossibilitou a aglutinação das partículas geradas pelo C-S-H.

5.1.3 Composição química dos produtos de reação formados na superfície das partículas de vidro (MPV).

A Figura 5.3 mostra uma imagem MEV e sua respectiva análise de EDS da superfície da partícula tratada da fração granulométrica de 75µm, destacando outra morfologia característica de C-S-H, semelhante a encontrada em outros trabalhos (Li *et al.*, 2022; Bhatrola *et al.*, 2023; Yagüe *et al.*, 2020). A composição encontrada indica a presença de cálcio, silício e sódio, a relação Ca/Si em massa obtida foi de 1,3, o que está dentro da faixa entre 0,7 e 2,1, para ser considerada C-S-H pozolânico, já a relação Na/Si de 0,14 foi insignificante em relação a relação Ca/Si (Rodriguez *et al.*, 2017; Sun *et al.*, 2021; Xin *et al.*, 2017).

Essa baixa presença de sódio se deve provavelmente à natureza protetora da camada C-S-H pozolânico formada na superfície do vidro, fornecendo uma barreira difusa contra a penetração de íons OH⁻ e Na⁺. A camada de C-S-H atenua especialmente a difusão externa da sílica dissolvida e, como tal, atua como uma membrana semipermeável. À medida que a camada de C-S-H vai se formando, a dissolução do vidro vai sendo reduzida, mas não interrompida, e a reação continua a acontecer enquanto tiver Ca²⁺ aquoso e sílica dissolvida disponível para formar C-S-H. Embora a fase C-S-H seja tradicionalmente descrita como predominantemente amorfa, a Figura 5.4 mostra uma

morfologia tipo flor (Maraghechi *et al.*, 2016; Rodriguez *et al.*, 2017; Sun *et al.*, 2021; Xin *et al.*, 2017; Xiao *et al.*, 2021; Mencía *et al.*, 2021).

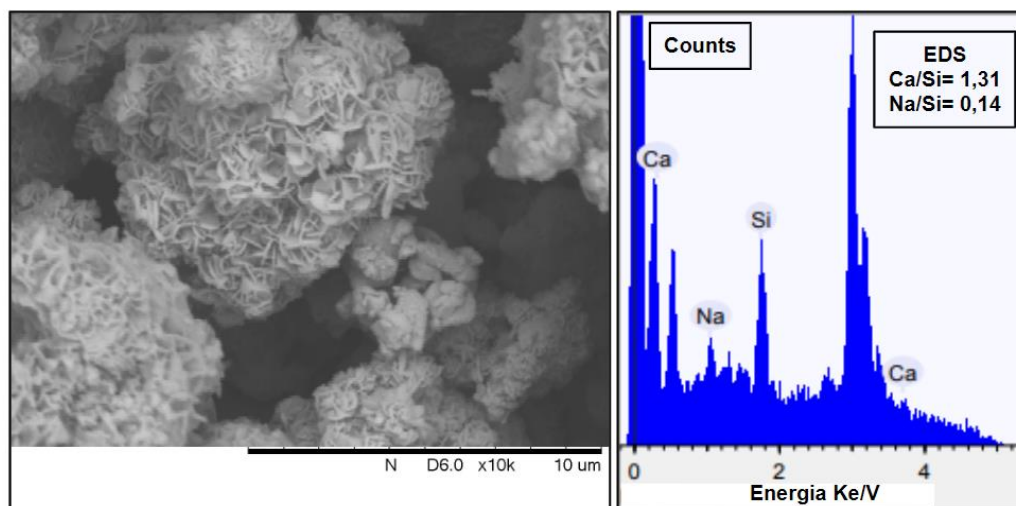


Figura 5.3 - EDS dos produtos formados na superfície das MPV tratadas das frações de 75µm.

5.2 Sistemas cal-vidro

5.2.1 Índice de atividade pozolânica (IAP) com cal (ABNT NBR 5751) - Argamassas

O gráfico da Figura 5.4 mostra os resultados de resistência à compressão dos corpos de prova moldados segundo a norma ABNT NBR 5751/2015, que avalia o índice de atividade pozolânica utilizando argamassa com cal após 7 dias. Para averiguar a pozolanicidade dos diferentes parâmetros de vidro utilizado de forma indireta (através da resistência mecânica), a norma estabelece um limite mínimo de 6 MPa para um material ser considerado pozolânico, mas pode-se observar que nenhuma das frações granulométricas atingiu o mínimo necessário. Apesar disso, pode se observar que o tratamento reduziu a resistência à compressão para todos os tamanhos de partícula, e que tanto para as partículas tratadas e sem tratamento, quanto menor foi o tamanho de partícula utilizada, melhor foi o resultado mecânico.

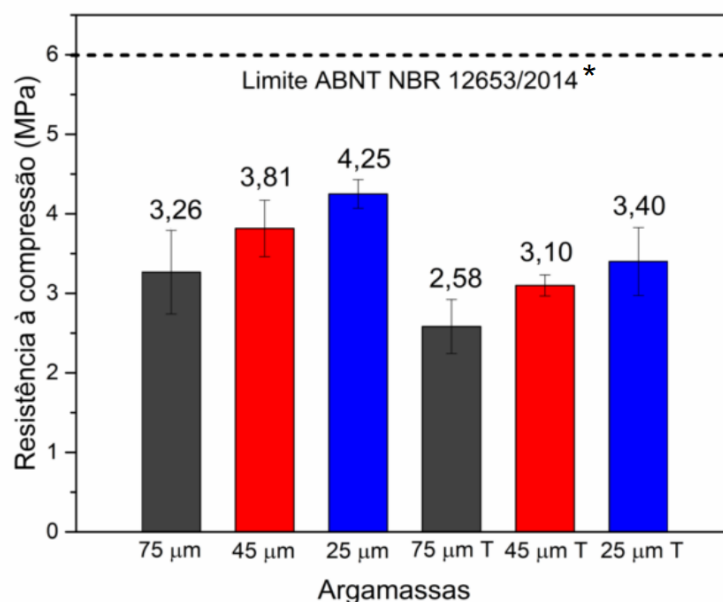


Figura 5.4 - Resistência à compressão dos testes de IAP com cal segundo a ABNT NBR 5751/2015 para os tamanhos de grão estudados do pozolana de vidro, com e sem tratamento.

*A resistência à compressão mínima de 6 MPa exigida pela norma ABNT NBR 12653:2014 para um material ser considerado pozolânico.

A redução da resistência à compressão das argamassas que utilizaram partículas de vidro tratadas se deu devido às mudanças granulométricas causadas pelo tratamento, pois os produtos na superfície das partículas e os aglomerados de partículas formados pelo tratamento das mesmas dificultaram o perfeito encaixe das partículas. Isso faz as pastas com partículas tratadas precisarem de mais água para apresentarem a mesma consistência determinada pela norma, quando comparadas as pastas com tamanho de partículas equivalentes sem tratamento. O excesso de água também aumenta a porosidade da argamassa, o que reduz sua resistência à compressão.

5.2.2 Caracterização das pastas cal-vidro

5.2.2.1 Fases identificadas nas pastas de composições idênticas às das argamassas da ABNT NBR 5751/2015

A técnica de DRX foi utilizada para estimar a pozolanicidade das frações granulométricas de vidro utilizadas, com e sem tratamento, através do teor de CH remanescente nas pastas de composição idênticas às das argamassas, após 7 dias de cura, seguindo recomendações da ABNT NBR 5751/2015 (Figura 5.5). Podem ser

identificados os principais picos característicos referentes a portlandita ($2\theta = 18,08^\circ$, $34,10^\circ$), e o principal pico da calcita ($2\theta = 29,40^\circ$).

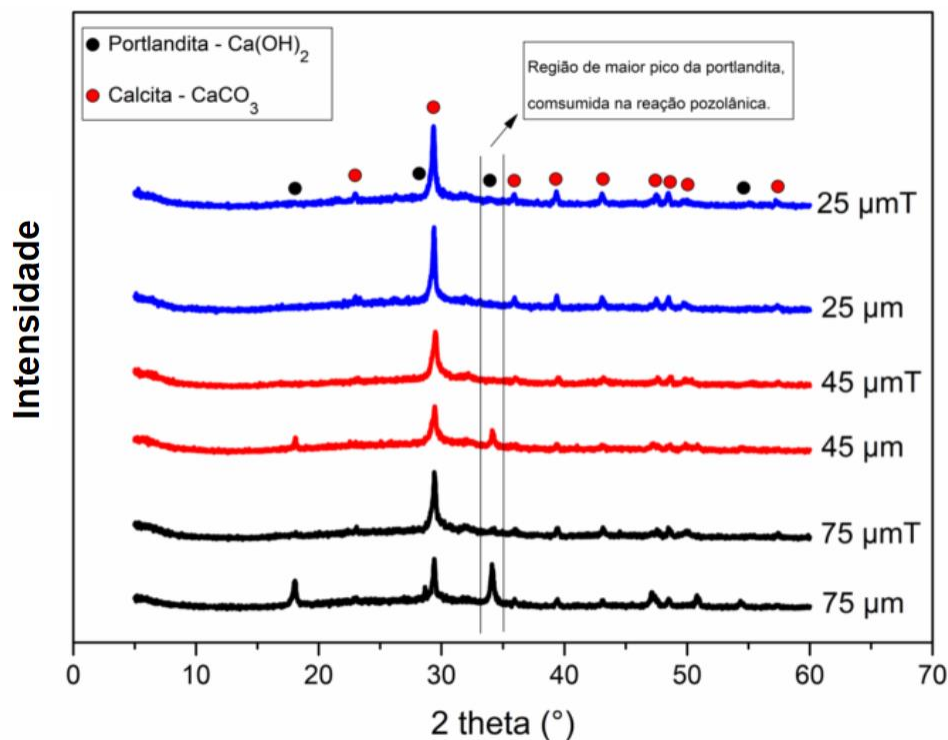


Figura 5.5 - Padrões de difração de raios X das pastas idênticas às utilizadas nas argamassas, após 7 dias de cura, seguindo recomendações da ABNT NBR 5751/2015.

A Figura 5.6 (A e B) apresenta, em destaque, o pico de maior intensidade da CH nos diferentes difratogramas, evidenciando o seu esgotamento nos sistemas contendo as frações $<25\mu\text{m}$ e nos sistemas tratados com frações granulométricas de $<25\mu\text{m}$ e $45\mu\text{m}$, o sistema de partículas tratadas contendo $<75\mu\text{m}$ apresentou resquício da fase portlandita. A indisponibilidade de CH a ser fixada na formação de C-S-H repercutiu negativamente na resistência à compressão das amostras que esgotaram a CH do sistema, tornando a comparação da atividade pozolânica pelo IAP com cal proposta pela ABNT NBR 5751/2014 imprecisa.

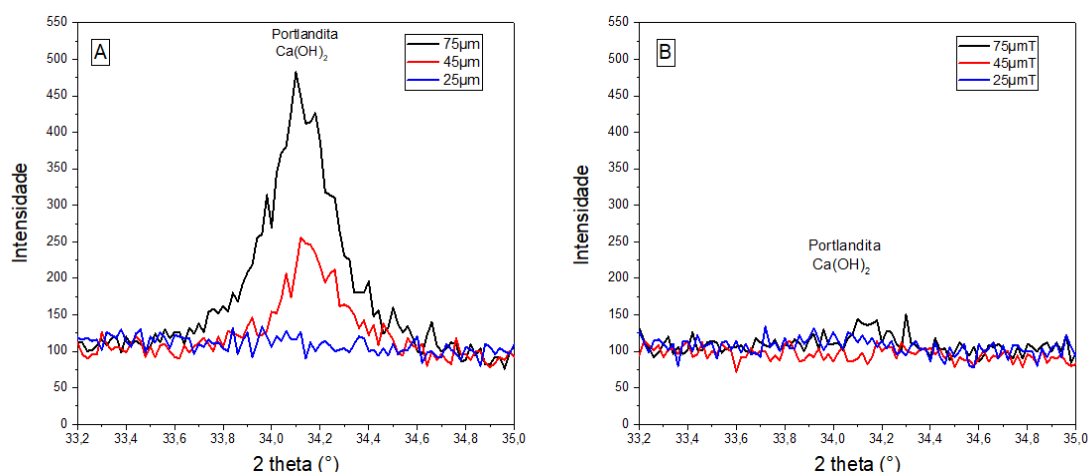


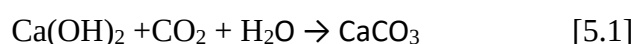
Figura 5.6 - Padrões de difração de raios X evidenciando o teor de CH remanescente nos diferentes sistemas de cal com adição de (A) diferentes tamanhos de MPV sem tratamento (B) diferentes tamanhos de MPV com tratamento, após 7 dias de cura, seguindo recomendações da ABNT NBR 5751/2015.

Para as partículas sem tratamento, quanto menor foi o teor de portlandita maior foi a resistência da pasta, portanto, os dados DRX estão em concordância com os resultados de resistência à compressão, corroborando com resultados encontrados por Xiao *et al.* (2021). Como todos os tamanhos de partícula de vidro tratadas esgotaram o CH do sistema, a mesma constatação não pode ser feita.

Como mostraram os padrões de difração de raios X através do consumo de CH, o tratamento utilizado deixou o vidro mais reativo, porém esse aumento da reação pozolânica não se reverteu em melhores resultados de resistência à compressão, o que pode ser explicado por outros fatores que influenciam na resistência à compressão, como as mudanças de granulometria que o tratamento causou, o que alterou empacotamento das partículas e a maior quantidade de água que foi necessário para moldagem dos corpos de prova, como também mostra o trabalho de Hoppe Filho *et al.*, (2017).

Quando o material pozolânico esgota a CH do sistema, a normalização da ABNT NBR 5751/2015 subestima o potencial pozolânico do material estudado, devido ao fato da norma não prever essa situação, o que ocorreu nas frações granulométricas tratadas de <25µm e <45µm, e na fração granulométrica de <25µm sem tratamento.

O teor de portlandita (CH) também pode diminuir devido à carbonatação da portlandita causada pela exposição ao CO₂, seguindo a reação resumida mostrada a equação 5.1 (Vladimirovich *et al.*, 2019; Barbero-Barrera *et al.*, 2022).



A carbonatação das amostras leva à diminuição da quantidade de portlandita e ao aumento da quantidade de CaCO_3 . Neste caso, o declínio no teor de CH poderia ser mal interpretado e atribuído à reação pozolânica. Para dirimir esta dúvida, a Figura 5.7 apresenta uma comparação das intensidades do pico principal de calcita para todas as composições investigadas utilizando partículas não tratadas (Figura 5.7.A) e partículas tratadas (Figura 5.7.B).

Ao observar os picos, podem ser feitas as seguintes observações, com relação às pastas de partículas sem tratamento, a carbonatação das pastas contendo 45 μm e 75 μm foi semelhante, mas as pastas com partículas de 25 μm tiveram mais carbonatação. Já para a pasta com partículas tratadas de 75 μmT , a carbonatação foi maior que a observada na pasta contendo partículas de 45 μmT , e a pasta com particular de 25 μmT tiveram mais carbonatação que todas as outras pastas com partículas tratadas. Quando comparadas as pastas com partículas com e sem tratamento, as partículas tratadas tiveram mais carbonatação do que as sem tratamento para os tamanhos de 45 μm e 75 μm , porém a carbonatação das pastas com 25 μm e 25 μmT foi semelhante.

Em resumo, o tratamento e o tamanho das partículas influenciam na carbonatação das pastas, e indica que a redução dos picos de portlandita nas pastas, mostradas na Figura 5.6 (A e B), não se deveu unicamente ao seu consumo através da reação pozolânica.

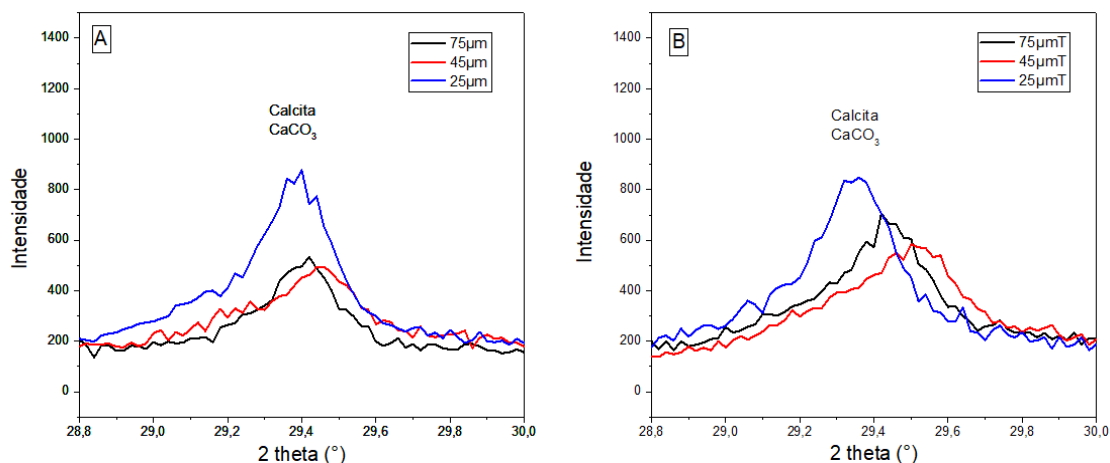


Figura 5.7 - Padrões de difração de raios X das pastas cal-vidro destacando os picos de calcita nas pastas aos 7 dias (A) usando MPV não tratadas e (B) usando MPV tratadas.

5.2.2.2 Comportamento térmico das pastas de composições idênticas a das argamassas da ABNT NBR 5751/2015

Na Figura 5.8 são mostradas as curvas TG/DTG das pastas com partículas não tratadas e tratadas, Figuras 5.8.A e 5.8.B, respectivamente. Três regiões de decomposição podem ser destacadas. A primeira região ocorre na faixa de 80 a 400 °C e pode ser atribuída à perda de água e desidratação de C-S-H, a segunda região (400 - 460 °C) corresponde à desidratação da portlandita e a terceira região (550 - 830 °C) resulta da decomposição do carbonato de cálcio devido à liberação de CO₂ (Wang *et al.*, 2023; Peng *et al.*, 2023; Rashad *et al.*, 2022; Mencía *et al.*, 2022).

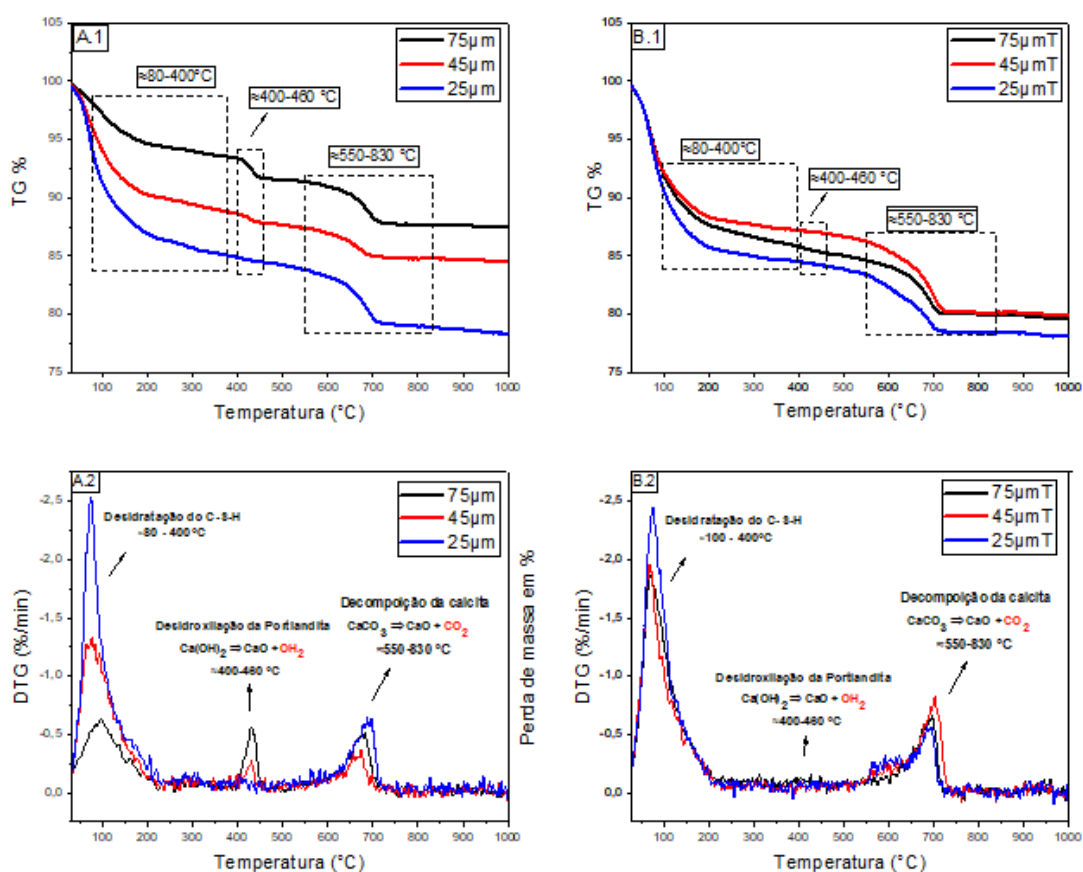


Figura 5.8. Análise térmica (TG/DTG) das pastas cal-vidro aos 7 dias, de composição idêntica à das argamassas da ABNT NBR 5751/2015, (A.1 e A.2) utilizando MPV não tratadas e; (B.1 e B.2) utilizando MPV tratadas.

Para as pastas com partículas sem tratamento, quanto menor foi o tamanho da partícula de vidro maiores foram as decomposições térmicas na faixa de temperatura correspondente ao C-S-H, o que indica maior reação pozolânica, e menor foram os picos atribuídos à decomposição da portlandita, sendo que foi observada ausência do pico referente a portlandita na pasta contendo MPV demonstrando que a reação pozolânica

esgotou a portlandita do sistema cal-vidro indicado pela norma, resultados que colaboram com o que foi mostrado nos difratogramas da Figura 5.6. É possível observar também que o tamanho de partícula tem influência na carbonatação das amostras, e que nem toda portlandita foi convertida em C-S-H, corroborando com os difratogramas da Figura 5.7.

Para pastas com partículas tratadas, também valeu a relação de que, quanto menor o tamanho da partícula, maior foi a quantidade de C-S-H e CaCO_3 observada, já a portlandita foi esgotada em todos os sistemas contendo partículas tratadas.

As pastas com partículas tratadas apresentam maiores decomposições térmicas na faixa de temperatura correspondente a C-S-H, do que pastas com partículas não tratadas, indicando maior formação deste produto pela reação pozolânica, já a portlandita foi totalmente consumido em todas as pastas contendo partículas tratadas, porém a quantidade de carbonato de cálcio aumentou nas pastas contendo partículas tratadas em comparação com suas equivalentes sem tratar, conforme indicado pelos difratogramas destacados na Figura 5.7. Este resultado confirma a presença de formação de carbonato de cálcio em qualquer um dos seus possíveis polimorfos, sejam eles amorfos, mais especificamente no trecho entre 550 e 650 °C, ou cristalinos.

5.2.2.3 Morfologia dos produtos das pastas de composição idênticas a das argamassas da ABNT NBR 5751/2014

Na Figura 5.9 é possível observar as imagens de MEV das pastas de composição idênticas às das argamassas feitas segundo a ABNT NBR 5751/2014, usando MPV de 75µm tratadas, Figura 5.9 (A.1 e A.2), e usando MPV de 75µm sem tratar, Figura 5.9 (B.1 e B.2).

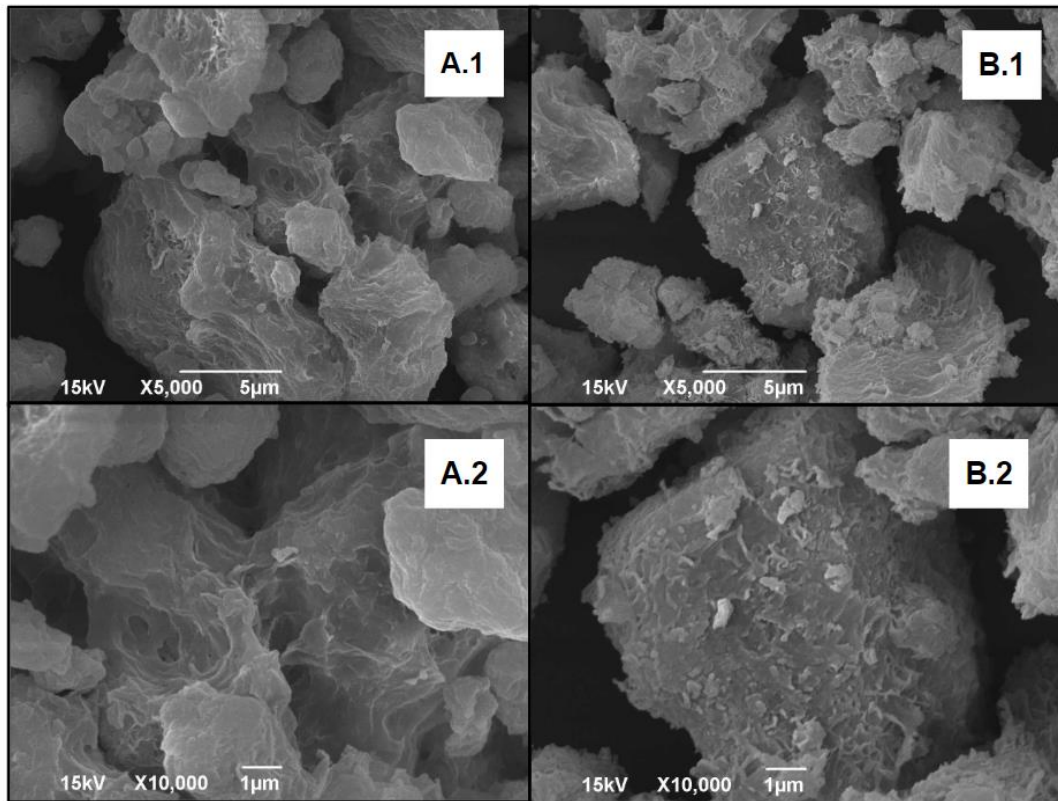


Figura 5.9 - Microscopia eletrônica de varredura dos sistemas cal-vidro de composição idêntica a ABNT NBR 5751/2015, elaboradas com MPV de 75µm com tratamento (A.1 e A.2); e com MPV de 75µm sem tratamento (B.1 e B.2), após 7 dias de cura, seguindo recomendações da ABNT NBR 5751/2015.

A sílica é liberada devido a dissolução das MPV de alta área superficial no ambiente alcalino do sistema aglutinante CH-MPV, e reage com o CH e a água, formando C-S-H (Mejdi *et al.*, 2019). Em nenhuma das pastas foram encontrados hexágonos de CH ou MPV não reagidas, diferentemente das pastas de MPV-CH curadas em temperatura ambiente do trabalho de Mejdi *et al.* (2019), que apresentava MPV não reagidas em meio a pasta e dos trabalhos de Zhou *et al.* (2020) e Morsy *et al.* (2020), onde era possível encontrar hexágonos de CH não reagidos. A temperatura de cura usada, fez com que o C-S-H fosse construído com uma associação muito mais densa pela aceleração da reação pozolânica. (Gallucci *et al.*, 2013; Lee *et al.*, 2020).

É possível perceber que as partículas tratadas de vidro geraram pastas com uma microestrutura de C-S-H mais denso e homogêneo que as partículas sem tratamento (Wang *et al.*, 2022). A morfologia do C-S-H nas pastas de partículas tratadas se assemelha a de ‘cloisonné’ (painel de abelhas) com o aparecimento de fibras alongadas achatadas (Mencía *et al.*, 2021; Wang *et al.*, 2022). Já as pastas com partículas sem tratamento

apresentam morfologia esponjosa com pequenas fibras amorfas na superfície (Sánchez *et al.*, 2019).

A dissolução do vidro depende primeiro da superfície das partículas expostas a solução de poros altamente alcalinos, e depois é controlada pela difusão de sílica através de camadas de produtos formados na superfície da mesma (Mejdi *et al.*, 2019). As alterações na superfície das MPV geradas pelo tratamento mostradas nas imagens de MEV das Figuras 5.2 (B e C) e 5.3, acabaram por interferir no mecanismo de dissolução das MPV (Sun *et al.*, 2021), o que aumentou a reação pozolânica e consequentemente o consumo de CH.

As partículas tratadas agem como sementes de C-S-H, devido à natureza morfológica, e baixa energia superficial dos produtos formados na sua superfície, o que aumenta os pontos de nucleação de C-S-H na pasta cal-vidro e contribui para densificação da microestrutura da pasta (Nassiri *et al.*, 2023).

5.2.2.4 Composição química das pastas de composição idênticas a das argamassas da ABNT NBR 5751/2014

Na Figura 5.10 podem ser vistas imagens de MEV com EDS das pastas feita com partículas das pastas cal-vidro de composição idênticas às das argamassas da NBR 5751/2014 sendo 5.10 (A), com MPV-25µm sem tratamento, 5.10 (B), com MPV-45µm sem tratamento; e 5.10 (C), com MPV-45µm tratadas.

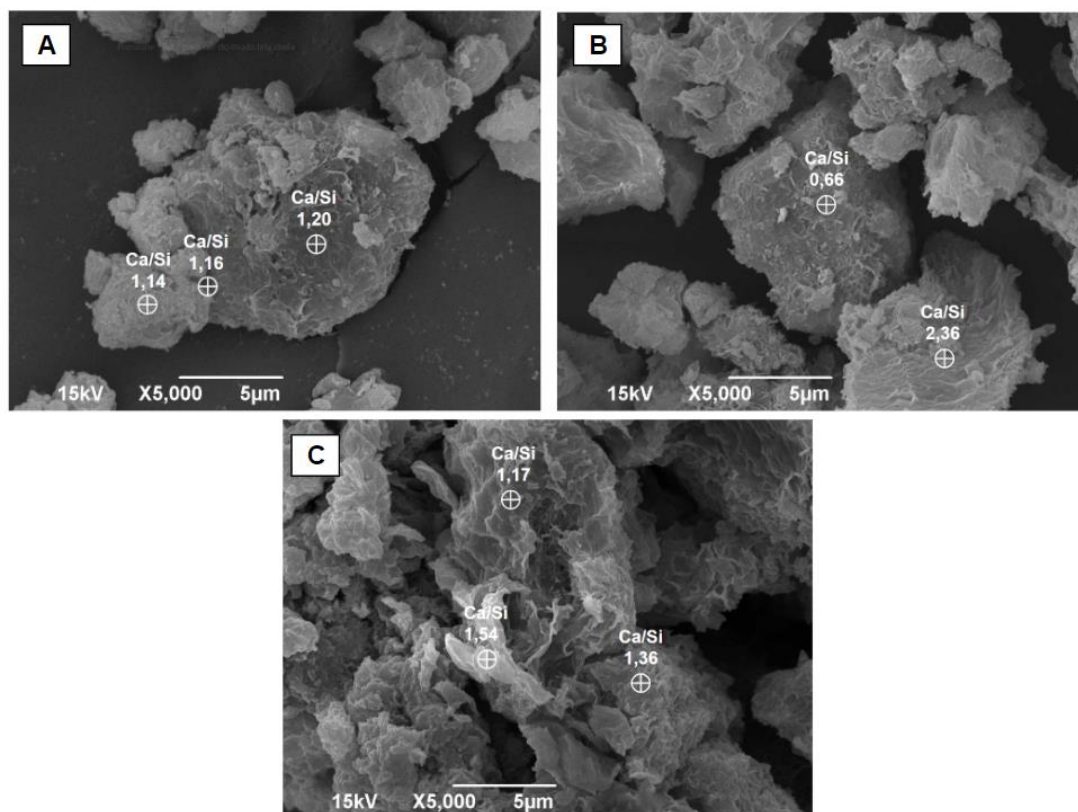


Figura 5.10 - Imagens de MEV com pontos de relação Ca/Si obtidos por EDS das pastas cal-vidro de composição idênticas às das argamassas da ABNT NBR 5751, sendo (A), com MPV com 25µm sem tratamento; (B), com MPV com 45µm sem tratamento; e (C) com MPV com 45µm tratadas.

A formação de diferentes morfologias de C-S-H está altamente associada à relação Ca/Si no sistema de partida, portanto, tanto a quantidade, quanto o tipo de C-S-H formados na reação pozolânica, são fatores que influenciam o desenvolvimento da resistência à compressão (Xiao *et al.*, 2021).

Na microescala, o C-S-H de alita, ou cimentos Portland puros, têm uma relação Ca/Si próxima a 1,80. Na nanoescala, C-S-H é descrito por uma estrutura tobermorita defeituosa que permite uma relação Ca/Si máxima próxima a 1.40. Estudos atomísticos de modelagem relataram espécies de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dentro do espaço interlamelar de tobermorita, outros trabalhos apontam para uma mistura fina de tobermorita defeituosa e portlandita. O C-S-H formado pela reação pozolânica tem estrutura semelhante ao C-S-H primário (Formado em sistemas de cimento Portland) (Cuesta *et al.*, 2021).

O ganho de resistência das pastas cal-vidro neste estudo é atribuído principalmente à reação pozolânica entre RV e CH para criar C-S-H. A utilização de diferentes condições de vidro nas misturas resultou nos teores variáveis de Ca/Si nos sistemas de reação, e portanto, as quantidades precipitadas de C-S-H foram diferentes nas amostras. A relação

Ca/Si de 1,3 é o valor limite para comparar a quantidade relativa de C-S-H semelhantes a jenita e a tobermorita. Além disso, a portlandita aparece quando Ca/Si é maior que 0,84 enquanto a sílica amorfa se forma quando Ca/Si é menor que 0,47 (Xiao *et al.*, 2021; Mencía *et al.*, 2021).

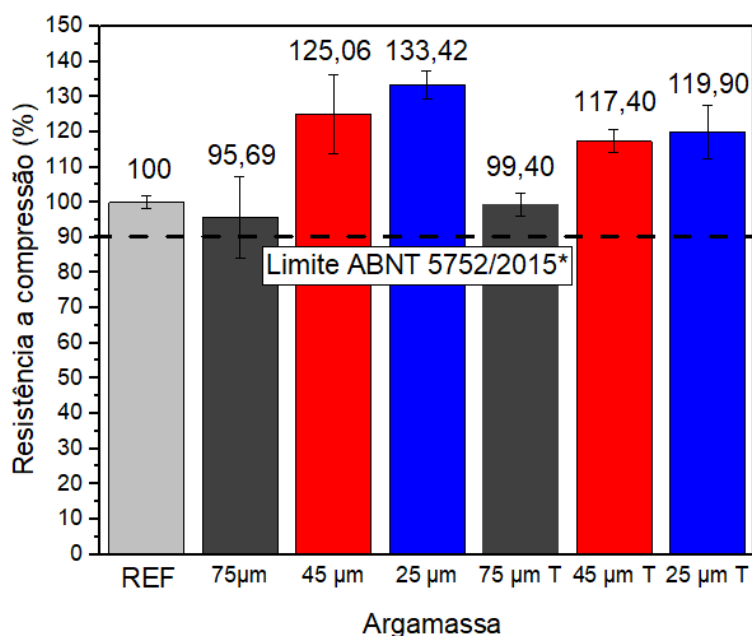
As pastas com partículas menores tendem a ter uma relação Ca/Si mais homogênea e próxima de 1,3, enquanto as partículas maiores geraram relações Ca/Si mais heterogênea nas pastas, e ora do intervalo para ser considerado C-S-H. Já a utilização de partículas tratadas levou a homogeneização da relação Ca/Si das pastas próximas de 1,3.

Em resumo, o C-S-H tende a mudar sua estrutura em função da relação Ca/Si, que é influenciada pela granulometria do vidro e do tratamento das partículas. A homogeneidade da morfologia do C-S-H das pastas está em consonância com a pequena variação da relação cálcio/silício (Xin *et al.*, 2017; Mencía *et al.*, 2021).

5.3 Sistemas Cimento-vidro

5.3.1 Índice de atividade pozolânica (IAP) com cimento Portland (ABNT NBR 5752/2014) - Argamassas

O gráfico da Figura 5.11 apresenta os resultados de resistência à compressão dos corpos de prova moldados conforme a norma ABNT NBR 5752/2014, com seus respectivos desvios-padrões, que avalia o índice de atividade pozolânica utilizando cimento após 28 dias de cura dos corpos de prova de argamassas. Para verificar a pozolanicidade dos diferentes parâmetros do vidro utilizado indiretamente (através da resistência mecânica), a norma estabelece que a argamassa contendo 25% de substituição de cimento pelo material supostamente pozolânico, deve atingir o limite mínimo de 90% da resistência à compressão da argamassa de referência (100% cimento) para que o material seja considerado pozolânico.



* A resistência à compressão mínima de 90% do traço padrão (sem substituição de cimento por pozolana) exigida pela norma NBR 12653/2014 para um material ser considerado pozolânico.

Figura 5.11 - Gráfico com os resultados de resistência à compressão dos testes de IAP com cimento Portland segundo a NBR 5752/2014 para os tamanhos de grão estudados de pozolana de vidro, com e sem tratamento

Pelo critério da ABNT NBR 5752, todas as granulometrias utilizadas foram consideradas pozolânicas, percebe-se que tanto para as partículas tratadas quanto para as não tratadas, quanto menor a granulometria utilizada, maior será a resistência a compressão, como em trabalhos recentes que investigaram a influência da granulometria nas propriedades pozolânicas do vidro (Chen *et al.*, 2020; Patel *et al.*, 2020; Kalakada, *et al.*, 2020; Más-López *et al.*, 2021; Omer *et al.*, 2021; Borges *et al.*, 2021; Li *et al.*, 2022).

Comparando as argamassas entre as respectivas frações granulométricas de vidro com e sem tratamento, podemos observar que para granulometrias <45µm e <75µm os resultados de resistência à compressão não indicaram diferenças significativas considerando o desvio-padrão das amostras. Porém, para tamanhos <25µm, a argamassa com partículas tratadas apresentou uma ligeira queda da resistência à compressão quando comparada com sua equivalente sem tratamento. Os aglomerados de MPV, formados pelo tratamento como mostram as Figuras 5.2 (B e C) e 5.3, prejudicaram o efeito de preenchimento das partículas na argamassa, o que explica a redução do resultado mecânico.

Isso, por sua vez, fez com que as argamassas contendo partículas tratadas de todos os tamanhos tivessem menor trabalhabilidade quando a mesma quantidade de água era adicionada no estado fresco, conforme ilustrado na Tabela 4.3. Vale ressaltar que todas as composições, com e sem tratamento, resultaram em resistências à compressão equivalentes ou superiores às da argamassa de referência. Notavelmente, as amostras com substituição de cimento de 45µm e 25µm sem tratamento exibiram ganhos de 25% e 33% na resistência à compressão, respectivamente, enquanto as amostras tratadas de 45µm e 25µm apresentaram ganhos de 17% e 19%, respectivamente.

Foi possível observar que, com a mesma quantidade de água, os sistemas contendo partículas tratadas atingiram menor trabalhabilidade do que suas partículas equivalentes sem tratamento, como mostra a Tabela 4.3, o que influenciou nos resultados mecânicos.

O maior consumo de cal por atividade pozolânica proporciona incremento de propriedades mecânicas de argamassas e está relacionado com o tamanho das partículas da pozolana, em decorrência da área específica, o que propicia variada interação da superfície dos grãos com o meio alcalino responsável pela solubilização da matriz amorfa (Hoppe Filho *et al.*, 2017).

5.3.2 Caracterização das pastas Cimento-vidro

5.3.2.1 Fases identificadas nas pastas de composição idêntica à das argamassas da ABNT NBR 5752/2014

A análise de DRX foi utilizada para estimar a pozolanicidade das MPV em pastas de cimento aos 28 dias de idade. A avaliação da pozolanicidade das MPV, com e sem tratamento, foi realizada examinando o teor remanescente de portlandita em diversos sistemas cimentícios com adição de vidro. Os padrões de difração de raios X para amostras de pasta padrão e aquelas com 25% de substituição de cimento por MPV (<75µm, <45µm, <25µm), tratadas e não tratadas, são apresentados na Figura 5.12.

Em todas as formulações, picos característicos de portlandita ($2\theta = 18,08^\circ$, $28,66^\circ$, $34,10^\circ$ e $47,12^\circ$), calcita ($2\theta = 29,40^\circ$) e etringita ($2\theta = 9,09^\circ$) estão presentes (Jiang *et al.*, 2022). Apesar da substituição de 25% do cimento por MPV, os perfis das curvas não apresentaram variações significativas relacionadas à presença de halo amorfo referente ao vidro, como mostra o padrão de difração das MPV utilizadas na Figura 4.3(B). Esta

falta de variação pode ser atribuída ao fato de que os padrões de difração dos produtos cimentícios incluem naturalmente um halo amorfo associado ao C-S-H amorfo.

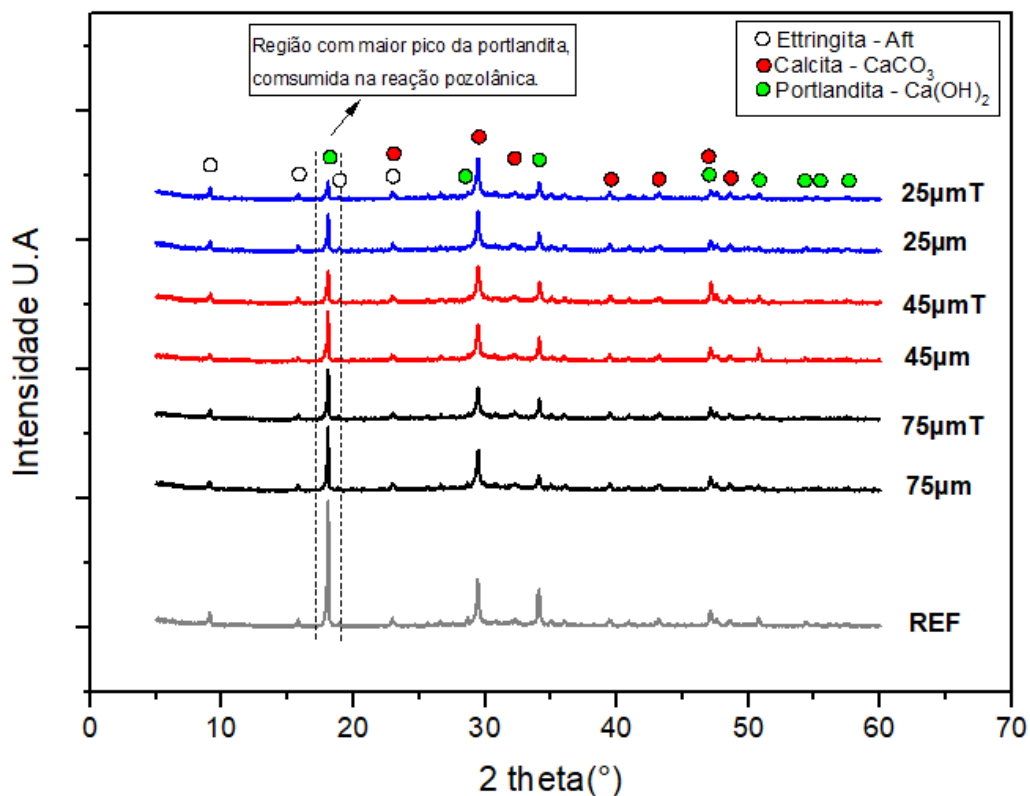


Figura 5.12 - Padrões de difração de raios X das pastas após 28 dias de hidratação.

Para enfatizar o impacto das MPV no consumo de portlandita, a Figura 5.13 apresenta os padrões de difração de raios X de todas as composições avaliadas, com foco na região 2θ entre $17,0^\circ$ e $19,0^\circ$ (Região de maior pico da Portlandita na pasta de cimento). O maior pico da portlandita na pasta de cimento, ocorre por volta dos 18° (plano (001)), e na pasta de cal, ocorre por volta dos 34° (plano (101)), como mostram os padrões de difração de raios X da Figura 5.5. Essa mudança de orientação cristalográfica do pico de maior intensidade da portlandita, se deve a diferença na formação da portlandita entre os dois casos. A portlandita de laboratório é obtida pela hidratação do CaO, e a Portlandita do sistema de cimento é formada pela reação de hidratação do C_3S e C_2S presente no cimento (como mostra o item (3.1.3.2.2)), essa diferença na formação impacta na orientação cristalográfica.

Com base na intensidade dos picos, pode-se observar que a quantidade de portlandita diminui com a substituição do cimento por pozolana de vidro em todas as condições, indicando que os resíduos de vidro reagiram com o hidróxido de cálcio durante o processo de hidratação.

À medida que o tamanho das MPV diminui, os picos relacionados à portlandita também diminuem; esta observação se aplica a partículas tratadas e não tratadas. Vale ressaltar também que nas pastas produzidas com MPV tratadas, os picos de portlandita apresentam intensidades mais baixas do que seus equivalentes não tratados. Isto indica um maior consumo de portlandita devido à reação pozolânica (Bonavetti *et al.*, 2020; Hoppe Filho *et al.*, 2017), o que pode ser atribuído às alterações superficiais que o tratamento causou nas MPV, mostradas nas Figuras 5.2 (B e C) e 5.3, alterando seus mecanismos de dissolução do vidro no sistema de cimento (Sun *et al.*, 2021).

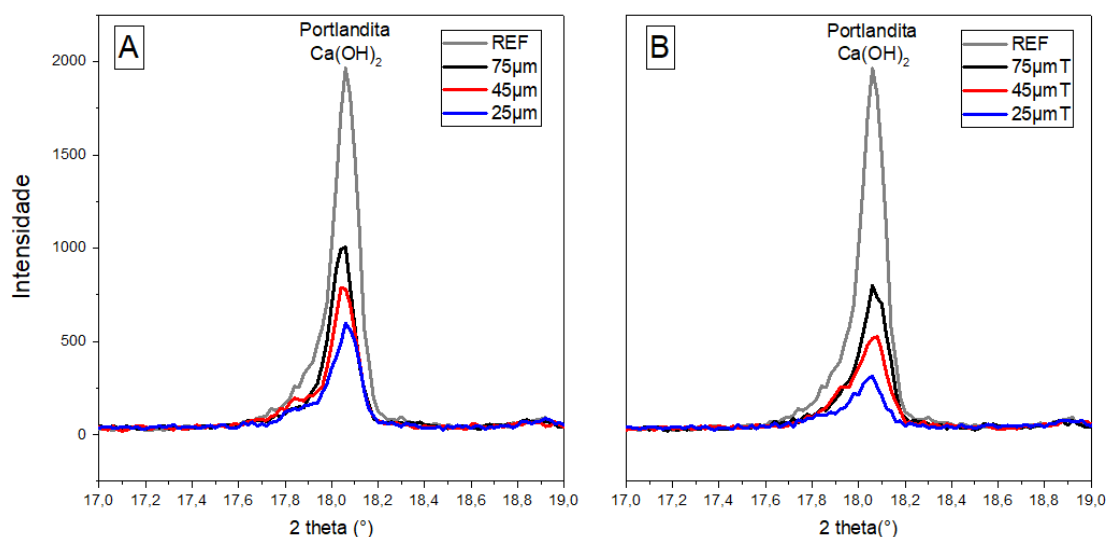


Figura 5.13 - Padrões de difração de raios X mostrando o conteúdo remanescente de CH nas pastas aos 28 dias: (A) usando MPV não tratados e (B) usando MPV tratados.

O teor de portlandita (CH) também pode diminuir devido à carbonatação causada pela exposição ao CO_2 e à umidade no ambiente de envelhecimento dos produtos de cimento, como foi mostrado na Equação 5.1 (no item 5.2.2.1) (Vladimirovich *et al.*, 2019; Barbero-Barrera *et al.*, 2022; Mirzahosseini e Riding, 2014).

A carbonatação das amostras pode levar à diminuição da quantidade de portlandita e ao aumento da quantidade de CaCO_3 , neste caso, o declínio no teor de CH poderia ser mal interpretado e atribuído à reação pozolânica (Mirzahosseini e Riding, 2014). Para dirimir esta dúvida, a Figura 5.14 apresenta uma comparação das intensidades do pico principal de calcita para todas as composições investigadas utilizando partículas não tratadas (Figura 5.14 A) e partículas tratadas (Figura 5.14 B). É notável que a amostra de referência apresenta um pico de calcita ligeiramente mais intenso do que as composições com MPV.

Isto se deve principalmente ao alto nível de substituição realizado (25% em peso do cimento, substituído por MPV), uma vez que o cimento utilizado para preparar as amostras contém uma quantidade significativa de carga calcária. Ao observar as demais amostras, todas apresentam intensidades de pico semelhantes, sem alterações causadas pelo tamanho das partículas ou tratamento. Isto indica que a redução dos picos de portlandita nas pastas mostradas na Figura 5.13 se deve unicamente ao seu consumo através da reação pozolânica.

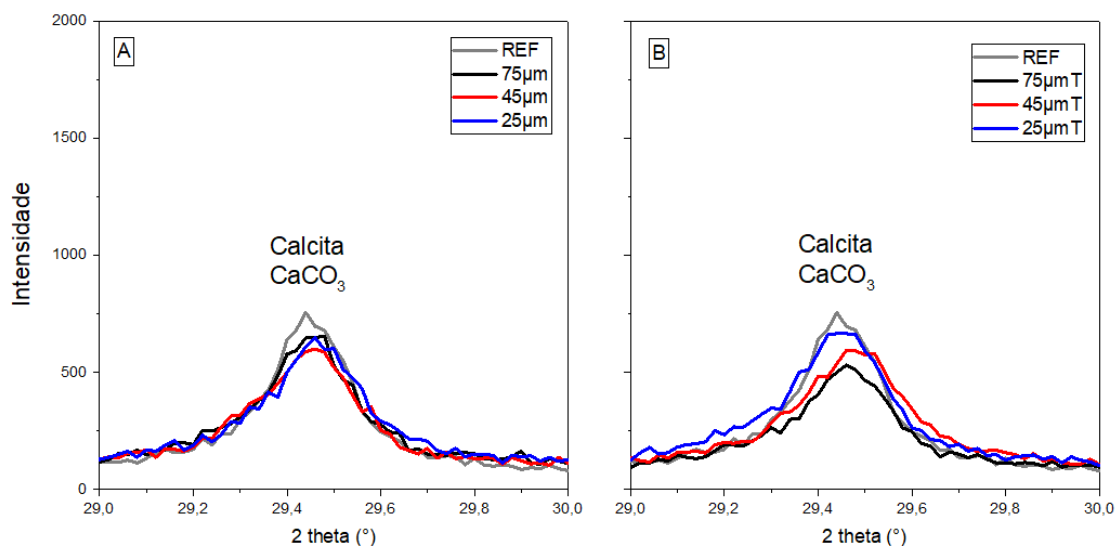


Figura 5.14 - Padrões de difração de raios X destacando os picos de calcita nas pastas aos 28 dias (A) usando MPV não tratados e (B) usando MPV tratados.

5.3.2.2 Comportamento térmico das pastas de composições idênticas a das argamassas da ABNT NBR 5752/2014

Na Figura 5.15 são mostradas as curvas TG/DTG das pastas com partículas não tratadas e tratadas, Figuras 5.15.A e 5.15.B, respectivamente. Três regiões de decomposição podem ser destacadas. A primeira região ocorre na faixa de 80 a 400 °C e pode ser atribuída à perda de água, desidratação de C-S-H, decomposição de etringita (AFt) e desidratação de aluminatos hidratados (HA). A segunda região (400 - 460 °C) corresponde à desidratação da portlandita. A terceira região (550 - 830°C) resulta da decomposição do carbonato de cálcio devido à liberação de CO₂ (Mencía *et al.*, 2022; Peng *et al.*, 2023; Rashad *et al.*, 2021).

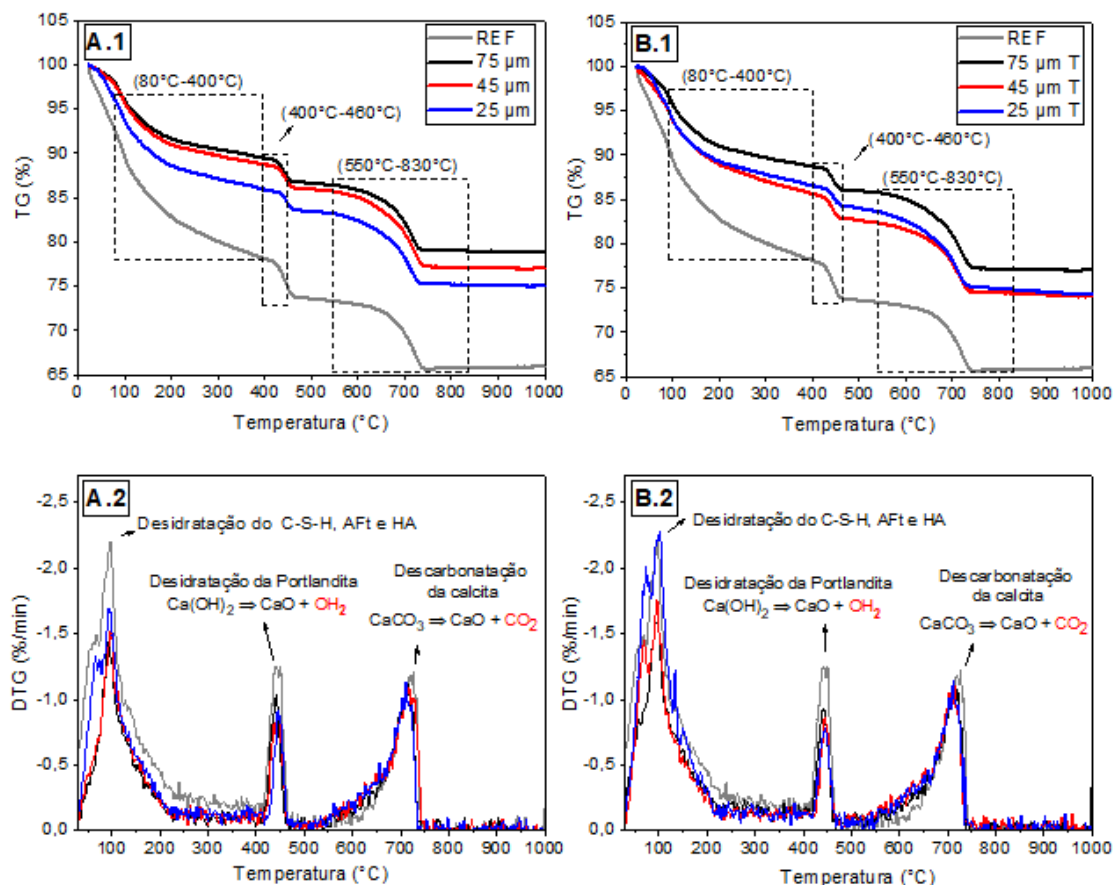


Figura 5.15 - Análise térmica (TGA/DTG) das pastas Cimento-vidro aos 28 dias, de composição idêntica à das argamassas da NBR 5752/2014, (A.1 e A.2) utilizando MPV não tratadas e, (B.1 e B.2) utilizando MPV tratadas.

Naturalmente, as pastas produzidas pela substituição cimento por MPV apresentam menores quantidades de portlandita devido ao seu consumo pela reação pozolânica e menor teor de cimento. Porém, quando o tamanho das MPV diminui, a quantidade de portlandita também diminui, corroborando com o que foi observado no difratogramas de raios X das Figuras 5.12 e 5.13.

Usando a metodologia de quantificação de fases por análise térmica de Anjos *et al.* (2019), pode ser constatado que, em comparação com a pasta de referência, que sofre uma perda de massa de 4,5% devido à decomposição da portlandita, as pastas contendo 25% de MPV apresentam perda de massa reduzida, variando entre 2,48% e 3,13%. Todas as pastas contendo MPV apresentam menor perda de massa relacionada ao C-S-H em comparação à pasta de referência (21,87%). As pastas com partículas tratadas apresentam maiores decomposições térmicas na faixa de temperatura correspondente ao C-S-H do que pastas com partículas não tratadas (75μm → 10,52%, 75μmT → 14,36%,

45 μ m $\rightarrow$ 11,26%, 45 μ mT $\rightarrow$ 13,43%, 25 μ m $\rightarrow$ 14,08% e 25 μ mT $\rightarrow$ 17,8%), indicando maior formação deste produto através de reação pozolânica.

A quantidade de carbonato de cálcio permaneceu inalterada, tanto para partículas tratadas como não tratadas, conforme indicado pelos padrões de difração destacados na Figura 5.14. Este resultado confirma a ausência de formação de carbonato de cálcio em qualquer um dos seus possíveis polimorfos, sejam eles amorfos ou cristalinos.

5.3.2.3 Morfologia dos produtos das pastas de composições idênticas às das argamassas de composições idênticas a das argamassas da ABNT NBR 5752/2014.

Conforme mostrado na Figura 5.16 (A), o CH dominou na pasta de CP (sem MPV) após tempo de cura de 28 dias. Quando a MPV foi adicionada à amostra de pasta CP, uma camada rica em Si foi formada na superfície da MPV devido à sua dissolução incongruente. E o Si despolimerizado nesta camada reagiu com Ca^{2+} para formar o aro de reação de C-S-H, como mostrado na Figura 5.16 (B, C e D). Ao mesmo tempo em que é dissolvido, o vidro pode reagir com CH para formar C-S-H, o que resultou em uma relação Ca/Si mais baixa. A reatividade pozolânica do RV foi validada pela análise MEV (Jiang *et al.*, 2022).

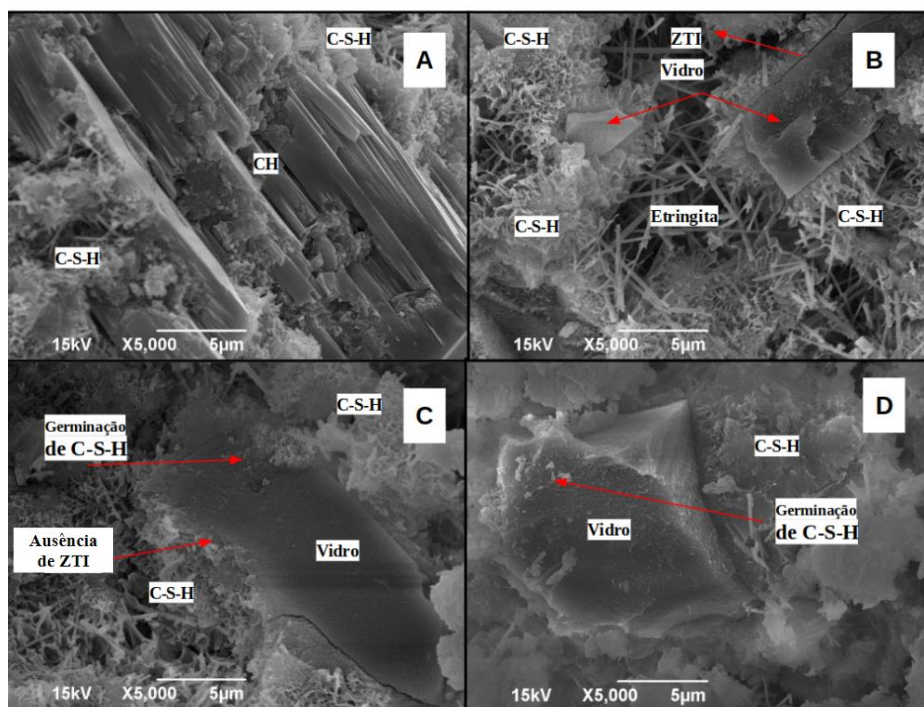


Figura 5.16 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura das pastas equivalentes a argamassas da ABNT NBR 5752/2014 (A) Cimento Portland; (B) Pasta com 25% de MPV 45 μ m sem tratamento; (C) Pasta com 25% de MPV com 25 μ m com tratamento; (D) Pasta com 25% de MPV com 45 μ m com tratamento.

A reação pozolânica ocorreu com a seguinte dinâmica, uma grande quantidade de Ca^{2+} e SiO_4^{2-} foi liberada da solução porosa de hidratação do CP. Neste ambiente alcalino (alto valor do pH), o Si amorfo (ligação Si–O–Si ou SiO_2) que era rico em MPV seria dissolvido e formaria uma camada de Si na superfície da partícula MPV. Os íons Ca^{2+} liberados reagiriam com a camada de Si e produziram C–S–H. Quando a adição de MPV aumentou, mais cátions como Na^+ contribuíram para formar mais C–S–H com uma razão Si/Ca mais alta. Então, menos íons Ca^{2+} livres e pH mais baixo da solução dos poros mitigariam o processo de hidratação das partículas de MPV devido ao efeito de diluição (Jinag *et al.*, 2022).

A Formação de C-S-H extra pela reação pozolânica explica o resultado de resistência à compressão superior que as partículas das frações granulométricas de $<25\mu\text{m}$ e $<45\mu\text{m}$, com e sem tratamento, tiveram em relação à pasta padrão. Em que chegaram a ter um resultado de resistência à compressão superior de 17% a 33% na argamassa padrão como mostra o gráfico da Figura 5.11.

Fica evidente nas Figuras 5.16 (B,C e D) o efeito da heteronucleação da fase C-S-H na superfície das MPV, e nenhum efeito negativo na microestrutura na região interfacial foi observado (Dobiszewska *et al.*, 2023; John *et al.*, 2018; Nassiri *et al.*, 2023). Os íons SiO_3^{2-} dissolvidos produzem C-S-H mais denso que o CH consumido pela reação pozolânica, que desenvolve uma borda ao redor das MPV (Elaqra *et al.*, 2019). As fases hidratadas resultantes, C–S–H e C-A-S-H, depositam-se em torno de partículas não dissolvidas, chamadas de nucleação, e se observou maior nucleação sobre MPV, em comparação com partículas maiores. O efeito do tamanho de partícula no sítio de nucleação sugere que MPV tenderão a afastar a nucleação das partículas de cimento. A nucleação reduzida nas partículas de cimento também permite uma melhor dissolução na fase inicial, resultando em um maior grau de hidratação da pasta de cimento como um todo (Gupta e Chaudhary, 2022).

Devido a semelhança dos produtos formados na superfície das MPV tratadas com tobermorita, como mostra a Figura 5.2(B e C) 5.3, as mesmas funcionam de maneira análoga a sementes de C-S-H quando inseridas na pasta de cimento, a semeadura C-S-H fornece sítios de nucleação adicionais, que são muito adequados devido à sua baixa energia interfacial (Nassiri *et al.*, 2023).

Essa introdução de novos sítios de nucleação leva a um rearranjo do C-S-H das superfícies dos grãos de cimento, para o espaço poroso, e leva a uma distribuição de C-

S-H mais homogênea no volume da pasta, que por sua vez diminui a porosidade, melhorando as resistências mecânicas e reduzindo a permeabilidade do ligante final (Cuesta *et al.*, 2023; Nassiri *et al.*, 2023; Pedrosa *et al.*, 2020). O funcionamento análogo a sementes de C-S-H das partículas tratadas explica por que as mesmas tiveram maior formação de C-S-H que suas equivalentes sem tratar, como mostraram os resultados de TG/DTG das pastas na Figura 5.15.

A sílica pode dissolver-se mais facilmente na solução alcalina dos poros (Mirzahosseini e Riding., 2014), o que explica o aumento da densificação da matriz cimentícia com a utilização de MPV tratadas.

Não foram encontradas partículas menores aderidas às partículas maiores, como mostrado na Figura 5.2 (B e C), nas pastas de cimento, o ambiente alcalino unido a altíssima área superficial dessas partículas ($<1\mu\text{m}$) podem ter feito com que elas se dissolvam completamente na pasta aumentando o silício disponível para formar C-S-H pelo consumo de portlandita.

A zona de transição interfacial (ZTI) entre a partícula MPV e a matriz cimentícia pode ser encontrada conforme mostrado no MEV das frações granulométricas sem tratamento na Figura 5.16 (B) (Jiang *et al.*, 2022), porém não pode ser encontrada no MEV das frações com tratamento da Figura 5.16 (C e D).

5.3.2.4 Composição química das pastas de composição idêntica à das argamassas de composições idênticas a das argamassas da ABNT NBR 5752/2014.

A zona de transição interfacial (ZTI) entre a partícula MPV e a matriz cimentícia (C-S-H) pode ser encontrada conforme mostrado nas amostras que não utilizaram o tratamento como mostrou a Figura 5.16 (B), já as partículas tratadas não apresentavam uma transição nítida entre as MPV e o C-S-H, como mostra a Figura 5.16 (C e D). O tratamento mudou a ZTI da partícula de vidro com a pasta de cimento (Jiang *et al.*, 2022).

Nas pastas com partículas tratadas é possível observar que o C-S-H gerado é fortemente ligado a partícula de vidro, não dando para saber exatamente pela imagem a delimitação entre vidro e o C-S-H, por isso foi feita uma imagem de MEV com EDS de uma linha partindo da partícula de vidro até o C-S-H, para acompanhar os principais elementos químicos. Como mostra a Figura 5.17, o foco foi nos elementos cálcio, silício e sódio.

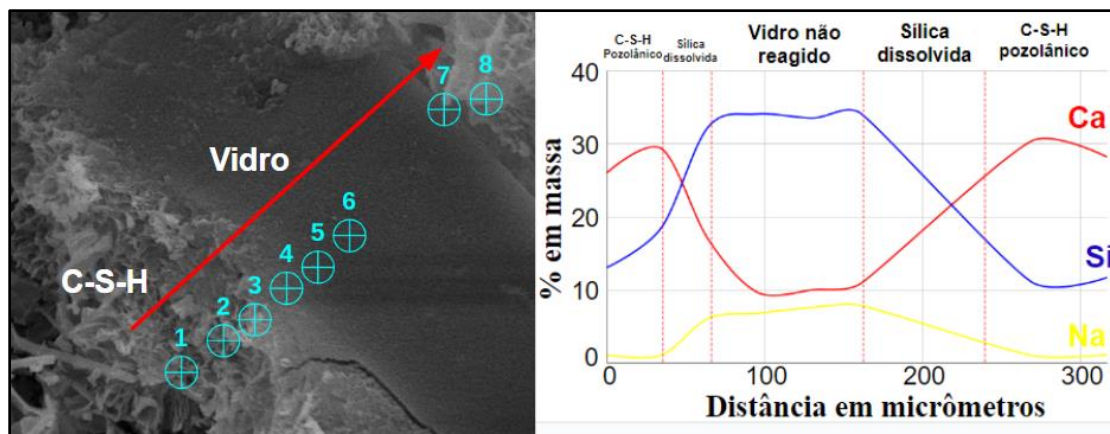


Figura 5.17 - Linhas de EDS mostrando a distribuição em massa dos elementos Ca, Si e Na ao redor da partícula de vidro tratada inserida na pasta de cimento

A composição do C-S-H pode variar dentro de uma mesma pasta, principalmente no caso de pastas de cimentos compostos, diferentes relações Ca/Si e Na/Si podem ser observadas, dependendo da área onde a medição é realizada. A relação Ca/Si tende a diminuir na proximidade das partículas de MPV, enquanto essa relação aumenta mais longe das MPV, o contrário acontece para a relação Na/Si (Mejdi *et al.*, 2022).

Na Figura 5.7 pode-se notar que a relação Ca/Si tende a diminuir na região da superfície lisa das MPV residuais, enquanto esta relação aumenta à medida que o ponto de medição se afasta do centro das MPV. Os pontos 1 e 2 apresentam relações Ca/Si de 2,00 e 1,57, respectivamente, dentro da faixa a ser considerada C-S-H. Os pontos 3 a 6 apresentam relações Ca/Si abaixo de 0,7, representando as regiões onde o vidro não reagiu. Os pontos 7 e 8 apresentam relações Ca/Si de 2,82 e 2,42, respectivamente, valores acima dos valores teóricos comumente aceitos para C-S-H (Rodríguez *et al.*, 2017; Cuesta, 2021).

Porém, a morfologia indica que se trata de C-S-H, possivelmente em região com alto teor de cálcio devido à presença de carga calcária no cimento (Rodríguez *et al.*, 2017). A dissolução dos resíduos de vidro introduz lentamente sílica e sódio adicionais no sistema ao longo do tempo. A sílica reage com a portlandita para formar mais CSH, enquanto o sódio é parcialmente incorporado ao CSH (Mejdi *et al.*, 2022).

A dissolução das MPV fornece sílica e sódio adicionais ao sistema lentamente ao longo do tempo. A sílica reage com a portlandita para formar mais C-S-H, enquanto o sódio é parcialmente incorporado ao C-S-H (Mejdi *et al.*, 2022).

6. CONCLUSÕES

O presente trabalho mostra a evolução da microestrutura do C-S-H pozolânico formado na superfície de MPV tratadas e como a utilização de tratamento em MPV influenciou em sua utilização em argamassas e pastas de cal-vidro e de cimento-vidro. A combinação de técnicas de caracterização de materiais forneceu uma compreensão global das características de hidratação e microestrutura das pastas, as seguintes conclusões podem ser tiradas de acordo com os resultados deste estudo:

O tratamento aglutina as partículas e muda a distribuição granulométrica das frações granulométricas usadas: quanto menor o tamanho das frações granulométricas tratadas, maior o tamanho dos aglomerados gerados devido à maior reatividade das partículas para formar mais C-S-H, como mostrou a análise granulométrica e a microscopia eletrônica. Os produtos formados na superfície das MPV pelo tratamento têm morfologia e relação Ca/Si compatíveis com C-S-H.

Quanto menor o tamanho das MPV, maior foi o consumo de hidróxido de cálcio e maior foi a quantidade de C-S-H formados. Além disso, a incorporação de partículas tratadas resultam em maior consumo de hidróxido de cálcio do que partículas não tratadas de tamanho equivalente. O aumento do consumo de hidróxido de cálcio e o aumento dos produtos de reação formados indicam maior reação pozolânica para as frações granulométricas tratadas em comparação com suas equivalentes sem tratar.

O uso de partículas tratadas em comparação ao uso de suas equivalentes sem tratar, modifica a microestrutura das pastas pelo C-S-H extra formado. Os compostos hidratados formados na presença de cimento Portland diferem daqueles observados com a cal, assim sendo, a determinação do IAP com cimento está melhor relacionada às aplicações práticas, devendo, portanto, ser indispensável quando da análise da pozolanicidade de adição mineral de alta reatividade.

A utilização de um tratamento com solução de hidróxido de cálcio a 80 °C por 7 dias, aumenta a atividade pozolânica das MPV, mas prejudica o efeito *filler* pela criação de aglomerados.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestão de trabalhos futuros sugere-se explorar mais parâmetros de tratamento, como: Temperatura, quantidade de hidróxido de cálcio presente na solução, tempo de tratamento, utilizar diferentes proporções de vidro tratados em pastas cimento, diferentes idades de pastas, argamassas e concretos e diferentes tipos de vidro. Além da possibilidade de mitigar RAA com o uso de partículas tratadas em sistemas de cimento.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABBAS, Ansar *et al.* Health implications, leaders societies, and climate change: a global review. **Ecological footprints of climate change: Adaptive approaches and sustainability**, p. 653-675, 2023.
- AKERMAN, Mauro. Natureza, estrutura e propriedades do vidro. Publicação técnica. Centro técnico de elaboração do vidro. Saint-Gobain Vidro, Brasil, 2000.
- ALBIAJAWI, Mohammad I.; EMBONG, Rahimah; MUTHUSAMY, Khairunisa. An overview of the utilization and method for improving pozzolanic performance of agricultural and industrial wastes in concrete. **Materials Today: Proceedings**, 2021.
- American Society for Testing and Materials. Ground-Glass Pozzolan for Use in Concrete. ASTM C1866/C1866M – 20. United States o America. 2020.
- ANJOS, M. A. S. *et al.* Evaluation of hydration of cement pastes containing high volume of mineral additions. **European Journal of Environmental and Civil Engineering**, v. 23, n. 8, p. 987-1002, 2019.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 11585: Pigmentos e cargas - Determinação da densidade - Método do picnômetro. Rio de Janeiro, 1991.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 12653: materiais pozolânicos: requisitos. Rio de Janeiro, 2012.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 15577: Agregados: Reatividade álcali-agregado. Parte 1 a 6. Rio de Janeiro, 2018
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 5751: materiais pozolânicos: determinação de atividade pozolânica: índice de atividade pozolânica com cal. Rio de Janeiro, 2015.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 5752: materiais pozolânicos: determinação de atividade pozolânica com cimento Portland: índice de atividade pozolânica com cimento. Rio de Janeiro, 2014.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 7215: Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão. Rio de Janeiro, 1996.
- BAHRAQ, Ashraf A. *et al.* Molecular simulation of cement-based materials and their properties. In: **Engineering**. 2021.
- BARBERO-BARRERA, M. Mar *et al.* Influence of curing conditions on the mechanical and hydric performance of air-lime mortars with nano-Ca (OH) 2 and nano-SiO2 additions. **Cement and Concrete Composites**, v. 132, p. 104631, 2022.

- BELEBCHOUCHE, Cherif *et al.* Mechanical and Microstructural Properties of Ordinary Concrete with High Additions of Crushed Glass. **Materials**, v. 14, n. 8, p. 1872, 2021.
- BELLMANN, Frank; SCHERER, George W. Analysis of CSH growth rates in supersaturated conditions. **Cement and Concrete Research**, v. 103, p. 236-244, 2018.
- BHATROLA, Kanchna; MAURYA, Sameer Kumar; KOTHIYAL, N. C. An updated review on scientometric analysis and physico-mechanical performance of nanomaterials in cementitious composites. In: **Structures**. Elsevier, 2023. p. 105421.
- BONAVETTI, Viviana Lidia *et al.* Pozzolanic activity of argentine vitreous breccia containing mordenite. 2020.
- BORGES, Alexandre Lopes *et al.* Evaluation of the Pozzolanic Activity of Glass Powder in Three Maximum Grain Sizes. **Materials Research**, v. 24, 2021.
- BOUCHIKHI, Abdelhadi *et al.* Study of the impact of waste glasses types on pozzolanic activity of cementitious matrix. **Construction and Building Materials**, v. 197, p. 626-640, 2019.
- BRAGAGNOLO, Lucimara; KORF, Eduardo Pavan. Aplicação de resíduos na fabricação de concreto: como técnicas analíticas de caracterização podem auxiliar na escolha preliminar do material mais adequado?. **Matéria** (Rio de Janeiro), v. 25, n. 1, 2020.
- BUENO, Eduard Tora *et al.* A review of ground waste glass as a supplementary cementitious material: A focus on alkali-silica reaction. **Journal of Cleaner Production**, p. 120180, 2020.
- BULLARD, Jeffrey W. *et al.* Measurement and modeling needs for microstructure and reactivity of next-generation concrete binders. **Cement and Concrete Composites**, v. 101, p. 24-31, 2019.
- CADORE, Bianca Carlin *et al.* Performance analysis of concrete with repurposed industrial glass waste. **Journal of Building Pathology and Rehabilitation**, v. 8, n. 1, p. 1, 2023.
- CHANDRU, K. *et al.* Experimental Investigation of Partial Replacement of Cement with Glass Powder. **International Journal of Research in Engineering, Science and Management**, v. 4, n. 5, p. 44-47, 2021.
- CHEN, Zhiyong *et al.* Grinding kinetics of waste glass powder and its composite effect as pozzolanic admixture in cement concrete. **Construction and Building Materials**, v. 239, p. 117876, 2020.

- CUESTA, Ana *et al.* Recent advances in CSH nucleation seeding for improving cement performances. **Materials**, v. 16, n. 4, p. 1462, 2023.
- DA CUNHA OLIVEIRA, João Victor; DE ANDRADE MEIRA, Frankslale Fabian Diniz; DE LUCENA, Kennedy Flávio Meira. Highlights on the properties of the soda-lime-silicate glass residue that enable its use as *filler* in ultra-high performance concrete. **Research, Society and Development**, v. 10, n. 3, p. e59310313801-e59310313801, 2021.
- DO CARMO, J. B. M.; PORTELLA, K. F. Estudo comparativo do desempenho mecânico da sílica ativa e do metacaulim como adições químicas minerais em estruturas de concreto. **Cerâmica**, v. 54, n. 331, p. 309-318, 2008.
- DOBISZEWSKA, Magdalena *et al.* Effect of Glass Powder on the Cement Hydration, Microstructure and Mechanical Properties of Mortar. **Materials Proceedings**, v. 13, n. 1, p. 40, 2023.
- DONG, Peng *et al.* The effects of nano-silica on early-age hydration reactions of nano Portland cement. **Cement and Concrete Composites**, v. 133, p. 104698, 2022.
- DU, Hongjian; TAN, Kiang Hwee. Properties of high volume glass powder concrete. **Cement and Concrete Composites**, v. 75, p. 22-29, 2017.
- DURAMAN, S. B.; LI, Q. Recycled Glass Cullet as Fine Aggregate and Partial Cement Replacement in Concrete. In: **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**. IOP Publishing, 2021. p. 012010.
- DURGUN, Muhammed Yasin. Investigating the utilization of waste glass powder, colemanite ore waste and sugar factory filter cake in gypsum-lime based mortars. **European Journal of Technique (EJT)**, v. 9, n. 2, p. 241-252, 2019.
- ELAQRA, Hossam A.; ABOU HALOUB, Mohamed A.; RUSTOM, Rifat N. Effect of new mixing method of glass powder as cement replacement on mechanical behavior of concrete. **Construction and Building Materials**, v. 203, p. 75-82, 2019.
- ESMAEILI, Jamshid; AL-MWANES, Ammar Oudah. A review: Properties of eco-friendly ultra-high-performance concrete incorporated with waste glass as a partial replacement for cement. **Materials Today: Proceedings**, 2021.
- FANIJO, Ebenezer O.; KASSEM, Emad; IBRAHIM, Ahmed. ASR mitigation using binary and ternary blends with waste glass powder. **Construction and Building Materials**, v. 280, p. 122425, 2021.
- FRÍAS, Moisés *et al.* Reactivity in cement pastes bearing fine fraction concrete and glass from construction and demolition waste: Microstructural analysis of viability. **Cement and Concrete Research**, v. 148, p. 106531, 2021.

- GALLUCCI, E.; ZHANG, X.; SCRIVENER, Karen L. Effect of temperature on the microstructure of calcium silicate hydrate (CSH). **Cement and Concrete Research**, v. 53, p. 185-195, 2013.
- GALUSNYAK, Stefan Cristian; PETRESCU, Letitia; CORMOS, Calin-Cristian. Environmental impact assessment of post-combustion CO₂ capture technologies applied to cement production plants. **Journal of Environmental Management**, v. 320, p. 115908, 2022.
- GIMENEZ-CARBO, Ester *et al.* Characterization of Glass Powder from Glass Recycling Process Waste and Preliminary Testing. **Materials**, v. 14, n. 11, p. 2971, 2021
- GRIFFITHS, Steve *et al.* Decarbonizing the cement and concrete industry: A systematic review of socio-technical systems, technological innovations, and policy options. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 180, p. 113291, 2023.
- GUO, Pengwei; BAO, Yi; MENG, Weina. Review of using glass in high-performance fiber-reinforced cementitious composites. **Cement and Concrete Composites**, p. 104032, 2021.
- GUPTA, Jagriti; JETHOO, A. S.; RAMANA, P. V. Valorization of soda lime glass in cement sand matrix. **Materials Today: Proceedings**, 2021.
- GUPTA, Sanchit; CHAUDHARY, Sandeep. State of the art review on supplementary cementitious materials in India–II: Characteristics of SCMs, effect on concrete and environmental impact. **Journal of Cleaner Production**, p. 131945, 2022.
- HOLAND, Wolfram; BEALL, George H. **Glass-ceramic technology**. John Wiley & Sons, 2019.
- HOPPE FILHO, Juarez *et al.* 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. **Matéria** (Rio de Janeiro), v. 22, n. 3, 2017.
- HOTTA, Mito *et al.* Kinetic parameterization of the effects of atmospheric and self-generated carbon dioxide on the thermal decomposition of calcium carbonate. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 126, n. 18, p. 7880-7895, 2022.
- HU, Peipei *et al.* CO₂ emission from container glass in China, and emission reduction strategy analysis. **Carbon Management**, v. 9, n. 3, p. 303-310, 2018.
- IGE, Oluwafemi E. *et al.* Environmental impact analysis of Portland cement (CEM1) using the midpoint method. **Energies**, v. 15, n. 7, p. 2708, 2022.

- JIANG, Xi *et al.* Influence of waste glass powder as a supplementary cementitious material (SCM) on physical and mechanical properties of cement paste under high temperatures. **Journal of Cleaner Production**, v. 340, p. 130778, 2022.
- JOHN, Elisabeth; MATSCHEI, Thomas; STEPHAN, Dietmar. Nucleation seeding with calcium silicate hydrate—A review. **Cement and Concrete Research**, v. 113, p. 74-85, 2018.
- KALAKADA, Z.; DOH, J. H.; ZI, G. Utilisation of coarse glass powder as pozzolanic cement—A mix design investigation. **Construction and Building Materials**, v. 240, p. 117916, 2020.
- KASANIYA, Mahipal *et al.* Exploring the efficacy of emerging reactivity tests in screening pozzolanic materials. **Construction and Building Materials**, v. 325, p. 126781, 2022.
- KHAN, Md Nabi Newaz; SAHA, Ashish Kumer; SARKER, Prabir Kumar. Reuse of waste glass as a supplementary binder and aggregate for sustainable cement-based construction materials: A review. **Journal of Building Engineering**, v. 28, p. 101052, 2020.
- KRIVENKO, P. *et al.* A review on alkaline activation: new analytical perspectives. **Mater. Construcc**, v. 64, n. 315, p. e022, 2014.
- KRSTIC, Marija *et al.* Resistência ao gelo-degelo e análise de vazios de ar de concreto com vidro reciclado – Pozolana usando microtomografia de raios X. **Materiais**, v. 14, n. 1, pág. 154, 2021.
- KURDA, Rawaz; SILVA, Rui Vasco; DE BRITO, Jorge. Incorporação de cinzas residuais de incineradores de resíduos sólidos urbanos ativadas por álcalis em argamassa e concreto: uma revisão crítica. **Materiais**, v. 13, n. 15, pág. 3428, 2020.
- LAVAGNA, Luca; NISTICÒ, Roberto. An Insight into the Chemistry of Cement—A Review. **Applied Sciences**, v. 13, n. 1, p. 203, 2023.
- LEE, Nankyoung *et al.* Aceleração induzida pelo calor da reação pozolânica sob condições restritas e consequente modificação estrutural. **Materiais**, v. 13, n. 13, pág. 2950, 2020.
- LI, Qiong *et al.* Performance of waste glass powder as a pozzolanic material in blended cement mortar. **Construction and Building Materials**, v. 324, p. 126531, 2022.
- LIU, Hao *et al.* From Molten calcium aluminates through phase transitions to cement phases. **Advanced Science**, v. 7, n. 2, p. 1902209, 2020.
- MAHAJAN, Lomesh S.; BHAGAT, Sariputt R. Utilization of Pozzolanic Material and Waste Glass Powder in Concrete. In: **Recent Trends in Construction Technology**

and Management: Select Proceedings of ACTM 2021. Singapore: Springer Nature Singapore, 2022. p. 201-206.

MARAGHECHI, Hamed *et al.* Effect of calcium on dissolution and precipitation reactions of amorphous silica at high alkalinity. **Cement and Concrete Research**, v. 87, p. 1-13, 2016.

MARCHAND, Baptiste *et al.* Are calcium silicate hydrates (CSH) present in alkali-activated glass cullet cement?. **Materials Letters**, v. 219, p. 104-108, 2018.

MÁS-LÓPEZ, M. Isabel *et al.* Application of Concretes Made with Glass Powder Binder at High Replacement Rates. **Materials**, v. 14, n. 14, p. 3796, 2021.

MEDEIROS, Marcelo *et al.* 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). **Revista Matéria**, v. 22, n. 3.

MEHTA, P. Kumar; MONTEIRO, Paulo JM. Concreto: Microestrutura. **Propriedades e Materiais**, v. 3, 2014.

MEJDI, Mehdi *et al.* Hydration and microstructure of glass powder cement pastes—A multi-technique investigation. **Cement and Concrete Research**, v. 151, p. 106610, 2022.

MEJDI, Mehdi *et al.* Investigating the pozzolanic reaction of post-consumption glass powder and the role of portlandite in the formation of sodium-rich CSH. **Cement and Concrete Research**, v. 123, p. 105790, 2019.

MENCÍA, Raquel Vigil de la Villa *et al.* Reactivity of binary construction and demolition waste mix as supplementary cementitious materials. **Materials**, v. 14, n. 21, p. 6481, 2021.

MINDESS, Sidney; YOUNG, F. J.; DARWIN, David. Concrete 2nd Edition. Technical Documents, 2003.

MIRZAHOSSEINI, Mohammadreza; RIDING, Kyle A. Effect of curing temperature and glass type on the pozzolanic reactivity of glass powder. **Cement and Concrete Research**, v. 58, p. 103-111, 2014.

MOHAMAD, Nabilla *et al.* Environmental impact of cement production and Solutions: A review. **Materials Today: Proceedings**, v. 48, p. 741-746, 2022.

MORSY, M. S. *et al.* Development of lime-pozzolan green binder: The influence of anhydrous gypsum and high ambient temperature curing. **Journal of Building Engineering**, v. 28, p. 101026, 2020.

- MOSABERPANA, Mohammad A.; EREN, Ozgur; TARASSOLY, Amir R. The effect of nano-silica and waste glass powder on mechanical, rheological, and shrinkage properties of UHPC using response surface methodology. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 8, n. 1, p. 804-811, 2019.
- NASSIRI, Somayeh *et al.* Technical and environmental assessment of hydrothermally synthesized foshagite and tobermorite-like crystals as fibrillar CSH seeds in cementitious materials. **Journal of Sustainable Cement-Based Materials**, p. 1-24, 2023.
- NATALI, Juliana Fadini *et al.* A review on the evolution of Portland cement and chemical admixtures in Brazil. **Revista IBRACON de Estruturas e Materiais**, v. 14, 2021.
- NEVILLE, Adam M. **Propriedades do Concreto-5ª Edição**. Bookman Editora, 2015.
- NI, Tongyuan *et al.* Chemical activation of pozzolanic activity of sludge incineration ash and application as row bonding materials for pervious ecological brick. **Construction and Building Materials**, v. 329, p. 127199, 2022.
- NOORZYAFIQI, D. *et al.* Enhancing Slump Flow, Specific Gravity, and Compressive Strenght Material Properties of Self Compacting Concrete (SCC) with Glass Waste Powder. In: Journal of Physics: **Conference Series**. **IOP Publishing**, 2021. p. 012013.
- OMER, Brwa; SAEED, Jalal. Effect of water to binder ratio and particle size distribution of waste glass powder on the compressive-strength and modulus of elasticity of normal-strength concrete. **European Journal of Environmental and Civil Engineering**, p. 1-22, 2021.
- OMRAN, Ahmed *et al.* Performance of ground-glass pozzolan as a cementitious material—a review. **Advances in Civil Engineering Materials**, v. 7, n. 1, p. 237-270, 2018.
- ONAIZI, Ali M. *et al.* Effect of the addition of nano glass powder on the compressive strength of high volume fly ash modified concrete. **Materials Today: Proceedings**, v. 48, p. 1789-1795, 2022.
- PACHIDEH, Ghasem; GHOLHAKI, Majid; KETABDARI, Hesam. Effect of pozzolanic wastes on mechanical properties, durability and microstructure of the cementitious mortars. **Journal of Building Engineering**, v. 29, p. 101178, 2020.
- PATEL, Dharendra *et al.* Effective utilization of waste glass powder as the substitution of cement in making paste and mortar. **Construction and Building Materials**, v. 199, p. 406-415, 2019.

- PATEL, Dharendra *et al.* The role of glass powder in concrete with respect to its engineering performances using two closely different particle sizes. **Structural Concrete**, 2020.
- PEDROSA, Herman Camilo *et al.* Hydration of Portland cement accelerated by CSH seeds at different temperatures. **Cement and Concrete Research**, v. 129, p. 105978, 2020.
- PENG, Ligang *et al.* Enhancing the corrosion resistance of recycled aggregate concrete by incorporating waste glass powder. **Cement and Concrete Composites**, v. 137, p. 104909, 2023.
- PIERCE, Y.; KANAKA, Sumit Kumar B.; NITEEN, B. Estudos experimentais em concreto utilizando a substituição parcial do cimento por pó de vidro e agregado fino como areia industrializada. In: **Tendências Recentes em Engenharia Civil: Procedimentos Seleccionados do TMSF 2019** . Springer Singapura, 2021. p. 545-555.
- PILLAI, Radhakrishna G.; GETTU, Ravindra; SANTHANAM, Manu. Use of supplementary cementitious materials (SCMs) in reinforced concrete systems–Benefits and limitations. **Revista ALCONPAT**, v. 10, n. 2, p. 147-164, 2020.
- RAHMA, Afif; EL NABER, Nabil; ISSA ISMAIL, Sherzad. Effect of glass powder on the compression strength and the workability of concrete. **Cogent Engineering**, v. 4, n. 1, p. 1373415, 2017.
- RASHAD, Alaa M.; ESSA, Ghada MF; ABDEL-GAWWAD, Hamdy A. An investigation of alkali-activated slag pastes containing recycled glass powder under the effect of elevated temperatures. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 29, n. 19, p. 28647-28660, 2022.
- REVILLA-CUESTA, Víctor *et al.* Self-compacting concrete manufactured with recycled concrete aggregate: An overview. **Journal of Cleaner Production**, p. 121362, 2020.
- RODRIGUEZ, Elena Tajuelo *et al.* Thermal stability of CSH phases and applicability of Richardson and Groves' and Richardson C-(A)-SH (I) models to synthetic CSH. **Cement and Concrete research**, v. 93, p. 45-56, 2017.
- SALVETTI, Fernando *et al.* Time Traveling Towards a Climate-Neutral Society: An Interactive and Immersive Experience. In: **The Learning Ideas Conference**. Cham: Springer International Publishing, 2022. p. 351-362.
- SANCHEZ, Florence; SOBOLEV, Konstantin. Nanotechnology in concrete—a review. **Construction and building materials**, v. 24, n. 11, p. 2060-2071, 2010.

- SÁNCHEZ, Isabel *et al.* Characterization of LDH (phyllosilicate/carbonate) type compounds formed in the pozzolanic reaction of phyllosilicate-rich industrial waste. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 102, n. 8, p. 4990-4998, 2019.
- SEDAGHATDOOST, Arash *et al.* Investigação das propriedades mecânicas e microestrutura de argamassas ecológicas contendo WGP em temperatura elevada. **Revista Internacional de Estruturas e Materiais de Concreto**, v. 15, p. 1-9, 2021.
- SERELIS, Evaldas *et al.* Effect of ultra-sonic dispersion time on hydration process and microstructure development of ultra-high performance glass powder concrete. **Construction and Building Materials**, v. 298, p. 123856, 2021.
- SHI, Qingwei *et al.* A fairly and effectively analysis for the sharing of CO2 emissions reduction responsibility in China's provincial building sectors. *Environmental Impact Assessment Review*, v. 99, p. 106984, 2023.
- SILVA, Cláudia Flaviana Cavalcante da. Contribuição para eficácia da mitigação da reação álcali-agregado: influência de aditivos superplastificantes nas expansões ao utilizar adições minerais. 2015.
- SOLER, Josep M. Thermodynamic description of the solubility of CSH gels in hydrated Portland cement. Literature review. 2007.
- SOLIMAN, N. A.; TAGNIT-HAMOU, A. Development of ultra-high-performance concrete using glass powder – Towards ecofriendly concrete. **Construction and Building Materials**, v. 125, p. 600-612, 2016.
- SOUSA, Ionara Pereira da Silva *et al.* Obtenção de nanossílica funcionalizada visando o uso como aditivo em misturas cimentícias. 2017.
- SUN, Junbo *et al.* A multi-objective optimisation approach for activity excitation of waste glass mortar. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 17, p. 2280-2304, 2022.
- SUN, Lianfang *et al.* Alkali-silica reaction and strength of concrete with pretreated glass particles as fine aggregates. **Construction and Building Materials**, v. 271, p. 121809, 2021.
- TAN, Chang; YU, Xiang; GUAN, Yuru. A technology-driven pathway to net-zero carbon emissions for China's cement industry. **Applied Energy**, v. 325, p. 119804, 2022.
- TARIQ, Samia *et al.* Glass powder replacement in self-compacting concrete and its effect on rheological and mechanical properties. **Journal of Sustainable Cement-Based Materials**, p. 1-17, 2021.

- The Cement Institute, Chemistry And Quality Control Formulas In The Cement Industry, Disponivel:<<https://thecementinstitute.com/chemistry-and-quality-control-formulas-in-the-cement-industry/>>. Acessado em: Julho de 2020.
- TODA, Kanako *et al.* Effects of lignosulfonate on synthesis products of the pozzolanic reaction. **CEMENT**, v. 9, p. 100042, 2022.
- TREMIÑO, Rosa María *et al.* Effects after 1500 Hardening Days on the Microstructure and Durability-Related Parameters of Mortars Produced by the Incorporation of Waste Glass Powder as a Clinker Replacement. **Sustainability**, v. 13, n. 7, p. 3979, 2021.
- TRENTIN, Priscila Ongaratto *et al.* Substituição parcial de agregado miúdo por resíduo de vidro moído na produção de argamassa. **Matéria** (Rio de Janeiro), v. 25, n. 1, 2020.
- VLADIMIROVICH, Potapov Vadim; VASILYEVICH, Efimenko Yuriy; SERGEEVICH, Gorev Denis. Determination of the amount of Ca (OH) 2 bound by additive nano-SiO 2 in cement matrices. **Nanotekhnologii v Stroitel'stve**, v. 11, n. 4, p. 415-432, 2019.
- WANG, Huimin; LIU, Xiaoming; ZHANG, Zengqi. Pozzolanic activity evaluation methods of solid waste: A review. **Journal of Cleaner Production**, p. 136783, 2023.
- WANG, Yingting *et al.* Effects of CO2 curing treatment on alkali-silica reaction of mortars containing glass aggregate. **Construction and Building Materials**, v. 323, p. 126637, 2022.2.
- XIAO, Rui *et al.* Cementless controlled low-strength material (CLSM) based on waste glass powder and hydrated lime: Synthesis, characterization and thermodynamic simulation. **Construction and Building Materials**, v. 275, p. 122157, 2021.
- XIN, M. *et al.* Effects of glass fiber modified with calcium silicate hydrate (CSH (I)) reinforced cement. In: **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**. IOP Publishing, 2017. p. 012040.
- Yagüe S, González Gaya C, Rosales Prieto V, Sánchez Lite A. Sustainable Ecocements: Chemical and Morphological Analysis of Granite Sawdust Waste as Pozzolan Material. **Materials**. 2020 Nov 3;13(21):4941.
- ZANWAR, Anand B.; PATIL, Yogesh D. Enhancement of Sustainable Mortar by Using Fine Glass Powder. In: *Advances in Sustainable Construction Materials and Geotechnical Engineering*. **Springer**, Singapore, 2019. p. 65-72.

- ZHANG, Chi *et al.* Effect of waste glass powder on pore structure, mechanical properties and microstructure of cemented tailings backfill. **Construction and Building Materials**, v. 365, p. 130062, 2023.
- ZHANG, Zhidong; SCHERER, George W. Physical and chemical effects of isopropanol exchange in cement-based materials. **Cement and Concrete Research**, v. 145, p. 106461, 2021.
- ZHANG, Zhidong; SCHERER, George W.; BAUER, Alexandre. Morphology of cementitious material during early hydration. **Cement and concrete research**, v. 107, p. 85-100, 2018.
- ZHOU, Yi-fan *et al.* Sewage sludge ash: A comparative evaluation with fly ash for potential use as lime-pozzolan binders. **Construction and Building Materials**, v. 242, p. 118160, 2020.