

**INFLUÊNCIA DO TIPO DE FÍLER NA RESISTÊNCIA À
COMPRESSÃO DE CIMENTOS LC³**

FELIPE TARQUINIO OLIVEIRA

**MONOGRAFIA DE PROJETO FINAL EM ENGENHARIA
CIVIL**

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

FACULDADE DE TECNOLOGIA

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL

BRASÍLIA / DF: DEZEMBRO – 2018

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL

**INFLUÊNCIA DO TIPO DE FÍLER NA RESISTÊNCIA À
COMPRESSÃO DE CIMENTOS LC³**

FELIPE TARQUINIO OLIVEIRA

ORIENTADOR: JOÃO HENRIQUE DA SILVA RÊGO
COORIENTADORA: VALDIRENE MARIA S. CAPUZZO

**MONOGRAFIA DE PROJETO FINAL 2 EM ENGENHARIA
CIVIL**

BRASÍLIA / DF: DEZEMBRO/2018

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL**

**INFLUÊNCIA DO TIPO DE FÍLER NA RESISTÊNCIA À
COMPRESSÃO DO CIMENTO LC³**

FELIPE TARQUINIO OLIVEIRA

MONOGRAFIA DE PROJETO FINAL SUBMETIDA AO DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL DA UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE BACHAREL EM ENGENHARIA CIVIL.

APROVADA POR:

**JOÃO HENRIQUE DA SILVA RÊGO, DSc. (UnB)
(ORIENTADOR)**

**VALDIRENE MARIA S. CAPUZZO, DSc. (UnB)
(COORIENTADORA)**

**EUGÊNIA FONSECA DA SILVA, DSc. (UnB)
(EXAMINADOR INTERNO)**

**CHRISTIAN MOREIRA, MSc. (UnB)
(EXAMINADOR EXTERNO)**

DATA: BRASÍLIA/DF, 05 de DEZEMBRO de 2018.

FICHA CATALOGRÁFICA

TARQUINIO OLIVEIRA, FELIPE

Influência do tipo de fíler na resistência à compressão do cimento LC³, 2018.

xiv 72p., 297 mm (ENC/FT/UnB, Bacharel, Engenharia Civil, 2018)

Monografia de Projeto Final - Universidade de Brasília. Faculdade de Tecnologia.

Departamento de Engenharia Civil e Ambiental.

1. CIMENTO LC³

2. ARGILA CALCINADA

3. FÍLER CALCARIO

4. RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO

I. ENC/FT/UnB

II. Título (série)

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

OLIVEIRA, F. T. (2018). Influência do tipo de fíler na resistência à compressão do cimento LC³. Monografia de Projeto Final. Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF. 86p

CESSÃO DE DIREITOS

NOME DO AUTOR: Felipe Tarquinio Oliveira

TÍTULO DA MONOGRAFIA DE PROJETO FINAL: Influência do tipo de fíler na resistência à compressão do cimento LC³

GRAU / ANO: Bacharel em Engenharia Civil / 2018

É concedida à Universidade de Brasília a permissão para reproduzir cópias desta monografia de Projeto Final e para emprestar ou vender tais cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte desta monografia de Projeto Final pode ser reproduzida sem a autorização por escrito do autor.

Felipe Tarquinio Oliveira QI 9 CONJ L CASA 32 Guará I
71020-128 – Brasília/DF – Brasil

INFLUÊNCIA DO TIPO DE FÍLER NA RESISTÊNCIA A COMPRESSÃO DO CIMENTO LC³

RESUMO

A produção do cimento Portland produz grandes quantidades de CO₂ na atmosfera, principalmente na decomposição do carbonato de cálcio. Considerando a grande utilização de cimento Portland no Brasil e no mundo, é importante buscar formas de diminuir seu impacto ambiental. Segundo Scrivener (2014), adições minerais são alternativas promissoras para diminuir os efeitos ambientais negativos do cimento Portland. Porém as adições mais utilizadas como as escórias e as cinzas volantes não são produzidas na mesma escala do cimento. Alguns autores notaram a presença de sinergia entre o carbonato de cálcio presente no fíler e as aluminas provenientes da argila calcinada, quando adicionados juntos ao cimento, permitindo grandes teores de substituição. Essa mistura ternária deu origem a um novo cimento, chamado de LC³ (Limestone Calcinated Clay Cement). O presente trabalho visou analisar a influência do teor de CaCO₃ dos fíleres na resistência à compressão dos cimentos LC³. Para esse estudo, foi realizado o ensaio de resistência à compressão em cimentos LC³ contendo três tipos de fíleres (A, B e C) com diferentes teores de carbonato de cálcio e granulometria semelhante. Para caracterizar os materiais foram realizados ensaios de difração de Raios-X, Fluorescência de raios-X, granulometria à laser e microscopia eletrônica de varredura. Foram criados 6 cimentos variando o tipo de fíler e o tipo argila (Argila calcinada ou metacaulim), todas misturas possuíam 50% de clínquer, 5 % de gesso e 45 % de argila e fíler na proporção de 2:1, respectivamente. Foi realizada também análise estatística através da análise de variância e teste de Duncan. Com os ensaios de caracterização, foi constatado que o Fíler A possuía a maior quantidade de calcário, enquanto o fíler B apresentou teor mediano e o fíler C, baixo teor. Os resultados de resistência à compressão apresentaram valores semelhantes para o fíler A e B, aos 28 dias e resultados superiores para o fíler B, aos 91 dias. O fíler C obteve resultados inferiores em todas idades. A análise estatística mostrou que o tipo de fíler é significativa na resistência à compressão e então, conclui-se que possivelmente o teor de carbonato de cálcio dos fíleres influencia na resistência à compressão de cimentos LC³. Porém os resultados do fíler B sugerem que é possível utilizar um fíler com menor teor de calcário.

Palavras-chave: LC³: Fíler calcário, argila calcinada e resistência à compressão.

INFLUENCE OF THE LIMESTONE TYPE ON THE COMPRESSION STRENGTH OF LC³ CEMENTS

ABSTRACT

The production of the Portland cement emits big quantities of CO₂ in the atmosphere, mainly in the decomposition of calcium carbonate. Considering the use of Portland cement in Brazil and in the world, it is important to find ways to reduce its environmental impact. Supplementary cementitious materials (SCMs) are promising alternatives to reduce the negative effects of cement production. However, the SCMs more commonly used, as slag and fly ash, are not produced on the same scale as portland cement. Some authors have noted the presence of synergy between the limestone and the calcined clay when added together to the cement. This ternary mixture gave rise to a new cement, called LC³ (Limestone Calcinated Clay Cement). This new material has been obtaining good results, allowing high levels of substitution, considerably reducing the proportion of clinker in the cements. This work aims to study the influence of the CaCO₃ content in the limestone on the compressive strength of the LC³ cements. To carry out this study, was performed the compressive strength test in LC³ cements containing three types of limestone (A, B and C) with different calcium carbonate contents and similar granulometry. To characterize the materials were done X-ray diffraction (XRD), X-ray Fluorescence (XRF), the particle size distribution, BET surface area and scanning electron microscopy. Six different cements were created, varying the type of limestone and clay type (calcined clay or metakaolin), all mixtures had 50% of clinker, 5% of gypsum and 45% of clay and limestone in the proportion of 2:1, respectively. Statistical analysis was also performed through analysis of variance and Duncan's test. With the characterization tests it was verified that the Limestone A had the highest amount of limestone while the limestone B presented medium content and the limestone C low content. The results of the compressive strength presented similar values between the limestone A and B at 28 days and superior results for the limestone B at 91 days, the limestone C obtained lower results at all ages. Statistical analysis showed that the type of limestone is significant in the compressive strength and from that, it was possible to conclude that the CaCO₃ content of the limestone influences the compressive strength of LC³ cements. However, the results of the limestone B show that it is possible to use a filler of lower limestone content.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu professor orientador João Henrique da Silva Rêgo e a minha coorientadora Valdirene maria s. Capuzzo pelos grandes ensinamentos, pelo apoio e disponibilidades prestados. Agradeço também ao Christian Moreira por todo auxílio, ensinamentos e ajuda se tornando fundamental nesta pesquisa. Agradeço a Universidade de Brasília por todos ensinamentos e por ter a oportunidade de estudar em uma instituição tão respeitada na qual lembrarei sempre com muito orgulho.

A minha família motivo maior de todas minhas conquistas por todo apoio e ajuda prestada nesses anos de graduação. Agradeço em especial:

A minha mãe Miriam por todos os sacrifícios, pelo apoio, companheirismo, ajuda e amor sendo para mim o exemplo do que é ser uma boa pessoa.

Ao meu pai José Tenisson, pelos grandes ensinamentos na engenharia por ser meu exemplo profissional, pelo apoio, pelo amor e companheirismo

A minha avó Yeda por todos ensinamentos, pelo amor e por fazer parte da minha caminhada.

Ao meu irmão Tiago por toda ajuda, aprendizado, apoio e companheirismo nesses anos de graduação que completamos juntos. A minha irmã Thais por todo apoio, companheirismo, aprendizado e pela pessoa que é. Aos meus irmãos Matheus, Pedro e Isabella pela alegria de conviver com vocês.

A minha madrastra Gabriela pelo companheirismo, ajuda e por fazer parte da minha vida.

A minha namorada Juliana pelo grande apoio e companheirismo nesse último ano.

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	1
1.1	IMPORTÂNCIA DO TEMA	1
1.2	MOTIVAÇÃO PARA REALIZAÇÃO DA PESQUISA.....	2
1.3	OBJETIVO	3
1.3.1	Objetivo geral	3
1.3.2	Objetivos específicos.....	3
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1	CIMENTO PORTLAND.....	4
2.2	ARGILA CALCINADA.....	6
2.2.1	Efeitos da adição de argila	7
2.3	METACAULIM	9
2.4	FÍLER CALCÁRIO.....	10
2.4.1	Efeitos da adição de fíler	11
2.4.2	Hidratação do cimento com fíler	14
2.5	CIMENTO LC ³	17
2.5.1	Hidratação do cimento LC ³	17
2.5.2	Desempenho mecânico.....	19
2.5.3	Influência das Adições Minerai s	23
2.5.3.1	Argila calcinada	23
2.5.3.2	Fíler calcário	24
2.5.3	Finura dos elementos.....	27
2.5.4	Durabilidade	30
2.6	PRINCIPAIS CONCLUSÕES DA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	33
3.	PROGRAMA EXPERIMENTAL.....	34
3.1	MATERIAIS UTILIZADOS.....	35

3.1.1	Cimento CP-I.....	36
3.1.2	Areia	36
3.1.3	Argila calcinada e metacaulim	37
3.1.4	Fíler	37
3.1.5	Aditivo superplastificante	37
3.2	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	37
3.2.1	Ensaio de difração de raio x	38
3.2.2	Fluorescência de raio x.....	39
3.2.3	Granulometria a laser	39
3.2.4	Método BET	39
3.2.5	Microscópio Eletrônico de varredura (MEV)	39
3.3	COMPOSIÇÃO DO CIMENTO LC ³	39
3.4	ARGAMASSAS.....	40
3.4.1	Ensaio realizados	40
3.4.2	Produção das argamassas	41
3.4.3	Ensaio de resistência à compressão.....	43
3.5	PASTAS DE CIMENTO.....	43
3.5.1	Produção das pastas.....	43
3.5.2	Tempo de pega	44
3.6	ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	44
4.	RESULTADOS E ANÁLISE	45
4.1	CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAIS	45
4.1.1	Difração de raios-X	45
4.1.2	Fluorescência de raios -x.....	49
4.1.3	BET	51
4.1.4	Granulometria à Laser.....	52

4.1.5	Microscópio eletrônico de varredura (MEV).....	54
4.2	ARGAMASSAS.....	56
4.2.1	Preparação das argamassas.....	56
4.2.2	Resistência à compressão.....	56
4.2.2.1	Influência do tipo de Argila.....	58
4.2.2.2	Influência do tipo de fíler.....	59
4.2.3	Tempos de Pega.....	62
4.3	ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	63
4.3.1	Análise Estatística da Resistência à Compressão.....	63
5.	CONCLUSÃO.....	66
5.1	Conclusão.....	66
5.2	Sugestões para trabalhos futuros.....	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição e normas para os tipos de cimento Portland no Brasil (ABNT NBR 16697 2018, Adaptado).....	5
Tabela 2 - Resultados de resistência a compressão dos diferentes teores de substituição(KULIFFAYOVÁ et al., 2012).....	7
Tabela 3-Área específica das amostras (Barbosa e Oliveira 2006).....	8
Tabela 4 -Índices de desempenho dos ensaios de resistência à compressão (LINS, 2017).	8
Tabela 5-Misturas utilizadas (EL-DIADAMONY et al., 2016).....	10
Tabela 6 - Composição do aglomerante das argamassas (ANTONI et al., 2012).....	19
Tabela 7 – Composições das misturas utilizadas (LINS, 2017).....	21
Tabela 8 -Resultado da Fluorescência de raio X (LINS, 2017)	26
Tabela 9-Composição e resistência à compressão de cada amostra (YU,2018)	30
Tabela 10-Variáveis Independente e dependentes	35
Tabela 11-Composição dos cimentos LC ³	40
Tabela 12-Massas que devem ser misturadas por argamassada. (ABNT 7215, 1996)	41
Tabela 13-Resultado da fluorescência de Raios X da argila calcinada e Metacaulim	50
Tabela 14-Resultado da fluorescência de raios x nos fíleres	51
Tabela 15-Resultado BET	52
Tabela 16-Diâmetros referentes a 10%, 50% e 90% do material passante e diâmetro médio .	53
Tabela 17-Espalhamento das Argamassas	56
Tabela 18-Resistência à compressão em cada idade em MPa	57
Tabela 19-Resultados Tempos de Pega nos cimentos LC ³ e referência.....	62
Tabela 20-ANOVA resistência à compressão 28 dias	63
Tabela 21- ANOVA resistência à compressão 91 dias	64
Tabela 22-Teste de Duncan do tipo de argila na resistência à compressão aos 28 dias.....	64
Tabela 23- Teste de Duncan do tipo de argila na resistência à compressão aos 91 dias.....	64
Tabela 24-Teste de Duncan no tipo de fíler na Resistencia a compressão aos 28 dias.....	65
Tabela 25- Teste de Duncan no tipo de fíler na Resistencia a compressão aos 28 dias.....	65
Tabela 26-ANOVA Tempo de pega.....	Erro! Indicador não definido.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1-Resultados resistência à compressão (EL-DIADAMONY et al., 2016).	10
Figura 2 - Mudanças na resistência à compressão do concreto em função do conteúdo de fíler na mistura (MARZOUKI e LECOMTE, 2016)	12
Figura 3 - Efeito de 15% de substituição de fíler na resistência à compressão em argamassas(AQEL; PANESAR, 2016).	13
Figura 4 - Calorimetria do cimento Portland com (PC4) e sem adição de fíler (PC). (LOTHENBACH et al., 2008).	14
Figura 5 - Difração de Raio X em amostras de cimento com e sem adição de fíler (LOTHENBACH et al., 2008).	15
Figura 6 - Diferenças nos volumes das fases hidratadas de um cimento sem adição de fíler calcário. (LOTHENBACH et al., 2008).	16
Figura 7 - Difratomia de raios-X das 4 pastas realizadas, nas idades de 1, 7, 28 e 90 dias. (ANTONI et al., 2012).	18
Figura 8 - Resistência à compressão das misturas binárias e ternárias (ANTONI, 2012).	20
Figura 9 – Índices de desempenho das argamassas. (ROCHI e OLIVEIRA, 2017).	21
Figura 10 - Resistência à compressão da argamassa de cimento LC ³ com argila calcinada (LINS, 2017).	22
Figura 11-Resistência à compressão dos concretos (DHANDAPANI et al., 2018)	23
Figura 12 - Resistência à compressão de LC ³ com argilas contendo diferentes teores de caulinita (SCRIVENER, 2014).	24
Figura 13 - Granulometria dos fíleres. (LINS, 2017).	25
Figura 14 - Índices de desempenho de argamassas com adição de fíleres (LINS, 2017).	27
Figura 15 - Resistência à compressão de cimentos LC ³ com clínquer de diferentes finuras. (SCRIVENER et al., 2015)	28
Figura 16 - Resistência à compressão de cimentos LC ³ com adição de fíler de diferentes finuras. (SCRIVENER et al., 2015).	29
Figura 17-Finura da argila calcinada (SCRIVENER et al., 2015).	29
Figura 18-Módulo de elasticidade dinâmico relativo em diversas idades (YU, 2018)	31
Figura 19-Expansão das amostras submetidas a ataques de sulfatos	32
Figura 20-Resultados da difração de Raios X	32

Figura 21-Organograma do programa experimental.....	34
Figura 22 - Organograma dos ensaios que serão realizados para caracterização dos materiais	38
Figura 23-Mistura das argamassas	42
Figura 24-Corpos de prova moldados	42
Figura 25-Difratograma de raios X do clínquer	45
Figura 26-Difratograma de Raios X Argila calcinada e Metacaulim	46
Figura 27-Difratograma de Raios-X do fíleres	48
Figura 28-Difratograma de Raios X da Gipsita	49
Figura 29-Granulometria a Laser da Argila calcinada e do Metacaulim	52
Figura 30-Granulometria a Laser dos Fíleres.....	53
Figura 31-MEV Fíler A, ampliação 500x	54
Figura 32-MEV Fíler B, ampliação 535x.....	55
Figura 33-MEV fíler C, ampliação 303x	55
Figura 34-Índice de desempenho da resistência à compressão	57
Figura 35-Diferenças no desempenho da argila calcinada e metacaulim aos 28 e 91 dias.....	59
Figura 36-Influência do tipo de fíler nas argilas calcinadas.....	60
Figura 37-Influência do tipo de fíler no metacaulim.....	61

SIMBOLOGIA

SNIC-Sindicato nacional da indústria da construção

LC³- Limestone Calcinated Clay Cement

ABCP-Associação Brasileira de cimento Portland

ABNT-Associação Brasileira de Normas Técnicas

1. INTRODUÇÃO

1.1 IMPORTÂNCIA DO TEMA

O cimento Portland é o material de construção civil mais utilizado no Brasil. Segundo dados do Sindicato Nacional da Indústria do Cimento - SNIC, foram produzidos 57 milhões de toneladas de cimento Portland durante o ano de 2016. Porém o setor tem capacidade de produzir em torno de 100 milhões de toneladas por ano.

O principal componente do cimento Portland é o clínquer, material responsável pela resistência do cimento. Durante a sua produção, grandes quantidades de dióxido de carbono são emitidas, principalmente na decomposição do carbonato de cálcio. Estima-se que, na produção de 1 kg de cimento Portland são emitidos aproximadamente 0,87 kg de CO₂ para a atmosfera (DAMTOFT et al., 2008). Segundo Gartner e Hirao (2015), a indústria cimenteira é responsável pela emissão de 5% a 8% de CO₂ no mundo.

Diante desse cenário, é importante buscar formas de reduzir a emissão de CO₂ na produção do cimento Portland. Atualmente, existem diversas pesquisas para alcançar esse objetivo. Segundo Scrivener (2014), as três principais formas são: a) melhorar a eficiência energética; b) usar combustíveis alternativos; c) substituir o clínquer por materiais cimentícios suplementares.

Quanto às duas primeiras, os ganhos por eficiência energética já alcançaram um patamar de otimização e o uso de combustíveis alternativos está aumentando, porém ainda em proporção incipiente em relação ao total (SCRIVENER, 2014).

Em relação à última, as substituições de clínquer mais utilizadas são as adições minerais. Dentre essas, se destacam o fíler calcário, a escória de alto forno, a cinza volante e a argila calcinada. A escória de alto forno e a cinza volante são adições com capacidade pozolânicas que conferem ao cimento uma quantidade extra de C-S-H, além de serem ótimas sob ponto de vista ambiental, pois são resíduos industriais.

A adição de fíler calcário, escória de alto forno e cinza volante, normatizadas no Brasil, são muito utilizadas pela indústria cimenteira, resultando em grande diminuição no CO₂ liberado. Entretanto, a produção de escória de alto forno e cinza volante não acompanham a produção de cimento Portland (AVET e SCRIVENER, 2018). O Fíler, por sua vez, enquanto material supostamente inerte, tem seu teor de adição limitado por norma no Brasil, embora nesse

ano, a nova versão da ABNT NBR 16697 (2018), tenha aumentado de 10% para 25%. Esse teor está bem mais próximo do especificado em normas européias.

Neste panorama, surgiu o cimento LC³ (Limestone Calcined Clay Cement) que utiliza uma mistura ternária de clínquer, argila calcinada e fíler calcário, sendo os dois últimos materiais abundantes em praticamente todo mundo. Segundo Avet e Scrivener (2018), a proporção de clínquer pode ser reduzida em até 50% nos cimentos LC³.

Promissoras adições minerais, as argilas calcinadas são capazes de obter grandes progressos na diminuição de impactos ambientais, decorrentes da produção de concretos e cimentos (SCRIVENER, 2014).

Além da utilização de adições minerais abundantes, a produção de cimento LC³ não possui custos altos e, ainda, é possível utilizar as estruturas já existentes para produção de cimento Portland, o que o torna extremamente vantajoso economicamente (SCRIVENER, 2014).

O cimento LC³ é estudado em vários países, principalmente na Índia, Cuba e Suíça, enquanto pioneiros nesta área de pesquisa. Foram realizadas duas conferências internacionais e a terceira está prevista para 2019. Porém no cenário brasileiro existem poucas pesquisas utilizando materiais nacionais, o que torna importante seu estudo.

1.2 MOTIVAÇÃO PARA REALIZAÇÃO DA PESQUISA

Diante dos resultados positivos obtidos em pesquisas com cimento LC³, mantendo as características desejáveis do cimento Portland e reduzindo o impacto ambiental, torna-se interessante, portanto, o aprofundamento teórico e científico acerca desse material.

A literatura científica informa que quanto maior o teor de CaCO₃ no fíler, melhor será seu desempenho no cimento LC³, pois a formação do Monocarboaluminato hidratado deriva da reação do CaCO₃, proveniente do fíler, com as aluminas, provenientes das argilas. Lins (2017), no entanto, obteve bons resultados com fíler de baixo teor de carbonato de cálcio.

Tendo em vista o resultado alcançado por Lins (2017), e considerando ainda a escassez de pesquisas acerca da influência do teor de carbonato de cálcio dos fíleres em cimento LC³, torna-se conveniente desenvolver trabalho específico para análise do teor de CaCO₃.

O presente trabalho tem como motivação principal estudar a influência do teor de CaCO₃ nos fíleres, na resistência à compressão do cimento LC³.

1.3 OBJETIVO

Neste tópico será apresentado os objetivos que se espera alcançar durante esse trabalho.

1.3.1 Objetivo geral

Este trabalho tem como objetivo geral comparar a resistência à compressão de cimento LC³ contendo fíleres com diferentes teores de carbonato de cálcio.

1.3.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- Comparar a resistência à compressão de argamassas de cimento LC³ com cimento Portland comum de referência.
- Avaliar a influência da utilização de argila calcinada e metacaulim nos cimentos LC³.
- Avaliar a influência da utilização de fíleres com diferentes teores de CaCO₃.
- Analisar a influência do tipo de fíler e argila no tempo de pega de cimentos LC³.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 CIMENTO PORTLAND

Cimentos, de modo geral, são materiais que possuem capacidade adesiva e coesiva, sendo essas propriedades capazes de criar materiais sólidos compactos (NEVILLE, 2016).

Na construção civil, o cimento Portland é o mais utilizado. Criado em 1824 por Joseph Aspdin, ao aquecer a mistura de argila finamente moída com calcário até eliminação completa do gás carbônico (NEVILLE, 2016). O nome Portland, se originou da semelhança da cor e qualidade do cimento recém-criado com as pedras originárias da Ilhas Portland na Inglaterra, muito utilizadas em construções civis à época (ABCP, 2003). Atualmente, cimento Portland é o nome mundialmente utilizado para designar um cimento criado a partir da mistura de calcário e materiais argilosos (NEVILLE, 2016).

Esse cimento é um aglomerante hidráulico, ou seja, um material que na presença de água sofre endurecimento e, após hidratação, não se decompõe na presença de água (ABCP, 2003). O clínquer, o principal componente, está presente em todos os tipos de cimento Portland e é o material responsável pela resistência e a durabilidade do cimento (ABCP, 2003).

A fabricação do cimento Portland consiste basicamente de três etapas: a) Moagem e mistura da matéria prima; b) Clinquerização; c) Moagem do clínquer e mistura de adições minerais. Durante a primeira etapa, a rocha de calcário é britada e moída e, em seguida, misturada com proporções ideais de argila moída (ABCP, 2003), mistura denominada de farinha crua. As matérias primas devem conter os principais óxidos da composição do clínquer CaO , SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 (GOBBO, 2009).

Na segunda etapa, a farinha crua é pré-aquecida, passando para o forno rotatório. O forno gira lentamente em torno do seu eixo, alçando temperaturas próximas a 1450 graus *Celsius*, transformando-se em pelotas de clínquer. Após o resfriamento rápido, inicia-se a última etapa, em que o clínquer é moído, geralmente em moinhos de bolas, e misturado com adições minerais, originando o cimento Portland (NEVILLE, 2016).

O cimento obtido é composto principalmente pelos seguintes componentes, em proporções variáveis de acordo com o tipo de cimento: Silicato tricálcico (C_3S); Silicato dicálcico (C_2S); Aluminato Tricálcico (C_3A) e o Ferroaluminato tetracálcico (C_4AF) (NEVILLE, 2016).

Os silicatos (C_3S e C_2S) quando hidratados formam o silicato de cálcio hidratado (C-S-H) e o $Ca(OH)_2$, o primeiro é o principal composto responsável pela resistência mecânica do cimento. A hidratação do C_3A ocorre de forma muito rápida e faz a pasta de cimento endurecer precocemente. Tal fenômeno é conhecido como pega instantânea. Desta forma, deve ser adicionado ao cimento o sulfato de cálcio, que reage com o Aluminato tricálcico, formando a Etringita (AFt) (NEVILLE, 2016). O C_3A remanescente pode reagir com a Etringita formada dando origem ao monossulfoaluminato (AFm).

Além dos supracitados componentes básicos do cimento Portland, podem ser acrescentadas adições minerais como materiais pozolânicos ou materiais carbonáticos. Essas adições originam os 5 tipos de cimentos presentes no Brasil (ABCP, 2013).

Esses cimentos são regidos pela norma ABNT NBR 16697 de 2018. A tabela 1 resume cada tipo de cimento e suas composições.

Tabela 1 – Composição e normas para os tipos de cimento Portland no Brasil (ABNT NBR 16697 2018, Adaptado).

Tipo de Cimento	Adições	Sigla
Cimento Portland comum	Escória, material pozolânicos ou fíler (0-5%)	CP I
		CP I-S
Cimento Portland Composto	Escória (6-34%), materiais pozolânicos (0-15%)	CP II-E 32
	Material pozolânicos (6-14%) e Fíler (0-15%)	CP II-Z
	Fíler (11-25%)	CP II-F
Cimento Portland de Alto-Forno	Escória (35-75%) e Fíler (0-10%)	CP III
Cimento Portland Pozolânico	Pozolana (15-50%) e Fíler (0-10%)	CP IV
Cimento Portland de alta Resistência inicial	Fíler (0-10 %)	CP V
Cimento Portland Resistente aos Sulfatos	Estes cimentos são designados pela sigla RS.Ex.:CPII-40 RS	

A fabricação do cimento Portland é responsável por cerca de 5% da produção mundial de CO_2 (GARTNER e HIRAO, 2015). Segundo Scrivener (2014), 40 % da emissão é causada pelo uso de combustíveis fósseis, enquanto os outros 60% são oriundos da descarbonatação da

rocha calcária, que é demonstrada na equação 1. Segundo Pinto (2013) a equação gera proporcionalmente em massa 56% de CaO e 44% de CO₂.



Adições minerais são alternativas promissoras para diminuir o impacto ambiental da produção de cimento, porém as adições mais comuns como a escória e a cinza volante não são produzidas em quantidades suficientes. A escória pode substituir até 90 % de clínquer, mas sua produção no mundo é somente 5% da produção de cimento Portland. As cinzas volantes são produzidas em maiores quantidades, aproximadamente 30% da produção de cimento Portland porém não estão disponíveis em diversos países. Argilas calcinadas são frequentemente usadas como materiais pozolânicos e estão presentes no mundo inteiro, entretanto os baixos teores de substituição utilizados (somente até 30%) e o alto custo de calcinação são barreiras para incremento do uso em larga escala desta adição (SCRIVENER, 2014).

Antoni (2012) estudou a utilização de misturas de argila calcinada com fíler calcário em substituição ao clínquer, constatando a existência de reações sinérgicas entre os dois materiais. Essas reações conferem ao cimento ganhos de desempenho. Esse novo cimento, chamado de LC³, tornou-se uma boa alternativa para reduzir a emissão de gases estufa.

2.2 ARGILA CALCINADA

Romanos e egípcios, há muito tempo, faziam uso de argilas calcinadas como material aglomerante. Posteriormente a argila passou a ser utilizada como uma substituição do clínquer. No Brasil, em 1965, o uso da argila como substituição ao clínquer, teve início, na construção da barragem de Japiá (ZAMPIERI, 1989)

As argilas são formadas através do intemperismo de rochas. Cada partícula é formada por diversas combinações de camadas de sílica e alumina, formando os diferentes tipos de argilominerais. Os tipos mais comuns são a caulinita, montemorilonita e a illita (FERNANDEZ LOPEZ, 2009). De acordo com Zampiere (1989), Fernandez Lopez (2009) e (TIRONI et al., 2014), as argilas cauliníticas são as argilas que apresentam maior atividade pozolânica.

Para obter essas propriedades pozolânicas as argilas devem passar por processos de calcinação. Esse processo consiste na ativação da argila e posterior moagem. (LINS, 2017). A ativação pode ser realizada por vários métodos. A ativação por tratamento térmico é amplamente usada para prover características pozolânicas às argilas. Em elevadas temperaturas, as argilas perdem hidroxila, processo conhecido como desidroxilação. A remoção da hidroxila deixa a estrutura amorfa, garantindo maior reatividade. O tipo de argilomineral presente e a

temperatura de calcinação influencia a reatividade final das argilas. Em comparação à outras argilas, a argila caulínica apresenta a menor temperatura de calcinação para obter boa reatividade (FERNANDEZ LOPEZ et al., 2009).

Após o processo de calcinação, as argilas podem sofrer reações pozolânicas ao serem adicionadas ao cimento. As reações pozolânicas são o principal motivo para o bom desempenho mecânico dos cimentos com argilas calcinadas (ZAMPIERI, 1989). Resumidamente, essa reação acontece quando as sílicas e aluminatos derivados das argilas reagem com o hidróxido de cálcio derivado das reações de hidratação do cimento, formando quantidades extras de silicatos e aluminatos hidratados que possuem atividade cimentícia (NEVILLE, 2011). A equação 2 mostra de forma simplificada como ocorre as reações pozolânicas (SOUZA, 2013).



2.2.1 Efeitos da adição de argila

As argilas calcinadas, como já mencionado, podem melhorar a resistência do cimento através das reações pozolânicas. Estudos obtidos por Kuliffayová et al (2012) mostraram melhora no desempenho mecânico de cimentos com adição de uma argila calcinada contendo 36% de caulinita. O autor utilizou teores de substituição de 5, 10 e 15 %, cujos resultados obtidos estão expressos na Tabela 2.

Os primeiros números do nome da amostra representam o teor de substituição da mistura. Observa-se que aos noventa dias, todas as amostras obtiveram resultados superiores a referência.

Tabela 2 - Resultados de resistência a compressão dos diferentes teores de substituição (KULIFFAYOVÁ et al., 2012).

Indicação da composição	Resistência a compressão MPa	
	28 dias	90 dias
0MKCC	40,6	44,6
5MKCC	38,6	60,8
10MKCC	45,3	65,2
15MKCC	50,2	54,6

Já Barbosa e Oliveira (2006) estudaram o efeito da finura da argila na resistência à compressão de cimentos. Foram utilizadas duas amostras da mesma argila, uma passante na

peneira #200 e outra passante na peneira #350. A Tabela 3 mostra os resultados de área específica pelo método de Blaine.

Tabela 3-Área específica das amostras (Barbosa e Oliveira 2006)

Amostras	Área específica (m ² g ⁻¹)			
	In natura	700 °C	800 °C	900 °C
Caulim #200	2,13	2,09	1,93	1,97
Caulim #325	2,58	2,36	2,5	2,15

A argila passante na peneira #350 apresenta maior área específica, como esperado, por ser mais fina. No trabalho foram utilizados teores de substituição de 10, 20, 30 e 40%. No resultado do ensaio de resistência à compressão simples, a maioria das amostras obteve resistência à compressão superior à referência, os maiores resultados foram obtidos com o caulim calcinado a 700 graus *Celsius* e com até 30% de substituição. É importante ressaltar também que as amostras mais finas obtiveram melhores resultados, provavelmente devido ao maior refinamento dos poros.

Teores de substituição elevados foram estudados por Lins (2017). Em sua dissertação, estudou 2 tipos de argilas calcinadas, uma menos amorfa e outra com alto teor de pozzolanicidade – “metacaulim”, com teores de substituição de 15, 30, 45 e 60%. As amostras foram chamadas de A e M, seguido do teor de substituição usado.

Tabela 4 -Índices de desempenho dos ensaios de resistência à compressão (LINS, 2017).

Argamassas	1 dia	3 dias	7 dias	28 dias	91 dias
REF	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
A15	103,9	122,4	126,9	118,0	102,8
A30	77,3	103,0	122,0	122,6	106,3
A45	53,0	81,9	100,8	113,6	93,5
A60	38,3	63,5	81,9	106,6	100,7
M15	103,2	131,6	154,0	129,8	137,4
M30	93,9	119,6	155,0	137,2	140,4
M45	62,2	87,7	125,2	152,9	154,3
M60	23,0	43,4	62,3	115,2	123,2

A Tabela 4 mostra os índices de desempenho relativos a ensaios de resistência à compressão comparados com a referência. O índice de desempenho é calculado através da NBR

5752 (2014) que determina o índice de desempenho de materiais pozolânicos em cimento Portland, ele é calculado como a divisão entre resistência média do cimento com materiais pozolânicos e a resistência média do cimento sem adição, sendo expresso em porcentagem. Padronizando os espalhamentos assim como determina a norma, é possível adaptar a equação para comparação de qualquer cimento com adições e um cimento Portland de referência. Pode-se observar que todas as substituições, incluindo a com teor de 60%, apresentaram melhora na resistência mecânica aos 28 dias.

Além da resistência à compressão, Fernandez (2011) verificou, através de ensaios de sorptividade e porosidade capilar, que as argilas podem melhorar aspectos ligados à durabilidade da pasta de cimento.

Como mostrado, as argilas calcinadas são consagradas na literatura como ótimas formas de diminuir o teor de clínquer do cimento mantendo suas características ou até incrementando-as. Porém Scrivener (2014) destaca que geralmente as substituições de argila não ultrapassam 30% e o alto custo advindo da calcinação impede seu uso em larga escala, mostrando a necessidade de uma nova forma de substituição.

2.3 METACAULIM

Como já citado as argilas com altos teores de caulinita são as que apresentam maior atividade pozolânica. Essas argilas quando calcinadas com temperaturas entre 600 a 800 graus *celsius*, levam desidroxilação da estrutura cristalina da caulinita, formando uma argila com alto teor de aluminatos reativos chamada “metacaulim” (ANTONNI,2012). Segundo El-Diadamony et al (2016), o metacaulim é um produto de desidratação amplamente amorfo derivado da caulinita.

Devido a essa alta reatividade, elevados resultados de resistência a compressão de cimentos com adições de metacaulim foram alcançados. El-Diadamony et al (2016), realizaram ensaios de resistência à compressão de amostras de cimentos com adição de metacaulim, a misturas usadas são mostradas na Tabela 5.

Tabela 5-Misturas utilizadas (EL-DIADAMONY et al., 2016)

Composição das misturas de diferentes OPC-MK, %					
Nome da mistura	OPC	M1	M2	M3	M4
OPC	100	95	90	85	80
MK	0	5	10	15	20

Os resultados dos ensaios de resistência à compressão estão demonstrados na Figura 1. Os autores ressaltam que houve um acréscimo de resistência na amostra com 5% de substituição enquanto nas outras misturas o resultado ficou muito próximo à referência.

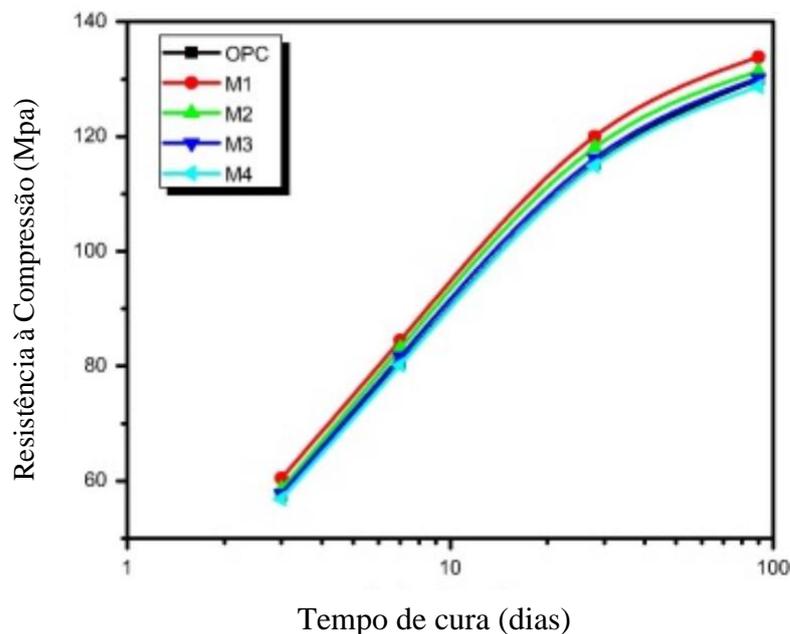


Figura 1-Resultados resistência à compressão (EL-DIADAMONY et al., 2016).

Outras pesquisas como a realizada por Lins (2017) mostram a diferença entre o metacaulim e argilas calcinadas mais pobres em caulinita. Esses resultados são mostrados no tópico 2.2.1 na Tabela 4, nota-se que o metacaulim obteve ótimos índices de desempenho, em todos os teores de substituição. O metacaulim também obteve índices de desempenho consideravelmente maiores que a argila calcinada comum.

2.4 FÍLER CALCÁRIO

O fíler é um material muito fino, que por suas propriedades físicas altera o comportamento do cimento (NEVILLE, 2011). O fíler calcário é um tipo de fíler obtido através

da moagem de rochas calcárias (MOREIRA, 2017). Segundo Lothenbach et al. (2008) o cimento com adição de fíler é o mais utilizado na Europa, sendo possível chegar até 35% de substituição, além de ser utilizado em outros 25 países. No Brasil, a ABNT limita o uso de adições de fíler calcário em até 25% nos cimentos CP-II.

A produção de fíler não necessita de processos de calcinação. Este fato, somado a abundância do material, o torna uma boa opção para substituição de clínquer (LINS, 2017).

2.4.1 Efeitos da adição de fíler

Por ser um material com baixa reatividade, o fíler ao ser adicionado à pasta de cimento atua principalmente em efeitos físicos, os principais sendo: a distribuição das partículas, a criação de pontos de nucleação e a diluição da pasta. A distribuição das partículas de fíler atua preenchendo os espaços vazios não ocupados pelas partículas de cimento. O preenchimento dos espaços aumenta a densidade do material e refina seus poros. Já os pontos de nucleação diminuem as barreiras de energia e fazem os produtos de hidratação precipitarem mais rápido, resultando em significativa melhora no comportamento mecânico da pasta nas primeiras idades (AQEL e PANESAR, 2016).

A diluição, ao contrário dos outros efeitos citados, traz malefícios ao cimento, já que, ao substituir o clínquer, é reduzida no cimento a quantidade de material reativo, causando aumento da relação água/cimento efetiva (IRASSAR, 2009). Adições de fíler com teor maior que 5% podem ter os outros efeitos anulados pela diluição. Adições menores que esse valor, dessa forma, não causam mudanças no desempenho mecânico do cimento (AQEL; PANESAR, 2016).

A restrição quanto uso de altos teores de substituição de fíler pode ser demonstrada nos estudos de Marzouki e Lecomte (2016). Em seu estudo, realizou ensaios de resistência compressão em amostras de cimento com substituição de fíler. Os resultados são mostrados na Figura 2.

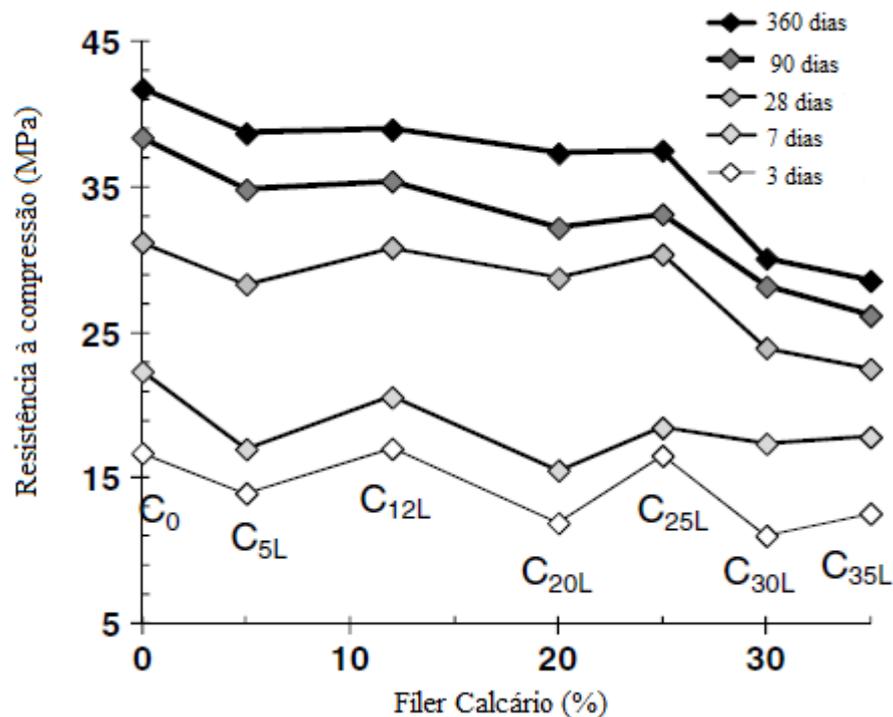


Figura 2 - Mudanças na resistência à compressão do concreto em função do conteúdo de fíler na mistura (MARZOUKI e LECOMTE, 2016)

As amostras foram chamadas de C, seguido do respectivo teor de substituição, onde C₀ é a amostra de referência. Pode ser observado que nas primeiras idades todos os teores de substituição ficaram próximos às referências devido ao efeito de aceleração da hidratação causado pelo fíler. Porém, nas idades avançadas fica evidente a queda expressiva de resistência em teores maiores que 25% de substituição (MARZOUKI e LECOMTE, 2016)

Outra característica importante é a finura do material e sua relevância foi estudada por Aqel e Panesar (2016). No estudo, os autores, utilizando-se de substituições de 5,10 e 15% em dois tipos de cimentos e realizaram ensaios de resistência à compressão.

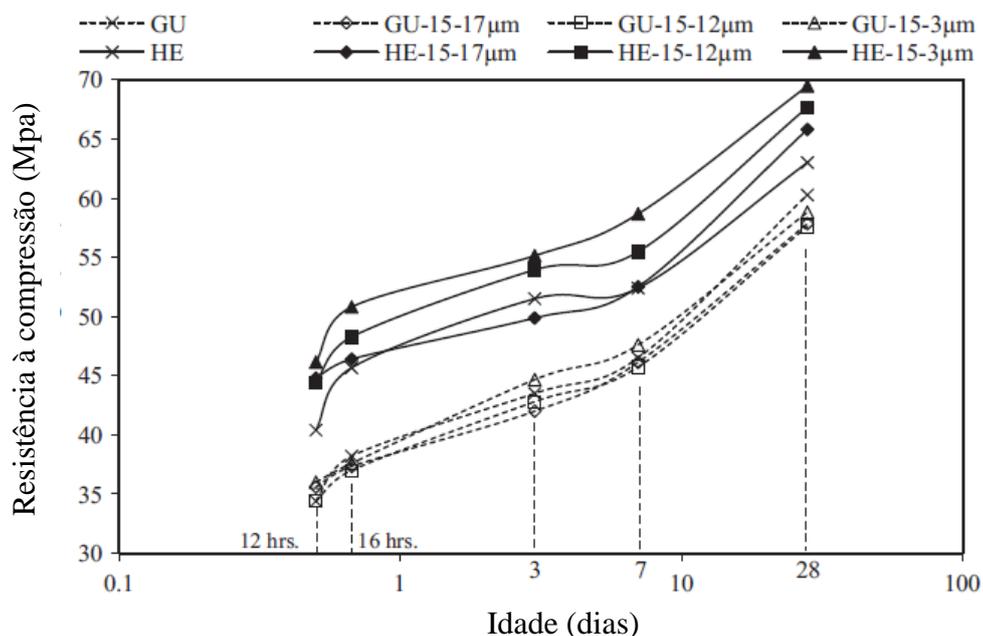


Figura 3 - Efeito de 15% de substituição de fíler na resistência à compressão em argamassas(AQEL; PANESAR, 2016).

As amostras foram nomeadas usando a sigla do cimento, o teor de substituição e o tamanho da partícula de fíler calcário adicionado. Aqel e Panesar (2016) observaram que nos dois tipos de cimento, GU e HE, a menor partícula de fíler foi a que alcançou melhores resultados de resistência à compressão. Esse resultado mostra que a finura do fíler está diretamente ligada com seu desempenho mecânico. Resultados semelhantes foram obtidos nos outros teores de substituição, porém o efeito ficou mais evidente no teor de 15 %.

Como mencionado, o fíler promove aceleração da hidratação do cimento ao criar pontos de nucleação. Através de ensaios de calorimetria, Lothenbach et al. (2008) confirmou esse resultado ao obter, em seu estudo, maior liberação de calor em uma amostra com 4% de substituição de fíler calcário (PC4), comparando com uma amostra de referência (PC). O resultado é mostrado na Figura 4.

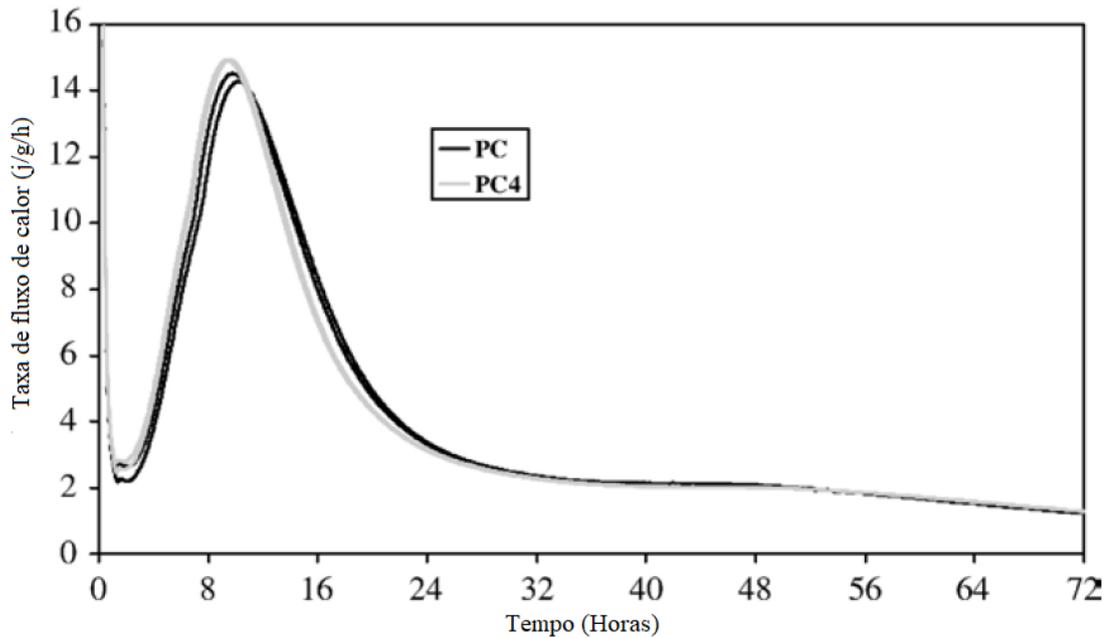


Figura 4 - Calorimetria do cimento Portland com (PC4) e sem adição de fíler (PC).
(LOTHENBACH et al., 2008).

2.4.2 Hidratação do cimento com fíler

Por muito tempo, o fíler calcário foi tratado como um material inerte, porém vários autores, como Bonavetti, Rahhal e Irassar (2001), Bentz (2006), Lothenbach et al. (2008), Marzouki e Leconte (2016), Aqel e Panesar (2016), notaram a existência de uma reação entre o carbonato de cálcio (CaCO_3) e fases da alumina presente no cimento, formando o monocarboaluminato hidratado ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$).

A formação de monocarboaluminato é favorecida em relação a formação do monossulfoaluminato, que já era produzido na hidratação do cimento Portland comum, estabilizando a produção de Etringita (BENTZ, 2006). De forma resumida, o fíler, quando adicionado ao cimento durante a hidratação, acelera a formação de etringita e posteriormente inibe ou diminui a formação do monossulfoaluminato e, além disso, pelo efeito físico, acelera a formação de C-S-H.

Estes efeitos podem ser confirmados com o trabalho de Lothenbach et al. (2008). A autora fez ensaios de difratometria de raios X em amostras com 4% de adição e sem substituição de fíler, respectivamente PC4 e PC.

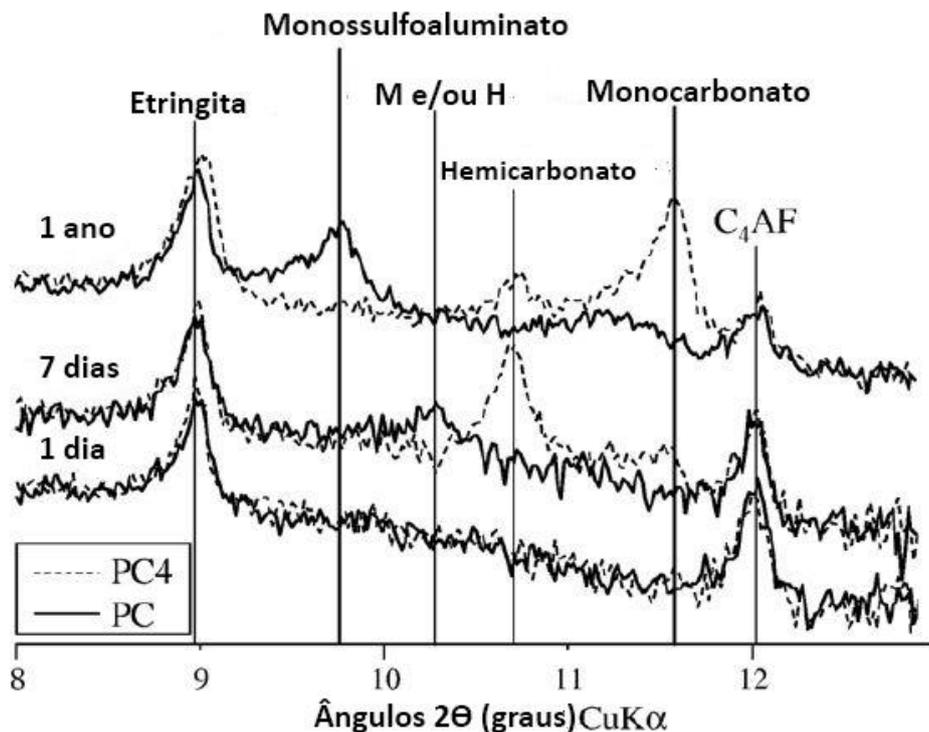


Figura 5 - Difração de Raio X em amostras de cimento com e sem adição de fíler (LOTHENBACH et al., 2008).

No cimento com adição de fíler calcário, é notável a mudança de comportamento, observando-se a formação de um novo composto, o monocarboaluminato, em detrimento do monossulfoaluminato, estabilizando-se a formação de Etringita. Resultados semelhantes foram encontrados por Bonavetti, Rahhal e Irassar (2001). Cabe salientar que a finura do fíler e quantidade de alumina presente no cimento alteram a quantidade de monocarboaluminato formado (LINS, 2017).

Ainda segundo Lothenbach et al. (2008), a influência das formações de monocarboaluminato é benéfica ao desempenho mecânico e a porosidade do cimento, pois a formação desse composto causa um aumento de volume nas fases sólidas. Os gráficos da Figura 6 mostram resultados obtidos através de modelos termodinâmicos.

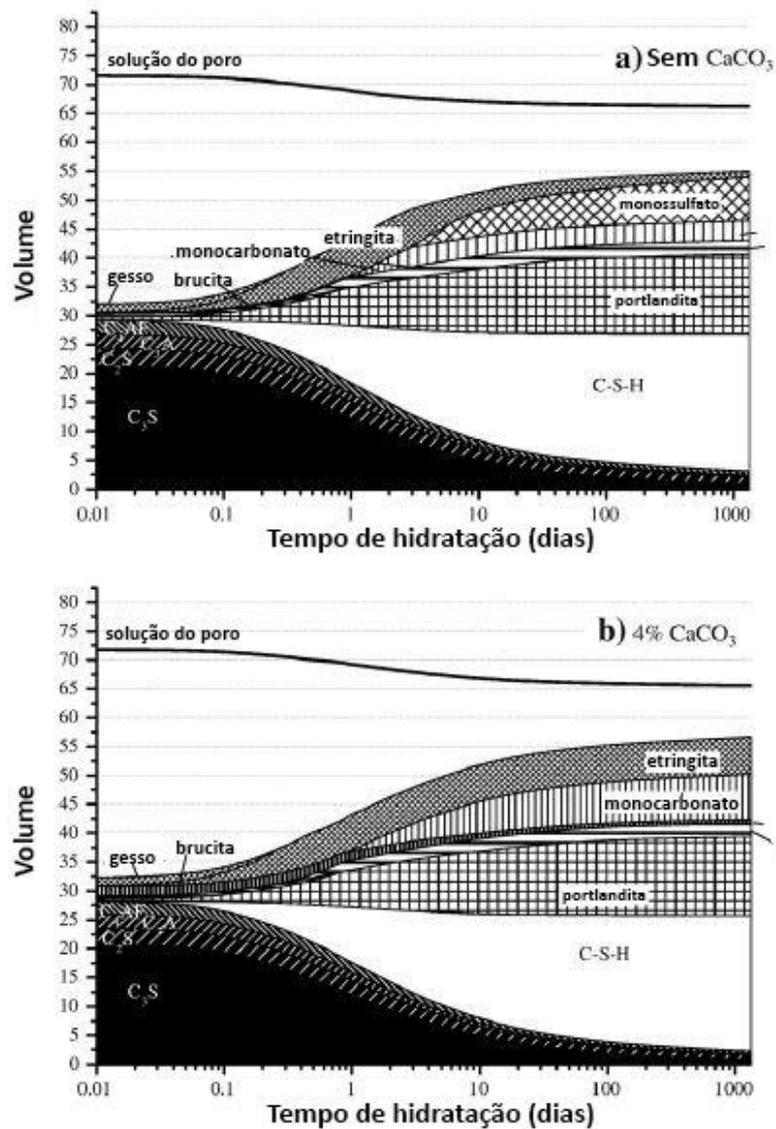


Figura 6 - Diferenças nos volumes das fases hidratadas de um cimento sem adição de fíler calcário. (LOTTHENBACH et al., 2008).

Pela Figura 6 observa-se que na amostra sem adição de fíler, não foi verificado a presença do monocarboaluminato e nota-se também que ao aumentar o tempo de hidratação o volume da Etringita diminui. Já no cimento com adição de fíler, o monocarboaluminato é formado e o volume da Etringita se mantém estável. Esse resultado corrobora o difratograma de raios X mostrado na Figura 5 confirmando que o fíler propicia a formação de Carboaluminatos e estabiliza a Etringita formada. Na Figura 6, percebe-se, também, que os Carboaluminatos os aumentaram o volume do sistema, diminuindo seus poros.

2.5 CIMENTO LC³

Como já citado neste trabalho as argilas calcinadas e o fíler, quando adicionados separadamente aos cimentos, podem trazer benefícios. No entanto, segundo Scrivener (2014), esses materiais possuem limitações que os impedem de ser usados como a principal substituição dos cimentos. As argilas calcinadas geralmente não ultrapassam 30 % de substituição e possuem alto custo, devido ao processo de calcinação. O fíler, por sua vez, gera quedas na resistência mecânica do cimento quando adicionado em teores maiores que 15%. Esses fatos mostram a necessidade de uma nova forma de substituição.

Buscando dar opções de novas substituições ao cimento, Antoni et al. (2012) estudou o uso de misturas de argila calcinada e fíler calcário como alternativa ao clínquer. A ideia é que a alumina proveniente da argila possa reagir com o fíler calcário, permitindo altos teores de substituições.

Essa mistura ternária (Argila calcinada, fíler e clínquer) foi chamada de cimento LC³, proveniente de seu nome em inglês *Limestone Calcinated Clay Cement*. Com esse material tem-se obtidos bons resultados de resistência mecânica e durabilidade, atribuídos à reação sinérgica entre o fíler calcário e a argila calcinada (LINS, 2017).

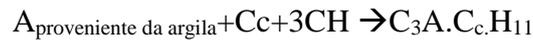
Através dessas propriedades o cimento LC³ se mostra como uma ótima opção para reduzir a emissão de gás carbônico. Seus teores de substituição podem ser de até 50%, reduzindo muito a quantidade de clínquer utilizada. O fíler é um material abundante e não necessita de nenhum tratamento térmico para ser utilizado. As argilas, por mais que precisem de tratamento térmico, apresentam temperatura de calcinação de aproximadamente 650 graus *Celsius*, inferior a temperatura de 1450 graus *Celsius* necessários para a clinquerização (SCRIVENER, 2014).

2.5.1 Hidratação do cimento LC³

No cimento LC³ a hidratação dos silicatos (C₂S e C₃S) ocorre de forma semelhante ao que ocorre na hidratação do cimento Portland, formando o C-S-H e o hidróxido de cálcio. A influência da argila calcinada, como em uma mistura binária, gera um ganho extra de C-S-H através da reação pozolânica (LINS, 2017).

Entretanto, esse C-S-H extra obtido através da reação pozolânicas não é o único ganho de desempenho promovido pelo cimento LC³. Notam-se reações sinérgicas entre o fíler calcário e a argila calcinada formando o monocarboaluminato hidratado. Essa reação ocorre de maneira

semelhante à misturas binárias de cimento e fíler. Nessas misturas a alumina presente no sistema é proveniente do C₃A, tendo baixa disponibilidade. No cimento LC³, a adição da argila calcinada aumenta a disponibilidade de alumina e possibilita que o monocarboaluminato hidratado seja formado em grandes quantidades (LINS,2017). A reação sinérgica foi descrita por Scrivener (2014).



Sendo:

A é o Aluminato

Cc é Carbonato de cálcio

CH é Hidróxido de cálcio

e C₃A.Cc.H₁₁ é o Carboaluminato hidratado.

Antoni et al. (2012) mostrou a formação desses compostos. No ensaio de difratometria de raio X, o autor utilizou 4 amostras, sendo: A referência OPC (100% de cimento), MK30(30% de metacaulim), LS15 (15% de fíler), MK-B45 (30% de metacaulim e 15 % de fíler). O resultado obtido é mostrado na Figura 7.

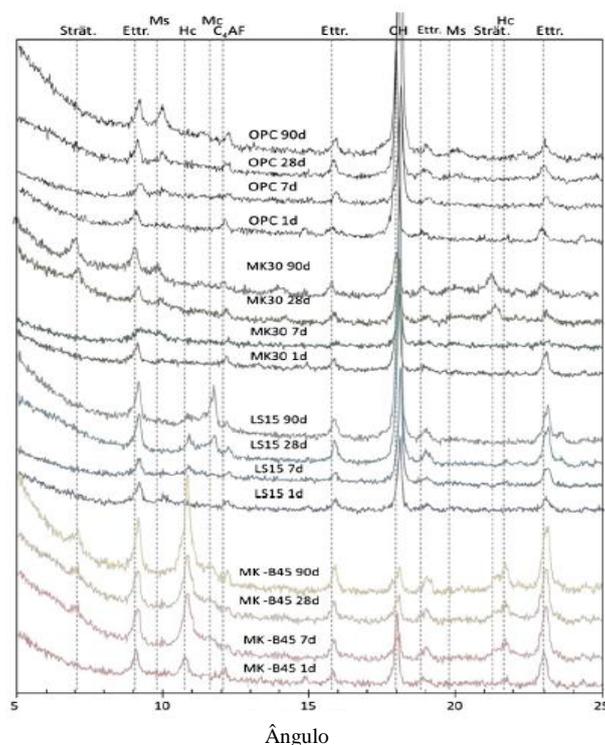


Figura 7 - Difratometria de raios-X das 4 pastas realizadas, nas idades de 1, 7, 28 e 90 dias. (ANTONI et al., 2012).

Na Figura 7 observa-se que no cimento de referência não foi detectado a presença de monocarboaluminato hidratado. Esse composto é produzido em misturas binárias de fíler LS15 e aparece com maior intensidade no cimento LC³ MK-B45. Isso ocorre, pois, a formação do monocarboaluminato é derivada da reação das aluminas com o carbonato de cálcio presente no fíler, ao se adicionar argila é aumenta-se a disponibilidade de aluminas favorecendo a formação do composto.

A formação do monocarboaluminato hidratado é benéfica ao sistema contribuindo para resistência mecânica e durabilidade do material já que o composto preenche os vazios do material e diminui sua rede porosa. Além disso a sua formação estabiliza a Etringita, diminuindo a formação do monossulfoaluminato (LOTHENBACH et al., 2008).

2.5.2 Desempenho mecânico

Uma das principais características esperadas do cimento é seu desempenho mecânico. Em diversas utilizações essa é a característica mais desejável ao cimento.

Antoni et al. (2012) estudou diversas amostras de cimento LC³ em ensaios de resistência à compressão. O autor comparou as amostras com a referência de 100% de cimento e também com duas amostras binárias – cimento e fíler/cimento e metacaulim. As amostras estudadas são exemplificadas na Tabela 6.

Tabela 6 - Composição do aglomerante das argamassas (ANTONI et al., 2012).

Argamassa	Cimento Portland (%)	Fíler Calcário	Metacaulim (%)
Referência	100	0	0
LS15	85	15	0
MK30	70	0	30
MK-B15	85	5	10
MK-B30	70	10	20
MK-B45	55	15	30
MK-B60	40	20	40

Com essas argamassas o autor realizou ensaios de resistência à compressão, cujos resultados são expressos na Figura 8.

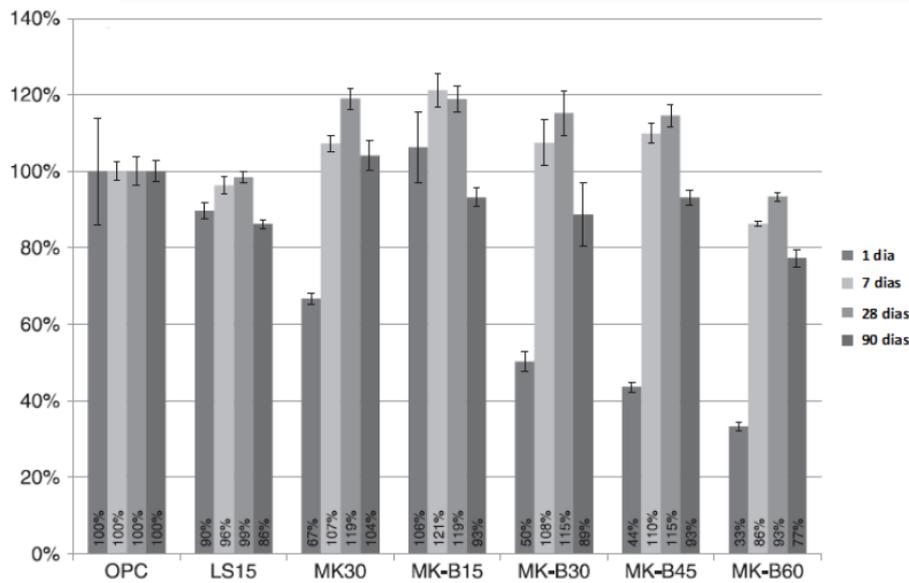


Figura 8 - Resistência à compressão das misturas binárias e ternárias (ANTONI, 2012).

Nota-se que as misturas de LC³, exceto a com 60% de substituição, obtiveram resultados superiores que a referência aos 28 dias e, mesmo a amostra MK-B60, apresentou 93% da resistência de referência, valor expressivo, considerando o alto teor de substituição. É importante destacar que as misturas de cimento LC³ foram feitas na proporção de 2:1 entre argila e fíler.

Essa proporção foi analisada por diversos autores, como Damidot et al., (2011), Antoni (2013) e Rochi e Oliveira (2017), onde a melhor proporção encontrada foi a de 2:1 entre argila calcinada e fíler.

Rochi e Oliveira (2017) realizaram ensaios de resistência à compressão de argamassas de cimentos LC³ com teor de substituição de 45%. Com esse teor, as autoras variaram a proporção entre a argila calcinada e o fíler calcário. Foram feitas 4 diferentes proporções, 1:1, 1:2, 2:1 e 3:1, sendo o primeiro número a proporção de argila calcinada e o segundo, de fíler. O resultado obtido pode ser visto na Figura 9.

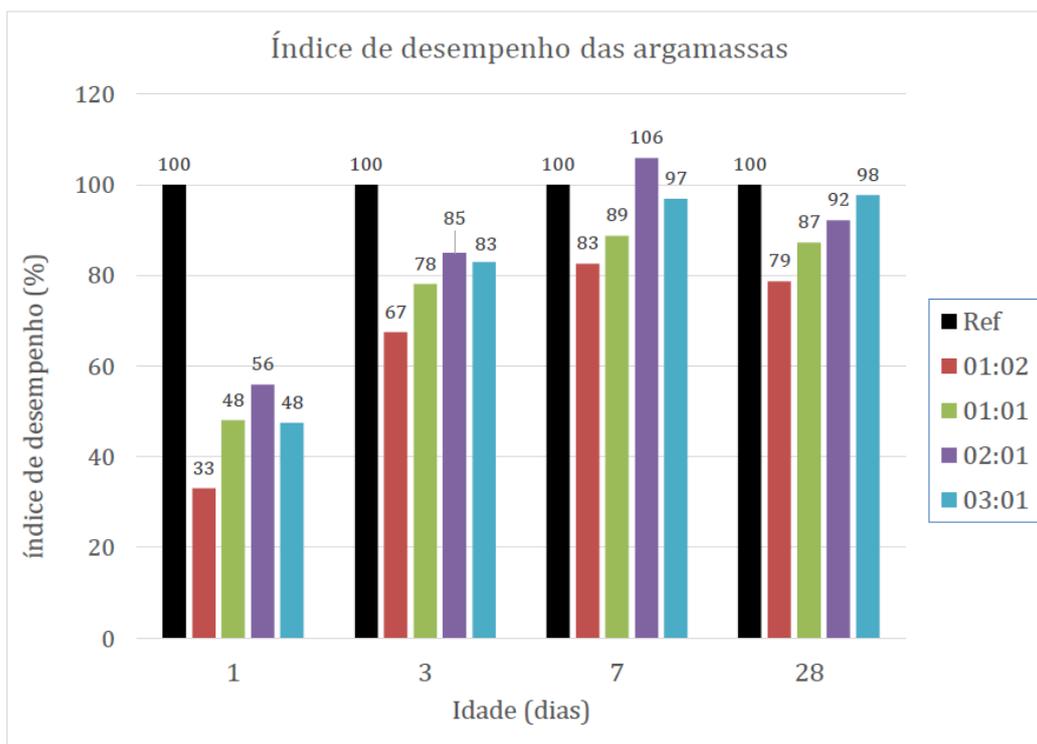


Figura 9 – Índices de desempenho das argamassas. (ROCHI e OLIVEIRA, 2017).

De acordo com a Figura 9, as proporções que obtiveram melhores resistências aos 28 dias foram a 2:1 e a 3:1. A proporção de 3:1 apresentou o melhor resultado, possivelmente devido às reações pozolânicas da argila. Porém, as argilas possuem alto custo de calcinação, sendo, então, a proporção mais vantajosa do ponto de vista ambiental e econômico a de 2:1. Devido à pequena diferença de desempenho mecânico entre a proporção 3:1, a proporção de 2:1 se apresenta como a melhor opção.

LINS (2017), utilizando também a proporção de 2:1, estudou várias misturas de cimentos LC³. Os teores de substituições estudados são mostrados na Tabela 7.

Tabela 7 – Composições das misturas utilizadas (LINS, 2017)

Cimento	CP-I (%)	Substituição Total (%)	Fíler calcário A (%)	Argila Calcificada (%)
FA15	85	15	5	10
FA30	70	30	10	20
FA45	55	45	15	30
FA60	40	60	20	40

Para estudar o desempenho da pasta endurecida, Lins realizou ensaios de resistência à compressão, cujos índice de desempenho são apresentados na Figura 10.

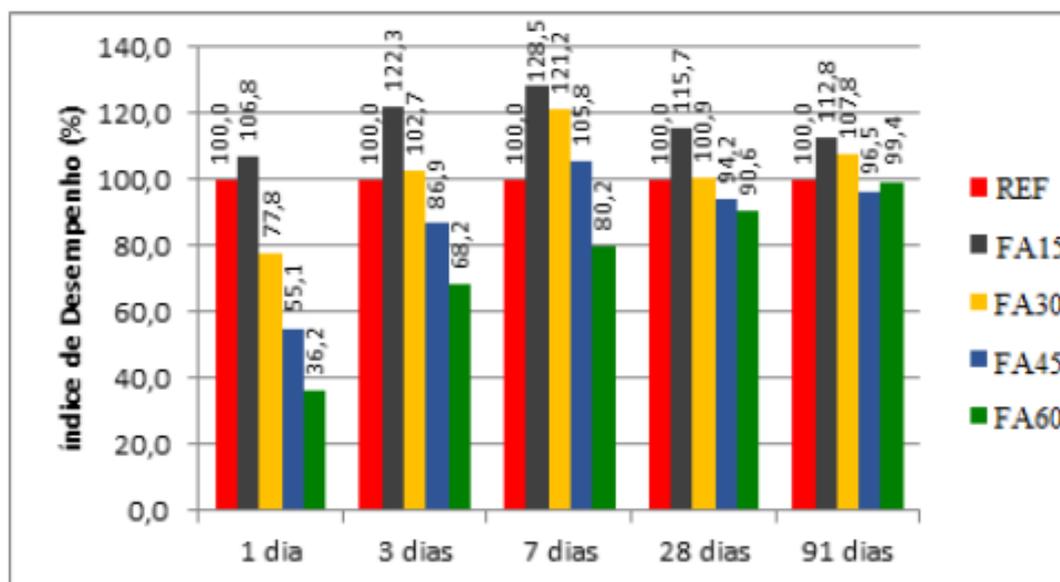


Figura 10 - Resistência à compressão da argamassa de cimento LC³ com argila calcinada (LINS, 2017).

Percebe-se que no primeiro dia somente a amostra com 15% de substituição superou a referência. As amostras FA15 e FA30 obtiveram aos 28 dias resultados superiores a referência, enquanto que as amostras FA45 e FA60 obtiveram resultados muito próximos à argamassa de referência.

Considerando a baixa relação cimento/clínquer, a autora ressaltou que os resultados com altos teores de substituição como 60% foram interessantes, pois mesmo reduzindo 60% do clínquer as resistências dessas amostras ficaram próximas a referência.

Analisando o gráfico é possível perceber que a resistência diminui à medida que o teor de substituição aumenta, mas em idades mais tardias os resultados se aproximam. Essa aproximação segundo a autora pode estar relacionada as reações pozolânicas ou a formação de monocarboaluminato que segundo Antoni (2013) acontece de forma mais lenta.

Lins(2017) realizou, também, misturas com metacaulim em substituição a argila calcinada. Com essa adição, todos teores de substituição ficaram superiores a referência em todas as idades. Esses resultados mostram a eficiência do metacaulim.

Dhandapani et al (2018) estudou a resistência à compressão de cimento LC³ em concretos. O autor comparou o cimento LC³ com 45 % com outros dois tipos de cimento

Portland, o OPC que não possuía adições e o FA30 que possuía 30% de cinza volante. Para analisar o desempenho mecânico dos cimentos, o autor realizou 3 traços de concreto para cada tipo de cimento. Os dois primeiros concretos M30 e M50 foram dosados para atingirem 30 Mpa e 50Mpa aos 28 dias, respectivamente. Já o terceiro traço (C mix) foi dosado com a mesma relação água cimento independentemente do tipo de cimento. A Figura 11 mostra os resultados de resistência à compressão.

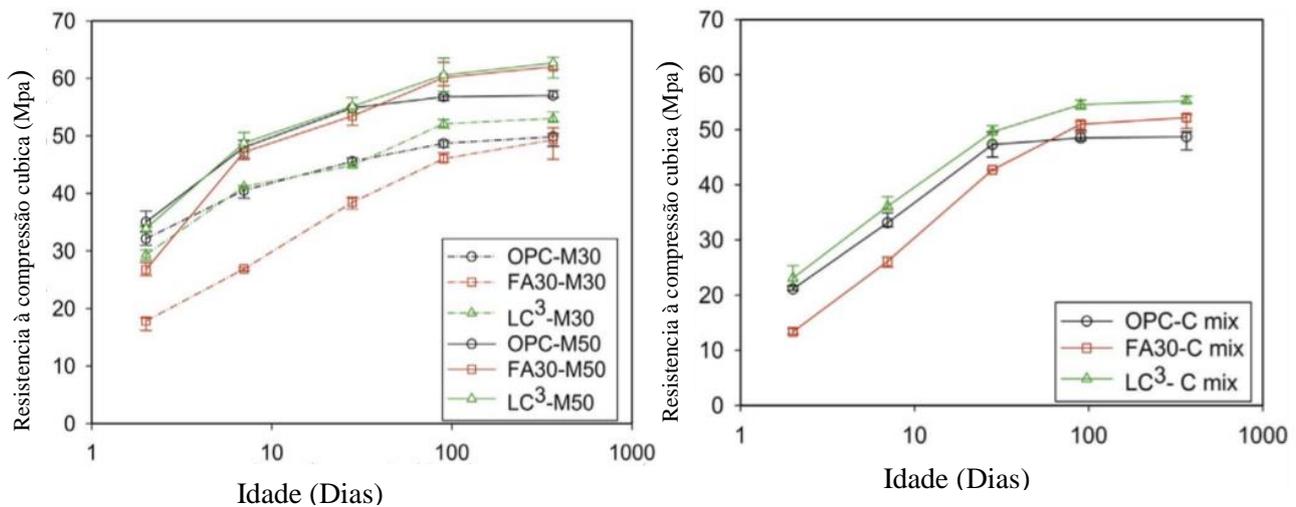


Figura 11-Resistência à compressão dos concretos (DHANDAPANI et al., 2018)

Observa-se que o cimento LC³ obteve, em idades avançadas, maiores resistências à compressão que os outros cimentos nas 3 dosagens realizadas. Segundo o autor, os resultados do traço C-mix exibem as melhores características de hidratação do cimento LC³. Esses resultados mostram que concretos com cimento LC³, utilizando a mesma proporção de material, podem alcançar resultados de resistência à compressão superiores a concreto dosados com os cimentos OPC e FA30 (DHANDAPANI et al., 2018).

2.5.3 Influência das Adições Mineraias

2.5.3.1 Argila calcinada

Segundo Moreira (2017), o teor de caulinita presente nas argilas calcinadas é importante para seu desempenho nas pastas de cimento LC³, considerando que a caulinita é o principal material responsável pelas reações pozolânicas.

Scrivener (2014) realizou ensaios de resistência à compressão de cimentos LC³ com argilas de diferentes teores de caulinita, que é mostrado na Figura 12.

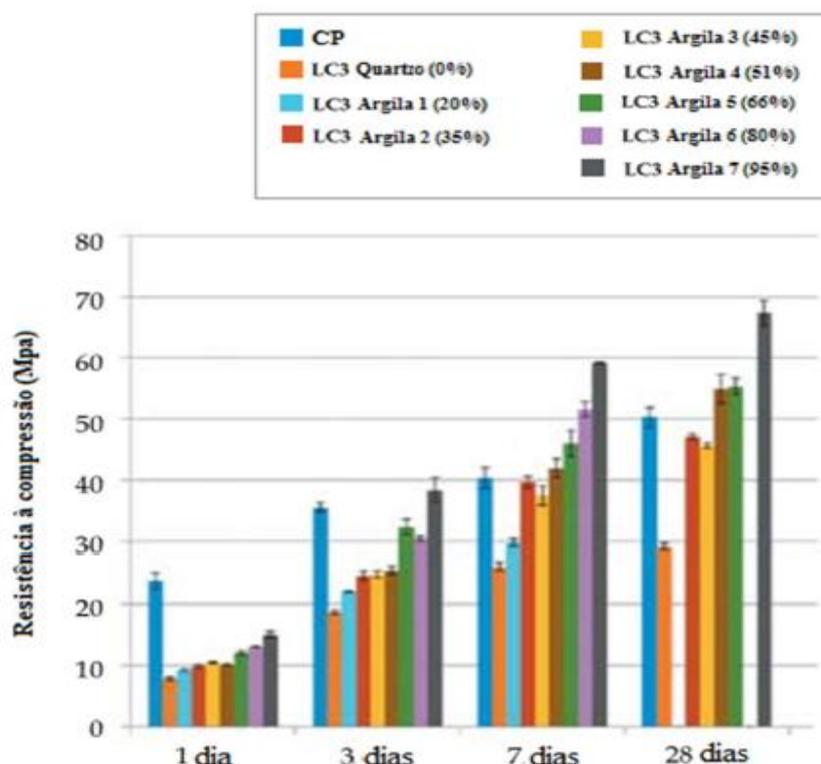


Figura 12 - Resistência à compressão de LC³ com argilas contendo diferentes teores de caulinita (SCRIVENER, 2014).

Os resultados mostram que quanto maior o teor de caulinita, maior a resistência à compressão do cimento LC³, demonstrando a importância desse parâmetro para mistura. Na mesma pesquisa, Scrivener ressalta que o cimento LC³ não necessita de argila com grandes quantidades de caulinita já que mesmo com baixos teores os resultados foram aceitáveis.

2.5.3.2 Fíler calcário

O fíler calcário, como supracitado, apresenta efeitos químicos quando adicionado ao cimento. Por essa característica, sua composição química pode influenciar no desempenho do cimento LC³.

Lins (2017) realizou ensaios de resistência à compressão em argamassas de LC³ com 3 tipos distintos de fíler. Os fíleres utilizados foram, primeiramente, caracterizados por ensaios de granulometria a laser (Figura 13) e ensaios de fluorescência de raios X (Tabela 8).

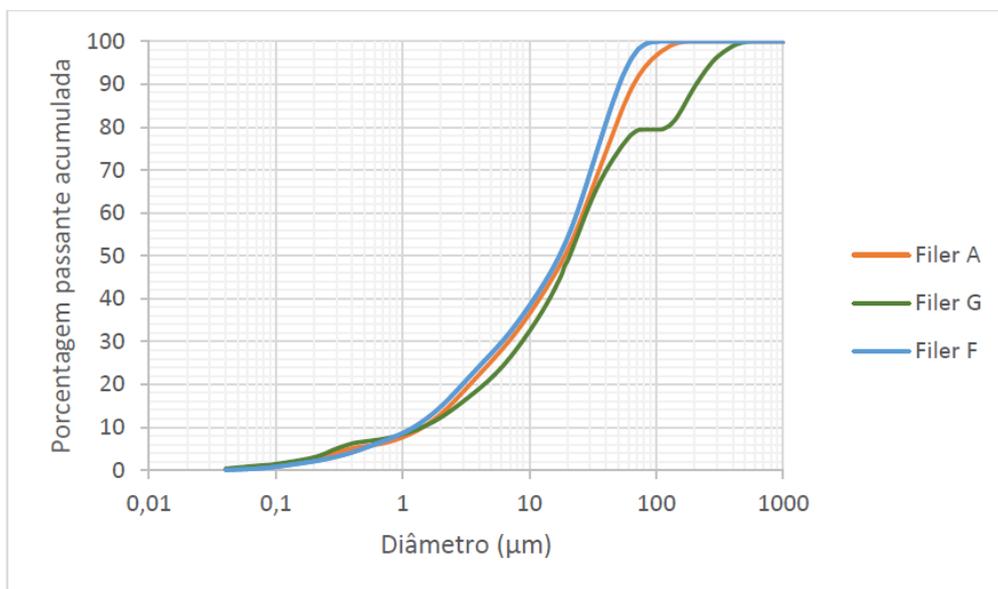


Figura 13 - Granulometria dos fíleres. (LINS, 2017).

Através desse ensaio, foi observado que o fíler F apresenta a maior finura. O fíler A apresentou finura próxima ao fíler F. O fíler G apresentou um comportamento diferente dos demais, apresentando uma granulometria mais grossa. É importante ressaltar que a finura dos elementos tem grande influência nas características do material no estado fresco (LINS, 2017).

Além da granulometria, foram realizados também ensaios de difratometria de raio X e fluorescência de raio X. O resultado obtido pela fluorescência de raio X (Tabela 8) indica a quantidade de óxidos na amostra.

Tabela 8 -Resultado da Fluorescência de raio X (LINS, 2017)

Óxidos	Fíler A	Fíler G	Fíler F
SiO ₂ (%)	65,92	15,22	8,23
Al ₂ O ₃ (%)	12,59	2,79	1,5
CaO (%)	2,75	40,19	49,1
Fe ₂ O ₃ (%)	5,57	1,13	0,58
TiO ₂ (%)	0,8	0,15	0,08
MgO (%)	2,38		
K ₂ O (%)	2,78	1,84	0,43
SO ₃ (%)	-	-	-
BaO (%)	-	-	-
MnO (%)	0,12	0,03	0,02
P ₂ O ₅ (%)	0,16	0,03	0,08
SrO (%)	-	-	-
Na ₂ O (%)	2,38	0,21	0,3
Outros Óxidos (%)	-	-	-
Perda ao fogo (%)	4,41	33,97	38,84

Foi observado que o fíler A apresentou porcentagem bem mais baixa de CaO. Esse composto está diretamente ligado ao teor de carbonato de cálcio do material. O resultado corroborou os ensaios de DRX também realizados nessa pesquisa. O fíler F apresentou o maior teor de óxido de cálcio, o que indica que o material tem maior quantidade de CaCO₃ em sua composição.

Com os materiais caracterizados, foram realizados ensaios de resistência à compressão com argamassas de cimento LC³ utilizando os 3 diferentes tipos de fíler. O teor de substituição foi de 45 % na proporção de 2:1, entre argila e o fíler calcário. As amostras foram comparadas com a referência de cimento sem adições minerais, os índices de desempenho dos cimentos LC³ com os três tipos de fíler são mostrados na Figura 14.

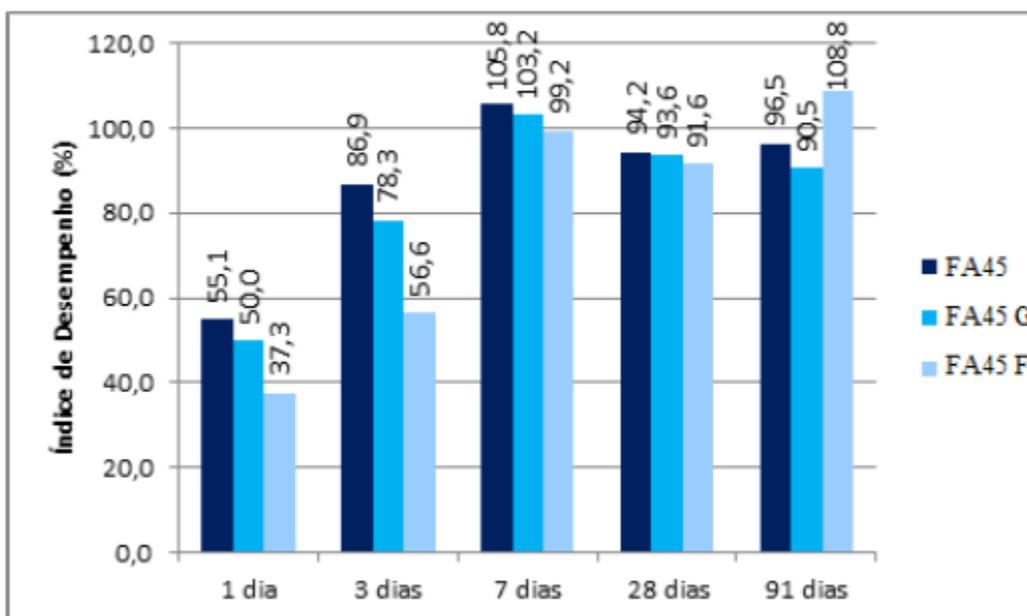


Figura 14 - Índices de desempenho de argamassas com adição de fíleres (LINS, 2017).

A resistência a compressão aos 28 dias mostrou resultados semelhantes para os 3 fíleres. Já aos 90 dias, o fíler F apresentou os melhores resultados, possivelmente devido a seu alto teor de carbonato de cálcio, favorecendo a sinergia com a argila calcinada.

O fíler A apresentou valores de resistência à compressão maiores que o fíler G. Considerando os ensaios de microestrutura, esses resultados não seguiram o esperado, pois quanto maior a quantidade de calcário, maior deveria ser a resistência a compressão, a exemplo do resultado obtido com o fíler F.

Segundo a autora, essa divergência pode estar associada à grande diferença no diâmetro das partículas do fíler G em relação ao fíler A, como mostrado nos ensaios de granulometria a laser, representados na Figura 13.

2.5.3 Finura dos elementos

Scrivener et al. (2015) estudou a influência da finura dos componentes de um cimento LC³, com 48,6 % de clínquer, 14,5% de fíler e 29% de argila calcinada e 7,8% de gipsita. Para estimar a influência da finura, o autor fez a moagem de cada material separadamente, utilizando moinho de bolas. Dessa forma, para cada material, dois tempos de moagem, 30 e 60 minutos, culminaram em duas finuras distintas: uma mais “grossa” – C, e uma mais “fina” – F,

respectivamente. Foram realizadas 7 amostras objetivando analisar a influência da finura de cada material, onde o nome de cada uma é composto por 3 letras, que representam, em ordem, a finura (F ou C) de clínquer, argila calcinada e de fíler calcário. Algumas misturas possuem quartzo substituindo o fíler ou a argila, recebendo a letra Q na sigla, ocupando a posição do material substituído. Para exemplificar, uma amostra “FFC” representa um cimento obtido com clínquer “fino”, argila calcinada “fina” e fíler calcário “grosso”

Para analisar a finura do clínquer, o autor variou sua finura mantendo constante a dos outros materiais. O resultado do ensaio a resistência à compressão dessas argamassas é apresentado na Figura 15.

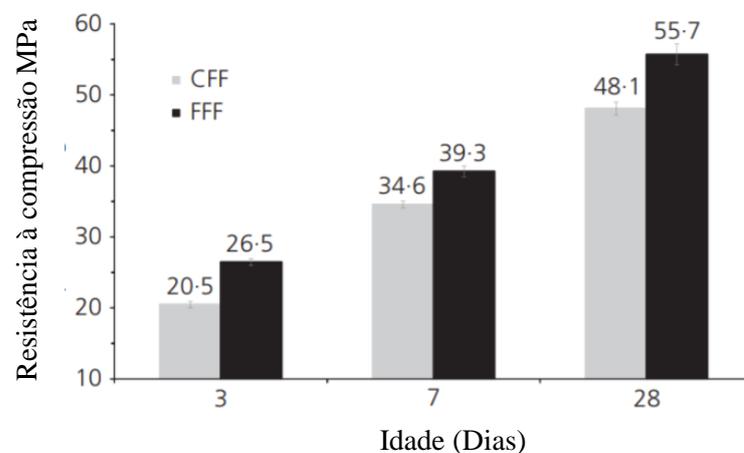


Figura 15 - Resistência à compressão de cimentos LC³ com clínquer de diferentes finuras. (SCRIVENER et al., 2015)

Em todas as idades, o clínquer com maior finura obteve maiores resistências. As diferenças foram de aproximadamente 30% aos 3 dias, 14 % aos 7 dias e 16 % aos 28 dias.

Em outra mistura, o autor estudou o efeito da finura do fíler (Figura 16). Foram feitas três misturas, a mais fina foi chamada de FFF e as outras duas chamadas de FFC e FFQ, com Q representando quartzo.

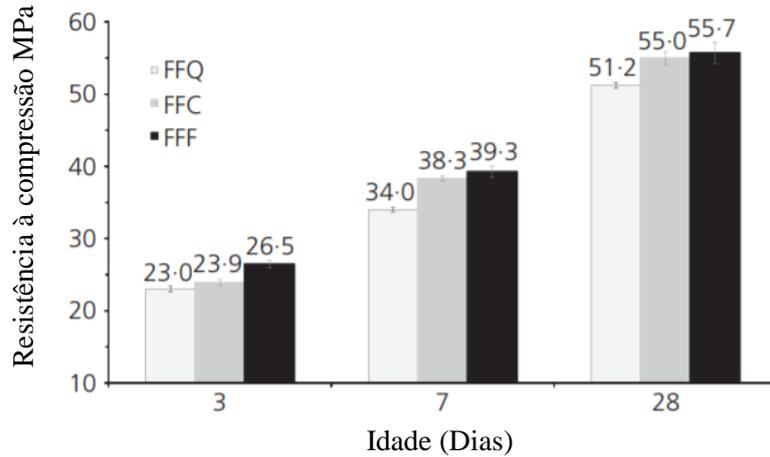


Figura 16 - Resistência à compressão de cimentos LC³ com adição de fíler de diferentes finuras. (SCRIVENER et al., 2015).

Segundo o autor, o fíler influencia fortemente na resistência nas primeiras idades, seguindo o resultado esperado presente na literatura. Em suma, em todas as idades, o fíler FFF apresentou melhores resistências, porém aos 28 dias a diferença foi praticamente insignificante.

Por último o autor estudou a finura da argila, da mesma maneira, variou somente a finura da argila, como mostrado na Figura 17

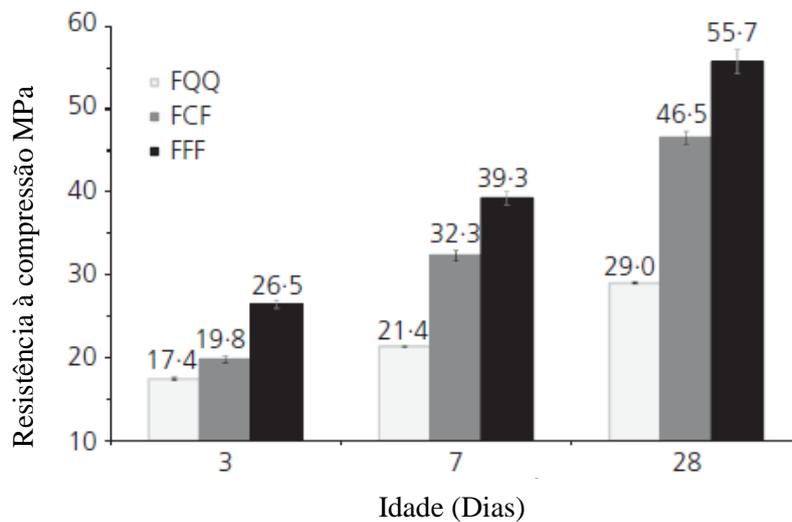


Figura 17-Finura da argila calcinada (SCRIVENER et al., 2015).

A finura da argila influenciou fortemente a resistência à compressão, aos 28 dias a diferença foi de 20%, o autor afirma que esses resultados ressaltam a alta pozolanicidade das

misturas de argila calcinada e fíler calcário. Nota-se também que a mistura de quartzo apresentou uma forte queda de resistência.

2.5.4 Durabilidade

Além da resistência à compressão é desejável que o cimento LC³ tenha boa durabilidade sendo resistente a ataque de sulfatos e outros íons corrosivos.

Segundo Yu (2018) o ataque de sulfatos em cimentos LC³ deve ser investigado já que a grande quantidade de alumina introduzida pelas argilas pode reagir com íons de sulfatos. Em seu estudo o autor analisou a taxa de expansão e o módulo de elasticidade dinâmico de pastas de cimento LC³ em soluções de sulfatos de sódios.

O autor estudou 3 misturas de cimentos LC³ com 15%, 30%, e 45% de substituição todas na proporção de 2:1 entre argila calcinada e fíler calcário. Para comparação foram estudadas 2 amostras de referência sendo uma composta apenas por cimento Portland (P) e outra com adições minerais convencionais (SF) possuindo 10% de escoria e 20% de cinza volante. A Tabela 9 mostra a composição e à resistência à compressão de cada amostra.

Tabela 9-Composição e resistência à compressão de cada amostra (YU,2018)

Amostra	a/c	CP/g	Cinza volante	Escoria	Argila calcinada	Fíler	Água	Areia	Resistencia à Compressão 28d(Mpa)
LC15	0,6	382,5	-----	-----	45	22,5	270	1350	38,7
LC30		315	-----	-----	90	45	270	1350	39,7
LC45		247,5	-----	-----	135	67,5	270	1350	39,1
SF		315	45	90	-----	-----	270	1350	40,4
P		450	-----	-----	-----	-----	270	1350	35,3

Corroborando os resultados mostrados no item 2.5.2 os cimentos LC³ obtiveram resultados de resistência à compressão superiores aos cimentos de referência.

Para estudar os aspectos de durabilidade, o autor deixou as amostras em uma solução de sulfato por 180 dias. Em diferentes idades foram medidos módulo de elasticidade dinâmico e a expansão. Já aos 180 dias o autor realizou o ensaio de difratometria de raios X. Os módulos de elasticidades dinâmicos relativos são representados na Figura 18

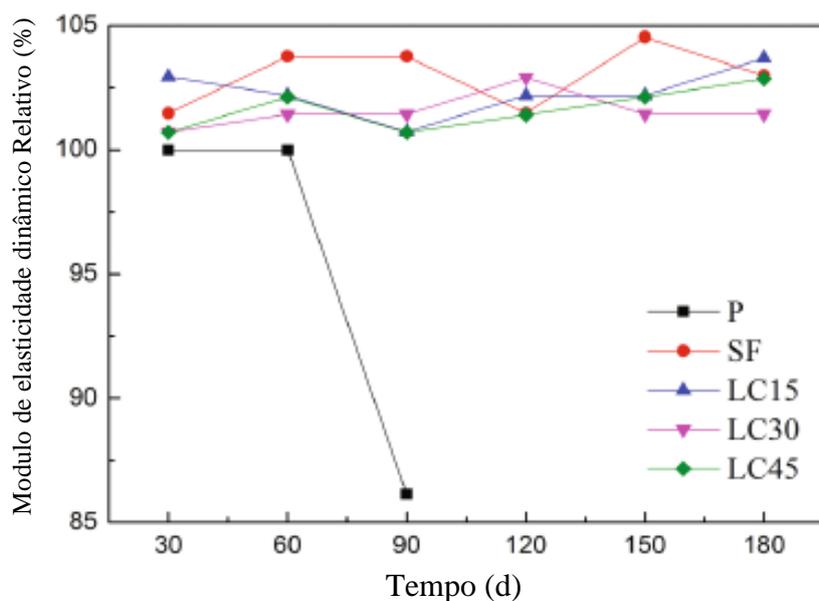


Figura 18-Módulo de elasticidade dinâmico relativo em diversas idades (YU, 2018)

Segundo Yu (2018) o cimento Portland de referência (P) aos 90 dias sofreu forte decréscimo no seu módulo de elasticidade dinâmico mostrando que a microestrutura dessa amostra foi danificada pelo ataque de sulfatos. Já as pastas de cimentos LC³ apresentaram um pequeno aumento no valor desse parâmetro demonstrando que a adição de argila calcinada e fíler calcário refina os poros e melhora a distribuição das partículas prevenindo ataques de sulfatos. Nestes cimentos o ataque de sulfatos ficou restrito apenas a superfície deixando inalterada sua estrutura interna aos 180 dias.(YU et al., 2018)

A expansão medida é mostrada na Figura 19. O cimento de referência P apresentou 1,448 % de expansão aos 180 dias. Já as expansões das amostras de cimento LC³ LC15, LC30 e LC45 apresentaram expansões muito pequenas demonstrando que esse parâmetro foi significativamente reduzido pela adição de fíler calcário e argila calcinada.

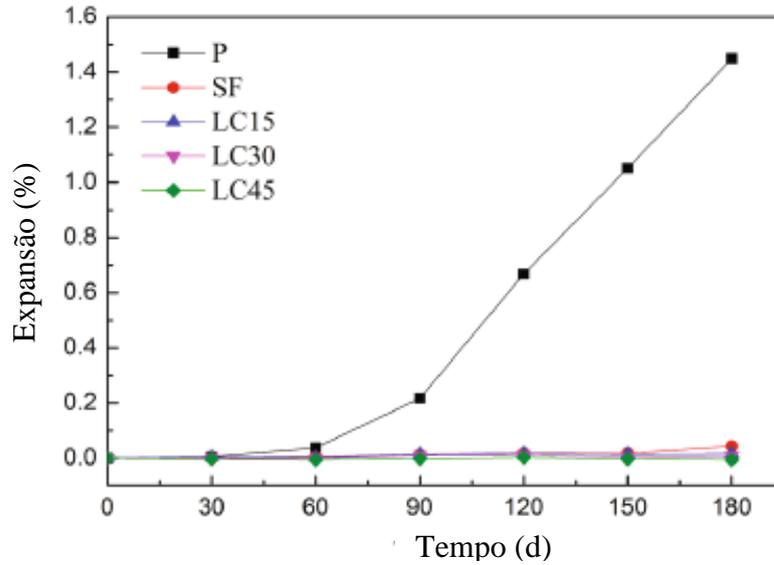


Figura 19-Expansão das amostras submetidas a ataques de sulfatos

O resultado dos ensaios de difratometria de raios X aos 180 dias de uma amostra da superfície e uma amostra do centro do corpo de prova são mostrados na Figura 20

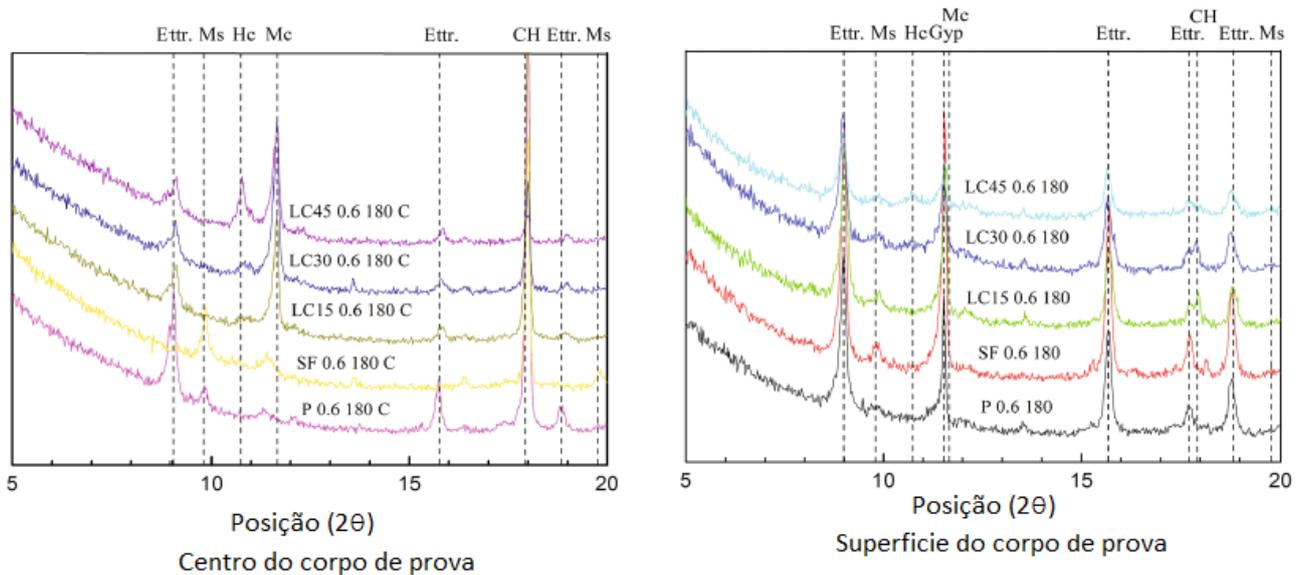


Figura 20-Resultados da difração de Raios X

Os resultados mostraram que aos 180 dias aproximadamente toda portlandita e monossulfato da superfície de todas as amostras foram consumidos pelos produtos de corrosão. Observa-se que o cimento P apresentou Etringita no centro do corpo de prova mostrando que seu centro também foi afetado pelo ataque de sulfatos, o que não ocorreu nos corpos de prova de cimentos LC³. Esse resultado mostra que a melhora na microestrutura pode mitigar

fortemente a penetração de íons corrosivos aumentando a resistência de cimentos LC³ a ataques de sulfatos (YU et al., 2018).

Na superfície, a quantidade de monocarboaluminato e hemi-carboaluminato encontrado foi menor em relação ao encontrado no centro. Com isso é possível deduzir que esses compostos também reagem com os sulfatos para formar Etringita. Porém a melhora da impermeabilidade garante uma melhora na resistência dos cimentos LC³ ao ataque de sulfatos (YU et al., 2018).

2.6 PRINCIPAIS CONCLUSÕES DA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

As conclusões que serão mais importantes para o desenvolvimento do programa experimental são:

- O cimento Portland emite grandes quantidade de CO₂ durante sua produção.
- Adições isoladas de argilas calcinada e fíler calcário trazem benefícios aos cimentos, porém são limitados mostrando a necessidade de buscar novas formas de substituição.
- O cimento LC³ é uma boa alternativa para reduzir a emissão de gases provenientes da produção de cimento Portland.
- Através da reação do carbonato de cálcio proveniente do fíler com as aluminas proveniente da argila forma-se o monocarboaluminato hidratado, composto responsável pelos bons resultados obtidos com cimento LC³.
- O teor de caulinita e a finura das argilas calcinadas influenciam o desempenho dos cimentos LC³.
- O metacaulim é uma argila calcinada rica em caulinita.
- A finura do fíler influencia fortemente no desempenho do cimento LC³.
- O teor de carbonato de cálcio pode influenciar a resistência à compressão dos cimentos LC³.
- O cimento LC³ possui maior resistência ao ataque de íons corrosivos devido a melhora na rede capilar

3. PROGRAMA EXPERIMENTAL

Este capítulo tem como objetivo detalhar os ensaios que serão realizados para verificar a influência do teor de carbonato de cálcio do fíler, em cimentos LC³.

Primeiramente, serão realizados ensaios de caracterização, analisando cada material utilizado nas misturas de cimento LC³. Foi fabricado o cimento CP-I para melhor composição dos cimentos LC³. Os ensaios de caracterização escolhidos foram a Difratomia de Raios X, Fluorescência de Raios X, Granulometria a *Laser* e BET. Esses ensaios têm como função principal obter a composição química e o tamanho das partículas de cada material. Essas propriedades, como já mencionadas no capítulo 2, influenciam no comportamento do cimento LC³.

Após os ensaios de caracterização, foram realizados ensaios em argamassas e pastas de cimento LC³ para estudar a influência da composição química do fíler. Os ensaios que permitirão tal análise são a resistência à compressão e o tempo de pega. Com os resultados dos dois ensaios foi realizado análise estatística através da análise de variância e teste de Duncan. Para melhor entendimento, a Figura 21 mostra o organograma do programa experimental.

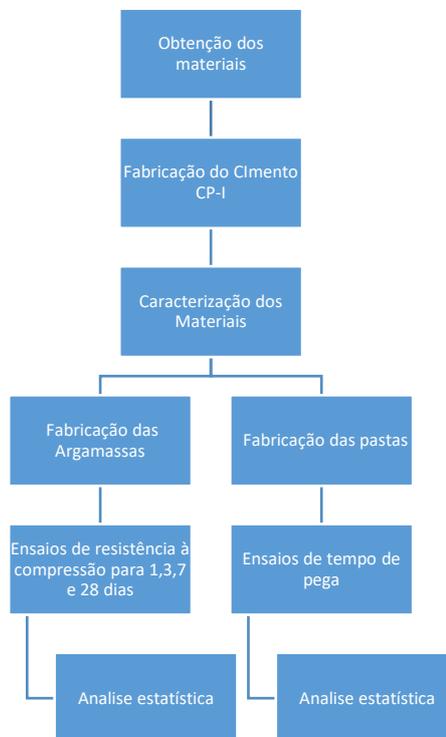


Figura 21-Organograma do programa experimental

Outro fator importante relacionado ao programa experimental é a identificação das variáveis dependentes e independentes. Isso irá ajudar na compreensão da análise dos resultados. A Tabela 10 mostra de forma simplificada essas variáveis.

Tabela 10-Variáveis Independente e dependentes

Variáveis independentes					Nomeclatura	Variáveis dependentes	
Teor de cimento	Teor de Fíler	Teor de Argila	Tipo de Fíler	Tipo de Argila		Resistência à compressão	Tempos de pega
55% (50% de clínquer + 5% de gipsita)	15%	30%	A	Metacaulim	MKA		
				Argila calcinada	ACA		
			B	Metacaulim	MKB		
				Argila calcinada	ACB		
			C	Metacaulim	MKC		
				Argila calcinada	MKB		

3.1 MATERIAIS UTILIZADOS

Os materiais utilizados nesse trabalho serão:

- Clínquer;
- Areia normal brasileira;
- Argila calcinada;
- Metacaulim;
- Fíler A, B e C;
- Gipsita;
- Aditivo superplastificante;

- Água.

3.1.1 Cimento CP-I

A utilização de cimento CP-I é mais adequada pois ele não possui adições minerais, que poderiam atrapalhar a obtenção das proporções corretas de cada material do cimento LC³ e poderiam influenciar os resultados, dificultando a análise dos ensaios.

O CP-I, porém, é dificilmente comercializado no Brasil. E assim, devido à essa dificuldade, foi definido que o CP-I deveria ser confeccionado através de clínquer puro e gesso. Esse material foi obtido pelo aluno de doutorado da Universidade de Brasília Christian Moreira do grupo de pesquisa em que esse estudo está inserido.

Para dar origem a esse cimento, o clínquer e o gesso devem ser moídos juntos. Esses materiais, foram então moídos em um moinho de bolas com 25 kg de aço e capacidade de 7 kg de material. O tempo de moagem foi definido para se obter um intervalo padrão que resultasse em um cimento fino o bastante para obedecer aos limites estabelecidos pela norma NBR 5732 (ABNT, 1990). Essa finura foi verificada através da sua área superficial obtida com o método de Blaine. Após tentativas foi definido 180 minutos como melhor tempo de moagem, utilizando 7 kg de material.

Para a obtenção do cimento LC³, os 7 kg de materiais moídos vão representar 55 % do total de cimento LC³, em que 50 % corresponde a clínquer e 5 % a gipsita. Para manter essa proporção, o clínquer e o gesso devem ser moídos na proporção de 91% de clínquer (6,365 Kg) e 9 % de gesso (0,635 Kg). Os outros 45 % de cimento LC³ será composto de material argiloso e fíler.

Para a obtenção do cimento de referência, os 7 Kg de material são moídos já na proporção final do cimento ou seja 95% de clínquer (6,65 Kg) e 5% de gesso (0,35 kg).

O clínquer e a gipsita utilizados foram doados pela indústria cimenteira CIPLAN situada no Distrito Federal.

3.1.2 Areia

Para manter a uniformidade dos resultados, a areia que foi utilizada nesse trabalho é a Areia Normal Brasileira. Essa areia é especificada pela norma NBR 7214 (ABNT, 2015).

3.1.3 Argila calcinada e metacaulim

A argila calcinada utilizada nos ensaios, cuja composição será detalhada mais adiante, foi fornecida também pela CIPLAN.

O metacaulim é uma argila com alto teor de caulinita e, assim, possui alta capacidade pozolânicas. Por ser um material comercial, o metacaulim foi adquirido da empresa metacaulim do Brasil.

3.1.4 Fíler

Neste trabalho, 3 tipos de fíler foram utilizados, doados pela empresa Rocha-cal, situada em Formosa, Goiás. Os três fíleres foram retirados de diferentes jazidas e possuem características diferentes, inclusive suas finuras.

Como já citado, a finura do fíler influencia a resistência à compressão do cimento LC³. Para evitar que tal característica interfira na análise da influência do teor de calcário, os 3 tipos de fíleres deveriam possuir finuras semelhante. Assim o fíler A, moído por 60 minutos no moinho de bolas, foi escolhido como padrão. E então para o fíler B e C alcançarem a mesma finura foi definido, por tentativas, o tempo necessário no moinho de bolas para que os fíleres B e C adquirissem granulometria semelhante ao fíler A. O tempo definido foi de 68 minutos para o fíler B e C.

3.1.5 Aditivo superplastificante

O aditivo superplastificante usado foi o polifuncional Baltech 4.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Cada material supracitado será caracterizado através dos ensaios representados no organograma da Figura 22. Essas caracterizações permitem que os materiais possam ser utilizados corretamente nos ensaios posteriores. Além disso os parâmetros obtidos serão úteis nas análises finais da influência de cada material nos resultados dos ensaios das argamassas e pastas. Cada ensaio é brevemente explicado nos itens 3.2.1 a 3.2.5.

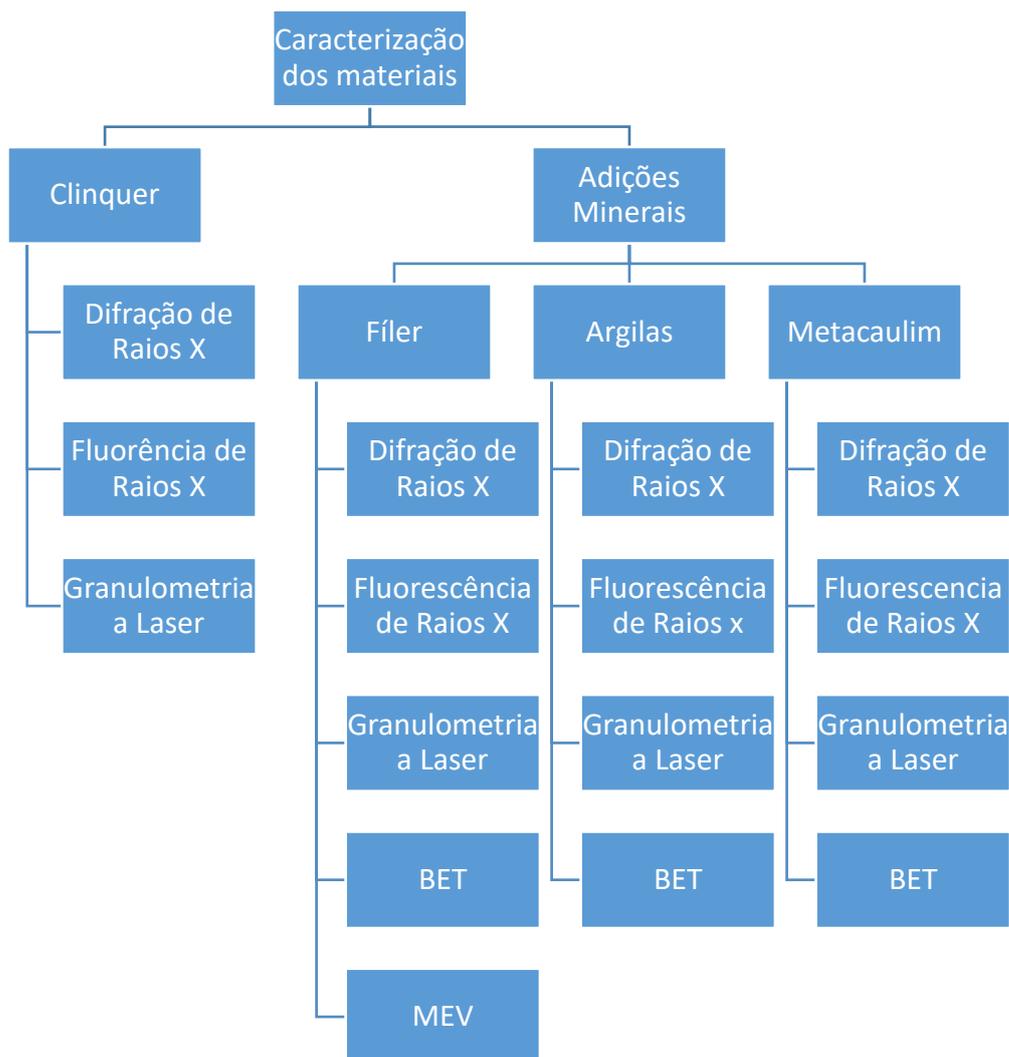


Figura 22 - Organograma dos ensaios que serão realizados para caracterização dos materiais

3.2.1 Ensaio de difração de raio x

O ensaio de difração de raios X é indicado para verificar a presença de estruturas cristalinas. Os cristais ao serem atingidos por raios X os difratam, essa difração tem relação com o ângulo e com a distância entre os planos do material que a difrataram. Com essa relação é possível identificar os compostos presentes no material. Este ensaio tem a vantagem de ser simples e não destrutivo.

O resultado final do ensaio é um gráfico chamado de difratograma, ele apresentará picos quando a amostra possuir cristalização.

Esse ensaio será realizado no instituto de geologia da Universidade de Brasília em um difratômetro RIGAKU – ULTMA com filtro de níquel, sob 30 kV e 15 mA, com varredura 2° a 70° com 2° por minuto.

3.2.2 Fluorescência de raio x

A fluorescência de raio x é um ensaio não destrutivo. Ele é baseado na capacidade do material de emitir fluorescência quando é exposto a raios x. A fluorescência é uma característica de cada material o que permite sua identificação. Diferente da difração esse ensaio fornece resultados da composição química de forma quantitativa.

3.2.3 Granulometria a laser

A granulometria como já citado neste trabalho, influencia nas propriedades do material. A granulometria a laser funciona baseada no princípio de difração da luz, que quanto menor a partícula maior o ângulo de difração. Os dados coletados são processados com computadores obtendo o tamanho das partículas. Esse ensaio foi realizado no Laboratório de materiais cerâmicos (LACER) da UFRGS – Universidade Federal do Rio Grande do Sul com um granulômetro da marca CILLAS 118 utilizando água como dispersante.

3.2.4 Método BET

O Método BET determina a área superficial das partículas. O ensaio mede a adsorção física de moléculas de gás sobre uma superfície sólida. Geralmente o gás utilizado é o nitrogênio por ser de fácil obtenção e por não interagir com as moléculas do sólido. A área superficial é relacionada com a finura do material, essa propriedade como já citado, é diretamente ligada com a reatividade dos materiais. Esse ensaio foi realizado no Laboratório de materiais cerâmicos (LACER) da UFRGS – Universidade Federal do Rio Grande do Sul com o instrumento NOVA da marca *Quantachrome* utilizando gás nitrogênio.

3.2.5 Microscópio Eletrônico de varredura (MEV)

O ensaio de MEV será utilizado para verificar a diferença de morfologia dos grãos dos fileres. Esse ensaio foi realizado no Laboratório de Estudos Geodinâmicos e Ambientais do instituto de geologia da Universidade de Brasília.

3.3 COMPOSIÇÃO DO CIMENTO LC³

Foram realizadas três composições de cimento LC³, variando entre elas somente o tipo de filer utilizado. Os fileres utilizados possuem granulometria semelhante para que a influência da finura não comprometa nos resultados, como já citado.

Os cimentos LC³ que serão estudados terão 50 % de clínquer puro, 5 % de gipsita e 45% de adições minerais na proporção 2:1 de argila calcinada e fíler. Esses teores e proporções foram escolhidos pelos bons resultados obtidos em pesquisas anteriores já citado no capítulo 2 deste trabalho.

Serão utilizadas duas argilas, uma com alto teor de caulinita, o metacaulim, e outra com menor teor de caulinita, obtida em uma fábrica de cimento local. Serão montadas amostras com os dois tipos de argilas citados, sendo que em cada uma das argilas será colocado os três fíleres estudados, totalizando 6 amostras.

Entre as amostras de mesma argila, só será variado o tipo de fíler. Como os fíleres possuem quantidades de carbonato de cálcio diferentes, será possível analisar como o teor dessa material influência nas características do cimento LC³. Os nomes e as composições de cada amostra estão mostrados na Tabela 11.

Tabela 11-Composição dos cimentos LC³

Nomenclatura	Argila calcinada	Metacaulim	Fíler A	Fíler B	Fíler C	CP-I	
						Gipsita	Clínquer
REF	-	-	-	-	-	5%	95%
ACA	30%	-	15%	-	-	5%	50%
ACB	30%	-	-	15%	-	5%	50%
ACC	30%	-	-	-	15%	5%	50%
MKA	-	30%	15%	-	-	5%	50%
MKB	-	30%	0%	15%	-	5%	50%
MKC	-	30%	0%	0%	15%	5%	50%

As duas primeiras letras da amostra representam o tipo de argila, e a última letra representa o tipo de fíler. Por exemplo, a amostra ACC representa a amostra com 30 % de argila calcinada e 15 % de fíler C.

As adições foram misturadas manualmente com o cimento CP-I até a homogeneização da mistura.

3.4 ARGAMASSAS

3.4.1 Ensaios realizados

Para a caracterização da influência do fíler nas argamassas foram realizados ensaios de resistência à compressão. As amostras devem ser feitas de modo que seja minimizado a

influência de outros fatores como a finura. A composição de cada amostra é mostrada no próximo tópico desse trabalho

3.4.2 Produção das argamassas

Utilizando os cimentos LC³ mostrados no item anterior, serão feitas argamassas adicionando água e areia ao cimento. Quando as argamassas não obtiverem 210mm de espalhamento foi adicionado aditivo superplastificante.

A moldagem dos corpos de prova de argamassa foi feita de acordo com a norma NBR 7215 (ABNT, 1996) que especifica o método para a determinação da resistência de cimento Portland.

O traço em massa de material necessário para o ensaio de resistência à compressão é determinado pela norma citada. Para um corpo de prova cilíndrico de 100 mm de altura e 50 de diâmetro deve ser utilizado o traço de 1:3 entre o cimento e a areia normalizada e relação água cimento de 0,48 . A Tabela 12 resume a quantidade de material que deve ser misturada em cada argamassada:

Tabela 12-Massas que devem ser misturadas por argamassada. (ABNT 7215, 1996)

Material	Massa para mistura (g)
Cimento Portland	624 +/- 4
Água	300 +/- 2
Areia Normal:	
Fração grossa	468 +/- 0,3
Fração média-grossa	468 +/- 0,3
Fração média-fina	468 +/- 0,3
Fração fina	468 +/- 0,3

Para obter o mesmo espalhamento, considerando que as adições são mais finas, os cimentos com adições requerem mais água, sendo a relação água/cimento fixada por norma. Dessa forma, para que esses cimentos atinjam o mesmo espalhamento da referência, foi utilizado aditivo superplastificante. A quantidade de água presente no superplastificante foi obtida pelas informações do fabricante e descontada da água adicionada.

A mistura dos materiais deve ser feita mecanicamente com tempos de mistura definidos pela norma. Primeiro é adicionado ao misturador somente a água e o cimento, após serem misturados em velocidade baixa por 30 segundos cada fração de areia é adicionada sem interromper a mistura. Após o término de adição de areia a velocidade deve ser alterada para alta e o material deve ser misturado por mais 30 segundos. Para finalizar o misturador é desligado por 1 minuto e 30 segundos sendo os 15 primeiros segundos destinado a retirar a argamassa presa nas paredes que não foi misturada, passado esse tempo liga-se o misturador em velocidade alta por mais 1 minuto.

Após a obtenção da quantidade de cada material, as argamassas foram misturadas conforme descrito acima, a Figura 23 exemplifica a mistura de uma das argamassas.



Figura 23-Mistura das argamassas

Após a mistura foi feita a moldagem (Figura 24) e, posteriormente, os corpos de prova foram armazenados em local adequado.



Figura 24-Corpos de prova moldados

3.4.3 Ensaio de resistência à compressão

Como já citado, o ensaio de resistência a compressão de cimentos Portland é guiado pela norma NBR 7215 (ABNT, 1996). Todos os procedimentos do ensaio serão executados de acordo com essa norma.

A resistência do cimento é obtida dividindo a área da secção pela carga de ruptura, seu resultado é expresso em MPa (Mega Pascals). Para obter a resistência final em cada idade, deve ser a feito a média entre os quatro corpos de prova montados.

Os corpos de prova serão rompidos em 4 idades sendo elas 1,3,7 e 28 dias, para cada idade são necessários 4 corpos de prova assim o número total de corpos de prova será de 112. O resultado final relativo a cada idade será a média dos quatros corpos de prova. Se o desvio da média for maior que 6% deve ser feita uma nova média retirando o valor mais discrepante. Para fazer a análise das argamassas, o resultado final será expresso em índice de desempenho, calculado através da norma NBR 5752 (2014) que determina o índice de desempenho de materiais pozolânicos usados no cimento Portland. Seguindo os procedimentos dessa norma é possível utilizar o índice para comparação entre outros tipos de cimentos. O índice de desempenho é expresso pela equação:

$$I_{cimento} = \frac{F_{cm}}{F_{cr}}$$

Sendo:

$I_{cimento}$ -Índice de desempenho do cimento

F_{cm} -Média das resistências a compressão das argamassas com adições minerais

F_{cr} -Média das resistências a compressão da argamassa de referência.

3.5 PASTAS DE CIMENTO

3.5.1 Produção das pastas

As pastas de cimento serão formadas pelo cimento LC³ adicionados a água. Nas pastas, serão realizados ensaios de Tempo de pega. Serão montadas amostras de pastas com os todos tipos de cimentos LC³ com as composições mostradas na Tabela 11. Para realização do ensaio

de tempo de pega deve-se produzir a pasta de consistência normal que é regida pela norma NBR 16606 (ABNT, 2017)

3.5.2 Tempo de pega

O ensaio para a obtenção do tempo de pega é regido pela norma NBR 16607 (ABNT, 2017). Seu objetivo é determinar o início e o fim de pega utilizando o aparelho de Vicat. O início da pega é definido como o tempo decorrido do momento em que é adicionado a água até o momento em que a agulha penetra em uma profundidade de $6\text{ mm} \pm 1$. O fim de pega é o momento no qual a agulha penetra 0,5 mm.

3.6 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Para melhor compreensão dos resultados, foi realizada a análise estatística, com o estudo da análise de variância (ANOVA) e o teste de Duncan.

A análise de variância verifica se as variáveis independentes, resumidas na Tabela 10, são ou não significativas na variável dependente. Esse método assume duas hipóteses: a hipótese nula (H_0) e a hipótese alternativa (H_1). Caso a hipótese nula seja aceita, entende-se que a média dos grupos não difere de maneira significativa; caso a hipótese seja rejeitada, verifica-se que ao menos uma média difere das demais, demonstrando a influência exercida pelas variáveis dependentes.

As hipóteses são avaliadas através do P-valor, no qual cada hipótese é testada para um nível de confiança, estabelecido neste trabalho em 5%, resultando em um nível de confiança de 95%. Dessa maneira, para valores acima de 0,05, a hipótese nula foi aceita, sendo recusada para valores inferiores. Após a análise de variância foi realizado o teste de Duncan. Esse teste separa os resultados em grupos estaticamente semelhantes.

4. RESULTADOS E ANÁLISE

Neste capítulo serão apresentados os resultados dos ensaios descritos no programa experimental e suas respectivas análises e conclusões.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAIS

4.1.1 Difração de raios-X

O ensaio de difração de raios-X foi realizado como descrito no tópico 3.2.1. A difratometria de raios X mostra de forma qualitativa os compostos cristalinos presentes no material. As figuras 22 a 26 apresentam os resultados para cada material utilizado nos cimentos LC³ criados.

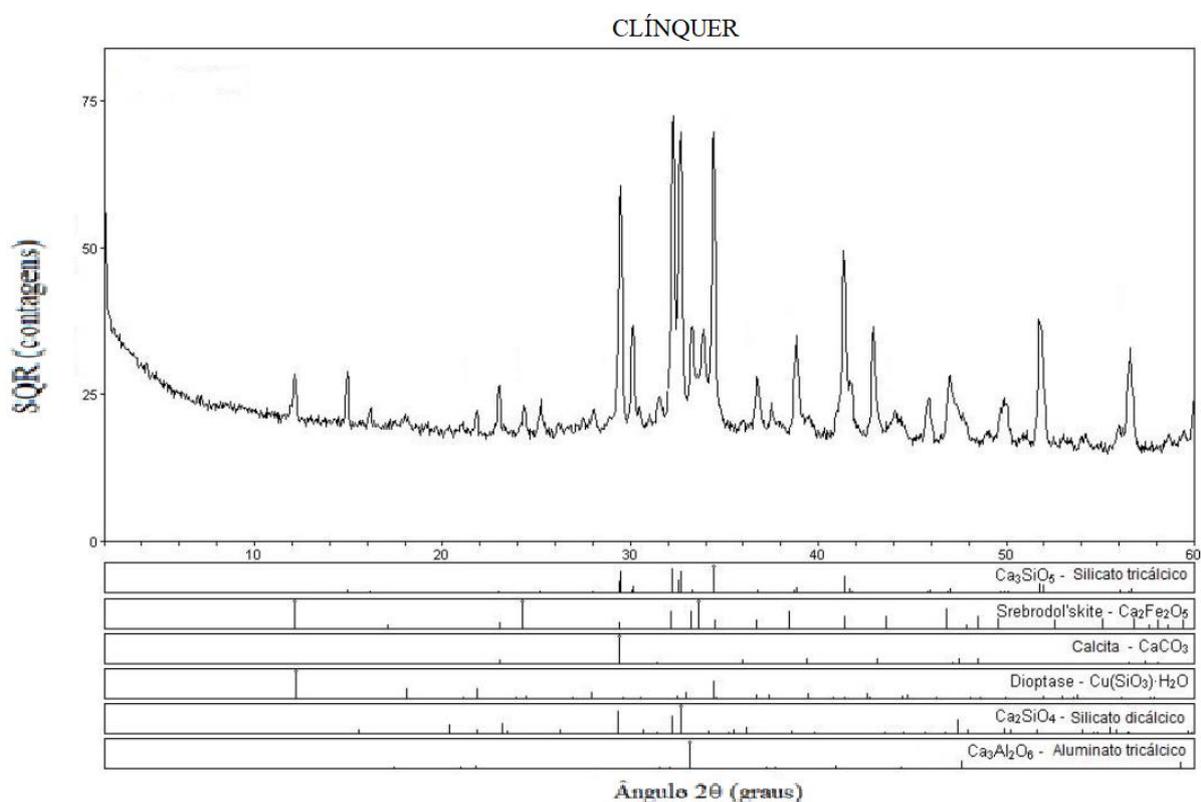


Figura 25-Difratograma de raios X do clínquer

Como esperado, o difratograma de raios-X do clínquer apresentou pico nos silicatos (C₂S e C₃S), compostos responsáveis pela resistência do cimento e também do aluminato tricálcico (C₃A). Nota-se que, por não está presente no banco de dados do equipamento, o ensaio

não detectou a presença do outro principal composto do clínquer, o ferroaluminato tetracálcico (C₄AF).

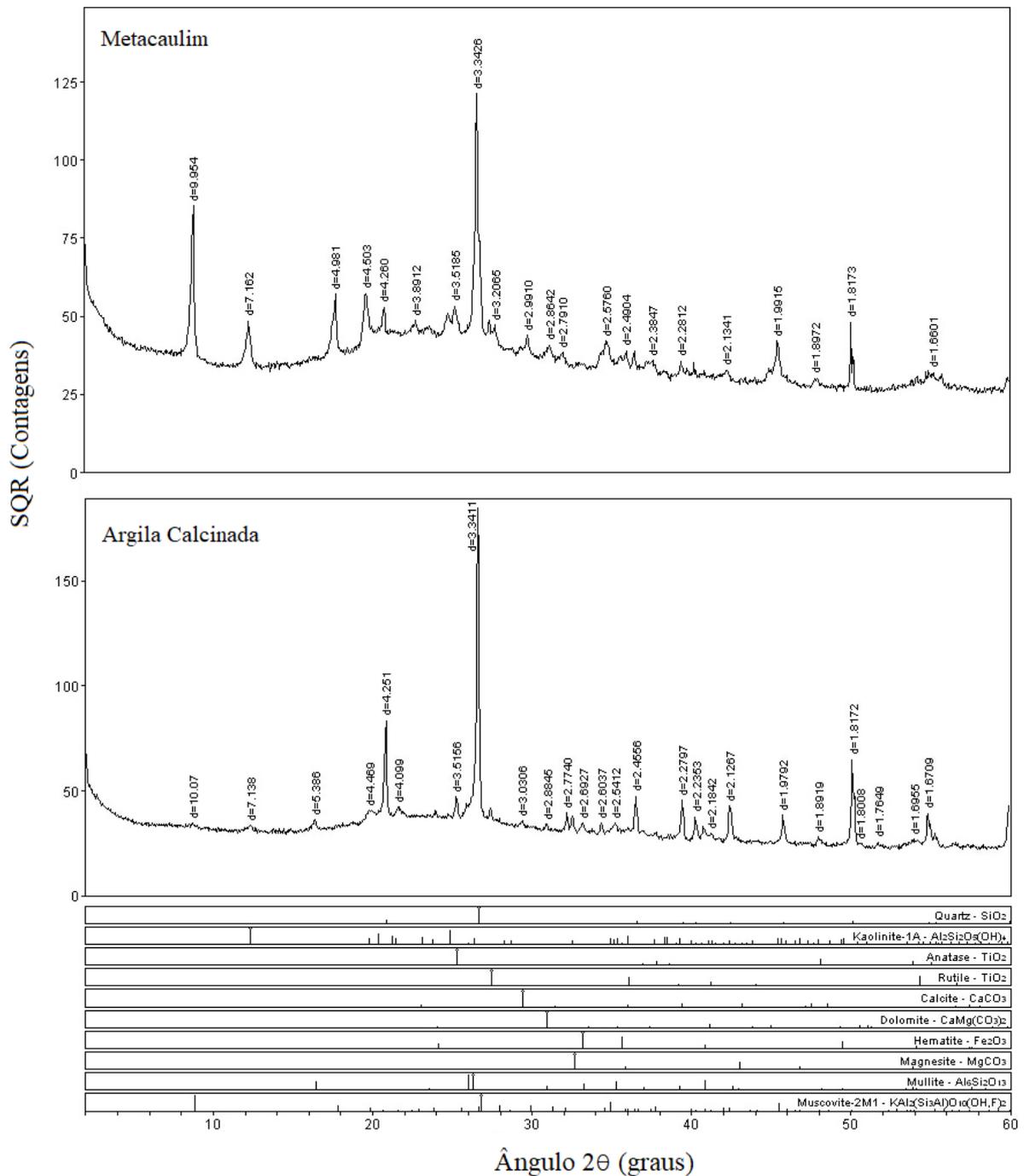


Figura 26-Difratograma de Raios X Argila calcinada e Metacaulim

A argila calcinada e o metacaulim exibiram compostos cristalinos semelhantes, apresentando picos de grandes intensidades, relacionados ao quartzo e à caulinita, sendo a

intensidade do quartzo maior na argila calinada. Nota-se que o metacaulim também possui moscovita. Outros materiais foram detectados com menores intensidades de picos, sendo então de difícil análise.

Outro fator importante a ser observado é a presença de material amorfo, já que esses compostos são diretamente relacionados à reatividade. Esses materiais, diferentemente dos cristalinos, apresentam picos mais largos gerando um desvio da linha base (Hoppe Filho et al., 2017)., como exibido na Figura 26 entre os ângulos de 15 e 35 graus. Observa-se que o metacaulim apresentou maior desvio da linha base, o que indica maior reatividade.

A figura 27 mostra os difratogramas de raios X dos 3 tipos de fíleres A, B e C, respectivamente. Observa-se que os 3 tipos de fíleres apresentaram os principais picos nos mesmos compostos cristalinos, quartzo e calcita. Entretanto, podem ser percebidas grandes diferenças na intensidade desses picos.

O fíler A apresenta um pico de grande intensidade para presença de carbonato de cálcio e um pico de pequena intensidade para o quartzo. O fíler B apresenta um pico de menor intensidade na calcita, comparativamente ao fíler A, apresentando pico com intensidade um pouco maior para o quartzo. Quanto ao fíler C, este apresenta um pico de grande intensidade para o quartzo e um pico de pequena intensidade para o carbonato de cálcio. Esses resultados indicam que provavelmente o fíler A possui o maior teor de CaCO_3 e o fíler C o menor teor desse composto.

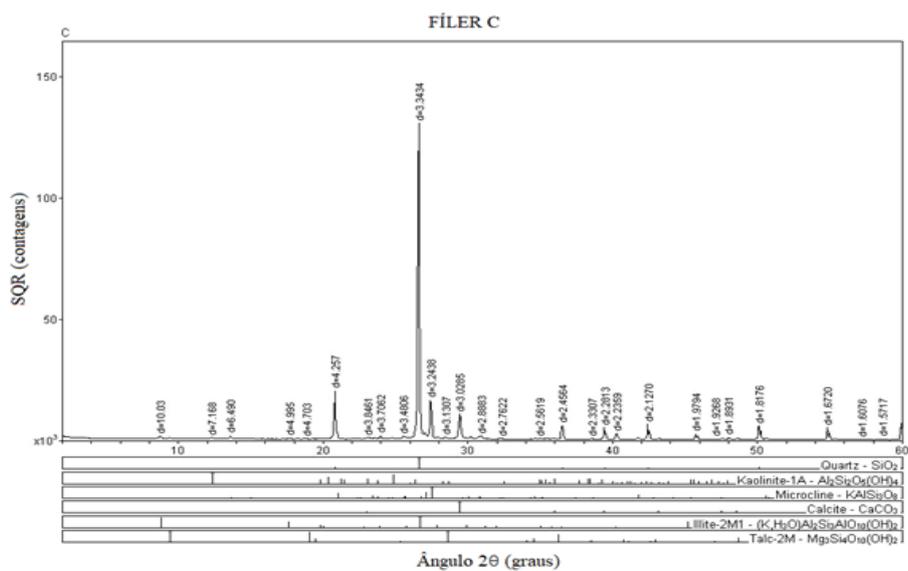
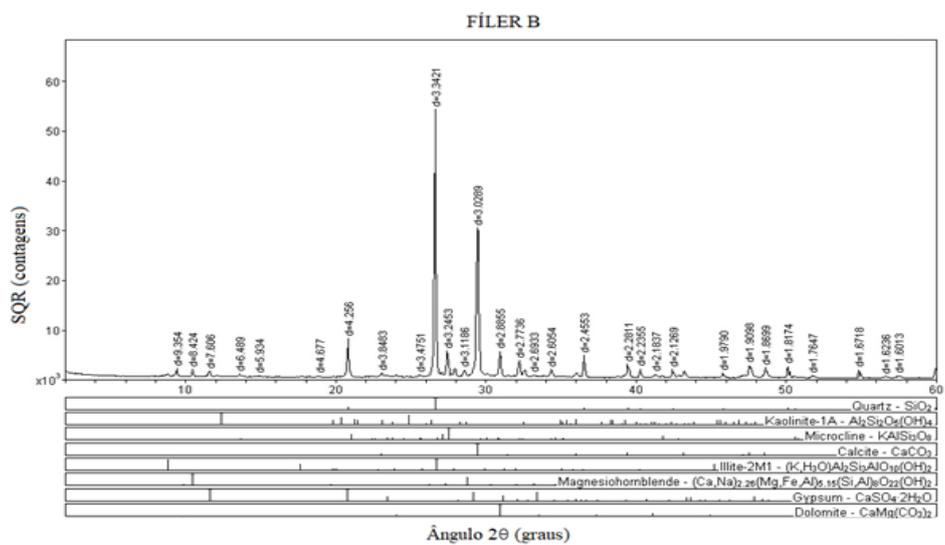
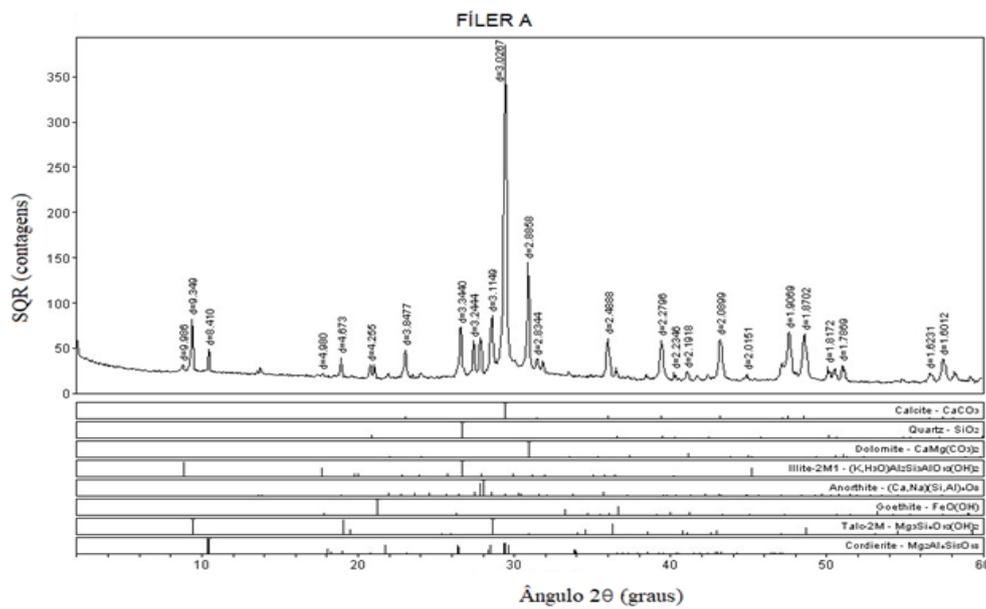


Figura 27-Difratograma de Raios-X do fileres

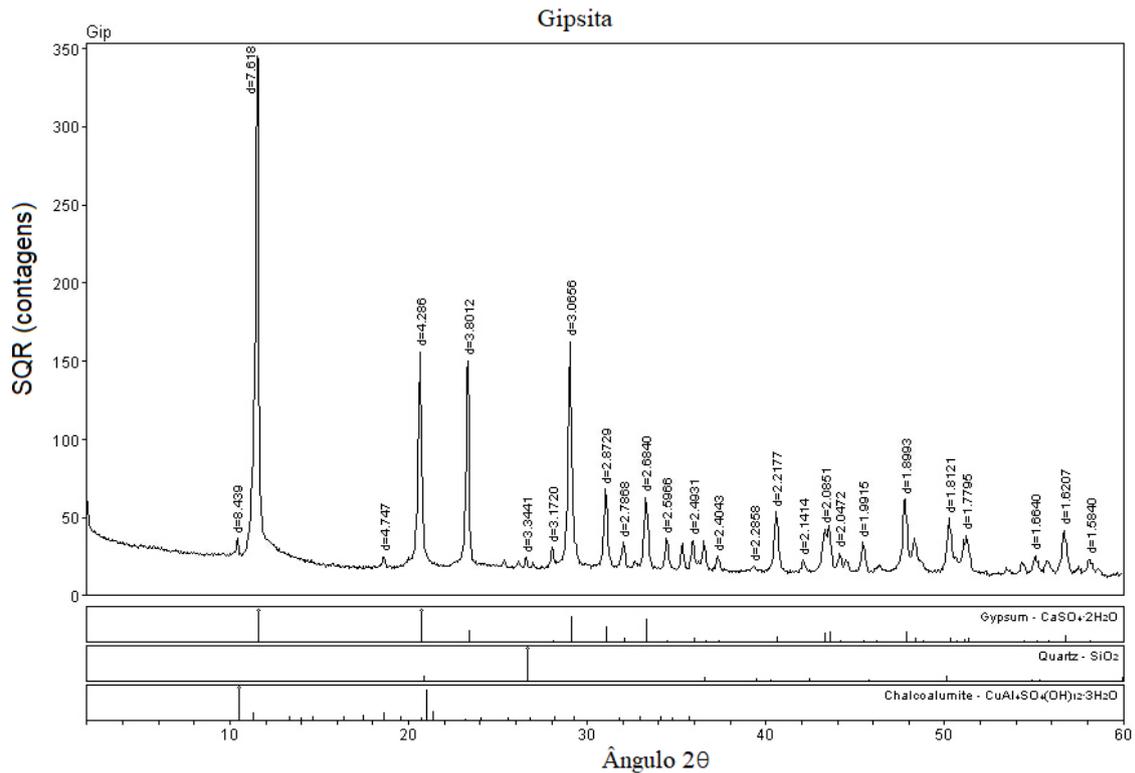


Figura 28-Difratograma de Raios X da Gipsita

A figura 28 mostra o Difratoograma de Raios X da gipsita, composto essencial no cimento para evitar o fenômeno da “pega instantânea” (NEVILLE, 2016). O pico de maior intensidade é o gesso, principal componente da gipsita. Outros picos de menor intensidade indicaram a presença de algumas impurezas.

4.1.2 Fluorescência de raios -x

A fluorescência de raios X determina a porcentagem dos óxidos presentes nas amostras estudadas. As tabelas 13 e 14 apresentam o resultado desse ensaio, realizado na argila, no metacaulim, nos fíleres e no clínquer.

Tabela 13-Resultado da fluorescência de Raios X da argila calcinada e Metacaulim

	Argila Calcinada	Metacaulim	Clínquer
SiO ₂	61,13	52,1	17,600%
Al ₂ O ₃	27,9	36,5	4,200%
MgO	0,4	0,76	6,400%
Fe ₂ O ₃	2,2	2,73	3,700%
CaO	3,45	0,11	65,520%
Na ₂ O	0,04	0,05	0,300%
K ₂ O	0,51	2,88	0,900%
TiO ₂	1,9	1,79	0,240%
P ₂ O ₅	0,04	0,05	0,140%
MnO (%)	0	0,002	0,030%
Perda ao fogo (%)	2,2	2,84	0,670%
Total (%)	99,77	99,812	99,700%

Através da análise da fluorescência de raios X do clínquer, nota-se que foram atendidas as exigências da norma ABNT NBR 5732 (1991) sendo elas: a porcentagem de óxido de magnésio menor ou igual a 6,5% e de trióxido de enxofre (não identificado no ensaio) menor ou igual a 4,0%.

A ABNT NBR 12653 (2014) determina os requisitos mínimos para o uso de materiais pozolânicos em cimentos Portland, sendo eles: a soma dos óxidos SiO₂, Al₂O₃ e Fe₂O₃ deve ser maior que 70%, o teor de SO₃ (não identificado no ensaio) deve ser 4%, no máximo, e a perda ao fogo deve ser, no máximo, 10%. Analisando o resultado da argila calcinada, infere-se que ela atende todos os requisitos.

O metacaulim também atende os parâmetros previstos na ABNT NBR 15894-1 (2010): o teor de Al₂O₃ ficou entre 32% a 46%, a soma dos óxidos de cálcio e magnésio ficou menor que 1,5 % e o teor de SO₃ (não identificado no ensaio) ficou menor que 1%.

Apesar de terem atendido às especificações de suas respectivas normas, os compostos apresentam diferenças na composição dos óxidos. Nota-se que o metacaulim apresenta maior quantidade de Al₂O₃. Segundo Zampieri (1993), esse composto está relacionado com a pozolanicidade do material. Assim, o metacaulim possui maior capacidade reativa, sendo compatível com a maior quantidade de material amorfo identificada no ensaio de difração de raios X.

Tabela 14-Resultado da fluorescência de raios x nos fíleres

	Fíler A	Fíler B	Fíler C
SiO ₂ (%)	4,01	49,01	71,07
Al ₂ O ₃ (%)	0,35	2,97	3,97
MgO (%)	3,9	1,97	0,91
Fe ₂ O ₃ (%)	0,13	1,15	1,25
CaO (%)	48,73	25,82	11,64
Na ₂ O (%)	0,009	0,24	0,36
K ₂ O (%)	0,012	1,82	2,66
TiO ₂ (%)	0,015	0,48	0,63
P ₂ O ₅ (%)	0,009	0,04	0,04
MnO (%)	0,002	0,02	0,03
Perda ao fogo (%)	42,37	16,2	6,76
Total	99,537	99,72	99,32

Através da Tabela 14, percebe-se uma grande diferença na quantidade de óxidos presentes nos fíleres. Entre os principais componentes, as diferenças mais notáveis são apresentadas pelo dióxido de silício e óxido de cálcio.

O fíler C apresenta maior teor de SiO₂ em comparação com o fíler A e B, apresentando diferença de 22 % para o fíler B e 67,06% para o fíler A. Esse resultado reforça o resultado da difratometria de raios-X, em que o fíler C apresentou pico muito maior para o quartzo.

Os teores de CaO também apresentaram grandes diferenças, sendo muito maiores no fíler A, com diferença de 22,91% para o fíler B e 37,09% para o fíler C. Esse óxido está relacionado com a quantidade de carbonato de cálcio presente no material, o que corrobora os resultados obtidos na difração de raio-X.

Com esses resultados, obtidos também nos ensaios de difração de raios-X, pode se classificar o Fíler A como um fíler com alto teor de calcário, o fíler B com médio teor de calcário e o fíler C com baixo teor de calcário. Assim será possível analisar a influência desse composto na resistência à compressão de cimentos LC³, objetivo principal deste trabalho.

4.1.3 BET

O ensaio de BET mede a área superficial dos materiais, sendo importante ressaltar que esse ensaio considera a rugosidade do material.

Tabela 15-Resultado BET

Material	Área superficial BET (m ² /g)
Argila calcinada	13,979
Metacaulim	7,352
Fíler A	3,774
Fíler B	5,042
Fíler C	5,439

A Tabela 15 exibe os resultados de área superficial das adições que serão utilizadas nos cimentos. Observa-se que a argila calcinada possui área superficial significativamente maior que o metacaulim, contribuindo para o aumento do potencial reativo.

Quanto aos fíleres, nota-se que o fíler A possui área superficial inferior aos fíleres B e C, sendo que esses apresentaram resultados semelhantes entre si. Segundo Scrivener et al.(2015), essa menor área superficial pode influenciar negativamente o desempenho mecânico do fíler A.

4.1.4 Granulometria à Laser

A granulometria a laser é importante para verificar a finura do material. As figuras 29 e 30 mostram o resultado do ensaio nas argilas e nos fíleres, respectivamente. Para facilitar a análise, a Tabela 16 demonstra os diâmetros nos quais passam 10%, 50% e 90 % do material, além dos diâmetros médios.

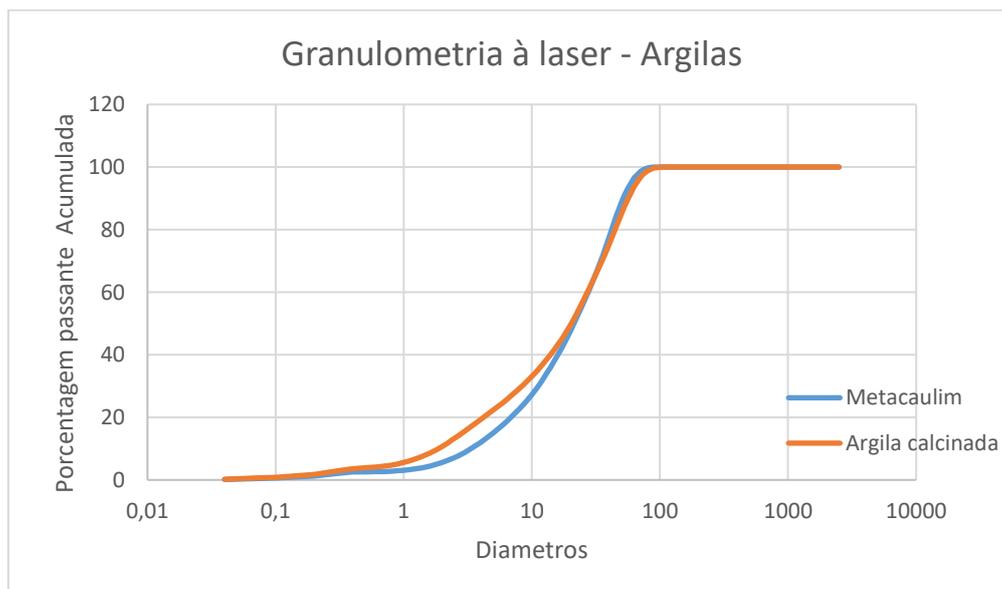


Figura 29-Granulometria a Laser da Argila calcinada e do Metacaulim

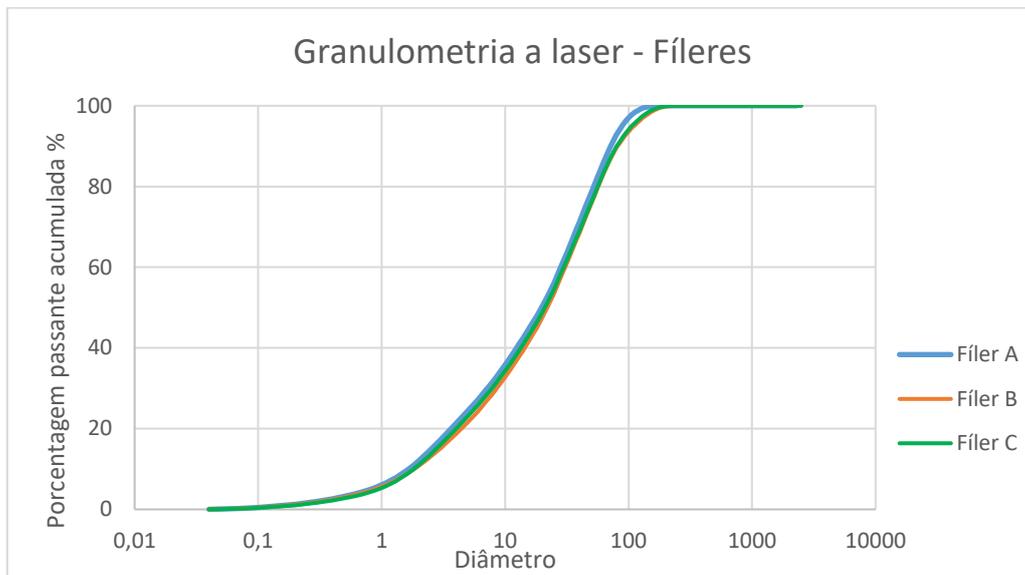


Figura 30-Granulometria a Laser dos Fíleres

Tabela 16-Diâmetros referentes a 10%, 50% e 90% do material passante e diâmetro médio

Diâmetros (μm)	Argila Calcificada	Metacaulim	Fíler A	Fíler B	Fíler C
D10	1,86	3,33	1,66	1,85	1,83
D50	20,33	21,36	19,74	22,02	21,03
D90	56,59	51,68	71,48	81,67	80,19
Diâmetro Médio	25,14	24,97	29,16	33,76	32,76

Com base nos resultados mostrados, pode se afirmar que a argila calcificada e o metacaulim possuem distribuição granulométrica muito próximas, apresentando diâmetros médios muito semelhantes.

Em relação ao fíleres, percebe-se também uma semelhança em suas distribuições granulométricas, porém o fíler A é levemente mais fino apresentando diâmetros menores nas porcentagens de 10,50 e 90% e também menor diâmetro médio. Os fíleres B e C apresentaram diâmetro médio muito próximos, demonstrando grande semelhança na distribuição granulométrica desses materiais.

Esses resultados divergiram dos valores de área superficial encontrados no ensaio de BET, no qual o fíler A apresentou a menor área superficial, sendo esperado, portanto que

obtivesse o maior diâmetro médio diferente do observado na granulometria. Pode -se, então, sugerir que o fíleres B e C possuem maiores rugosidades aumentando sua área superficial mesmo possuindo diâmetros maiores.

A finura do material tem grande influência em seu estado fresco, pois quanto mais fino o material, maior a quantidade de água necessária para uma mesma fluidez. Nota-se também a influência no estado endurecido do material, Scrivener et al. (2015) estudaram a influência da finura do clínquer, argila e fíler na resistência a compressão de cimentos LC³. Em todas as idades a autora obteve melhores resultados com os materiais mais finos o que demonstra a importância desse parâmetro.

4.1.5 Microscópio eletrônico de varredura (MEV)

Através do microscópio eletrônico de varredura, foram realizadas imagens para verificar a morfologia dos grãos dos fíleres. Mesmo que o fíleres possuam distribuição granulométricas semelhantes, como mostrado no item anterior, caso suas morfologias sejam muito diferentes podem existir influencias na resistência à compressão dos cimentos. As figuras mostram os resultados para cada tipo de fíler.

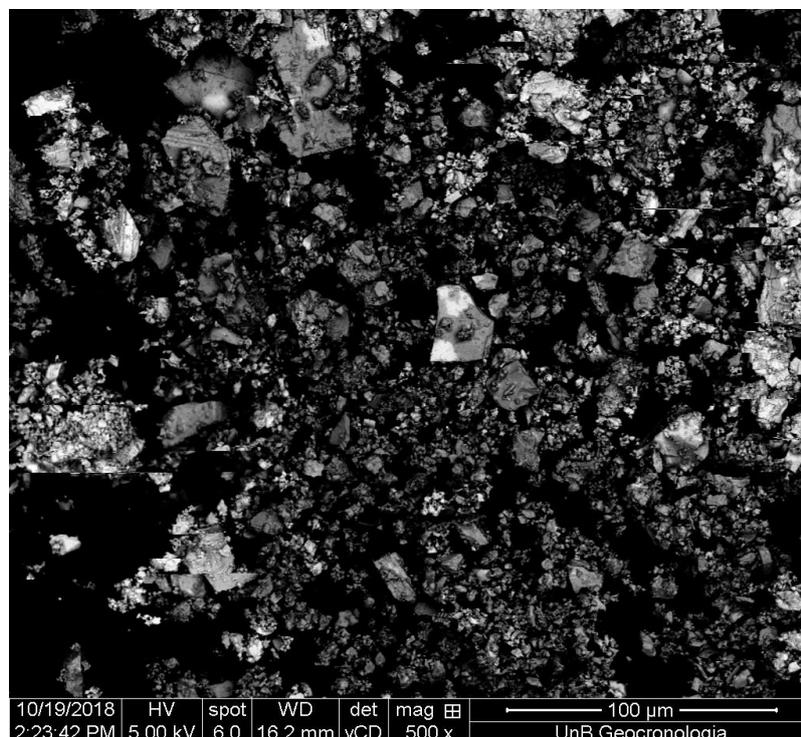


Figura 31-MEV Fíler A, ampliação 500x

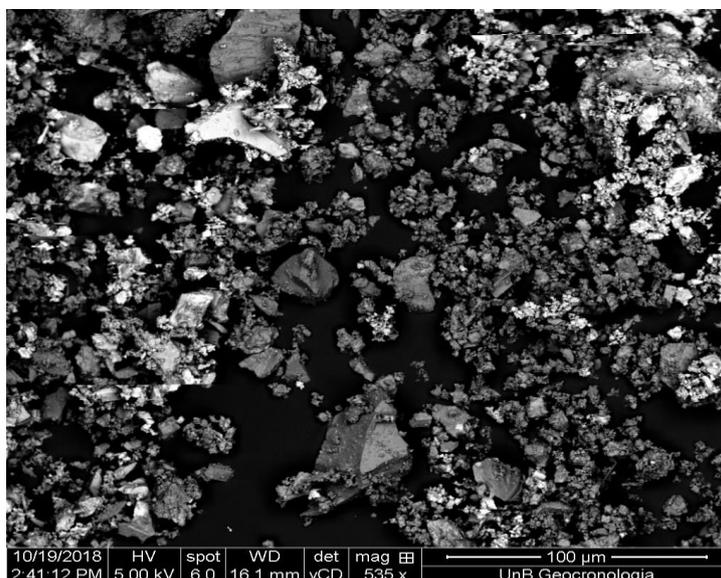


Figura 32-MEV Fíler B, ampliação 535x

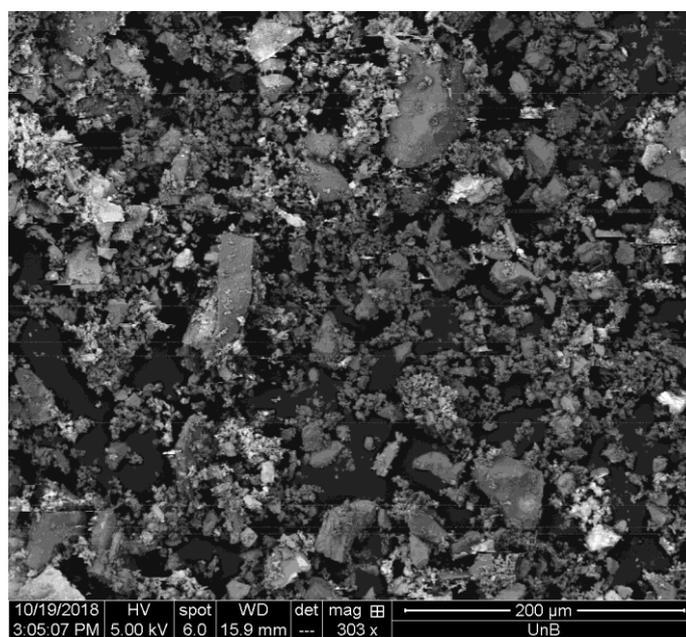


Figura 33-MEV fíler C, ampliação 303x

Através das figuras 31, 32 e 33, infere-se que a morfologia dos grãos dos 3 tipos de fíleres não difere muito, todos apresentam partículas pequenas, sem forma definida, entre partículas maiores, com formas mais definidas.

4.2 ARGAMASSAS

4.2.1 Preparação das argamassas

As quantidades de aditivo superplastificante obtidos são mostrados na Tabela 17.

Tabela 17-Espalhamento das Argamassas

Cimento	Qtd de super plastificante (g)	Espalhamento (mm)
REF	0	210
ACA	0,65	212
ACB	0,72	212
ACC	0,75	215
MKA	1,25	208
MKB	1,25	207
MKC	1,35	212

Através da Tabela 17 nota-se que para alcançarem a mesma trabalhabilidade, os cimentos com adições necessitaram de mais aditivo superplastificante que o cimento de referência mostrando que possivelmente as adições são mais finas que o cimento. Os cimentos com metacaulim necessitaram de mais água em relação aos cimentos com argila calcinada corroborando os resultados de granulometria no qual o metacaulim apresentou diâmetro médio levemente menor que a argila calcinada. Em relação aos tipos de fíleres não foi notada grandes diferenças na demanda de superplastificante.

4.2.2 Resistência à compressão

A resistência à compressão foi realizada nas idades de 1,3,7, 28 e 91 dias. Após a verificação dos desvios de cada corpo de prova, foi calculada a média dos resultados e os índices de desempenho, que são mostrados nas Tabela 18 e 18, respectivamente.

Tabela 18-Resistência à compressão média em cada idade, em MPa

Resistência à compressão (MPa)					
Cimento	1 dia	3 dias	7 dias	28 dias	91 dias
REF	21,30	29,13	31,20	38,39	39,95
ACA	16,09	28,43	32,81	35,80	36,75
ACB	13,20	24,78	32,20	36,22	40,895
ACC	12,94	20,62	25,51	28,37	35,715
MKA	19,57	28,79	30,89	38,85	43,04
MKB	12,07	23,16	35,54	38,83	43,615
MKC	12,93	20,70	29,89	34,75	39,61

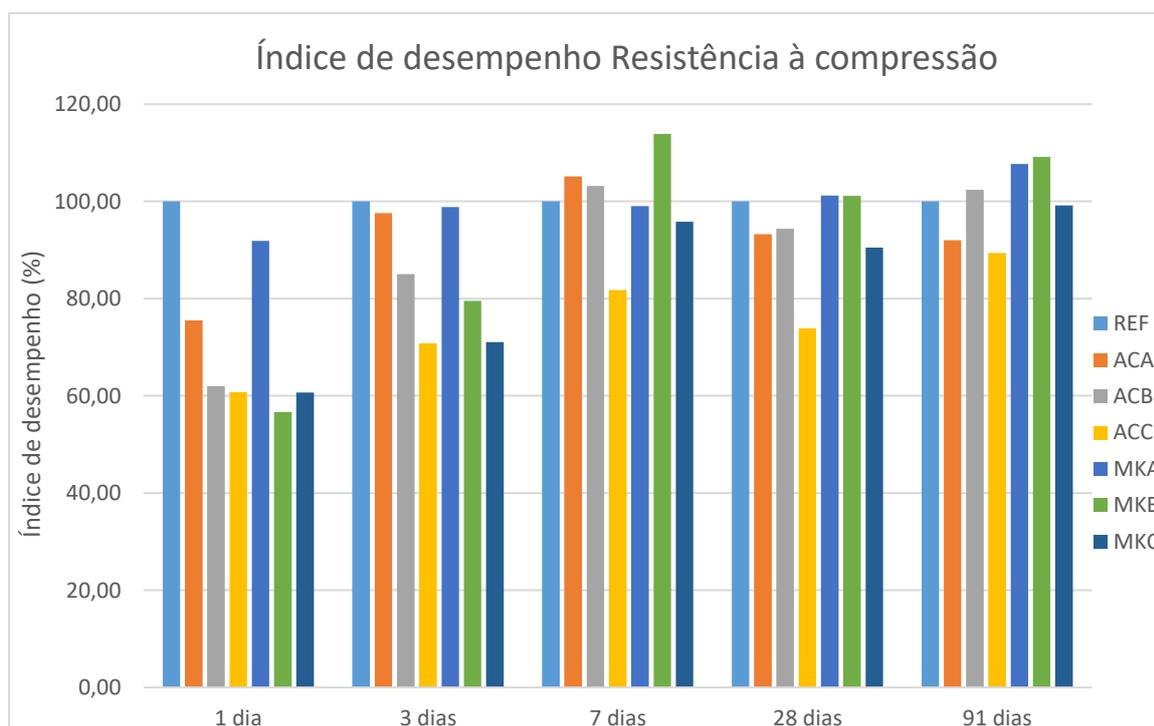


Figura 34-Índice de desempenho da resistência à compressão

De acordo com os resultados mostrados na

Figura 34, no primeiro dia o cimento de referência obteve um ganho de resistência consideravelmente maior que os cimentos LC³, exceto o MKA, que obteve 90% de índice de desempenho. Considerando que os maiores resultados foram obtidos com o filer A e que esse é o mais fino, nota-se que nesta idade, os efeitos físicos prevaleceram.

Aos 3 dias os cimentos ACA e MKA apresentaram índice de desempenho acima de 90%. Observa-se que nesta idade houve uma aproximação dos resultados obtidos entre o cimento

com metacaulim e o cimentos com argila calcinada mostrando que o teor de CaO prevaleceu em relação ao amorfismo das argilas.

Aos 7 dias, os cimentos LC³ aproximaram mais da referência, ultrapassando em algumas misturas (ACA, ACB e MKB). Esse resultado corroborou os resultados de Antoni (2013) e Lins (2017), os autores também obtiveram ganhos de resistência nos cimentos LC³ aos 7 dias, mostrando que a formação de carboaluminatos apresenta um pico entre 3 e 7 dias.

Aos 28 dias, idade mais relevante para o estudo dos cimentos, somente o MKB obteve índice de desempenho maior que a referência, alcançando 101,20%. Os demais cimentos LC³, com exceção do ACC, obtiveram desempenho superior a 90%. Esses resultados foram coerentes com Lins (2017), no qual cimentos LC³ com 45% de substituição obtiveram cerca de 90 % de índice de desempenho aos 28 dias utilizando argila calcinada. Possivelmente, esse ganho de resistência somente em idades tardias deve-se às reações pozolânicas provenientes das argilas e à formação dos aluminatos provenientes da sinergia entre argilas calcinadas e fíler calcário que, segundo Antoni (2013), são formados, majoritariamente, em idades mais avançadas

Aos 91 dias 3 cimentos LC³ obtiveram índices de desempenho maiores que a referência e apresentaram resultados superiores aos de 28 dias, são eles: o MKA o MKB e ACB. O MKC e ACC também aumentaram seus índices de desempenho em relação aos 28 dias, obtendo 99,1% e 89,15% respectivamente. Somente o ACA obteve um leve declínio no índice de desempenho. Esses resultados mostram que possivelmente houve grande formação de aluminatos no período de 28 a 91 dias. Porém os resultados divergiram dos resultados encontrados por Antoni (2013) e Lins (2017), ambos autores obtiveram índices de desempenhos inferiores aos 91 dias quando comparados aos 28 dias.

Considerando o baixo teor de clínquer dos cimentos LC³, e também que o pior índice de desempenho dos cimentos aos 91 dias foi de 89,15%, os resultados confirmam o bom desempenho mecânico do cimento LC³, mostrado pelas pesquisas de Antoni (2013), Rochi e Oliveira (2015), Lins (2017).

Para melhor compreensão dos resultados, os próximos itens, 4.2.2.1 e 4.2.2.2, evidenciarão o efeito do tipo de argila e do tipo de fíler.

4.2.2.1 Influência do tipo de Argila

A análise comparativa das argilas foi realizada somente na idade de 28 e 91 dias por serem as mais relevantes.

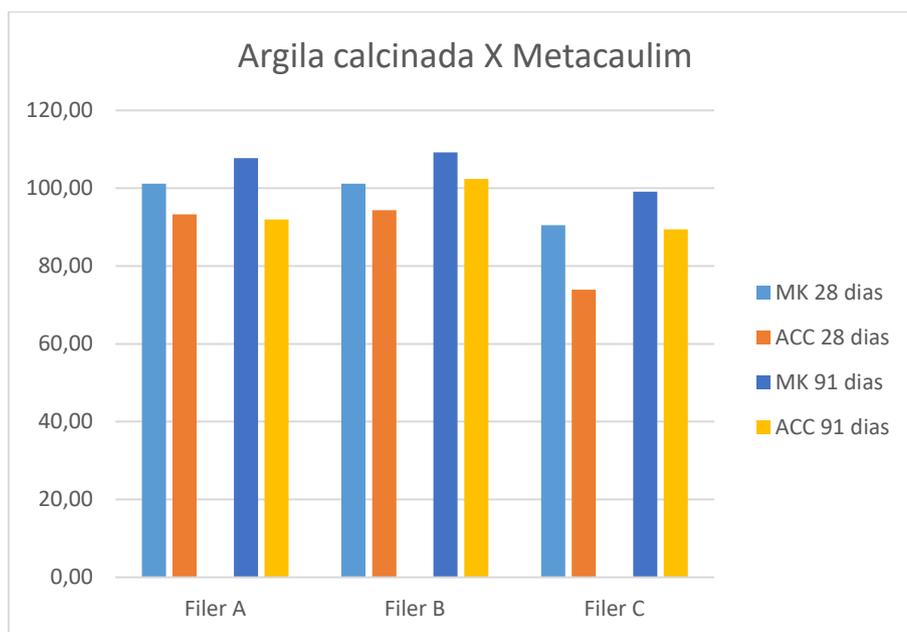


Figura 35-Diferenças no desempenho da argila calcinada e metacaulim aos 28 e 91 dias

Analisando a figura 35, os 28 dias, nos 3 tipos de fíleres, a argila calcinada apresentou índices de resistência inferiores. Esse melhor desempenho do metacaulim em relação a argila calcinada deve-se à sua maior capacidade pozolânica, mostrada nos ensaios de fluorescência de raios-X e a maior presença de material amorfo exibida pelos ensaios de difratometria de Raios-X.

Os resultados de 91 dias também confirmaram os resultados superiores do metacaulim em relação a argila calcinada. Nesta idade o MKA e MKB obtiveram índices de desempenho superiores a referência enquanto o MKC apresentou 99,1%. Nas argilas calcinadas somente o cimento ACB superou a referência.

Os ensaios de granulometria a Laser e BET mostraram que a argila calcinada é mais fina que o metacaulim, obtendo menor diâmetro médio e maior área superficial. Esse fator, porém, não foi suficiente para compensar a maior pozolanicidade do metacaulim.

4.2.2.2 Influência do tipo de fíler

a) Argila calcinada

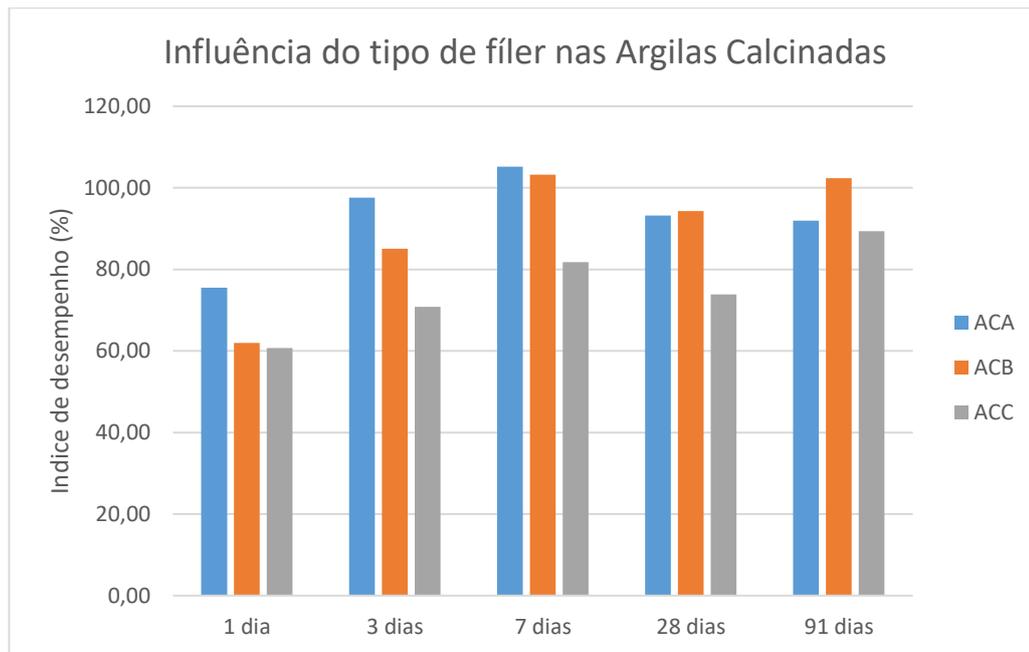


Figura 36-Influência do tipo de fíler nas argilas calcinadas

A Figura 36 destaca a influência do tipo de fíler nos cimentos LC³ com argilas calcinadas. Observa-se que, no primeiro dia, o fíler A apresentou melhores índices de desempenho. No ensaio de granulometria a laser, o fíler A apresentou o menor diâmetro médio, o que pode justificar seu melhor desempenho nas primeiras idades ao intensificar os efeitos físicos gerados pelo fíler.

Aos 7 dias, os cimentos ACA e ACB apresentaram índices de resistências semelhantes, ambos maiores que o ACC. De acordo com Antoni (2013) e Lothenbach et al. (2008), a formação de Monocarboaluminatos e hemicarboaluminatos, oriundos do calcário dos fíleres e das aluminas das argilas, a partir dos 7 dias, pode ser mais facilmente notada, justificando os maiores índices de resistência dos cimentos com o fíler A e B, tendo em vista que estes possuem maiores quantidades de calcário.

Aos 28 dias, os cimentos ACA e ACB apresentaram índices de resistência também superiores que o ACC, com diferenças na ordem de 20% respectivamente. Essa diferença, analogamente à análise realizada para 7 dias, deve-se, provavelmente, à maior quantidade de calcário presente nos fíleres A e B, como mostrado no ensaio de fluorescência de raios X. O fíler B, no entanto, possui menor quantidade de carbonato de cálcio em relação ao fíler A, apresentando 50% a menos de CaO, composto ligado ao teor de CaCO₃. Ainda assim, o fíler B apresentou resultados de resistência à compressão muito semelhantes ao fíler A aos 28 dias.

Aos 91 dias os resultados com o fíler C continuaram inferiores aos demais fíleres, porém a diferença entre eles diminuiu. O fíler B por sua vez superou o índice de desempenho do fíler A em aproximadamente 10% mesmo possuindo menor teor de carbonato de cálcio. O melhor desempenho do fíler B pode se justificar por sua maior área superficial em relação ao fíler A encontrada no ensaio de BET, de acordo com Scrivener et al (2015) a finura dos fíleres influencia na resistência a compressão dos cimentos LC³. A maior área superficial possivelmente fez o fíler B ser mais reativo compensando o seu menor teor de CaCO₃. Porém é importante ressaltar que o fíler C possui área superficial e diâmetro médio semelhante ao fíler B e esse fato não compensou seu baixo teor de calcário. Sugere-se então que a influência do menor teor de calcário pode ser diminuída ou até superada pela finura dos fíleres, no entanto deve existir um limite inferior no qual o baixo teor de CaCO₃ passa a ser predominante.

B) Metacaulim

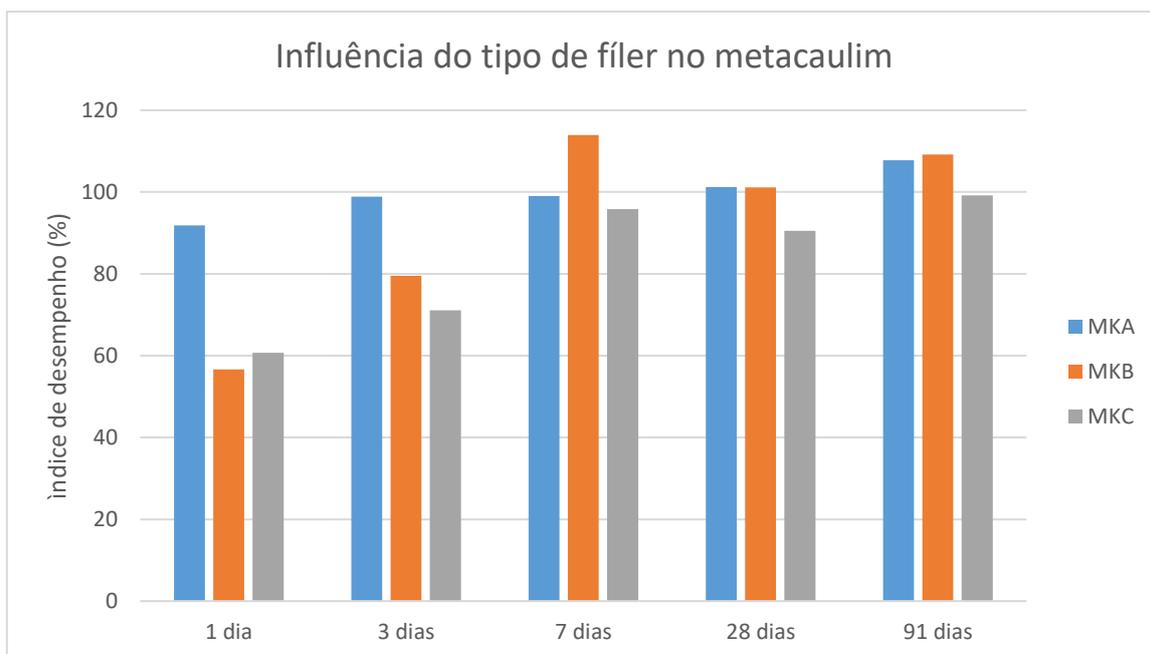


Figura 37-Influência do tipo de fíler no metacaulim.

Analisando a figura 37 percebe-se que, assim como na argila calcinada, os cimentos LC³ com metacaulim apresentaram, nas primeiras idades, resultados superiores com o fíler A, sendo superado pelo fíler B nas idades mais avançadas, e, em relação ao fíler C, desempenhos inferiores em todas as idades. A maior reatividade do metacaulim, possivelmente, diminuiu a influência da menor quantidade de calcário no fíler C, considerando que as diferenças entre os

resultados obtidos com o fíler C e com os fíleres A e B foram menores para o metacaulim, quando comparados aos resultados obtidos para as argilas calcinadas.

Os resultados obtidos nos cimentos com argila calcinada e metacaulim demonstram que o teor de calcário dos fíleres influencia na resistência a compressão dos cimentos LC³. Aos 28 e aos 91 dias, nos dois tipos de argilas, o fíler C apresentou resultados inferiores, comparativamente aos fíleres A e B. Ponderando que o fíler B possui características físicas muito parecidas com o fíler C, essa diferença nos resultados obtidos para a resistência à compressão, confirmada nas duas argilas e para todas as idades, deve-se ao menor teor de calcário.

4.2.3 Tempos de Pega

Os resultados dos ensaios de tempos de pega são expostos na tabela 19.

Tabela 19-Resultados Tempos de Pega nos cimentos LC³ e referência

Cimento	Início de Pega (min)	Fim de Pega (min)	Qtd água da pasta de consistência normal (%)
REF	143	257	27
ACA	42	189	32,66
ACB	64,4	136	30,3
ACC	62	127	30,5
MKA	109	221	39,5
MKB	64	154	38,3
MKC	75,5	173	38

Os tempos de início e fim de pega de todos os cimentos LC³ foram menores que a referência, demonstrando que as adições podem acelerar a hidratação do cimento, possivelmente por serem mais finos. Esses resultados estão corroborando os resultados encontrados por Krishnan e Bishnoi (2015). Esses autores também encontraram tempos de pegas menores que a referência em cimentos LC³ com teores de substituição semelhantes aos desta pesquisa, cujos resultados foram atribuídos a maior finura dos cimentos LC³.

Por outro lado, devido ao baixo teor de clínquer, era esperado que os cimentos LC³ fossem menos reativos, apresentando maiores tempos de pega. Pode-se, ainda, observar a grande influência do operador neste ensaio e a grande variabilidade no encontro da pasta de consistência normal. Diante do exposto, recomenda-se que o ensaio fosse confirmado pela

realização de ensaios mais precisos como o ensaio de tempo zero pela técnica do ultrassom desenvolvido por Silva (2007)

Analisando os resultados entre os cimentos LC³, notou-se maiores diferenças entre os ACA e MKA e os demais. Esses dois cimentos foram ensaiados por outro operador, o que pode justificar essa diferença. É importante ressaltar que, com exceção do cimento ACA, todos os demais estão em consonância com a norma ABNT NBR 16697 (2018) que descreve os critérios de aceitabilidade de cimentos Portland.

Outro fator importante a ser analisado é a quantidade de água da pasta de consistência normal. Observa-se que os cimentos LC³ necessitaram de mais água para obter a mesma trabalhabilidade, em comparação com o cimento de referência, o que se relaciona com o maior teor de finos presentes nesses cimentos. Entre os cimentos LC³, nota-se que os compostos por metacaulim necessitaram de mais água, o que também está relacionado com a sua finura. Como mostrado nos ensaios de granulometria, o metacaulim apresenta diâmetro médio levemente inferior ao diâmetro da argila calcinada. Quanto à variação do tipo de fíler, não foram notadas grandes diferenças entre eles na quantidade de água da pasta de consistência normal.

4.3 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Neste tópico serão apresentados os resultados obtidos na análise estatística.

4.3.1 Análise Estatística da Resistência à Compressão.

As análises estatísticas nos resultados de resistência a compressão foram realizadas somente nas idades de 28 e 91 dias. Os resultados são mostrados nas tabelas 20 e 21

O P-valor do tipo de argila, ficou menor que 0,05, indicando que essa variável é significativa na resistência à compressão, confirmando a influência da escolha entre metacaulim ou argila calcinada

Tabela 20-ANOVA resistência à compressão 28 dias

Efeito	SQ	C	MQ	F	P	Resultado
Tipo de Argila	74,6352	1	74,64	38,93	0,000005	Significativo
Tipo de Fíler	146,3465	2	73,17	38,16	0,000000	Significativo
Erro	36,4304	19	1,91739			

Na qual SQ=Soma dos quadrados, C=Número de categorias, MQ=Médias dos quadrados, F=Parâmetro de Fisher.

Tabela 21- ANOVA resistência à compressão 91 dias

Efeito	SQ	C	MQ	F	P	Resultado
Tipo de Argila	84,92433	1	84,92	75,77	0,000000	Significativo
Tipo de Filer	75,15295	2	37,57	33,52	0,000001	Significativo
Erro	19,05355	17	1,12			

O tipo de filer também revelou-se ser significativo aos 28 dias e também aos 91 dias, o que confirma que o teor de calcário desta adição influencia na resistência à compressão de cimentos LC³, pois os 3 tipos de fileres não possuem grande diferenças em suas composições granulométricas, estando essa diferença relacionada aos diferentes teores de CaCO₃.

Após a análise de variância, deve-se analisar quais são os cimentos estatisticamente semelhantes através do teste de Duncan, cujos resultados são expressos nas tabelas 22 e 23.

Tabela 22-Teste de Duncan do tipo de argila na resistência à compressão aos 28 dias

Tipo de argila	Resistência principal (Mpa)	Grupo 1	Grupo 2
AC	33,76		X
MK	37,613	X	
REF	38,38	X	

Tabela 23- Teste de Duncan do tipo de argila na resistência à compressão aos 91 dias

Tipo de argila	Resistência principal (Mpa)	Grupo 1	Grupo 2	Grupo 3
AC	38,41	X		
REF	39,95		X	
MK	42,07			X

O teste de Duncan aos 28 dias separou as adições em dois diferentes grupos de resistência, mostrando que não há diferença estatística entre usar metacaulim ou nenhuma adição. O teste aos 91 dias por sua vez separou os resultados em 3 grupos, manteve a argila calcinada em grupo inferior aos demais, porém colocou o metacaulim em um grupo superior referênciando mostrando a eficiência desta adição.

Esse resultado confirma o bom desempenho mecânico do cimento LC³ encontrado em pesquisas anteriores e, considerando a baixa quantidade de clínquer, confirma esse cimento como uma boa alternativa para reduzir os impactos ambientais na produção de cimento. O teste

mostrou também que os cimentos com argila calcinada não são estatisticamente iguais aos cimentos com metacaulim e sem adições minerais, o que corrobora os valores de resistência consideravelmente mais baixos encontrados nos resultados experimentais.

Tabela 24-Teste de Duncan no tipo de fíler na Resistencia a compressão aos 28 dias

Tipo de Fíler	Resistência principal	Grupo 1	Grupo 2
REF	38,38	X	
A	37,54	X	
B	37,36	X	
C	31,56		X

Tabela 25- Teste de Duncan no tipo de fíler na Resistencia a compressão aos 91 dias

Tipo de Fíler	Resistencia principal (Mpa)	Grupo 1	Grupo 2	Grupo 3
C	38,30	X		
REF	39,95		X	
A	40,03		X	
B	42,31			X

Para o tipo de fíler, o teste de Duncan com os resultados aos 28 dias separou os fíleres em 2 grupos de resistência estatisticamente diferentes, sendo o grupo 1 o de maior resistência, englobando os cimentos com nenhuma adição de fíler e com adição dos fíleres A e B, e o grupo 2, de menor resistência, englobando os cimentos contendo adição do fíler C.

Aos 91 dias o teste de Duncan também classificou o fíler C em um grupo estatisticamente inferior aos demais. Essa idade apresentou diferenças em relação ao fíler B, o colocando em um grupo superior ao fíler A e a referência. Como explicado a maior área superficial pode ter compensado a menor quantidade de calcário do fíler B em relação ao A.

Através dos resultados do fíler B aos 28 dias e aos 91 dias pode-se concluir que estatisticamente é possível utilizar fíleres mais pobres em carbonato de cálcio sem influenciar a resistência à compressão ou até mesmo a incrementando. Porém considerando que o fíler C em ambas idades se revelou estatisticamente inferior e que esse fíler possui finura muito semelhante ao fíler B, os resultados sugerem que deve haver um limite inferior para o teor de carbonato de cálcio, no qual o fíler consegue atingir resultados satisfatórios de resistência à compressão.

5. CONCLUSÃO

5.1 CONCLUSÃO

Este trabalho, buscou contribuir com os estudos acerca do cimento LC³, um novo tipo de cimento que ao explorar a sinergia entre a argila calcinada e o fíler, busca diminuir a quantidade de clínquer e conseqüentemente o impacto ambiental do cimento Portland.

Através de ensaios de caracterização mostrou-se que os fíleres eram semelhantes em suas composições granulométricas e sua principal diferença era a quantidade de carbonato de cálcio em suas composições. O fíler A possuía a maior quantidade de CaCO₃, o fíler C a menor e o fíler B se encontrava entre os outros dois. Com isso, as diferenças encontradas nos valores de resistência à compressão foram atribuídas a esse aspecto. Notou-se que os fíler C apresentou resultado inferior aos demais, sendo os outros (A e B) semelhantes aos 28 dias.

Com a análise de variância foi possível verificar se o tipo de fíler era ou não significativo na resistência compressão. Constatou-se, então, que o tipo de fíler é significativo e através do teste de Duncan foi relatado que os resultados do Fíler C são estatisticamente inferiores aos resultados dos fíleres A e B, que se apresentaram como estatisticamente semelhantes aos 28 dias. Assim, pode se concluir que o teor de calcário do fíler influencia no resultado da resistência à compressão de cimentos LC³, sendo possível, porém, obter resultados semelhantes com um fíler de menor teor de calcário, considerando que o Fíler A e o Fíler B foram incluídos no mesmo grupo estatístico aos 28 dias.

Através do teste de Duncan foi possível estudar a resistência à compressão dos cimentos LC³ comparados com a referência. Os cimentos LC³ que utilizaram os fíleres A e B foram classificados como estatisticamente iguais ou superiores a referência, mesmo com 45% de substituição de clínquer, revelando ser uma alternativa promissora.

Quanto ao tipo de argila, ficou demonstrado que o metacaulim apresentou melhores resultados de resistência a compressão, o que se confirmou na análise de variância, em que o tipo de adição se mostrou significativo para a resistência à compressão e o metacaulim se mostrou estatisticamente diferente da argila calcinada. É importante ressaltar que o metacaulim foi considerado estatisticamente semelhante ao cimento de referência, mostrando que não há diferenças estatística entre o cimento de referência e os cimentos LC³ com metacaulim, o que confirma pesquisas anteriores, mostrando que o cimento LC³ é uma boa alternativa para redução dos impactos ambientais do cimento Portland.

5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar o possível limite inferior no qual o teor de carbonato de cálcio passa a influenciar negativamente na resistência à compressão de cimentos LC³;
- Realizar ensaios mais precisos para verificação da influência do CaCO₃ dos fíleres nos tempos de pega dos cimentos LC³;
- Estudar se o tipo de fíler influencia na durabilidade do cimento LC³;
- Realizar ensaios de microestrutura no estado endurecido dos cimentos LC³ com diferentes tipos de fíleres.

REFERÊNCIAS

ANTONI, M. et al. Cement substitution by a combination of metakaolin and limestone. *Cement and Concrete Research*, v. 42, n. 12, p. 1579–1589, 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND. Boletim técnico – Guia básico de utilização do cimento Portland. 2002. Disponível em: <http://www.abcp.org.br/cms/wp-content/uploads/2016/05/BT106_2003.pdf>. Acesso em 15 de maio de 2018.

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

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 7215: Cimento Portland – Determinação da resistência à compressão. Rio de Janeiro: ABNT, 1997.

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

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 12653: Materiais pozolânicos – Requisitos. Rio de Janeiro, 2014

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 15894-1: Metacaulim para uso com cimento Portland em concreto, argamassa e pasta - Parte 1 Requisitos Rio de Janeiro: ABNT, 2010.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 16697: Cimento Portland - Requisitos Rio de Janeiro: ABNT, 2018

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 16606: Determinação da pasta de consistência normal Rio de Janeiro: ABNT, 2018

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 16607: Determinação dos tempos de pega

Rio de Janeiro: ABNT, 2018

AQEL, M.; PANESAR, D. K. Hydration kinetics and compressive strength of steam-cured cement pastes and mortars containing limestone filler. *Construction and Building Materials*, v. 113, p. 359–368, 2016.

AVET, F.; SCRIVENER, K. Investigation of the calcined kaolinite content on the hydration of Limestone Calcined Clay Cement (LC3). *Cement and Concrete Research*, v. 107, p. 124–135, 2018.

BENTZ, D. P. Modeling the influence of limestone filler on cement hydration using CEMHYD3D. *Cement and Concrete Composites*, v. 28, n. 2, p. 124–129, 2006.

BONAVETTI, V. L.; RAHHAL, V. F.; IRASSAR, E. F. Studies on the carboaluminate formation in limestone filler-blended cements. *Cement and Concrete Research*, v. 31, n. 6, p. 853–859, 2001.

DAMIDOT, D. et al. Thermodynamics and cement science. *Cement and Concrete Research*, v. 41, n. 7, p. 679–695, 2011.

DAMTOFT, J. S. et al. Sustainable development and climate change initiatives. *Cement and Concrete Research*, v. 38, n. 2, p. 115–127, 2008.

DHANDAPANI, Y. et al. Cement and Concrete Research Mechanical properties and durability performance of concretes with Limestone Calcined Clay Cement (LC 3). *Cement and Concrete Research*, v. 107, n. February, p. 136–151, 2018.

EL-DIADAMONY, H. et al. Hydration and characteristics of metakaolin pozzolanic cement pastes. *HBRC Journal*, 2016.

FERNANDEZ LOPEZ, R. et al. Calcined Clayey Soils as a Potential Replacement for Cement in Developing Countries. v. 4302, p. 178, 2009.

FERNANDEZ, R.; MARTIRENA, F.; SCRIVENER, K. L. The origin of the pozzolanic activity of calcined clay minerals: A comparison between kaolinite, illite and montmorillonite. Cement and Concrete Research, v. 41, n. 1, p. 113–122, 2011.

GARTNER, E.; HIRAO, H. A review of alternative approaches to the reduction of CO₂ emissions associated with the manufacture of the binder phase in concrete. Cement and Concrete Research, 2015.

IRASSAR, E. F. Sulfate attack on cementitious materials containing limestone filler - A review. Cement and Concrete Research, 2009.

KRISHNAN, S.; BISHNOI, S. High level clinker replacement in ternary limestone-calcined clay-clinker cement. In: Advances in Structural Engineering: Materials, Volume Three. [s.l.: s.n.].

KULIFFAYOVÁ, M. et al. Thermal behaviour and characterization of cement composites with burnt kaolin sand. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2012

LINS, D. N., Análise da Resistência à Compressão do cimento LC³ e a influência das adições minerais em seu desempenho. Dissertação de mestrado, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, DF, 141 p.

LOTHENBACH, B. et al. Influence of limestone on the hydration of Portland cements. Cement and Concrete Research, v. 38, n. 6, p. 848–860, 2008.

MARZOUKI, A.; LECOMTE, A. Properties of Concrete Mixed with Portland-Limestone Cement of Different Grinding Qualities. *Journal of Materials in Civil Engineering*, ASCE, v. 29, n. 3, p. 1–9, 2016.

MOREIRA, C. (2017) Efeitos do teor da gipsita na microestrutura das pastas de cimento LC³. Projeto de qualificação de doutorado, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 104 p.

NEVILLE, A. M.; BROOKS, J. J. *Tecnologia do concreto*. Bookman Editora, 2013.

NEVILLE, A. M. *Propriedades do concreto*. Bookman Editora. 5ª edição. 2015.

OLIVEIRA, M. P. de; BARBOSA, N. P. Potencialidades de um caulim calcinado como material de substituição parcial do cimento portland em argamassas. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v. 10, n. 2, p. 490-496, 2006.

ROCCHI, A.C.N.L.; OLIVEIRA, J.M. (2017). Avaliação da resistência à compressão de argamassas com o uso de cimento LC3 com diferentes proporções de fíler calcário e argila calcinada. Monografia de Projeto Final, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 80 p.

SCRIVENER, K. L. 202SPECIAL ISSUE - Future Cements Options for the future of cement. *The Indian Concrete Journal*, v. 88, n. 7, p. 11–21, 2014.

SCRIVENER, K. L. et al. Effect of fineness in clinker-calcined clays-limestone cements. *Advances in Cement Research*, v. 27, n. 9, p. 546–556, 2015.

SOUZA, J. S. C. Estudo de argamassa à base de cal e metacaulim para intervenções em revestimento das edificações históricas. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Pernambuco, 2013. p. 226.

TIRONI, A. et al. Thermal analysis to assess pozzolanic activity of calcined kaolinitic clays. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2014.

ZAMPIERI, V. A. Cimento portland aditivado com pozolanas de argilas calcinadas: fabricação, hidratação e desempenho mecânico. Tese de Doutorado. Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo, 1993. 206 p.

YU, C. et al. Degradation of calcined clay-limestone cementitious composites under sulfate attack. *RILEM Bookseries*. 2018

ZAMPIERI, V. A. Mineralogia e Mecanismos de Ativação e Reação das Pozolanas de Argilas Calcinadas. São Paulo: Biblioteca Digital de Teses e Dissertações da Universidade de São Paulo, 19 abr. 1989.