

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL:
CONSTRUÇÃO E INFRAESTRUTURA

THIAGO COSTA CARDOSO

**PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS, HIDRATAÇÃO E
REOLOGIA DE CIMENTOS TERNÁRIOS COM REDUZIDO
TEOR DE CLÍNQUER A PARTIR DE ARGILA NÃO
CALCINADA E FÍLER CALCÁRIO**

Porto Alegre
2020

THIAGO COSTA CARDOSO

**PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS, HIDRATAÇÃO E
REOLOGIA DE CIMENTOS TERNÁRIOS COM REDUZIDO
TEOR DE CLÍNQUER A PARTIR DE ARGILA NÃO CALCINADA
E FÍLER CALCÁRIO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil: Construção e Infraestrutura, da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil.

Área de concentração: Construção.

Orientadora: Prof^ª.Dra. Ana Paula Kirchheim

Co-orientador: Prof. Dr. Oswaldo Cascudo

Porto Alegre
2020

THIAGO COSTA CARDOSO

**PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS, HIDRATAÇÃO E
REOLOGIA DE CIMENTOS TERNÁRIOS COM REDUZIDO
TEOR DE CLÍNQUER A PARTIR DE ARGILA NÃO
CALCINADA E FÍLER CALCÁRIO**

Esta dissertação de mestrado foi julgada adequada para a obtenção do título de MESTRE em Engenharia e aprovada em sua forma final pela Professora Orientadora e pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil: Construção e Infraestrutura da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Porto Alegre, 2020.

Prof.^a Ana Paula Kirchheim
Dra. pela Universidade Federal do Rio
Grande do Sul
Orientador

Prof. Oswaldo Cascudo
Dr. Pela Universidade de São Paulo
Coorientador

Prof.^a Ângela Borges Masuero
Coordenadora do PPGCI/UFRGS

BANCA EXAMINADORA

Prof. Erich Rodríguez Martínez (UFMS)
Doutor pela Universitat Politècnica de València, Espanha

Prof.^a Marlova Piva Kulakowski (UNISINOS)
Doutora pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil

Prof. Mônica Regina Garcez (UFRGS)
Doutora pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil

Seiiti Suzuki (Intercement BRASIL S.A)
Mestre pelo Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo (IPT), Brasil

AGRADECIMENTOS

Somente foi possível concluir esta jornada graças ao apoio incondicional de muitas pessoas que me mostraram que mais importante que o resultado é o caminho percorrido. Nesse sentido, agradeço aos meus pais Luiz César e Célia que me motivaram a perseguir meus sonhos e me deram condições de estudar em uma universidade de referência nacional na linha de cimentos. Também agradeço a minha irmã Thaissa por ser minha guia no mundo acadêmico e por estar sempre ao meu lado.

Agradeço a minha orientadora Ana Paula por ter aceitado o meu pedido e ter dado todas as condições para superar os desafios de estudar concomitantemente a jornada de 40 h/semanais. Sem seu apoio eu tenho a certeza de que não teria chegado tão longe e vivenciado tantos momentos de felicidade. Sinto-me muito lisonjeado por ter conhecido uma pessoa tão humana, amiga, competente e guerreira como você.

Agradeço ao meu co-orientador Oswaldo Cascudo pela parceria desde a graduação e por abrir as portas do LABITECC para que eu conseguisse desenvolver parte do programa experimental deste trabalho na UFG.

Agradeço aos membros da banca por todas as críticas construtivas, em especial, ao prof. Erich Rodriguez que, junto com a Ana Paula, ministraram a disciplina de Cimentos que contribui para a escolha do tema desta pesquisa.

Agradeço a todos os professores da UFRGS que compartilharam seus conhecimentos nas disciplinas, em especial, Angela e João Masuero, Denise Dal Molin, Ana Paula Passuello, Ana Paula, Erich Rodriguez, Bonin, Sattler e Carlos Torres Formoso.

Agradeço aos colegas da UFRGS que entraram na mesma seleção e compartilharam de longos dias de trabalho e provas infundáveis comigo, em especial, Camila Frank, Fabiana Ziegler e Rayara Costa. Também agradeço a Rayara Costa por toda ajuda dada nos ensaios e por sempre estar presente nos papos quando estou em Porto Alegre.

Agradeço a toda Família NORIE que acompanhou a minha trajetória. Vocês são feras! Em especial, queria agradecer a todos os membros do LINCE, sobretudo, Camila Malacarne, Paula Salum, Marlon Longhi, José Neto, Rayara Costa e Lucas Py por me ajudarem diretamente na realização deste trabalho. Também agradeço ao Lucas Py por todas as discussões, análises de resultado conjuntas, moagens e parceria. Agradeço aos bolsistas Hilton, Sarah e Júlia pelo apoio na preparação dos materiais e tenho a certeza de que vocês terão grande sucesso na carreira.

Agradeço a indústria cimenteira parceira desta pesquisa pelo fornecimento das matérias primas, zelo, realização de ensaios diversos e discussões.

Agradeço aos técnicos de laboratório pela ajuda na realização dos testes, em especial, ao Aírton e Ari na UFRGS e ao Walter e Vitor na UFG.

Agradeço a todos os colegas da SANEAGO que me motivaram a finalizar mais esta etapa e compreenderam a minha ausência em algumas confraternizações.

Como diria Sócrates, uma vida sem desafios não vale a pena ser vivida.

RESUMO

Cardoso, T. C. **Propriedades físico-químicas, hidratação e reologia de cimentos ternários com reduzido teor de clínquer a partir de argila não calcinada e filler calcário.** 2020. Dissertação (Mestrado de Engenharia) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil: Construção e Infraestrutura, Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2020.

Em virtude da sua versatilidade, o cimento Portland se consolidou como material de construção civil indispensável para a sociedade em diversas aplicações, contemplando obras de infraestrutura, indústria e habitação. Como a produção do cimento convencional emite altos teores de gases de efeito estufa, as indústrias desse setor têm investido continuamente em pesquisas que analisam a viabilidade técnica da incorporação de materiais cimentícios suplementares (MCS). A redução da quantidade de clínquer no cimento, principal responsável pelo impacto ambiental, é o que motiva estas mudanças. Entre os principais candidatos, as argilas e os calcários possuem alto potencial de incorporação em virtude de sua disponibilidade e distribuição territorial relativamente homogênea. Embora esses dois MCS sejam bastante conhecidos pela indústria, a utilização de argilas não calcinadas em matrizes ternárias com adição de calcário é um assunto ainda pouco explorado, apesar desta aparentar ser uma solução viável economicamente e ambientalmente. Assim, o objetivo deste trabalho foi produzir e caracterizar cimentos e pastas com adição de argila não calcinada e filler calcário em teores de substituição total de 45% e 55% quanto às principais propriedades reológicas, físico-químicas e mecânicas. Para tanto, foram produzidos oito traços de cimento com teores de argila entre 30% e 55% e de calcário entre 0% e 15%. O programa experimental foi subdividido em duas fases: a primeira consistiu-se na caracterização física e química das matérias-primas e a segunda na produção e caracterização dos cimentos e pastas. Nesse segundo caso, os cimentos foram ensaiados por reometria rotacional, mini-slump, calorimetria isotérmica, difratometria de raios X em pastas e resistência à compressão em argamassa em diferentes idades. A reometria rotacional para a determinação do teor de saturação de aditivo superplastificante se mostrou coerente com a composição do traço e com a demanda mínima de água, sendo a tensão de escoamento e viscosidade proporcionais ao teor de argila no sistema. Os resultados obtidos de calorimetria isotérmica enquadram esses cimentos como sendo de baixo calor de hidratação e os tempos de início de pega se mostraram coerentes com os previstos para um cimento Portland CP IV. Por fim, os resultados de difratometria de raios X evidenciam a formação das fases aluminatos nas primeiras idades e a resistência à compressão sugere que o melhor proporcionamento produzido, do ponto de vista mecânico, é aquele com substituição de 45% de clínquer por 40% de argila e 5% de calcário, sendo os resultados, inclusive, superiores aos do referência comercial nas primeiras idades.

Palavras-chaves: Cimento Pozolânico. Argila não calcinada. Calcário. Aditivo químico. Hidratação. Reologia.

ABSTRACT

Cardoso, T. C. **Physical-chemical properties, hydration and rheology in ternary blended cements with the addition of non-calcined clays and limestone.** 2020. Dissertation (Master's Program in Engineering) – Graduate Program in Civil Engineering: Construction and Infrastructure, School of Engineering, Federal University of Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2020.

Portland cement has become an essential building material for society due to its versatility and is commonly used in infrastructure, industry, and housing projects. As conventional cement production emits high levels of greenhouse gases, industries have continuously invested in research to analyze the technical feasibility of incorporating supplementary cementitious materials (SCM) to reduce the amount of clinker in cement. Among the main candidates, clays and limestone have greater potential for incorporation due to their availability and relatively homogeneous territorial distribution. Although these two SCM are well known by the industry and appear to be an economically and environmentally viable solution, the use of natural clays (without artificial thermal treatment) in ternary cement blends with the addition of limestone is little explored. Thus, this work aimed to produce and characterize cements and pastes with the addition of natural clay and limestone in total substitution levels of 45% and 55%. The rheological, physical-chemical and mechanical properties were investigated. The experimental program was conducted on eight cements produced with clay (content between 30% and 55%) and limestone (content between 0% and 15%) in two phases. In the first phase, the physical and chemical characterization of raw materials were analyzed, and the second phase involved the production and characterization of cements and pastes. In the second one, the cements were tested by rotational rheometry, mini-slump, isothermal calorimetry, X-ray diffraction in pastes and compressive strength in mortar at different ages. Rotational rheometry demonstrated consistency in determining the saturation content of the superplasticizer admixture based on the mix composition and the minimum water demand, with the yield stress and viscosity proportional to the clay content in the system. The isothermal calorimetry results classified these cements as low hydration heat and the initial setting time were consistent with those predicted for a Pozzolanic cement (CP IV). Finally, X-ray diffraction results show the formation of the aluminates phases in early ages. From the mechanical properties point of view, the compressive strength suggests that the best proportion was replacing 45% clinker by 40% clay and 5% limestone. In this case, the results were even higher than those of the reference sample at early ages.

Keywords: Pozzolanic cement. Non-calcined clays. Limestone. Admixture. Hydration. Rheology.

“A sabedoria não vem do acerto, mas do aprendizado com os erros.”

(Monja Coen)

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Participação dos MCS na composição do cimento Portland da LafargeHolcim entre 1990 e 2014	18
Figura 2- Principais países com potencial de utilização de: a) cinza volante; e b) escória como MCS.....	19
Figura 3- Curvas de calor de hidratação em cimentos com adição de fíler calcário em função de sua granulometria e do teor de substituição	22
Figura 4- Efeito de diluição de partículas em matrizes cimentícias com altos teores de fíler calcário	23
Figura 5- Calor de hidratação liberado por uma amostra de argamassa produzida a partir da substituição de 10% de cimento por metacaulim ao longo das 24 horas iniciais da hidratação	24
Figura 6- Resistência à compressão de argamassas produzidas com cimento LC ³ para argilas com diferentes teores de caulinita.....	25
Figura 7- Estrutura química teórica dos principais argilominerais: a) caulinita; b) ilita; e c) montmorilonita	27
Figura 8- Micrografias obtidas através do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) por elétrons secundários para diferentes caulinitas	31
Figura 9- Formação de partículas esféricas durante a calcinação instantânea	32
Figura 10- Resistência à compressão relativa a diferentes proporções para argila calcinada: fíler calcário.....	34
Figura 11- Influência do teor de caulinita na resistência à compressão das matrizes cimentícias	34
Figura 12- Etapas da reação de hidratação da alita em função do tempo por calorimetria isotérmica	36
Figura 13- Formação de núcleos primários de C-S-H para: a) 1h30 mi; b) 3h; c) 6h; e d) 9h. por microscopia eletrônica de varredura	37
Figura 14- Comparação da hidratação de cimentos com fíler aos: a) 5 min; c) 1h30 min; e e) 4 h e de cimentos Portland comum aos b) 5 min; d) 1h30 min; e f) 4 h por microscopia eletrônica de varredura	38
Figura 15- Configuração do crescimento de agulhas de etringita formadas sobre a superfície do C ₃ A em presença de gipsita por microscopia eletrônica de transmissão.....	39
Figura 16- Curva calorimétrica típica para uma pasta de cimento Portland comum	40
Figura 17- Influência do teor de gipsita no formato da curva calorimétrica de cimentos ricos em argila	40
Figura 18- Morfologia das principais representantes da fase AFm: a) monocarboaluminato; b) hemicarboaluminato; c) stratlingite; e d) Hidróxi-AFm por microscopia eletrônica de varredura.....	42
Figura 19- Consumo de portlandita em diferentes matrizes cimentícias	43
Figura 20- Modelo termodinâmico para a hidratação do cimento LC ³	44
Figura 21- Aparatos laboratoriais necessários à realização dos ensaios de: a) mini-slump; e b) mesa de consistência	45
Figura 22- Janela contendo a equação de Herschel-Bulkley para um dos fluídos avaliados neste trabalho por meio do software Rheo3000 v.1.2	48
Figura 23- Teor de aditivo necessário para se obter um comportamento reológico similar ao de uma pasta sem adição de metacaulim por mini slump. A linha tracejada representa o teor máximo recomendado para o aditivo.....	49
Figura 24- Fluxograma do programa experimental	52
Figura 25- Aspecto visual da argila não calcinada	53
Figura 26- Aspecto visual do calcário	53
Figura 27- Aspecto visual da gipsita	54

Figura 28- Condições de ensaio: a) reômetro rotacional tipo cilindros coaxiais empregado; b) programação padrão adotada no equipamento referente à evolução da taxa de cisalhamento a qual a pasta foi submetida.....	60
Figura 29- Curva TG/DTG da argila	61
Figura 30- Difração de raios X da argila in natura	62
Figura 31- Área superficial específica pelo método BET obtidas para as matérias-primas.....	62
Figura 32- Principais resultados obtidos por granulometria a laser das matérias-primas: valores de D10, D50, D90, Dm e Curvas de distribuição granulométrica.....	63
Figura 33- Difração de raios X do calcário	63
Figura 34- Difração de raios X da gipsita natural (superior) e do clínquer Portland (inferior)	65
Figura 35- Gráficos de distribuição granulométrica dos cimentos ternários produzidos nesta pesquisa: a) cimentos com fator clínquer 0,4135; e b) cimentos com fator clínquer 0,5054.....	67
Figura 36- Tensão de cisalhamento obtido com reômetro rotacional considerando modelo de Herschel-Bulkley (referente ao segundo ciclo ascendente): linha tracejada indica início da condição de estabilidade reológica	69
Figura 37- Principais parâmetros reológicos das pastas de cimento referentes à condição de estabilidade reológica (valor médio para a viscosidade plástica e tensão de escoamento	71
Figura 38- Configuração visual das pastas com aditivo superplastificante após realização do ensaio de mini-slump para as relações a/lig a) 0,60; b) 0,70; c) 0,80; e d) 0,90	72
Figura 39- Demanda mínima de água e coeficiente de deformação obtidos no ensaio mini-slump para pastas: (a) sem aditivo; e (b) com aditivo superplastificante	74
Figura 40- Curva calorimétrica isotérmica das pastas de cimento produzidas para a condição sem aditivo superplastificante: a) fluxo de calor em mW/g de cimento; e b) calor acumulado em J/g de cimento para as pastas	76
Figura 41- Difração de raios X das pastas de cimento com fator clínquer 0,4135 e referência com enfoque: a) Na formação e conversão das fases carboaluminatos (hemicarboaluminato e monocarboaluminato); b) Na formação e desestabilização da fase monossulfoaluminato na presença de calcita; c) No consumo da caulinita durante a hidratação dos cimentos; d) Na apresentação de todas as fases identificadas no ensaio	79
Figura 42- Difração de raios X das pastas de cimento com fator clínquer 0,5054 e referência com enfoque: a) Na formação e conversão das fases carboaluminatos (hemicarboaluminato e monocarboaluminato); b) Na formação e desestabilização da fase monossulfoaluminato na presença de calcita; c) No consumo da caulinita durante a hidratação dos cimentos; d) Na apresentação de todas as fases identificadas no ensaio	81
Figura 43- Consumo percentual teórico de caulinita nos cimentos produzidos durante a hidratação do cimento relativo ao pico $2\theta = 12,35^\circ$	84
Figura 44- Evolução da resistência à compressão das argamassas ao longo dos 91 dias de hidratação	85

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Materiais cimentícios suplementares (MCS) utilizados na produção de cimentos no Brasil	20
Tabela 2- Principais características dos argilominerais mais comuns	28
Tabela 3- Caracterização físico-química de diversas argilas utilizadas como MCS.....	30
Tabela 4- Influência da relação aluminato/sulfato da fase aquosa nas características de pega de pasta de cimento Portland	41
Tabela 5- Principais fases AFm possíveis de serem formados durante a hidratação do cimento Portland.....	41
Tabela 6- Principais classificações de um fluido quanto ao comportamento reológico	47
Tabela 7- Proporcionamento dos cimentos avaliados neste programa experimental	51
Tabela 8- Tempos de moagem adotados por faixa granulométrica do calcário.....	53
Tabela 9- Tempos de moagem adotados por faixa granulométrica da gipsita.....	54
Tabela 10- Caracterização físico-química do aditivo superplastificante a base lignossulfonato utilizado	55
Tabela 11- Índice de refração e coeficiente de absorção adotados nos materiais desta pesquisa	57
Tabela 12- Banco de dados cristalográficos utilizados na identificação de fases (PDF).....	58
Tabela 13- Resultados de pozolanicidade da argila por Chapèlle modificado	61
Tabela 14- Resultados relativos à caracterização físico-química das matérias-primas	64
Tabela 15- Caracterização físico-química dos cimentos produzidos nesta pesquisa	67
Tabela 16- Teor de superplastificante adotado para a confecção das pastas e argamassas deste trabalho	70
Tabela 17- Principais informações obtidas pela análise das curvas calorimétricas à luz da ASTM C1679-17	77
Tabela 18- Resultados de resistência à compressão média das argamassas, submetidas ao teste de Duncan	85
Tabela 19- Análise de variância (ANOVA) da resistência à compressão das argamassas deste trabalho	86

LISTA DE ABREVIATURAS

Notação da química do cimento:

C: Óxido de cálcio (CaO)

S: Dióxido de silício (SiO₂)

H: Água (H₂O)

A: Trióxido de alumínio (Al₂O₃)

F: Trióxido de ferro (Fe₂O₃)

\$: Trióxido de enxofre (SO₃)

Ĉ: Dióxido de carbono (CO₂)

CĈ: Carbonato de cálcio (CaCO₃)

Abreviação das fases anidras presentes no cimento Portland:

C₃S: Silicato tricálcico (3CaO·SiO₂)

C₂S: Silicato dicálcico (2CaO·SiO₂)

C₃A: Aluminato tricálcico (3CaO·Al₂O₃)

C₄AF: Ferroaluminato tetracálcico (4CaO·Al₂O₃·Fe₂O₃)

C\$H₂: Gipsita (CaSO₄·2H₂O)

Abreviação das fases hidratadas presentes nos cimentos:

CH: Hidróxido de cálcio ou Portlandita [Ca(OH)₂]

C-S-H: Silicato de cálcio hidratado (composição variável)

C-(A)-S-H: Silicoaluminato de cálcio hidratado

C₃A(C\$)₃H₃₂: Etringita (3CaO·Al₂O₃·3CaSO₄·32H₂O)

C₄A\$H₁₂: Monossulfoaluminato (4CaO·Al₂O₃·SO₃·12H₂O)

C₄AH₁₃: Hidróxi-AFm (4CaO·Al₂O₃·13H₂O)

C₃AH₆: Hydrogarnet (3CaO·Al₂O₃·6 H₂O)

C₃A(CĈ)H₁₁: Monocarboaluminato (3CaO·Al₂O₃·CaCO₃·11H₂O)

C₃A(CĈ)_{0,5}H_{11,5}: Hemicarboaluminato (3CaO·Al₂O₃·0,5Ca(OH)₂·0,5CaCO₃·11,5H₂O)

C₂ASH₈: Stratlingite (2CaO·Al₂O₃· SiO₂·8H₂O)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
1.1	OBJETIVOS	15
1.2	LIMITAÇÕES	16
1.3	ESTRUTURA DO TRABALHO.....	16
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1	MATERIAIS CIMENTÍCIOS SUPLEMENTARES TRADICIONAIS.....	17
2.2	ARGILA: UMA ALTERNATIVA PROMISSORA	26
2.2.1	Estrutura mineralógica e composição química das argilas.....	26
2.2.2	Caracterização física e morfológica das argilas	31
2.2.3	Interação argila e calcário	33
2.3	HIDRATAÇÃO DOS CIMENTOS POZOLÂNICOS	35
2.3.1	Hidratação da fase silicatos e a interação com filler calcário e argila.....	36
2.3.2	Hidratação da fase aluminato tricálcico e a interação clínquer com filler calcário e argila	39
2.3.3	Métodos e ensaios de análise da reologia aplicáveis às pastas de cimento.....	44
2.4	PERSPECTIVAS RELATIVAS À PRODUÇÃO DE CIMENTOS COM ALTO TEOR DE ARGILA NÃO CALCINADA	50
3	MATERIAIS E MÉTODOS	51
3.1	MATERIAIS	52
3.1.1	Argila caulínica	52
3.1.2	Calcário calcítico	53
3.1.3	Gipsita natural.....	54
3.1.4	Clínquer Portland	54
3.1.5	Cimento Portland pozolânico (CP IV)	54
3.1.6	Areia normal – IPT	55
3.1.7	Aditivo superplastificante.....	55
3.2	MÉTODOS	55
3.2.1	Análise microestrutural	55

3.2.2	Área superficial específica – Método de BET e Blaine	55
3.2.3	Análise termogravimétrica	56
3.2.4	Chapelle modificado	56
3.2.5	Granulometria a laser	57
3.2.6	Massa específica	58
3.2.7	Difratometria de raios X.....	58
3.2.8	Fluorescência de raios X.....	59
3.2.9	Calorimetria isotérmica.....	59
3.2.10	Demanda mínima de água e espalhamento por mini-slump.....	59
3.2.11	Reometria rotacional	59
3.2.12	Resistência à compressão dos cimentos	60
4	RESULTADOS	61
4.1	CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS.....	61
4.2	PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS CIMENTOS TERNÁRIOS	66
4.2.1	Avaliação reológica das pastas de cimento	68
4.2.2	Avaliação físico-química das pastas de cimento.....	75
4.2.3	Avaliação mecânica dos cimentos	84
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	88
5.1	CONCLUSÕES DO ESTUDO	88
5.2	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	89
	REFERÊNCIAS	91
	ANEXO A - RESULTADOS CHAPÉLLE MODIFICADO	100
	ANEXO B - RESULTADOS FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X	100
	ANEXO C – RESULTADOS REOLOGIA COM REÔMETRO ROTACIONAL	101
	ANEXO D - RESULTADOS DEMANDA MÍNIMA DE ÁGUA	102
	ANEXO E – RESULTADOS DIFRATOMETRIA DE RAIOS X.....	104
	ANEXO F - RESULTADOS DE RESISTÊNCIA MECÂNICA	115

1 INTRODUÇÃO

Em 2019, a indústria do cimento brasileira, em colaboração com pesquisadores nacionais e agentes internacionais, publicaram o relatório intitulado “Roadmap tecnológico do cimento” que apresentava uma série de sugestões para mitigar os impactos ambientais decorrentes do ciclo produtivo do material. Entre as soluções mais promissoras, a redução do teor de clínquer no cimento por meio da utilização de materiais cimentícios suplementares (MCS) recebeu grande destaque visto que as etapas de pré-calcinação da farinha e de clínquerização são responsáveis por até 90% do gás CO₂ liberado para a atmosfera durante a produção do cimento (SÁNCHEZ BERRIEL et al., 2016).

Juenger, Snellings e Bernal (2019) definem os MCS como partículas finas solúveis composta por silicatos, aluminossilicatos ou aluminossilicatos de cálcio usados em substituição parcial ao clínquer no cimento ou ao cimento Portland em argamassas e concretos. Em geral, os MCS não somente demandam menor gasto energético para ativação, quando comparado ao clínquer, como também contribuem em termos de desempenho mecânico e de durabilidade em estruturas de concreto em virtude de sua natureza físico-química. Um exemplo é a produção do metacaulim, a qual equivale à aproximadamente 10% da energia requerida durante o processo de clínquerização (IEA, 2018).

Os MCS, ao interagirem com os demais constituintes do cimento, contribuem com a formação de compostos com propriedades cimentantes e/ou atuam como sítios de nucleação dos produtos de hidratação. Tradicionalmente, no Brasil, as escórias e a cinza volante, subprodutos da indústria siderúrgica e termelétrica respectivamente, são os MCS utilizados em maiores teores em substituição ao clínquer para a produção dos cimentos Portland (a ABNT NBR 16697:2019 aceita a substituição de até 75% no CP III e até 55% no CP IV). Todavia, Scrivener et al. (2018) apontam que a participação desses dois tende a reduzir nos próximos anos à medida que as legislações ambientais se tornem mais rígidas, reduzindo a sua geração.

Nesse sentido, as argilas possuem grande potencial de incorporação pela indústria cimenteira em virtude de sua disponibilidade territorial relativamente homogênea, sendo as mais comuns as derivadas de rochas piroclásticas e sedimentares. Antoni (2013) define as argilas como sendo um material composto por argilominerais formados durante o intemperismo químico de silicatos minerais presentes em rochas e são constituídas por camadas empilhadas cuja estrutura é proveniente de uma combinação majoritariamente de íons de silício e alumínio. Os principais

argilominerais encontrados na natureza são a caulinita, illita e montmorilonita, que se diferenciam entre si pelas ligações químicas que se manifestam em sua rede cristalina, sendo resultantes das condições ambientais e geológicas aos quais as rochas foram expostas (Fowden et al., 1984).

Juenger e Siddique (2015) ressaltam que mesmo as reservas de argilas constituídas por material com baixa reatividade e homogeneidade podem se tornar reativas quando submetidas à calcinação ou a tratamentos mecânicos de elevada energia, como a moagem. Nesse sentido, Schulze e Rickert (2019) investigaram o desempenho mecânico em argamassas produzidas com 15 diferentes fontes de argila, previamente calcinadas, e obtiveram resistências à compressão superiores à 32 MPa aos 28 dias em corpos de prova com 40% de substituição em relação à massa de clínquer. Se por um lado o desempenho mecânico foi, no geral, bastante satisfatório, por outro esse alto teor de argila refletiu no aumento da demanda de água do sistema e impactou fortemente nas propriedades reológicas das matrizes cimentícias.

Sabir, Wild e Bai (2001) ponderaram que o aumento na demanda de água pela matriz cimentícia está relacionado, sobretudo, à área específica e ao fator de forma da argila. Nesse caso, quanto maior sua área específica e/ou mais angular e porosa for sua superfície, maior será o volume de água necessário para se obter uma dada trabalhabilidade. Nehdi (2014), por sua vez, também atribui especial importância para a natureza química do argilomineral no potencial de adsorção de água. Nesse sentido, o autor destaca que como a distância interlamelar entre as camadas de caulinita é menor que entre as de montmorilonitas, a primeira possui menor tendência ao inchamento pela adsorção de água.

Hollanders *et al.* (2016) avaliaram o índice de atividade pozolânica de diferentes argilominerais e concluíram que as argilas caulínicas são as que participam mais efetivamente das reações de hidratação. Fernandez, Martirena e Scrivener (2011) atribuem o resultado, em argilas calcinadas, à maior facilidade de ruptura nas ligações sílica-sílica e alumínio-sílica pelo fato do grupo alumina estar menos preso na estrutura do silicato tetraédrico. Essa característica contribui para que tal grupo reaja com outros compostos químicos presentes no cimento e forme produtos estáveis, tais como os cloroaluminatos e carboaluminatos de cálcio.

Atualmente, diversas pesquisas têm explorado a adição conjunta de argilas e outros MCS para a fabricação de cimentos alternativos. Tironi et al. (2014), Lins (2017), Avet e Scrivener (2018), Danner et al. (2018) e Malacarne (2019) demonstraram a viabilidade técnica da substituição de clínquer por argila calcinada e calcário, sobretudo, para teores de até 45%, em proporção 2:1,

visto que as matrizes cimentícias produzidas apresentaram resultados similares ou superiores aos do cimento Portland comum a partir dos 7 dias.

Todavia, a utilização de argilas não calcinadas em cimentos ternários com adição de calcário consiste em uma linha de pesquisa pouco explorada. O maior entrave para esse uso é a relativa menor reatividade em comparação com as argilas calcinadas pelo fato de a caulinita ser mais estável que a metacaulinita. Por outro lado, a menor reatividade do grupo alumina em argilas cruas pode ser compensada por outras características físicas, químicas e morfológicas, tais como sua elevada área superficial específica e desordenamento estrutural decorrente de seu processo de formação (pedogênese). Quando estes materiais são usados conjuntamente com filer calcário, é possível que tais cimentos alternativos também apresentem resultados similares ou superiores aos tradicionais, com a vantagem de menor emissão de gases do efeito estufa e manutenção das plantas industriais.

Assim sendo, estudos que avaliem a interação química que ocorre entre as argilas cruas e o calcário, assim como à proporção que maximize os resultados mecânicos, reológicos e de durabilidade para a matriz cimentícia, se mostram necessários e com alto potencial de aplicação industrial.

1.1 OBJETIVOS

Avaliar as principais propriedades físico-químicas, hidratação e reologia de cimentos ternários com reduzido teor de clínquer produzidos com argila não calcinada e filer calcário em pastas e argamassas.

Como objetivos específicos têm-se:

- i. Avaliar a adequação das características da argila não calcinada como material cimentício suplementar (MCS);
- ii. Avaliar a influência do emprego dos materiais cimentícios suplementares no comportamento de pastas e argamassas no estado fresco;
- iii. Avaliar a compatibilidade de aditivos superplastificantes a base de lignosulfonato com os cimentos produzidos;
- iv. Comparar os cimentos produzidos a um referência comercial (CP IV) fornecido pela indústria quanto às propriedades físico-químicas e mecânicas;

1.2 LIMITAÇÕES

A principal limitação desta pesquisa está associada à ineficiência do moinho de discos utilizado na moagem das matérias-primas que impossibilitou a produção de materiais primas suficientes para a realização do programa experimental contemplando diferentes relações água/ligante na análise reológica em pastas e ensaios em concreto para análises mecânica e de durabilidade.

1.3 ESTRUTURA DO TRABALHO

Este trabalho foi estruturado em quatro partes, além da introdução. O segundo capítulo contém uma revisão bibliográfica sobre tópicos relevantes para o entendimento do tema da pesquisa. Para tanto, é apresentada uma breve revisão sobre MCS, ressaltando suas vantagens e limitações no âmbito da produção de cimento e da durabilidade das estruturas de concreto. Em seguida, as argilas tornam-se o foco da revisão, sendo discutida como suas propriedades físicas, químicas e microestruturais influenciam na viabilidade técnica para substituição ao clínquer. O impacto na hidratação e nas propriedades do cimento, em matrizes binárias e ternárias, é discutido, sob as perspectivas físico-química e reológica na terceira e quarta parte da revisão, dando destaque aos principais ensaios e modelos matemáticos aplicáveis em pastas de cimento.

O terceiro capítulo refere-se à apresentação dos materiais e métodos empregados no programa experimental, ressaltando o processo de beneficiamento e as considerações adotadas por ensaio. O quarto capítulo sintetiza os resultados obtidos no estudo, correlacionando-os e comparando com valores de referência normativos. Por fim, o último capítulo propõe elencar as principais conclusões obtidas neste trabalho e propor sugestões para trabalhos futuros.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão bibliográfica deste trabalho foi estruturada a partir dos seguintes eixos temáticos: uso de materiais cimentícios suplementares pela indústria do cimento, abordando suas vantagens, limitações e perspectivas; a influência das propriedades físico-químicas dos argilominerais nos cimentos pozolânicos; a hidratação dos cimentos, com foco nos produtos químicos formados e nos parâmetros reológicos; e os principais ensaios e modelos matemáticos aplicáveis para se avaliar o comportamento reológico de matrizes cimentícias.

2.1 MATERIAIS CIMENTÍCIOS SUPLEMENTARES TRADICIONAIS

Desde o século XX o cimento Portland tem se consolidado como um material de construção civil indispensável para a sociedade em virtude de suas diversas aplicações, contemplando obras de infraestrutura, indústria e habitação (TIRONI; SCIAN; IRASSAR, 2017). Segundo o Sindicato Nacional da Indústria do Cimento (SNIC), esse material pode ser produzido em unidades integradas, que são àquelas que possuem forno de clínquer e moinho no mesmo local (em 2016, representavam 62% do parque industrial brasileiro), ou em instalações de moagem separadas, também conhecidas por plantas de mistura, onde o clínquer adquirido das unidades integradas é moído e misturado às adições para a composição do cimento.

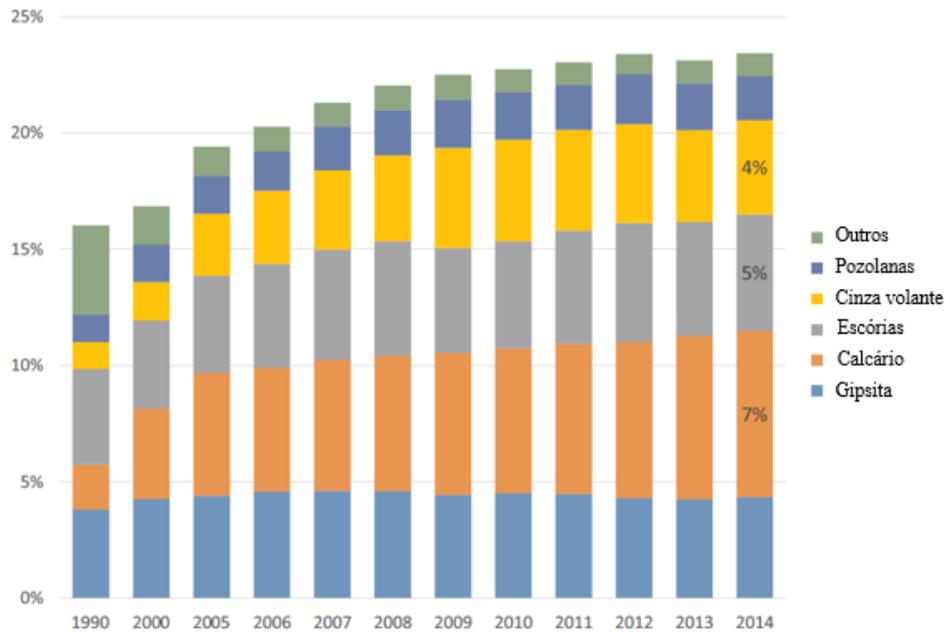
Em geral, as unidades integradas estão instaladas próximas às minas de extração de matérias-primas visando facilitar o seu transporte para a fábrica e, conseqüentemente, reduzir o seu custo de produção. A mistura das matérias-primas ocorre de maneira controlada em vista de assegurar que a farinha crua possua uma composição química que potencialize a produção de um cimento de alta qualidade.

A farinha crua, composta por calcário, argila e materiais corretivos, é pré-aquecida em uma série de ciclones verticais, sendo que no pré-calcinador ocorre a decomposição do carbonato de cálcio (calcário) em óxido de cálcio, o que resulta em grandes emissões de CO₂ (RODRIGUES; JOEKES, 2011). Essa farinha pré-calcinada é levada ao forno rotativo e o calor provoca reações químicas e físicas intensas, transformando-a no clínquer Portland. Tais reações liberam mais CO₂ e a estabilização do clínquer é alcançada por meio do processo de resfriamento acelerado em sopradores de ar frio. O clínquer resfriado é misturado com fontes de sulfato de cálcio (anidrita ou gipsita) e é moído para originar o cimento Portland comum.

Como a produção de uma tonelada de cimento Portland gera cerca de 564 kg de emissões de CO₂ e a maior parcela advém da pré-calцинаção e do aquecimento no forno rotativo da farinha

crua, as indústrias cimenteiras passaram a investir em pesquisas que avaliam o uso dos MCS. Schneider et al. (2011) citam o exemplo da empresa LafargeHolcim que reduziu a produção de cimento Portland comum de 45 para 20% entre os anos de 2000 e 2009, conforme Figura 1, ao investir em pesquisas relacionadas à produção de cimentos com adições minerais, sobretudo, utilizando cinzas volantes, escórias e fíler calcário.

Figura 1- Participação dos MCS na composição do cimento Portland da LafargeHolcim entre 1990 e 2014

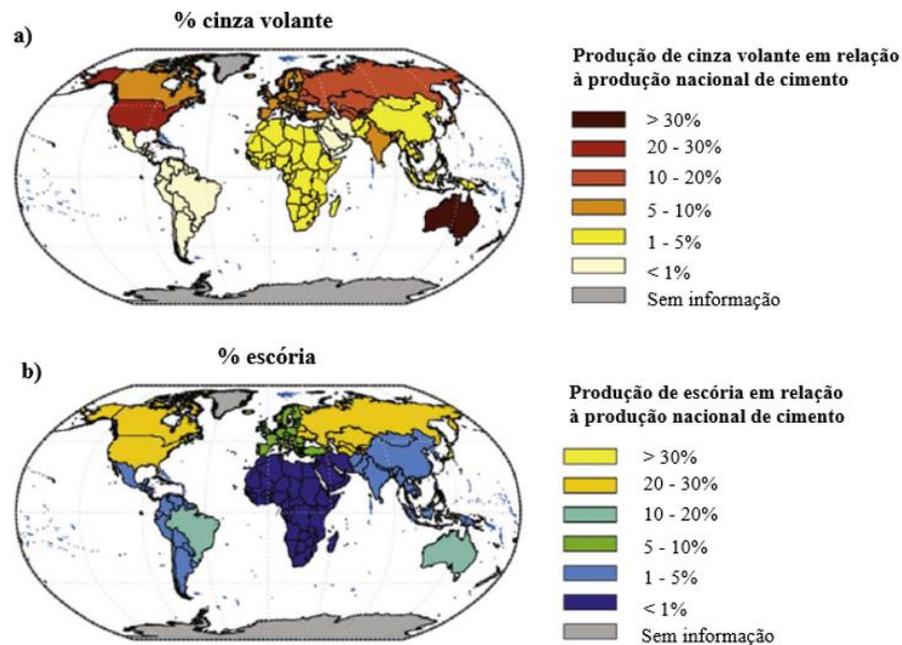


Fonte: (adaptado de SCRIVENER et al., 2018).

A cinza volante é um dos subprodutos da combustão do carvão mineral na indústria termelétrica e possui elevado potencial de utilização como MCS no hemisfério norte, conforme Figura 2a, pela limitação territorial nesses países para a implantação de outras fontes de energia. No hemisfério sul, esse MCS também é utilizado na produção de cimentos pozolânicos em países como Índia e Brasil, sendo que neste o estado do Rio Grande do Sul é o principal gerador, com produção estimada em 1,6 Mt/ano em 2013 (Longhi, 2015). Scrivener et al. (2018) ressaltam que embora a produção mundial de cinza volante ultrapasse 900 Mt/ano, a qualidade pouco homogênea da cinza faz com que apenas um terço possa ser efetivamente utilizado como MCS. Além disso, a composição química do carvão utilizado pela termelétrica também influencia no seu mecanismo de ação durante a hidratação do cimento, conferindo ao material propriedades hidráulicas e pozolânicas. Se por um lado a cinza volante pode contribuir para maior resistência mecânica inicial nas matrizes cimentícias por esse duplo papel desempenhado, por outro ela pode favorecer a ocorrência de fissuras por expansibilidade e pega rápida por possuir altos teores de óxido de cálcio livre (CaO).

Mardani-Aghabaglou, Inan Sezer e Ramyar (2014) destacaram os benefícios nas propriedades mecânicas e durabilidade em matrizes cimentícias contendo 10% de cinza volante, concluindo que nessa configuração há redução de 26% na absorção de água capilar e de 45% na penetração de íons cloretos. Saboo et al. (2019) citam o estudo de Sata, Ngohpok e Chindaprasrit (2016) que observaram que a adição de até 30% de cinza volante ao concreto não resulta em aumento significativo no teor de superplastificante necessário para se obter um espalhamento similar ao obtido com outros MCS. Pesquisas recentes também têm avaliado a utilização de cinzas volantes em concreto massa (De Matos et al., 2020) e como precursor em geopolímeros (Agrawal; Wanjari; Naresh, 2020; Noushini et al., 2020).

Figura 2- Principais países com potencial de utilização de: a) cinza volante; e b) escória como MCS



Fonte: (adaptado de MILLER et al., 2018).

As escórias, cuja disponibilidade mundial para a produção de cimento é mostrada na Figura 2b, abrangem diferentes subprodutos da indústria siderúrgica. Entre elas, as mais utilizadas são as de aciaria, LD e EAF, e a granulada de alto forno. Assim como acontece com a cinza volante, a escória de aciaria tende a apresentar instabilidade volumétrica, sobretudo, devido a presença de óxidos de cálcio, ferro e magnésio livres (MASUERO, 2001). Nesse sentido, uma das formas mais simples para estabilização das escórias seria a exposição prolongada ao tempo a fim de que esse processo não venha ocorrer no interior de uma matriz cimentícia endurecida, gerando esforços de tração capazes de fissurar sua estrutura e comprometer sua resistência mecânica e

durabilidade. Nesse caso, a escória estabilizada também poderia ser utilizada como agregado na produção de concreto.

Scrivener, John e Gartner (2018) ressaltam que, apesar do crescimento na produção de aço tenda a acompanhar o ritmo da produção de cimento, a produção de escórias deverá diminuir devido a maior utilização de sucata de aço nos fornos e introdução de tecnologias mais eficientes de fabricação de aço. Além disso, a Tabela 1 mostra que mais de 90% de toda a escória granulada de alto forno produzida já é utilizada pela indústria do cimento no Brasil, sinalizando que as escórias não serão uma opção sustentável a médio-longo prazo para suprir a demanda do setor.

Tabela 1- Materiais cimentícios suplementares (MCS) utilizados na produção de cimentos no Brasil

MCS	Fonte	Características gerais dos cimentos com adições em relação ao cimento comum		Nível estimado de produção	Nível estimado de consumo
		<i>Positivas</i>	<i>Limitantes</i>		
Cinzas volantes	Termelétricas e carvão mineral	Baixa demanda de água, melhoria da trabalhabilidade, maior resistência mecânica a longas idades, melhoria da durabilidade	Menor resistência mecânica relativa, principalmente às primeiras idades; regionalização da oferta	2014: 2,2 Mt 2030: 3,0 Mt 2050: 3,3 Mt	2014: 1,4 Mt 2030: 2,7 Mt 2050: 3,1 Mt
Escória de aciaria	Produção de aço	Diminuição do fator clínquer, efeito sinérgico com escórias de alto-forno	Menor resistência mecânica relativa, principalmente nas primeiras idades. Possibilidade de expansibilidade.	2030: 5,6 Mt 2050: 7,5 Mt	2030: 1,1 Mt 2050: 2,2 Mt
Escória granulada de alto forno	Produção de ferro gusa	Altas resistências mecânicas a longas idades e melhoria na durabilidade	Maior consumo elétrico da moagem e menor resistência inicial; regionalização da oferta	2014: 7,4 Mt 2030: 11,1 Mt 2050: 14,9 Mt	2014: 7,1 Mt 2030: 10,0 Mt 2050: 14,8 Mt
Fíler calcário	Minas de calcário	Melhoria da trabalhabilidade e efeito sinérgico quando associado a argilas calcinadas	Limitação de teor no cimento, por não apresentar o mesmo desempenho que adições tradicionais	Grande disponibilidade de reservas de calcário	2014: 4,0 Mt 2030: 16,4 Mt 2050: 33,5 Mt
Argilas calcinadas	Especificamente produzidas a partir de minas de argila	Melhoria da durabilidade e distribuição irrestrita	Menor resistência mecânica relativa, principalmente nas primeiras idades e maiores contrapartidas para garantia da reologia	Grande disponibilidade de reservas de argilas	2014: 1,5 Mt 2030: 3,4 Mt 2050: 5,4 Mt

Fonte:(adaptado de SNIC, 2019).

Liu et al. (2018) observaram que concretos de alto desempenho (CAD) produzidos com adição de escória de alto forno em teores de até 65% apresentam resultados significativamente superior

aos produzidos com cimento Portland comum quanto à fluidez e a redução na dosagem do aditivo superplastificante. Nosouhian et al. (2019), por outro lado, frisam que, independentemente do fato dos cimentos com adição de escória já possuírem maior resistência aos sulfatos em virtude do menor teor de aluminatos tricálcico (C_3A), é fundamental avaliar a razão entre os óxidos de magnésio e alumínio $[MgO]/[Al_2O_3]$ uma vez que a alumina presente na escória pode reagir com os sulfatos para formação de etringita tardia.

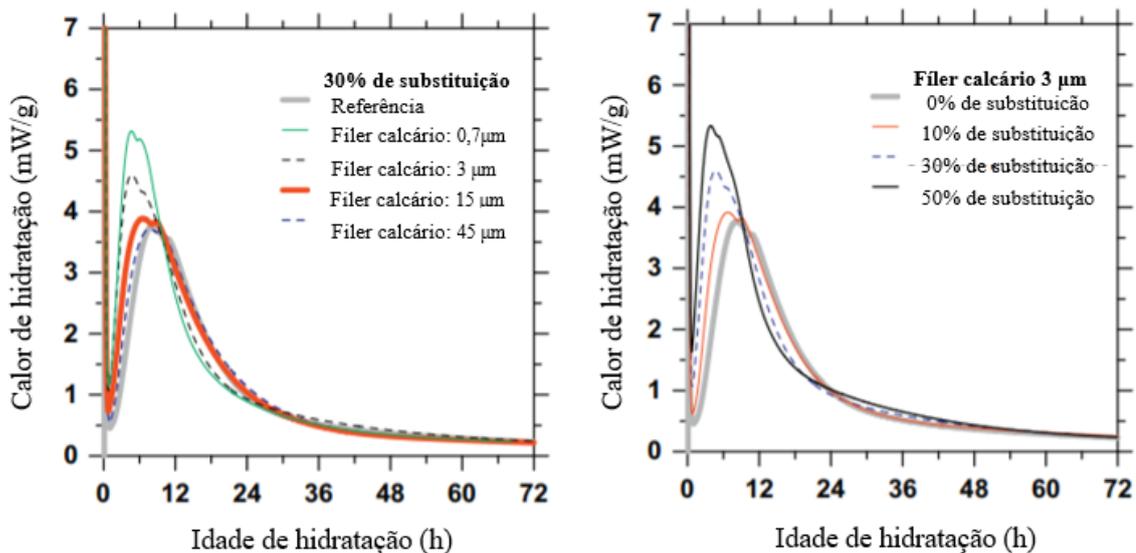
Avet, Boehm-Courjault e Scrivener (2019) destacam que durante a hidratação do cimento quase todo o aluminato presente na escória reage com a portlandita (CH) para formar produtos com propriedades cimentantes, tais como o C-S-H e o C-(A)-S-H. A precipitação desses compostos contribui para a redução da permeabilidade da matriz cimentícia, favorecendo o desempenho ambiental em termos de durabilidade das estruturas de concreto. Ademais, por possuir uma composição química similar ao do clínquer (com menos cálcio), as resistências mecânicas são levemente menores em idades iniciais e significativamente superiores em idades avançadas nos cimentos com adição de escória. Tais características propiciam a utilização de elevados teores de escória, tanto no cimento Portland, o qual a ABNT NBR 16697 (2018) permite a substituição de até 70% de clínquer, quanto como percussor em geopolímeros (PEREIRA; RAMOS; DA SILVA, 2020).

Assim, enquanto a cinza volante e as escórias possuem potencial de crescimento limitado, incapaz de suprir a demanda da indústria do cimento, o calcário e as argilas se apresentam como alternativas para o setor em virtude da distribuição mais homogênea de reservas, sobretudo, em países em desenvolvimento. Conforme a Tabela 1, esses dois MCS são os que possuem maior potencial de crescimento no Brasil para o período entre 2014 e 2050 e, no caso do calcário, sua participação na composição do cimento Portland global já equivalia a 7% em 2014 (Figura 1) em uma das principais indústrias de cimento mundial.

Como o processo de beneficiamento do calcário para a produção do fíler transcorre basicamente pela britagem do material, sem a etapa de calcinação, a redução na emissão de CO_2 total no cimento ocorre quase de forma proporcional ao teor de substituição do clínquer. Quando finamente moído, até uma certa porcentagem, o calcário contribui na hidratação e no comportamento reológico do sistema. Bonavetti et al. (2003) atribuem ao fíler calcário o aumento do grau de hidratação, a melhora na distribuição granulométrica e no empacotamento das partículas de aglomerante.

Kumar et al. (2013) ponderam que o potencial de ação do calcário está diretamente atrelado à granulometria e ao teor de substituição (Figura 3), cujos efeitos se concentram nas primeiras horas da hidratação do cimento. Hoppe Filho (2008) delega esse aumento no grau de hidratação ao fato da superfície de partículas do material inerte atuar como pontos extras de nucleação, o que favorece a precipitação dos produtos de hidratação sobre sua superfície e proporciona maiores resistências nas idades iniciais.

Figura 3- Curvas de calor de hidratação em cimentos com adição de filer calcário em função de sua granulometria e do teor de substituição

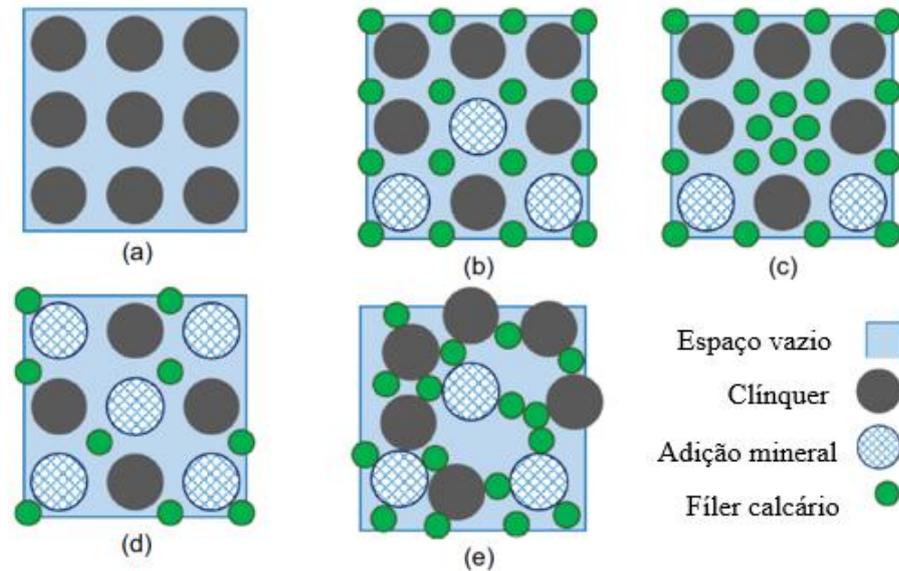


Fonte: (adaptado de KUMAR et al., 2013).

A ABNT NBR 16697 (2018) permite a substituição de até 25% de clínquer por material carbonático no cimento Portland CP II-F uma vez que a substituição de um material reativo por outro inerte ou menos reativo acarreta a redução da resistência mecânica. Esse fenômeno ocorre em todas as idades, sendo menos intenso nos primeiros dias uma vez que o menor teor de clínquer é compensado pela nucleação heterogênea (AQEL; PANESAR, 2016).

Todavia, John et al. (2018) destacam que pesquisas recentes sugerem ser possível substituir até 70% do clínquer por filer calcário sem reduzir a resistência mecânica da matriz cimentícia (DAMINELI, 2013; PROSKE et al., 2018). Segundo os autores, concretos com resistência à compressão de 90 MPa aos 28 dias podem ser produzidos reduzindo o consumo de água de 170 a 200 L/m³ para 90 a 165 L/m³, caso utilize aditivo para dispersão das partículas e seja feita uma análise quanto às condições de empacotamento que propicie uma matriz estável pelo efeito de diluição de partículas de calcário com dimensões similares às do clínquer, como ilustrado na Figura 4b.

Figura 4- Efeito de diluição de partículas em matrizes cimentícias com altos teores de filler calcário



Fonte: (adaptado JOHN et al., 2018).

A utilização de pozolanas no cimento Portland também é prevista na ABNT NBR 16697 (2018) em limite de até 50% de substituição ao clínquer no cimento Portland CP IV. As pozolanas são materiais silicosos amorfos ou pouco cristalinos. No Brasil, as principais reservas de pozolanas naturais se concentram nas regiões sul e sudeste devido a atividades vulcânicas mais recentes, o que originou os solos vulcânicos e sedimentares. Entre elas podem ser citadas os latossolos roxo (terra roxa), formados a partir de um processo térmico natural de ativação, e alguns massapés, derivados das decomposições de rochas sedimentares e metamórficas. Embora esses MCS possuam elevado teor de fases amorfas (zeolitas semicristalinas), sua reatividade tende a ser inferior às de outras pozolanas sintéticas (obtidas a partir da moagem e/ou calcinação, tais como em argilas).

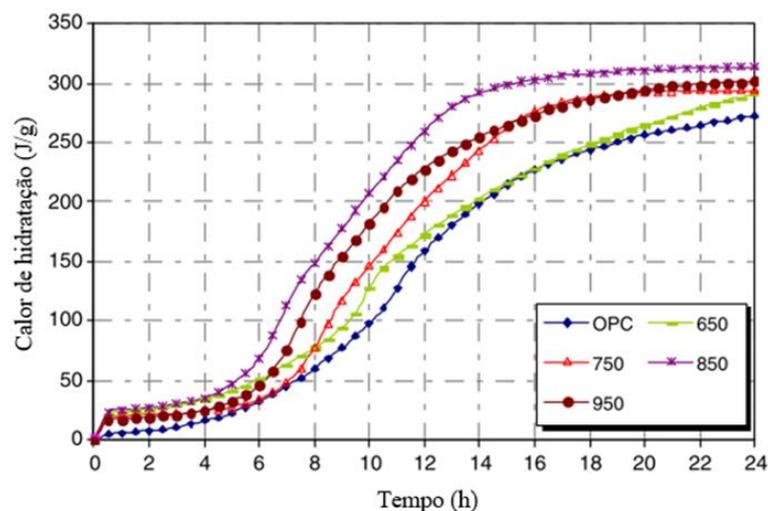
As argilas consistem na principal fonte potencial de MCS em virtude de sua disponibilidade e distribuição mais homogênea no território. Abrão (2018) estimou que as reservas lavráveis de argila comum correspondiam a 2673 Mt em 2013, enquanto a produção de cimento Portland para esse ano foi de 68 Mt. Todavia, Scrivener et al. (2018) ressaltam que, como as reservas possuem características físicas e químicas bastante variadas, é necessário que sejam realizados estudos de viabilidade técnica que avaliem a pertinência do uso de tratamento térmico para o aumento da reatividade do material, tornando-as pozolanas naturais processadas.

As argilas mais utilizadas como MCS são as caulínicas. A necessidade de tratamento térmico depende, sobretudo, das características físico-químicas das argilas, como será abordada na

seção 2.2. Fernandez, Martirena e Scrivener (2011) destacam que, durante a calcinação, ocorre o fenômeno de desidroxilação, que consiste na remoção das hidroxilas da estrutura e formação de uma fase de aluminossilicato amorfo, o metacaulim, que possui grande potencial para participação das reações químicas durante a hidratação. Lopez (2009) ressalta que as condições ótimas de calcinação (temperatura e duração) dependem da tipologia predominante do argilomineral. Claverie et al. (2015), destacam a influência do processo de calcinação (forno rotatório ou calcinação rápida) na morfologia das partículas das argilas calcinadas (metacaulim).

Ademais, é importante ressaltar que temperaturas de calcinação muito superiores à condição ótima refletem negativamente nas propriedades mecânicas das matrizes cimentícias devido a conversão da metacaulinita em mulita, que é um composto químico menos amorfo. Danner, Norden e Justnes (2018) observaram redução na ordem de 20% na resistência à compressão em argamassas em decorrência do aumento da temperatura de calcinação de 800°C para 950°C. A diminuição na reatividade da argila também foi observada por Said-Mansour et al. (2011) por meio da redução da taxa de calor de hidratação liberado pelo cimento pozolânico (Figura 5). Somada à redução na reatividade, a utilização de temperaturas superiores à condição ótima pode levar à redução da área superficial específica do metacaulim, impactando negativamente na área disponível para precipitação dos produtos de hidratação do cimento.

Figura 5- Calor de hidratação liberado por uma amostra de argamassa produzida a partir da substituição de 10% de cimento por metacaulim ao longo das 24 horas iniciais da hidratação



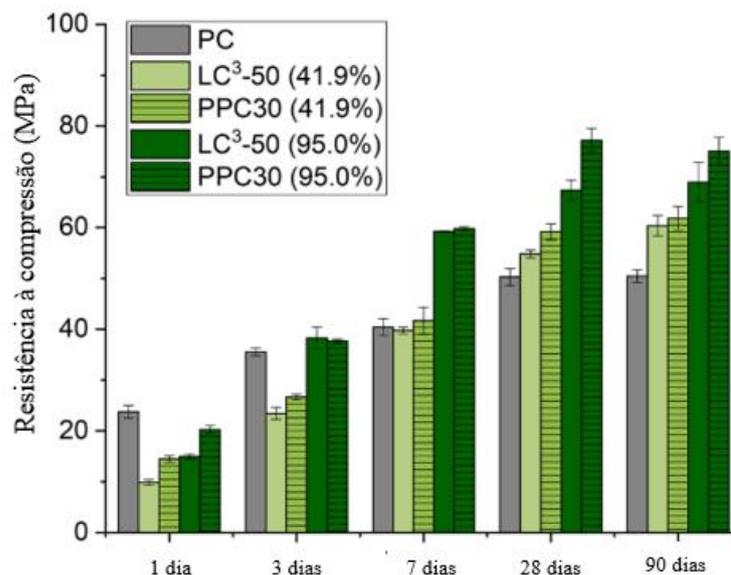
Fonte: (adaptado de SAID-MANSOUR et al., 2011).

Estudos recentes têm demonstrado que a adição de materiais carbonáticos e de argilominerais calcinados finamente moídos no cimento contribuem para a formação de carboaluminatos e,

indiretamente, para a estabilização da etringita (ANTONI et al., 2012). Entre as alternativas, o cimento LC³ - *Limestone Calcined Clay Cement*, produzido a partir de um proporcionamento contendo 30% de argila calcinada e 15% de calcário, se configura entre as mais promissoras. Ademais, pela maior formação dos produtos de hidratação nesse cimento, a porosidade da matriz cimentícia é reduzida, o que reflete em ganhos de resistência mecânica (ZARIBAF; KURTIS, 2018).

Nesse sentido, Maraghechi et al. (2018) observaram em argamassas produzidas com cimentos tipo LC³ resistências à compressão similares aos do cimento pozolânico com fator clínquer 0,65 (Figura 6) e consideravelmente superiores ao do cimento Portland comum a partir dos sete dias. Malacarne (2019) obteve resultados similares ao desse trabalho, sendo que a natureza do fíler (calcítico ou dolomítico) não se mostrou significativo para os resultados, embora outros autores (LINS, 2017; MOREIRA, 2020) tenham obtidos resultados de resistência mecânica superiores em cimentos produzidos com fíleres calcários com teores de cálcio mais elevados.

Figura 6- Resistência à compressão de argamassas produzidas com cimento LC³ para argilas com diferentes teores de caulinita



Fonte: (MARAGHECHI et al., 2018).

As matrizes cimentícias produzidas com elevados teores de substituição de clínquer por argila e fíler calcário tendem a apresentar maior camada carbonatada. Khan, Nguyen e Castel (2018) concluíram que cimentos com até 30% de substituição seriam adequados para a maioria dos ambientes agressivos. Para a condição de carbonatação acelerada (exposição a 1% de CO₂ por 28 dias), a espessura da camada carbonatada foi o dobro da observada para o cimento Portland comum no mesmo período.

Scrivener et al. (2018) também verificou esse comportamento natural de argamassas contendo adições minerais possuam maior espessura de camada carbonatada, em decorrência do consumo de CH nas reações pozolânicas, sendo ela mais proeminente nos cimentos LC³ do que no cimento pozolânico com adição de 30% de argila calcinada. Mesmo assim, desde que respeitado um cobrimento mínimo, a carbonatação não resultará na despassivação e corrosão da armadura. Por outro lado, com o avanço nas técnicas de caracterização química e microestrutural, a comunidade científica está avaliando o potencial de fixação de cloretos a partir de sua reação com os aluminatos hidratados, o que torna esse material interessante em ambientes litorâneos. González et al. (1995) destacam que essas reações reduzem a concentração de cloretos livres no eletrólito, retardando a cinética das reações eletroquímicas típicas do processo corrosivo. Ademais, elas contribuem para a redução do coeficiente de difusão teórico ao tornar a matriz cimentícia mais densa e menos porosa, reduzindo em até 70% o coeficiente para concretos com altos teores de alumínio na composição da adição mineral expostos em ambientes marinhos (DE WEERDT et al., 2015).

2.2 ARGILA: UMA ALTERNATIVA PROMISSORA

A elevada disponibilidade de argila no território potencializa o seu uso em larga escala como MCS pela indústria do cimento. Como mencionado por Abrão (2018), elas podem ser pozolanas naturais, isto é, materiais que necessitam apenas de moagem para apresentarem atividade pozolânica, ou pozolanas naturais processadas, quando necessitam de ativação térmica para se tornarem reativas. No grupo das pozolanas naturais estão argilas derivadas de rochas piroclásticas, tais como as zeólitas e cinzas vulcânicas, de rochas sedimentares, tais como as terras diatomáceas, e os caulins. As características químicas e físicas das argilas são tratadas neste capítulo a fim de fundamentar a participação das mesmas durante a hidratação do cimento (seção 2.3) e o impacto destas no comportamento reológico das matrizes cimentícias (seção 2.4).

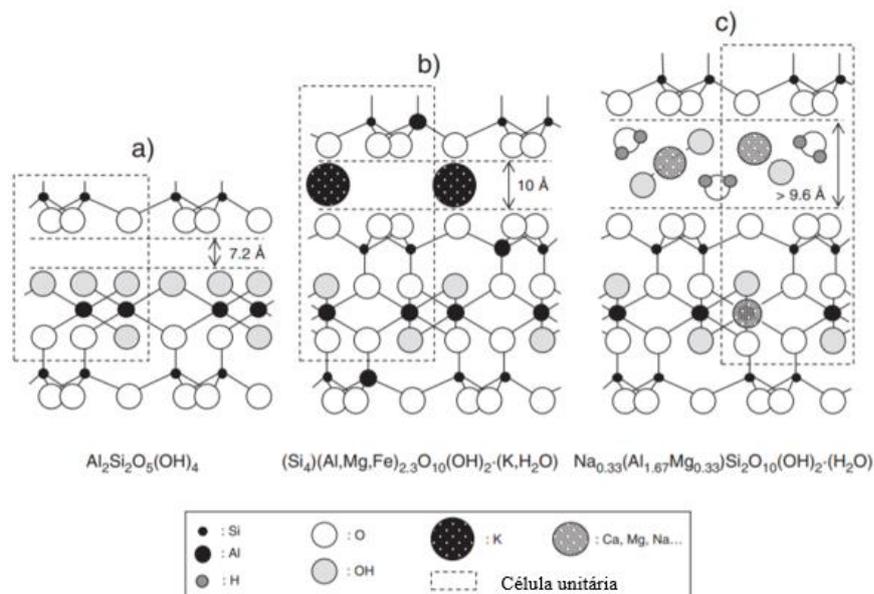
2.2.1 Estrutura mineralógica e composição química das argilas

Os argilominerais são substâncias cristalinas de tamanho coloidal formados a partir do intemperismo químico de minerais silicatos de rochas, tais como anfibólios, feldspatos, micas e piroxênios. Conforme Lopez (2009), sua composição química é basicamente constituída por aluminossilicatos visto que esses dois elementos são os mais abundantes na crosta terrestre, embora também seja possível encontrar argilas à base de sílica e magnésio ou sílica e óxido de ferro, em menor proporção.

No caso do empilhamento de camadas de argilas à base de aluminossilicatos, a camada de sílica possui coordenação tetraédrica, formando uma rede hexagonal onde três dos quatro oxigênios estão compartilhados em cada tetraedro. A camada de alumínio possui coordenação octaédrica entre seus átomos e o oxigênio ou grupo hidroxila. As substituições isomórficas são muito mais comuns nessa camada, sendo que Lopez (2009) cita que os cátions de Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{+3} e Mn^{2+} substituem tipicamente o Al^{3+} .

Nesse sentido, os argilominerais podem ser classificados a partir do arranjo entre essas camadas e pela maneira com a qual duas sucessivas camadas são mantidas unidas. Em um mesmo solo geralmente se encontra mais de um tipo de argilomineral visto a possibilidade de diferentes combinações entre as camadas. A Figura 7 apresenta o arranjo estrutural dos três argilominerais encontrados com maior abundância: a caulinita (a), illita (b) e montmorilonita (c).

Figura 7- Estrutura química teórica dos principais argilominerais: a) caulinita; b) illita; e c) montmorilonita



Fonte: (MARTIRENA et al., 2018).

A caulinita é composta por camadas tetraédricas de sílica alternadas por camadas octaédricas de alumínio onde, no plano de átomos comum a ambas as camadas, dois terços são oxigênio e um terço são hidroxilas. A ligação entre as camadas sucessivas ocorre tanto por forças de Van der Waals quanto por ligações de oxigênio. Tal configuração contribui para que o espaço entre as camadas não sofra alterações significativas que possam romper essas ligações evitando, assim, que suas partículas sejam separadas durante a hidratação (inchamento cristalino), como discutido por Nehdi (2014). Conforme a Tabela 2, a distância basal entre as camadas é de 7,2 Å e suas partículas geralmente ocorrem na forma de placas hexagonais, cujas dimensões estão na faixa entre 0,10 e 4,00 μm e espessura de 0,05 a 2,00 μm.

A illita e a montmorilonita são formadas a partir da combinação de três camadas, sendo duas de sílica intercaladas por uma de gibsitita (hidróxido de alumínio). Enquanto a illita possui dois tipos potenciais de substituição isomórfica (sílica e magnésio ou ferro por alumínio na camada octaédrica), a montmorilonita possui apenas o segundo caso. O equilíbrio de cargas negativas ocorre de forma mais eficiente na illita do que na montmorilonita, sendo que a ligação entre as camadas pelo potássio consegue manter a distância basal fixa em 10 Å, mesmo na presença de líquidos polares. As montmorilonitas, por possuírem apenas cátions como Na^+ ou Ca^{2+} , têm ligações mais fracas, podendo suas camadas serem separadas por clivagem ou pela adsorção de líquidos polares. Logo, sua distância basal varia desde 9,6 Å até o caso de separação completa, por meio do inchamento osmótico desse mineral.

Tabela 2- Principais características dos argilominerais mais comuns

Nome	Proporção	Sistema cristalino	Fórmula química teórica	Substituição isomórfica	Íons de ligação interlamelar	Distância basal (Å)
Caulinita	1:1	Triclínico	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	Baixa variação	O-OH (forte)	7,2
Illita	2:1	Monoclínico	$(\text{Si}_4)(\text{Al},\text{Mg},\text{Fe})_{2,3}\text{O}_{10}(\text{OH})_2(\text{K},\text{H}_2\text{O})$	Substituição de Si por Al, balanceado pela adição de K entre as lamelas Mg por Al	Íons K (forte)	10,0
Montmorilonita	2:1	Monoclínico	$\text{Na}_{0,33}(\text{Al}_{1,67}\text{Mg}_{0,33})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_{2+n}(\text{H}_2\text{O})$	Mg por Al	O-O (muito fraca e expansiva)	> 9,6

Fonte: (LOPEZ, 2009).

Assim, o inchamento das argilas está diretamente associado à capacidade de troca catiônica e a composição da solução aquosa em contato com a argila. A Tabela 3 destaca que a maioria das pesquisas voltadas para a utilização de argilas naturais em materiais à base de cimento adota as predominantemente caulínicas e ílticas por serem menos susceptíveis ao inchamento. Para o uso de argilas montmoriloníticas é recomendado cuidados especiais, tais como saturar a solução com íons K^+ .

A eficiência do aditivo dispersante é influenciada pela natureza química do argilomineral. Em geral, os aditivos à base de poliacrilatos são adsorvidos mais facilmente entre suas camadas, o que resulta na utilização de teores superiores aos recomendados pelos fabricantes para se obter uma dada trabalhabilidade (FERREIRO; HERFORT; DAMTOFT, 2017). Esse resultado está associado à presença de íons Na^+ que, ligados fracamente a grupos funcionais do tipo éter, são liberados na solução aquosa e passam a contribuir para o fenômeno de inchamento das argilas, sobretudo, para as montmorilonitas.

Quanto a reatividade das argilas, a calcinação consiste em um tratamento térmico recomendado quando se deseja viabilizar a utilização de argilas pouco reativas. Durante o processo, as ligações de hidrogênio são rompidas, o que facilita a remoção de moléculas de água e reação do alumínio na solução aquosa. A faixa de temperatura para a ocorrência desse fenômeno de desidroxilação também depende da tipologia predominante do argilomineral. As argilas passam por desidroxilação na faixa entre 400 e 800°C, sendo que o pico principal, em geral, ocorre entre 400 e 650°C nas cauliniticas. Nas argilas ílíticas a desidroxilação é mais gradual e ocorre em uma faixa mais ampla de temperatura (400 a 750°C) e nas montmorilonitas há necessidade de temperaturas ainda mais elevadas para a remoção dos hidróxidos da estrutura (600 a 800°C).

Lins (2017) destaca que o teor de alumina da argila também influencia na pozolanicidade desse MCS. A autora cita Zampieri (1993) que concluiu que argilas com altos teores de Al_2O_3 tendem a possuir natureza caulinitica e, portanto, tendem a apresentar maior reatividade, sobretudo, caso esteja calcinada. Scrivener (2019) atribui forte tendência de natureza caulinitica às argilas com relação SiO_2/Al_2O_3 próximo a 1,0 visto a sua configuração lamelar. Essa percepção encontra forte respaldo na revisão bibliográfica realizada por meio dos dados de fluorescência de raios X de diferentes argilas utilizadas como MCS, conforme Tabela 3.

A pozolanicidade da argila também está associada ao seu grau de ordem/desordem estrutural, parâmetro mineralógico que pode ser analisado a partir do difratograma de raios X. Existem diferentes índices que podem ser calculados para se avaliar o grau de ordenamento estrutural (cristalinidade), tais como os índices de Hinckley, de Range e Weiss e de Stoch, sendo que o primeiro é o mais tradicional (TOLEDO et al., 2013). Esse modelo, que se baseia na proporção existente entre os picos relativos às reflexões d_{110} e d_{111} localizadas no intervalo 2θ entre 20 e 23° e o pico de 20°, em que valores menores que 0,50 sugerem baixo grau de ordenamento (SILVA; SANTANA, 2013). Argilas derivadas de caulins, tais como as da região do Rio Capim e do Rio Jari (região Norte do Brasil) possuem potencial de utilização como pozolanas em cimentos devido a esse alto grau de desordem da estrutura cristalina (BARATA; ANGÉLICA, 2011), sendo ele, provavelmente, resultado de um processo térmico natural de formação.

Ghorbel e Samet (2013) analisaram o efeito da presença de íons ferro na atividade pozolânica de argilas cauliniticas e concluíram que teores de até 2,7% de Fe_2O_3 contribui para o aumento na resistência à compressão em virtude da densificação da matriz cimentícia. Nesse caso, o ferro é incorporado na estrutura do C-S-H e da etringita por substituição. Para teores mais elevados, a presença de ferro, assim como de cálcio e magnésio livres, contribui para a fissuração na pasta visto que constituem compostos expansivos na presença de água.

Tabela 3- Caracterização físico-química de diversas argilas utilizadas como MCS

Referência	Tipo de argilomineral predominante	Localização	Composição química									Área específica BET (m ² /g)	Blaine (m ² /kg)	PSD d50 (mm)
			SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	P.F			
(Schulze, Rickert, 2019)	Caulinita	*	46,58	34,86	*	0,01	0,41	0,07	1,83	0,04	12,70	*	*	*
			64,64	19,46	*	0,01	0,26	0,07	0,99	0,02	9,11	*	*	*
			50,66	23,78	*	0,01	0,70	0,06	1,76	0,12	12,23	*	*	*
			55,99	19,88	*	0,01	0,56	0,07	2,24	0,16	8,81	*	*	*
(Said-Mansour et al., 2011)	Caulinita	El-Milia (Argélia)	50,08	34,03	1,62	0,08	0,41	*	2,79	0,09	10,67	*	*	*
(Tironi et al., 2014)	Caulinita	Rioja (Argentina)	45,90	37,00	0,77	0,08	0,12	*	0,40	0,06	13,30	8,12	997,00	19,60
(Tironi et al., 2014)		Rio Negro (Argentina)	51,40	31,30	0,92	0,40	0,19	*	0,38	0,36	12,10	39,00	1365,00	7,40
(Tironi et al., 2017)	Caulinita	Santa Cruz (Argentina)	65,70	21,10	0,85	0,26	0,22	*	0,68	0,07	7,77	*	623,00	7,13
(Wilson, Santos, Santos, 2006)	Caulinita	Amapá (Brasil)	46,00	37,00	1,8	0,06	0,03	*	<0,05	0,10	14,00	15,00	*	*
		Amazonas (Brasil)	45,60	38,40	0,91	<0,05	0,13	*	<0,05	0,08	14,30	12,00	*	*
		Pará (Brasil)	46,00	39,00	0,62	0,01	0,01	*	<0,05	0,19	13,90	11,00	*	*
Malacarne (2019)	Caulinita	Rio Grande do Sul (Brasil)	45,70	38,20	0,65	0,31	*	*	0,39	*	14,62	11,82	*	6,34
Malacarne (2019)		Rio Grande do Sul (Brasil)	57,39	24,29	4,26	1,12	0,25	*	2,14	*	8,75	24,75	*	5,35
(Zhang et al., 2018)	Caulinita	Hunan (China)	45,80	37,30	0,50	<0,01	<0,01	*	0,11	*	14,50	2,73	*	*
(Fernandez, Martirena, Scrivener, 2011) (López, 2009)	Caulinita	Villa Clara (Cuba)	48,00	36,40	0,85	0,14	0,11	0,03	0,48	0,02	13,41	26,15	*	4,88
(Danner, Norden, Justnes, 2018)	Caulinita	*	60,60	30,00	3,4	0,10	0,40	*	3,20	*	1,80	19,00	*	*
		América do Norte	52,00	43,80	0,3	*	*	0,10	0,10	0,30	1,50	9,60	*	5,10
		América do Norte	54,70	26,80	13,6	0,30	1,00	*	0,40	*	1,90	23,10	*	8,50
		América do Sul	50,80	42,70	0,6	*	*	*	0,10	*	3,60	12,90	*	4,00
(Avet et al., 2016)	Caulinita	América do Sul	67,60	22,60	6,1	0,50	*	*	0,30	*	1,40	18,50	*	23,50
		Sudeste asiático	44,90	32,30	15,4	1,30	0,80	0,10	0,20	0,40	1,70	45,70	*	10,90
		Sul asiático	51,80	42,40	1,9	0,10	0,10	*	0,10	0,10	1,00	15,30	*	5,30
		Sul asiático	68,40	17,50	8,9	0,60	0,70	*	2,30	0,10	0,50	18,70	*	5,90
(Schulze, Rickert, 2019)	Caulinita/Ilita	*	62,07	22,24	*	0,01	0,48	0,09	1,91	0,12	8,03	*	*	*
			76,25	13,64	*	0,01	0,37	0,19	1,80	0,13	7,14	*	*	*
			58,52	20,71	*	0,01	0,73	0,08	4,15	0,21	5,81	*	*	*
			45,11	15,05	*	0,63	1,89	0,18	2,68	0,16	12,82	*	*	*
(Schulze, Rickert, 2019)	Ilita	*	37,14	12,64	*	10,92	4,75	2,54	2,62	0,21	19,98	*	*	*
			51,98	20,25	*	3,32	2,28	0,90	3,22	0,56	9,19	*	*	*
(Fernandez, Martirena, Scrivener, 2011) (López, 2009)	Ilita	Villa Clara (Cuba)	58,84	21,35	*	0,22	1,78	0,09	4,19	1,15	4,35	*	*	*
			56,68	19,25	5,04	1,29	2,50	0,17	6,12	0,19	5,71	21,33	*	3,79
(Schulze, Rickert, 2019)	Ilita/Montmorilonita	*	52,19	17,30	*	1,41	3,57	0,08	1,46	0,36	16,69	*	*	*
			52,57	16,83	*	1,35	3,80	0,12	1,13	2,37	16,38	*	*	*
			52,65	17,90	*	0,89	3,64	0,09	0,76	0,14	18,54	*	*	*
(Fernandez, Martirena, Scrivener, 2011) (López, 2009)	Montmorilonita	Villa Clara (Cuba)	46,94	14,79	*	3,82	3,09	1,44	2,77	0,19	15,38	*	*	*
			63,15	20,09	3,96	1,15	2,27	0,51	0,54	2,22	5,90	31,03	*	2,98
(Ferreiro, Helfort, Damtoft, 2017)	Montmorilonita	*	61,99	17,02	9,55	1,55	2,97	0,15	2,91	1,28	1,67	*	354,00	*
(Danner, Norden, Justnes, 2018)	Montmorilonita	*	48,70	17,80	10,4	13,80	2,80	*	2,40	0,70	2,00	15,00	*	*

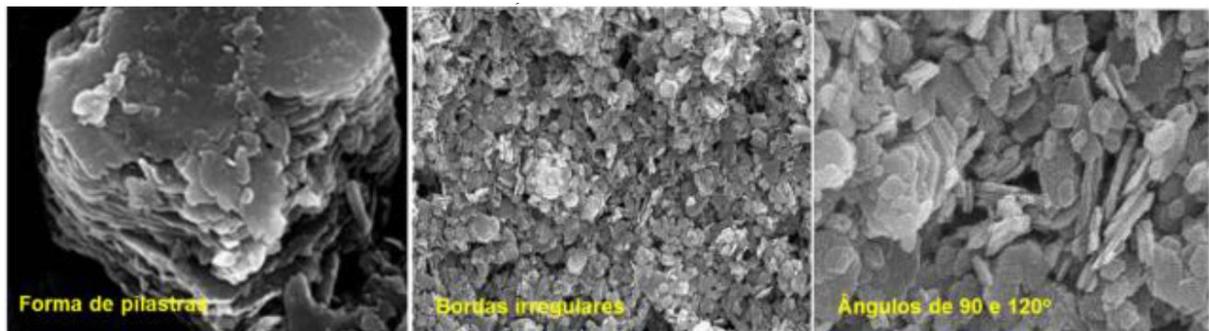
Fonte: (autoria própria, 2020).

2.2.2 Caracterização física e morfológica das argilas

A viabilidade técnica das argilas como MCS também é influenciada pelas características físicas e morfológicas de suas partículas. Segundo Abrão (2019), a área superficial específica e o fator de forma são os principais fatores que impactam na reatividade do material durante às reações de hidratação do cimento. Embora comumente empregado em pesquisas científicas, os resultados de granulometria a laser (PSD) devem ser analisados com cautela visto que os argilominerais possuem o formato de placas hexagonais e tendem a se aglomerar em soluções polares (TAN et al., 2017). Mesmo nos casos em que se utiliza aditivo dispersante para se evitar esse fenômeno, é fundamental analisar a sua compatibilidade com o argilomineral uma vez que este pode ser adsorvido em sua estrutura química, promovendo o inchamento do material.

Zhou e Keeling (2013) ressaltam que a elevada área superficial específica das argilas possibilita o seu amplo uso por diferentes segmentos industriais. Como mostrado na Tabela 2, a maioria das argilas possui área superficial específica que varia entre 10 e 40 m²/g, sendo a mesma muito superior ao do clínquer (na faixa de 2,5 m²/g). Essa característica advém da morfologia dos argilominerais (lamelas com bordas irregulares ou com cantos definidos em ângulos de 90 e 120°C), refletida na alta porosidade interna, conforme Figura 8 (SILVA; SANTANA, 2013).

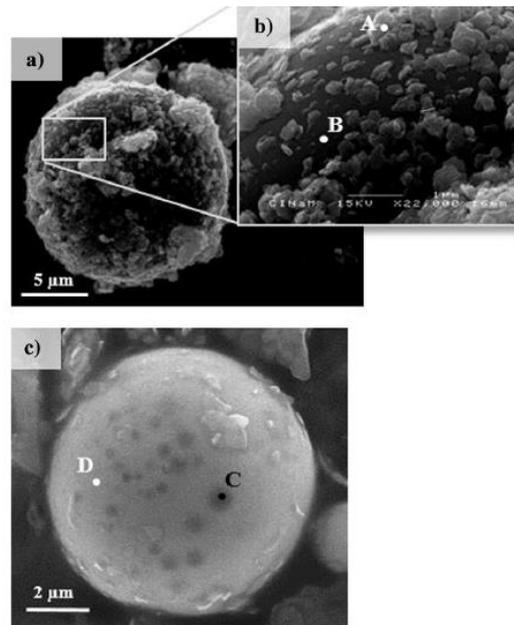
Figura 8- Micrografias obtidas através do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) por elétrons secundários para diferentes caulinitas



Fonte: (SILVA, SANTANA, 2013).

Claverie et al. (2015) ponderam que o processo de calcinação também influencia na morfologia dos argilominerais. Os autores observaram que os diferentes tratamentos térmicos resultam na vitrificação das bordas e formação de partículas esféricas pela aglomeração de nanopartículas (Figura 9), situação essa que ocorre de maneira menos acentuada em forno rotatório. Segundo Jillavenkatsea et al. (2001), tais partículas são compostas basicamente de silicatos de alumínio e, se por um lado são menos reativas que os argilominerais desaglomerados, por outro contribui para um melhor empacotamento do esqueleto granular.

Figura 9- Formação de partículas esféricas durante a calcinação instantânea



Fonte: (adaptado de CLAVERIE et al., 2015).

Ferreiro et al. (2019) avaliaram uma argila de natureza predominantemente montmorilonítica e observaram que a calcinação tende, inicialmente, a promover a aglomeração das partículas mais finas devido ao fenômeno de sinterização ou a expansão das partículas pela desidroxilação dos argilominerais. Todavia, à medida que a temperatura de calcinação aumenta, tais partículas formadas tendem a se desaglomerar e passam por uma transformação morfológica, geralmente acompanhada pela recristalização e vitrificação dos argilominerais, refletindo na redução de sua área superficial específica.

Tironi et al. (2012) analisaram, a partir da técnica FTIR, a porosidade das argilas após a calcinação e observaram que nas predominantemente cauliníticas, que possuem uma estrutura química ordenada, a maior parte das partículas passa a ter poros com tamanho muito fino (<20 nm), situação que se distingue do caso das argilas com baixo à médio teor de caulinita. Mesmo assim, ambas podem possuir áreas superficiais específicas similares, sendo que a primeira é devida ao somatório da área externa das partículas e a segunda devido a porosidade interna das partículas.

A técnica de granulometria por difração a laser também pode ser empregada para a obtenção da área superficial específica, embora o modelo utilizado pressuponha que as partículas sejam esferas perfeitas (HUNGER; BROUWERS, 2009). Todavia, esse resultado pode ser analisado conjuntamente com a área superficial específica pelo método BET para determinar o fator de forma das partículas, sendo que quanto mais a divisão desses parâmetros se aproxima de 1, mais

esférica é a partícula. A título de exemplo, no trabalho de Abrão (2018), o fator de forma obtido para a cinza volante foi 2,7 e o da terra diatomácea 7,4, sugerindo que essa última pozolana possui formato bem mais irregular que o primeiro.

Argilas constituídas com área superficial específica elevada, forma angular, altos valores de fator de forma ou com porosidade interna elevada exigem um maior volume de água para se obter um comportamento reológico específico. Esse fato decorre da maior área superficial que, por outro lado, está disponível para a ocorrência das reações de hidratação, reduzindo a porosidade da matriz cimentícia pela precipitação dos produtos de hidratação, acelerando o ganho de resistência mecânica inicial.

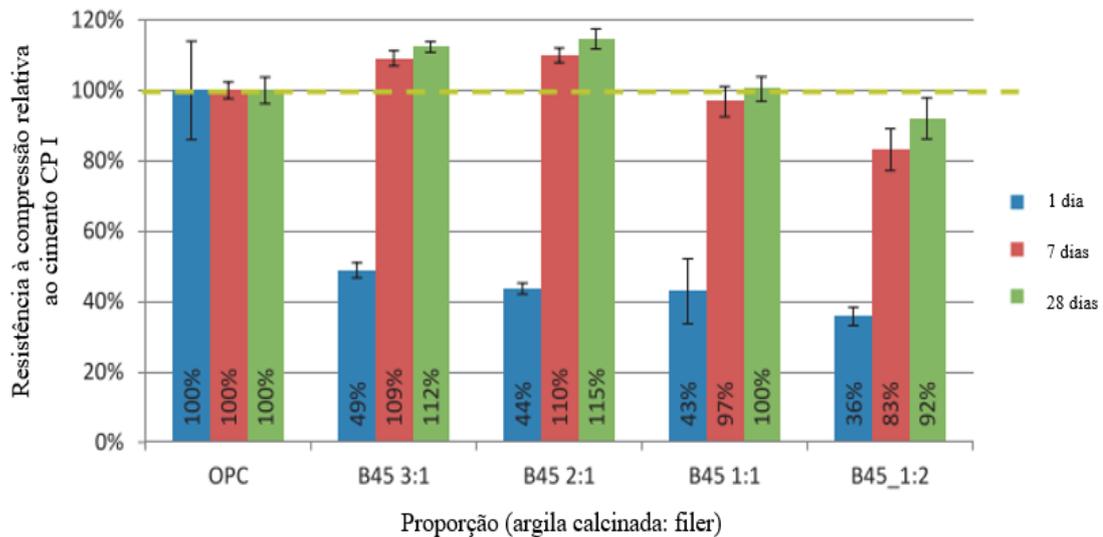
Entre as formas de se avaliar a reatividade de um cimento produzido com MCS, a quantificação do calor liberado durante o processo de hidratação dos cimentos nas primeiras horas do processo é uma das mais utilizadas quando se deseja avaliar a cinética e duração das reações químicas. Outras técnicas baseadas em parâmetros reológicos, como viscosidade, tensão de escoamento e espalhamento relativo, podem ser utilizadas para essa mesma finalidade, como será discutido nas seções 2.3 e 2.4.

Zhao et al. (2020) avaliaram o efeito do tamanho de partículas de argila e observaram que as menores atuam como núcleos de cristalização, refletindo no aumento da taxa de calor de hidratação liberada nas primeiras idades. Nesse estudo, os autores verificaram que o calor total liberado em uma pasta produzida com partículas de argila cujo diâmetro médio (d_{50}) era 3,4 mm foi 11% superior ao de outra produzida com d_{50} de 27,1 mm. Em cimentos com baixos teores de clínquer, a utilização de argila com dimensões menores que as do clínquer contribui para que as resistências mecânicas iniciais mais altas visto que cimentos finos favorecem a hidratação mais rápida do clínquer.

2.2.3 Interação argila e calcário

A substituição simultânea de clínquer por argila e outras adições ricas em cálcio contribui para a formação de produtos de hidratação que conferem resistência ao material. Nesse sentido, a sinergia das reações existente entre a argila e o calcário finamente moído possibilitou a criação de um novo material (cimento LC³) que permitiria a substituição de até 45% do cimento por esses dois MCS sem ocasionar perdas consideráveis quanto às propriedades mecânicas. Antoni (2013) recomenda a utilização da proporção é 2:1 (argila calcinada: fíler calcário) visto que os melhores resultados de resistência à compressão foram obtidos para essa configuração, sendo, inclusive, similar ou superior ao produzido com cimento comum aos 7 dias (Figura 10).

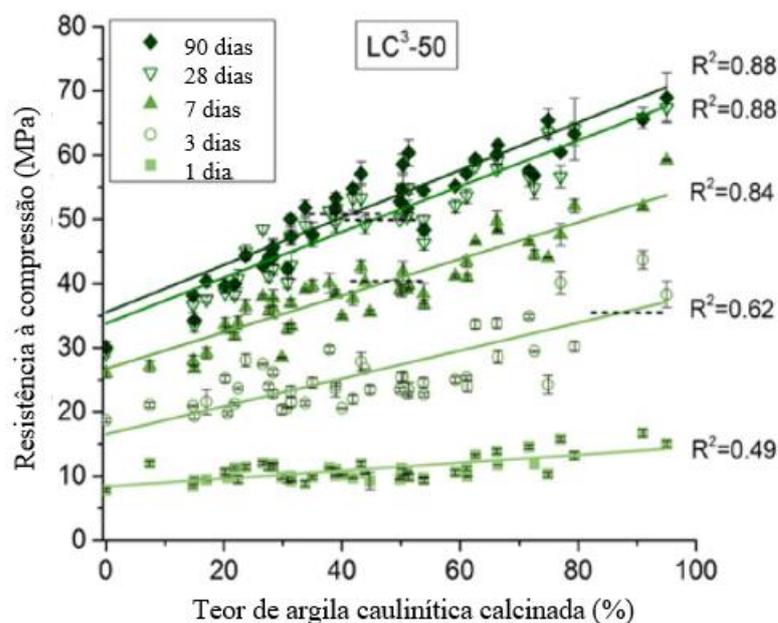
Figura 10- Resistência à compressão relativa a diferentes proporções para argila calcinada: fíler calcário



Fonte: (ANTONI, 2013).

Para o cimento LC³, Berodier e Scrivener (2014) concluíram que o teor de caulinita presente na argila antes da calcinação influencia determinadamente no ganho de resistência potencial da matriz cimentícia. Em um estudo posterior, Scrivener et al. (2018) observaram que esse parâmetro influencia, sobretudo, no ganho de resistência em idades mais avançadas, como pode ser observado pela inclinação das retas da Figura 11. Esse fato advém justamente da reatividade da metacaulinita em meio básico que favorece a precipitação de produtos com propriedades cimentantes.

Figura 11- Influência do teor de caulinita na resistência à compressão das matrizes cimentícias



Fonte: (SCRIVENER et al., 2018).

A influência do fíler calcário no desempenho mecânico desse cimento ternário é bem menos pronunciada que o da argila. Mishra, Parashar e Bishnoi (2017) obtiveram resultados de resistência à compressão semelhantes em matrizes produzidas com fíler calcário calcítico e dolomítico. Vizcaíno Andrés et al. (2015) concluíram que a finura do fíler foi menos relevante que a da argila para os resultados de resistência mecânica, estando os benefícios concentrados nas idades iniciais em virtude do seu maior potencial para participar das reações de hidratação.

Quanto à viabilidade técnica, o cimento LC³ se mostrou promissor para a produção de sistemas mais duráveis e resistentes. Dhandapani et al. (2018) compararam concretos produzidos com cimento LC³ com corpos de prova originados a partir da substituição de 30% de clínquer por cinza volante e observaram que os primeiros apresentaram maior resistividade elétrica, refletindo na menor profundidade de penetração de íons cloretos, e similar desempenho quanto a permeabilidade à água e ao gás. Do ponto de vista mecânico, as misturas compostas por cimento LC³ também indicaram maiores resistência à compressão em todas as idades e módulos de elasticidade compatíveis aos do outro sistema cimentício.

Se por um lado a viabilidade técnica da produção de cimento ternário com argila calcinada e fíler calcário tem se mostrado promissor em estudos recentes publicados por diferentes grupos de pesquisa, por outro os trabalhos envolvendo caulins naturais se encontram ainda numa fase inicial. Embora possam apresentar pozolanicidade, os caulins naturais são menos reativos que a metacaulinita de forma que suas propriedades físicas passam a exercer um papel tão ou mais importante que suas propriedades químicas.

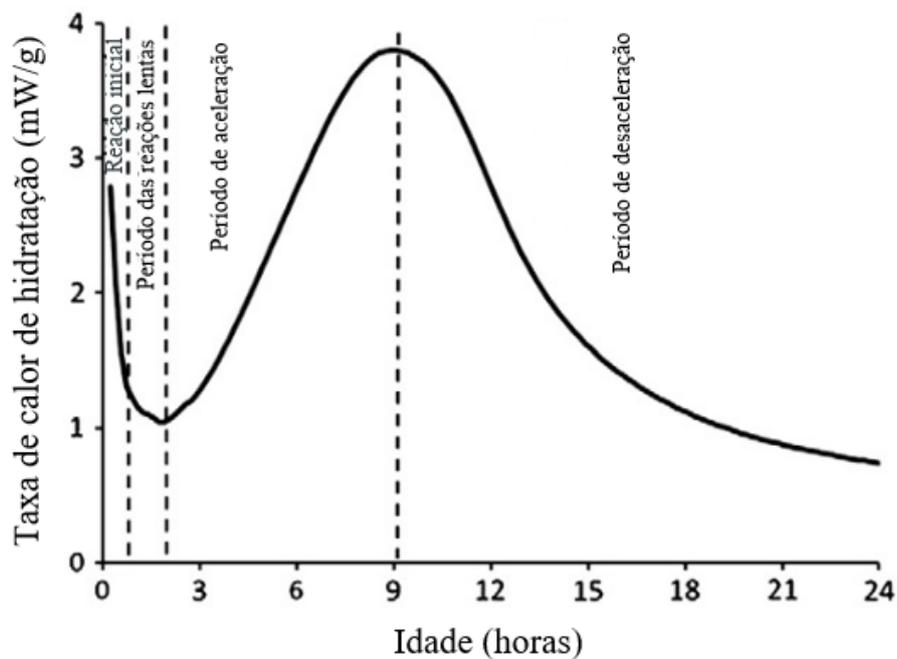
2.3 HIDRATAÇÃO DOS CIMENTOS POZOLÂNICOS

Segundo a ASTM C150 (2019), o cimento Portland é definido como um aglomerante hidráulico produzido a partir da moagem de clínquer e composto essencialmente por silicatos e aluminatos de cálcio hidráulicos cujos principais produtos de hidratação são o CH e o C-S-H, responsáveis pela alcalinidade e ganho de resistência mecânica da matriz, respectivamente. A utilização de MCS no cimento afeta o seu processo de hidratação, quer seja agindo como pontos de nucleação dos produtos de hidratação, quer seja reagindo com o CH para formar C-S-H, quando finamente moídas e na presença de água. Ademais, os MCS também influenciam na formação de carboaluminatos hidratados que, por sua vez, influenciam na durabilidade potencial dos sistemas cimentícios.

2.3.1 Hidratação da fase silicatos e a interação com filler calcário e argila

Segundo Scrivener, Juilland e Monteiro (2015), o clínquer possui entre 50% e 80% de silicato tricálcico (C₃S). Entre os polimorfos, a alita (β-C₃S) é a principal responsável pelo ganho de resistência da pasta nas idades iniciais ao contribuir para a precipitação de silicato de cálcio hidratado (C-S-H). Bullard et al. (2011) avaliam que seu mecanismo de hidratação pode ser subdividido em quatro etapas: reação inicial, reação lenta, período de aceleração e período de desaceleração, conforme Figura 12. Bazzoni (2014) sugere a inclusão de uma quinta etapa que contemplaria as reações lentas que contribuem para a gradual densificação da matriz cimentícia.

Figura 12- Etapas da reação de hidratação da alita em função do tempo por calorimetria isotérmica



Fonte: (BULLARD et al., 2011).

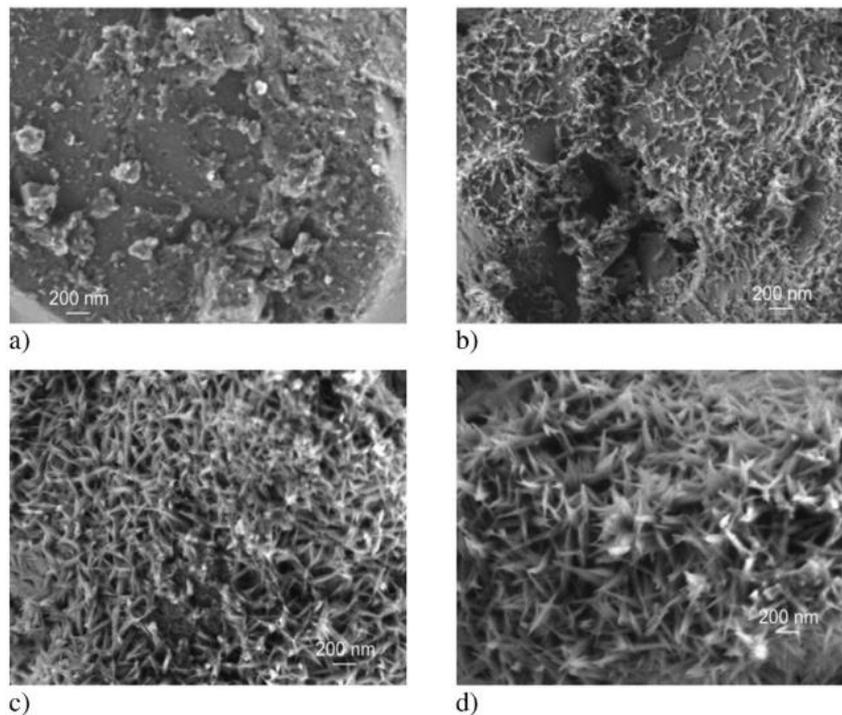
Segundo Bullard et al. (2011), a etapa de reação inicial é caracterizada por reações exotérmicas rápidas entre o C₃S e a água, conforme Equação 1, com expressiva liberação de calor (138 kJ/mol). Essa reação, que consiste em uma dissolução, ocorre até que as concentrações de equilíbrio de cálcio e silicato em solução sejam estabelecidas. Nesse sentido, como os cimentos compostos possuem menor teor de clínquer, ocorre o estreitamento relativo ao primeiro pico da curva calorimétrica, embora sua forma fique mais bem definida.



Quanto à etapa de reação lenta, Bazzoni (2014) ressalta que existem diversas teorias que tentam explicar a redução na taxa de calor liberada. A primeira considera a formação de uma membrana protetiva composta por uma barreira metaestável de silicato de cálcio que restringiria o contato

da partícula com a água. Outra teoria considera que a hipótese de difusão de íons pela superfície e pela dissolução lenta do C_3S , que pela formação de uma camada superficial de hidroxilato em contato com a água, faz com que a dissociação dos íons desta camada ocorra de forma bem mais lenta que a esperada em solução subsaturada. Ao final dessa etapa, ocorre a formação de núcleos aleatórios de C-S-H (m) na superfície da alita e de C-S-H externo com morfologia acicular, conforme a Figura 13.

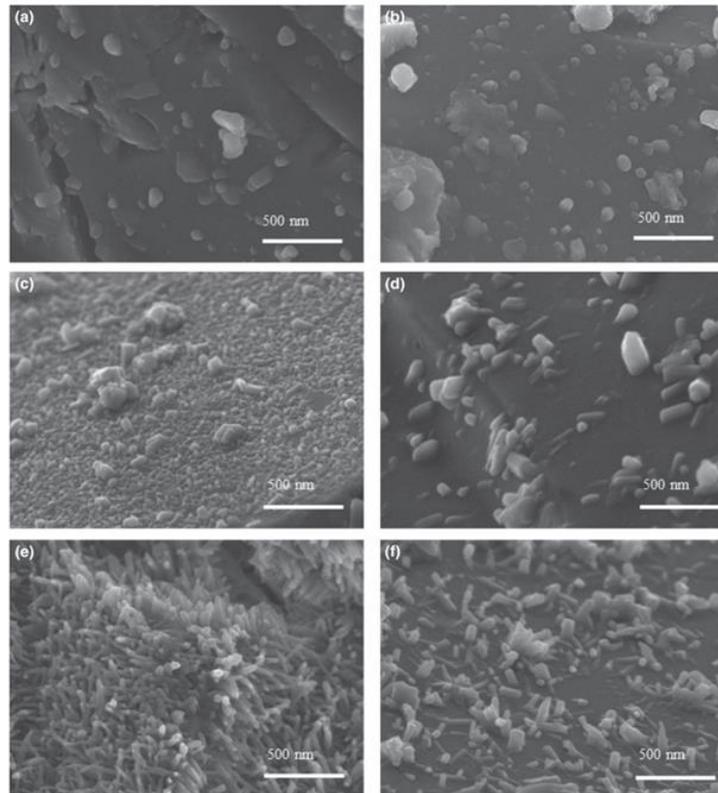
Figura 13- Formação de núcleos primários de C-S-H para: a) 1h30 mi.; b) 3h; c) 6h; e d) 9h. por microscopia eletrônica de varredura



Fonte: (BAZZONI, 2014).

A nucleação heterogênea continua durante o período de aceleração. As nanopartículas de C-S-H estimulam esse processo contribuindo para a formação de novas partículas sobre a superfície ou agregação das nanopartículas anteriormente nucleadas, sendo perceptível na curva calorimétrica por meio da formação do segundo pico. Nessa etapa, a presença de fíler também contribuiria com o aumento da área superficial disponível para a nucleação do C-S-H, refletindo em períodos de indução mais curtos e de aceleração mais prolongados, como ilustrado na Figura 14. Berodier e Scrivener (2014) ainda destacam que o fíler contribui para o aumento da concentração de cálcio no final do período de indução, influenciando a cinética de formação dos demais produtos de hidratação, sobretudo, dos aluminatos.

Figura 14- Comparação da hidratação de cimentos com filler aos: a) 5 min; c) 1h30 min; e e) 4 h e de cimentos Portland comum aos b) 5 min; d) 1h30 min; e f) 4 h por microscopia eletrônica de varredura



Fonte: (BERODIER; SCRIVENER, 2014).

Em sistemas cimentícios com adição aluminosa, o potencial de incorporação do alumínio no C-S-H está associado à tipologia do argilomineral e a relação $[\text{SiO}_2]/[\text{CaO}]$ do sistema, refletindo na tendência de maiores teores de C-(A)-S-H em matrizes compostas predominantemente por caulinita (AVET; BOEHM-COURJAULT; SCRIVENER, 2019). Esse composto possui densidade similar ao do C-S-H, mas contribui consideravelmente para melhores resultados em resistência mecânica e durabilidade da matriz cimentícia ao preencher vazios.

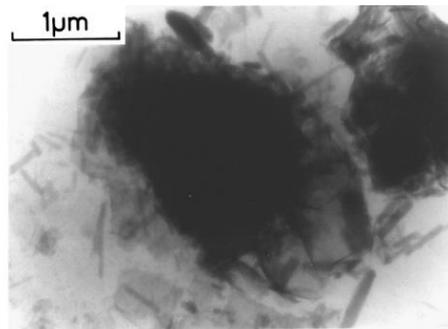
O período de desaceleração, ainda pouco estudado, contempla o ganho de resistência em idades avançadas (BULLARD et al., 2011). Nela, a taxa de hidratação é controlada pelo processo de difusão. Nesse contexto, Scrivener (1984) observou que partículas menores a $3 \mu\text{m}$ foram consumidas completamente nas 10 horas iniciais da hidratação do cimento e partículas menores a $7 \mu\text{m}$ dentro das primeiras 24 horas. Após essa idade, a evolução nessa taxa fica associada à hidratação do silicato dicálcico (Ca_2SiO_4 ou C_2S na notação química do cimento), cujo principal polimorfo é a belita ($\beta\text{-C}_2\text{S}$), iniciada após a estabilização das reações de hidratação do C_3S . Assim, como seu período de indução é muito extenso, a belita apenas contribui para resistência mecânica da matriz cimentícia em idades superiores a sete dias pela formação de C-S-H.

2.3.2 Hidratação da fase aluminato tricálcico e a interação clínquer com fíler calcário e argila

Assim como a alita, o aluminato tricálcico (C_3A) participa ativamente das reações de hidratação nas primeiras idades. Bullard et al. (2011) destacam que a reação de hidratação do C_3A é praticamente instantânea na ausência de gipsita, resultando na formação de fases metaestáveis descritas como C_2AH_8 e C_4AH_{13} . Ambos se convertem em C_3AH_6 ainda na primeira hora da hidratação, ocasionando rápida perda de trabalhabilidade da pasta de cimento.

Entre as hipóteses que explicam a desaceleração da reação de hidratação pela adição de gipsita, Scrivener, Juilland e Monteiro (2015) citam duas, sendo que a primeira hipótese se baseia na formação de uma barreira metaestável na superfície do C_3A responsável pela adsorção de íons sulfatos. Scrivener (1984) considerou essa hipótese pouco provável visto que a configuração de crescimento da etringita ($C_6A\$H_{32}$) se reflete em um empacotamento altamente poroso que dificilmente formaria uma barreira eficaz na superfície do C_3A (Figura 15).

Figura 15- Configuração do crescimento de agulhas de etringita formadas sobre a superfície do C_3A em presença de gipsita por microscopia eletrônica de transmissão

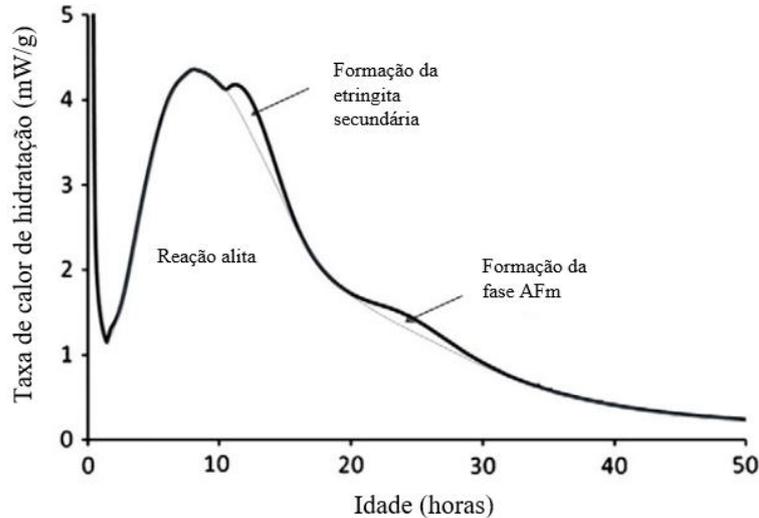


Fonte: (SCRIVENER, 1984).

Assim, a hipótese mais aceita na literatura consiste na adsorção de íons sulfatos à superfície do C_3A refletindo na redução de taxa de dissolução (MINARD et al., 2007). Segundo os autores, uma vez que todo o sulfato de cálcio for consumido, inicia-se o fenômeno de dessorção a fim de reestabelecer o equilíbrio dinâmico entre as espécies adsorvidas e a solução, que resulta no aumento da taxa de dissolução do C_3A . A quantidade de etringita diminui progressivamente em favor da formação de monossulfoaluminato, conforme as Equações 2 e 3. Estes acontecimentos químicos podem ser visualizados em uma curva calorimétrica (Figura 16) visto que constituem reações exotérmicas, isto é, que envolvem liberação de calor para o meio. Em geral, a fase AFm, retratada principalmente por monossulfatos nos cimentos tradicionais) se forma após 24 horas do início da hidratação, sendo evidenciado na curva calorimétrica por um terceiro pico pouco pronunciado.



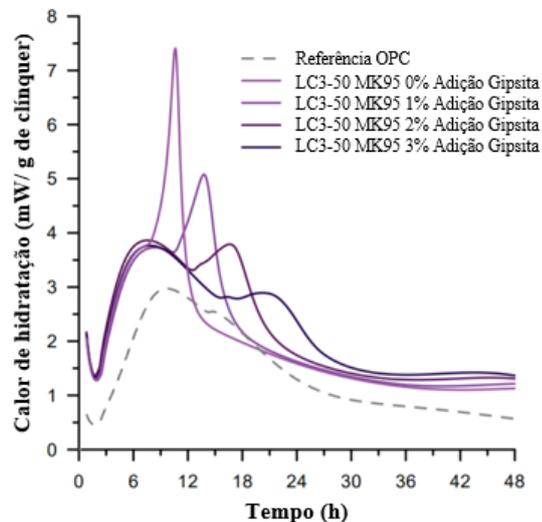
Figura 16- Curva calorimétrica típica para uma pasta de cimento Portland comum



Fonte: (BULLARD et al., 2011).

Segundo Quennoz e Scrivener (2013), o sulfato consumido para o pico secundário de etringita advém da dessorção do íon que outrora tivesse ligado à superfície do C-S-H. Zunino e Scrivener (2019) associam a proeminência desse pico em cimentos produzidos com altos teores de argila caulínica ao teor de gipsita presente no sistema (Figura 17). Quanto maior o teor de gipsita no sistema, mais baixo e estreito se torna o pico relativo à precipitação de etringita. Este resultado corrobora a visão de Scrivener, Juilland e Monteiro (2015) que destacam a necessidade de otimização do teor de sulfato de cálcio em cimentos pozolânicos tendo em vista que a relação $[Al]/[SO_3]$ é determinante para o sentido do equilíbrio químico da Equação 3.

Figura 17- Influência do teor de gipsita no formato da curva calorimétrica de cimentos ricos em argila



Fonte: (ZUNINO, SCRIVENER, 2019).

A primeira situação descrita na Figura 17, referente ao cimento LC³-50 MK 95 e 0% de adição de C\$H₂, ainda resulta em uma pega normal, embora a disponibilidade de sulfatos no sistema esteja no limiar do recomendado para se obter boas propriedades mecânicas e reológicas. Em uma situação de desequilíbrio da relação [Al]/[SO₃], a pasta pode sofrer pega rápida ou instantânea, caso o teor de gipsita seja baixo e resulte rápida formação de monossulfatos, ou falsa pega, com a formação de agulhas de gesso, conforme a Tabela 4.

Tabela 4- Influência da relação aluminato/sulfato da fase aquosa nas características de pega de pasta de cimento Portland

Caso	Reatividade do C ₃ A no clínquer	Disponibilidade de sulfato na solução	Consequência
1	baixa	baixa	Pega normal
2*	alta	alta	
3	alta	baixa	Pega rápida
4	alta	nenhuma	Pega instantânea
5	baixa	alta	Falsa pega

*A pega ocorrerá mais rapidamente que no caso 1

Fonte: (MEHTA, 1994).

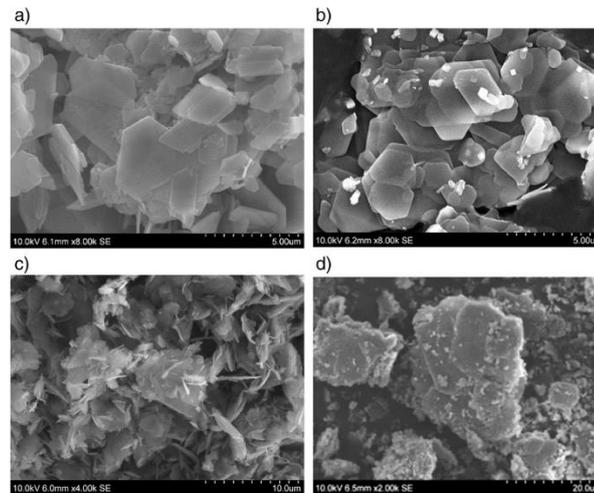
Segundo Baquerizo et al. (2015), os compostos pertencentes a família AFm possuem estrutura bilamelar, sendo intercaladas por camadas carregadas positivamente [Ca₂.(Al, Fe) · (OH)₆⁺] e negativamente (X·nH₂O), onde X é um ânion monovalente ou bivalente. A natureza desse ânion depende da composição química do cimento e do seu ambiente de exposição. Por exemplo, a presença de fíler calcário no cimento Portland faz com que haja íons carbonatos no eletrólito, o que contribui para a formação de hemicarboaluminatos e monocarboaluminatos. Já um sistema situado em um ambiente sujeito a ação de névoa salina pode apresentar cloretos na solução dos poros, potencializando a formação de sais de Friedel e de Kuzel. Nesse sentido, a Tabela 5 apresenta as principais fases AFm decorrentes da hidratação do cimento para esses diferentes cenários de exposição e a Figura 18 suas respectivas morfologias.

Tabela 5- Principais fases AFm possíveis de serem formados durante a hidratação do cimento Portland

Nome da Fase	Ânion	Composição química mais frequente
Monossulfoaluminato	SO ₄ ³⁻	C ₄ A\$H ₁₂
Hidróxi – AFm	OH ⁻	C ₄ AH ₁₃
Monocarboaluminato	CO ₃ ²⁻	C ₄ A(CĈ)H ₁₁
Hemicarboaluminato	0,5 CO ₃ ²⁻	C ₄ A(CĈ) _{0,5} H _{11,5}
Stratlingite	Al ³⁻	C ₂ ASH ₈
Sal de Friedel	2 Cl ⁻	C ₃ A·CC ₂ ·H ₁₀
Sal de Kuzel	2 Cl ⁻	C ₃ A(C\$) _{0,5} (CC ₂) _{0,5} H ₁₁

Fonte: (adaptado de ANTONI, 2013).

Figura 18- Morfologia das principais representantes da fase AFm: a) monocarboaluminato; b) hemicarboaluminato; c) stratlingite; e d) Hidróxi-AFm por microscopia eletrônica de varredura



Fonte: (BAQUERIZO et al., 2015).

A influência da composição química do cimento na formação da fase AFm é discutida em diversos trabalhos. Tironi, Scian e Irassar (2017) observaram que o pico de intensidade no DRX referente aos carboaluminato aumenta consideravelmente após os sete dias de hidratação em cimentos com adição de calcário e argila calcinada, enquanto o cimento Portland comum necessitaria de 90 dias para que esse pico fique evidenciado em ambiente de exposição ao CO₂. Avet e Scrivener (2018) avaliaram que o teor de caulinita da argila influencia o teor das fases AFm em todas as idades e que após estabelecida a condição de supersaturação da solução dos poros, o alumínio liberado pela dissolução da argila passa a ser incorporado pelo C-S-H, aumentando significativamente o teor de C-(A)-S-H na solução dos poros.

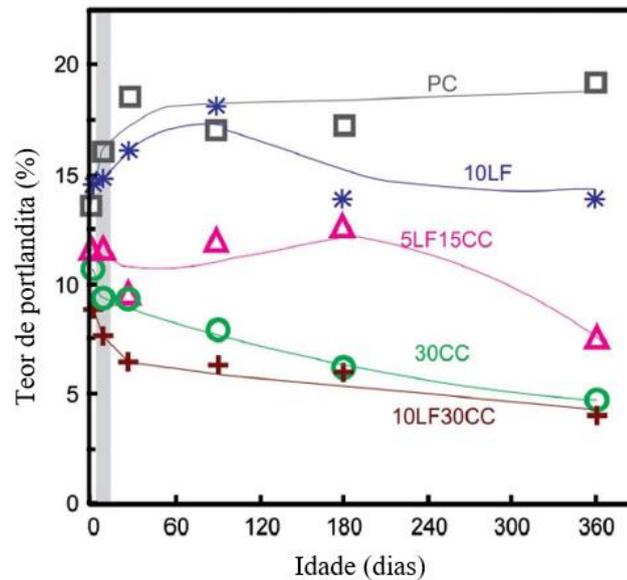
Antoni et al. (2012) também analisaram a evolução das fases AFm para as idades de 1, 7, 28 e 90 dias de diferentes traços de cimento. A matriz cimentícia formada a partir da substituição de 15% de clínquer por calcário indicou a formação de hemi e monocarboaluminato aos 7 e 28 dias de hidratação, respectivamente, ao invés de monossulfoaluminato. Substituindo mais 30% de clínquer por metacaulim, os autores verificaram que o teor de hemicarboaluminato cresce a partir do primeiro dia da hidratação. Ferreiro, Herfort e Damtoft (2017) atribuíram parte do resultado à reação entre a alumina reativa presente na argila calcinada e o hidróxido de cálcio, conforme as Equações 4 e 5.



Nesse sentido, os cimentos compostos por argila calcinada e calcário tendem a apresentar maior consumo de hidróxido de cálcio durante sua hidratação devido às reações sinérgicas entre os

materiais (Figura 19). Aos 28 dias, os autores observaram redução no teor de portlandita de até 70% em relação ao cimento Portland, sendo tal resultado compatível com o encontrado por Antoni et al. (2012).

Figura 19- Consumo de portlandita em diferentes matrizes cimentícias



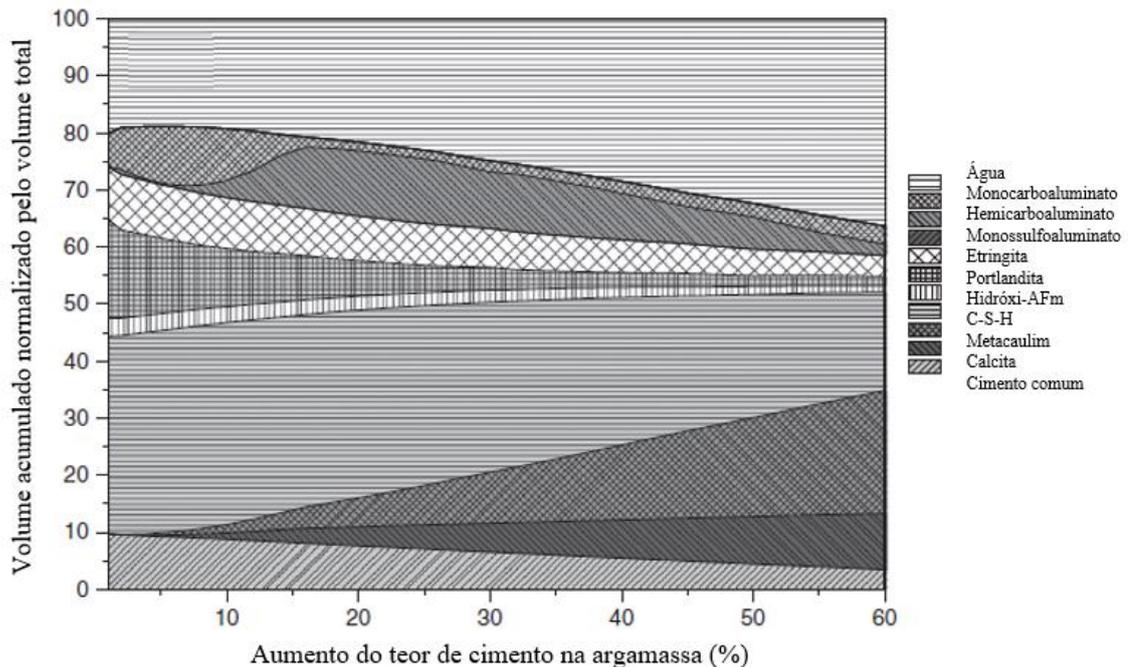
Fonte: (TIRONI; SCIAN; IRASSAR, 2017).

Zaribaf e Kurtis (2018) destacam que o calcário acelera as reações de hidratação por atuar como pontos de nucleação. Além disso, a reação sinérgica entre a calcita e a fase AFm resulta na formação de carboaluminatos e etringita, contribuindo para o aumento de resistência mecânica e a redução da porosidade, como descrito na Equação 6.



Atualmente, diversas pesquisas têm se utilizado de modelos termodinâmicos para prever o comportamento de pastas de cimento. Esses modelos são baseados na minimização da energia livre de Gibbs por meio do cálculo teórico do equilíbrio de fases no sistema. Nos últimos anos tem se observado que os bancos de dados relativos aos produtos de solubilidade formados nas reações de hidratação passaram por evolução, possibilitando aos pesquisadores testarem a influência de certos parâmetros (tais como a relação água/cimento ou o pH) nas reações.

A Figura 20 ilustra a utilização do modelo termodinâmico para avaliar a influência da relação água/cimento na formação das fases AFt e AFm. O banco de dados adotado foi o CEMDATA14 e os resultados sugerem que o aumento no teor de água da pasta não reflete na maior formação de C-S-H e das fases AFt e AFm uma vez que a maior parte é absorvida pela argila calcinada e pelo calcário.

Figura 20- Modelo termodinâmico para a hidratação do cimento LC³

Fonte: (AVET; LI; SCRIVENER, 2018).

2.3.3 Métodos e ensaios de análise da reologia aplicáveis às pastas de cimento

A reologia consiste em um ramo da ciência que estuda o escoamento e a deformação da matéria. Shanahan et al. (2016) ressaltam que o comportamento reológico de um material é dominado pelas interações entre as partículas constituintes, citando diversos estudos que apontam que a fração de empacotamento (razão entre a densidade de empacotamento real e a máxima) e outros parâmetros físicos, tais como o tamanho, o diâmetro, a distribuição, a distância de separação e a superfície específica das partículas exercem forte influência no comportamento global das pastas de cimento. Nesse sentido, a utilização de partículas mais finas e/ou que absorvem água, tais como a argila e o fíler calcário, afeta diretamente o comportamento reológico de uma pasta, alterando o teor de água necessário para se adquirir uma dada trabalhabilidade.

Entre os métodos adotados para se avaliar a influência desses MCS sobre a demanda de água de matrizes cimentícias, Abrão (2018) destaca a possibilidade de se aplicar ensaios em escala real, abrangendo métodos diretos e indiretos. Enquanto o primeiro se baseia na relação entre a densidade aparente e a densidade real do material para se estimar a fração de empacotamento, o segundo busca determinar o teor de água mínimo para preencher os vazios entre as partículas para se obter uma pasta com determinada consistência. Os ensaios de mini-slump (para pasta) e a mesa de consistência (para argamassas) estão entre os mais consagrados integrantes dessa abordagem indireta considerada monoponto (Figura 21).

O mini-slump, também conhecido por *spread flow-test*, avalia o espalhamento relativo de pastas de cimento produzidas com diferentes volumes de água. Um molde cônico padrão é preenchido em única camada e o sistema é levantado à velocidade constante de forma a permitir que ele flua livremente a partir de um ponto externo de referência. O espalhamento da pasta é medido em duas direções e o conjunto de valores de espalhamento médios com seus respectivos volumes de água/cimento formam uma reta de tendência. Enquanto o coeficiente linear da reta está associado à demanda mínima de água, isto é, ao teor de água necessário para que o sistema seja levado à iminência de fluir devido a completa adsorção da água na superfície do cimento, o coeficiente angular está correlacionado à sensibilidade da pasta à adição de água.

O mini-slump é um ensaio interessante quando se deseja avaliar a influência da composição da matriz cimentícia, como a presença de adições minerais, na demanda mínima de água. Todavia, para situações de uso dessa matriz cimentícia em sistemas construtivos, é necessário adotar outros ensaios que contemplem a utilização de agregados miúdos uma vez que eles também absorvem água de amassamento. Assim, em argamassas, o ensaio mais recomendado é o da mesa de consistência no qual após o preenchimento de outro molde cônico, o material sofre impactos em conjunto com a mesa para posterior mensuração de seu espalhamento relativo. O resultado não somente é utilizado para se atribuir a faixa de espalhamento da argamassa, como também consiste em um dos parâmetros para classificação dos cimentos quanto a resistência à compressão. Como mencionado por Abrão (2018), antes da ABNT NBR 7215 fixar a relação água/cimento em 0,48, o ensaio era utilizado para a determinação da resistência à compressão dos cimentos.

Figura 21- Aparatos laboratoriais necessários à realização dos ensaios de: a) mini-slump; e b) mesa de consistência



Fonte: (MONTE, 2003).

Embora ambos os ensaios sejam dinâmicos e estejam disponíveis na maioria dos laboratórios de pesquisa, o fato deles avaliarem apenas uma condição e uma taxa de cisalhamento restringe

as informações obtidas do comportamento reológico do material para uma situação específica. Nesse sentido, Banfill (2006) sugere que os ensaios monoponto sejam complementados com outros métodos que avaliem o comportamento para diferentes taxas de cisalhamento, sendo o reômetro um dos equipamentos mais indicados para essa situação.

Os reômetros comerciais são produzidos com diferentes geometrias para melhor se adequar ao material analisado. Para materiais com baixa à média viscosidade, os reômetros com cilindros coaxiais e do tipo placa são os mais recomendados pela indústria dos aditivos químicos, embora ambos apresentem certa instabilidade quando submetido a elevadas taxas de cisalhamento (por turbulência/deslizamento de paredes e força centrífuga, respectivamente). Por outro lado, como o ensaio pode contemplar uma ampla faixa de condições de tensão de cisalhamento, os dados mensurados podem ser analisados à luz de modelos matemáticos para melhor compreensão do comportamento reológico do material.

Em geral, a pasta de cimento no estado fresco se comporta como sólido até que haja uma tensão suficiente para que as forças de ligação entre as partículas sejam superadas e a estrutura entre em colapso, se transformando em um líquido (BIRD et al., 1983). Essa concepção pode ser aplicada para descrever tanto um fluido newtoniano quanto um não newtoniano, diferenciando entre si pela relação entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação. Se essa relação for linear e a viscosidade se mantiver constante quando submetido a tensões superiores ao do limite de escoamento, o fluido é denominado newtoniano. Caso contrário, o fluido pode ser enquadrado como não newtoniano e poderá ser classificado em função de sua viscosidade (inelástico, viscoelástico ou puramente viscoso) e da dependência ou não do tempo.

Os fluidos não newtonianos que possuem propriedades reológicas que variam com o tempo ao serem submetidos a uma mesma tensão de cisalhamento são subdivididos em tixotrópicos e reopéticos. Ambos os materiais possuem variação de viscosidade de natureza reversível em que o primeiro consiste em fluidos que apresentam redução de viscosidade ao serem submetidos a uma taxa de deformação constante e o segundo uma tendência de aumento de viscosidade nas mesmas condições (MENEZES et al., 2009). Algumas suspensões concentradas (tais como emulsões e aditivos) e argilas bentoníticas (usadas em fundações) se enquadram nessa classificação, respectivamente.

As matrizes cimentícias, em geral, também possuem tendência a se tornarem mais viscosas quando submetidas a um aumento na tensão de cisalhamento, sendo tratadas na literatura como fluidos dilatantes por apresentarem tensão inicial de escoamento. Se a relação entre a tensão de

cisalhamento e a taxa de deformação do fluido for considerada linear acima da tensão limite de escoamento, ele é denominado plástico de Bingham. Tal condição consiste numa simplificação do comportamento real do material, cuja relação entre os dois parâmetros é não linear, sendo que os mais conhecidos são os fluidos de Ostwald de Walle, de Herschel-Bulkley e de Casson (CASTRO et al., 2011). A Tabela 6 resume as considerações principais de cada um desses modelos.

Tabela 6- Principais classificações de um fluido quanto ao comportamento reológico

Modelo	Consideração	Equação
Newton	Relação linear entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação para todo o intervalo de tensão de cisalhamento	$\tau = -\mu^* \dot{\gamma}$
Bingham	Relação linear entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação a partir do momento que o sistema atinge uma tensão de cisalhamento inicial (para $\tau < \tau_0$, $\tau = 0$)	$\tau = \pm \tau_0 - \mu^* \dot{\gamma}$
Ostwald de Walle	Relação não linear entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação, se comportando como um fluido pseudoplástico sem tensão inicial	$\tau = \pm \tau_0 + K_c^* \dot{\gamma} ^{n-1} \dot{\gamma}$
Herschel-Bulkley	Relação não linear entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação, necessitando de uma tensão inicial para começar a escoar	$\tau = \pm \tau_0 + K_c^* \dot{\gamma}^n$
Casson	Relação não linear entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação, necessitando de uma tensão inicial para começar a escoar e recomendado nos casos em que se avalia um fluido estacionário	$ \tau ^{1/2} = \tau_0 ^{1/2} + K_c^* \dot{\gamma}^n ^{1/2}$

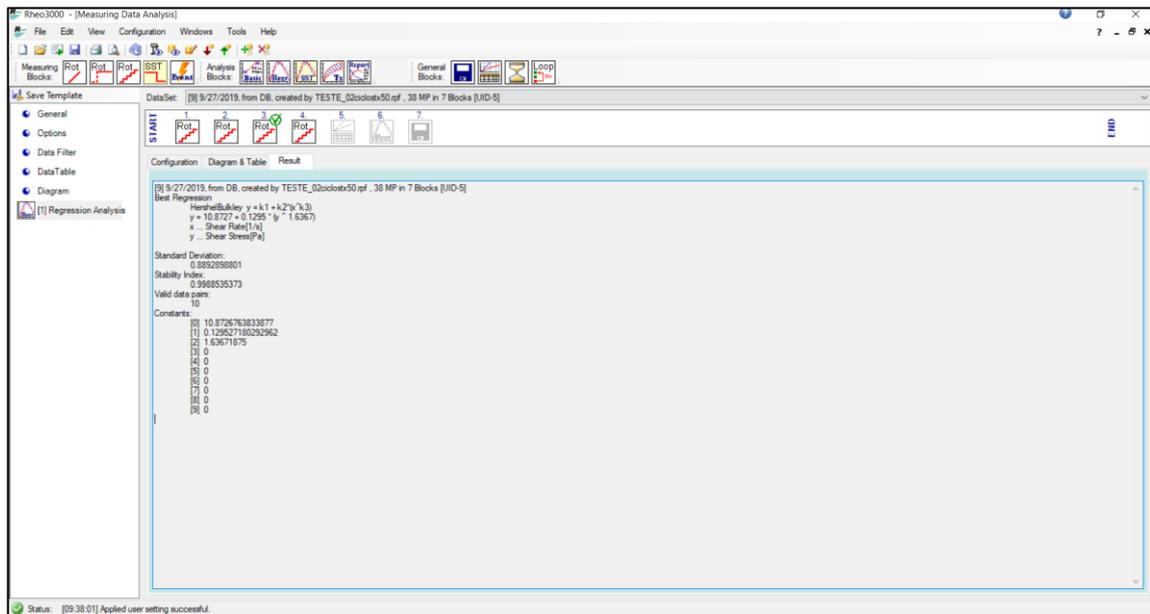
Fonte: (adaptado de CASTRO et al., 2011).

O modelo de Herschel-Bulkley, também conhecido por modelo de fluido de potência com limite de escoamento ou fluido de potência modificado, é usado na descrição de fluidos estruturados, isto é, materiais fortemente viscosos abaixo da tensão limite de escoamento que, ao atingir essa condição, a sua estrutura se quebra, acarretando a queda brusca dos níveis de viscosidade. Os três parâmetros que compõem a equação desse modelo são: τ_0 (limite de escoamento real), K_c (índice de consistência, que indica o grau de resistência do fluido diante do escoamento) e n_c (índice de comportamento ou de potência, que indica fisicamente o afastamento do fluido de um modelo que pressupõe a linearidade entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação). Para $n_c = 1$, essa equação remete ao modelo de Bingham, sendo que a viscosidade plástica do material é representada pelo seu índice de consistência (K_c).

O valor de τ_0 pode ser estimado por extrapolação através do gráfico de tensão cisalhante (τ) versus taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) em coordenadas cartesianas e o valor de K_c e n_c através de um gráfico de $(\tau - \tau_0)$ versus $\dot{\gamma}$, em coordenadas logarítmicas. Neste trabalho, tais parâmetros foram obtidos diretamente por meio do software Rheo3000 v.1.2, conforme Figura 22. À exceção de

uma amostra, as demais apontaram que o modelo de Herschel-Bulkley é aquele que descreve mais adequadamente o comportamento de pastas de cimento com adições minerais, sendo esse modelo também adotado em outros trabalhos, tais como o de Janotka et al. (2010) e Senff, Hotza e Repette (2010).

Figura 22- Janela contendo a equação de Herschel-Bulkley para um dos fluídos avaliados neste trabalho por meio do software Rheo3000 v.1.2



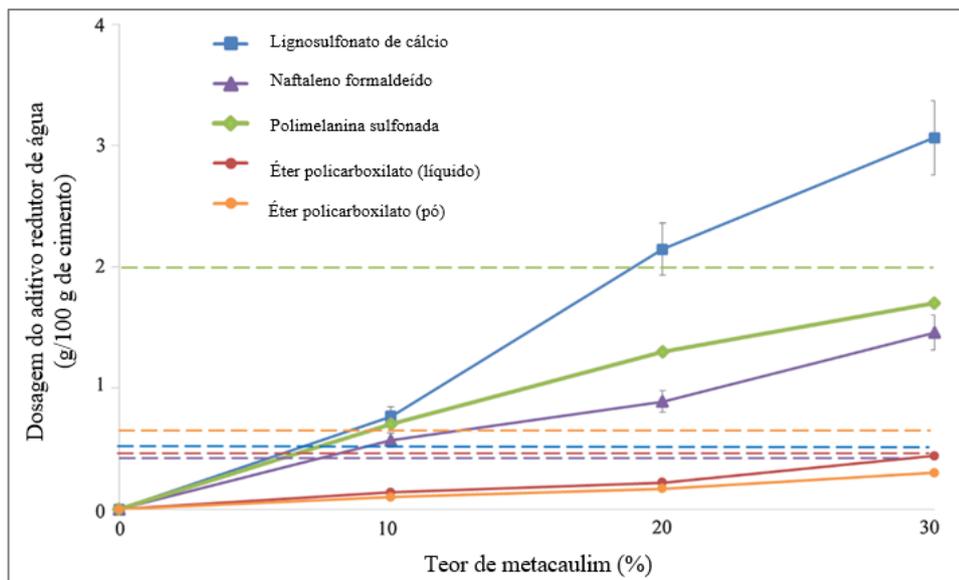
Nesse sentido, o ensaio de reometria rotacional se configura entre as técnicas promissoras para a determinação das condições ótimas de uma pasta do ponto de vista da composição química e do teor de saturação de aditivo. Senff, Hotza e Repette (2010) também utilizaram esse ensaio para avaliar o comportamento reológico de pastas de cimento produzidas com adições minerais e aditivo superplastificante à base de éter policarboxilato. Os autores observaram que um aumento no teor de aditivo, mantendo constante o teor das adições minerais, acarreta uma redução da área de histerese visto que as partículas de cimento se tornam mais dispersas no sistema, evitando a formação de aglomerados, sendo esse resultado coerente com a revisão bibliográfica promovida por Cheung, Roberts e Liu (2018). Na condição inversa, isto é, com teor de aditivo constante e aumento gradual do teor de sílica ativa, os finos tendem a se aglomerar na mistura, sendo necessário mais energia para romper essa estrutura.

Esse resultado foi coerente com o obtido por Vizcaíno et al. (2015) para cimentos ternários com baixo teor de clínquer produzidos a partir de argila calcinada e fíler calcário. Os autores verificaram que em cimentos com altos teores de finos o pico principal de hidratação ocorre

mais cedo e é mais intenso em decorrência da maior área superficial específica disponível para as reações químicas.

A afinidade do superplastificante com os MCS presentes no cimento exerce forte influência no desempenho reológico da suspensão. Zaribaf e Kurtis (2018) observaram que o uso de aditivos a base sulfonato-naftaleno-formaldeído ou lignosulfonato de cálcio é menos efetivo em pastas de cimento com mais de 10% de substituição de clínquer por metacaulim uma vez que demanda um teor de aditivo superior ao máximo recomendado pelo fabricante, conforme Figura 23. Os autores concluíram que em matrizes cimentícias com 30% de metacaulim somente os aditivos à base éter policarboxilato (em pó) e polimelanina sulfonada se mantiveram dentro da faixa de recomendação do fabricante.

Figura 23- Teor de aditivo necessário para se obter um comportamento reológico similar ao de uma pasta sem adição de metacaulim por mini slump. A linha tracejada representa o teor máximo recomendado para o aditivo



Fonte: (ZARIBAF; KURTIS, 2018).

Ferreiro, Herfort e Damtoft (2017) também analisaram o comportamento de pastas de cimento com diferentes aditivos e concluíram que é necessário o desenvolvimento de novas famílias de aditivos apropriadas para diferentes combinações de MCS uma vez que observaram que parte do superplastificante a base éter policarboxilato foi simplesmente adsorvida pela argila durante a hidratação. No trabalho os autores sugerem que fosse adotado aditivo à base lignossulfonato devido a menor afinidade das argilas de absorverem esse material entre as suas lamelas, o que levanta a hipótese de que a afinidade do aditivo à matriz cimentícia provavelmente depende do cátion presente na cadeia (os mais utilizados são os de cálcio e de sódio).

2.4 PERSPECTIVAS RELATIVAS À PRODUÇÃO DE CIMENTOS COM ALTO TEOR DE ARGILA NÃO CALCINADA

Conforme discutido na seção 2.1, a adição de altos teores de pozolana na produção de cimento é normalizada pela ABNT NBR 16697 (2018) que permite a substituição de até 55% de clínquer por adições minerais no cimento Portland pozolânico (CP IV), desde que seja respeitada a faixa de substituição entre 15 e 50% por material pozolânico. No Brasil, os MCS mais utilizados no cimento CP IV são as cinzas volantes na região Sul e no CP II-Z são as argilas calcinadas nas regiões Centro-Oeste e Norte (SNIC, 2019), embora haja estudos que avaliam a utilização de outros materiais artificiais, tais como a cinza de casca de arroz (TASHIMA et al., 2013) e do bagaço de cana (CORDEIRO et al., 2009). Em comum, todas dependem de tratamento térmico artificial para torná-las reativas.

O emprego de pozolanas naturais no cimento, situação essa que remete à Antiguidade Clássica onde os romanos acrescentavam cinzas vulcânicas nas argamassas de argila e cal, foi reduzindo ao longo do tempo visto o consumo dessas fontes e a necessidade de realização de amplos estudos que validassem tecnicamente seu uso, apesar das vantagens ambientais e econômicas. Nesse sentido, este trabalho resgata esse tipo de análise para uma argila não calcinada, sendo que sua reatividade provavelmente advém do desordenamento estrutural ocasionado por algum processo térmico natural a que foi exposta ao longo de sua história.

Cimentos produzidos com altos teores de argila tendem a demandar maiores teores de água para se obter uma condição reológica similar ao de pastas produzidas com cimentos tradicionais. Somado a esse fato, a alteração na composição química influencia na hidratação e na formação de compostos hidratados que conferem resistência mecânica e estabilidade química à matriz cimentícia. A depender desses resultados, um MCS pode se mostrar inviável e, portanto, sequer seria necessário a realização de outros ensaios mais robustos, tais como os de durabilidade.

Pesquisas recentes buscam viabilizar a produção de cimentos com alto teor de argila calcinada adicionando concomitantemente fíler calcário e se baseando nas reações sinérgicas que ocorrem entre esses dois MCS (ANTONI, 2013; SCRIVENER et al., 2018). A norma brasileira também prevê a possibilidade de utilização de ambos no cimento Portland CP IV em teor de até 10%. Como não foram encontrados na literatura estudos que avaliaram a influência do teor de calcário em matrizes cimentícias produzidas com altos teores de argila não calcinada, este trabalho também buscará sugerir um proporcionamento ótimo para a continuação de pesquisas futuras nesse assunto.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

O programa experimental adotado foi subdividido nas duas fases resumidas abaixo e apresentadas esquematicamente na Figura 24. Uma descrição detalhada dos materiais usados e dos métodos empregados neste trabalho é feita nas seções 3.1 e 3.2 e os principais resultados são discutidos no capítulo 4.

Fase I – Caracterização das matérias-primas: nesta fase todas as matérias primas utilizadas na pesquisa foram caracterizadas quanto à composição química, propriedades físicas e microestruturais e, para a argila, quanto à reatividade. Os materiais foram submetidos a diferentes processos de beneficiamento que incluíram secagem, peneiramento e moagem a fim de prepará-las para utilização na produção dos cimentos, conforme necessidades individuais;

Fase II – Produção e caracterização dos cimentos ternários: nesta segunda fase foram produzidos oito cimentos ternários em laboratório a partir da mistura das matérias-primas beneficiadas, adotando os teores de substituição totais de clínquer por MCS de 45 e 55%, conforme Tabela 7, mantendo a granulometria desses cimentos dentro de uma mesma faixa e o teor de gipsita proporcional ao teor de clínquer. Foi utilizado aditivo superplastificante a base de lignossulfato para a confecção das pastas e argamassas, sendo o seu teor ajustado por traço por reometria rotacional, mantendo uma relação água/ligante 0,50.

Os cimentos produzidos foram caracterizados e comparados com ênfase na análise da demanda mínima de água e espalhamento relativo, formação dos produtos de hidratação, taxa de calor liberada durante a hidratação e resistência mecânica à compressão.

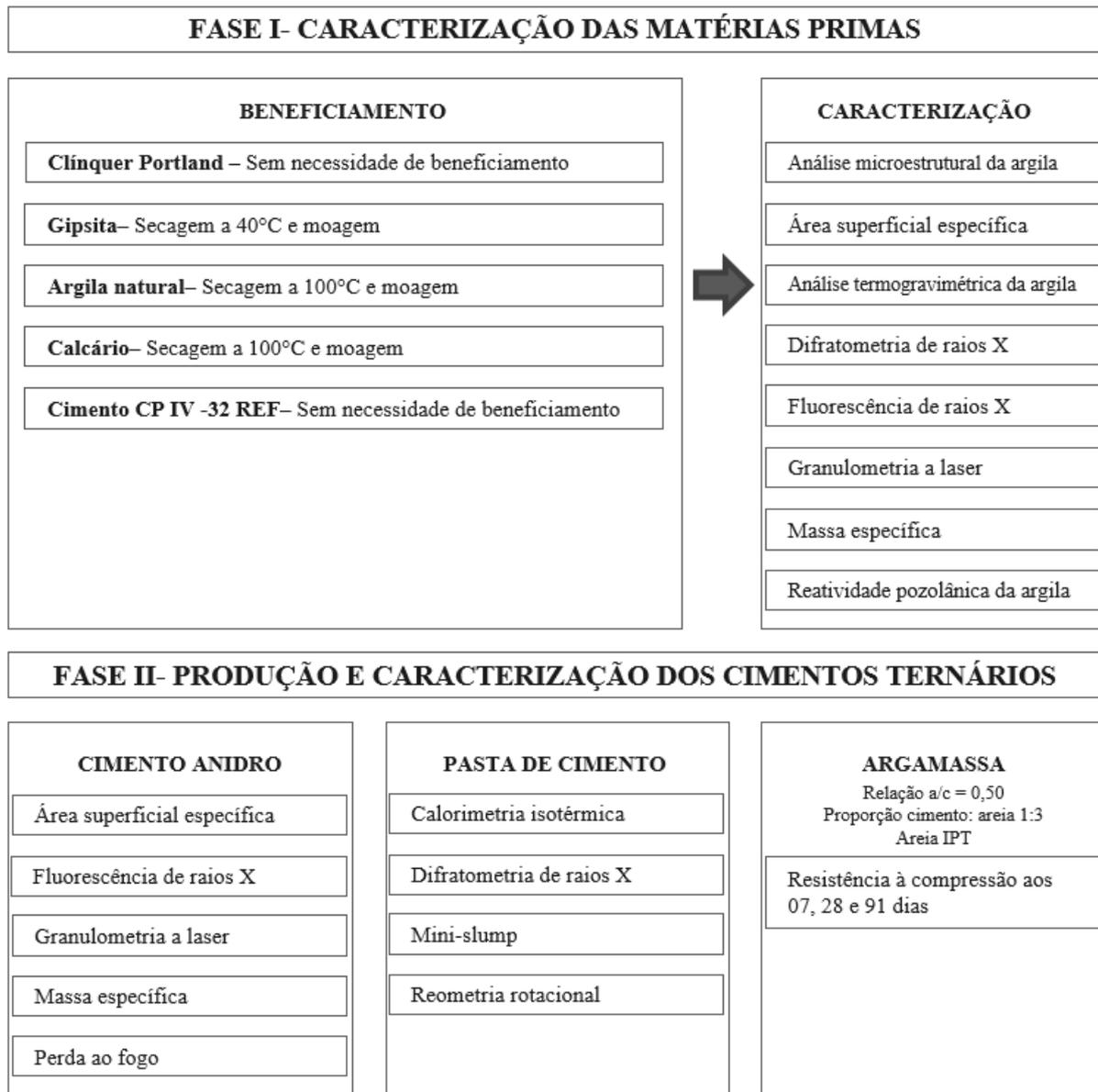
Tabela 7- Proporcionamento dos cimentos avaliados neste programa experimental

Traço	Nomenclatura	Clínquer (%)	Gipsita* (%)	Argila natural (%)	Fíler calcário (%)	Escória ácida (%)
T1	A55F0	50,54	4,46	55	0	0
T2	A50F05	50,54	4,46	50	05	0
T3	A45F10	50,54	4,46	45	10	0
T4	A40F15	50,54	4,46	40	15	0
T5	A45F0	41,35	3,65	45	0	0
T6	A40F05	41,35	3,65	40	05	0
T7	A35F10	41,35	3,65	35	10	0
T8	A30F15	41,35	3,65	30	15	0
T9	REF	61,38	3,40**	0	10,20	25,02

* Teor de gipsita ajustado por traço para uma relação gipsita/(clínquer+gipsita) igual a 8,11% que corresponde ao valor adotado pela indústria fornecedora das matérias-primas para um cimento Portland comum produzido com o mesmo clínquer

**No cimento referência fornecido pela indústria, a fonte de sulfatos advém de fosfogesso.

Figura 24- Fluxograma do programa experimental



3.1 MATERIAIS

Esta seção se propõe a apresentar os materiais utilizados na pesquisa, sendo que os resultados obtidos referentes à sua caracterização físico-química serão discutidos no Capítulo 4.

3.1.1 Argila caulínica

A argila fornecida pela indústria parceira, derivada de uma fração do lote da mina, foi previamente homogeneizada por quarteamento *in loco*. Em laboratório, o material foi seco em estufa ($T = 100^{\circ}\text{C}$ e $\Delta t_{\text{mín}} = 24 \text{ h}$) e peneirado na malha 30 mesh para remoção de impurezas. A moagem foi realizada no Laboratório de Materiais e Tecnologia do Ambiente Construído (LAMTAC) da UFRGS, em um moinho pulverizador de discos, modelo HSM100, com

capacidade de 100 ml, marca Dialmática. O tempo de moagem foi definido em três minutos por amostra de 100 gramas a partir de testes prévios nos quais tempos de moagem superiores não alteraram significativamente a granulometria ou a área superficial específica do material. A Figura 25 apresenta o aspecto visual do material antes e após a etapa de beneficiamento.

Figura 25- Aspecto visual da argila não calcinada



3.1.2 Calcário calcítico

O calcário utilizado foi extraído do mesmo sítio industrial da argila e foi pré-britado *in loco* para ser enviado com dimensões compatíveis a um pó de brita ou brita 0. Em laboratório, ele também foi seco em estufa ($T = 100^{\circ}\text{C}$ e $\Delta t_{\text{mín}} = 24 \text{ h}$) e peneirado. Foi utilizado o mesmo moinho pulverizador no processo de beneficiamento. Todavia, os parâmetros de moagem foram redefinidos para um tempo médio de 15 minutos por amostra de 50 gramas a partir de testes, incluindo a utilização de propilenoglicol como dispersante de moagem em teor de 1,00% em relação à massa de material moído. A Figura 26 apresenta o aspecto visual do material após a etapa de beneficiamento e a Tabela 8 os tempos de moagem adotados por faixa granulométrica.

Figura 26- Aspecto visual do calcário



Tabela 8- Tempos de moagem adotados por faixa granulométrica do calcário

Faixa granulométrica (mm)	Tempo (min)
Menor que 1,18	10
Entre 1,18 e 4,5	15
Maior que 4,5	20

3.1.3 Gipsita natural

A gipsita fornecida pela mesma indústria cimenteira passou por um processo de beneficiamento similar ao do calcário (à exceção da temperatura - $T=40^{\circ}\text{C}$), sendo que os principais parâmetros de moagem foram readequados para um tempo médio de 20 minutos por amostra de 50 gramas e a utilização de propilenoglicol no teor 0,50%. A Figura 27 ilustra o aspecto visual do material após o beneficiamento e a Tabela 9 os tempos de moagem por faixa granulométrica da gipsita.

Figura 27- Aspecto visual da gipsita



Tabela 9- Tempos de moagem adotados por faixa granulométrica da gipsita

Faixa granulométrica (mm)	Tempo (min)
Menor que 1,18	15
Entre 1,18 e 4,5	20
Maior que 4,5	25

3.1.4 Clínquer Portland

O clínquer Portland fornecido pela indústria cimenteira foi previamente moído numa filial da cimenteira. Em laboratório, esse material foi peneirado na malha 30 mesh para a separação e, posterior, fragmentação dos grumos decorrentes da aglomeração de partículas finas. Todo o clínquer utilizado nesta pesquisa pertence a um único lote e foi moído e peneirado em condições análogas.

3.1.5 Cimento Portland pozolânico (CP IV)

O cimento Portland pozolânico escolhido para ser referência neste trabalho é do tipo CP IV-32 comercial e produzido com clínquer Portland fabricado na mesma filial da empresa fornecedora das demais matérias-primas da pesquisa. Foi informado que ele é produzido com adições de escória ácida e de fíler calcário em teor de substituição total de aproximadamente 35%. Assim como o clínquer Portland, o cimento referência foi peneirado na malha 30 mesh e submetido ao ensaio de perda ao fogo para verificação das condições de uso do material (valor baixo de perda ao fogo sugere que o mesmo não se encontrava carbonatado ou hidratado).

3.1.6 Areia normal – IPT

A areia normal utilizada para a produção das argamassas possui as quatro granulometrias previstas pela ABNT NBR 7214 (2015). Ela é de origem quartzosa e não foi necessário nenhum beneficiamento antes de seu uso na confecção dos corpos de prova cilíndricos 5 por 10 cm.

3.1.7 Aditivo superplastificante

Foi utilizado um aditivo superplastificante a base lignossulfonato para a produção das pastas e argamassas deste trabalho. O teor de aditivo a ser incorporado por traço foi ajustado conforme condição de saturação observada no ensaio de reometria rotacional. As principais informações sobre as propriedades físicas e químicas do aditivo são apresentadas na Tabela 10.

Tabela 10- Caracterização físico-química do aditivo superplastificante a base lignossulfonato utilizado

Propriedade	Resultado
Aspecto (forma e cor)	Líquido castanho
pH (25 °C)	6,0
Densidade (25 °C)	1200 kg/m ³
Faixa de recomendação em relação à massa de cimento puro (%)	0,60% - 1,00%

3.2 MÉTODOS

Esta seção se propõe a apresentar os métodos empregados para avaliar as matérias-primas e os cimentos produzidos, sendo que os resultados também serão discutidos no próximo capítulo.

3.2.1 Análise microestrutural

A análise microestrutural da argila foi feita com o objetivo de avaliar a morfologia de suas partículas por meio da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) por elétrons secundários em um equipamento modelo Evo MA10, marca Zeiss, no Centro de Microscopia e Microanálise (CMM) da UFRGS. As amostras foram metalizadas com fina camada de ouro, submetidas a uma voltagem de aceleração de 10 kV, analisadas a uma distância de trabalho de 6,0 mm. O ensaio foi realizado nas magnificações de 2.000x e 10.000x.

3.2.2 Área superficial específica – Método de BET e Blaine

Como discutido por Malacarne (2019), a técnica de adsorção gasosa permite estimar a área superficial específica de um material sólido (adsorvente) ao aplicar a teoria matemática de Brunauer-Emmett-Teller (método de BET) à curva correspondente a isoterma de adsorção. Essa curva correlaciona o volume de gás adsorvido pela partícula com a pressão necessária para que haja o agrupamento das lamelas a temperatura constante. Esse ensaio foi realizado no Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER) do Departamento de Materiais da UFRGS, no

equipamento marca Quantachrome, modelo Nova 1000e, utilizando o gás nitrogênio como adsorvato e secagem prévia do material em estufa a vácuo a 40 °C por 24 horas.

Os resultados de área superficial específica dos cimentos pelo método de BET foram comparados aos do método Blaine, amplamente utilizado pela indústria do cimento. O ensaio de Blaine foi realizado numa das filiais da empresa fornecedora das matérias primas, conforme ABNT NBR 16372 (2015).

3.2.3 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica foi utilizada nesta etapa da pesquisa para avaliar o teor de caulinita presente na argila através do percentual de perda de massa que ocorre durante o intervalo de temperatura característico de desidroxilação. O intervalo de temperatura característico do fenômeno de desidroxilação depende da tipologia predominante do argilomineral. Nas argilas caulínicas, o pico principal, em geral, ocorre entre 400 e 650°C (Lopez, 2009). Essa análise foi conduzida em um equipamento Shimadzu TGA-50, no Laboratório de Materiais Poliméricos (LaPol) do Instituto de Química da UFRGS, em cadinho de platina. A atmosfera utilizada foi fluxo de nitrogênio a uma taxa de 90 ml/min. A quantidade de amostra submetida aos ensaios foi de aproximadamente 20 mg de material, com uma taxa de aquecimento de 20°C/min até a temperatura de 940°C.

3.2.4 Chapelle modificado

O Índice de Atividade Pozolânica (IAP) da argila foi determinado através do Método Chapelle modificado, conforme ABNT NBR 15895 (2010), no Laboratório de Inovação em Cimentos Ecoeficientes (LINCE) da UFRGS. Esse ensaio avalia o potencial de fixação de hidróxido de cálcio pela adição mineral por reação pozolânica e, portanto, consiste em um método químico direto de avaliação da pozolanicidade. O resultado do ensaio, obtido por titulação de ácido clorídrico em uma solução contendo 1 g de argila e 2 g de óxido de cálcio em 250 ml de água, previamente submetida a banho térmico a temperatura de 90 ± 5 °C pelo período de 16 ± 1 hora, é expresso em miligramas (mg) de Ca(OH)_2 por grama (g) de material.

Uma análise comparativa da amostra da amostra in natura e calcinada a 800°C por duas horas foi realizada para se avaliar o impacto da calcinação na pozolanicidade do material. A adoção dos valores acima para os parâmetros de calcinação visou contemplar a faixa térmica na qual ocorre o fenômeno de desidroxilação das argilas, mas mantendo a temperatura numa faixa ainda insuficiente para a conversão da metacaulinita em mulita (SAID-MANSOUR et al., 2011).

3.2.5 Granulometria a laser

A avaliação da distribuição granulométrica a laser dos materiais anidros desta pesquisa foi realizada no Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER) em um granulômetro a laser marca Cilas, modelo 1180. Os cimentos produzidos, por sua vez, foram ensaiados no Laboratório de Inovação em Cimentos Ecoeficientes (LINCE), em granulômetro a laser marca Anton Paar, por via úmida (álcool isopropílico). O ensaio se baseia na variação angular do feixe de luz difratado em função do tamanho das partículas do sistema para estimar a configuração teórica que resultaria nesse dado padrão de difração. A principal limitação desse ensaio está no fato de que os modelos balizadores utilizados para a interpretação dos resultados pelo equipamento pressupõem que as partículas do sistema são esféricas, o que não condiz com a maioria dos materiais avaliados neste trabalho (argila, calcário, gipsita e cimentos). Como discutido por Malacarne (2019), o padrão de difração depende da sombra geométrica do grão em relação à orientação do feixe de luz incidente, sendo que nesses materiais anisotrópicos a granulometria a laser tende a fornecer resultados menos precisos, superestimando a amplitude de distribuição e resultando em distribuições bimodais, isto é, distribuições sem simetria e com dois pontos máximos.

Apesar dessa limitação, esse ensaio é amplamente utilizado pela indústria e pela academia devido à facilidade de execução e interpretação dos resultados, bem como para avaliação comparativa como critério de qualidade e homogeneidade na produção do cimento. Para tanto, são elaboradas as curvas de distribuição granulométrica resultantes de cada material a partir da frequência relativa e da frequência acumulada, destacando os seguintes parâmetros: d_{10} , d_{50} e d_{90} (que retratam que 10%, 50% e 90% das partículas tem diâmetro inferior a um dado valor, respectivamente), assim como seu diâmetro médio (d_m). Os índices de refração e coeficientes de absorção adotados para cada um dos materiais estão indicados na Tabela 11, sendo os mesmos que os empregados em Malacarne (2019) que, por sua vez, originam do trabalho de Palacios et al. (2016).

Tabela 11- Índice de refração e coeficiente de absorção adotados nos materiais desta pesquisa

Material	Índice de refração	Coefficiente de absorção
Argila	1,529	0,010
Fíler calcário	1,596	0,001
Gipsita	1,529	0,001
Clínquer/Cimentos	1,700	0,100

Fonte: (adaptado de PALACIOS et al., 2016).

3.2.6 Massa específica

A massa específica dos materiais anidros e cimentos avaliados foi determinada por meio do frasco volumétrico de Le Chatelier, conforme ABNT NBR 16605 (2017), no Laboratório de Materiais e Tecnologia do Ambiente Construído (LAMTAC) da UFRGS. Neste método, a massa específica é determinada a partir do volume de um reagente deslocado ao submergir o material ensaiado, registrada com o auxílio de um frasco graduado.

3.2.7 Difratomia de raios X

A difração de raios X foi utilizada neste trabalho de forma qualitativa para identificação das fases cristalinas que compõe os materiais anidros e as pastas de cimento avaliadas neste estudo. A preparação das pastas foi realizada no Laboratório de Inovação Tecnológica em Construção Civil (LABITECC - UFG), sendo as amostras armazenadas em cura úmida até a data da execução do ensaio (aos 7 e 28 dias). Completada a idade, as mesmas foram cominuídas com auxílio de pistilo e almofariz e foram ensaiadas no Centro Regional para o desenvolvimento Tecnológico e Inovação (CRTI) da UFG. Como os ensaios foram feitos justamente nas idades de cura, não houve necessidade de parar a hidratação.

O equipamento utilizado no CRTI era da marca Bruker, modelo D8 DISCOVER, e as amostras foram sujeitas a radiação monocromática de um tubo com anodo de cobre acoplado a um monocromador Johansson para $K\alpha_1$ operando em 40kV e 40mA, configuração Bragg- Brentano θ - 2θ , detector unidimensional Lynxeye, intervalo de 2θ de 5° a 80° , com passo de $0,01^\circ$. Elas foram mantidas em rotação de 15 rpm durante a medida. A identificação das fases cristalinas foi realizada no software HighScore (Malvern Panalytical) a partir da comparação dos picos observados no difratograma com um banco de dados cristalográficos (PDF), cujas fichas utilizadas são apresentadas na Tabela 12.

Tabela 12- Banco de dados cristalográficos utilizados na identificação de fases (PDF)

Ficha (PDF)	Nome do composto	Fórmula Química
01-072-0916	Anidrita	CaSO_4
01-070-0859	Aluminato tricálcico	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$
00-005-0586	Calcita	CaCO_3
01-078-2109	Caulinita	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
01-072-0646	Etringita	$\text{Ca}_6\text{Al}_2\text{S}_3\text{O}_{12}\cdot 32\text{H}_2\text{O}$
01-071-0667	Ferroaluminato tetracálcico	$\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$
01-074-1433	Gipsita	$\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$
00-041-0221	Hemicarboaluminato	$\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{C}_{0,5}\text{O}_{8,5}\cdot 11,5\text{H}_2\text{O}$
01-087-0493	Monocarboaluminato	$\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{CO}_9\cdot 11\text{H}_2\text{O}$
01-083-1289	Monossulfoaluminato	$\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{SO}_{10}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$
01-089-4248	Periclásio	MgO
01-072-0156	Portlandita	$\text{Ca}(\text{OH})_2$

01-083-0539	Quartzo	SiO ₂
01-085-1378	Silicato tricálcico	Ca ₃ SiO ₅
01-070-0388	Silicato dicálcico	Ca ₂ ·SiO ₄

3.2.8 Fluorescência de raios X

A fluorescência de raios X dos materiais anidros e cimentos produzidos foi realizada com o objetivo de inferir a composição química dos mesmos tanto de forma qualitativa, a partir da identificação dos elementos existentes, quanto quantitativa, indicando a proporção na qual cada elemento está presente. A análise química dos materiais anidros e dos cimentos foi feita no laboratórios da indústria cimenteira em equipamento marca Malvern Panalytical, modelo Axios Cement, com emprego de fundentes para a preparação das amostras.

3.2.9 Calorimetria isotérmica

A calorimetria isotérmica consiste numa técnica interessante para avaliação da cinética de hidratação das fases presentes no cimento. Esse ensaio foi realizado no Laboratório de Inovação em Cimentos Ecoeficientes (LINCE) da UFRGS, em um microcalorímetro marca TAM Air programado para armazenar os dados de liberação de calor por 72 horas. A relação água/ligante adotada foi 0,60, T = 25°C, com mistura externa da pasta, conforme procedimento interno adotado nos laboratórios da Universidade de São Paulo (USP) e da GCP Applied Technologies descrito em Costa (2020). Os resultados de calorimetria isotérmica foram normalizados em relação à massa de cimento utilizado por ampola.

3.2.10 Demanda mínima de água e espalhamento por mini-slump

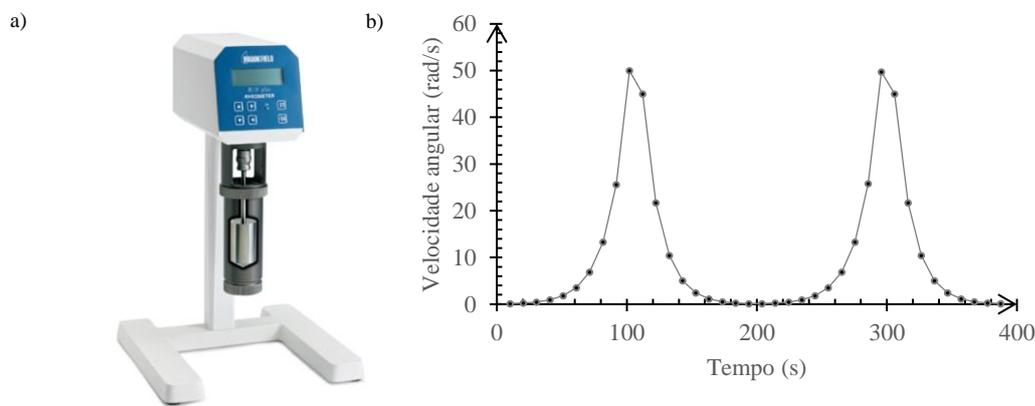
O ensaio de mini-slump (spread flow-test), tratado inicialmente por Kantro (1980), avalia o espalhamento de uma suspensão produzida com diferentes teores de água ao se levantar o molde cônico anteriormente preenchido em única camada. Neste trabalho, o espalhamento relativo foi calculado a partir da média obtida pela leitura de dois diâmetros por pasta, com repetibilidade de dois a três pastas por relação água/ligante, para três teores de água que não resultassem na segregação das partículas. O ensaio foi realizado no Laboratório de Materiais e Tecnologia do Ambiente Construído (LAMTAC) da UFRGS, para as condições sem e com aditivo.

3.2.11 Reometria rotacional

A reologia rotacional foi o método escolhido neste trabalho para determinar o teor de saturação de aditivo a base de lignossulfonato nas pastas produzidas com os cimentos T1 a T8. Os teores avaliados percorreram a faixa de recomendação do fabricante do aditivo (entre 0,60 e 1,00%

em relação à massa de cimento). Foi utilizado um equipamento Brookfield RST-CC Rheometer, apresentado na Figura 29, no Laboratório de Materiais e Tecnologia do Ambiente Construído (LAMTAC) da UFRGS. Foi adotada a programação padrão do equipamento, constituída por duas fases de aceleração/desaceleração da taxa de cisalhamento, conforme a Figura 28, sendo que o primeiro ciclo foi utilizado para normalização da pasta visto que o processo de mistura dos materiais pode resultar numa hidratação desigual dos grãos de cimento, favorecendo a formação de grumos.

Figura 28- Condições de ensaio: a) reômetro rotacional tipo cilindros coaxiais empregado; b) programação padrão adotada no equipamento referente à evolução da taxa de cisalhamento a qual a pasta foi submetida



Cada pasta foi produzida com 45 gramas de cimento e relação água/ligante 0,50, adotando o mesmo processo de mistura empregado na calorimetria isotérmica. O modelo matemático escolhido para definir a tensão de escoamento das pastas no software foi aquele que melhor se ajustou aos dados experimentais (maior R^2).

3.2.12 Resistência à compressão dos cimentos

A determinação da resistência à compressão dos cimentos foi realizada seguindo a ABNT NBR 7215 (2019), a exceção do uso de aditivo superplastificante conforme teores definidos no ensaio de reometria rotacional e da relação água/ligante 0,50 ajustados devido à alta demanda de água dos traços. O ensaio foi realizado no Laboratório da cimenteira parceira. Os corpos de prova cilíndricos de argamassa foram produzidos com areia do IPT, três por idade, e mantidos sob cura em água com cal até as respectivas datas de ruptura (7, 28 e 91 dias).

4 RESULTADOS

Os resultados referentes à caracterização das matérias-primas e dos cimentos avaliados, assim como a análise do comportamento reológico, físico-químico e mecânico são apresentados neste capítulo.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

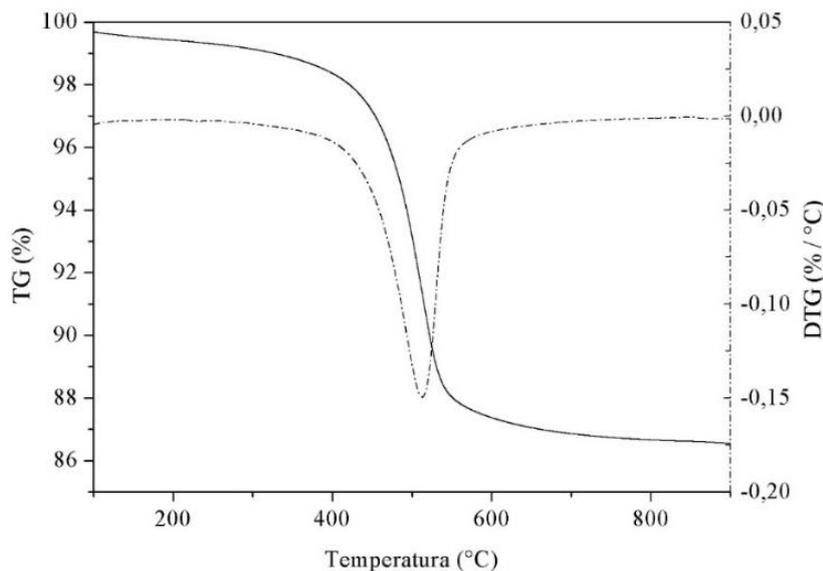
Os resultados obtidos por Chapèlle modificado para o Índice de Atividade Pozolânica da argila são apresentados na Tabela 13. A argila não calcinada satisfaz o valor mínimo de pozolanicidade sugerido por Raverdy et al. (1980) de 436 mg Ca(OH)₂/g para ser considerada uma pozolana natural, não havendo ganho significativo na reatividade do material ao calciná-lo a 800°C por duas horas.

Tabela 13- Resultados de pozolanicidade da argila por Chapèlle modificado

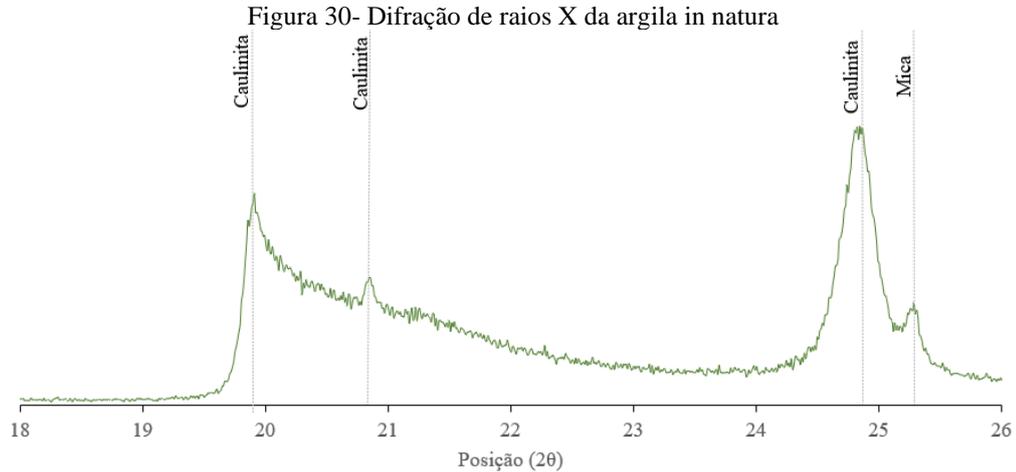
Material	Pozolanicidade (mg Ca(OH) ₂ /g adição mineral)		
	In natura	Calcinado (T= 800 °C)	Valor mínimo (Raverdy et al., 1980)
Argila	643,10	685,61	436,00

A análise termogravimétrica da argila evidencia sua natureza predominantemente caulínica. Aplicando a equação proposta por Avet e Scrivener (2018), o teor foi estimado em 78% a partir da perda de massa observada no intervalo entre 300 e 700°C na Figura 29. Como discutido no capítulo 2, as argilas caulínicas possuem elevado potencial de uso como MCS por possuírem maior reatividade advindo das interações químicas entre o grupo alumina e os constituintes do cimento, além de geralmente possuírem estrutura desordenada.

Figura 29- Curva TG/DTG da argila

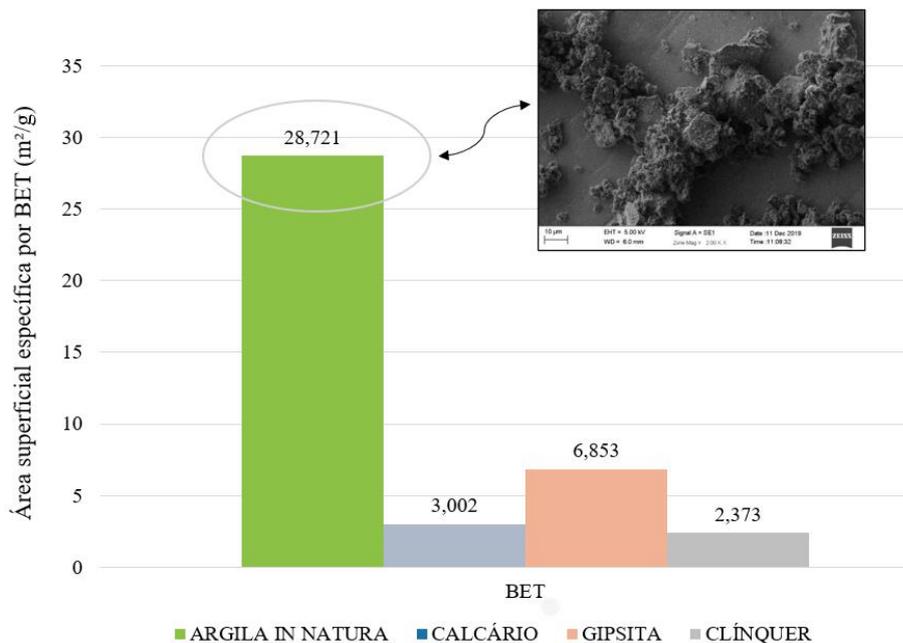


Silva e Santana (2013) destacam que o grau de ordenamento estrutural de uma argila pode ser estimado a partir de picos difratométricos localizados em diferentes faixas de posição 2θ . Pelo Índice de Hinckley, bastante consagrado na literatura, o resultado de 0,40 obtido para a argila in natura corrobora para a percepção de que a reatividade advém de sua estrutura desordenada, estando em congruência com os halo amorfos identificados na Figura 30.



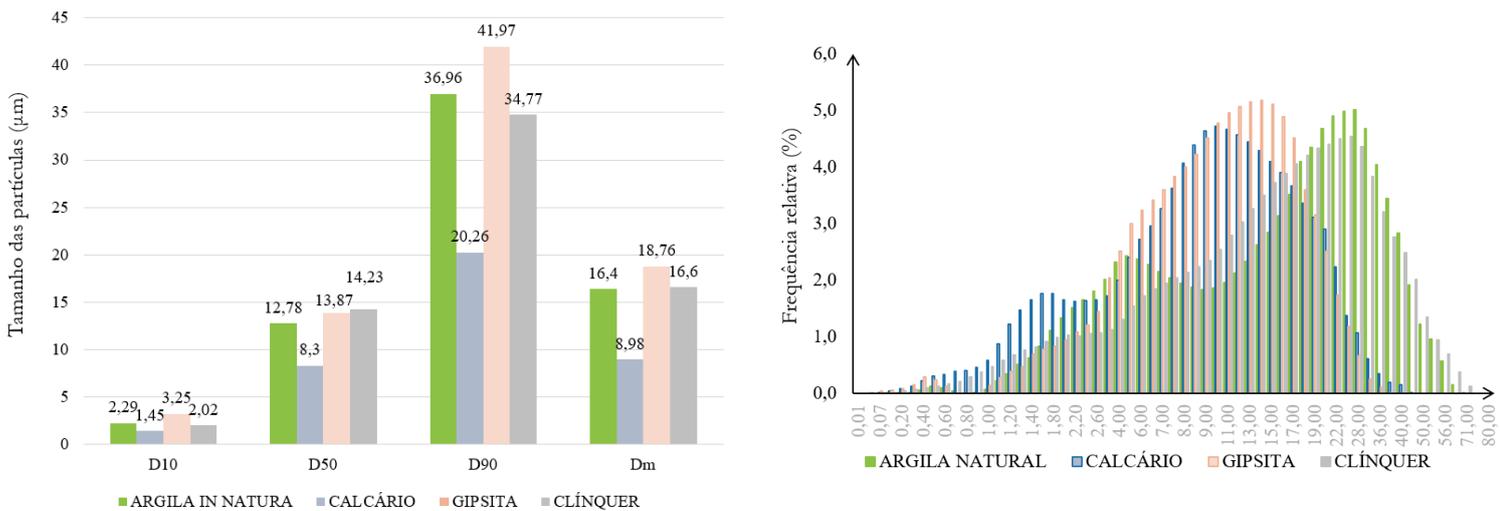
Em relação a área superficial específica, a presença de irregularidades e incrustações nos grãos da argila contribui para que a mesma possua elevada área disponível para ocorrência de reações químicas, o que também contribui para sua reatividade (Figura 31). Ademais, o resultado de 28 m^2/g para a área superficial específica pelo método BET faz com que ela se configure entre as argilas mais finas empregadas como MCS da Tabela 3.

Figura 31- Área superficial específica pelo método BET obtidas para as matérias-primas



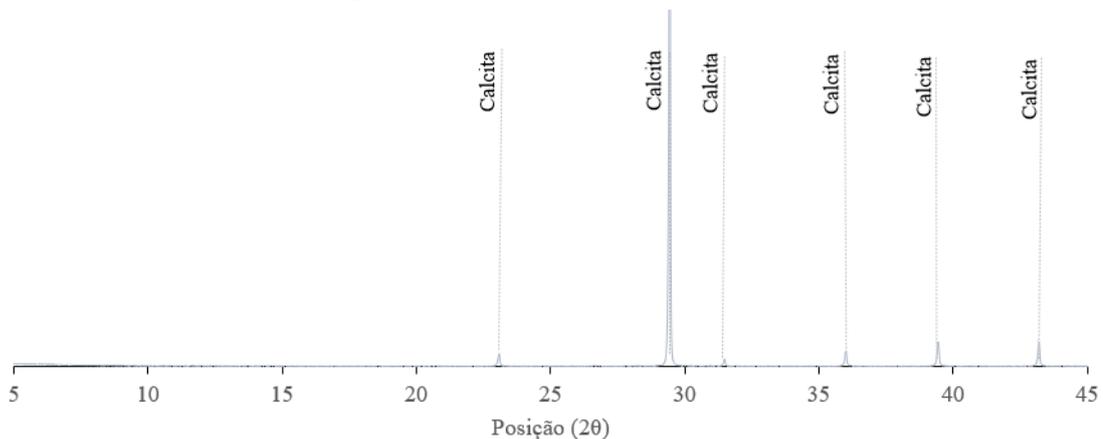
Os resultados de granulometria a laser são apresentados na Figura 32. A elevada finura da argila faz com que ela possua alta tendência à aglomeração e o fato de as partículas possuírem formato lamelar ao invés de esférico também pode influenciar nos resultados obtidos. O diâmetro médio obtido para o calcário sugere que ele atuará como fíler, isto é, ocupando os espaços vazios entre as partículas, refletindo em um melhor empacotamento da matriz cimentícia. A granulometria da gipsita ficou similar ou levemente superior a do clínquer.

Figura 32- Principais resultados obtidos por granulometria a laser das matérias-primas: valores de D10, D50, D90, Dm e Curvas de distribuição granulométrica



O formato da curva de distribuição granulométrica de frequência relativa dos materiais (Figura 32) deve ser analisado em conjunto com os resultados obtidos por DRX. Enquanto que na argila o perfil bimodal está associado a presença de minerais de diferentes durezas (caulinita e mica), no calcário o mesmo não pode ser afirmado visto que foi identificado apenas calcita no ensaio (Figura 33). Nesse caso, diferentemente da gipsita que não apresentou esse comportamento, o processo de moagem do calcário deve ter sido o responsável pela obtenção de duas faixas granulométricas de saída.

Figura 33- Difração de raios X do calcário



A Tabela 14 apresenta os resultados obtidos para a caracterização química das matérias-primas utilizadas para a fabricação dos cimentos deste trabalho. A argila in natura atende os parâmetros estabelecidos pela ABNT NBR 12653 (2014) no que tange à presença majoritária de SiO₂, Al₂O₃ e Fe₂O₃ com teor somado mínimo de 70% e ao teor de SO₃ máximo de 4%. Todavia, quando se analisa a perda ao fogo, o valor obtido é superior ao limite de 10% previsto pela norma, o que suscita o receio acerca da estabilidade volumétrica de matrizes cimentícias produzidas com altos teores dessa argila, deixando as mesmas sujeitas à fissuração decorrente da remoção da água adsorvida.

Tabela 14- Resultados relativos à caracterização físico-química das matérias-primas

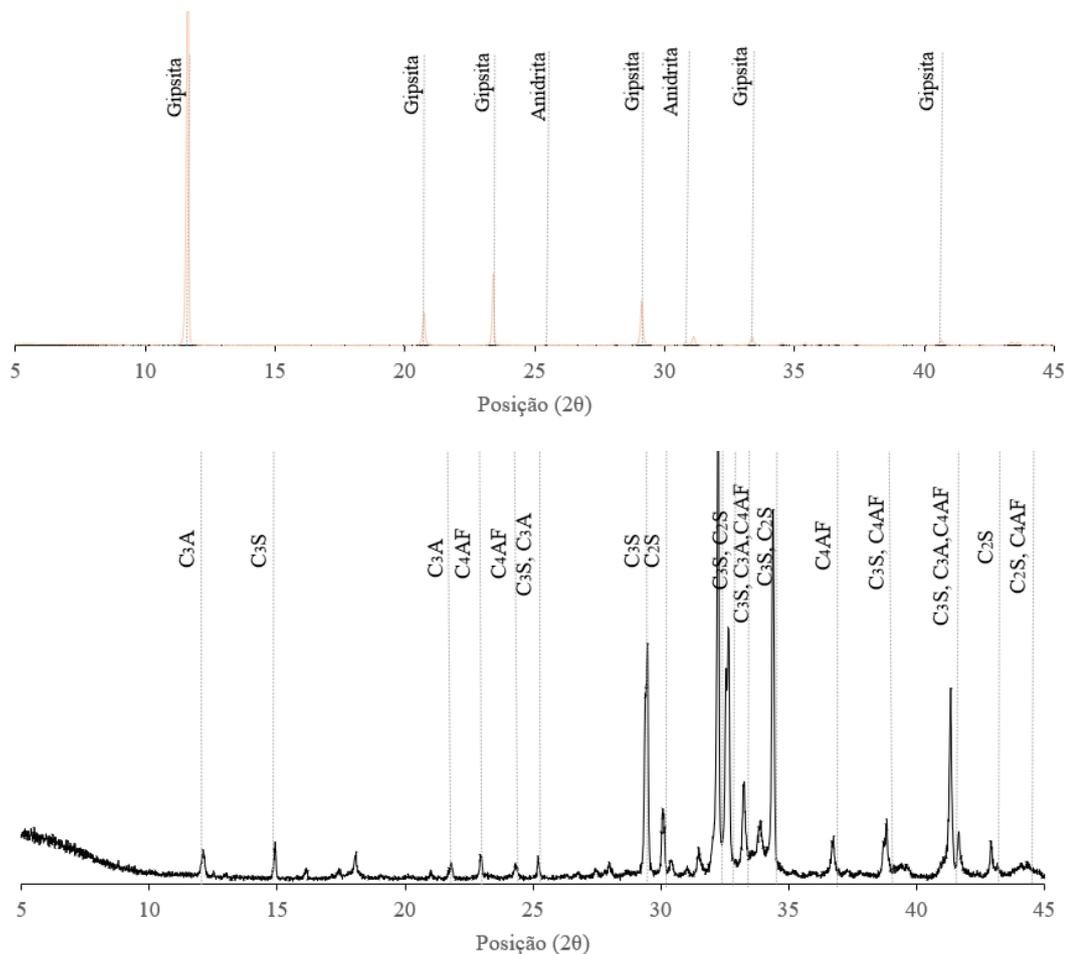
Resultados	Argila	Calcário	Gipsita	Clínquer
Distribuição granulométrica (µm):				
d10	2,29	1,45	3,25	2,02
d50	12,78	8,30	13,87	14,23
d90	36,96	20,26	41,97	34,77
dm	16,40	8,98	18,76	16,60
Área superficial específica BET (m ² /g):	28,721	3,002	6,853	2,373
Massa específica (g/cm ³)	2,40	2,13	2,28	3,09
Fluorescência de raios X (%)				
SiO ₂	43,74	0,25	1,01	19,99
Al ₂ O ₃	35,95	0,11	0,25	5,24
Fe ₂ O ₃	3,27	0,12	0,28	3,11
CaO	2,01	54,45	31,95	63,67
MgO	0,68	0,51	0,78	3,24
SO ₃	0,07	0,04	43,28	1,29
Na ₂ O	0,11	0,07	0,12	0,40
K ₂ O	0,27	0,01	0,05	1,04
Perda ao fogo	13,89	44,44	22,27	2,02

No geral, a comparação da composição química entre essa argila e outras utilizadas como MCS sugere que a mesma possua alto potencial de incorporação como adição mineral ao cimento. Os resultados obtidos para o material quanto aos teores de SiO₂ e Al₂O₃ apontam que a argila é predominantemente caulínica e possuem esses dois óxidos com teor em uma faixa similar a, aproximadamente, um terço das argilas naturais levantadas na Tabela 3. É interessante observar que o valor da relação [SiO₂]/[Al₂O₃] é de aproximadamente 1,2, estando coerente com a análise termogravimétrica (SCRIVENER, 2019).

Já o calcário utilizado neste trabalho possui natureza calcítica e o seu conteúdo de carbonato de cálcio pode ser estimado em 97,2% pela ABNT NBR 16697 (2018), assumindo que todo CaO presente no material esteja na forma de CaCO₃. A identificação das fases cristalinas (Figura 33) também sugeriu a elevada pureza do calcário, sendo composto basicamente por calcita.

A gipsita natural, basicamente composta por sulfato de cálcio dihidratado, também apresentou a fase anidrita no DRX (Figura 34), sendo que o sulfato presente na gipsita reage com o C_3A e influencia na cinética de hidratação do cimento, sobretudo, nos tempos de pega. Já no clínquer Portland foram identificados alita, belita, C_3A cúbico e ortorrômbico, C_4AF e o periclásio. O refinamento de Rietveld foi feito para o clínquer obtendo $R_{wp} = 8$. Os teores de alita e belita no clínquer são 67% e 10%, respectivamente, e C_3A é predominantemente cúbico (90% cúbico e 10% ortorrômbico).

Figura 34- Difração de raios X da gipsita natural (superior) e do clínquer Portland (inferior)



Quanto à composição química do clínquer (Tabela 14), é esperado que o mesmo possua altos teores de CaO , SiO_2 e Al_2O_3 visto que estes são os principais compostos formadores do cimento anidro. Outros elementos menores podem se fazer presente na composição do clínquer, tais como o MgO , os álcalis (Na_2O e K_2O) e SO_3 , sendo originários do calcário e/ou da argila utilizados para preparar a farinha crua ou dos combustíveis utilizados durante a clínquerização (sendo mais comum em usinas que adotam o coprocessamento). O óxido de magnésio, quando presente em baixo teor, pode ser incorporado na estrutura do C_3S e age como agente

mineralizante durante o processo de clínquerização. Embora a ABNT NBR 16697 (2018) permita teores de até 6,5% desse óxido no cimento, teores acima de 2% no cimento já podem induzir à formação de cristais de periclásio que, caso hidratados, resultam na fissuração da matriz cimentícia.

Os álcalis, quando presente em baixos teores no clínquer, podem contribuir para a formação de produtos de hidratação que conferem maiores resistências iniciais à matriz cimentícia. Todavia, à medida que se aumenta a concentração desses íons, o sistema fica susceptível à ocorrência de reações álcali-agregados, o que impacta nas resistências finais e na durabilidade da estrutura. Para controlar a presença de álcalis, geralmente se limita o equivalente alcalino à 0,6%, sendo este obtido a partir da soma dos teores de Na_2O e 0,658 de K_2O . Embora no clínquer o valor do equivalente alcalino seja 1,10%, como foram utilizados teores elevados de adições minerais, esse limite ainda será atendido.

O teor de SO_3 no cimento também influencia significativamente nas características reológicas das pastas. No clínquer, esse composto tende a ser proveniente principalmente dos combustíveis usados visto os baixos teores encontrados em argilas e calcários naturais e incorporado à belita ou a arcanita (K_2SO_4), quando reagem com os álcalis presentes na farinha. A gipsita natural, por sua vez, é basicamente composta por sulfato de cálcio hidratado, o que justifica os altos teores de CaO , SO_3 e de perda ao fogo, assim como os picos identificados na difratometria de raios X.

4.2 PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS CIMENTOS TERNÁRIOS

A caracterização físico-química dos cimentos avaliados nesta pesquisa é apresentada na Tabela 15. Quanto à área superficial específica, os resultados pelo método BET se mostraram coerentes com o proporcionamento adotado das matérias-primas em cada traço. Os valores obtidos por esse método são significativamente superiores aos verificados pelo método Blaine uma vez que o gás nitrogênio penetra pelas fissuras e poros presentes no material avaliado, superestimando a área superficial específica (Palacios et al., 2016). Ademais, não foi observado correlação linear entre os resultados obtidos por esses dois métodos (baixo coeficiente de determinação).

A priori, a elevada finura dos cimentos produzidos poderia contribuir para uma fissuração precoce da matriz cimentícia devido à aceleração da hidratação nas primeiras idades e formação de fases metaestáveis. Todavia, como isso é decorrente da alta taxa de substituição do clínquer pelas adições minerais, sobretudo, por argila, o baixo teor de silicatos de cálcio na matriz faz com que o calor de hidratação liberado nas primeiras idades seja reduzido.

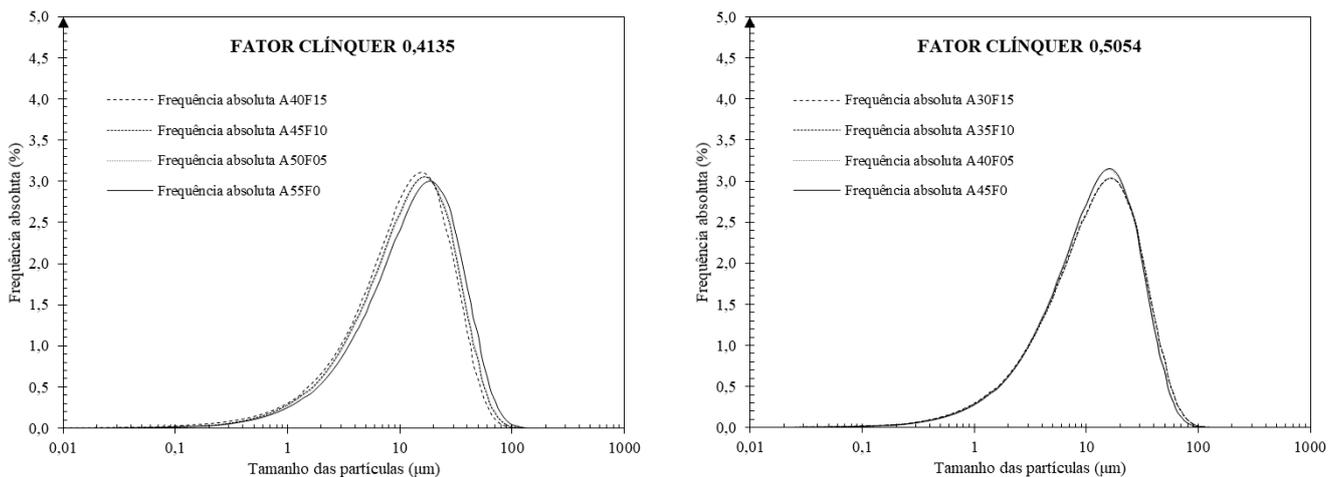
Tabela 15- Caracterização físico-química dos cimentos produzidos nesta pesquisa

Cimentos	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	T9
Traço	A55F0	A50F05	A45F10	A40F15	A45F0	A40F05	A35F10	A30F15	REF
Área superficial específica									
BET (m ² /g)	16,245	15,844	15,287	11,833	12,775	12,468	11,037	9,899	*
Blaine (cm ² /g)	5300	5091	5161	5230	5080	5250	5170	4830	3420
Distribuição granulométrica (µm)									
d10	2,58	2,45	2,40	2,44	2,40	2,35	2,34	2,28	2,13
d50	13,49	12,06	11,78	12,03	11,80	11,51	11,95	11,86	13,59
d90	36,25	33,29	32,77	32,09	30,56	30,49	32,61	32,12	39,97
dm	17,50	15,87	15,59	15,55	14,99	14,83	15,61	15,43	18,42
Massa específica (g/cm ³)	2,75	2,75	2,76	2,76	2,77	2,78	2,80	2,82	2,97
Composição química por FRX (%)									
SiO ₂	33,03	30,79	28,45	26,33	30,39	28,14	26,20	23,92	23,19
Al ₂ O ₃	21,97	20,04	18,09	16,46	18,77	16,91	15,19	13,36	6,32
Fe ₂ O ₃	3,00	2,82	2,60	2,44	3,01	2,76	2,61	2,41	2,84
CaO	28,58	31,53	34,11	36,38	34,47	37,00	39,80	42,53	54,03
MgO	1,72	1,72	1,74	1,71	1,96	1,95	1,98	1,95	4,21
SO ₃	1,94	1,97	1,98	1,95	2,35	2,38	2,45	2,49	2,12
Na ₂ O	0,23	0,23	0,23	0,23	0,29	0,30	0,27	0,25	0,42
K ₂ O	0,56	0,55	0,54	0,53	0,63	0,62	0,61	0,60	0,87
Perda ao fogo	8,98	10,34	12,26	13,99	8,14	9,94	10,89	12,49	6,00
Equivalente alcalino (%)	0,60	0,59	0,59	0,58	0,70	0,71	0,67	0,64	0,99

* Ensaio previsto após reabertura do laboratório

As distribuições granulométricas, por sua vez, sugerem que os cimentos ternários possuem diâmetro médio inferior ao do cimento referência e se diferenciam pouco entre si, conforme a Figura 35. Tais resultados se mostraram coerentes com a granulometria das matérias-primas, em especial, às similaridades observadas entre as curvas de distribuição granulométricas do clínquer e da argila para uma família com mesmo fator clínquer.

Figura 35- Gráficos de distribuição granulométrica dos cimentos ternários produzidos nesta pesquisa: a) cimentos com fator clínquer 0,4135; e b) cimentos com fator clínquer 0,5054



A Tabela 15 também evidencia pequenas distorções entre os resultados obtidos pelo cálculo dos teores de óxido presentes nas matérias-primas e nos cimentos homogêneos. Limitações e imprecisões intrínsecas ao ensaio de FRX em amostras fundidas também podem explicar essas

pequenas distorções de leitura na composição química entre os traços em decorrência da volatilidade de alguns compostos químicos, como o próprio SO_3 , cujos teores calculados a partir da composição química das matérias-primas e dos proporcionamentos dos cimentos seriam na ordem de 2,15% e 2,61% nos cimentos com fatores clínquer 0,4135 e 0,5054, respectivamente.

Quanto ao equivalente alcalino, somente os cimentos produzidos com fator clínquer 0,4135 apresentaram valores inferiores a 0,6%, sugerindo que os mesmos são pouco susceptíveis à ocorrência de reações álcali-agregado. Todavia, desde que controlados os materiais utilizados na fabricação de concretos e observado o ambiente de exposição, esse elevado resultado não inviabiliza a utilização dos cimentos com fator clínquer 0,5054 e o referência.

Já a perda ao fogo de todos os cimentos produzidos foi superior ao valor normativo de 6,5% da ABNT NBR 16697 (2018). Esse fato era previsível visto que as adições minerais utilizadas na fabricação dos cimentos possuem alta perda ao fogo decorrente da remoção da água adsorvida entre as lamelas dos argilominerais e da estrutura do sulfato de cálcio, além da descarbonatação do calcário (carbonato de cálcio). Ademais, como esses cimentos ternários, sobretudo, aqueles de fator clínquer 0,4135, possuem baixos teores de silicatos de cálcio (C_2S e C_3S), provenientes do clínquer, é de se esperar que eles possuam resistências à compressão menores em idades mais avançadas que os cimentos com fator clínquer 0,5054 e o referência (MEHTA, 1994).

4.2.1 Avaliação reológica das pastas de cimento

Os resultados obtidos para área superficial específica de todos os cimentos produzidos sugerem que os mesmos possuem elevada demanda mínima de água e, portanto, necessitam de aditivo superplastificante a fim de se evitar a adoção de altos teores de água na preparação das pastas, o que poderia influenciar em sua porosidade, durabilidade e resistência mecânica. Como o uso de aditivo resulta no aumento dos custos para a confecção de argamassas e concretos, além de sua produção envolver a emissão de gases poluentes, é fundamental que os teores utilizados estejam dosados em condição otimizada. Nesse sentido, a adoção do teor de saturação do aditivo se configura como uma opção interessante para a avaliação reológica comparativa entre as pastas.

Conforme discutido por Abrão (2019), esse teor corresponde a uma situação na qual o sistema passa a se comportar reologicamente de forma resiliente ao acréscimo de aditivo. O autor adotou o mesmo critério que Nkinamubanzi e Aïtcin (2004) e o definiu como sendo o ponto posterior à estabilização da tensão média de escoamento em $\tau_0 = 0$. Todavia, essa situação não ocorreu nas pastas de cimento avaliadas por reometria rotacional deste trabalho, conforme os

resultados apresentados no anexo C, embora seja visível a estabilização das tensões médias de escoamento por meio da baixa variação de tensão ($\Delta\tau_0$) para diferentes teores de aditivo.

Entre os possíveis motivos para que a estabilização da tensão média de escoamento ocorresse em $\tau_0 \neq 0$, a afinidade dos grupos funcionais geralmente presentes nos lignosulfonatos com os íons da solução intersticial dos argilominerais favorece para que ele seja adsorvido entre as lamelas da argila. O uso de teores mais elevados do aditivo para contrabalancear esse fenômeno não é recomendado pela literatura, pois essa família de aditivo tende a incorporar o ar na pasta de cimento (NEVILLE, 2016). Outra consequência crítica do uso de altos teores de aditivo é o retardamento do início de pega que, em cimentos com altos teores de MCS, pode inviabilizar tecnicamente o seu uso para a fabricação de estruturas de concreto ao retardar o endurecimento.

A Figura 36 apresenta os gráficos de tensão de escoamento em função da taxa de cisalhamento referente ao segundo ciclo ascendente e a Tabela 16 indica os teores de aditivo relativos à condição de estabilização reológica ($\Delta\tau_0$ baixo). Para o cimento referência foi arbitrado o teor mínimo de aditivo recomendado pelo fabricante de 0,60%.

Figura 36- Tensão de cisalhamento obtido com reômetro rotacional considerando modelo de Herschel-Bulkley (referente ao segundo ciclo ascendente): linha tracejada indica início da condição de estabilidade reológica



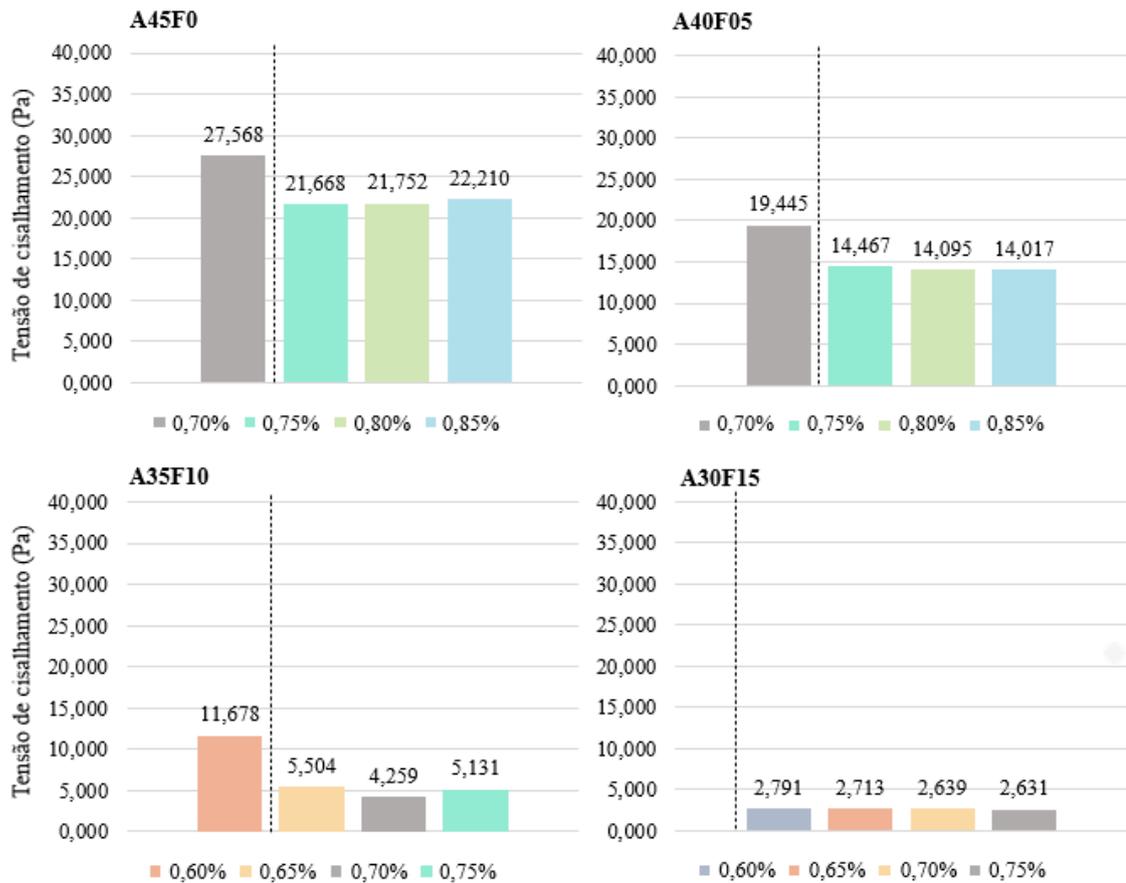


Tabela 16- Teor de superplastificante adotado para a confecção das pastas e argamassas deste trabalho

Traço	A55F0	A50F05	A45F10	A40F15	A45F0	A40F05	A35F10	A30F15	REF
Teor de aditivo (%)	1,00	0,85	0,75	0,75	0,75	0,75	0,65	0,60	0,60

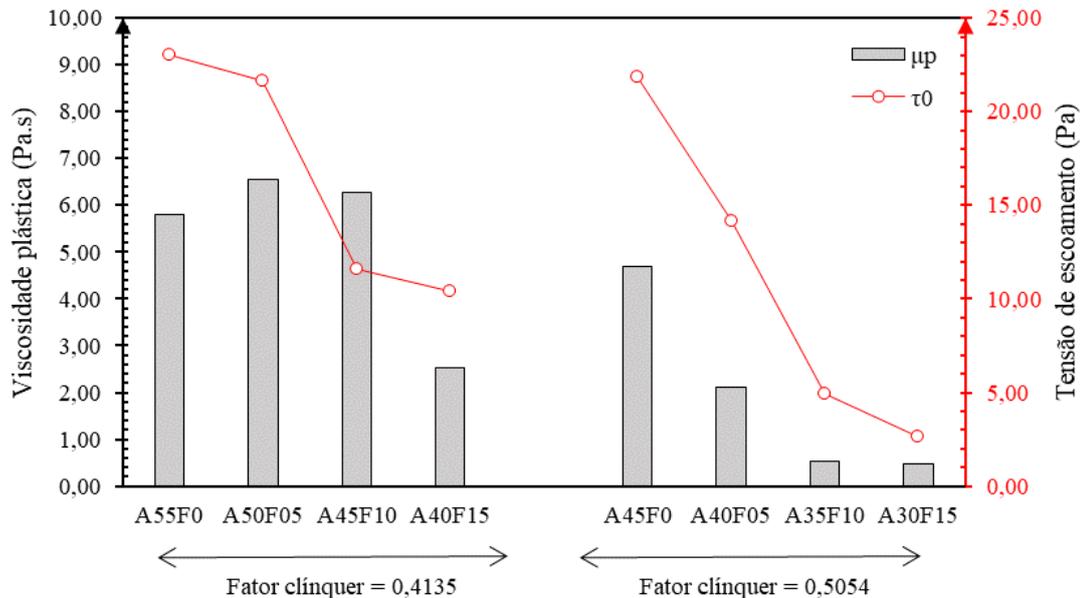
A adoção do modelo reológico de Herschel-Bulkley para predição do comportamento reológico se mostrou satisfatório na maioria das pastas ensaiadas ($R^2 > 0,97$). Foram testados outros teores de aditivo para cada traço, contudo, por extrapolar o torque máximo do equipamento, a rotina não era registrada. Testes complementares também foram realizados em alguns dos traços para se verificar a repetibilidade dos resultados e, no geral, os resultados diferiram entre si em menos de 6%, podendo estar relacionado à preparação da pasta, a colocação da mesma no cilindro ou a presença de aglomerados.

Os resultados de tensão média de escoamento e de viscosidade plástica das pastas ensaiadas são apresentados na Figura 37. Comparando cimentos com mesmo teor de argila (A45F10 e A45F0) ou de calcário (A55F0 e A45F0), a substituição do clínquer por esses MCS aumenta a tensão de escoamento entre os traços mencionados em 27% e 5%, respectivamente. O comportamento dessas pastas está coerente com os resultados advindos da caracterização física dos materiais,

com destaque à morfologia irregular dos argilominerais que contribui para um elevado potencial de atrito intergranular entre os constituintes da matriz cimentícia (CASTRO et al., 2011).

Nesse sentido, o empacotamento das partículas da matriz cimentícia também exerce influência na tensão mínima necessária a ser aplicada no sistema para que o mesmo escoe (BANFILL, 2006). Para cimentos com mesmo fator clínquer, quanto maior o teor de fíler calcário, menor a tensão de escoamento visto que este atua como uma espécie de rolamento da matriz cimentícia, compensando o atrito decorrente do choque com as partículas irregulares da argila. Senff, Hotza e Repette (2010) observaram uma situação análoga em matrizes cimentícias produzidas com sílica ativa e nanossílica (materiais finos) na tensão de escoamento em pastas e verificaram aumento na tensão máxima de cisalhamento alcançada em relação à referência.

Figura 37- Principais parâmetros reológicos das pastas de cimento referentes à condição de estabilidade reológica (valor médio para a viscosidade plástica e tensão de escoamento)



A viscosidade plástica, por sua vez, consiste no parâmetro reológico diretamente relacionado à tendência do material em escoar quando submetido a uma tensão de escoamento superior a τ_0 . Nessa situação, a capacidade de escoamento também passa a ser influenciada por características físico-químicas das matérias-primas, tais como a tendência de absorção de água entre as lamelas dos argilominerais, e pela interação entre os materiais, como o favorecimento da hidratação e perda de plasticidade ao propiciar a nucleação heterogênea dos hidratos do cimento.

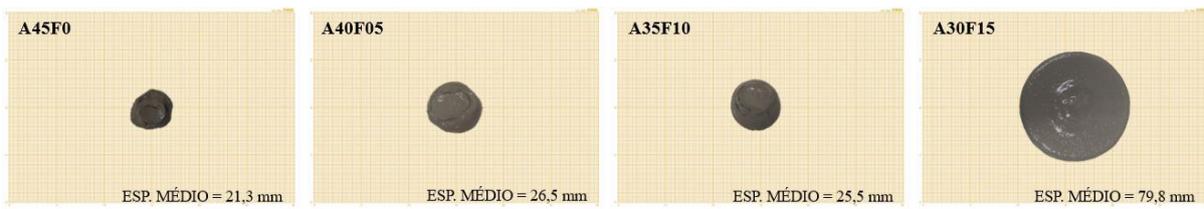
Assim, nos cimentos com fator clínquer 0,5054, a substituição de argila por calcário reflete na redução da tensão de escoamento e da viscosidade plástica. Para os cimentos com fator clínquer 0,4135 esse comportamento também foi observado, à exceção dos resultados do traço A55F0 que sugere que mesmo com o uso de teores próximos ao limite superior pelo fabricante, o traço

não se estabilizou reologicamente e, portanto, caso mantivesse essa faixa de recomendação, seria necessário aumentar o teor de água do sistema (fixado em a/lig 0,50). Essa hipótese ganha força quando se avalia a alta relação a/lig necessária para hidratar os materiais constituintes do traço A55F0 obtida por mini-slump.

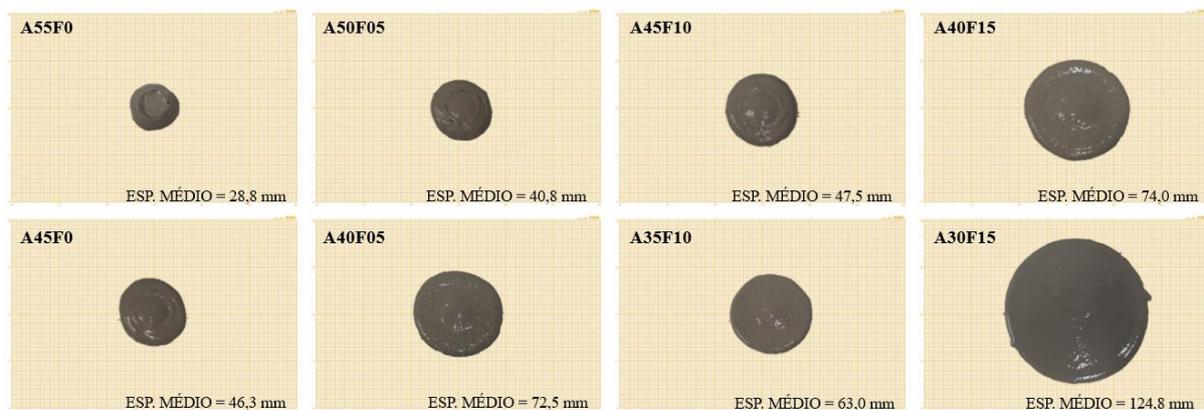
Esses dois parâmetros reológicos exercem influência nos espalhamentos relativos das pastas de cimento, mostrados na Figura 38. Para uma mesma relação a/lig, a substituição de clínquer por argila reduz significativamente o espalhamento médio observado, sobretudo, para os traços com 5% e 15% de calcário. Na situação em que o clínquer é substituído por calcário, o espalhamento médio é influenciado em menor intensidade (entre 2% e 5%) ocorrendo, inclusive, aumento no espalhamento possivelmente associado ao melhor empacotamento das partículas.

Figura 38- Configuração visual das pastas com aditivo superplastificante após realização do ensaio de mini-slump para as relações a/lig a) 0,60; b) 0,70; c) 0,80; e d) 0,90

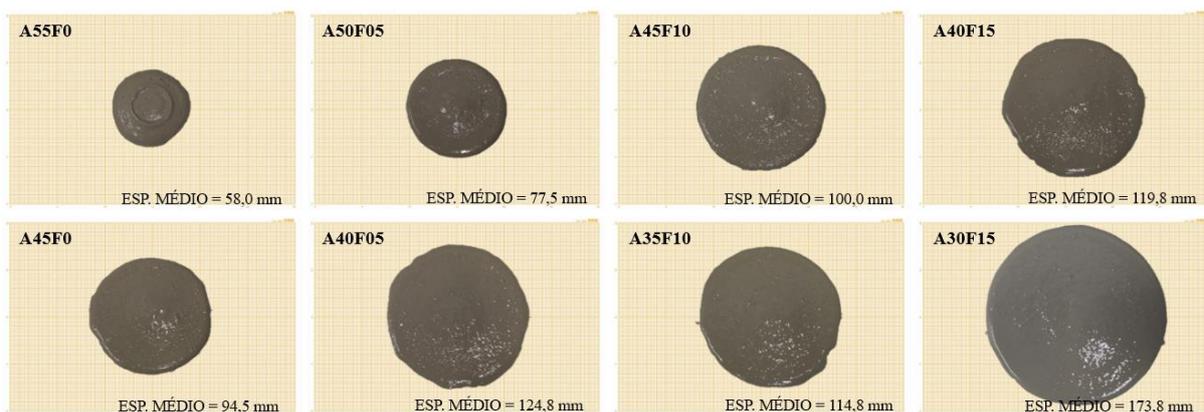
a) com aditivo superplastificante e relação a/lig = 0,60:



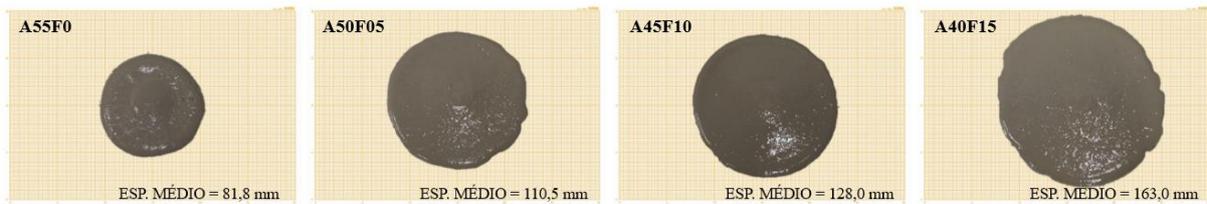
b) com aditivo superplastificante e relação a/lig = 0,70:



c) com aditivo superplastificante e relação a/lig = 0,80:



d) com aditivo superplastificante e relação $a/lig = 0,90$:



Considerando traços com mesmo fator clínquer, a substituição de argila por calcário aumenta o espalhamento médio visto que a primeira possui alto potencial de absorção de água e elevada área superficial específica que favorece o consumo de água para a precipitação dos produtos de hidratação. Todavia, para o traço A35F10 tal fato não foi verificado, sendo identificada redução no espalhamento na faixa de 3% a 13% proporcional ao aumento da relação a/lig utilizada na pasta produzida com aditivo. É provável que tal resultado esteja associado a uma interação entre o aditivo e a proporção dos materiais utilizados para a fabricação desse traço, influenciando nos produtos de hidratação formados e intensificado com o aumento na relação a/lig .

A influência da composição química do cimento, assim como sua interação com o aditivo, pode ser visualizada na Figura 39. O aditivo à base lignossulfonato provavelmente está sendo adsorvido na interface sólido-líquido, impondo forças de repulsão, reduzindo ou eliminando a adesão entre as partículas (ZARIBAF; KURTIS, 2018). O reflexo desse mecanismo de ação do aditivo é a redução significativa do teor de água necessário para dispersar as partículas, chegando a 27% no traço A55F0.

Nos sistemas sem aditivo e com mesmo fator clínquer, a demanda mínima de água decresce com a substituição de argila por calcário, sobretudo, devido à redução da área superficial específica. Estes resultados se mostraram coerentes com os teores de aditivo definidos no ensaio reometria rotacional. Por outro lado, por serem sistemas complexos que, no geral, necessitam de altos teores de água, a sensibilidade dos traços à água se manteve relativamente constante (E_p entre 0,011 e 0,013), à exceção do traço A55F0.

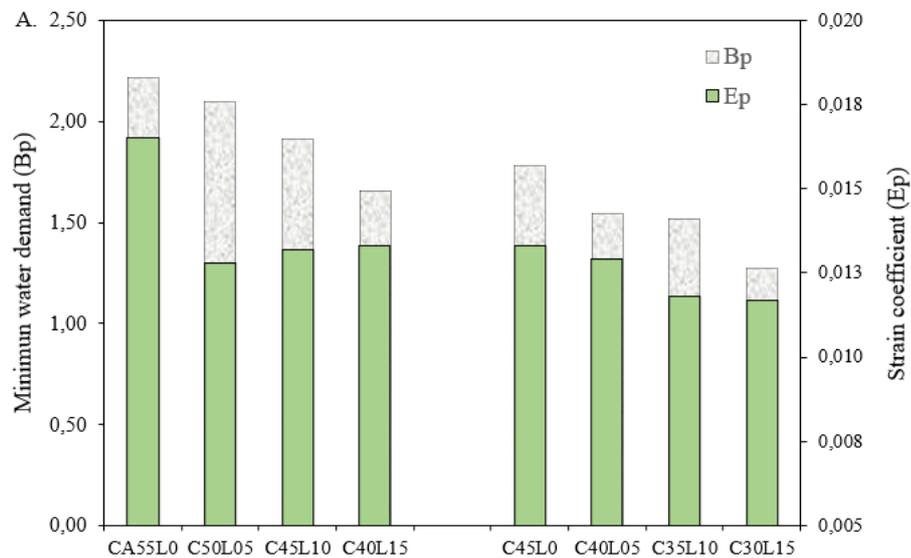
Para os traços com aditivo, a demanda mínima de água se mostrou praticamente constante entre os proporcionamentos, à exceção do traço A30F15. Tal resultado sugere que os teores de aditivo adotados a partir da reometria rotacional trouxeram os diferentes sistemas à uma condição análoga de demanda mínima de água, estando coerente com a metodologia empregada no ensaio que consistiu no ajustamento do teor de aditivo para uma relação a/lig constante (0,50).

Se por um lado a utilização de aditivo aproximou as demandas mínimas de água entre os traços, por outro, ao afastar as partículas do sistema, o sistema se tornou mais sensível à presença de

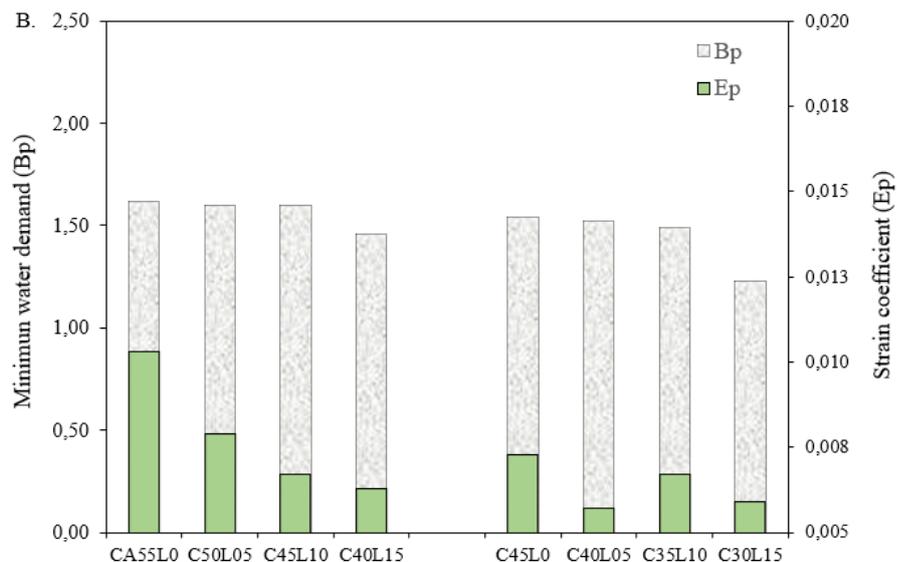
água, reduzindo os valores do coeficiente de deformação (E_p entre 0,006 e 0,008). O traço A35F10, discutido anteriormente a respeito do menor espalhamento médio em relação ao traço A40F05, também apresentou redução quanto à sensibilidade à água, reforçando a hipótese de que nesse traço está ocorrendo uma interação entre os diferentes componentes (adições minerais e aditivo químico), provavelmente, intensificando a precipitação de etringita, o que resulta em perda de trabalhabilidade da pasta.

Figura 39- Demanda mínima de água e coeficiente de deformação obtidos no ensaio mini-slump para pastas: (a) sem aditivo; e (b) com aditivo superplastificante

a) sem aditivo superplastificante:



b) com aditivo superplastificante:



Nesse sentido, o emprego do aditivo para aumentar a sensibilidade das pastas de cimento à água se mostra recomendável, mesmo nos casos em que a demanda mínima de água é pouco alterada (como no traço A30F15, cuja redução foi de 3%), pois a utilização de teores elevados de água

para atingir uma dada trabalhabilidade tende a aumentar a porosidade da matriz cimentícia, o que reduz sua resistência mecânica e durabilidade potencial. A avaliação reológica dos traços A55F0 e A30F15 ficou prejudicada ao se limitar a reometria rotacional à faixa de recomendação do aditivo pelo fabricante, possivelmente, em decorrência da interação entre a composição dos traços e o aditivo a base lignossulfonato.

4.2.2 Avaliação físico-química das pastas de cimento

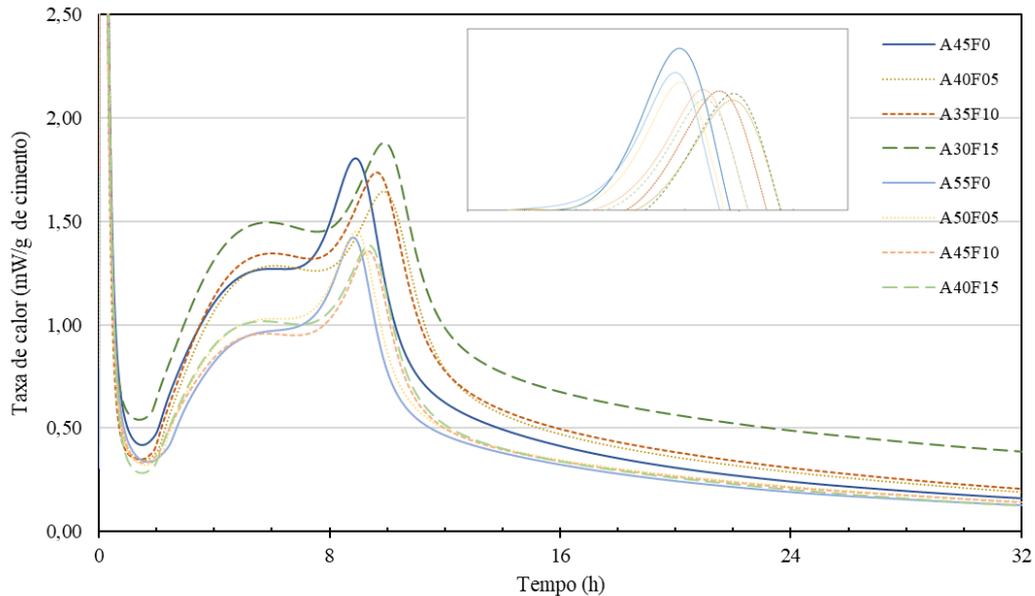
Conforme discutido na seção anterior, os resultados obtidos por reometria rotacional sugerem uma possível incompatibilidade entre o aditivo superplastificante e os cimentos produzidos com altos teores de argila natural. Dessa forma, a avaliação físico-química de pastas de cimento por calorimetria isotérmica e difratometria de raios X foi limitada a condição sem aditivo de forma a analisar a influência isolada da composição química do cimento nos resultados observados.

Nesse sentido, a calorimetria isotérmica fornece informações interessantes acerca das primeiras horas de hidratação dos cimentos. Comparando o formato das curvas calorimétricas obtidas na Figura 40 com as de cimentos LC³ analisados por Zunino e Scrivener (2019), mostrada na Figura 17, nota-se também a formação de um ombro à direita do pico relativo à hidratação de alita que sugere a precipitação intensa de etringita nas primeiras idades. A depleção e o consumo dos íons sulfatos acelerados para a formação de etringita provavelmente estão relacionados ao maior teor de aluminatos proveniente da argila natural. Como o teor de gipsita nos cimentos foi ajustado conforme à razão ótima adotada pela indústria para um cimento Portland comum, esse ombro está provavelmente relacionado a um desequilíbrio na relação $[Al]/[SO_3]$ do sistema.

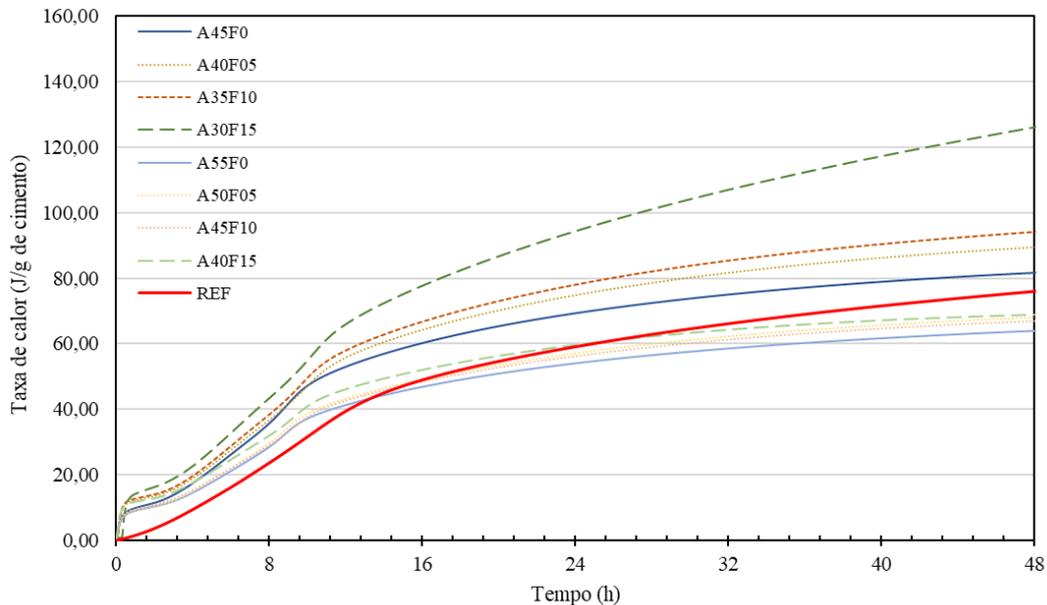
Embora esse desequilíbrio na relação $[Al]/[SO_3]$ devido à natureza silicoaluminosa da argila natural não impacte significativamente nos tempos de pega das pastas de cimento uma vez que eles são resultados da reação entre o SO_3 e o C_3A (MEHTA, 1994), ocorre a competição pelos íons sulfatos para a formação de produtos de hidratação, tais como os monossulfoaluminatos. Assim, Zunino e Scrivener (2019) destacam que essa configuração não significa que o sistema se encontre hipossulfatado, os autores sugerem a adição de gipsita a esses traços a fim de que os produtos de hidratação sejam formados nas idades usuais. O teor de gipsita a ser acrescentado no cimento pode ser determinado empiricamente até que o ombro não seja mais perceptível ou pela otimização de sulfatos.

Figura 40- Curva calorimétrica isotérmica das pastas de cimento produzidas para a condição sem aditivo superplastificante: a) fluxo de calor em mW/g de cimento; e b) calor acumulado em J/g de cimento para as pastas

a) curvas de fluxo de calor:



b) curvas de calor acumulado:



Considerando a altura do ombro inversamente proporcional ao equilíbrio $[Al]/[SO_3]$ do sistema, o traço A40F05 é aquele que sugere possuir o teor de sulfatos mais otimizado entre os cimentos com fator clínquer 0,5054. Por outro lado, os cimentos com fator clínquer 0,4135 apresentaram alturas de ombro similares, possivelmente, em decorrência da menor reatividade das matrizes cimentícias.

O teor de clínquer nos cimentos influencia diretamente na taxa de calor liberada nas primeiras idades da hidratação visto que a dissociação dos seus componentes e a formação dos silicatos e

aluminatos de cálcio resultam numa reação exotérmica e ocorre de forma mais intensa e rápida que a reação pozolânica. Além disso, a utilização de argila natural ao invés de calcinada também reduz a liberação de calor nas primeiras horas de hidratação uma vez que a caulinita é menos reativa que o da metacaulinita (LOPEZ, 2009). Nesse sentido, espera-se que as taxas de calor liberadas pelos cimentos produzidos com fator clínquer de 0,4135 sejam significativamente menores que os que seriam obtidos para um cimento LC³. Esse fato está em concordância com os resultados obtidos por Malacarne (2019), cujas pastas de cimento LC³ apresentaram taxas de calor acumuladas entre 158 e 177 J/g, e por Moreira (2020), que obteve valores entre 192 e 206 J/g para pastas com diferentes teores de gipsita.

Para os cimentos avaliados neste estudo, a substituição de clínquer por argila natural resulta na redução da taxa de calor liberado acumulado nas 41 horas iniciais entre 21% (traços A45F0 e A55F0) e 43% (traços A30F15 e A40F15), conforme os resultados individuais apresentados na Tabela 17. Essa variação na taxa de calor acumulada sugere que o fíler calcário potencializa significativamente a ocorrência das reações de hidratação, como já foi discutido por Kumar et al. (2013).

A influência do teor de fíler calcário nos cimentos também é perceptível nas curvas de calor de hidratação acumuladas, sobretudo, referente à substituição de argila por calcário nos cimentos com fator clínquer 0,5054 visto a maior disponibilidade dos componentes anidros do cimento. Nesse sentido, enquanto a substituição de 5% de argila por calcário nos cimentos A55F0 e A50F05 (fator clínquer 0,4135) reflete em aumento de 6% na taxa de calor liberado acumulada, essa mesma substituição nos cimentos A45F0 e A40F05 (fator clínquer 0,5054) reflete em 9%. Entre os cimentos avaliados, o traço A30F15 foi aquele que apresentou a maior reatividade e coincide com o proporcionamento indicado para cimentos do tipo LC³.

Tabela 17- Principais informações obtidas pela análise das curvas calorimétricas à luz da ASTM C1679-17

Traço	Início de pega pela ASTM C1679:2017 (min)	Tempo no qual se identifica o valor máximo do segundo pico principal de hidratação (h)	Calor total após 41 h (J/g do cimento)
A55F0	151	6,25	62,02
A50F05	161	6,21	66,05
A45F10	151	6,37	65,00
A40F15	141	6,54	67,42
A45F0	172	6,16	79,34
A40F05	188	6,95	86,72
A35F10	178	6,70	90,97
A30F15	176	6,84	118,45
REF	308	8,71	85,38

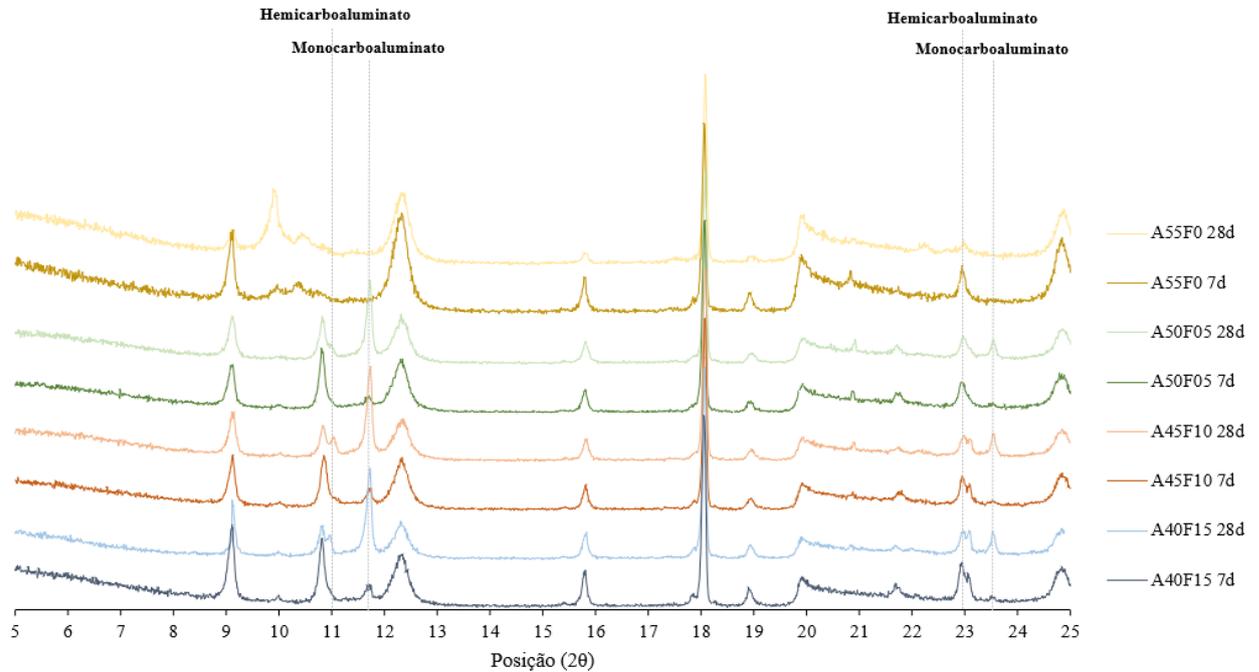
Em valores absolutos, todos os cimentos analisados tendem a se enquadrar na categoria de baixo calor de hidratação visto que a ABNT NBR 16697 (2018) os compreende como sendo aqueles que liberem até 270 J/g de calor de hidratação após 41 horas do contato do material com a água pelo método de garrafa de Langavant. Comparando os resultados com o do cimento referência, aqueles com fator clínquer 0,4135 liberaram, em média, 27% a menos de calor de hidratação. Já nos cimentos com fator clínquer 0,5054, a substituição de argila por calcário provavelmente favoreceu a precipitação de maiores teores de carboaluminatos nas primeiras idades, elevando as taxas de calor de hidratação para níveis similares ou superiores ao referência.

Utilizando a metodologia sugerida pela ASTM C1679:2017 para se estimar o início de pega, os valores médios obtidos foram 151 e 178 minutos para os cimentos com fator clínquer 0,4135 e 0,5054, respectivamente, sendo que para um mesmo fator clínquer o coeficiente de variação foi menor que 5%. Esse resultado sugere que a substituição de argila por fíler calcário não altera significativamente nos tempos de início de pega dos cimentos, corroborando a interpretação de que os sistemas não se encontram hipossulfatados, mas que a adição de um teor extra de gipsita poderia contribuir para um reequilíbrio da relação $[Al]/[SO_3]$ (ZUNINO; SCRIVENER, 2019), favorecendo a precipitação de aluminatos hidratados mais estáveis durante o período de desaceleração da curva calorimétrica de todos os cimentos. Moreira (2020) observou que a subsulfatação, além de reduzir a produção das fases AFm e AFt, contribui para o aumento da porosidade do sistema e para a redução da resistência mecânica, sobretudo, nas idades iniciais.

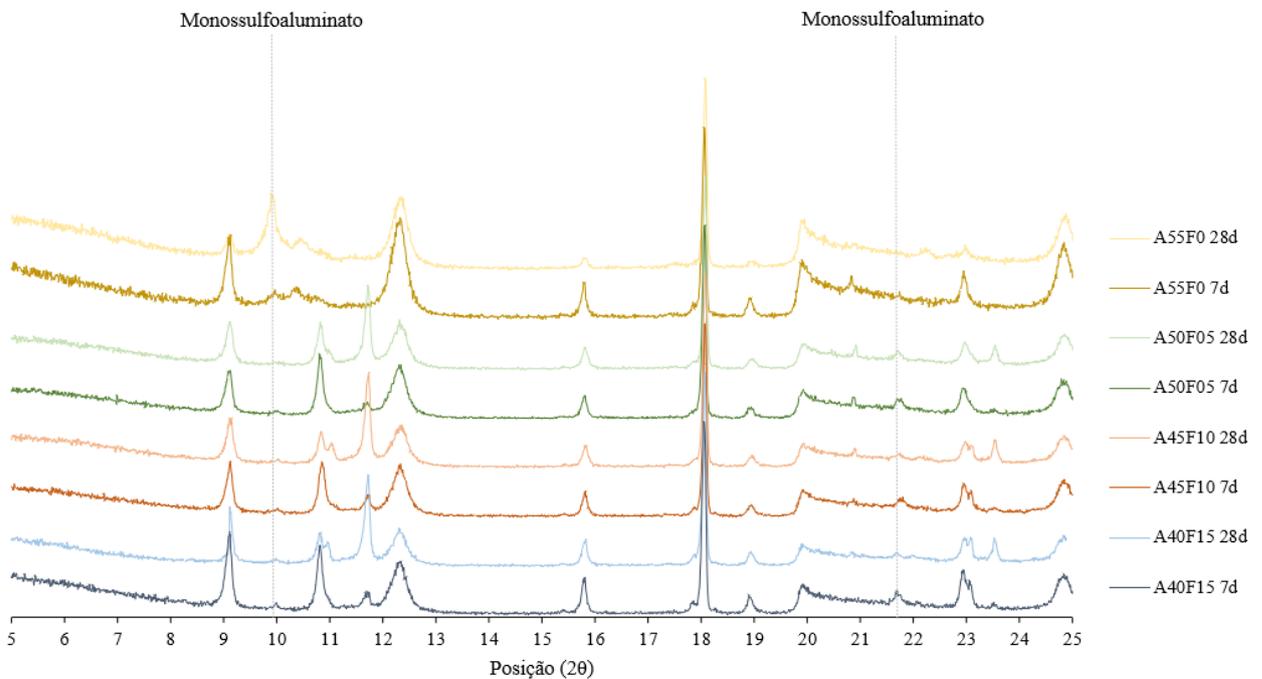
O acompanhamento do processo de hidratação dos cimentos avaliados nas idades de 7 e 28 dias se deu por meio da análise dos difratogramas de raios X apresentados nas Figuras 41 e 42. Os mesmos foram normalizados em relação ao pico máximo de cada difratograma que, neste caso, coincidiu com o pico relativo à formação de portlandita, no ângulo característico de aproximadamente 18° (2θ). Esse procedimento se mostrou necessário, pois a energia detectada para cada pico variou consideravelmente por amostra, em razão de fatores externos, tais como características geométricas das partículas e disposição da amostra no equipamento. Além disso, não houve necessidade de adoção de técnicas para paralisação da hidratação pelo fato delas terem sido ensaiadas imediatamente após o a preparação das amostras removidas do processo de cura.

Figura 41- Difração de raios X das pastas de cimento com fator clínquer 0,4135 e referência com enfoque: a) Na formação e conversão das fases carboaluminatos (hemicarboaluminato e monocarboaluminato); b) Na formação e desestabilização da fase monossulfoaluminato na presença de calcita; c) No consumo da caulinita durante a hidratação dos cimentos; d) Na apresentação de todas as fases identificadas no ensaio

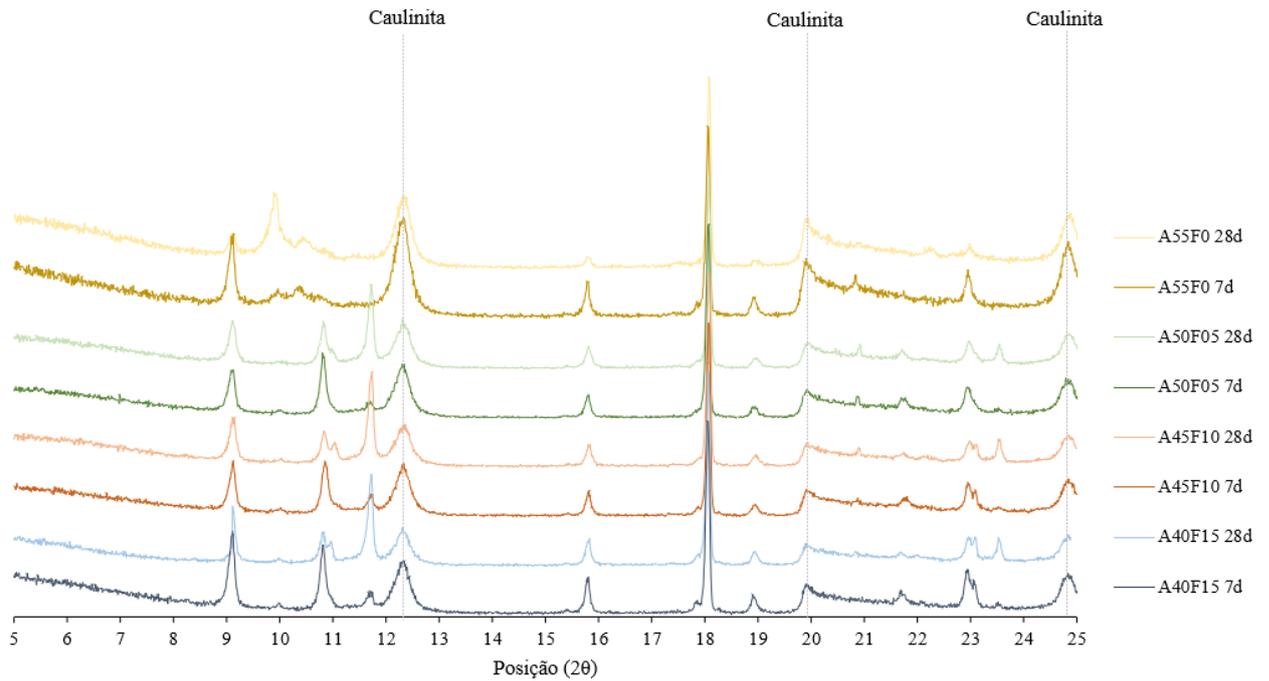
a) Na formação e conversão das fases carboaluminatos (hemicarboaluminato e monocarboaluminato):



b) Na formação e desestabilização da fase monossulfoaluminato na presença de calcita:



c) No consumo da caulinita durante a hidratação dos cimentos:



d) Na apresentação de todas as fases identificadas no ensaio, sendo K: caulinita, C_4AF : ferroaluminato tetracálcico, Ett: etringita, Hc: hemicarboaluminato, Mc: monocarboaluminato, Ms: monossulfoaluminato e CH: portlandita:

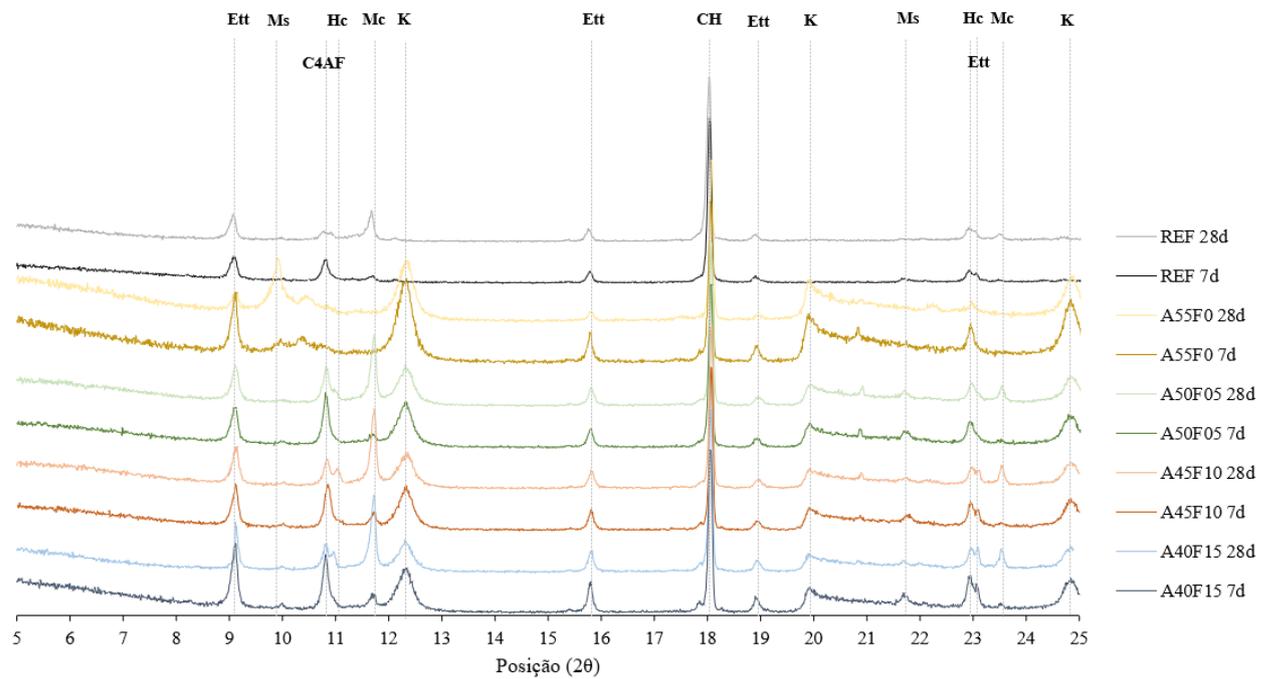
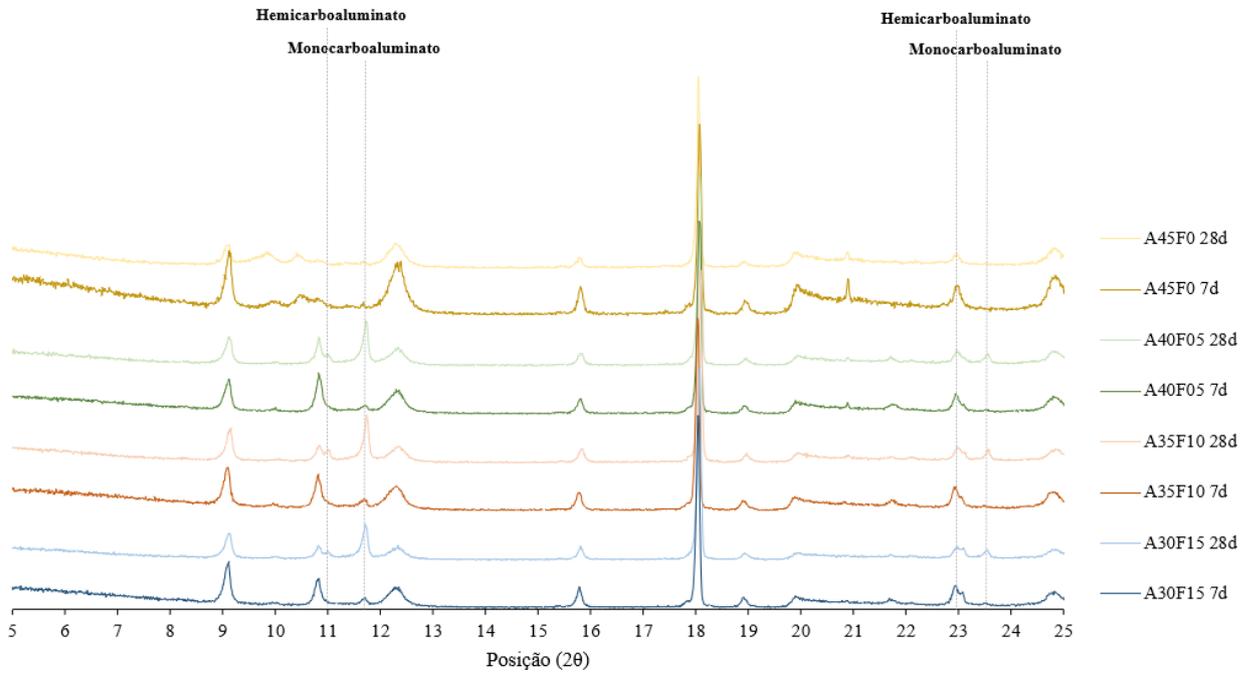
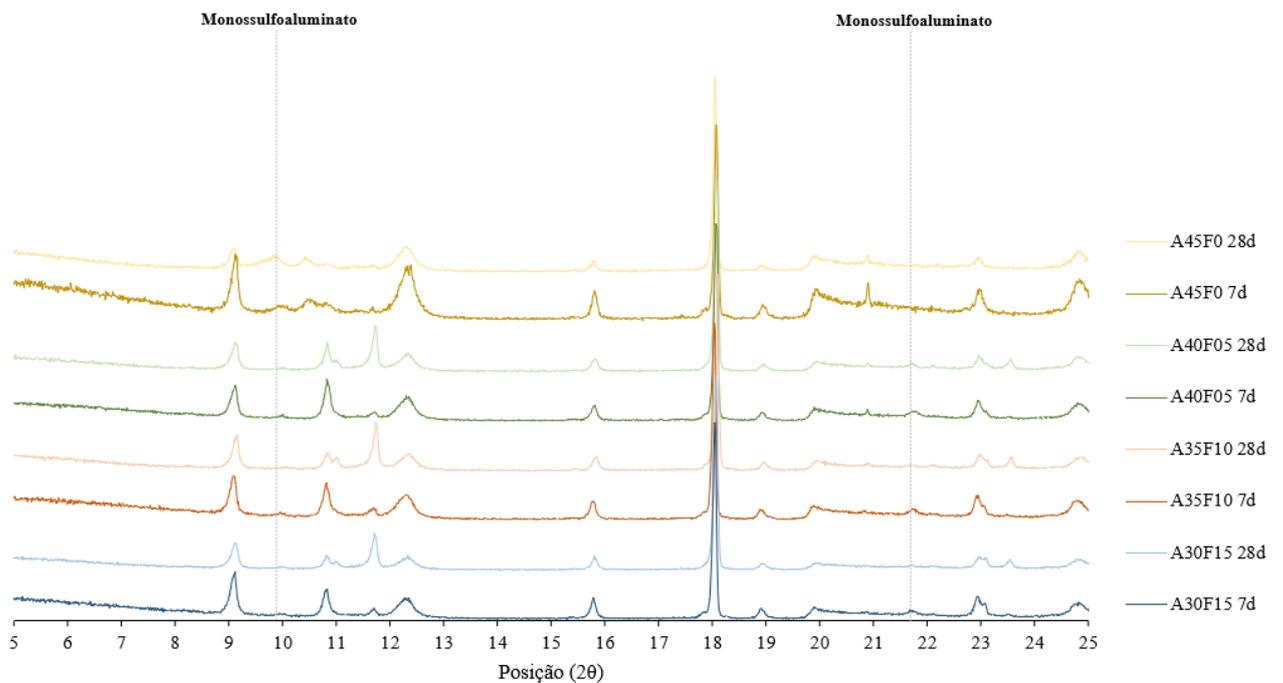


Figura 42- Difração de raios X das pastas de cimento com fator clínquer 0,5054 e referência com enfoque: a) Na formação e conversão das fases carboaluminatos (hemicarboaluminato e monocarboaluminato); b) Na formação e desestabilização da fase monossulfoaluminato na presença de calcita; c) No consumo da caulinita durante a hidratação dos cimentos; d) Na apresentação de todas as fases identificadas no ensaio

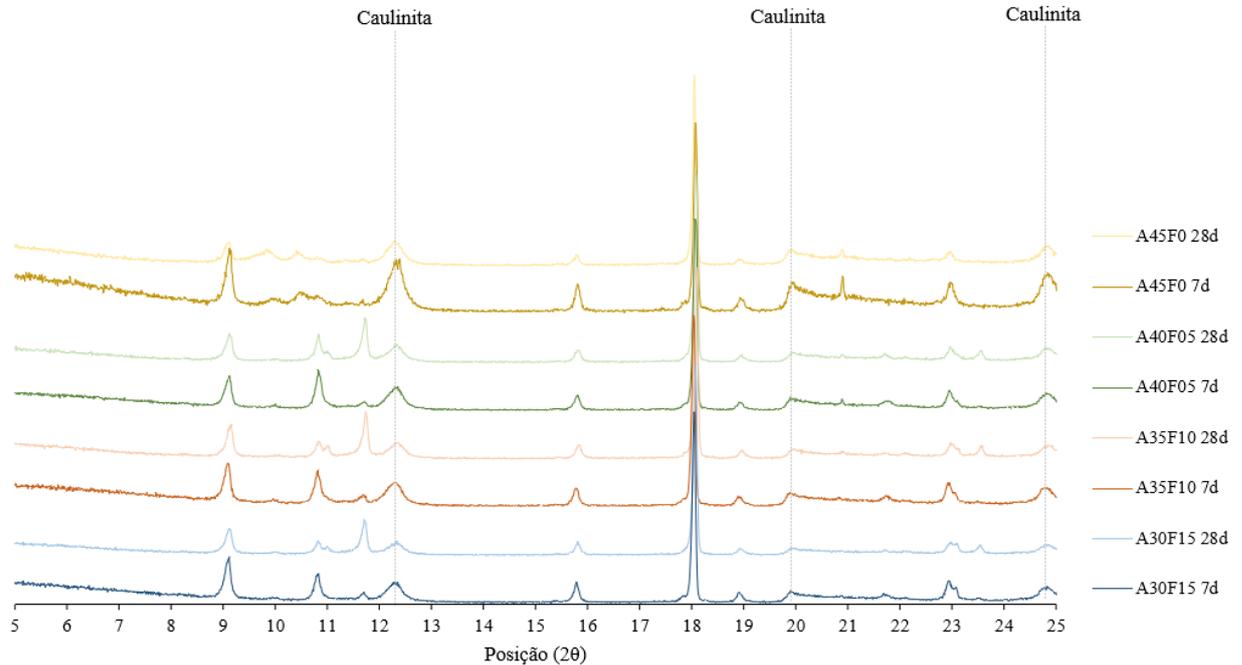
a) Na formação e conversão das fases carboaluminatos (hemicarboaluminato e monocarboaluminato):



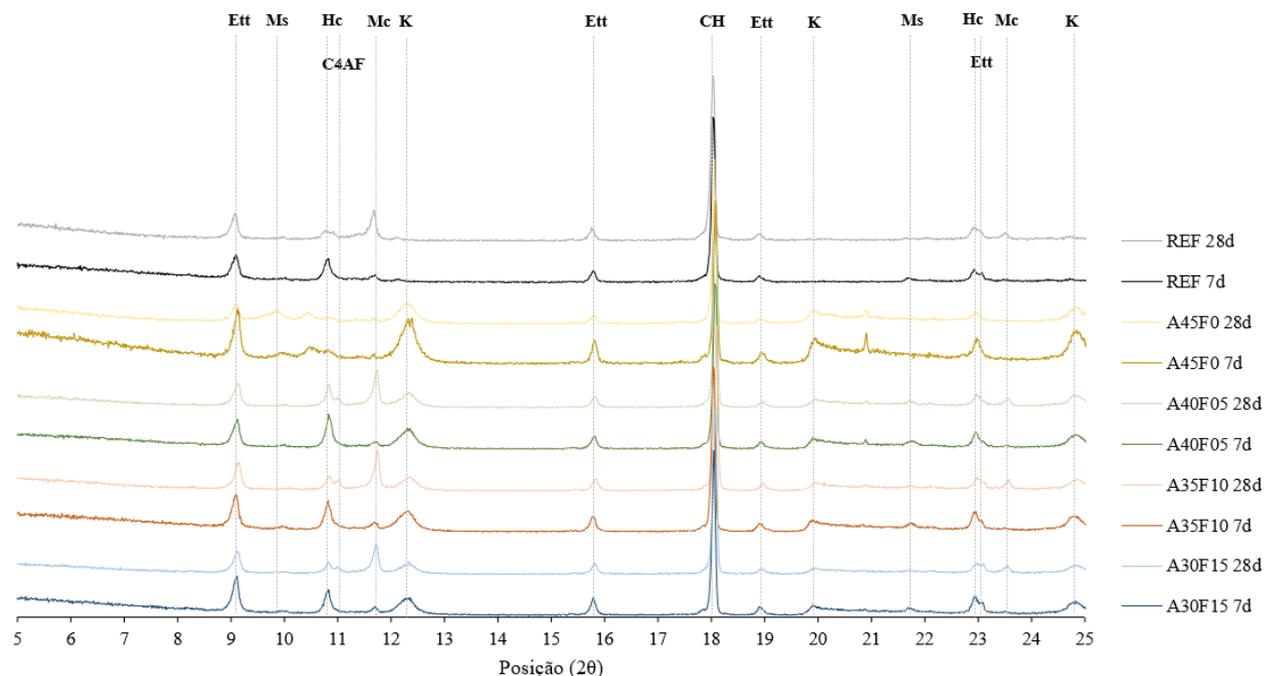
b) Na formação e desestabilização da fase monossulfoaluminato na presença de calcita:



c) No consumo da caulinita durante a hidratação dos cimentos:



d) Na apresentação de todas as fases identificadas no ensaio, sendo K: caulinita, C_4AF : ferroaluminato tetracálcico, Ett: etringita, Hc: hemicarboaluminato, Mc: monocarboaluminato, Ms: monossulfoaluminato e CH: portlandita:



No cimento referência as fases preponderantes são a etringita e portlandita. Os picos de etringita desse cimento são menos proeminentes em relação aos demais, possivelmente, devido ao menor teor de aluminatos presentes na sua composição química e ao fato de o teor de sulfatos ter sido otimizado em fábrica por se tratar de um cimento comercial. Essa hipótese se mostrou coerente

com o formato de sua curva calorimétrica a qual o ombro relativo à depleção de sulfatos se mostrou menos proeminente em relação aos cimentos produzidos.

Entre as idades estudadas, também foi perceptível a conversão das fases hemicarboaluminato e etringita em monocarboaluminato no cimento referência. Esse resultado também é coerente com a composição química do cimento que, segundo a fábrica, é composto por fíler calcário (teor 10,2%) e escória ácida (teor 25,0%). Os picos de carboaluminatos são menos proeminentes que os obtidos para os cimentos ternários produzidos por motivo similar ao citado para a etringita. Também foi identificada a presença de C_4AF aos 7 dias no cimento que se converteu para outros aluminatos hidratados mais estáveis aos 28 dias.

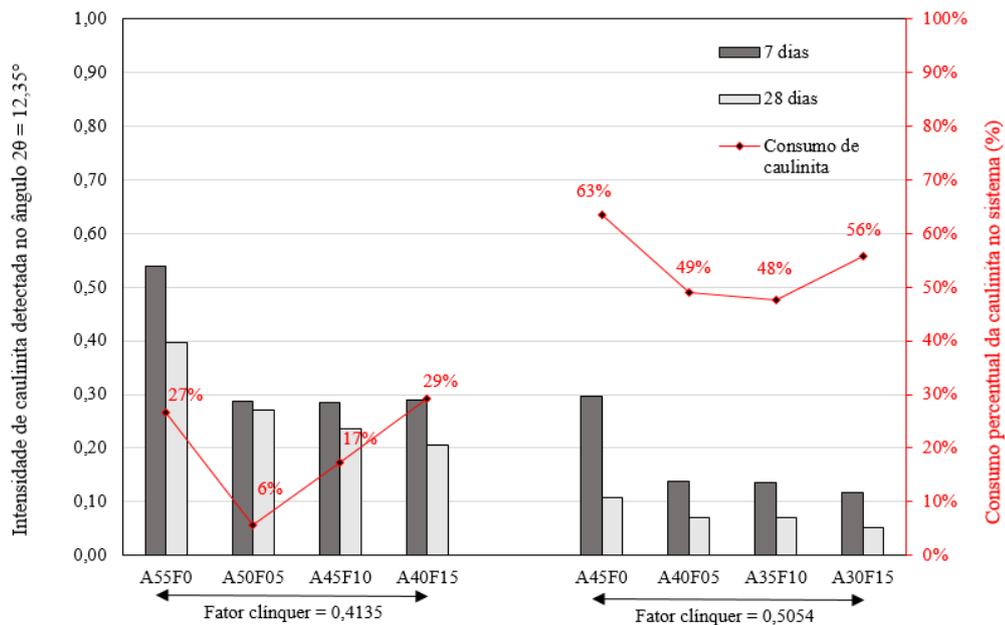
Além das fases identificadas no cimento referência, foi observada a fase caulinita em todos os cimentos produzidos no estudo visto que ela está presente em forte intensidade na argila utilizada como matéria-prima. Singularmente, nos cimentos A45F0 e A55F0 também foi identificada a fase monossulfoaluminato, sobretudo, de forma mais perceptível aos 28 dias, sendo essa situação similar a observada por Antoni et al. (2012). Como esses dois traços não possuem calcário na composição, a formação da fase carboaluminato é significativamente menor que a observada para os cimentos ternários e referência. Damidot et al. (2011) ainda destacam que nos cimentos com adição de calcário, o monossulfoaluminato acaba sendo desestabilizado pela calcita, favorecendo ainda mais a formação de etringita e, posteriormente, monocarboaluminatos.

Tironi et al. (2014) também analisaram os produtos de hidratação formados em cimentos com substituição de 15% e 30% por argila calcinada. Os autores citam o trabalho de Murat (1983) que observou que a reação pozolânica entre a metacaulinita e a portlandita pode resultar em diferentes produtos químicos, dependendo da disponibilidade de CH. Em altas concentrações desse composto, o Hidróxi-AFm (C_4AH_{13}) é o principal produto formado, mas, por ser instável, se converte na fase monocarboaluminato. Já em baixas concentrações de CH, a stratlingite tende a ser formado, sobretudo, a partir dos 28 dias. Avet e Scrivener (2018) atribuem esse fato à supersaturação das fases AFm na solução dos poros, não havendo espaço para a precipitação desses compostos nos microporos do sistema cimentício, fazendo com que os aluminatos sejam incorporados no C-(A)-S-H.

Outro aspecto que merece destaque é o alto teor de caulinita ainda identificado aos 28 dias no ensaio, sobretudo, para os cimentos com fator clínquer 0,4135. Esse fato sugere que a reação pozolânica ocorre de forma consideravelmente mais lenta que nos cimentos tradicionais ou LC³.

Nesse sentido, uma avaliação estimativa acerca do consumo de caulinita é mostrada na Figura 43, que compara os teores normalizados de caulinita obtidos por difratometria de raios X nas idades de 7 e 28 dias. Nela, fica evidenciado que quanto maior o teor de clínquer no traço, maior o teor de portlandita formado que pode reagir com a caulinita para a precipitação da fase C-(A)-S-H. Nesse sentido, a grande variação do consumo de caulinita entre os cimentos com mesmo fator clínquer sugere que matrizes cimentícias produzidas com alto teor de argila não calcinada necessitam de um teor mínimo de clínquer para produzir portlandita suficiente para consumir toda caulinita por reação pozolânica. Esse fato, concomitantemente a concorrência pelo grupo alumina com a calcita, pode explicar a não identificação da fase stratlingite na difração de raios X.

Figura 43- Consumo percentual teórico de caulinita nos cimentos produzidos durante a hidratação do cimento relativo ao pico $2\theta = 12,35^\circ$



4.2.3 Avaliação mecânica dos cimentos

Os resultados de resistência à compressão nas idades de 7, 28 e 91 dias dos corpos de prova de argamassa produzidos com os diferentes tipos de cimento estão apresentados no anexo F e, de forma resumida, na Tabela 18 e na Figura 44 com os grupos homogêneos definidos pelo teste de Duncan, (software *Statistica* 7.1). Para a análise de significância das variáveis controláveis – teor de clínquer, proporcionamento e idade de ruptura, foi realizada a Análise de Variância (ANOVA), cujos resultados são mostrados na Tabela 19, adotando nível de significância $\alpha = 5\%$ e considerando que o fator proporcionamento está alinhado ao fator teor de clínquer nos cimentos.

Tabela 18- Resultados de resistência à compressão média das argamassas, submetidas ao teste de Duncan

Idade	Traço	Resistência à compressão (MPa)	Desvio padrão (%)	GRUPO 1	GRUPO 2	GRUPO 3	GRUPO 4	GRUPO 5
7 dias	A55F0	12,4	1,0%	X				
	A50F05	15,6	1,6%		X			
	A45F10	15,2	3,2%		X			
	A40F15	15,3	0,8%		X			
	REF	18,4	0,6%			X		
	A45F0	20,1	4,0%			X		
	A40F05	25,3	3,8%				X	
	A35F10	20,0	4,8%			X		
	A30F15	19,3	0,8%			X		
28 dias	A55F0	14,6	2,3%	X				
	A50F05	20,1	1,5%		X			
	A45F10	19,4	0,3%		X			
	A40F15	19,9	1,0%		X			
	REF	29,4	4,4%				X	
	A45F0	23,9	3,3%			X		
	A40F05	33,9	2,5%					X
	A35F10	24,0	2,5%			X		
	A30F15	24,0	4,8%			X		
91 dias	A55F0	15,6	1,4%	X				
	A50F05	23,7	1,3%		X			
	A45F10	23,4	3,0%		X			
	A40F15	23,7	2,6%		X			
	REF	38,4	2,0%				X	
	A45F0	25,7	2,4%		X			
	A40F05	39,1	1,3%				X	
	A35F10	29,2	3,1%			X		
	A30F15	28,4	1,5%			X		

Figura 44- Evolução da resistência à compressão das argamassas ao longo dos 91 dias de hidratação

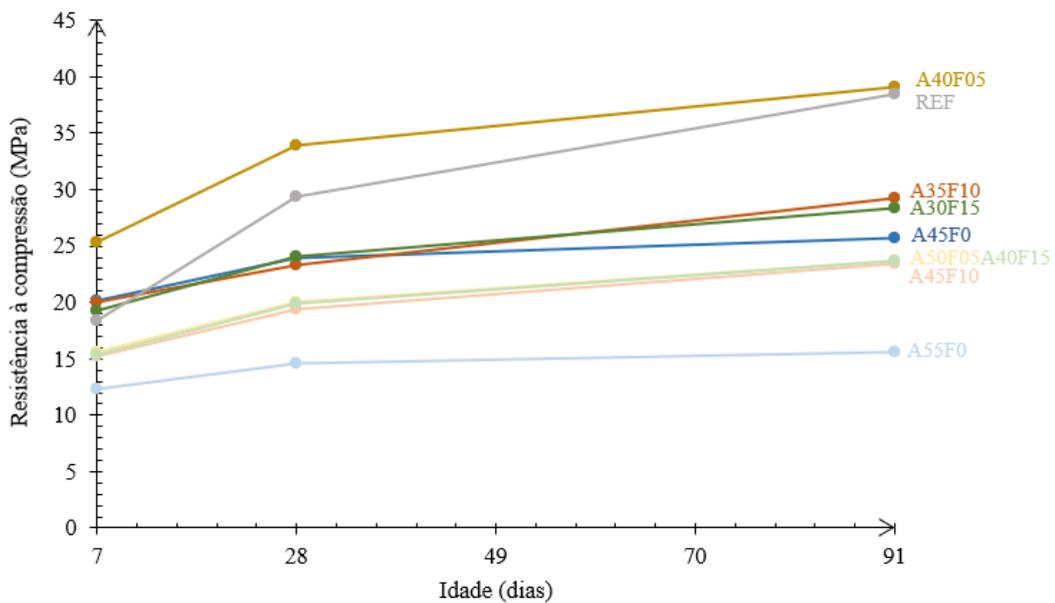


Tabela 19- Análise de variância (ANOVA) da resistência à compressão das argamassas deste trabalho

Efeito	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média dos quadrados	F _{calc}	F _{tab}	Significância
Teor de clínquer (A)	1103,56	1	1103,56	18,68	0,82	Sim
Proporcionamento (B)	1870,17	3	623,39	10,55	0,99	Sim
Idade (C)	1238,10	2	619,05	10,48	0,95	Sim
A x C	1950,83	2	975,41	16,51	0,95	Sim
B x C	2806,80	6	467,80	7,92	1,00	Sim
Residual	1834,92	48				

Entre as variáveis controláveis, o teor de clínquer nos cimentos exerce a maior influência na resistência à compressão, sobretudo, até os 7 dias. Nessa idade foi identificada a formação de dois platôs principais de resistência, 15 MPa e 20 MPa, correspondentes aos cimentos com fator clínquer 0,4135 e 0,5054, respectivamente. Para esse último, a média dos valores de resistência à compressão foi, inclusive, superior ao do cimento referência, possivelmente, em virtude da precipitação de teores mais elevados de fases carboaluminatos e por se tratar de cimentos bem mais finos, o que favorece a hidratação mais rápida do clínquer (área superficial específica por Blaine do cimento referência é 3420 m²/g, enquanto os demais cimentos estão na faixa de 5000 ± 300 m²/g).

Aos 28 dias, somente o cimento A40F05 atendeu aos requisitos especificados pela ABNT NBR 16697 (2018) para a classe CP IV 32, embora seja importante refazer a ressalva que foram adotadas uma relação a/lig de 0,50 e o teor ótimo de aditivo superplastificante. Nesse intervalo, o cimento referência também foi o que apresentou o maior ganho de resistência mecânica entre os traços avaliados em virtude do maior teor de clínquer (0,6138 – informado pela indústria) e reatividade da adição mineral utilizada (escória ácida).

Nesse caso, a hidratação das fases C₂S e C₃S, assim como a reação sinérgica resultante entre a escória e o fíler calcário, possivelmente, contribuem para a precipitação de aluminossilicatos de cálcio hidratados, conferindo maior resistência mecânica às argamassas. Para um mesmo fator clínquer, as menores evoluções de resistência ocorreram nos traços A55F0 e A45F0, com ganhos de 12 e 18% entre os 7 e 28 dias de hidratação. Sobretudo para o cimento A55F0, que é aquele com o maior teor de aluminatos, é provável que o teor de gipsita adotado (4,46%) tenha impactado fortemente no ganho de resistência, sendo necessária uma adição suplementar.

Como a alumina presente na caulinita é menos reativa, os produtos de hidratação decorrentes de sua reação com a calcita continuam a ser formados e, aos 91 dias, os cimentos ternários com fator clínquer 0,4135 possuem resistência à compressão em um platô similar ao de um cimento com fator clínquer 0,5054, mas sem adição de calcário (A45F0), podendo estar possivelmente relacionado ao baixo consumo de caulinita observado entre os 7 e 28 dias, identificado na Figura

42. Nesse sentido, a realização de ensaios complementares que avaliem outros patamares de fator clínquer poderia contribuir para a definição de um proporcionamento ótimo de cimento ternário produzido com altos teores de argila não calcinada.

Para esta pesquisa, os traços contendo 5% de fíler calcário foram aqueles que apresentaram os melhores resultados de resistência à compressão, sendo que o A40F05 se destaca por possuir o melhor conjunto de resultados entre todos os cimentos produzidos, se mantendo em um grupo homogêneo similar ou superior ao do cimento de referência. O seu melhor desempenho pode estar relacionado à boa trabalhabilidade da pasta observada na reometria rotacional, ao aparente menor desequilíbrio na relação $[Al]/[SO_3]$ sugerido na calorimetria isotérmica e a formação de altos teores da fase carboaluminato identificada na difratometria de raios X.

De toda forma, os resultados promissores obtidos nos cimentos produzidos com argila natural e calcário sugerem a necessidade de acompanhar o ganho de resistência mecânica em períodos mais prolongados a fim de conhecer o potencial de ganho das mesmas. Ademais, a comparação entre matrizes cimentícias produzidas com argilas calcinadas e não calcinadas, com o mesmo proporcionamento, pode ser interessante para avaliar a pertinência do uso de um tratamento térmico em vista da resistência à compressão tendo em vista a maior reatividade da metacaulinita. Nessa linha, Avet e Scrivener (2018) observaram em cimentos com 30% de argila não calcinada e 15% de calcário (LC³-50 0% MK) resistência mecânica inferior a metade do observado no mesmo traço, mas com teor de argila calcinada de 95%.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Conforme discutido, este trabalho teve por objetivo avaliar cimentos ternários com adição de argila natural e filler calcário, em teores de substituição total de 45% e 55%, e compará-los com um cimento Portland pozolânico (CP IV) já comercializado pela indústria fornecedora das matérias-primas para compreender a viabilidade técnica de sua produção. Nesse sentido, os principais resultados observados e as sugestões de trabalhos futuros são apresentados abaixo, com a ressalva que esta pesquisa fornece um norte para as pesquisas de aplicação industrial, mas que novos estudos devem ser realizados caso haja alteração do processo de beneficiamento e das características físico-químicas das matérias-primas.

5.1 CONCLUSÕES DO ESTUDO

No geral, a substituição de clínquer por material cimentício suplementar no cimento favorece a redução do consumo energético e de emissões de gases do efeito estufa decorrentes da produção industrial. A norma brasileira estabelece, para o cimento Portland pozolânico (CP IV) o teor mínimo de 45% de clínquer, atendendo os teores máximos de 50% de material pozolânico ou 10% de material carbonático. Entre os traços produzidos, cinco estão em conformidade com a norma (A50F05, A45F10, A45F0, A40F05 e A35F10) e três extrapolam os limites em 5% de um desses materiais (A55F0, A40F15 e A30F15).

Embora este trabalho tenha avaliado diferentes parâmetros relativos à caracterização reológica, físico-química e mecânica das matrizes cimentícias, a análise de sua viabilidade técnica para produção industrial também depende de ensaios prolongados e de durabilidade. Assim sendo, esta pesquisa serve como ponto de partida para o entendimento de como a proporção argila natural e calcário pode influenciar nos resultados para posterior definição de potenciais traços de cimento a serem ensaiados para verificação, dentre outras, de sua estabilidade volumétrica, da inexistência de eflorescências e/ou criptoflorescência e da resistência à ambientes agressivos (ataque por cloretos ou sulfatos e carbonatação). As principais conclusões obtidas são:

- i. Os cimentos ternários produzidos possuem elevada área superficial específica advindo da finura da argila e suas granulometrias ficaram na faixa de diâmetro médio (D_m) entre 14,83 e 17,50 µm;
- ii. A substituição de clínquer por calcário reduz a tensão de escoamento devido ao melhor empacotamento da matriz cimentícia e aumenta a viscosidade plástica por acelerar a hidratação do cimento;

- iii. A substituição de clínquer por argila aumenta a tensão de escoamento devido ao atrito entre as partículas da matriz cimentícia e aumenta a viscosidade plástica em decorrência da adsorção da água entre as lamelas dos argilominerais;
- iv. Nos cimentos com teores elevados de argila provavelmente também esteja ocorrendo a adsorção do aditivo a base lignossulfonato por demandar teores próximos ou superiores ao recomendado pelo fabricante. Esse fato decorre possivelmente da afinidade química entre a argila e o cátion (sódio ou potássio) presente no aditivo;
- v. Os resultados de calorimetria isotérmica sugerem que o desequilíbrio químico na relação $[Al]/[SO_3]$ dos cimentos produzidos não afeta significativamente o tempo de início de pega, mas influencia na formação dos produtos de hidratação;
- vi. Todos os cimentos produzidos tendem a ser enquadrados como cimentos de baixo calor de hidratação ($W < 270$ J/g) e as adições minerais utilizadas prolongaram o período de aceleração das reações que envolvem a hidratação da alita;
- vii. Os resultados de DRX evidenciam a reação entre a alumina e a calcita, acarretando a precipitação das fases carboaluminatos (hemicarboaluminato e monocarboaluminato) que, por sua vez, desestabiliza a fase monossulfoaluminato nas primeiras idades;
- viii. Os resultados de DRX também evidenciam o consumo da caulinita durante a hidratação dos cimentos produzidos, estando coerente com seu alto grau de desordem estrutural;
- ix. A precipitação da fase carboaluminato e a elevada finura dos cimentos são responsáveis pelas elevadas resistências à compressão aos 7 dias, sendo os resultados similares ou superiores aos do cimento comercial, apesar do menor conteúdo de clínquer;
- x. Entre os cimentos produzidos, o proporcionamento A40F05 foi aquele que apresentou valores de resistência mecânica similares ou bem superiores ao cimento referência.

5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Por se tratar de um assunto pouco explorado na literatura, este trabalho se dedicou na avaliação da influência da relação argila natural e calcário em cimentos ternários. Devido às limitações de tempo e de materiais disponíveis, a natureza do aditivo superplastificante utilizado e o teor de gipsita nos cimentos foram arbitrados conforme realidade do mercado e da indústria. Nesse

sentido, são listadas as seguintes sugestões para trabalhos futuros, que podem contribuir para o melhor entendimento dos resultados desta pesquisa:

- i. Realizar o beneficiamento das matérias-primas em moinho de bolas no laboratório ou o mais próximo do que é feito na indústria, viabilizando quantidades suficientes para a realização de ensaios em corpos de prova em concreto e tornando a comparação com o cimento comercial de referência mais fidedigna;
- ii. Realizar a otimização do conteúdo de sulfato de todos os cimentos ternários produzidos e avaliá-los novamente em relação às características físico-químicas e mecânicas;
- iii. Para a condição de conteúdo de sulfato otimizada nos cimentos, avaliar a influência dos aditivos superplastificantes policarboxilato e lignossulfonato em diferentes teores;
- iv. Determinar o teor de saturação do aditivo superplastificante por reometria placa-placa visando a obtenção da série completa de dados;
- v. Avaliar diferentes parâmetros de durabilidade em concretos produzidos com cimentos com altos teores de argila não calcinada, incluindo ensaios de resistência aos cloretos, carbonatação, análise da formação de eflorescências/criptoflorescência e estabilidade volumétrica;
- vi. Produzir e comparar cimentos ternários com mesmo proporcionamento, mas com argila calcinada quanto às características físico-químicas, reológicas e mecânicas;
- vii. Realizar a análise econômica e ambiental dos cimentos por meio da Avaliação do Ciclo de Vida (ACV) frente à produção do cimento de referência.

REFERÊNCIAS

- ABRÃO, P.C.R.A. **O uso de pozolanas como materiais cimentícios suplementares: Disponibilidade, reatividade, demanda de água e indicadores ambientais.** 2018. p 131. Dissertação de mestrado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2018.
- AGRAWAL, U. S., WANJARI, S. P., NARESH, D. N. Impact of replacement of natural river sand with geopolymer fly ash sand on hardened properties of concrete. **Construction and Building Materials**, v.209, p. 499-507, 2019. Disponível em: < <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.03.134>>.
- ANTONI, M., ROSSEN, J., MARTIRENA, F., SCRIVENER, K. Cement substitution by a combination of metakaolin and limestone. **Cement and Concrete Research**, v. 42, n. 12, p. 1579–1589, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2012.09.006>>.
- ANTONI, M. **Investigation of cement substitution by blends of calcined clays and limestone.** 2013. 220 p. Tese de Doutorado. Escola Politécnica Federal de Lausanne, Lausanne, 2013.
- 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. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.03.031>>.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 7214.** Areia normal para ensaio de cimento - Especificação . Rio de Janeiro, 2015.
- _____. **ABNT NBR 7215.** Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão de corpos de prova cilíndricos . Rio de Janeiro, 2019.
- _____. **ABNT NBR 12653.** Materiais pozolânicos -Requisitos. Rio de Janeiro, 2014.
- _____. **ABNT NBR 15894-1.** Metacaulim para uso com cimento Portland em concreto, argamassa e pasta Parte 1: Requisitos. Rio de Janeiro, 2010.
- _____. **ABNT NBR 15895.** Materiais pozolânicos - Determinação do teor de hidróxido de cálcio fixado - Método Chapelle modificado. Rio de Janeiro, 2010.
- _____. **ABNT NBR 16372.** Cimento Portland e outros materiais em pó - Determinação da finura pelo método de permeabilidade ao ar (método de Blaine). Rio de Janeiro, 2015.
- _____. **ABNT NBR 16605.** Cimento Portland e outros materiais em pó — Determinação da massa específica. Rio de Janeiro, 2017.
- _____. **ABNT NBR 16697.** Cimento Portland – Requisitos Cimento Portland – Requisitos. Norma Brasileira. Rio de Janeiro, 2018.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM C150 / C150M-19a** - Standard Specification for Portland Cement. ASTM International, 2019, p. 10.

AVET, F., BOEHM-COURJAULT, E., SCRIVENER, K. Investigation of C-A-S-H composition, morphology and density in Limestone Calcined Clay Cement (LC³). **Cement and Concrete Research**, v.115, p.70-79, 2019.

AVET, F., LI, X., SCRIVENER, K. Determination of the amount of reacted metakaolin in calcined clay blends. **Cement and Concrete Research**, v. 106, p. 40–48, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.01.009>>.

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. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.02.016>>.

BANFILL, P. F. G., “Rheology of fresh cement and concrete”, **Rheology Reviews**, p. 61-130, 2006.

BAQUERIZO, L.G., MATSCHEI, T., SCRIVENER, K., SAEIDPOUR, M., WADSO, L. Hydration states of AFm cement phases. **Cement and Concrete Research**, v. 73, p. 143–157, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.02.011>>.

BARATA, M. S., ANGÉLICA, R. S. Atividade pozolânica dos resíduos caulínicos das indústrias de mineração de caulim da Amazônia. **Matéria**, v.16, n.3, p. 795-810, 2010.

BAZZONI, A. **Study of early hydration mechanisms of cement by means of electron microscopy**. 2014. 144 p. Tese de Doutorado. Escola Politécnica Federal de Lausanne, Lausanne, 2014.

BERODIER, E.; SCRIVENER, K. Understanding the filler effect on the nucleation and growth of C-S-H. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 97, n. 12, p. 3764–3773, 2014.

BIRD, R. B., DAI, G.C., YARUSSO, B.J., “The rheology and flow of visco-plastic materials”, **Chemistry Engineering**, 1983.

BONAVETTI, V. L. et al. Limestone filler cement in low w/c concrete: a rational use of energy. **Cement and Concrete Research**, v. 33, n. 6, p. 865-871, 2003.

BORGES, P.H.R., COSTA, J.O., MILESTONE, N.B., LYNSDALE, C.J., STREATFIELD, R.E. Carbonation of CH and C-S-H in composite cement pastes containing high amounts of BFS. **Cement and Concrete Research**, v. 40, p. 284-292, 2010.

BULLARD, J., JENNINGS, H.M., LIVINGSTON, R.A., NONAT, A., SCHERER, G.W., SCHWEITZER, J.S., SCRIVENER, K., THOMAS, J.J. Mechanisms of cement hydration. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 12, p. 1208–1223, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.09.011>>

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

CARDOSO, F.A.; PILLEGI, R.G., JOHN, V.M. Caracterização reológica de argamassas pelo método de squeeze flow. In: Simpósio Brasileiro de Tecnologia de Argamassas, SBTA, 2005, p. 121-143.

CHEUNG, J., ROBERTS, L.,; LIU, J. Admixtures and sustainability. **Cement and Concrete Research**, v. 114, p. 79–89, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.04.011>>.

CLAVERIE, M., MARTIN, F., TARDY, J.P., CYR, M., DE PARSEVAL, P., GRAUBY, O., LE ROUX, C. Structural and chemical changes in kaolinite caused by flash calcination: Formation of spherical particles. **Applied Clay Science**, v. 114, p. 247-255, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2015.05.031>>.

CORDEIRO, G.C., TOLEDO, R. D., FAIRBAIN, E. M. R. Caracterização de cinza do bagaço de cana-de-açúcar para emprego como pozolana em materiais cimentícios. **Química Nova**, v. 32, n.1, p. 82-86, 2009.

COSTA, R. P. **Hidratação e reologia de clínquer Portland com diferentes fontes brasileiras de sulfato de cálcio (gipsita e fosfogesso)**. 2020. Dissertação de mestrado. Programa de Pós Graduação em Engenharia Civil: Construção e Infraestrutura, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2020.

DANNER, T., NORDEN, G., JUSTNES, H. Characterisation of calcined raw clays suitable as supplementary cementitious materials. **Applied Clay Science**, v. 162, p. 391–402, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.06.030>>.

DE MATOS, P. R., JUNCKES, R., GRAEFF, E., PRUDENCIO JR, L. R. Effectiveness of fly ash in reducing the hydration heat release of mass concrete. **Journal of Building Engineering**, v.28, p. 1-9, 2020.

DE WEERDT, K., COLOMBO, A., COPPOLA, L., JUSTNES, H., GEIKER, M.R Impact of the associated cation on chloride binding of Portland cement paste. **Cement and Concrete Research**, v. 68, p. 196–202, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2014.01.027>>

DHANDAPANI, Y., SAKTHIVEL, T., SANTHANAM, M., GETTU, R., PILLAI, R. Mechanical properties and durability performance of concretes with Limestone Calcined Clay Cement (LC3). **Cement and Concrete Research**, v. 107, p. 136–151, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.02.005>>.

DOMONE, P.L, HIS WEN, C. Testing of binders for high performance concrete. **Cement and Concrete Research**, v.27, n°8, p.1141-1147, 1997.

FERNANDEZ, R., MARTIRENA, F., SCRIVENER, K.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. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.09.013>>.

FERREIRO, S., CANUT, M.M.C., LUND, J., HERFORT, D. Influence of fineness of raw clay and calcination temperature on the performance of calcined clay-limestone blended cements. **Applied Clay Science**, v. 169, p. 81-90, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.12.021>>.

FERREIRO, S.; HERFORT, D.; DAMTOFT, J. S. Effect of raw clay type, fineness, water-to-cement ratio and fly ash addition on workability and strength performance of calcined clay – Limestone Portland cements. **Cement and Concrete Research**, v. 101, p. 1–12, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.08.003>>.

FOWDEN, L., BARRER, R.M., TINKER, P.B. Clay Minerals: Their Structure, Behaviour and Use. **Mathematical and Physical Sciences**, v. 311, p. 219–432, 1984.

GHORBEL, H., SAMET, B. Effect of iron on pozzolanic activity of kaolin. **Construction and Building Materials**, v.44, p. 185-191, 2013. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.02.068>>.

HOLLANDERS, S., ADRIAENS, R., SKIBSTED, J., CIZER, O., ELSSEN, J. Pozzolanic reactivity of pure calcined clays. **Applied Clay Science**, v. 132-133, p. 552-560, 2016.

HOPPE FILHO, J. **Sistemas cimento, cinza volante e cal hidratada: mecanismo de hidratação, microestrutura e carbonatação de concreto**. 2008. 281 p. Tese de Doutorado - Departamento de Engenharia de Construção Civil, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

JANOTKA, I., PUERTAS, F., PALACIOS, M., KULIFFAYOVA, M., VARGA, C. Metakaolin sand-blended-cement pastes: Rheology, hydration process and mechanical properties. **Construction and Building Materials**, v.24, p. 791-802, 2010. Disponível em: < <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2009.10.028>>.

JILLAVENKATSEA, A., DAPKUNAS, S. J., LUM, L.H. **Particle size characterisation**. National Institute of Standards and Technology, n.1, p. 161, 2001.

JOHN, V.M., DAMINELI, B.L., QUATTRONE, M., PILEGGI, R.G. Fillers in cementitious materials — Experience, recent advances and future potential. **Cement and Concrete Research**, v. 114, p. 65–78, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.09.013>>.

JUENGER, M. C. G., SIDDIQUE, R. Recent advances in understanding the role of supplementary cementitious materials in concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 78, p. 71–80, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.03.018>>.

JUENGER, M. C. G., SNELLINGS, R., BERNAL, S. A. Supplementary cementitious materials: New sources, characterization, and performance insights. **Cement and Concrete Research**, v. 122, p. 257–273, 2019. Disponível em: < <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.05.008>>.

KANTRO, D. L. Influence of Water-Reducing Admixtures on Properties of Cement Paste—A Miniature Slump Test. **Cement, Concrete and Aggregates**, v. 2, n. 2, p. 95–102, 1980.

KHAN, M. S. H., NGUYEN, Q. D., CASTEL, A. Carbonation of limestone Calcined Clay Cement Concrete. p.238-243. **In:** Calcined Clays for Sustainable Concrete. Proceedings of the 2nd International Conference on Calcined Clays for Sustainable Concrete. Editors: MARTIRENA, F., FAVIER, A., SCRIVENER, K, 2018.

KUMAR, A., OEY, T., KIM, S., THOMAS, D., BADRAN, S., LI, J., FERNANDES, F., NEITHALATH, N., SANT, G. Simple methods to estimate the influence of limestone fillers on reaction and property evolution in cementitious materials. **Cement and Concrete Composites**, v. 42, p. 20–29, 2013. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2013.05.002>>.

LI, Q. Chemical composition and microstructure of hydration products of hardened white portland cement pastes containing admixtures. **Journal Wuhan University of Technology, Materials Science Edition**, v. 30, n. 4, p. 758–767, 2015.

LINS, D.N. **Análise da resistência à compressão do cimento LC³ e a influência das adições minerais em seu desempenho**. 2017. 141 p. Dissertação de mestrado. Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, 2017.

LONGHI, M.A. **Álcali-ativação de lodo de caulim calcinado e cinza pesada com ativadores convencionais e silicato de sódio alternativo**. 2015. 184 p. Dissertação de mestrado. Programa de Pós Graduação em Engenharia Civil, Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.

LOPEZ, R. F. **Calcined clayey soils as a potential replacement for cement in developing countries**. 2009. 154 p. Tese de Doutorado. Escola Politécnica Federal de Lausanne, Lausanne, 2009.

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.

MALACARNE, C. S. **Desenvolvimento e caracterização de cimentos LC3 – cimentos ternários a base de argila calcinada e calcário – a partir de matérias primas do Rio Grande do Sul**. 2019. 139 p. Dissertação de mestrado. Programa de Pós Graduação em Engenharia Civil: Construção e Infraestrutura, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2019.

MASUERO, A.B. **Estabilização das escórias de aciaria elétrica com vistas a sua utilização como substituição ao cimento**. 2001. 289 p. Tese de doutorado. Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalurgia e Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2001.

MARAGHECHI, H., AVET, F., WONG, H., KAMYAB, H., SCRIVENER, K. Performance of Limestone Calcined Clay Cement (LC3) with various kaolinite contents with respect to chloride transport. **Materials and Structures**, v. 51, n. 5, p. 1–17, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1617/s11527-018-1255-3>>.

MARDANI-AGHABAGLOU, A., SEZER, G., RAMYAR, K. Comparison of fly ash, silica fume and metakaolin from mechanical properties and durability performance of mortar mixtures view point. **Construction and Building Materials**, v.70, p. 17-25, 2014.

MARTIRENA, F.; SCRIVENER, K. Eco materials in low-cost housing. connecting cutting-edge science with the grassroots. In: Technologies and Innovations for Development. **Springer Paris**, p. 101-111, 2012.

MEDJIGBODO, G., ROZIÉRE, E., CHARRIER, K., IZORET, L., LOUKILI, A. Hydration, shrinkage, and durability of ternary binders containig Portland cement, limestone filler and metakaolin. **Construction and Building Materials**, v.183, p. 114-126, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.06.138>>.

MENEZES, R. R., CAMPOS, L. F. A., FERREIRA, H. S., MARQUES, L. N., NEVES, G. A., FERREIRA, H. C. Estudo do comportamento reológico das argilas bentoníticas de Cubati, Paraíba, Brasil. **Matéria**, v.55, p. 349 – 355, 2009.

MILLER, S., JOHN, V.M., PACCA, S.A., HORVATH, A. Carbon dioxide reduction potential in the global cement industry by 2050. **Cement and Concrete Research**, v. 114, p. 115–124, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.08.026>>.

MINARD, H., GARRAULT, S., REGNAUD, L., NONAT, A. Mechanisms and parameters controlling the tricalcium aluminate reactivity in the presence of gypsum. **Cement and Concrete Research**, v. 37, n. 10, p. 1418–1426, 2007.

MISHRA, G.; PARASHAR, A.; BISHNOI, S. **Studies on reactivity of limestone-calcined clay cement for sustainable infrastructures**. 2017.

MONTE, R. **Avaliação de metodologias de ensaio destinadas à verificação da eficiência de aditivos superplastificantes em pastas de cimento Portland**. 2003. 102 p. Dissertação de mestrado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

MOREIRA, C. **Efeitos do teor de gipsita na microestrutura de pastas de cimento LC3**. 2020. 184 p. Tese de doutorado - Programa de Pós-Graduação em Estruturas e Construção Civil, Faculdade de Tecnologia, Brasília, 2020.

MURAT, M. Hydration reaction and hardening of calcined clays and related minerals.: II. Influence of mineralogical properties of the raw-kaolinite on the reactivity of metakaolinite. **Cement and Concrete Research**, v. 13, p. 511–518, 1983. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/0008-8846\(83\)90010-8](https://doi.org/10.1016/0008-8846(83)90010-8)>.

NEHDI, M. L. Clay in cement-based materials: Critical overview of state-of-the-art. **Construction and Building Materials**, v.51, p. 372-382, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.10.059>>.

NEVILLE, A. M. **Propriedades do concreto**; Tradução: CREMONINI, R.A, Porto Alegre: Bookman, 5ed, p. 888, 2016.

NOSOUIHAN, F., FINCAN, M., SHANAHAN, N., STETSKO, Y. P, RIDING A. K., ZAYED, A. Effects of slag characteristics on sulfate durability of Portland cement-slag blended systems. **Construction and Building Materials**, v. 229, p. 1–11, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.116882>>.

NOUSHINIA, A., CASTELA, A., ALDREDA, J., RAWALB, A. Chloride diffusion resistance and chloride binding capacity of fly ash-based geopolymer concrete. **Cement and Concrete Composites**, v. 105, p. 1–19, 2020.

OKAMURA, H, MAEKAWA, K, OZAWA, K. **High performance concrete**, 1° ed, Tokyo, p. 323, 1993.

PEREIRA, A. P. S., RAMOS, F. J. H.T.V., DA SILVA, M. H. P. Caracterização estrutural de geopolímeros sustentáveis de escória de aciaria LD e escória de aciaria LF com KOH. **Matéria**, v. 25, 14 p., 2020.

PROSKE, T., REZVANI, M., PALM, S., MÜLLER, C., GRAUBNER, C.A. Concretes made of efficient multi-composite cements with slag and limestone. **Cement and Concrete Composites**, v. 89, p. 107-119, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2018.02.012>>.

RAVERDY, M. et al. Appréciation de l'Activité Pouzzolanique de Constituents Secondaires. In: CONGRÉS INTERNATIONAL DE LA CHIMIE DES CIMENTS, 7., Paris, 1980. **Anais**. Paris. v. 3, p. 36-41, 1980.

RODRIGUES, F. A.; JOEKES, I. Cement industry: Sustainability, challenges and perspectives. **Environmental Chemistry Letters**, v. 9, n. 2, p. 151–166, 2011.

SABIR, B.; WILD, S.; BAI, J. Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: A review. **Cement and Concrete Composites**, v. 23, n. 6, p. 441–454, 2001.

SABOO, N., SHIVHARE, S., KORI, K. K., CHANDRAPPA, A. K. Effect of fly ash and metakaolin on pervious concrete properties. **Construction and Building Materials**, v.223, p. 322-328, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.06.185>>.

SAID-MANSOUR, M., KADRI, E., GHRICI, M., BENNACEUR, R. Influence of calcined kaolin on mortar properties. **Construction and Building Materials**, v. 25, n. 5, p. 2275–2282, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2010.11.017>>.

SÁNCHEZ BERRIEL, S., FAVIER, A., DOMINGUEZ, E.R., MACHADO, L.R.S., HEIERLI, U., SCRIVENER, K., MARTIRENA, F., HALBERT, G. Assessing the environmental and economic potential of Limestone Calcined Clay Cement in Cuba. **Journal of Cleaner Production**, v. 124, p. 361–369, 2016.

SATA, V., NGOHPOK, C., CHINDAPRASRIT, P. Properties of pervious concrete containing high-calcium fly ash. **Computers and Concrete**, v.17, p. 337-351, 2016. Disponível em: <<http://koreascience.or.kr/article/JAKO201610659891663.page>>.

SCHNEIDER, M., ROMER, M., TSCHUDIN, M., BOLIO, H. Sustainable cement production-present and future. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 7, p. 642–650, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.03.019>>.

SCHULZE, S. E., RICKERT, J. Suitability of natural calcined clays as supplementary cementitious material. **Cement and Concrete Composites**, v. 95, p. 92-97, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2018.07.006>>.

SCRIVENER, K.L, **The development of microstructure during hydration of Portland cement**. Tese Pós-Doutorado, Universidade de Londres, Londres, 1984.

SCRIVENER, K., MARTIRENA, F., BISHNOI, S., MAITY, S. Calcined clay limestone cements (LC3). **Cement and Concrete Research**, v. 114, p. 49–56, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.08.017>>.

SCRIVENER, K., JOHN, V. M., GARTNER, E. M. Eco-efficient cements: Potential economically viable solutions for a low-CO₂ cement-based materials industry. **Cement and Concrete Research**, v. 114, p. 2–26, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.03.015>>.

SCRIVENER, K. L., JUILLAND, P., MONTEIRO, P. J. M. Advances in understanding hydration of Portland cement. **Cement and Concrete Research**, v. 78, p. 38–56, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.05.025>>.

SEFFF, L., HOTZA, D., REPETTE, W. L. Comportamento reológico de pastas de cimento com adição de sílica ativa, nanossílica e dispersante policarboxílico. **Revista Matéria**, v.15, n 1, p. 12- 20, 2010.

SHANAHAN, N., TRAN, V., WILLIAMS, A., ZAYED, A. Effect of SCM combinations on paste rheology and its relationship to particle characteristics of the mixture. **Construction and Building Materials**, v. 123, p. 745-753, 2016. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.07.094>>.

SHUBBAR, A. A., SADIQUE, M., KOT, P., ATHERTON, W. Future of clay-based construction materials – A review. **Construction and Building Materials**, v. 210, p. 172–187, 2019. Disponível em: < <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.03.206>>

SILVA, M.S., SANTANA, G. P. Caulinita: estrutura cristalina, técnicas físicas de estudo e adsorção. **Scientia Amazonia**, v.2, n.3, p. 54-70, 2013. ISSN:2238.1910.

SNIC, Sindicato Nacional da Indústria do Cimento. **Roadmap tecnológico do cimento: Potencial de redução das emissões de carbono da indústria do cimento brasileira até 2050**, p.68, 2019.

TAN, X., LIU, F., HU, L., REED, A. H., FURUKAWA, Y., ZHANG, G. Evaluation of the particle sizes of four clay minerals. **Applied Clay Science**, v. 135, p. 313–324, 2017. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2016.10.012>>.

TASHIMA, M. M., FIORITI, C. F., AKASAKI, J. L., BERNABEU, J. P., SOUSA, L. C., MELGES, J. L. P. Cinza de casca de arroz (CCA) altamente reativa: método de produção e atividade pozzolânica. **Ambiente Construído**, v.12, n.2, p. 151-163, 2013.

THOMAS, M., HOOTON, R., SCOTT, A., ZIBARA, H. The effect of supplementary cementitious materials on chloride binding in hardened cement paste. **Cement and Concrete Research**, v. 42, p. 1-7, 2012.

TIRONI, A., CASTELLANO, C.C., BONAVETTI, V.L., TREZZA, M.A., SCIAN, A. N., IRASSAR, E.F. Kaolinitic calcined clays - Portland cement system: Hydration and properties. **Construction and Building Materials**, v. 64, p. 215–221, 2014.

TIRONI, A., SCIAN, A. N., IRASSAR, E. F. Blended Cements with Limestone Filler and Kaolinitic Calcined Clay: Filler and Pozzolanic Effects. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 29, n. 9, p. 1–8, 2017.

TIRONI, A., TREZZA, M.A., SCIAN, A. N., IRASSAR, E.F. Kaolinitic calcined clays: Factors affecting its performance as pozzolans. **Construction and Building Materials**, v. 28, p. 276–281, 2012. Disponível em: < doi: 10.1016/j.conbuildmat.2011.08.064>.

TOLEDO, S. P., SANTOS, H. S., SANTOS, P. S. Caracterização dos Argilominerais do Grupo da Caulinita em Alguns Caulins e “Ball Clays” de Santa Catarina. **Cerâmica industrial**, v.8, n. 4, p. 19-25, 2003.

VIZCAÍNO, L.M.A, ANTONI, M.G., DIAZ, A.A., MARTIRENA, F., SCRIVENER, K. Effect of fineness in clinker-calcined clays-limestone cements. **Advances in Cement Research**, v. 27, n. 9, p. 546–556, 2015.

ZAMPIERI, V. A. **Cimento Portland aditivado com pozolanas de argilas calcinadas: fabricação, hidratação e desempenho mecânico**. 1993.206 p. Tese de Doutorado - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1993.

ZARIBAF, B. H., KURTIS, K. E. Admixture compatibility in metakaolin–portland-limestone cement blends. **Materials and Structures**, v. 51, n. 33, p. 1–13, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1617/s11527-018-1154-7>>.

ZHAO, Y., GAO, J., LIU, C., CHEN, X., XU. Z. The particle-size effect of waste clay brick powder on its pozzolanic activity and properties of blended cement. **Journal of Cleaner Production**, v. 242, p. 1–10, 2020.

ZHOU, C. H., KEELING, J. Fundamental and applied research on clay minerals: From climate and environment to nanotechnology. **Applied Clay Science**, v. 74, p. 3–9, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2013.02.013>>.

ZUNINO, F., SCRIVENER, K. The influence of the filler effect on the sulfate requirement of blended cements. **Cement and Concrete Research**, v. 126, p.17, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.105918>>.

ANEXO A - RESULTADOS CHAPÉLLE MODIFICADO



LABORATÓRIO DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL RESULTADOS

ANALISTA: THIAGO CARDOSO

MATERIAL: ARGILA

PROCEDÊNCIA: EMPRESA PARCEIRA

Referência (Branco)	AMOSTRA 1	Inicial	Leituras individuais (ml)			Consumo (ml)	Valor médio (ml)
			24,70	24,70	14,80		
		Final	0,20	1,70	0,60	61,70	60,25
	AMOSTRA 2	Inicial	24,90	24,50	24,70	58,80	
		Final	11,80	0,30	3,20		

Argila natural	AMOSTRA 1	Inicial	Leituras individuais (ml)			Consumo (ml)	Valor médio (ml)	Pozolanicidade
			24,40	20,00	-			
		Final	0,20	1,70	-	42,50	42,85	643,10
	AMOSTRA 2	Inicial	24,90	18,50	-	43,20		
		Final	0,10	0,10	-			

Argila calcinada	AMOSTRA 1	Inicial	Leituras individuais (ml)			Consumo (ml)	Valor médio (ml)	Pozolanicidade
			24,30	18,00	-			
		Final	0,50	0,30	-	41,50	41,70	685,61
	AMOSTRA 2	Inicial	24,50	20,30	-	41,90		
		Final	2,80	0,10	-			

Condição de ensaio: Argila calcinada a 800°C com patamar de 2 horas

Data do ensaio: 25/05/2019

ANEXO B - RESULTADOS FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

BR-RE-013

LABORATÓRIO CERTIFICADO DE ANÁLISES

CLIENTE: Thiago Cardoso

MATERIAL: Diversos

PROCEDÊNCIA: UFRGS

DETERMINAÇÃO S:

Argila	Argila	Calcário	Clínquer	Gipsita	A55F 0	A50F 05	A45F 10	A40F 15	A45F 0	A40405	A35F 10	A30F 15	CP IV REF
SiO ₂	43,74%	0,25%	19,99%	1,01%	33,03%	30,79%	28,45%	26,33%	30,39%	28,14%	26,20%	23,92%	23,19%
Al ₂ O ₃	35,95%	0,11%	5,24%	0,25%	21,97%	20,04%	18,09%	16,46%	18,77%	16,91%	15,19%	13,36%	6,32%
Fe ₂ O ₃	3,27%	0,12%	3,11%	0,28%	3,00%	2,82%	2,60%	2,44%	3,01%	2,76%	2,61%	2,41%	2,84%
CaO	2,01%	54,45%	63,67%	31,95%	28,58%	31,53%	34,11%	36,38%	34,47%	37,00%	39,80%	42,53%	54,03%
MgO	0,68%	0,51%	3,24%	0,78%	1,72%	1,72%	1,74%	1,71%	1,96%	1,95%	1,98%	1,95%	4,21%
SO ₃	0,07%	0,04%	1,29%	43,28%	1,94%	1,97%	1,98%	1,95%	2,35%	2,38%	2,45%	2,49%	2,12%
Na ₂ O	0,11%	0,07%	0,40%	0,12%	0,23%	0,23%	0,23%	0,23%	0,29%	0,30%	0,27%	0,25%	0,42%
K ₂ O	0,27%	0,01%	1,04%	0,05%	0,56%	0,55%	0,54%	0,53%	0,63%	0,62%	0,61%	0,60%	0,87%
FSC	1,20%	6074,61%	99,20%	964,60%	23,75%	28,23%	33,21%	38,40%	31,57%	36,80%	42,81%	50,44%	72,80%
MS	1,12%	1,09%	2,39%	1,88%	1,32%	1,35%	1,38%	1,39%	1,40%	1,43%	1,47%	1,52%	2,53%
MA	10,98%	0,87%	1,69%	0,90%	7,31%	7,10%	6,96%	6,74%	6,23%	6,12%	5,82%	5,54%	2,22%
Perda ao fogo (%)	13,89%	44,44%	2,02%	22,27%	8,98%	10,34%	12,26%	13,99%	8,14%	9,94%	10,89%	12,49%	6,00%

RESPONSÁVEL: Suelba Souza Soares

ANALISTA: Virginia Vilas Bôas e Gleidson Moreira

Revisão do Formulário: 23/09/2013

ANEXO C – RESULTADOS REOLOGIA COM REÔMETRO ROTACIONAL



ANALISTA: THIAGO CARDOSO

MATERIAL: PASTAS DE CIMENTOS TERNÁRIOS PRODUZIDAS COM DIFERENTES TEORES DE ADITIVO SUPERPLASTIFICANTE

PROCEDÊNCIA: PRODUZIDOS NO LABORATÓRIO DE MATERIAIS E TECNOLOGIA DO AMBIENTE CONSTRUÍDO

TRAÇO	Teor de SP (%)	τ_0 (tensão de escoamento)	μ'' (viscosidade plástica)	k (índice de consistência)	n (índice de comportamento)	R ²
A55F0	0,85	35,425	23,629	1,026	1,539	0,99861
	0,90	26,096	7,239	2,673	1,185	0,99950
	0,95	*	*	*	*	*
	1,00	23,022	5,793	1,759	1,231	0,99828
A50F05	0,80	25,575	16,303	0,209	1,816	0,99013
	0,85	22,103	6,220	0,987	1,361	0,99950
	0,90	21,456	7,252	1,317	1,326	0,99831
	0,95	21,481	6,169	1,326	1,299	0,99199
A45F10	0,70	14,471	12,611	0,121	1,907	0,98765
	0,75	12,131	7,321	0,133	1,821	0,99037
	0,80	11,599	6,051	0,176	1,734	0,98885
	0,85	11,132	5,451	0,181	1,714	0,99894
A40F15	0,70	12,828	9,941	0,031	2,185	0,98692
	0,75	10,494	2,671	0,113	1,724	0,99553
	0,80	10,444	2,831	0,445	1,412	0,99959
	0,85	10,331	2,099	0,465	1,350	0,99117
A45F0	0,70	27,564	13,313	0,181	1,821	0,98765
	0,75	21,657	5,163	0,292	1,594	0,99323
	0,80	21,732	4,640	0,434	1,491	0,99103
	0,85	22,182	4,249	0,526	1,435	0,99855
A40F05	0,70	19,435	0,194	0,113	1,175	0,99553
	0,75	14,459	2,272	0,201	1,559	0,99960
	0,80	14,094	2,345	0,041	1,945	0,99053
	0,90	14,003	1,735	0,265	1,448	0,98976
A35F10	0,60	11,673	1,547	0,124	1,617	0,99893
	0,65	5,495	0,590	0,155	1,392	0,98924
	0,70	4,247	0,462	0,178	1,300	0,99100
	0,75	5,112	0,577	0,250	1,251	0,97599
A30F15	0,60	2,780	0,447	0,163	1,322	0,99132
	0,65	2,700	0,494	0,189	1,301	0,98924
	0,70	2,624	0,465	0,202	1,267	0,99324
	0,75	2,615	0,483	0,215	1,257	0,99324

Equação de Herschel-Bulkley: $\tau(\gamma) = \pm \tau_0 + K \cdot \gamma^n$

***Resultado não registrado pelo equipamento**

ANEXO D - RESULTADOS DEMANDA MÍNIMA DE ÁGUA



LABORATÓRIO DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL RESULTADOS

ANALISTA: THIAGO CARDOSO

MATERIAL: PASTAS DE CIMENTOS TERNÁRIOS PRODUZIDAS SEM ADITIVO SUPERPLASTIFICANTE

PROCEDÊNCIA: PRODUZIDOS NO LABORATÓRIO DE MATERIAIS E TECNOLOGIA DO AMBIENTE CONSTRUÍDO

SEM ADITIVO SUPERPLASTIFICANTE															
		Medida 01 (mm)	Medida 02 (mm)	Média (mm)	Espalhamento (mm)	Esp. Médio (mm)	Va/Vc			Medida 01 (mm)	Medida 02 (mm)	Média (mm)	Espalhamento (mm)	Esp. Médio (mm)	Va/Vc
A55F0	Leitura 1	60,0	46,0	53,0	15,0	17,5	2,48	A45F10	Leitura 1	81,0	86,0	83,5	45,5	42,0	2,48
	Leitura 2	55,0	61,0	58,0	20,0				Leitura 2	77,0	76,0	76,5	38,5		
	Leitura 3	-	-	-	-				Leitura 3	-	-	-	-		
A55F0	Leitura 1	80,0	81,0	80,5	42,5	46,0	3,03	A45F10	Leitura 1	124,0	124,0	124,0	86,0	87,8	3,04
	Leitura 2	88,0	87,0	87,5	49,5				Leitura 2	128,0	127,0	127,5	89,5		
	Leitura 3	-	-	-	-				Leitura 3	-	-	-	-		
A55F0	Leitura 1	111,0	110,0	110,5	72,5	83,8	3,58	A45F10	Leitura 1	175,0	173,0	174,0	136,0	125,5	3,59
	Leitura 2	134,0	138,0	133,0	95,0				Leitura 2	154,0	152,0	153,0	115,0		
	Leitura 3	-	-	-	-				Leitura 3	-	-	-	-		
		Medida 01 (mm)	Medida 02 (mm)	Média (mm)	Espalhamento (mm)	Esp. Médio (mm)	Va/Vc			Medida 01 (mm)	Medida 02 (mm)	Média (mm)	Espalhamento (mm)	Esp. Médio (mm)	Va/Vc
A50F05	Leitura 1	68,0	69,0	68,5	30,5	28,8	2,48	A40F15	Leitura 1	91,0	93,0	92,0	54,0	59,8	2,48
	Leitura 2	66,0	64,0	65,0	27,0				Leitura 2	101,0	106,0	103,5	65,5		
	Leitura 3	-	-	-	-				Leitura 3	-	-	-	-		
A50F05	Leitura 1	114,0	116,0	115,0	77,0	74,0	3,03	A40F15	Leitura 1	149,0	156,0	152,5	114,5	110,0	3,04
	Leitura 2	109,0	109,0	109,0	71,0				Leitura 2	143,0	144,0	143,5	105,5		
	Leitura 3	-	-	-	-				Leitura 3	-	-	-	-		
A50F05	Leitura 1	149,0	147,0	148,0	110,0	114,8	3,58	A40F15	Leitura 1	181,0	171,0	176,0	138,0	141,5	3,59
	Leitura 2	157,0	158,0	157,5	119,5				Leitura 2	179,0	187,0	183,0	145,0		
	Leitura 3	-	-	-	-				Leitura 3	-	-	-	-		

SEM ADITIVO SUPERPLASTIFICANTE															
		Medida 01 (mm)	Medida 02 (mm)	Média (mm)	Espalhamento (mm)	Esp. Médio (mm)	Va/Vc			Medida 01 (mm)	Medida 02 (mm)	Média (mm)	Espalhamento (mm)	Esp. Médio (mm)	Va/Vc
A45F0	Leitura 1	85,0	87,0	86,0	48,0	50,8	2,49	A35F10	Leitura 1	89,0	90,0	89,5	51,5	47,0	1,96
	Leitura 2	90,0	93,0	91,5	53,5				Leitura 2	81,0	80,0	80,5	42,5		
	Leitura 3	-	-	-	-				Leitura 3	-	-	-	-		
A45F0	Leitura 1	141,0	142,0	141,5	103,5	104,0	3,05	A35F10	Leitura 1	115,0	101,0	108,0	70,0	71,8	2,52
	Leitura 2	139,0	146,0	142,5	104,5				Leitura 2	111,0	112,0	111,5	73,5		
	Leitura 3	-	-	-	-				Leitura 3	-	-	-	-		
A45F0	Leitura 1	169,0	166,0	167,5	129,5	131,3	3,60	A35F10	Leitura 1	173,0	174,0	173,5	135,5	136,3	3,08
	Leitura 2	170,0	172,0	171,0	133,0				Leitura 2	172,0	178,0	175,0	137,0		
	Leitura 3	-	-	-	-				Leitura 3	-	-	-	-		
		Medida 01 (mm)	Medida 02 (mm)	Média (mm)	Espalhamento (mm)	Esp. Médio (mm)	Va/Vc			Medida 01 (mm)	Medida 02 (mm)	Média (mm)	Espalhamento (mm)	Esp. Médio (mm)	Va/Vc
A40F05	Leitura 1	117,0	116,0	116,5	78,5	71,0	2,50	A30F15	Leitura 1	97,0	93,0	95,0	57,0	58,5	1,97
	Leitura 2	100,0	103,0	101,5	63,5				Leitura 2	98,0	98,0	98,0	60,0		
	Leitura 3	-	-	-	-				Leitura 3	-	-	-	-		
A40F05	Leitura 1	159,0	161,0	160,0	122,0	127,0	3,06	A30F15	Leitura 1	153,0	153,0	153,0	115,0	111,5	2,54
	Leitura 2	170,0	170,0	170,0	132,0				Leitura 2	146,0	146,0	146,0	108,0		
	Leitura 3	-	-	-	-				Leitura 3	-	-	-	-		
A40F05	Leitura 1	185,0	181,0	183,0	145,0	153,5	3,61	A30F15	Leitura 1	177,0	185,0	181,0	143,0	154,5	3,10
	Leitura 2	199,0	201,0	200,0	162,0				Leitura 2	204,0	204,0	204,0	166,0		
	Leitura 3	-	-	-	-				Leitura 3	-	-	-	-		

Critério para terceira leitura: diferença de leitura entre as duas primeiras com coeficiente de variação maior que 20%



**LABORATÓRIO DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
RESULTADOS**

ANALISTA: THIAGO CARDOSO

MATERIAL: PASTAS DE CIMENTOS TERNÁRIOS PRODUZIDAS COM ADITIVO SUPERPLASTIFICANTE

PROCEDÊNCIA: PRODUZIDOS NO LABORATÓRIO DE MATERIAIS E TECNOLOGIA DO AMBIENTE CONSTRUÍDO

COM ADITIVO SUPERPLASTIFICANTE														
		Medida 01	Medida 02	Média	Espalhamento	Esp. Médio	Va/Vc							
		(mm)	(mm)	(mm)	(mm)	(mm)		Medida 01	Medida 02	Média	Espalhamento	Esp. Médio	Va/Vc	
		(mm)	(mm)	(mm)	(mm)	(mm)		(mm)	(mm)	(mm)	(mm)	(mm)		
A55F0	Leitura 1	82	77	79,5	41,5			Leitura 1	87	88	87,5	49,5		
	Leitura 2	68	65	66,5	28,5	28,8	1,93	Leitura 2	80	87	83,5	45,5	47,5	1,93
	Leitura 3	62	72	67,0	29,0			Leitura 3	-	-	-	-		
A55F0	Leitura 1	94	94	94,0	56,0			Leitura 1	142	139	140,5	102,5		
	Leitura 2	99	97	98,0	60,0	58,0	2,20	Leitura 2	137	134	135,5	97,5	100,0	2,21
	Leitura 3	-	-	-	-			Leitura 3	-	-	-	-		
A55F0	Leitura 1	118	119	118,5	80,5			Leitura 1	172	174	173,0	135,0		
	Leitura 2	122	120	121,0	83,0	81,8	2,48	Leitura 2	134	134	134,0	96,0	128,0	2,48
	Leitura 3	-	-	-	-			Leitura 3	158	160	159,0	121,0		
		Medida 01	Medida 02	Média	Espalhamento	Esp. Médio	Va/Vc							
		(mm)	(mm)	(mm)	(mm)	(mm)		Medida 01	Medida 02	Média	Espalhamento	Esp. Médio	Va/Vc	
		(mm)	(mm)	(mm)	(mm)	(mm)		(mm)	(mm)	(mm)	(mm)	(mm)		
A50F05	Leitura 1	83	82	82,5	44,5			Leitura 1	110	110	110,0	72,0		
	Leitura 2	78	72	75,0	37,0	40,8	1,93	Leitura 2	116	112	114,0	76,0	74,0	1,93
	Leitura 3	62	69	65,5	27,5			Leitura 3	-	-	-	-		
A50F05	Leitura 1	119	108	113,5	75,5			Leitura 1	159	145	152,0	114,0		
	Leitura 2	118	117	117,5	79,5	77,5	2,20	Leitura 2	158	169	163,5	125,5	119,8	2,21
	Leitura 3	-	-	-	-			Leitura 3	-	-	-	-		
A50F05	Leitura 1	142	144	143,0	105,0			Leitura 1	195	200	197,5	159,5		
	Leitura 2	151	157	154,0	116,0	110,5	2,48	Leitura 2	201	208	204,5	166,5	163,0	2,48
	Leitura 3	-	-	-	-			Leitura 3	-	-	-	-		

COM ADITIVO SUPERPLASTIFICANTE														
		Medida 01	Medida 02	Média	Espalhamento	Esp. Médio	Va/Vc							
		(mm)	(mm)	(mm)	(mm)	(mm)		Medida 01	Medida 02	Média	Espalhamento	Esp. Médio	Va/Vc	
		(mm)	(mm)	(mm)	(mm)	(mm)		(mm)	(mm)	(mm)	(mm)	(mm)		
A45F0	Leitura 1	38	43	40,5	2,5			Leitura 1	81	63	72,0	34,0		
	Leitura 2	63	58	60,5	22,5	21,3	1,66	Leitura 2	68	72	70,0	32,0	33,0	1,68
	Leitura 3	53	63	58,0	20,0			Leitura 3	-	-	-	-		
A45F0	Leitura 1	81	83	82,0	44,0			Leitura 1	99	99	99,0	61,0		
	Leitura 2	85	88	86,5	48,5	46,3	1,94	Leitura 2	102	104	103,0	65,0	63,0	1,96
	Leitura 3	-	-	-	-			Leitura 3	102	104	103,0	65,0		
A45F0	Leitura 1	127	128	127,5	89,5			Leitura 1	141	146	143,5	105,5		
	Leitura 2	138	137	137,5	99,5	94,5	2,22	Leitura 2	163	161	162,0	124,0	114,8	2,24
	Leitura 3	-	-	-	-			Leitura 3	-	-	-	-		
		Medida 01	Medida 02	Média	Espalhamento	Esp. Médio	Va/Vc							
		(mm)	(mm)	(mm)	(mm)	(mm)		Medida 01	Medida 02	Média	Espalhamento	Esp. Médio	Va/Vc	
		(mm)	(mm)	(mm)	(mm)	(mm)		(mm)	(mm)	(mm)	(mm)	(mm)		
A40F05	Leitura 1	61	62	61,5	23,5			Leitura 1	118	118	118,0	80,0		
	Leitura 2	70	65	67,5	29,5	26,5	1,67	Leitura 2	116	119	117,5	79,5	79,8	1,69
	Leitura 3	-	-	-	-			Leitura 3	-	-	-	-		
A40F05	Leitura 1	108	108	108,0	70,0			Leitura 1	161	161	161,0	123,0		
	Leitura 2	112	114	113,0	75,0	72,5	1,95	Leitura 2	169	160	164,5	126,5	124,8	1,97
	Leitura 3	-	-	-	-			Leitura 3	-	-	-	-		
A40F05	Leitura 1	158	161	159,5	121,5			Leitura 1	207	210	208,5	170,5		
	Leitura 2	164	168	166,0	128,0	124,8	2,22	Leitura 2	214	216	215,0	177,0	173,8	2,26
	Leitura 3	-	-	-	-			Leitura 3	-	-	-	-		

Critério para terceira leitura: diferença de leitura entre as duas primeiras com coeficiente de variação maior que 20%

ANEXO E – RESULTADOS DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

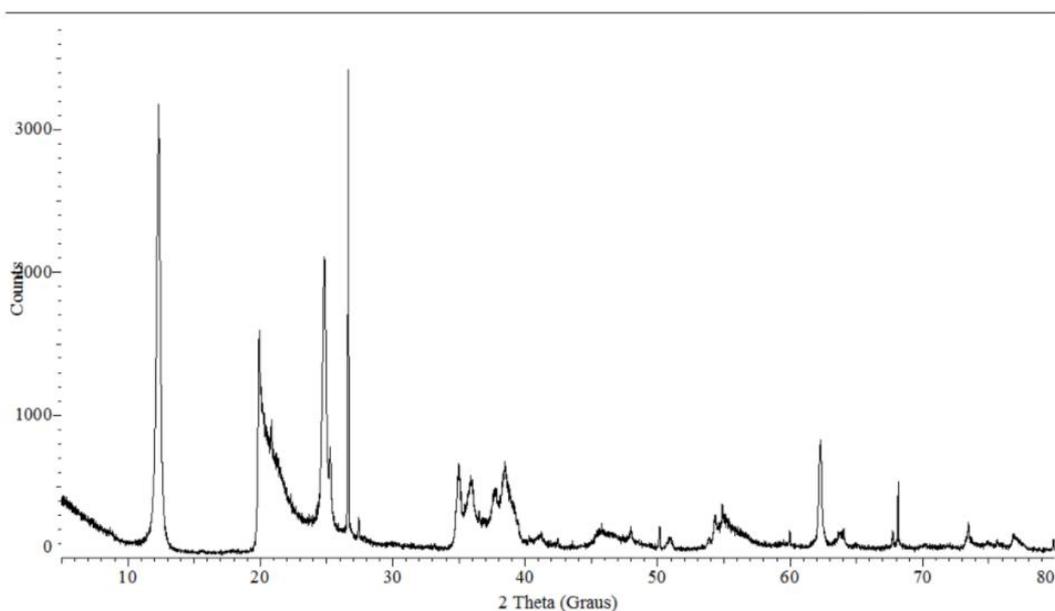


CLIENTE: THIAGO CARDOSO

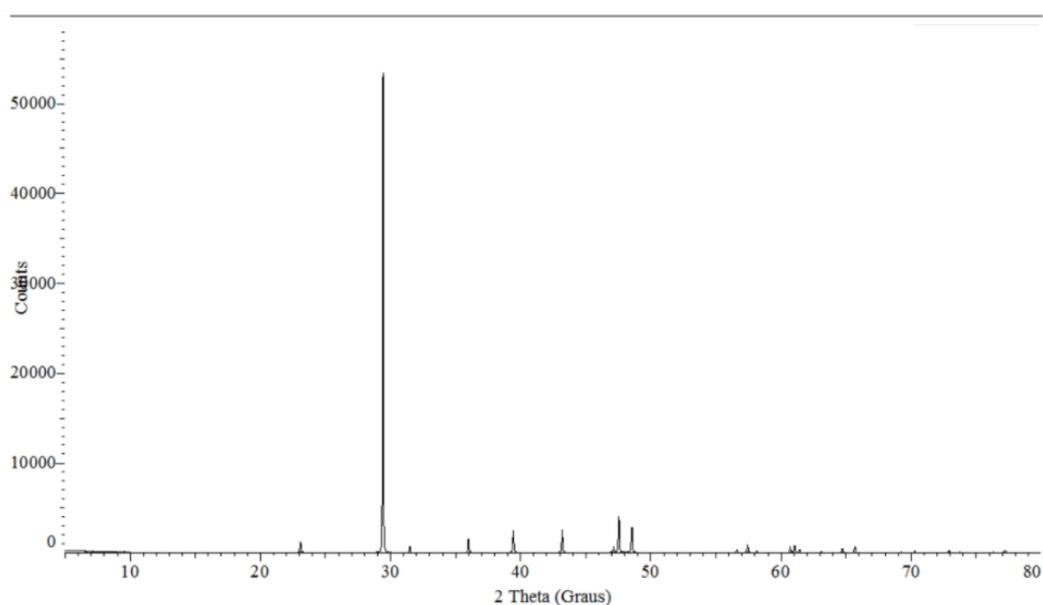
MATERIAL: MATÉRIAS PRIMAS PARA PRODUÇÃO DOS CIMENTOS TERNÁRIOS

PROCEDÊNCIA: PRODUZIDOS NO LABORATÓRIO DE MATERIAIS E TECNOLOGIA DO AMBIENTE CONSTRUÍDO

ARGILA:



CALCÁRIO:



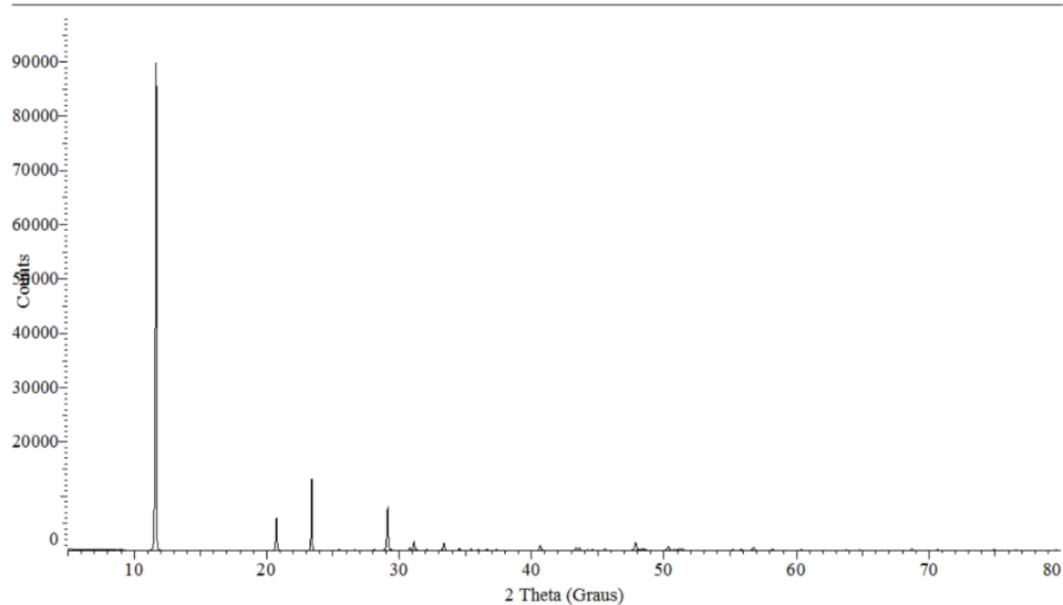
RESPONSÁVEL Flávia Gomes de Souza

CLIENTE: THIAGO CARDOSO

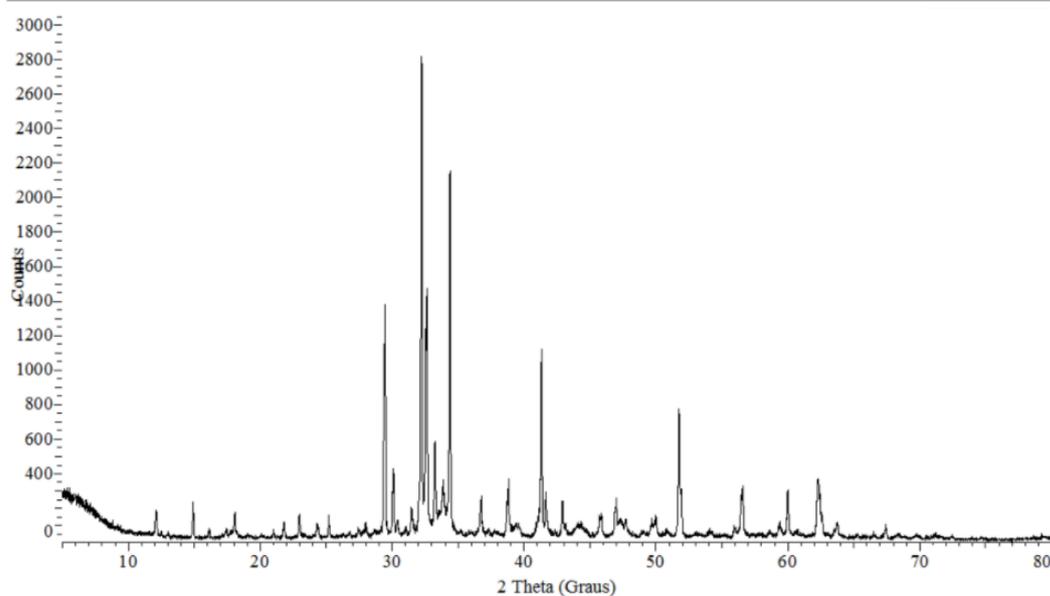
MATERIAL: MATÉRIAS PRIMAS PARA PRODUÇÃO DOS CIMENTOS TERNÁRIOS

PROCEDÊNCIA: PRODUZIDOS NO LABORATÓRIO DE MATERIAIS E TECNOLOGIA DO AMBIENTE CONSTRUÍDO

GIPSITA:



CLÍNQUER:



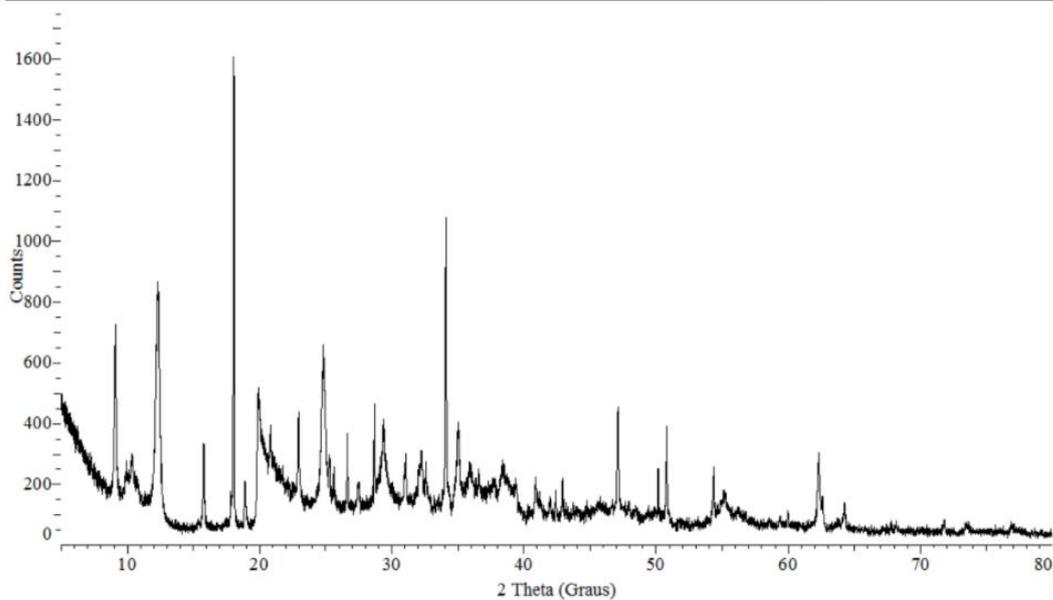
RESPONSÁVEL Flávia Gomes de Souza

CLIENTE: THIAGO CARDOSO

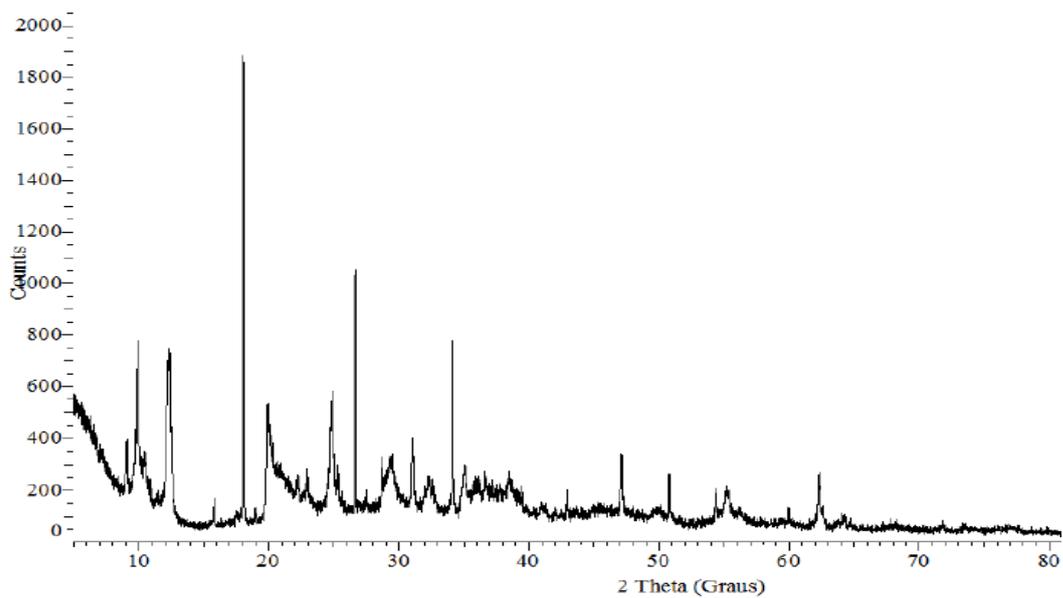
MATERIAL: PASTAS DE CIMENTOS TERNÁRIOS PRODUZIDAS SEM ADITIVO SUPERPLASTIFICANTE

PROCEDÊNCIA: PRODUZIDOS NO LABORATÓRIO DE MATERIAIS E TECNOLOGIA DO AMBIENTE CONSTRUÍDO

A55F0 7 DIAS:



A55F0 28 DIAS:



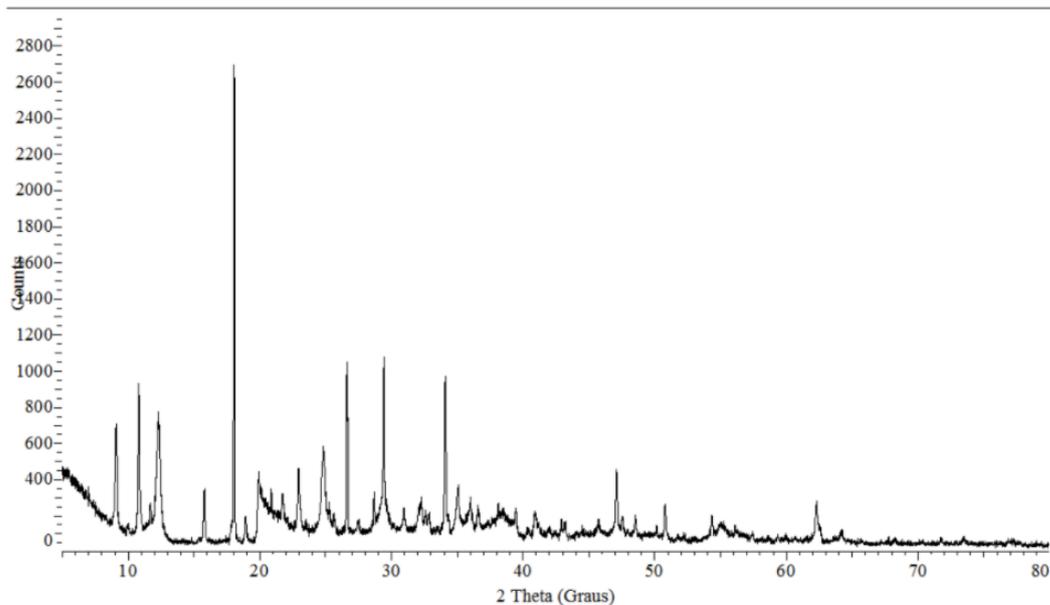
RESPONSÁVEL Flávia Gomes de Souza

CLIENTE: THIAGO CARDOSO

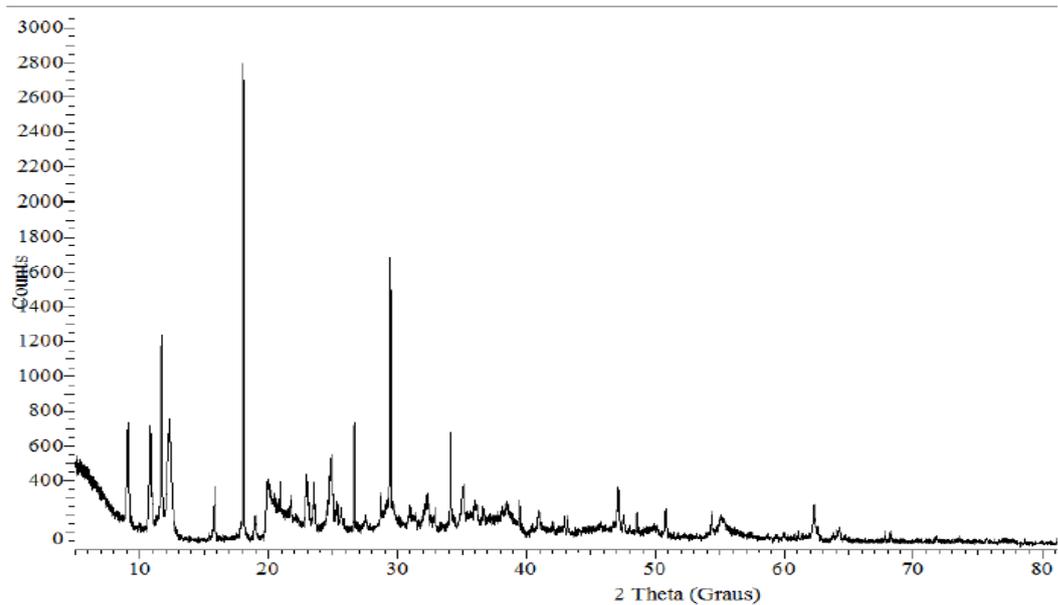
MATERIAL: PASTAS DE CIMENTOS TERNÁRIOS PRODUZIDAS SEM ADITIVO SUPERPLASTIFICANTE

PROCEDÊNCIA: PRODUZIDOS NO LABORATÓRIO DE MATERIAIS E TECNOLOGIA DO AMBIENTE CONSTRUÍDO

A50F05 7 DIAS:



A50F05 28 DIAS:



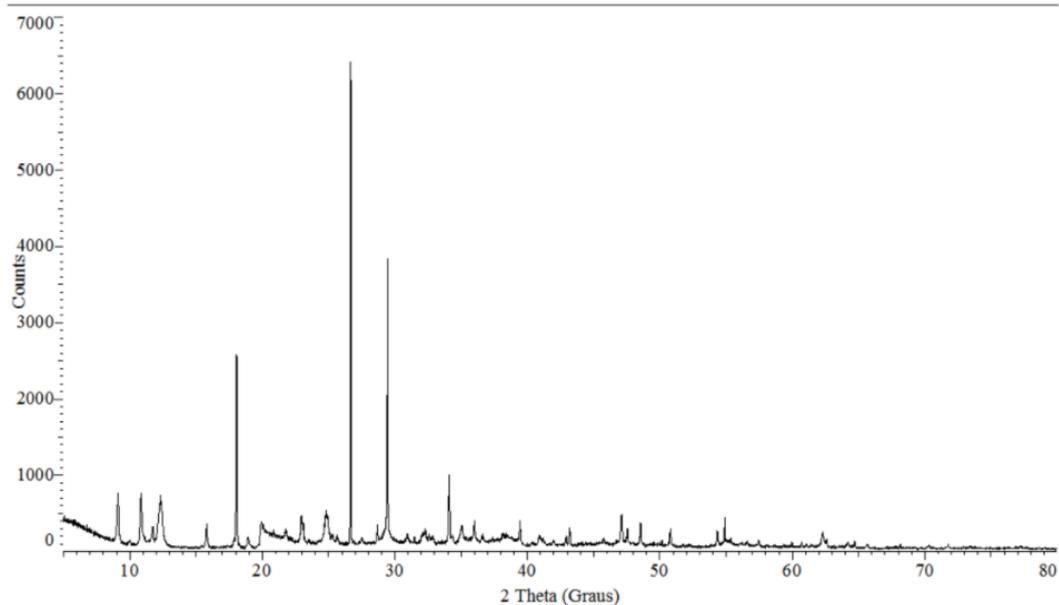
RESPONSÁVEL Flávia Gomes de Souza

CLIENTE: THIAGO CARDOSO

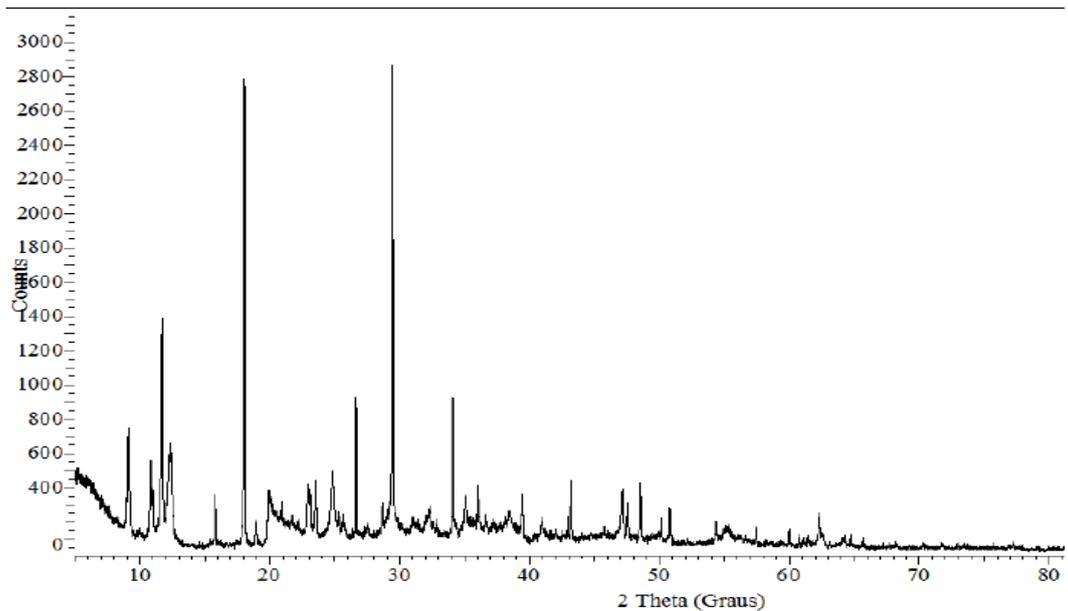
MATERIAL: PASTAS DE CIMENTOS TERNÁRIOS PRODUZIDAS SEM ADITIVO SUPERPLASTIFICANTE

PROCEDÊNCIA: PRODUZIDOS NO LABORATÓRIO DE MATERIAIS E TECNOLOGIA DO AMBIENTE CONSTRUÍDO

A45F10 7 DIAS:



A45F10 28 DIAS:



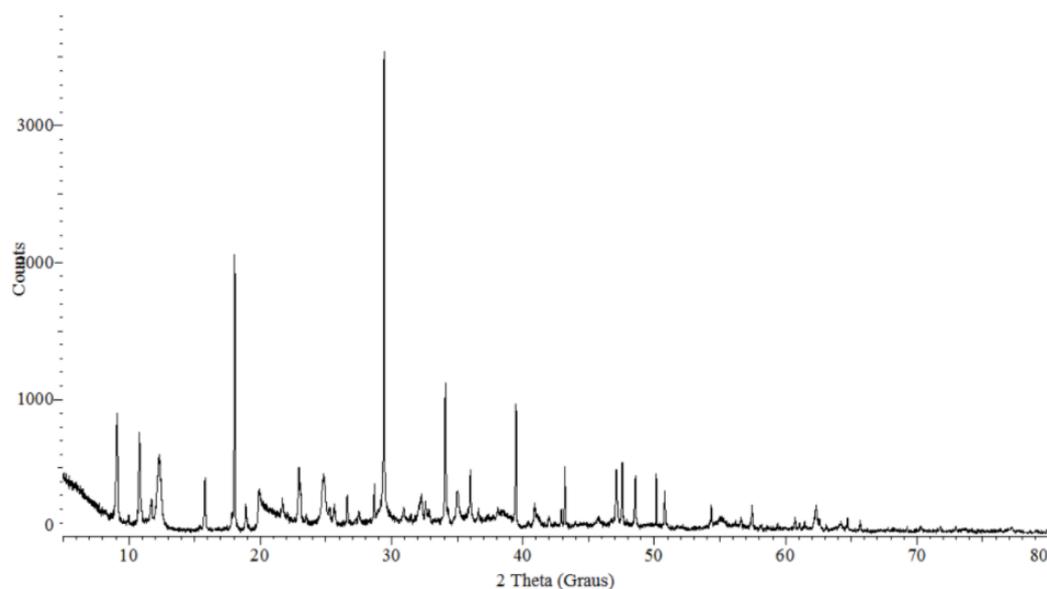
RESPONSÁVEL Flávia Gomes de Souza

CLIENTE: THIAGO CARDOSO

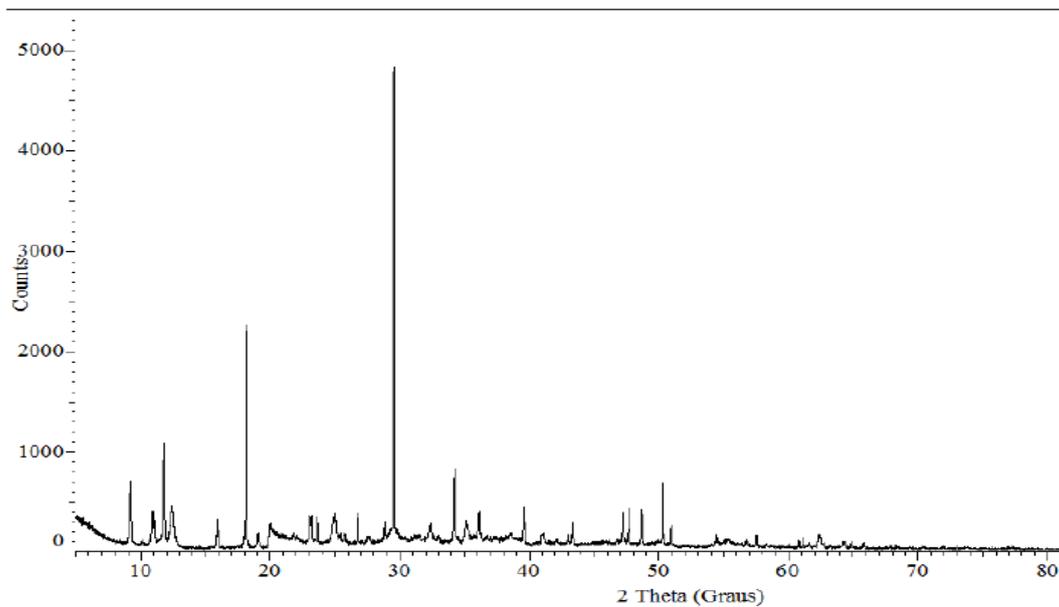
MATERIAL: PASTAS DE CIMENTOS TERNÁRIOS PRODUZIDAS SEM ADITIVO SUPERPLASTIFICANTE

PROCEDÊNCIA: PRODUZIDOS NO LABORATÓRIO DE MATERIAIS E TECNOLOGIA DO AMBIENTE CONSTRUÍDO

A40F15 7 DIAS:



A40F15 28 DIAS:



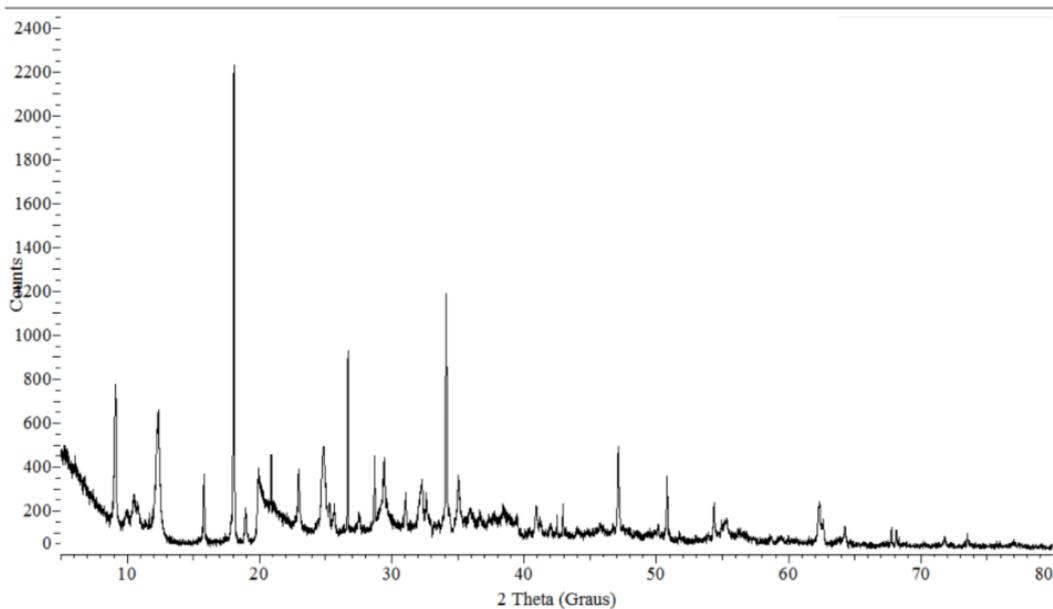
RESPONSÁVEL Flávia Gomes de Souza

CLIENTE: THIAGO CARDOSO

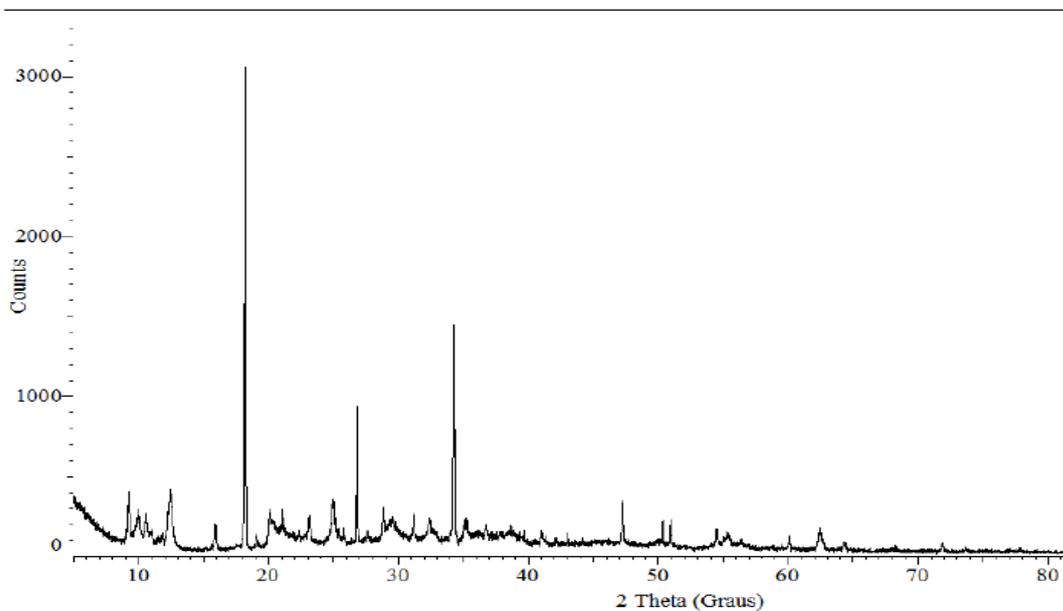
MATERIAL: PASTAS DE CIMENTOS TERNÁRIOS PRODUZIDAS SEM ADITIVO SUPERPLASTIFICANTE

PROCEDÊNCIA: PRODUZIDOS NO LABORATÓRIO DE MATERIAIS E TECNOLOGIA DO AMBIENTE CONSTRUÍDO

A45F0 7 DIAS:



A45F0 28 DIAS:



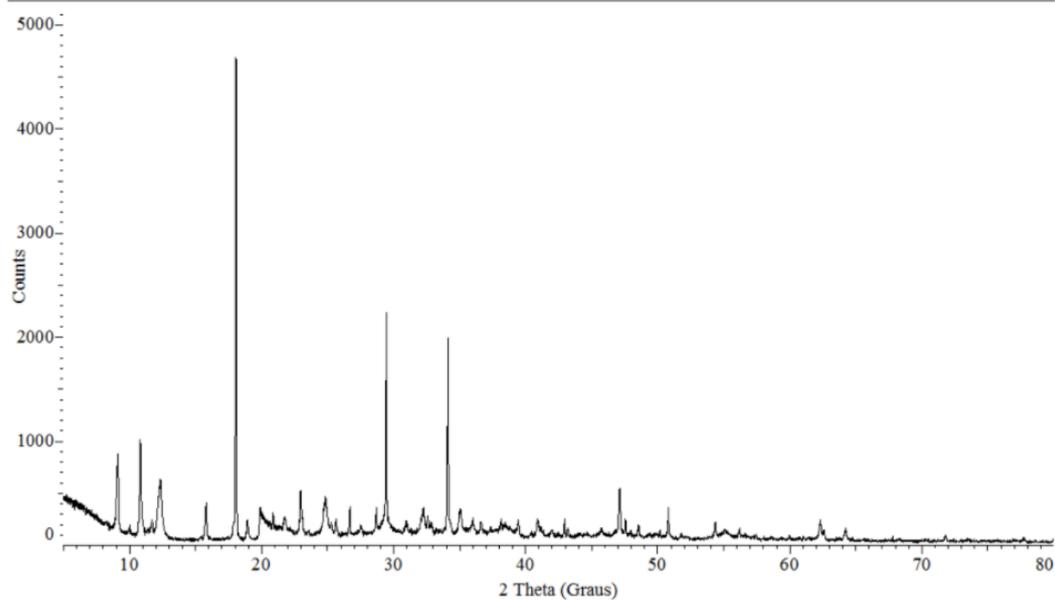
RESPONSÁVEL Flávia Gomes de Souza

CLIENTE: THIAGO CARDOSO

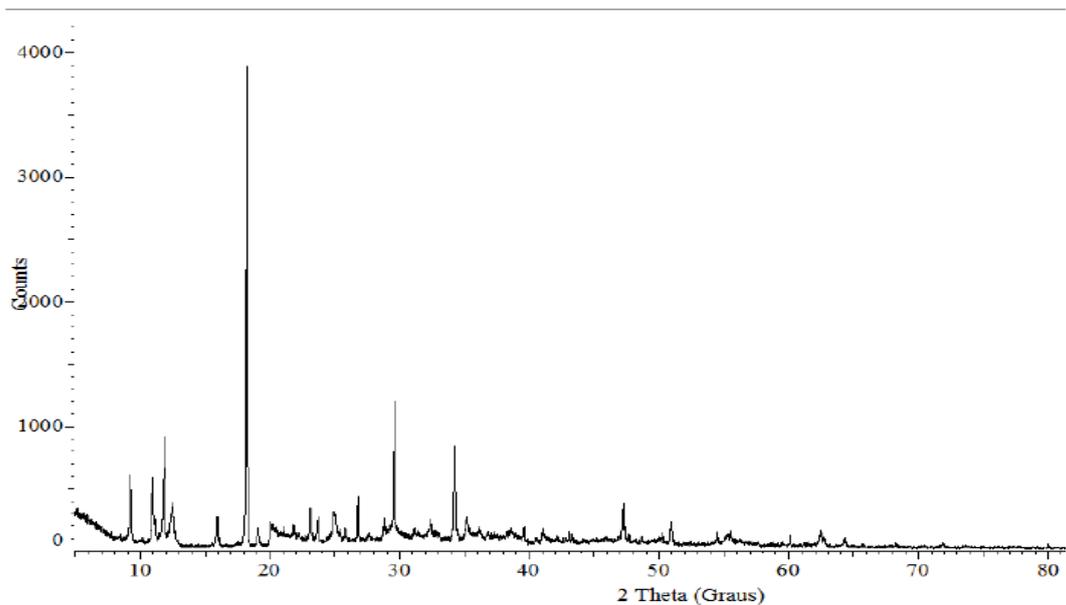
MATERIAL: PASTAS DE CIMENTOS TERNÁRIOS PRODUZIDAS SEM ADITIVO SUPERPLASTIFICANTE

PROCEDÊNCIA: PRODUZIDOS NO LABORATÓRIO DE MATERIAIS E TECNOLOGIA DO AMBIENTE CONSTRUÍDO

A40F05 7 DIAS:



A40F05 28 DIAS:



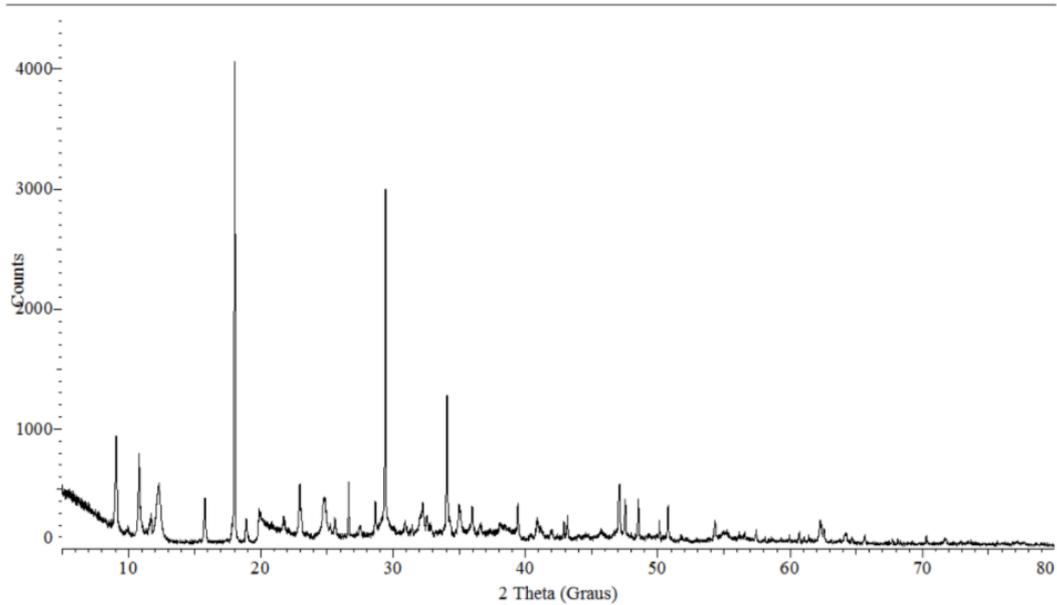
RESPONSÁVEL Flávia Gomes de Souza

CLIENTE: THIAGO CARDOSO

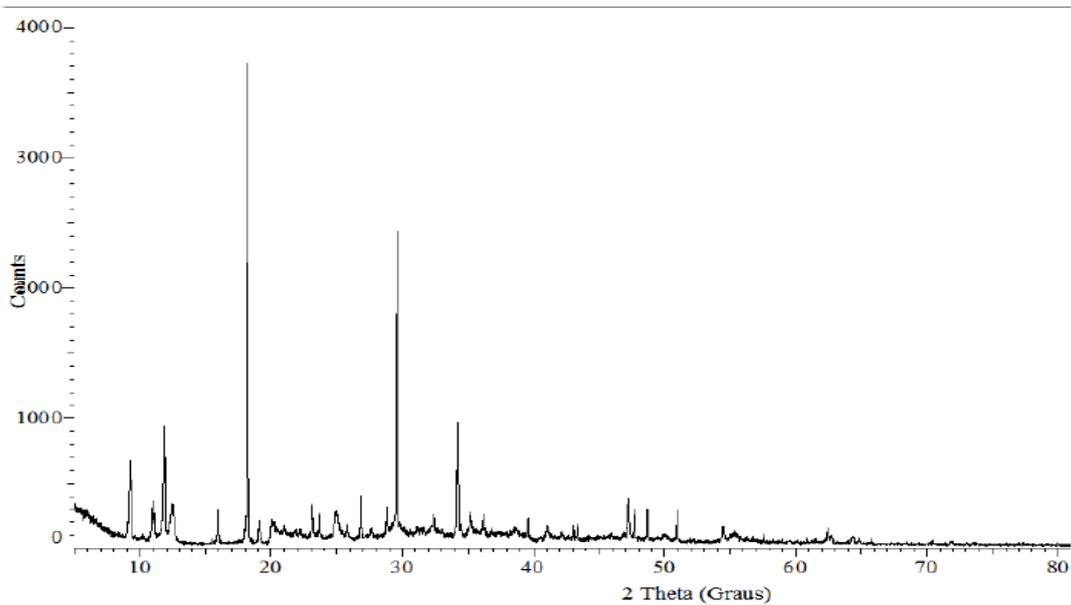
MATERIAL: PASTAS DE CIMENTOS TERNÁRIOS PRODUZIDAS SEM ADITIVO SUPERPLASTIFICANTE

PROCEDÊNCIA: PRODUZIDOS NO LABORATÓRIO DE MATERIAIS E TECNOLOGIA DO AMBIENTE CONSTRUÍDO

A35F10 7 DIAS:



A35F10 28 DIAS:



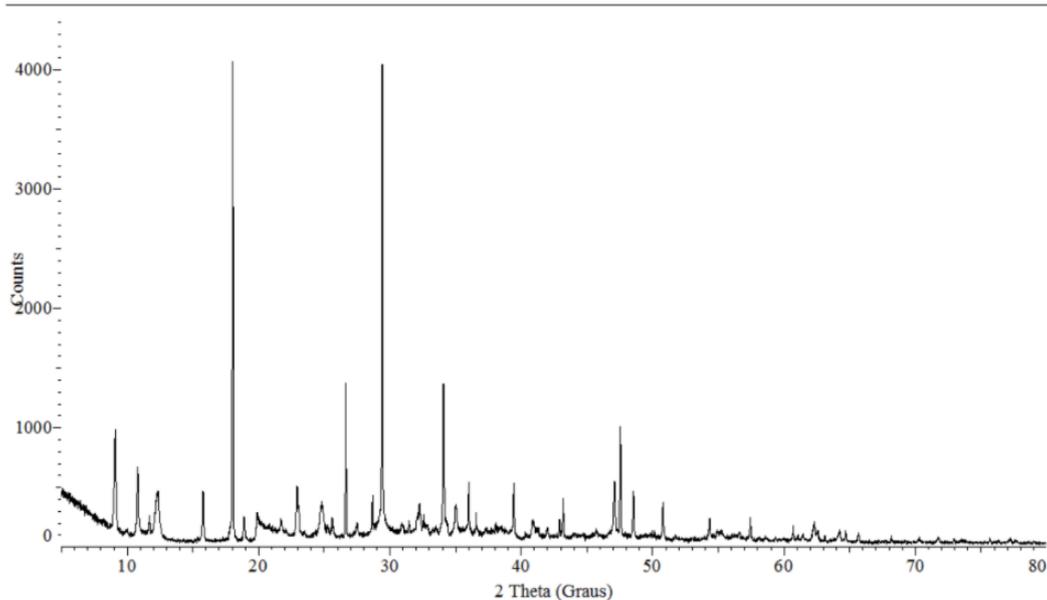
RESPONSÁVEL Flávia Gomes de Souza

CLIENTE: THIAGO CARDOSO

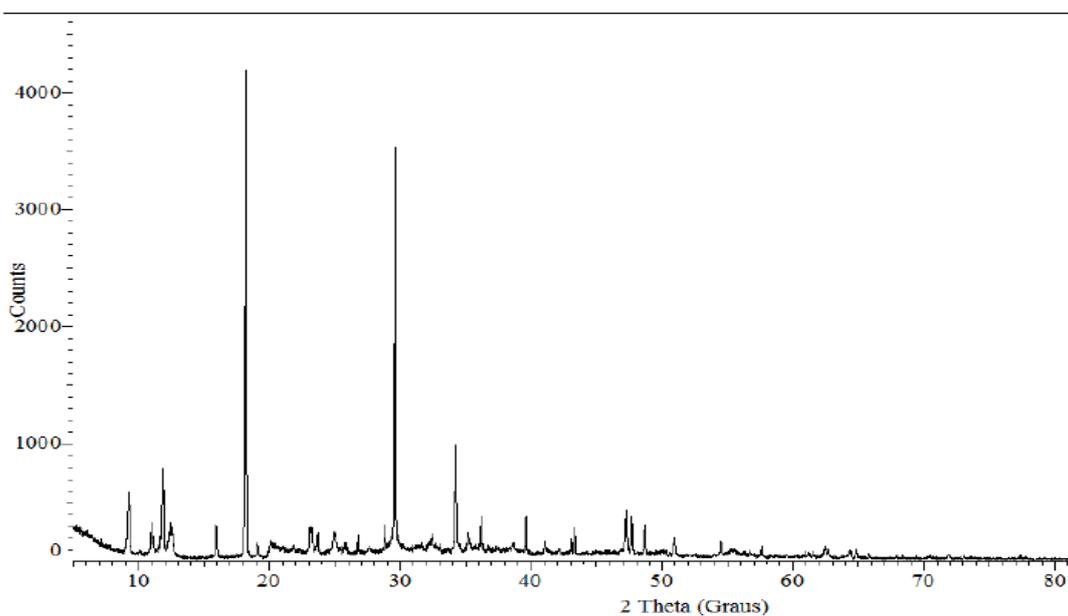
MATERIAL: PASTAS DE CIMENTOS TERNÁRIOS PRODUZIDAS SEM ADITIVO SUPERPLASTIFICANTE

PROCEDÊNCIA: PRODUZIDOS NO LABORATÓRIO DE MATERIAIS E TECNOLOGIA DO AMBIENTE CONSTRUÍDO

A30F15 7 DIAS:



A30F15 28 DIAS:



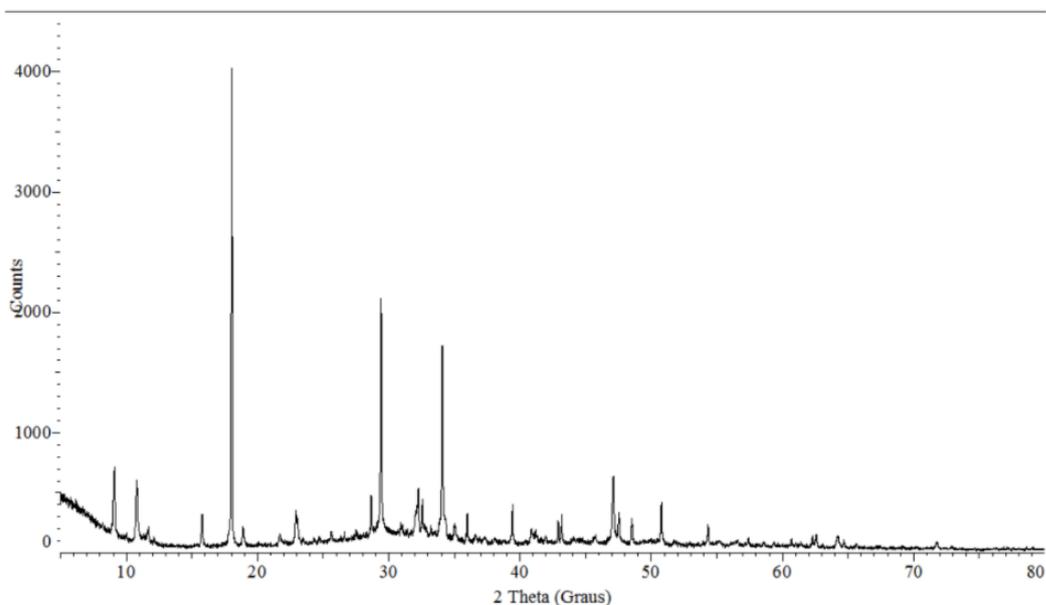
RESPONSÁVEL Flávia Gomes de Souza

CLIENTE: THIAGO CARDOSO

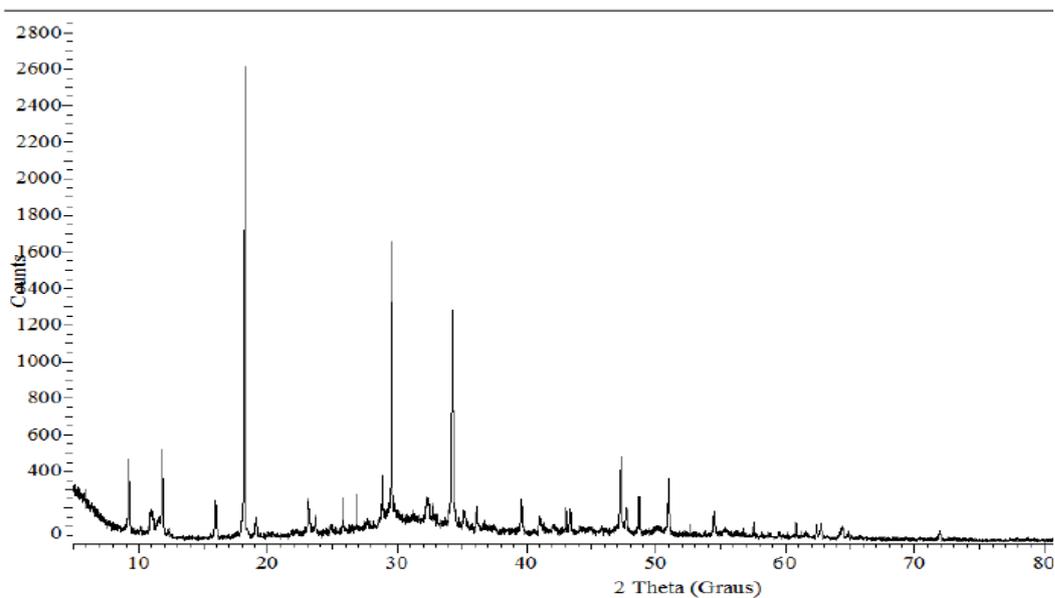
MATERIAL: PASTAS DE CIMENTOS TERNÁRIOS PRODUZIDAS SEM ADITIVO SUPERPLASTIFICANTE

PROCEDÊNCIA: PRODUZIDOS NO LABORATÓRIO DE MATERIAIS E TECNOLOGIA DO AMBIENTE CONSTRUÍDO

REF 7 DIAS:



REF 28 DIAS:



RESPONSÁVEL Flávia Gomes de Souza

ANEXO F - RESULTADOS DE RESISTÊNCIA MECÂNICA

LABORATÓRIO DE CIMENTOS RESULTADOS

CLIENTE Thiago Cardoso

MATERIAL Argamassas para ensaio de resistência à compressão de cimentos

PROCEDÊNCIA Produzidos no laboratório de materiais e tecnologia do ambiente construído da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)

Proporcionamento	7 dias		28 dias		91 dias	
	Resistência individual (MPa)	Resistência média (MPa)	Resistência individual (MPa)	Resistência média (MPa)	Resistência individual (MPa)	Resistência média (MPa)
A55F0	12,41	12,4	14,83	14,6	15,52	15,6
	12,43		12,41*		15,44	
	12,21		14,35		15,85	
A50F05	15,41	15,6	19,89	20,1	26,52*	23,7
	15,45		20,39		23,46	
	15,86		19,86		23,88	
A45F10	14,76	15,2	19,36	19,4	23,97	23,4
	15,18		19,46		22,59	
	15,73		19,46		23,59	
A40F15	15,42	15,3	19,75	19,9	23,16	23,7
	15,19		20,13		24,36	
	15,34		19,87		23,60	
A45F0	19,55	20,1	23,47	23,9	26,21	25,7
	21,06		24,79		25,01	
	19,82		23,41		25,91	
A40F05	24,25	25,3	33,84	33,9	38,90	39,1
	26,16		34,75		39,65	
	25,47		33,09		38,71	
A35F10	19,00	20,0	22,92	23,4	30,22	29,2
	20,11		23,78		28,50	
	20,93		25,34*		28,92	
A30F15	19,40	19,3	24,63	24,0	27,94	28,4
	19,33		24,78		28,76	
	19,12		22,72		28,52	
REF	18,24	18,4	33,98*	29,4	38,96	38,4
	18,47		30,32		37,89	
	18,35		28,50		46,25*	

Obs.: * Valores excluídos da definição do cálculo de resistência à compressão média (desvio-padrão > 5%)

DATA 30 de outubro de 2020

RESPONSÁVEL Jonas Franco