

**EFEITOS DO TEOR DE GIPSITA NA MICROESTRUTURA DE
PASTAS DE CIMENTO LC³**

CHRISTIAN MOREIRA

Tese de Doutorado

**FACULDADE DE TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA**



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA - UnB
FACULDADE DE TECNOLOGIA - FT
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ESTRUTURAS E CONSTRUÇÃO CIVIL

**EFEITOS DO TEOR DE GIPSITA NA MICROESTRUTURA DE
PASTAS DE CIMENTO LC³**

CHRISTIAN MOREIRA

ORIENTADOR: Prof. Dr. JOÃO HENRIQUE DA SILVA REGO

DOCTORADO EM ESTRUTURAS E CONSTRUÇÃO CIVIL

BRASÍLIA/DF, MARÇO DE 2020

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

**EFEITOS DO TEOR DE GIPSITA NA MICROESTRUTURA DE
PASTAS DE CIMENTO LC³**

CHRISTIAN MOREIRA

**TESE SUBMETIDA AO DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL E
AMBIENTAL DA FACULDADE DE TECNOLOGIA DA UNIVERSIDADE DE
BRASÍLIA COMO PARTE DOS REQUISITOS PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO
DE DOUTOR EM ESTRUTURAS E CONSTRUÇÃO CIVIL.**

APROVADO POR:

**Prof. Dr. JOÃO HENRIQUE DA SILVA REGO, (PECC – UnB)
(Orientador)**

**Prof. Dr. FERNANDO PELISSER, (UFSC)
(Examinador Externo)**

**Prof. Dr. JUAREZ HOPPE FILHO, (UFOB)
(Examinador Externo)**

**Prof. Dr. CLAUDIO H. DE ALMEIRA FEITOSA PEREIRA , (PECC - UnB)
(Examinador Interno)**

**Prof. Dra. VALDIRENE MARIA SILVA CAPUZZO, (PECC - UnB)
(Examinadora Interna - Suplente)**

BRASÍLIA/DF – MARÇO – 2020

FICHA CATALOGRÁFICA

CHRISTIAN MOREIRA

Efeitos do Teor de Gipsita na Microestrutura de Pastas de Cimento LC³ [Distrito Federal, 2020]

216p, (ENC/FT/UnB, Doutor, Estruturas e Construção Civil, 2020).

Tese de Doutorado – Universidade de Brasília. Faculdade de Tecnologia.

Departamento de Engenharia Civil e Ambiental.

1. Cimento LC³

2. Cimento Portland

3. Argila Calcinada

4. Fíler Calcário

5. Gipsita

I. ENC/FT/UnB

II. Título (Doutor)

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

MOREIRA, C. (2020). Efeitos do Teor de Gipsita na Microestrutura de Pastas de Cimento LC³. Tese de Doutorado em Estruturas e Construção Civil, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 216p.

CESSÃO DE DIREITOS

AUTOR: Christian Moreira

TÍTULO: Efeitos do Teor de Gipsita nas Característica Mecânicas de Argamassas e na Microestrutura de Pastas de Cimento LC³

GRAU: Doutor

ANO: 2020

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

Christian Moreira
concretoleve.eng@gmail.com

DEDICATÓRIA

*Dedico este trabalho à Marília
Karine, cujo amor me trouxe de
volta para a luz.*

AGRADECIMENTOS

Ninguém escreve uma tese de doutorado trabalhando sozinho. Embora existam momentos solitários, a maior parte do processo só é possível pelo trabalho conjunto.

Inicio agradecendo meu orientador, professor João Henrique, pela dedicação, cuidado e paciência. Sem a sua inestimável contribuição, este trabalho não teria se concretizado.

Agradeço os colegas de doutorado, que várias vezes me auxiliaram na realização e interpretação de ensaios, na indicação de bibliografia e no apoio indispensável no dia a dia da pesquisa. Quero citar, em especial, os doutorandos Yuri Sotero, Matheus Ian e Divino Gabriel.

Agradeço ao professor Daniel Andrade, pelo auxílio competente e desinteressado, prestado em várias fases do trabalho.

Agradeço a todas as instituições, universidades ou laboratórios que prestaram sua contribuição, especialmente a UnB, o IESB, na pessoa do professor Matheus Leoni, a UFSC, na pessoa dos professores Philippe Gleize, Fernando Pelisser e Nágilla Azevedo Huerb, o Laboratório de Materiais Cerâmicos da UFRGS, o Centro Regional para o Desenvolvimento Tecnológico e Regional (CRTI) da Universidade Federal de Goiás, e a Universidade Estadual de Goiás por possibilitar a realização do ensaio de espectroscopia no infravermelho.

Agradeço à CAPES, pelo apoio financeiro vital para realização da pesquisa.

Agradeço a meus pais, sr. Acácio Gomes Moreira e sra. Sebastiana Mendanha Moreira, pelo amor incondicional a um filho às vezes descuidado e ausente.

Agradeço a meus filhos e enteadas, Pedro Henrique, João Pedro, Amanda, Clara, Luisa e Isabele, que todos os dias enchem minha vida de alegria.

Agradeço a Marília Karine, minha esposa muito amada, que é a rocha onde eu ancoo meu barquinho nas tempestades.

Agradeço, enfim, a Deus, o supremo arquiteto do universo, que mostra sua presença todos os dias e que nos permite viver rumo a um futuro repleto de realização e felicidade.

Muito obrigado a todos.

“Conhecereis a verdade, e a verdade vos libertará.”

João, 8:32

RESUMO

A sociedade tem exigido da indústria cimenteira soluções para minimizar a emissão de CO₂ causada pelo processo de fabricação de cimento Portland. A utilização de materiais cimentícios suplementares (MCS's) substituindo parte do clínquer é uma das opções mais viáveis para reduzir a emissão desse poluente. O cimento LC³ é um novo tipo de cimento que utiliza altos teores de MCS, contando com a reação sinérgica entre argila calcinada e fíler calcário para obter resistências mecânicas similares às dos cimentos tradicionais. Esta pesquisa se propôs a investigar a influência do conteúdo de gipsita nas propriedades da microestrutura de cimentos LC³, tendo em vista que o fator que mais restringe a maciça utilização de MCS é a queda da resistência mecânica nas primeiras idades, fator marcadamente influenciado pelo teor de gipsita. Na primeira etapa da pesquisa os materiais foram obtidos e caracterizados. Na segunda etapa da pesquisa foram produzidos 21 cimentos com variação dos tipos de MCS e teores de gipsita. O tempo de pega de cada cimento foi investigado. Posteriormente foram produzidas argamassas com relação água/cimento de 0,48. O espalhamento das argamassas foi padronizado com superplastificante. Foram moldados 6 corpos de prova para cada idade de análise (1, 3, 7, 28 e 91 dias). Os corpos de prova foram rompidos e suas resistências à compressão foram levantadas. Na terceira etapa utilizaram-se seis dos cimentos da Etapa 2, sendo 3 deles de referência e 3 deles LC³ com variação no teor de gipsita (3, 5 e 7%). Foram produzidas pastas destes cimentos e sua microestrutura foi analisada utilizando ensaios de resistência à compressão, reometria rotacional, calorimetria isotérmica, DRX, TG/DTG e porosimetria. Os maiores valores de resistência mecânica obtidos na etapa 2 foram os dos cimentos que utilizaram argilas calcinadas com maiores teores de caulinita e fíleres calcários com maiores teores de cálcio. O teor de gipsita que conduz a maiores valores de resistência mecânica nas primeiras idades foi o de 5% (1, 3 e 7 dias). Nas idades finais (28 e 91 dias) foi o de 7%. Com relação aos resultados da etapa 3 da pesquisa, de forma geral pode-se afirmar que o teor de gipsita altera as propriedades microestruturais dos cimentos LC³ especialmente nas primeiras idades, devido às mudanças ocorridas na cinética das reações. Os diferentes fenômenos de hidratação (produção de C-S-H, reação pozolânica e reação sinérgica entre argilas calcinadas e fíleres calcários) se interpolam e influenciam nas taxas de produção de Portlandita, fases AFm e etringita. O teor de gipsita não deixa de ter uma influência, embora menor, na microestrutura das pastas nas idades tardias.

Palavras Chave: cimento Portland, cimento LC³, argila calcinada, fíler calcário, gipsita

ABSTRACT

Society has demanded solutions from the cement industry to minimize CO₂ emissions caused by the Portland cement manufacturing process. The use of supplementary cementitious materials (SCM's) replacing part of the clinker is one of the most viable options to reduce the emission of this pollutant. LC³ cement is a new type of cement that uses high levels of SCM's, relying on the synergistic reaction between calcined clay and limestone filler to obtain mechanical strengths similar to those of traditional cements. This research aimed to investigate the influence of gypsum content on the properties of the LC³ cement microstructure at 1, 3, 7, 28 and 91 days, considering that the effects of varying gypsum content on these properties are poorly understood. In the first stage of the research, the materials were obtained and characterized. In the second stage of the research, 21 cements were produced with varying types of SCM's and gypsum contents. The setting time of each cement was investigated. Subsequently, mortars were produced with a water / cement ratio of 0.48. The spreading of mortars was standardized with superplasticizer. 6 specimens were molded for each age of analysis. The specimens were broken and their resistance to compression was raised. In the third step, six of the cements from step 2 were used, 3 of them as reference and 3 of them LC³ with variation in gypsum content (3, 5 and 7%). Pastes from these cements were produced and their microstructure was analyzed using tests of compressive strength, rotational rheometry, isothermal calorimetry, XRD, TG / DTG and porosimetry. The highest values of mechanical resistance obtained in step 2 were those of cements that used calcined clays with higher levels of kaolinite and calcareous fillers with higher levels of calcium. The gypsum content that leads to higher values of mechanical resistance in the early ages was 5% (1, 3 and 7 days). In the final ages (28 and 91 days) it was 7%. Regarding the results of step 3 of the research, in general it can be said that the gypsum content alters the microstructural properties of LC³ cements, especially in the early ages, due to changes in the kinetics of the reactions. The different hydration phenomena (production of C-S-H, pozzolanic reaction and synergistic reaction between calcined clays and limestone filaments) interpolate and influence the production rates of Portlandite, AFm and ettringite phases. The gypsum content has an influence, albeit minor, on the microstructure of pastes in late ages.

Keywords: Portland cement, LC3 cement, calcined clay, limestone filler, gypsum

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 IMPORTÂNCIA DO TEMA.....	1
1.2 MOTIVAÇÃO PARA REALIZAÇÃO DA PESQUISA.....	3
1.3 OBJETIVOS.....	4
1.3.1 Objetivo Geral.....	4
1.3.2 Objetivos específicos.....	4
1.4 ESTRUTURA DO TRABALHO.....	5
2 HIDRATAÇÃO DO CIMENTO E O PAPEL DA GIPSITA.....	6
2.1 FASES DA HIDRATAÇÃO DO CIMENTO.....	6
2.1.1 Explicações para a diminuição das taxas de reação em sistemas de cimento Portland.....	7
2.1.2 Hidratação do C₃S e formação do C-S-H e CH.....	9
2.1.3 Efeito do teor de Gipsita na hidratação do cimento Portland nas primeiras idades.....	10
2.1.3.1 Parâmetros de controle da segunda etapa da reação no sistema C ₃ A / CaSO ₄	12
2.2 CIMENTOS CONTENDO MATERIAIS CIMENTÍCIOS SUPLEMENTARES (MCS).....	13
2.2.1 Cimentos contendo fíler calcário.....	13
2.2.1.1 Hidratação de cimentos compostos com fíler calcário.....	16
2.2.1.2 Conclusões – cimentos com fíler calcário.....	18
2.2.2 Cimentos contendo argilas calcinadas.....	18
2.2.2.1 Calcinação das argilas.....	19
2.2.2.2 Influência da temperatura de calcinação no comportamento pozolânico.....	20
2.2.2.3 Hidratação dos cimentos com argilas calcinadas.....	22
2.2.2.4 Conclusões – cimentos com argila calcinada.....	25
3 CIMENTOS LC³.....	27
3.1 HIDRATAÇÃO E PROPRIEDADES DO CIMENTO LC ³	28
3.1.1 Reação sinérgica entre fíler calcário e argila calcinada nos cimentos LC³.....	29
3.1.2 Fatores que influenciam o desempenho do cimento LC³.....	34
3.1.2.1 Proporção de substituição do clínquer.....	34
3.1.2.2 Proporção entre Argila calcinada e fíler calcário.....	36

3.1.2.3 Teor de caulinita presente na argila.....	36
3.1.2.4 Finura dos elementos.....	40
3.1.2.5 Influência do teor de gipsita.....	43
3.1.2.6 Conclusões - cimentos LC ³	44
4. PROGRAMA EXPERIMENTAL.....	46
4.1 SELEÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS.....	46
4.1.1 Obtenção e caracterização dos materiais.....	46
4.1.2 Caracterização dos materiais.....	47
4.1.3 Ensaios realizados para a caracterização dos materiais.....	48
4.1.3.1 Difração de raios X.....	48
4.1.3.2 Granulometria a laser.....	49
4.1.3.3 Superfície específica BET.....	49
4.1.3.4 Caracterização química por fluorescência de raios X.....	50
4.2 AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DOS CIMENTOS LC ³	50
4.2.1 Mistura do clínquer com a gipsita e produção dos cimentos LC³	50
4.3 PRODUÇÃO E COMPOSIÇÃO DOS CIMENTOS LC ³	56
4.3.1 Preparação das pastas.....	59
4.3.2 Análise Estatística.....	60
4.3.3 Ensaios para avaliação da microestrutura pastas de cimento.....	61
4.3.3.1 Reometria Rotacional.....	62
4.3.3.2 Calorimetria Isotérmica.....	66
4.3.3.3 Difração de Raios X.....	64
4.3.3.4 Análise térmica (TG/DTG).....	65
4.3.3.5 Porosimetria por intrusão de mercúrio.....	67
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	69
5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS.....	69
5.1.1 Fluorescência de Raios – X.....	69
5.1.1.1 Estimativa das fases do clínquer pelas equações de Bogue.....	70
5.1.2 Difração de Raios X (DRX).....	71
5.1.3 Superfície específica BET.....	75
5.1.4 Granulometria Laser.....	76

5.2	AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DOS CIMENTOS LC ³	78
5.2.1	Teor de Superplastificante.....	79
5.2.2	Evolução da resistência à compressão das composições cimentícias.....	79
5.2.3	Tempos de pega.....	90
5.3	RESULTADOS DOS ENSAIOS DE MICROESTRUTURA DOS CIMENTOS LC ³	91
5.3.1	Caracterização dos cimentos LC ³	92
5.3.2	Avaliação no estado fresco.....	93
5.3.3	Resistência à a compressão das pastas.....	93
5.3.4	Reometria rotacional.....	96
5.3.5	Calorimetria Isotérmica.....	98
5.3.5.1	Primeiro Pico – Dissolução ou molhagem.....	102
5.3.5.2	Influência do teor de gipsita no segundo e terceiro picos de hidratação do cimento LC ³	103
5.3.6	Difração de Raios X.....	104
5.3.6.1	Conclusões das análises de DRX.....	122
5.3.7	Termogravimetria (TG-DTG).....	123
5.3.7.1	Conclusões da Termogravimetria.....	126
5.3.8	Porosimetria por Intrusão de Mercúrio.....	127
5.3.8.1	Conclusões da Porosimetria.....	136
6	CONCLUSÕES.....	137
6.1	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	139
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	140
	APÊNDICES.....	153

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Relação entre o crescimento das agulhas de etringita e a curva de evolução de calor (MOTA, MATSCHEI e SCRIVENER, 2015).....	9
Figura 2.2 – Taxa de liberação de calor (a) e liberação de calor acumulado (b) medidas através de calorimetria isotérmica para o C ₃ A com diferentes conteúdos de gipsita, sendo 20, 33 e 45% em massa (JOSEPH, SKIBSTED e CIZER, 2019).....	11
Figura 2.3 - Gráfico de calorimetria isotérmica feitos em três amostras, com conteúdos diferentes de gipsita, 10, 20 e 35% (JOSEPH, SKIBSTED e CIZER, 2019).....	12
Figura 2.4 - Taxa de evolução de calor do cimento Portland, na presença de fíler e na presença de escória (SCRIVENER, JUILLAND E MONTEIRO, 2015).....	15
Figura 2.5 - Esquema comparativo entre um sistema contendo adições e um que não contém adições (SCRIVENER, JUILLAND E MONTEIRO, 2015).....	16
Figura 2.6 - Representação esquemática da desidroxilação da caulinita (SAN NICOLAS, 2011).....	19
Figura 2.7 - Curvas TGA e DTG de uma argila caulínica calcinada a 600, 750, 800 e 850°C (SCRIVENER et al., 2019).....	21
Figura 2.8 - Gráficos de difração por raios X das pastas de cimento em diferentes idades, sendo PC cimento Portland puro, 15A1 cimento utilizando argila calcinada com 60% de caulinita e 15% de substituição de clínquer, 30A1 cimento utilizando argila calcinada com 60% de caulinita e 30% de substituição de clínquer, 15A2 cimento utilizando argila calcinada com 40% de caulinita e 15% de substituição de clínquer, 30A2 cimento utilizando argila calcinada com 40% de caulinita e 30% de substituição de clínquer (TIRONI et al, 2014).....	23
Figura 2.9 – Evolução do calor liberado em pastas feitas com cimento sem substituição por argila calcinada (B-filer) e compostas com argilas calcinadas (B-66 e B-86) (ALUJAS et al., 2015).....	24
Figura 2.10 - Calor liberado por grama de cimento (ALUJAS et al., 2015).....	25
Figura 3.1 – Resistência à compressão, aos 28 dias, em MPa em misturas contendo 70% de cimento e 30% de argila calcinada e filler calcáreo, como função da relação argila / argila + fíler (DAMIDOT et al., 2011).....	30

Figura 3.2 - Resistência a compressão das argamassas aos 1, 7, 28 e 90 dias (ANTONI et al., 2012).....	31
Figura 3.3 - Resistência mecânica a 90 dias em sistemas de cimento Portland puro, 5, 10 ou 15% de metacaulim ou fíler de quartzo (a) e sistemas com 30% de substituição do clínquer por fíler calcário mais 5, 10 ou 15% de metacaulim ou fíler de quartzo (b), sendo mtc, metacaulim e OPC cimento Portland comum (PUERTA-FALLA et al, 2015).....	33
Figura 3.4 - Relação entre o conteúdo de Portlandita a 90 dias e o percentual de metacaulim existente no sistema (a) relação percentual entre o conteúdo de Portlandita a 90 dias e o percentual de metacaulim existente no sistema, neste caso também com a presença de fíler calcário (b) (PUERTA-FALLA et al, 2015).....	34
Figura 3.5 - Comparação da resistência mecânica aos 28 dias para vários sistemas cimentícios com diferentes índices de substituição do clínquer (MARTIRENA e SCRIVENER, 2015).....	35
Figura 3.6 - Resistências mecânicas obtidas com cimentos LC ³ , produzidos em vários países, com argilas de diferentes porcentagens de caulinita (30% argila calc. e 15% fíler) (SCRIVENER, 2014).....	37
Figura 3.7 - Resultados dos testes de Frattini realizados em várias amostras mostram a atividade pozolânica das misturas contendo argila calcinada (TIRONI, SCIAN e IRASSAR, 2015).....	38
Figura 3.8 - Resistências mecânicas das diversas misturas de argila calcinada e fíler calcário (TIRONI, SCIAN e IRASSAR, 2015).....	39
Figura 3.9 - Efeito da finura do clínquer na resistência mecânica das misturas para um clínquer grosso (CFF) e um clínquer fino (FFF) (VIZCAINO et al., 2015).....	41
Figura 3.10 - Curvas de calorimetria isotérmica, calor acumulado e evolução de calor do clínquer, para um clínquer grosso (CFF) e um clínquer fino (FFF) (VIZCAINO et al., 2015).....	42
Figura 3.11 – Relação percentual entre resistências mecânicas de cimentos LC ³ com vários teores de gipsita (ANTONI et al., 2012).....	44
Figura 4.1 - Ensaio que foram realizados para caracterização dos materiais.....	47
Figura 4.2 – Difratômetro de Raios X utilizado na pesquisa.....	48

Figura 4.3 – Equipamento de abrasão Los Angeles adaptado para moagem de clínquer e gipsita (foto do autor).....	51
Figura 4.4 – Clínquer e gipsita in natura aguardando moagem.....	52
Figura 4.5 - Ações realizadas na etapa 2 da pesquisa.....	56
Figura 4.6 – Ensaios que foram realizados nesta pesquisa para investigar a microestrutura das pastas de cimento LC ³	57
Figura 4.7 - Calorímetro de condução utilizado neste ensaio.....	63
Figura 4.8 – Esquema de liberação de calor durante as reações de hidratação em função do tempo: (a) curva de fluxo de calor dividida em estágios, (b) o significado de cada pico ou patamar.....	64
Figura 5.1 - Difratoograma de raios X do clínquer.....	71
Figura 5.2 - Difratoogramas da argila calcinada e do metacaulim.....	72
Figura 5.3 -Difratoograma de Raios-X dos fíleres calcários.....	74
Figura 5.4 -Difratoograma de Raios X da Gipsita.....	75
Figura 5.5 - Granulometria a Laser da Argila calcinada e do Metacaulim	76
Figura 5.6 - Granulometria a Laser dos Fíleres.....	77
Figura 5.7 – Perfis de fluxo de calor até as 72 horas.....	99
Figura 5.8 – Perfis de calor acumulado até as 72 horas.....	100
Figura 5.9 - Curvas de fluxo de calor das pastas até a idade de 1 hora.....	102
Figura 5.10 - Curvas de fluxo de calor liberado e calor acumulado ao longo do tempo (24 horas) das pastas de cimentos LC ³ estudadas.....	103
Figura 5.11 – Gráficos de DRX das pastas cimento na idade de 1 dia, sendo 1: stralingita; 2: etringita; 3.: monossulfato; 4: hemicarboaluminato; 5: monocarboaluminato; 6: Portlandita.....	107
Figura 5.12 – Gráficos de DRX das pastas cimento na idade de 3 dias, sendo 1: stralingita; 2: etringita; 3.: monossulfato; 4: hemicarboaluminato; 5: monocarboaluminato; 6: Portlandita.....	111
Figura 5.13 – Gráficos de DRX das pastas cimento na idade de 7 dias, sendo 1: stralingita; 2: etringita; 3.: monossulfato; 4: hemicarboaluminato; 5: monocarboaluminato; 6: Portlandita.....	114

Figura 5.14 – Gráficos de DRX das pastas cimento na idade de 28 dias, sendo 1: stralingita; 2: etringita; 3.: monossulfato; 4: hemicarboaluminato; 5: monocarboaluminato; 6: Portlandita.....	117
Figura 5.15 – Gráficos de DRX das pastas cimento na idade de 28 dias, sendo 1: stralingita; 2: etringita; 3.: monossulfato; 4: hemicarboaluminato; 5: monocarboaluminato; 6: Portlandita.....	120
Figura 5.16 - Termogravimetria (TG/DTA) das pastas com 3% de gipsita e 3 dias de hidratação.....	123
Figura 5.17 – Gráfico do teor percentual de portlandita com relação à massa de aglomerante com 1, 3, 7, 28 e 91 dias dos cimentos de referência e dos cimentos LC ³	125
Figura 5.18 - Gráfico do teor percentual de CaCO ₃ com relação à massa total da amostra com 1, 3, 7, 28 e 91 dias dos cimentos de referência e dos cimentos LC ³	127
Figura 5.19 - Gráficos de porosimetria dos tipos volume de mercúrio incremental <i>versus</i> diâmetro dos poros (a) e volume de mercúrio cumulativo <i>versus</i> diâmetro dos poros (b) para as seis pastas estudadas.	128
Figura 5.20 - Gráficos de porosimetria dos tipos volume de mercúrio incremental <i>versus</i> diâmetro dos poros (a) e volume de mercúrio cumulativo <i>versus</i> diâmetro dos poros (b) para as pastas com 3% de gipsita.	130
Figura 5.21 - Gráficos de porosimetria dos tipos volume de mercúrio incremental <i>versus</i> diâmetro dos poros (a) e volume de mercúrio cumulativo <i>versus</i> diâmetro dos poros (b) para as pastas com 5% de gipsita.....	132
Figura 5.22 - Gráficos de porosimetria dos tipos volume de mercúrio incremental <i>versus</i> diâmetro dos poros (a) e volume de mercúrio cumulativo <i>versus</i> diâmetro dos poros (b) para as pastas com 7% de gipsita.....	133
Figura 5.23 - Gráficos de porosimetria dos tipos volume de mercúrio incremental <i>versus</i> diâmetro dos poros (a) e volume de mercúrio cumulativo <i>versus</i> diâmetro dos poros (b) para as pastas de cimento LC ³ com diferentes teores de gipsita.....	135

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Proporções de adição de metacaulim e filler calcário ao cimento Portland (ANTONI et al., 2012).....	31
Tabela 3.2 - Distribuição dos poros nas pastas aos 2 e aos 28 dias (TIRONI, SCIAN e IRASSAR, 2015).....	39
Tabela 4.1 – Variáveis dependentes e independentes desta etapa da pesquisa	53
Tabela 4.2 – Aglomerantes utilizados nas argamassas produzidas nesta etapa da pesquisa.....	53
Tabela 4.3 - Quantitativo em gramas dos materiais utilizados em cada uma das argamassas.....	55
Tabela 4.4 – Materiais para execução de cada corpo de prova de pasta.....	57
Tabela 4.5 – Variáveis dependentes e independentes desta etapa da pesquisa.....	58
Tabela 4.6 – Faixas de temperatura de decomposição dos compostos mais importantes do cimento LC ³	66
Tabela 4.7 – Faixas de temperatura adotadas para análise.....	66
Tabela 5.1 -Resultados da fluorescência de Raios X dos materiais utilizados na pesquisa.....	69
Tabela 5.2 – Resultados de superfície específica BET.....	75
Tabela 5.3 - Diâmetros referentes a 10%, 50% e 90% do material passante e diâmetro médio.....	77
Tabela 5.4 - Teores de superplastificante utilizados em cada uma das argamassas.....	78
Tabela 5.5 – ANOVA para a resistência à compressão aos 1, 3, 7, 28 e 91 dias de hidratação, para a variável tipo de argila calcinada.....	79
Tabela 5.6 – ANOVA para a resistência à compressão aos 1, 3, 7, 28 e 91 dias de hidratação, para a variável teor de carbonato de cálcio existente nos fíleres calcários.....	80
Tabela 5.7 - Resultados de resistência à compressão das argamassas, já submetidos ao Teste de Duncan, para um dia de hidratação.....	81
Tabela 5.8 - Argamassas testadas divididas em grupos de resistências.....	81
Tabela 5.9 - Resultados de resistência à compressão das argamassas, já submetidos ao Teste de Duncan, para 3 dias de hidratação.....	83
Tabela 5.10 - Argamassas testadas divididas em grupos de resistências aos 3 dias.....	84

Tabela 5.11 - Resultados de resistência à compressão das argamassas, já submetidos ao Teste de Duncan, para 7 dias de hidratação.....	85
Tabela 5.12 - Argamassas testadas divididas em grupos de resistências aos 7 dias.	86
Tabela 5.13 - Resultados de resistência à compressão das argamassas, já submetidos ao Teste de Duncan, para 28 dias de hidratação.....	87
Tabela 5.14 - Argamassas testadas divididas em grupos de resistências aos 28 dias.	87
Tabela 5.15 - Resultados de resistência à compressão das argamassas, já submetidos ao Teste de Duncan, para 91 dias de hidratação.....	89
Tabela 5.16 - Argamassas testadas divididas em grupos de resistências aos 91 dias.	89
A tabela 5.17 - Resultados dos tempos de início e fim de pega para as argamassas estudadas nesta etapa.....	91
Tabela 5.18 - Resultados da fluorescência de Raios X dos cimentos selecionados para a etapa 3.....	92
Tabela 5.19 - Dosagem de aditivo superplastificante e espalhamentos obtidos.....	93
Tabela 5.20 – ANOVA para a resistência à compressão aos 1, 3, 7, 28 e 91 dias de hidratação.....	94
Tabela 5.21 – Classificação por grupos de resistência à compressão aos 1, 3, 7 dias.....	94
Tabela 5.22 – Classificação por grupos de resistência à compressão aos 28 e 91 dias	95
Tabela 5.23 - Valores médios de tensão de escoamento e viscosidade aparente obtidos para as pastas.....	97
Tabela 5.24 - Resumo com os resultados dos ensaios.....	101
Tabela 5.25 - Principais compostos identificados por DRX.....	105
Tabela 5.26 - Resultados percentuais de perda de massa do CH e da calcita e os índices de perda de massa nas pastas com 3% de gipsita e 3 dias de hidratação.....	124
Tabela 5.27 - Parâmetros adotados para a análise dos gráficos de porosimetria e significado de cada parâmetro.....	127
Tabela 5.28 - Resultados do ensaio de porosimetria por inclusão de mercúrio.....	128

1. INTRODUÇÃO

1.1 IMPORTÂNCIA DO TEMA

O cimento Portland é um dos produtos mais consumidos do mundo. Concretos e argamassas respondem por uma fatia imensa do mercado de materiais, sendo vitais ao desenvolvimento da indústria da construção de edifícios e de infraestrutura. Tão grande é sua importância, que os índices de produção e consumo de cimento Portland costumam servir de indicadores de crescimento ou retração da economia nacional (BISHNOI et al., 2014).

O cimento Portland é baseado em clínquer. O clínquer é o resultado final de uma mistura de rocha carbonática e argila, que são moídos, homogeneizados e submetidos à uma queima em altas temperaturas. O produto final é resfriado rapidamente. Esse processo envolve grandes emissões de CO₂, devidos à queima de combustíveis e ao processo de descarbonatação da rocha. No ano de 2016 foram fabricados 4,13 Gigatoneladas de cimento, o que torna a manufatura do produto responsável por 6 – 7% de todas as emissões antropogênicas de CO₂ (SCHNEIDER, 2019).

Por isso o processo de produção do cimento é considerado lesivo ao meio ambiente. Tornou-se um ponto capital na indústria cimenteira o desenvolvimento de produtos que atendam a demandas tecnológicas e comerciais cada vez mais complexas e ao mesmo tempo sejam menos agressivos ao meio. Várias soluções tem sido experimentadas. Algumas delas envolvem a otimização dos processos de fabricação existentes, algumas a utilização de matérias primas e combustíveis alternativos, algumas a mudança da base química do cimento e, por fim, existem as soluções que sugerem a substituição do clínquer por outros materiais (GARTNER e HIRAO, 2015).

A mudança de paradigmas na fabricação do cimento é um processo lento, que envolve a pesquisa, a compilação de resultados, a mudança nas normas pertinentes e a aceitação do mercado. Uma das soluções mais viáveis encontradas é a utilização, em larga escala, de materiais cimentícios suplementares (MCS's) em composição com o clínquer (SCRIVENER et al., 2018).

A muitos anos são utilizados materiais cimentícios suplementares na fabricação de cimento. Os MCS's mais utilizados são a escória de alto forno, a cinza volante, a argila calcinada e o fíler calcário. Cinzas volantes e argilas calcinadas são adições pozolânicas,

que reagem com o hidróxido de cálcio (CH) gerado na hidratação do clínquer e formam C-S-H extra (SCHNEIDER, 2015).

A utilização de escória de alto forno e de cinza volante depende de sua disponibilidade que é vinculada a outros processos industriais. Os fíleres calcários são abundantes na natureza e sua utilização é consagrada em diversos países do mundo, existindo já, em normas técnicas internacionais, os critérios básicos de utilização desse MCS. No Brasil, a norma técnica ABNT NBR 16697 – Cimento Portland – Requisitos (2018) permite a utilização de até 25% de fíler calcário em substituição ao clínquer. As limitações quanto aos teores de adição de fíleres calcários são devidas ao efeito diluição que diminui a resistência mecânica, especialmente nas primeiras idades (JOHN et al., 2018).

As argilas podem ser termoativadas. O processo de calcinação desorganiza a estrutura cristalina do material, conferindo reatividade que permite que as argilas calcinadas sejam utilizadas como material pozolânico. Quanto maiores os teores de caulinita presentes na argila, mais eficiente é a reação pozolânica (AVET e SCRIVENER, 2018).

Recentemente foi observada uma reação sinérgica, que ocorre entre argilas calcinadas e fíleres calcários, nos cimentos que possuem esses materiais em sua composição. Tais cimentos foram chamados de LC³, ou *limestone / calcined clay cement*, e começaram a ser produzidos, inicialmente de forma experimental, principalmente na Índia e em Cuba (VIZCAINO et al, 2015, EMMANUEL et al., 2016).

Observou-se que mesmo argilas com baixos teores de caulinita podem ser utilizadas com bons resultados. Tal fato abre um campo vasto de possibilidades, já que as argilas calcinadas, em composição com os fíleres calcários, podem substituir o clínquer sem alterar substancialmente as propriedades mecânicas do cimento, com emissão menor de CO₂ e utilizando as plantas de produção existentes praticamente sem alteração (SCRIVENER et al., 2019).

Neste contexto, este trabalho apresenta uma investigação dos efeitos da variação dos tipos de materiais cimentícios suplementares nas características mecânicas de argamassas feitas com cimento LC³. Buscou-se aferir a eficiência de materiais nacionais efetivamente utilizados pela indústria cimenteira na produção desse tipo de cimento.

O maior problema apontado pela literatura para a utilização massiva de MCS's nos cimentos é a diminuição das resistências mecânicas nas primeiras idades (JOHN et al., 2018). A formação de produtos de hidratação nas fases iniciais da reação é

marcantemente influenciada pelos teores de gipsita presentes no cimento, já que este composto é utilizado para retardar a reação dos aluminatos e influencia também na hidratação dos silicatos.

Encontrar um teor de gipsita que permita o desenvolvimento de resistências mecânicas mais altas nas primeiras idades, sem alterar outras propriedades do cimento LC³, é, portanto, um problema a ser resolvido. Visando compreender o resultado da variação do teor de gipsita na hidratação dos cimentos, pastas com diferentes teores de gipsita foram avaliadas quanto à microestrutura, com a utilização de diversas técnicas.

1.2 MOTIVAÇÃO PARA REALIZAÇÃO DA PESQUISA

Os teores de metacaulinita presentes nas argilas calcinadas e de carbonato de cálcio presentes nos fíleres calcários são apontados como fatores importantes no desenvolvimento dos produtos de hidratação dos cimentos LC³ (SCRIVENER, 2019; AQEL e PANESAR, 2016). É importante compreender se a utilização de argilas calcinadas com teores moderados de metacaulinita é viável para a fabricação de cimentos LC³. É importante compreender, também, o papel do teor de carbonato de cálcio existente nos fíleres calcários nas características mecânicas das argamassas de cimento LC³. Esse conhecimento possibilitaria a utilização de materiais mais comuns, como os encontrados próximos ao Distrito Federal – Brasil, viabilizando a produção de cimentos LC³ com baixo custo.

O maior problema apontado para a utilização de teores mais altos de MCS's é a queda de desempenho mecânico nas primeiras idades, que ocorre pela substituição de clínquer por um material menos reativo, com conseqüente diminuição na produção de C-S-H.

A gipsita é um composto que atua principalmente nas primeiras idades das reações de hidratação, funcionando como um regulador de pega, atrasando a reação dos aluminatos e, assim, permitindo que argamassas e concretos sejam transportados e inseridos nas formas. Nos cimentos tradicionais, os teores de gipsita são convencionados pelas indústrias de 4 a 6% da massa de clínquer. A variação desses teores traz mudanças na cinética de hidratação, alterando o modo e a velocidade das reações químicas.

Acredita-se que a variação dos teores de gipsita em pastas de cimento LC³ altere a cinética de hidratação, os produtos formados e, conseqüentemente, as características da microestrutura da pasta.

A melhora do desempenho mecânico nas primeiras idades, influenciado pelo teor de gipsita existente no cimento, viabilizaria a utilização de teores mais altos de MCS's, como aqueles praticados nos cimentos LC³.

O presente trabalho se insere no Programa de Pós Graduação Strictu Sensu em Estruturas e Materiais de Construção da Faculdade de Engenharia Civil e Ambiental da UnB, onde atende à linha de pesquisa: Tecnologia, Processos, Componentes e Materiais de Construção. Neste sentido, os trabalhos de Lins (2017) e Rochi e Oliveira (2017) foram pioneiros ao investigar as propriedades de cimentos com altos índices de materiais cimentícios suplementares (MCS).

Esta tese buscará compreender os efeitos da variação do tipo de MCS e do teor de gipsita na microestrutura das pastas de cimento LC³ em várias idades, buscando a formulação que conduza às respostas mais favoráveis, tanto do ponto de vista técnico, quanto do ponto de vista econômico.

1.3 OBJETIVOS

Esta seção discute brevemente o escopo desta pesquisa, apresentando seus objetivos.

1.3.1 Objetivo Geral

O objetivo geral estabelecer os efeitos da variação do tipo de MCS e do teor de gipsita nas características mecânicas de argamassas e na microestrutura de pastas de cimento LC³.

1.3.2 Objetivos específicos

Este trabalho tem como objetivos específicos:

- avaliar as diferenças existentes entre a incorporação de argilas calcinadas com altos e moderados teores de metacaulinita nas propriedades mecânicas do cimento LC³;

- avaliar o efeito da utilização de fileres calcários com teores variados de cálcio na resistência à compressão de argamassas confeccionadas com cimentos LC³;
- investigar o efeito da variação do teor de gipsita na resistência à compressão e tempos de pega de argamassas de cimento LC³;
- analisar os efeitos da variação de gipsita na microestrutura de pastas de cimentos LC³ formulados com os mesmos tipos de MCS, nas primeiras idades;
- analisar os efeitos da variação de gipsita na microestrutura de pastas de cimentos LC³ formulados com os mesmos tipos de MCS, em idades tardias;

1.4 ESTRUTURA DO TRABALHO

O primeiro capítulo deste trabalho apresenta uma introdução com a motivação e a importância do tema. Além disto são apresentados os objetivos do trabalho e a sua estrutura.

O segundo e terceiro capítulos contêm a revisão da bibliografia. O segundo capítulo aborda o papel da gipsita na hidratação dos cimentos. O terceiro capítulo aborda, especificamente, o cimento LC³.

O quarto capítulo descreve o programa experimental realizado, as metodologias empregadas para a caracterização dos materiais, determinação das propriedades mecânicas e da microestrutura de pastas de cimento LC³.

O quinto capítulo descreve e discute os resultados obtidos no programa experimental.

O sexto capítulo apresenta as conclusões que foram compiladas e as sugestões para trabalhos futuros.

Finalmente, apresentam-se as referências bibliográficas utilizadas para a realização deste trabalho e os anexos produzidos.

2 HIDRATAÇÃO DO CIMENTO PORTLAND E O PAPEL DA GIPSITA

Para a compreensão do papel da gipsita nas reações do cimento LC^3 , faz-se necessário estudar o processo de hidratação do cimento Portland. O fenômeno de hidratação é complexo e as reações químicas envolvidas superam a conversão simples de anidros em hidratos correspondentes (SCRIVENER, JUILLAND e MONTEIRO, 2015).

O cimento Portland se constitui em uma mistura heterogênea de vários compostos, e o processo de hidratação consiste na ocorrência de reações simultâneas dos compostos anidros com água. Entretanto, os compostos não hidratam à mesma velocidade. O C_3A é conhecido por hidratar mais rapidamente do que os silicatos. Na verdade, o enrijecimento (perda de consistência) e a pega (solidificação) características da pasta de cimento Portland, são amplamente determinados por reações de hidratação envolvendo os aluminatos (ZHANG e ZHANG, 2008).

2.1 FASES DA HIDRATAÇÃO DO CIMENTO PORTLAND

As fases da hidratação do cimento podem ser descritas como se segue:

Fase I – Pré Indução – O cimento começa a ser dissolvido na água e forma-se uma solução iônica de K^+ e Na^+ . O sulfato de cálcio se dissolve até a saturação, liberando Ca^{2+} e SO_4^{2-} . C_3A e C_4AF reagem com os íons sulfato disponíveis para formar agulhas de etringita na superfície dos grãos de cimento e um gel amorfo de C-S-H. Essas reações promovem o primeiro pico exotérmico, depois de 15 a 20 minutos de iniciada a hidratação (LEA, 2019). A grande reatividade do C_3A pode levar à pega instantânea. Para evitar esse fenômeno e possibilitar a trabalhabilidade de pastas, argamassas e concretos, é adicionado sulfato de cálcio ao cimento, na forma de gipsita ou hemidrita (JOSEPH, SKIBSTED e CIZER, 2019).

Fase II – Domência – A hidratação do C_3A desacelera. A extensão desse período depende da quantidade de sulfato adicionado, sendo mais extenso quanto maior for a quantidade de sulfato. Ao final desse período o suprimento de gipsita se esgota (LEA, 2019).

Fase III – Aceleração – Ocorre a concentração máxima de íons em solução e as reações se reiniciam promovendo forte liberação de calor, que dá origem ao segundo pico exotérmico. e ocorre o fim da pega e o início do endurecimento (LEA, 2019; JOSEPH, SKIBSTED e CIZER, 2019).

Fase IV – Período de desaceleração – após o segundo pico exotérmico acontece a transformação de trissulfoaluminato de cálcio hidratado em monossulfaluminato de cálcio hidratado, pela sua reação com os íons de alumínio (LEA, 2019).

Fase V – Os íons de alumínio formam novos hidratos que, juntamente com os hidratos formados pelos íons de cálcio, formam uma proteção em torno do grão de cimento, iniciando a fase V. Essas reações são controladas pela difusão iônica. Um novo “ombro” pode ocorrer na curva, em geral associado a hidratação da ferrita ou conversão de AFt em AFm. A formação de AFm a partir da reação do AFt com o C₃A e o C₄AF ocorre por indisponibilidade de cálcio no sistema (LEA, 2019).

Ainda que o C₃A esteja presente no cimento em pequenas quantidades (5-10%) seu comportamento é crucial no controle do tempo de pega na hidratação do cimento. A presença de elementos minoritários, especialmente Na⁺, K⁺, Mg²⁺ e Fe³⁺ durante a clinquerização modifica a estrutura do C₃A (RHEINHEIMER et al., 2016).

Lea (2019) destaca que a hidratação se dá na seguinte ordem: C₃A, depois C₃S, seguido pelo C₄AF e por último o C₂S. O índice de hidratação de cada fase depende das características dos cristais, como tamanho e superfície específica; pela presença de adições e pela temperatura de queima.

2.1.1 Explicações para a diminuição das taxas de reação em sistemas de cimento Portland

Seguem abaixo alguns pontos a respeito do arrefecimento das reações no período de indução, em sistemas de cimento Portland, que já são consenso entre os especialistas:

- As superfícies dos grãos se hidratam e se cobrem de materiais como o C-S-H.
- Essa camada alterada formada por hidratos se mantém ao longo de todo processo de hidratação, permanecendo praticamente constante no período de aceleração e dependendo, unicamente, da área superficial da alita.
- O mecanismo primário que controla a cinética de hidratação até o fim do período de indução é a subsaturação com respeito a essa camada de hidratos.
- A reação de nucleação do C-S-H acontece rapidamente. A taxa de dissolução do C₃S se torna muito lenta quando a solução está supersaturada de hidróxido de cálcio.

A principal teoria para explicar o decréscimo nas taxas de reação na segunda etapa da hidratação era a teoria da barreira metaestável. Postulada por vários pesquisadores desde

a década de 60 do século passado (STEIN e STEVELS, 1964; FELDMAN e RAMANCHADRAN, 1966; CORSTANJE, STEIN e STEVELS, 1973; SKALNY e TADROS, 1977; COLLEPARDI et al., 1978, SCRIVENER e PRATT, 1984) esta teoria sustentava que uma barreira se etringita se formaria sobre os grãos de C_3A , a partir de um determinado momento, impedindo a difusão de íons entre a solução e a superfície dos grãos e retardando a reação de hidratação. Posteriormente a barreira metaestável se romperia ou ficaria porosa demais, permitindo novamente a difusão dos íons, com a aceleração das taxas de reação. Esta teoria se encontra hoje desacreditada (QUENNOZ e SCRIVENER, 2012; SCRIVENER, JUILLAND e MONTEIRO, 2015; JOSEPH, SKIBSTED e CIZER, 2019).

Minard et al. (2010) mostraram que a fase que pode ser observada no início da reação na superfície do C_3A , em sistemas com a presença de $CaSO_4$, é um hidrato Afm. Esse hidrato também é observado cobrindo os grãos de C_3A em sistemas sem $CaSO_4$, em que não há desaceleração das reações. Scrivener, Juilland e Monteiro (2015) afirmam que a teoria de barreira não é adequada para explicar o fenômeno e propõe uma outra hipótese segundo a qual a diminuição da taxa de reação seria devida à adsorção dos íons cálcio e sulfato em pontos de dissolução ativa de C_3A , atrasando a reação. Essa é a chamada Teoria Topoquímica. Segundo esses autores as evidências existentes apoiam fortemente essa hipótese.

No entanto, essa explicação foi refutada mais tarde, pois outros sulfatos adicionados ao C_3A , como Na_2SO_4 , não resultaram em retardo da reação. Myers et al. (2017) relataram recentemente falta de evidências que comprovem a adsorção específica de íons sulfato nas partículas de C_3A parcialmente dissolvidas.

Joseph, Skibsted e Cizer (2019) validam a afirmação que a hidratação antes do consumo de $CaSO_4$ é controlada por mecanismos de superfície. Embora a adsorção de íons cálcio e/ou sulfato possa explicar potencialmente os resultados experimentais atuais, uma nova hipótese foi proposta pelos autores. Ela sugere que a hidratação na presença de $CaSO_4$ é dificultada pela cobertura superficial da etringita na superfície ativa de C_3A . Isso é significativamente diferente da hipótese da camada de barreira da etringita, pois, na hipótese atual, o retardo seria governado pelo mecanismo de dissolução, e não por difusão, que é a proposta das teorias de barreira.

2.1.2 Hidratação do C₃S e formação do C-S-H e CH

No final do período de indução, o C-S-H e a Portlandita começam a crescer rapidamente. O CH não se precipita durante o período de indução e sua concentração aumenta progressivamente até atingir um estágio crítico. O mecanismo que controla o período de aceleração seria o crescimento do C-S-H (SCRIVENER et al., 2019).

Mota, Matschei e Scrivener (2015) propuseram que a cinética durante o pico principal de evolução do calor é controlada pelo crescimento de agulhas de C-S-H. As agulhas nucleam na superfície de grãos e, aquelas orientadas corretamente, crescem para fora. Quando a superfície está completamente coberta com agulhas, já não é possível para C-S-H crescer e, em vez disso, um produto interno denso começa a se formar. Este mecanismo é mostrado esquematicamente na Figura 2.1.

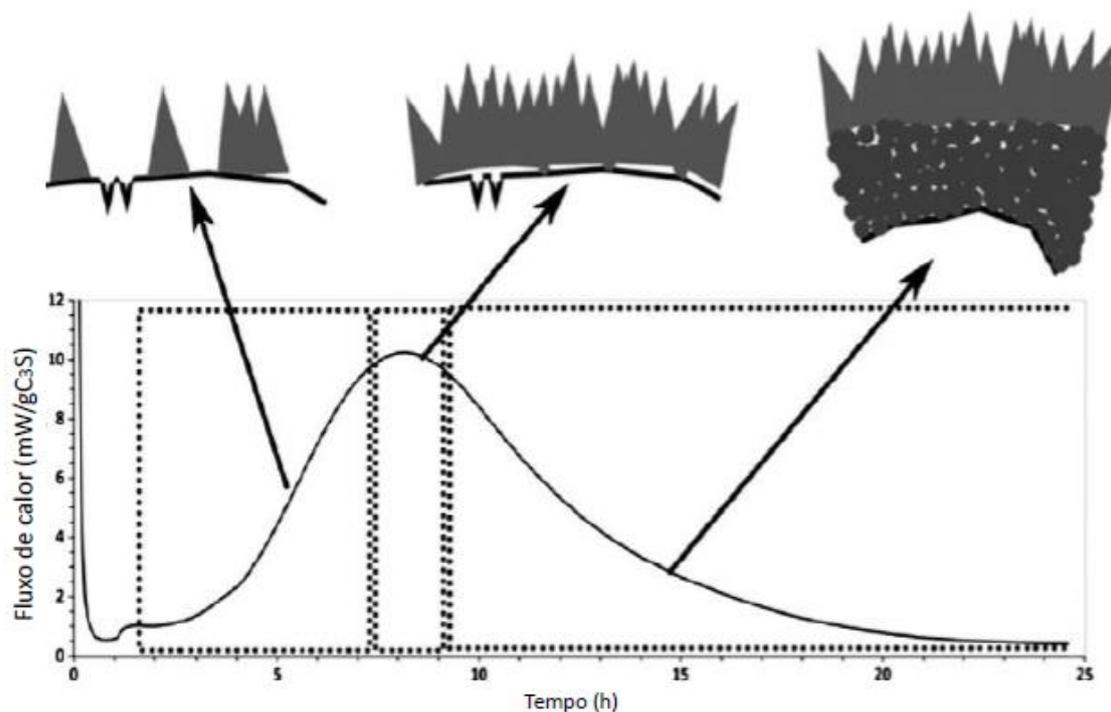


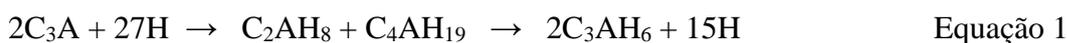
Figura 2.1 – Relação entre o crescimento das agulhas de C-S-H e a curva de evolução de calor (MOTA, MATSCHEI e SCRIVENER, 2015).

Nas idades tardias a taxa de hidratação é governada pelo processo de difusão. Vários fatores influenciam no processo, tais como consumo das pequenas partículas, para que só as grandes possam reagir, falta de espaço ou falta de água, sendo esse último o mais representativo (MOTA, MATSCHEI e SCRIVENER, 2015).

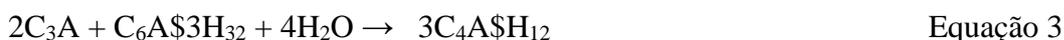
2.1.3 Efeito do teor de Gipsita na hidratação do cimento Portland nas primeiras idades

No cimento Portland, a gipsita é um regulador de pega. A utilização de gipsita, rica em CaSO_4 , em uma quantidade otimizada pode melhorar inúmeras características do cimento, tais como: resposta mecânica, variação dimensional e processo de hidratação. O conteúdo ótimo de gipsita em um cimento varia em torno de 5%. Ele depende das quantidades de SO_3 , C_3A e álcalis existentes no cimento e finura do mesmo (MOHAMMED e SAFIULLAH, 2018).

O aluminato tricálcico (C_3A) tem uma alta reatividade com a água e é o principal responsável pela pega instantânea do cimento. Sem gipsita na mistura o C_3A se dissolve rapidamente na água, levando à formação de cálcioaluminatos hidratados (C_2AH_8 , C_4AH_{19} e C_4AH_{13}) que se convertem depois em fases mais estáveis, chamadas hidrogarnets, C_3AH_6 , de acordo com as reações abaixo.:



Os conteúdos de gipsita são expressos em termos do conteúdo de SO_3 , que é limitado pelas normas de cimento. Depois da exaustão da gipsita o C_3A remanescente reage com a etringita para formar fases Afm (monossulfaluminato). A Equação 3 descreve o fenômeno.



Um conteúdo baixo de gipsita pode acelerar prejudicialmente o tempo de pega do cimento. Um conteúdo alto pode afetar a resistência mecânica, a estabilidade dimensional e a durabilidade do cimento, pela possibilidade de formação de etringita tardia. Nesses casos a etringita se forma com o concreto endurecido, causando tensões internas e fissuração (LIU e LAN, 2012).

Na realidade existe um conteúdo otimizado de gipsita que leva a um máximo desempenho mecânico e mínima retração. O conteúdo de gipsita envolve dois efeitos opostos: a gipsita acelera a hidratação do cimento, particularmente até o terceiro dia, o que melhora a resistência mecânica nas idades iniciais. Como efeito adverso está a

formação de expressivas quantidades de etringita, o que pode levar à fissuração interna. O conteúdo ótimo de gipsita depende da quantidade de SO_3 em sua composição, mas também das quantidades de C_3A , C_4AF e álcalis existentes no clínquer.

A gipsita aumenta a dissolução da alita e da belita, acelerando sua hidratação e produzindo C-S-H e Portlandita. Isso tem um efeito positivo sobre a resistência mecânica (MOHAMMED e SAFIULLAH, 2018).

Conforme relatado por Menetrier et al. (1980), na presença de CaSO_4 , a taxa de dissolução do C_3S aumenta especialmente nas primeiras idades, portanto, a precipitação de produtos de hidratação é melhorada. Soroka e Abayneh (1986) estabeleceram que o uso de um conteúdo apropriado de CaSO_4 melhora a qualidade de C-S-H, enquanto o excesso de CaSO_4 resulta em um gel inferior com uma relação C / S mais alta, o que diminuiria a resistência à compressão (JOSEPH, SKIBSTED e CIZER, 2019).

A Figura 2.2 mostra o efeito do conteúdo de gipsita no C_3A com respeito à taxa de liberação de calor e à liberação cumulativa de calor medido a partir da calorimetria isotérmica.

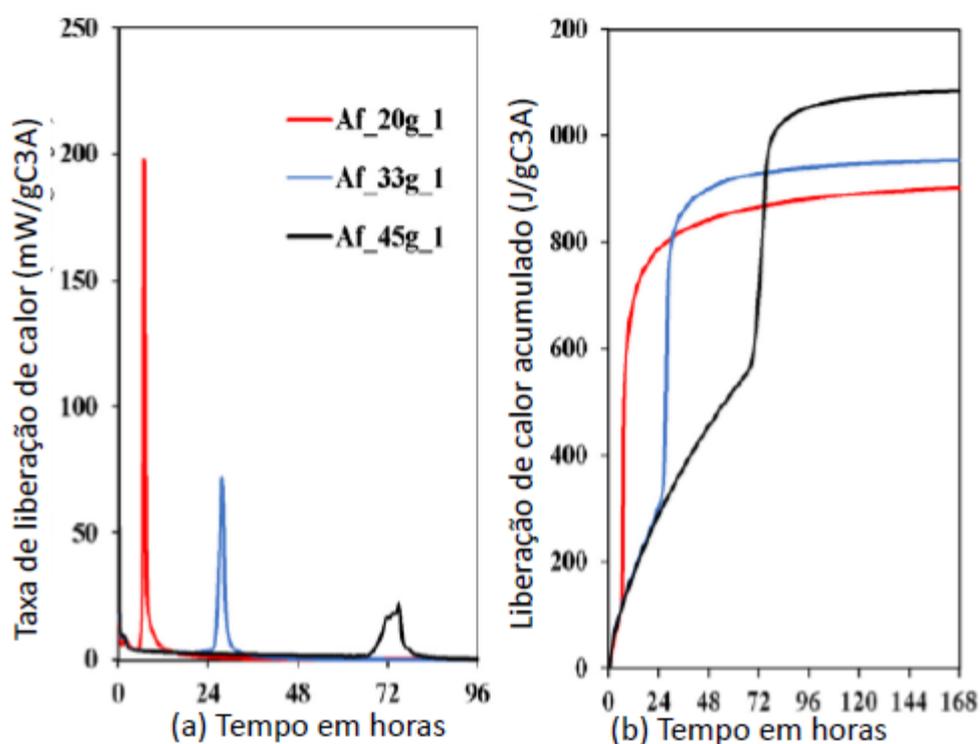


Figura 2.2 – Taxa de liberação de calor (a) e liberação de calor acumulado (b) medidas através de calorimetria isotérmica para o C_3A com diferentes conteúdos de gipsita, sendo 20, 33 e 45% em massa (JOSEPH, SKIBSTED e CIZER, 2019).

Com um aumento no conteúdo de gipsita, há um prolongamento no primeiro estágio da hidratação de C_3A . O pico principal da hidratação de C_3A (estágio 2) é claramente ampliado e sua intensidade é reduzida com o aumento da quantidade de $CaSO_4$. Há um aumento na liberação geral de calor com o aumento da adição de $CaSO_4$, o que reflete a maior entalpia de reação do sistema C_3A - $CaSO_4$ sendo maior que a reação C_3A com etringita ou com água.

2.1.3.1 Parâmetros de controle da segunda etapa da reação no sistema C_3A / $CaSO_4$

É observado que o C_3A e a etringita se dissolvem rapidamente e simultaneamente após a depleção da gipsita. A Figura 2.3 mostra um gráfico de calorimetria isotérmica feitos em três amostras, com conteúdos diferentes de gipsita.

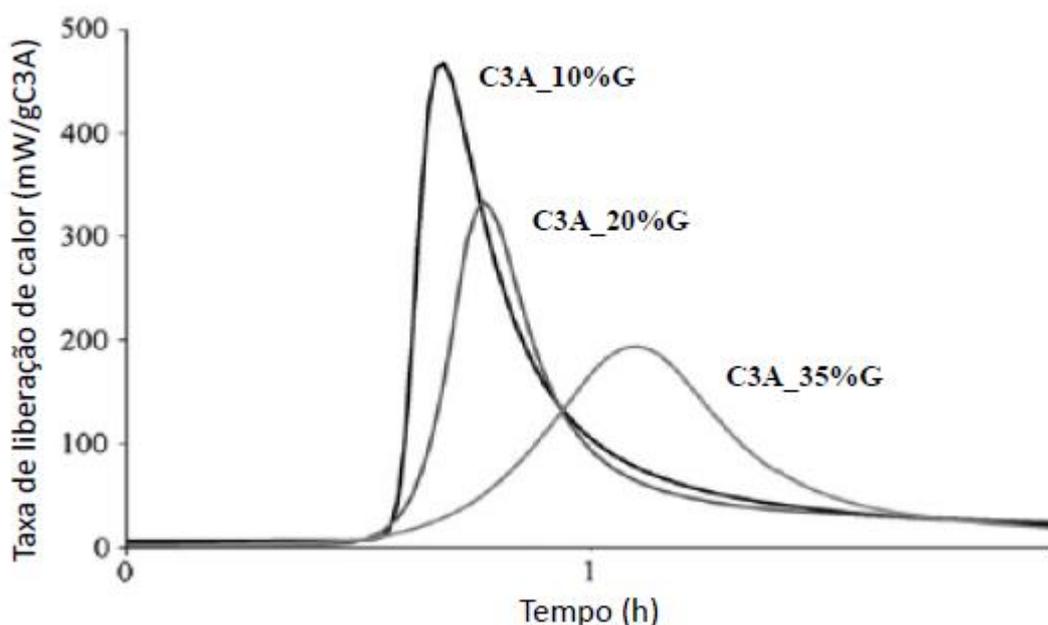


Figura 2.3 - Gráfico de calorimetria isotérmica feitos em três amostras, com conteúdos diferentes de gipsita, 10, 20 e 35% (JOSEPH, SKIBSTED e CIZER, 2019).

O estudo do gráfico de calor após a exaustão do sulfato mostra picos mais baixos e com base mais amplas com maiores conteúdos de gipsita, indicando a diminuição das taxas de reação.

Dois parâmetros podem influenciar a taxa da reação:

1) A área superficial específica do C_3A restante quando o gesso é esgotado: para adições maiores de gipsita, o segundo estágio do reação começa com menos C_3A

disponível para reagir. Menos superfície C_3A disponível para a nucleação das fases de AFm levaria a um menor taxa de reação.

2) O espaço disponível para a reação diminui porque mais etringita é formada durante o primeiro estágio da reação para conteúdos iniciais maiores de gipsita

O aumento e redução da intensidade do pico principal de hidratação na calorimetria isotérmica com o aumento do conteúdo de $CaSO_4$ é atribuído ao aumento do tempo para dessorção de íons cálcio e / ou sulfato ou aumento do tempo para a remoção da etringita que cobre a superfície ativa de C_3A . (JOSEPH, SKIBSTED e CIZER, 2019).

2.2 CIMENTOS CONTENDO MATERIAIS CIMENTÍCIOS SUPLEMENTARES (MCS)

Hoje em dia a maior porcentagem dos cimentos fabricados no mundo conta com a adição de materiais suplementares. Esses materiais modificam as reações das fases do clínquer nas primeiras idades, dificultando sua compreensão (LOTHENBACH e ZAJAC, 2019).

A presença de MCS pode trazer inúmeros benefícios para as propriedades do cimento. Dependendo do tipo de MCS, podem ocorrer mudanças na cinética de reação dos produtos de hidratação, proporcionando ganho de resistência mecânica e durabilidade, e diminuição de emissão de gases de efeito estufa e custos. Apesar disso, as baixas resistências nas primeiras idades, em comparação com cimentos puros, é o principal limitador dos teores de MCS utilizados nos cimentos (AVET e SCRIVENER, 2018).

2.2.1 Cimentos contendo fíler calcário

O fíler calcário é uma adição mineral inerte, em algumas condições, mas que pode reagir quimicamente se combinado a outros compostos adicionados ao clínquer. Sub produto da indústria de beneficiamento de calcário, o fíler gera grandes benefícios com a sua utilização, reduzindo as emissões de gases de efeito estufa e o consumo de energia na fabricação do cimento. Pode também conferir aos produtos finais o efeito físico de empacotamento, contribuindo para a densificação da matriz; proporcionar pontos de nucleação heterogênea que facilitam a reação do C_3S e, em baixos teores, reagir com os

aluminatos presentes no cimento, gerando mono e hemicarboaluminatos ao invés de monossulfatos, que tem um volume molar menor (LOTHENBACH et al., 2008).

O cimento Portland composto com fíler calcário é o cimento mais largamente usado na Europa. Os cimentos CEM II /A-L e CEM II / B-L tem percentuais de substituição de 20 e 35% respectivamente. Além disso, o fíler calcário entra na composição de outros tipos de cimento como componente minoritário, com um percentual de substituição de até 5% (SIAD et al, 2015).

Para taxas pequenas de substituição, as características físicas do concreto endurecido são aproximadamente as mesmas do concreto executado com cimentos sem substituição. Efeitos negativos nas propriedades dos concretos começam a aparecer com taxas de substituição maiores que 10% (BENTZ et al., 2017).

No Brasil existe uma classe de cimento composto apenas com fíler calcário (CPII-F), além dele entrar na formulação de outros cimentos como elemento minoritário. A norma brasileira ABNT NBR 16697 - Cimento Portland – Requisitos (2018) estabelece que até 25% de fíler calcário pode ser utilizada na fabricação do cimento CP II-F.

O fíler calcário influencia no sistema cimentício através de efeitos físicos e químicos. Os efeitos físicos são a modificação na distribuição do tamanho das partículas, a nucleação heterogênea e a diluição. Embora o fíler não reaja pozolanicamente, existe uma reação química com o aluminato de cálcio que forma hemi ou monocarboaluminatos (YAN, GUIDONG e QIANG, 2014).

A adição de fíler pode melhorar o sistema de distribuição do tamanho das partículas. Dessa forma, as partículas de fíler preenchem os espaços entre as partículas de cimento, aumentando a densidade da matriz cimentícia e reduzindo o volume de poros do sistema. Esse efeito de enchimento, ou “empacotamento” influi positivamente na demanda de água necessária para manter uma determinada trabalhabilidade, na resistência mecânica e na porosidade da pasta (LOTHENBACH et al., 2008).

As superfícies das partículas de fíler atuam como pontos de nucleação para precipitação de produtos hidratados, tornando a reação mais rápida. Isso aumenta a taxa de hidratação nas primeiras idades e o ganho de resistência, no que é conhecido como “efeito de aceleração” (DHANDAPANI et al., 2018).

O fíler também pode causar a diluição no sistema cimentício. A diluição ocorre como efeito da substituição de cimento por um material menos reativo. Conseqüentemente, acontece um aumento na relação água / cimento. Em se comparando dois cimentos com e sem fíler, para o mesmo grau de hidratação, o efeito diluição envolve

um menor volume do cimento hidratado. A diluição traz consequências deletérias, principalmente devido à redução no montante de produtos de hidratação, diminuindo a resistência mecânica em todas as idades, mas com mais intensidade em idades tardias (mais de três dias). Nas primeiras idades a nucleação heterogênea compensa o efeito da diluição. A diluição neutraliza parte dos benefícios da utilização do fíler e limita o seu percentual de substituição (JUHART et al., 2019).

SCRIVENER, JUILLAND e MONTEIRO (2015) pesquisaram a hidratação de três sistemas cimentícios: um contendo apenas cimentos Portland, um com 60% de cimento e 40% de fíler de quartzo (inerte) e um com 60% de cimento e 40% de escória de alto forno. A Figura 2.4 mostra as curvas de evolução de calor para os três sistemas.

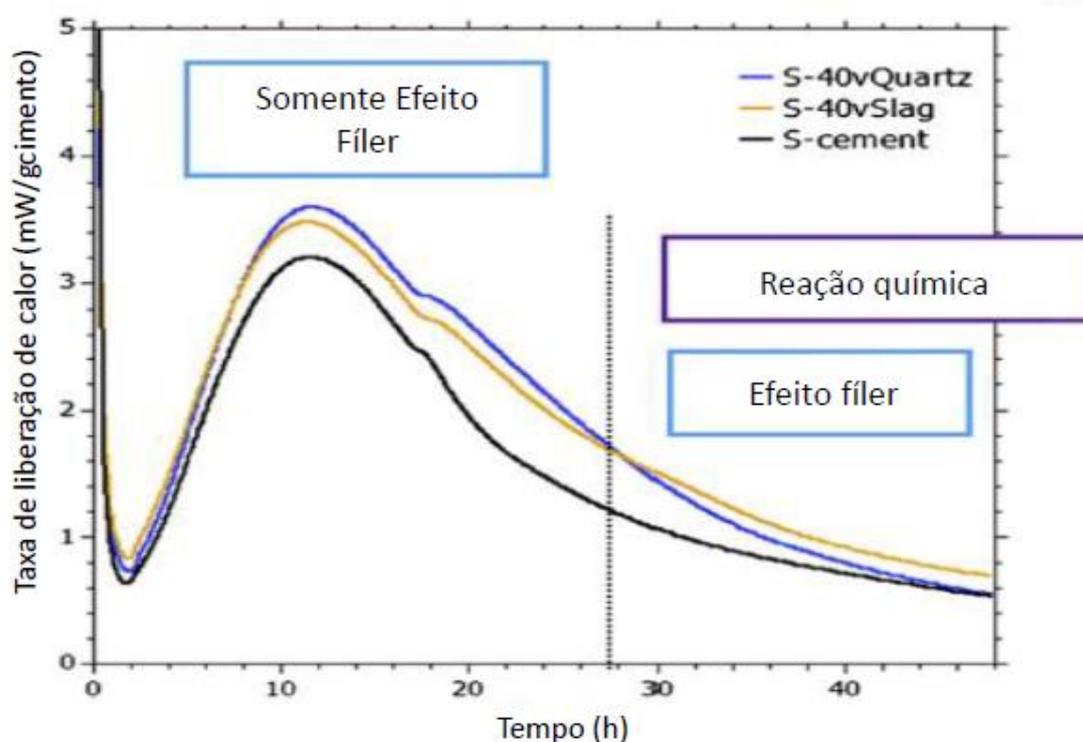


Figura 2.4 - Taxa de evolução de calor do cimento Portland, na presença de fíler e na presença de escória (SCRIVENER, JUILLAND E MONTEIRO, 2015).

Nas primeiras 28 horas as curvas para os sistemas contendo escória e fíler são praticamente as mesmas, confirmando que a reação da escória não ocorre nesse período. No entanto, pode-se afirmar que tanto a escória quanto o fíler potencializam as reações nas primeiras idades, pelo que os autores chamam de “Efeito Fíler”. De acordo com Wang et al. (2018), o efeito fíler pode ser descrito como aumento da compacidade da mistura seca em função do preenchimento dos vazios da mistura pelas partículas de fíler, quando

estas são menores que as partículas de cimento. Em geral, esse fenômeno aumenta a resistência mecânica.

No caso, os grãos dos MCS substituem os grãos de clínquer, deixando mais espaço para a formação dos hidratos. Além disso, as superfícies dos grãos dos MCS servem de pontos de precipitação heterogênea e crescimento dos hidratos (SCRIVENER, JUILLAND E MONTEIRO, 2015). A Figura 2.5 mostra um esquema comparativo entre um sistema contendo MCS's e um que não contém MCS's.

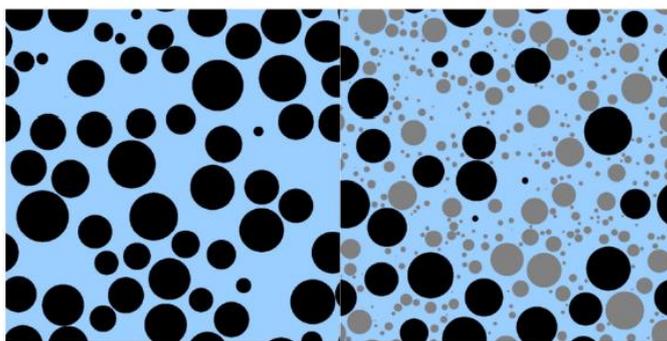


Figura 2.5 - Esquema comparativo entre um sistema contendo adições e um que não contém adições (SCRIVENER, JUILLAND E MONTEIRO, 2015).

O uso de fíler calcário em pequenos teores acelera a taxa de hidratação e aumenta a resistência a compressão inicial. Também se sabe que o fíler gera uma estrutura mais compacta devido ao efeito fíler (DEBOUCHA et al., 2017).

Os cimentos LC³ contém argila calcinada e fíler calcário. Para compreensão dos fenômenos que envolvem este cimento, serão apresentados a seguir cimentos que contém os dois MCS isoladamente.

2.2.1.1 Hidratação de cimentos compostos com fíler calcário

Em geral o fíler calcário, em teores baixos, melhora a taxa de hidratação dos compostos do cimento, aumentando, conseqüentemente, a resistência mecânica nas primeiras idades. A aceleração da hidratação dos grãos do cimento Portland (especificamente o C₃S) nas primeiras idades é produzida pelos dois efeitos físicos proporcionados pelo fíler: criação de pontos de nucleação para precipitação dos compostos de hidratação, como CH, C-S-H e fases AFm. Além disso, ocorre o empacotamento do sistema, devido ao já mencionado efeito fíler (BENTZ, et al., 2017).

O filler calcário é um participante que pode ser ativo ou inerte na hidratação do cimento. Matschei, Lothenbach e Glasser (2007) realizaram cálculos que definiram os limites da zona “ativa” e da “inerte”. O teor de filler até o qual ele é reativo sem uma fonte externa de aluminatos é determinado pelos autores em até 10%. Wang et al. (2018) colocam esse índice em até 15%. Esses cálculos mostraram que a presença do filler calcário dá origem a uma etringita adicional que aumentaria o volume molar dos sólidos e seria responsável pelo preenchimento dos vazios da pasta, com adicional diminuição da permeabilidade e da porosidade do sistema.

O filler não tem propriedades pozolânicas, mas o CaCO_3 do calcário reage com as fases alumina do cimento (C_3A) para formar AFm (hemi ou monocarboaluminato de cálcio hidratado).

Na presença de gipsita, a etringita inicialmente se cristaliza e, se o sulfato é consumido antes do C_3A , ocorre a conversão da etringita em monossulfaluminato. A adição do filler calcário acelera o processo de hidratação e promove, conseqüentemente, a aceleração da formação de etringita. Em seguida, a conversão da etringita em monossulfaluminato é atrasada ou interrompida quando grandes quantidades de carbonatos estão presentes na pasta hidratada (BENTZ et al, 2017).

Aqel e Panesar (2016) estudaram os efeitos da finura do filler nos resultados finais de hidratação e características mecânicas dos cimentos. Os autores utilizaram um cimento de uso geral (GU) e um cimento de alta resistência inicial (HE), com percentuais diferentes de substituição e filleres de diferentes finuras. Os autores concluíram que o aumento da finura dos filleres amplifica as reações de hidratação, principalmente por proporcionar uma superfície maior para a nucleação dos hidratos.

A hidratação do cimento é, portanto, marcadamente influenciada pela presença do filler calcário, em especial devido à existência de pontos de nucleação e da reação do CaCO_3 com o C_3A . Para conteúdos pequenos de substituição (até 10%) a presença do filler calcário promove a aceleração da hidratação do cimento por causa dos pontos de nucleação providos pelo filler e a formação de monocarboaluminatos. Isso faz com que a etringita seja, indiretamente, estabilizada à custa do monossulfato. Esta estabilização da etringita leva a um acréscimo no volume total das fases sólidas, volume este maior do que o observado no cimento sem filler. A literatura coloca que o volume molar tanto dos monocarboaluminatos, como dos hemicarboaluminatos são maiores do que o volume molar dos monossulfatos. O volume molar da etringita também é maior do que o dos

monossulfatos. Por isso o volume total das fases sólidas é maior nos cimentos com fíler calcário do que no cimento sem fíler calcário. (JOHN et al, 2018; WANG et al., 2018).

2.2.1.2 Conclusões – cimentos com fíler calcário

Pode-se tirar algumas conclusões, através do estudo dos trabalhos citados, sobre o efeito do acréscimo do fíler calcário ao cimento.

- A presença de fíler calcário favorece a formação de monocarbonatos e indiretamente estabiliza a etringita, às expensas dos monossulfatos.
- A estabilização da etringita leva a uma aumento no volume dos hidratos. Essa diferença de volume altera a porosidade, refinando os poros e aumenta a resistência mecânica.
- Para percentuais de substituição acima de 5%, o efeito diluição é dominante, levando a um aumento de porosidade e diminuição da resistência mecânica. Para estes teores, a retirada de material reativo leva a um decréscimo na produção de produtos de hidratação que compromete as características mecânicas do produto.
- Outro efeito do acréscimo de fíler é a aceleração da hidratação, por causa das superfícies adicionais de nucleação providas pelo fíler.

2.2.2 Cimentos contendo argilas calcinadas

A melhor maneira de atender às demandas de diminuição de emissões de gás carbônico e consumo de energia na indústria do cimento é a utilização de MCS em substituição ao cimento. Entre as MCS, a mais viável, tanto no aspecto tecnológico quanto no econômico, é a argila calcinada (AVET e SCRIVENER, 2018).

Abundantes em praticamente toda crosta terrestre, as argilas podem adquirir propriedades pozolânicas quando submetidas à ativação termo mecânica (calcinação e moagem). Pozolanas são aluminosilicatos de várias composições e são assim chamadas devido às suas propriedades pozolânicas. A atividade pozolânica é definida como a habilidade da pozolana em reagir com a Portlandita Ca(OH)_2 na presença de água. A atividade pozolânica depende da composição da pozolana, da área de superfície específica e do conteúdo de Ca(OH)_2 presente na pasta.

Existem vários materiais naturais, como a cinza vulcânica, que apresentam propriedades pozolânica. As argilas com alto teor de caulinita são as que necessitam de menor energia para ativar sua pozolanicidade (KRAJCI et al., 2015).

Embora as argilas sejam fáceis de encontrar, são mais raros depósitos de argilas com altos teores de caulinita. Além disso o metacaulim, produto resultante da calcinação, é utilizado em outras indústrias, como a indústria de papel, o que leva a uma elevação em seus preços.

Neste contexto existe um interesse muito grande por argilas com quantidades mais baixas de metacaulim e que contenham materiais não argilosos, o que limita sua exploração industrial. As argilas com baixos teores de metacaulim são frequentemente conhecidas como “impuras” ou “pobres”. É necessário estudar a temperatura de ativação dessas argilas, bem como a composição dos produtos de hidratação resultantes de sua composição com cimento (AVET e SCRIVENER, 2018).

2.2.2.1 Calcinação das argilas

O tratamento térmico das argilas é feito em fornos, num processo conhecido como calcinação. Nesse processo os grupos hidroxila são removidos da estrutura molecular da argila, criando um produto metaestável e pobremente cristalino composto por silicatos de alumínio anidros. Esse efeito é conhecido como desidroxilação.

A desidroxilação da argila pode resultar em propriedades pozolânicas. A reação com a Portlandita liberada pela hidratação do cimento gera gel de silicoaluminatos de cálcio hidratados, stratlingita, tetracálcioaluminatos hidratados, hidrogarnets cúbicos e outros componentes (TAYLOR-LANGE et al., 2015). A Figura 2.6 traz uma representação esquemática da desidroxilação das argilas.

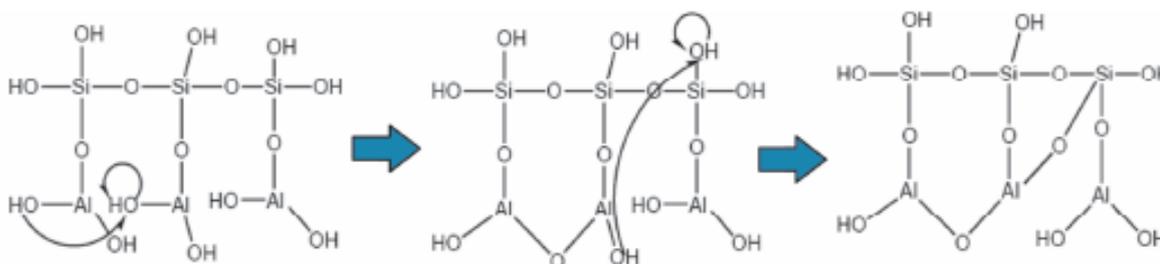


Figura 2.6 - Representação esquemática da desidroxilação da caulinita (SAN NICOLAS, 2011)

A Figura 2.6, mostra a retirada dos grupos hidroxila, um deles ligado ao silício e outro ligado ao alumínio.

Vários autores (KULIFFAYOVÁ, et al., 2012, CORNEJO, ELSEN e PAREDES, 2014, TIRONI et al., 2014, TAYLOR-LANGE et al, 2015, ALUJAS et al., 2015, KRAJCI et al., 2015, SCRIVENER et al., 2019) reportaram que a argila caulinítica “pura”, com teor de caulinita maior que 60% (SCRIVENER et al., 2019) é a que tem maiores propriedades pozolânicas após a calcinação. Porém, esses autores asseveram que até mesmo argilas com no mínimo 40% de conteúdo de caulinita pode ser calcinadas e utilizadas com proveito.

A caulinita é um aluminossilicato com a composição aproximada $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Estruturalmente, a caulinita é composta por folhas octaédricas de alumina e folhas tetraédricas de sílica, alternadamente situadas, com a composição teórica de 46,54% de SiO_2 , 39,50% de Al_2O_3 , e 13,96% de H_2O em massa. O tratamento térmico quebra a estrutura da argila, resultando em desidroxilação e desordem estrutural, gerando metacaulim, que é o produto responsável pela alta atividade pozolânica. O metacaulim reage com o CH liberado pela hidratação do cimento Portland, formando compostos cimentícios como o C-S-H, o C-A-H e o C-A-S-H (KRAJCI et al., 2015).

O efeito da calcinação de argilas não cauliníticas é menos conhecido. O comportamento desses materiais perante a desidroxilação depende da composição mineralógica, grau de ordenamento dos cristais, condições de superfície dos minerais, quantidade e composição das impurezas. A temperatura de calcinação é um fator chave para a viabilização dessas argilas como pozolanas (TAYLOR-LANGE et al, 2015).

2.2.2.2 Influência da temperatura de calcinação no comportamento pozolânico

A temperatura é um fator importante no processo de calcinação das argilas. As argilas cauliníticas demandam menos energia para ativação termal. Os autores divergem sobre os limites inferior e superior das temperaturas para desidroxilação dessa argila.

Kulifayová et al. (2012) e Krajci et al. (2015) colocam a faixa de desidroxilação da argila caulinítica entre 650 e 800 °C mas afirmam que os limites dependem da composição mineralógica da argila. A temperaturas mais altas (> 900°C) o metacaulim se recristaliza, perdendo suas características pozolânicas.

Tironi et al. (2014) asseveram que argilas caulínicas desenvolvem uma boa capacidade pozolânica quando são calcinadas a temperaturas entre 500 e 800°C. Já Taylor-Lange et al. (2015) afirmam que essas temperaturas variam de 600 a 850°C para argilas caulínicas. Scrivener et al. (2019) situam a faixa ótima de calcinação das argilas entre 600 e 700°C. A Figura 2.7 traz as curvas de TGA e DTG de uma argila caulínica calcinada a 600, 750, 800 e 850°C.

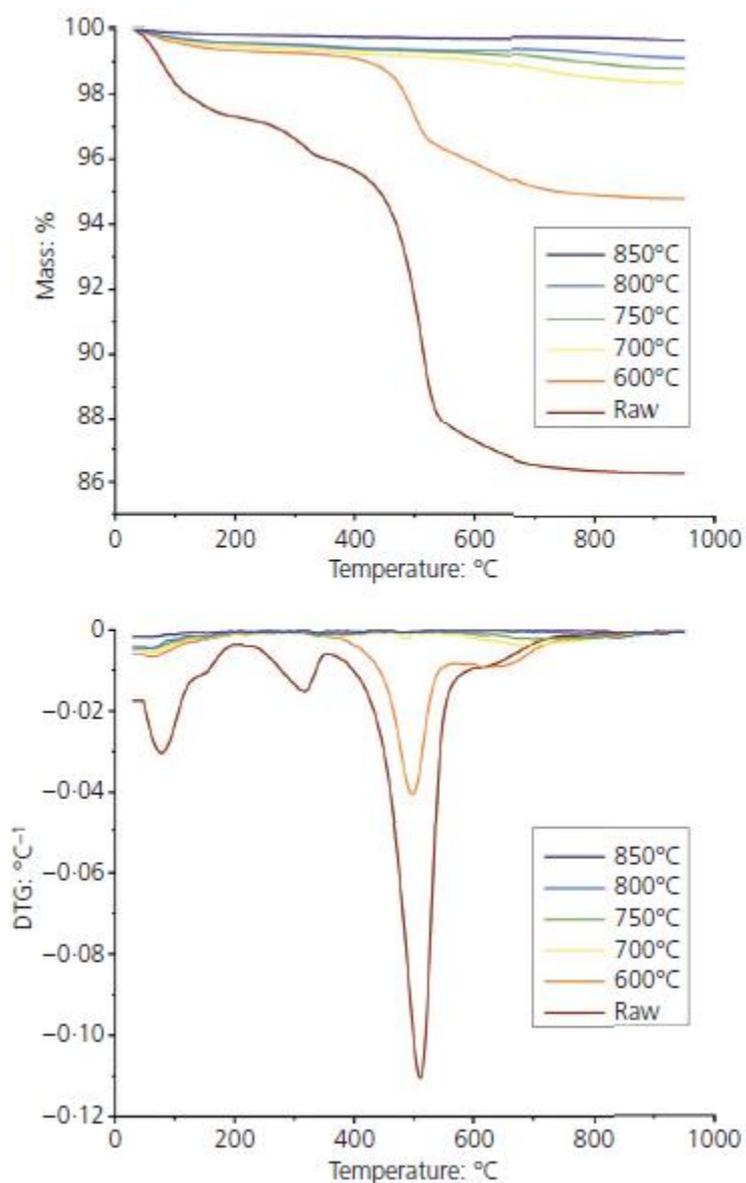


Figura 2.7 - Curvas TGA e DTG de uma argila caulínica calcinada a 600, 750, 800 e 850°C (SCRIVENER et al., 2019).

Pode-se notar que a caulinita é parcialmente desidroxilizada aos 600°C e a desidroxilação é completa aos 700°C.

2.2.2.3 Hidratação dos cimentos com argilas calcinadas

O impacto das argilas calcinadas na hidratação do cimento é uma combinação de efeito fíler, nas primeiras idades e reação pozolânica em idades mais tardias. Argilas calcinadas favorecem a formação de Afm e C-A-S-H com cadeias longas, nas quais o alumínio é substituído pelo silício (ALUJAS et al., 2015).

Durante o período mais ativo da hidratação, o cimento reage com a água formando C-S-H, etringita e hidróxido de cálcio. Neste momento o metacaulim é relativamente inerte. Num momento seguinte, o metacaulim reage com o CH, formando C-S-H, cálcioaluminatos hidratados e silicoaluminatos de cálcio cristalinos.

A alta eficiência da reação pozolânica é confirmada pelo alto consumo de Ca(OH)_2 . A reatividade do metacaulim tem sido ligada ao conteúdo de íons de alumínio penta coordenado que são formados durante o processo de desidroxilação (KUBILIUTE e KAMINSKAS, 2013).

A substituição de cimento por metacaulim refina a estrutura dos poros da pasta. O refinamento dos poros é relacionado com o conteúdo extra de C-S-H gerado pela reação pozolânica, que preenche os espaços existente nos poros, melhorando a impermeabilidade do sistema. A redução do conteúdo e do tamanho dos cristais de Ca(OH)_2 colabora para a densificação da zona de transição melhorando também as propriedades mecânicas de resistência (SCRIVENER et al., 2019).

A Figura 2.8 mostra os gráficos de difração por raios X das pastas de cimento para os dois tipos de argila, nas idades de 2, 7 e 28 dias, com percentuais de substituição de 15% e 30% em relação ao cimento. A Argila A2, embora tenha um percentual de caulinita menor, apresenta melhores resultados (TIRONI et al, 2014).

Aos 2 dias a pasta de referência mostra a presença de etringita e CH, acompanhados por pequenas quantidades de hemicarbonatos e picos C_4AH_{13} . Após 7 dias mostra-se uma incipiente formação de monocarboaluminatos juntamente com picos de pequena intensidade de HC e C_4AH_{13} . O monocarboaluminato é um produto de hidratação bem definido aos 28 dias, acompanhado de etringita e CH. As transformações do C_4AH_{13} , primeiro em hemicarbonato depois em monocarboaluminato dependem do conteúdo de carbonatos (TIRONI et al, 2014).

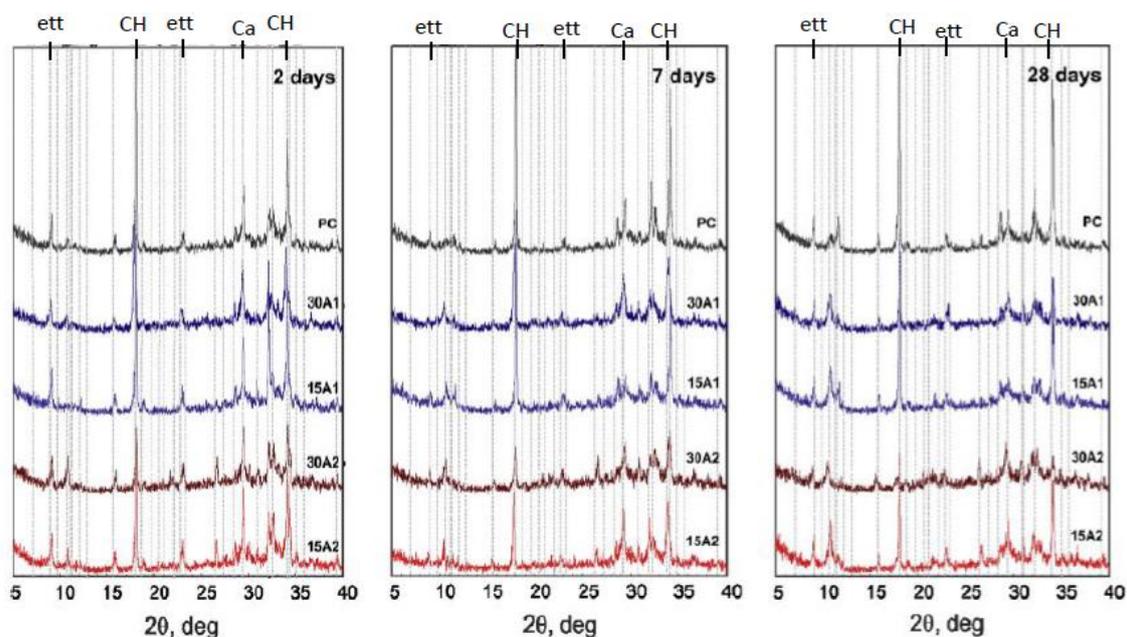


Figura 2.8 - Gráficos de difração por raios X das pastas de cimento em diferentes idades, sendo PC cimento Portland puro, 15A1 cimento utilizando argila calcinada com 60% de caulinita e 15% de substituição de clínquer, 30A1 cimento utilizando argila calcinada com 60% de caulinita e 30% de substituição de clínquer, 15A2 cimento utilizando argila calcinada com 40% de caulinita e 15% de substituição de clínquer, 30A2 cimento utilizando argila calcinada com 40% de caulinita e 30% de substituição de clínquer; CH-portlandita, ett-etringita, Ca-calcita (TIRONI et al, 2014).

Pode-se observar a reação pozolânica ocorrida nos cimentos compostos, com argila calcinada, sendo que a intensidade dos picos de CH decrescem com a idade, evidenciando seu consumo na reação pozolânica. No caso do cimento A1 o conteúdo de CH decresce dos 7 aos 28 dias. No caso do cimento A2 já o decréscimo é detectado aos dois dias de hidratação. Esse é um claro sinal da maior intensidade da reação pozolânica nas pastas A2 (TIRONI et al, 2014).

Alujas et al. (2015) analisaram a hidratação, pela geração de calor, dos cimentos com argilas de moderados e baixos teores de caulinita. A Figura 2.9 mostra a evolução do calor liberado em pastas feitas com cimento sem substituição por argila calcinada e compostas com argilas calcinadas. A mistura B-66 tem 30% de substituição e a argila foi calcinada a 600°C. A mistura B-86 tem 30% de substituição e a argila foi calcinada a 800°C. A mistura B-filer tem 30% de substituição por filer de quartzo.

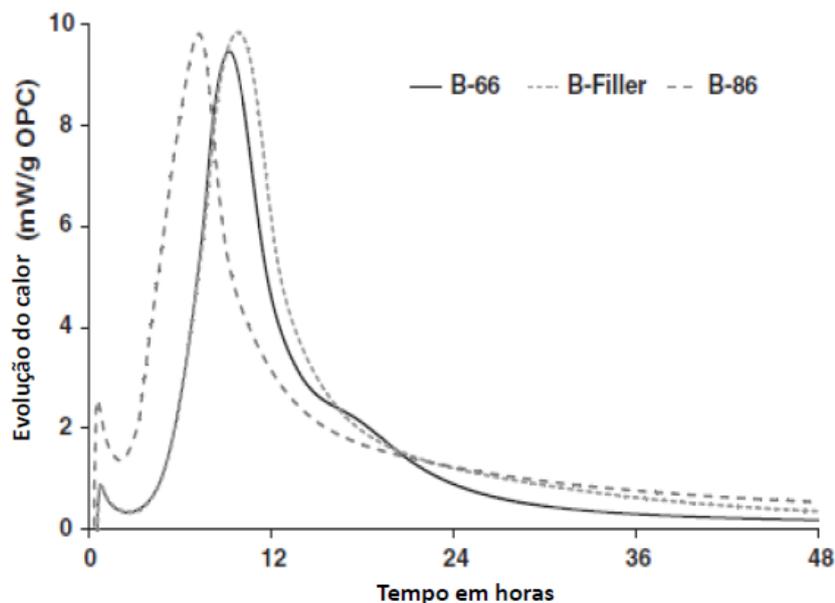


Figura 2.9 – Evolução do calor liberado em pastas feitas com cimento sem substituição por argila calcinada (B-filer) e compostas com argilas calcinadas (B-66 e B-86) (ALUJAS et al., 2015).

A figura 2.9 mostra uma ligeira redução no período de indução dos cimentos compostos com argila calcinada, em comparação com a referência. Isso evidencia a aceleração das reações que, nas primeiras horas, é devido aos pontos de nucleação heterogênea providos pela argila calcinada.

A Figura 2.10 mostra o calor liberado por grama de cimento. O gráfico mostra que os valores do calor liberado pelas argamassas contendo argila calcinada rapidamente superam a referência e, aos 28 dias, é consideravelmente mais alto. Essa energia extra liberada é devida à combinação do efeito fíler, proporcionando pontos de nucleação heterogênea, com efeito pozolânico nas idades tardias.

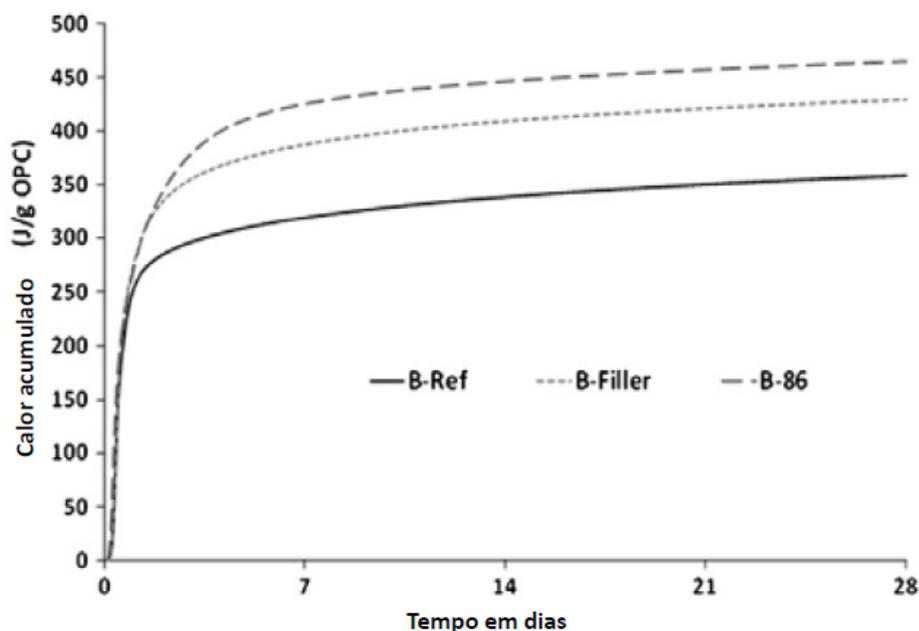


Figura 2.10 - Calor liberado por grama de cimento (ALUJAS et al., 2015).

2.2.2.4 Conclusões – cimentos com argila calcinada

O volume e o tipo dos produtos de hidratação dos cimentos com argilas calcinadas dependem do percentual de substituição mas também das características das argilas utilizadas. A incorporação de argilas calcinadas leva à aceleração da hidratação do cimento, à diluição do cimento (acréscimo na relação água – cimento) e à reação pozolânica, que produz componentes cimentícios numa taxa diferente do cimento Portland. Quando o efeito da diluição é grande a ponto de compensar o efeito da reação pozolânica, a quantidade de fases hidratadas e de CH são pequenas, gerando um sistema com grande volume de poros.

Por outro lado, quando o volume de produtos hidratados compensa ou ultrapassa o efeito da diluição, esse efeito é observado através de ensaios de porosimetria, existem mais fases hidratadas e pouco CH, devido ao consumo na reação pozolânica, e também um pequeno volume de poros (SCRIVENER et al., 2019)

A principal característica a ser levada em conta na seleção das argilas é o conteúdo de caulinita. Argilas com conteúdos mais altos levam a maiores resultados de resistência mecânica (SCRIVENER et al, 2018). Também tem um papel importante a superfície específica das argilas. Uma argila com um conteúdo menor de caulinita e maior superfície específica pode ser mais reativa do que uma argila com maiores índices de caulinita, porém menor superfície específica (ALUJAS et al., 2015). Pode-se resumir:

- A pozolanicidade do cimento composto com argila calcinada depende do percentual de substituição e da reatividade da argila utilizada. A reatividade das argilas podem causar grandes diferenças no comportamento mecânico do produto final.
- A reatividade das argilas é relacionada com a área de superfície específica depois da calcinação, com a quantidade de caulinita presente e com o grau de desordem da argila.
- O fator mais importante é a quantidade de caulinita presente na argila.
- A incorporação de argilas calcinadas modifica o volume dos produtos de hidratação e a composição do sistema de poros. O volume de poros é relacionado com a resistência mecânica, e a redução do diâmetro médio dos poros nas idades tardias melhora bastante a resistência ao transporte de água por capilaridade (TIRONI et al., 2014).

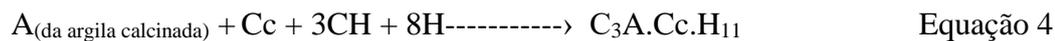
3 CIMENTOS LC³

Em face da escassez dos MCS's tradicionais e da necessidade de se diminuir as emissões de gases de efeito estufa, uma importante questão a ser resolvida é: qual adição é disponível em quantidades suficientes para produção de cimento? Vários autores afirmam que o único material que possui potencial real de contribuir para diminuição da utilização do clínquer no cimento Portland é a argila, que adquire propriedades reativas quando calcinada em temperaturas controladas (ANTONI, 2012, SCRIVENER, 2014, TAYLOR-LANGE et al., 2015).

As argilas calcinadas já eram utilizadas na Índia, nos anos 70, antes que a cinza volante fosse largamente utilizada. Elas são usadas atualmente em vários países sem grandes reservas de MCS's tradicionais, como a Tailândia e o Brasil. (SCRIVENER, 2014).

A utilização de fíler calcário também é interessante. A substituição de clínquer por fíler calcário em pequenos percentuais, não altera significativamente as características do concreto endurecido. Além disso, o fíler calcário modifica a distribuição do tamanho das partículas causando um “empacotamento” que melhora a demanda de água, a resistência mecânica e a porosidade da pasta e cria pontos de nucleação que aceleram a reação nas primeiras idades. Porém, a diminuição da resistência devido à diluição é um problema tecnológico que limita o aumento do percentual de substituição do clínquer pelo fíler (PUERTA FALLA et al., 2015).

Recentemente foi descoberto que as argilas calcinadas podem ser compostas com fíleres calcários, em altos percentuais de substituição do clínquer, sem perdas significativas de resistência mecânica. Isso se dá porque os aluminatos existentes na argila reagem com o carbonato de cálcio do fíler e com o hidróxido de cálcio resultante da hidratação do clínquer, produzindo carboaluminatos de cálcio hidratados que preenchem os espaços no sistema, melhorando a resistência mecânica e o sistema de poros. A Equação 7 mostra como acontece a reação:



Sendo:

A - alumínio

Cc – carbonato de cálcio (do fíler)

H - água

CH – hidróxido de cálcio

$C_3A.Cc.H_{11}$ – carboaluminato de cálcio hidratado

Além disso, a reação pozolânica proporcionada pela argila calcinada colabora na formação dos compostos hidratados e na qualidade do sistema.

As argilas mais adequadas à utilização, contendo caulinita, são comuns em ambientes tropicais e sub tropicais, onde estão alguns dos países que apresentam maiores demanda por MCS's. Essas misturas ternárias de clínquer, argila calcinada e fíler (que vem sendo chamadas de cimentos LC³) podem significar uma redução de até 50% no conteúdo do clínquer no cimento.

O montante de caulinita necessário para se produzir o LC³ é muito menor que o existente nas caulinitas “puras” utilizadas nas indústrias de cerâmica ou papel. Além disso as temperaturas de calcinação estão entre 650 e 850°C, muito menos do que os 1450 °C requeridos para a produção do clínquer, o que gera uma diminuição nas emissões de CO₂ e economia de combustível. O fíler calcário é disponível em largas quantidades. Os cimentos LC³ contém, tipicamente, 15% de fíler. Os cimentos LC³ são mais baratos ou, no mínimo, tem o mesmo custos dos cimentos tradicionais. Além disso eles podem ser produzidos nas instalações existentes e não demandam grandes alterações na tecnologia do concreto (SCRIVENER et al., 2018).

3.1 HIDRATAÇÃO E PROPRIEDADES DO CIMENTO LC³

As características de hidratação dos componentes dos cimentos contendo argila calcinada e fíler calcário são amplamente conhecidas. É aceito atualmente que o fíler calcário reage com os aluminatos presentes no cimento, quando adicionado em pequenas quantidades e acelera a hidratação nas primeiras idades. O fíler cria pontos extras de nucleação heterogênea, favorece as reações e melhora o empacotamento do sistema.

Proporciona, porém, o efeito diluição, o que limita o seu percentual de utilização (WANG et al., 2018).

As argilas calcinadas atuam como pozolanas, reagindo com o hidróxido de cálcio gerado pela hidratação do clínquer e formando C-S-H extra. As argilas também atuam como pontos de nucleação nas primeiras idades, devido à sua finura e também colaboram no empacotamento do sistema (TIRONI et al., 2014).

Vários autores (ANTONI, 2012; SCRIVENER, 2014, TIRONI, SCIAN e IRASSAR, 2015, TAYLOR-LANGE, 2015, PARASHAR, KRISHNAN e BISHNOI, 2015, NIED, STABLER e ZAJAC, 2015, PUERTA-FALLA, 2015) afirmam que existe uma reação sinérgica entre a argila calcinada e o fíler calcário. Essa reação melhoraria ainda mais as características microestruturais da pasta, levando a uma elevação na resistência mecânica e melhoria no sistema de poros. A reação sinérgica existente entre argila calcinada e fíler calcário será abordada a seguir.

3.1.1 Reação sinérgica entre fíler calcário e argila calcinada nos cimentos LC³

Damidot et al. (2011) mostraram com cálculos termodinâmicos que o aumento do volume de sólidos numa mistura ternária cimento-fíler-pozolana poderia estar relacionado ao conteúdo de alumínio reativo da pozolana. Nesse sentido, o uso de metacaulim seria interessante por causa do seu alto teor de aluminato reativo.

Os autores reportaram a possibilidade de aplicar essa descoberta a sistemas reais. Analisando a resistência mecânica a 28 dias, em misturas com 30% de substituição de cimento por fíler calcário e metacaulim ou smectita calcinada, eles observaram que a composição de fíler calcário e metacaulim mostrou resultados melhores que a referência. Uma resistência mecânica ótima foi encontrada utilizando 66% de argila e 33% de fíler. A Figura 3.1 mostra o gráfico de resistências mecânicas a 28 dias para cimentos com várias proporções em massa de argila calcinada / fíler calcário.

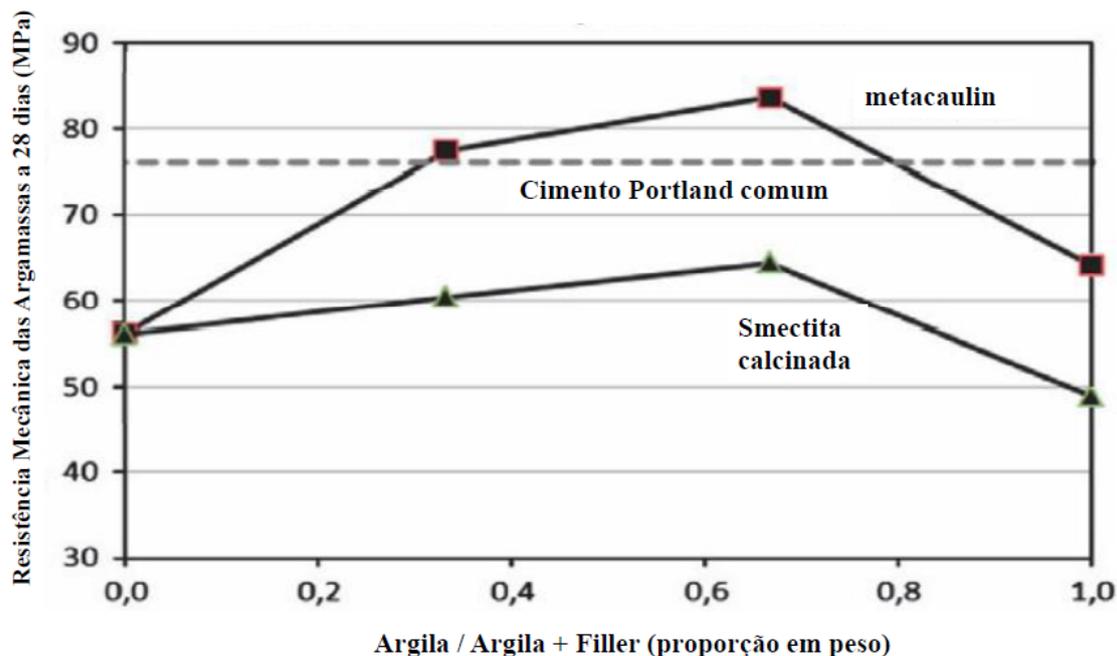


Figura 3.1 – Resistência à compressão, aos 28 dias, em MPa em misturas contendo 70% de cimento e 30% de argila calcinada e filler calcário, como função da relação argila / argila + filler (DAMIDOT et al., 2011).

Nota-se que os resultados que levaram a resistências mecânicas mais altas, tanto para a smectita calcinada quanto para o metacaulim, acontecem quando a proporção de argila é em torno de 66% da massa total de argila + filler calcário, numa relação 2:1.

Antoni et al. (2012) estudaram cimentos com adição de metacaulim e filler calcário. Os autores trabalharam várias combinações nos percentuais dos MCS's. Os resultados das resistências mecânicas das amostras mostraram valores maiores, tanto aos 7 quanto aos 28 dias, que os valores das argamassas de referência.

Utilizando Difração de Raios X, TGA, porosimetria por intrusão de mercúrio e calorimetria isoterma para avaliar a microestrutura das argamassas, os autores concluíram que o carbonato de cálcio reage com a alumina do metacaulim formando monocarboaluminato de cálcio hidratado (AFm) suplementar e etringita estável. A Tabela 3.1 mostra as proporções de adição de metacaulim e filler calcário ao cimento Portland.

Tabela 3.1 - Proporções de adição de metacaulim e filler calcário ao cimento Portland (ANTONI et al., 2012)

	Cimento(%)	Filer Calcário(%)	Metacaulim(%)	Quartz(%)
PC	100	0	0	0
Ref15	85	0	0	15
Ref30	70	0	0	30
Ref45	55	0	0	45
Ref60	40	0	0	60
LS15	85	15	0	0
MK30	70	0	30	0
B15	85	5	10	0
B30	70	10	20	0
B45	55	15	30	0
B60	40	20	40	0

Os valores de resistência a compressão são apresentados na Figura 3.2. A mistura B15 apresenta maiores resistência do que a referência em todas as idades. As outras misturas tiveram resistências mais baixas no primeiro dia, mas a mistura B30 e a B45 mostraram resistências mais altas que a referência aos 7 e aos 28 dias. Até a mistura B60 teve 93% da resistência mecânica da referência aos 28 dias.

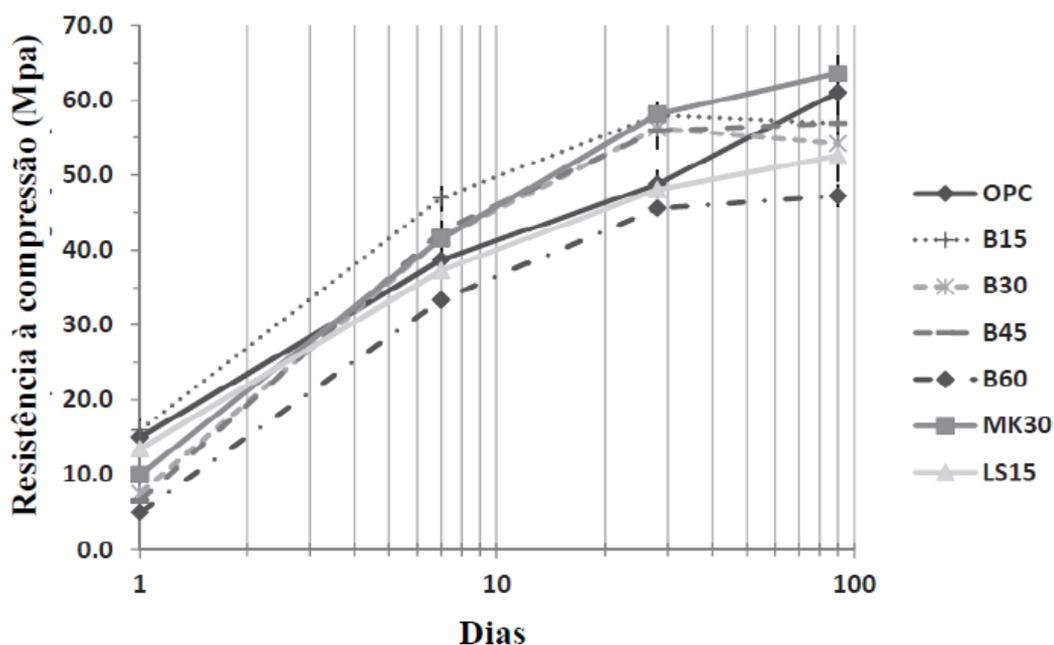


Figura 3.2 - Resistência a compressão das argamassas aos 1, 7, 28 e 90 dias (ANTONI et al., 2012)

Estudando cimentos LC³ fabricados na Índia, com argilas caulínicas, Parashar, Krishman e Bishnoi (2015) afirmaram que o metacaulim presente na argila calcinada contém aluminatos que reagem com o fíler calcário, produzindo monocarboaluminato de cálcio e hemicarboaluminato de cálcio. Os carboaluminatos formados acabam por preencher a estrutura porosa da pasta, o que promove um aumento na resistência à compressão.

Puerta-Falla et al. (2015) afirmam que na presença de fíler calcário (CaCO₃), as fases carbonáticas-AFm (hemi e monocarboaluminatos) são estabilizadas às expensas das fases sulfato-AFm, que é mais comumente encontrada em sistemas cimentícios. Em geral a quantidade de AFm hidratada formada no cimento Portland comum é limitada pela disponibilidade do alumínio. Os resultados dos autores também sugerem que, quando o metacaulim é utilizado como fonte de alumínio, as reações pozolânicas que ocorrem compensam os efeitos da diluição no sistema cimentício.

Para aumentar os níveis de reatividade do fíler, são necessárias novas fontes de alumina, que em condições de saturação de Portlandita poderiam reagir para produzir fases CO₃-AFm. O metacaulim é um produto rico em agentes aluminosos que poderiam estender a reatividade do fíler em sistemas cimentícios. Além disso, a reação pozolânica proporcionada pelo metacaulim contribui para melhorar ainda mais as características do sistema (PUERTA-FALLA et al, 2015).

A Figura 3.3 (a) mostra as resistências mecânicas em cimentos com 5, 10 ou 15% de substituição do clínquer por metacaulim ou fíler de quartzo. O gráfico (b) traz sistemas com 30% de substituição do clínquer por fíler calcário + metacaulim ou fíler de quartzo em 5, 10 e 15% de substituição, perfazendo totais de 35, 45 e 55% de substituição total.

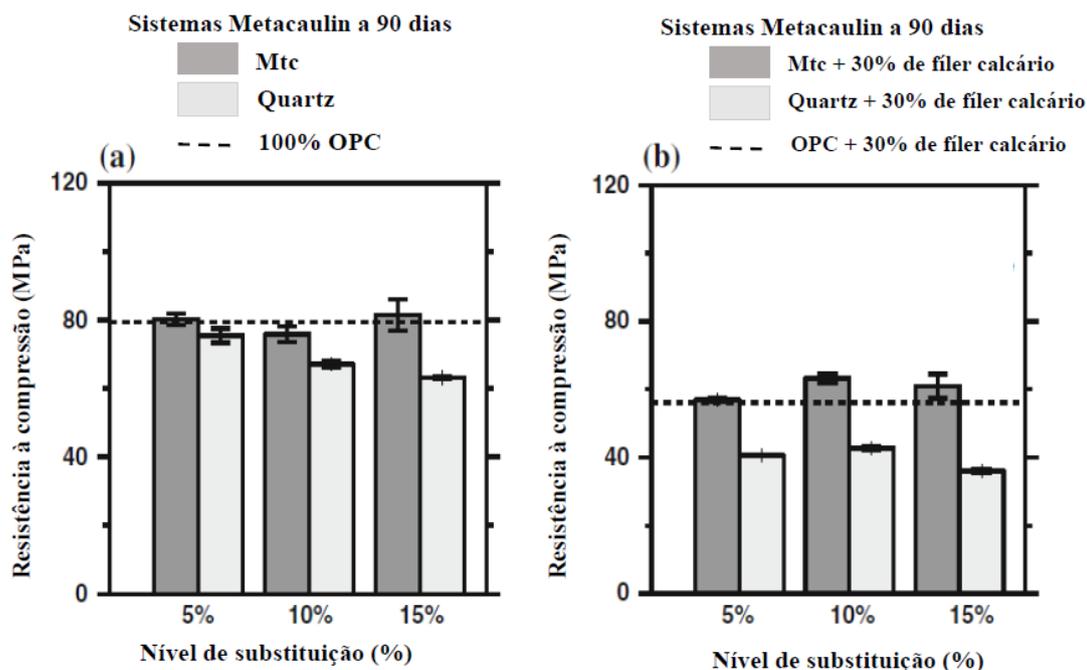


Figura 3.3 - Resistência mecânica a 90 dias em sistemas de cimento Portland puro, 5, 10 ou 15% de metacaulim ou fíler de quartzo (a) e sistemas com 30% de substituição do clínquer por fíler calcário mais 5, 10 ou 15% de metacaulim ou fíler de quartzo (b), sendo mtc, metacaulim e OPC cimento Portland comum (PUERTA-FALLA et al, 2015).

A linha tracejada na Figura 3.3 (a) mostra a resistência obtida pela pasta de referência com cimento puro e na figura 3.3 (b) a linha tracejada mostra a resistência obtida pela pasta de cimento em combinação com 30% fíler calcário. Nota-se que as resistências são mais altas nos sistemas onde existem maiores índices de metacaulim. Gráficos de difração por raios X confirmam a reação pozolânica na presença de metacaulim, com a diminuição do conteúdo de Portlandita ao longo do tempo.

A Figura 3.4 (a) mostra a relação percentual entre o conteúdo de Portlandita a 90 dias e o conteúdo de metacaulim existente no sistema. A Figura 3.4 (b) mostra a relação percentual entre o conteúdo de Portlandita a 90 dias e o percentual de metacaulim existente no sistema, neste caso também com a presença de fíler calcário.

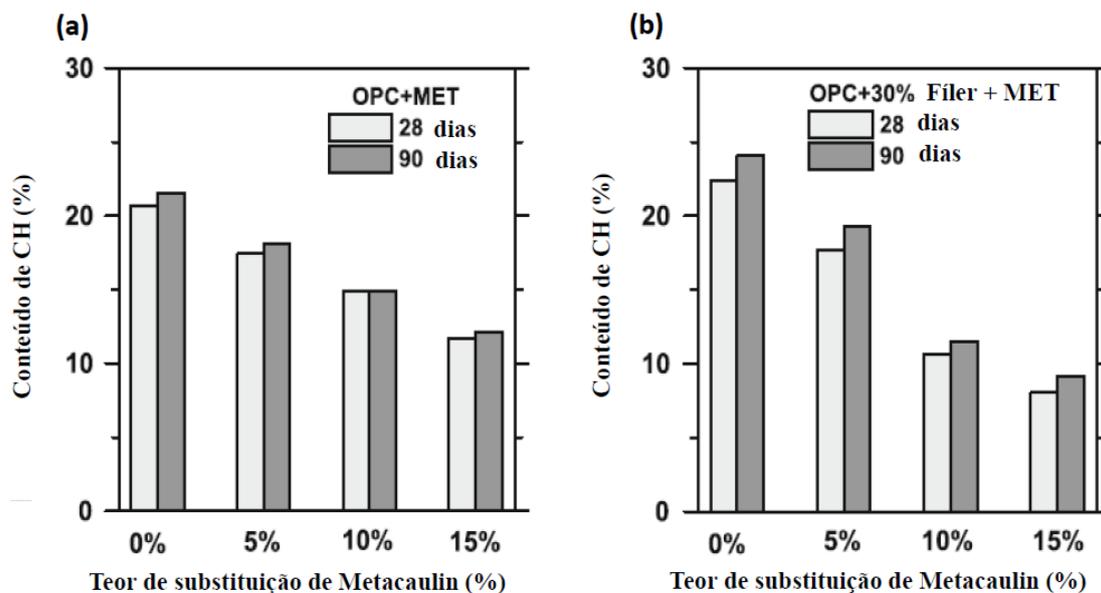


Figura 3.4 - Relação entre o conteúdo de Portlandita a 90 dias e o percentual de metacaulim existente no sistema (a) relação percentual entre o conteúdo de Portlandita a 90 dias e o percentual de metacaulim existente no sistema, neste caso também com a presença de fíler calcário (b) (PUERTA-FALLA et al, 2015).

Os autores concluem que a presença de metacaulim gera um comportamento sinérgico com o fíler, sendo que a presença de alumina reativa na argila calcinada aumenta a reatividade do fíler e resulta na formação de fases $\text{CO}_3\text{-AFm}$ (hemi ou carboaluminatos) (PUERTA-FALLA et al, 2015).

Além disso, existem os pontos de nucleação extras providos pelo fíler, o aumento do empacotamento do sistema e a reação pozolânica do metacaulim com o CH, o que, em conjunto, melhora as características gerais do sistema cimentício (resistência mecânica e sistema de poros) (NIED, STABLER e ZAJAC, 2015).

3.1.2 Fatores que influenciam o desempenho do cimento LC^3

Vários fatores influenciam o desempenho dos cimentos LC^3 e são parâmetros importantes na formulação destes. Alguns desses fatores são apresentados a seguir.

3.1.2.1 Proporção de substituição do clínquer

O grande objetivo a ser alcançado no desenvolvimento de novos cimentos, inclusive do cimento LC^3 , é a substituição do clínquer. Sua fabricação é responsável pela maior parte da energia consumida e das emissões de gases de efeito estufa de

responsabilidade da indústria cimenteira. Hoje a maioria dos trabalhos propõe índices de substituição do clínquer por argilas calcinada + fíler calcário entre 30 e 50%. A norma europeia EN 197-1 preconiza um percentual de substituição de até 35%.

Martirena e Scrivener (2015) apresentam um prognóstico baseado em modelagem termodinâmica que mostra que até 60% de clínquer pode ser substituído sem diminuir o volume total de produtos de reação produzidos durante a hidratação do cimento. A resistência mecânica, afirmam os autores, não deve ser comprometida, assim como o ganho de resistência nas primeiras idades. Este sistema de cimento pode alterar os limites da substituição do clínquer sem comprometer o desempenho em comparação com um cimento normal. A Figura 3.5 mostra uma comparação da resistência mecânica aos 28 dias para vários sistemas cimentícios, com diferentes índices de substituição do clínquer.

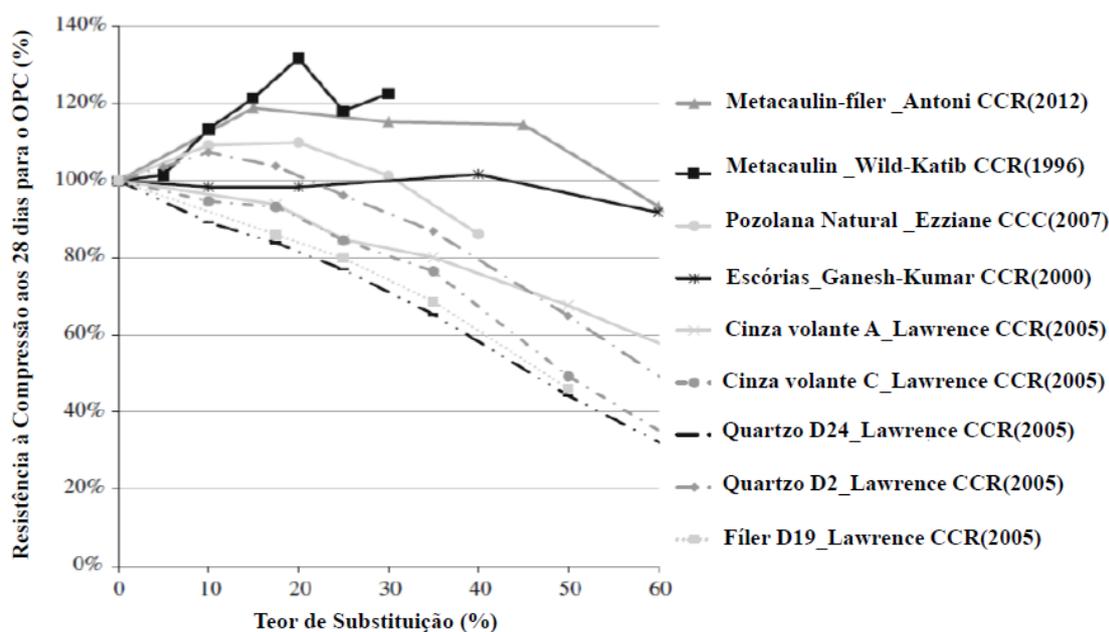


Figura 3.5 - Comparação da resistência mecânica aos 28 dias para vários sistemas cimentícios com diferentes índices de substituição do clínquer (MARTIRENA e SCRIVENER, 2015)

A Figura 3.5 mostra os resultados de resistência à compressão de várias pastas contendo MCS's em composição com cimento Portland, com diferentes teores de substituição.

Pesquisando resistência mecânica dos cimentos LC³, Damidot et al. (2011) trabalharam com 30% de substituição. Antoni et al., (2012) utilizou várias formulações:

15%, 30%, 45% e 60% de substituição. Seus melhores resultados foram para a proporção de 45%. Num trabalho que envolveu um projeto piloto de produção em indústria, Berriel et al. (2015) trabalharam com 50% de substituição, assim como Joseph, Joseph e Bisnoi (2015). Nied, Stabler e Zajac (2015) trabalharam com 40% de substituição. Tironi, Scian e Irassar (2015) trabalharam com 20% e 40% de substituição. Dai et al. (2015) trabalharam com 35% de substituição. Maity, Bishnoi e Kumar (2015) trabalharam com 30% de substituição. Estudando carbonatação e durabilidade do cimento LC³, Shi et al. (2015) trabalharam com 35% de substituição.

Hoje em dia a maioria dos autores trabalha com 45% de substituição, sendo 30% de argila calcinada e 15% de fíler calcário. SCRIVENER et al. (2019) afirmam que este seria o teor de substituição mais adequado.

3.1.2.2 Proporção entre argila calcinada e fíler calcário

Desde o trabalho de Damidot et al. (2011) a proporção entre argila calcinada e fíler calcário mais utilizada é a 2:1, ou seja, duas partes de argila e uma de fíler. Antoni et al., (2012) realizou testes com várias formulações, concluindo que a que apresentava melhores resultados era a 2:1. Bishnoi et al. (2014) também sugerem essa proporção. Tironi, Scian e Irassar (2015) trabalharam com uma proporção de 3:1 (argila:fíler). Rochi e Oliveira (2017) e Lins (2017)) trabalharam com a proporção 2:1. A proporção ótima depende da quantidade de caulinita presente na argila (ANTONI, 2013).

3.1.2.3 Teor de caulinita presente na argila

É um fator importante para o cimento LC³, já que o teor de caulinita presente na argila calcinada influencia na reação pozolânica que acontece no sistema cimentício.

Scrivener (2014) compilou os resultados de resistências mecânicas com argilas contendo teores diferentes de caulinita. A Figura 3.6 mostra as resistências mecânicas obtidas com cimentos LC³, produzidos em vários países, com argilas de diferentes porcentagens de caulinita.

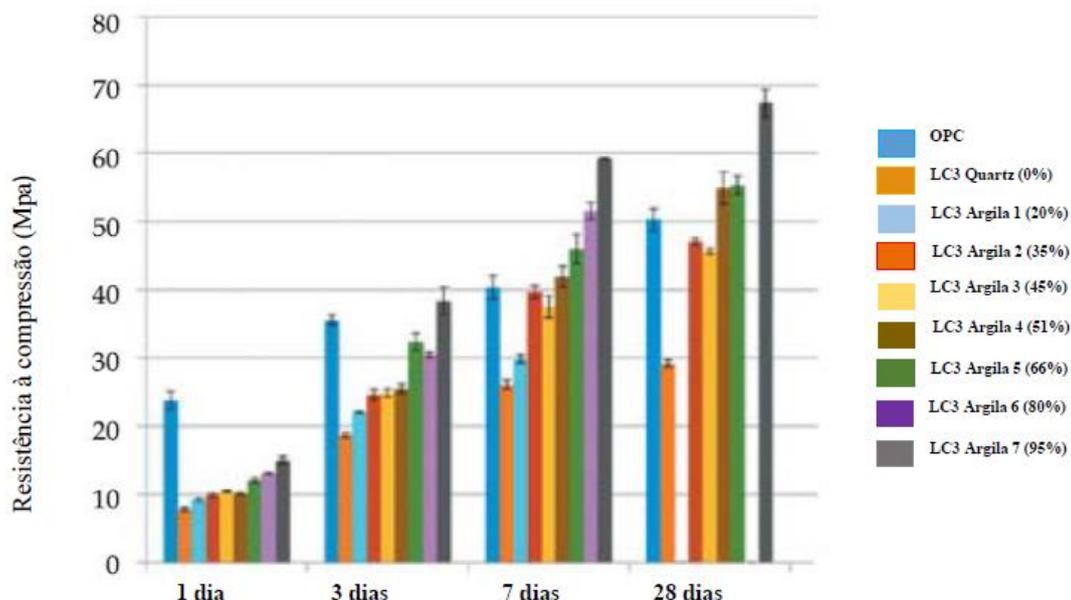


Figura 3.6 - Resistências mecânicas obtidas com cimentos LC³, produzidos em vários países, com argilas de diferentes porcentagens de caulinita (30% argila calc. e 15% fíler) (SCRIVENER, 2014).

O gráfico mostra que, quanto maiores os conteúdos de caulinita maiores as resistências mecânicas, chamando a atenção para a importância deste parâmetro. Vê-se que, a partir de 35% de conteúdo de caulinita, os resultados são comparáveis, a partir dos 7 dias, à mistura de referência (SCRIVENER, 2014).

Tironi, Scian e Irassar (2015) fizeram um estudo utilizando argilas caulínicas “pobres” (44% de caulinita), calcinadas a 750°C, em combinação com fíler calcário e demonstraram que as fases hidratadas encontradas correspondem à reação pozolânica (contribuição da argila calcinada) e à estabilização de fases (contribuição do fíler), modificando a estrutura porosa e desenvolvendo interessantes propriedades mecânicas com larga redução de consumo de energia e emissões de CO₂.

A Figura 3.7 traz os resultados dos testes de Frattini realizados em várias amostras. Os resultados mostram a atividade pozolânica nas misturas contendo argila calcinada.

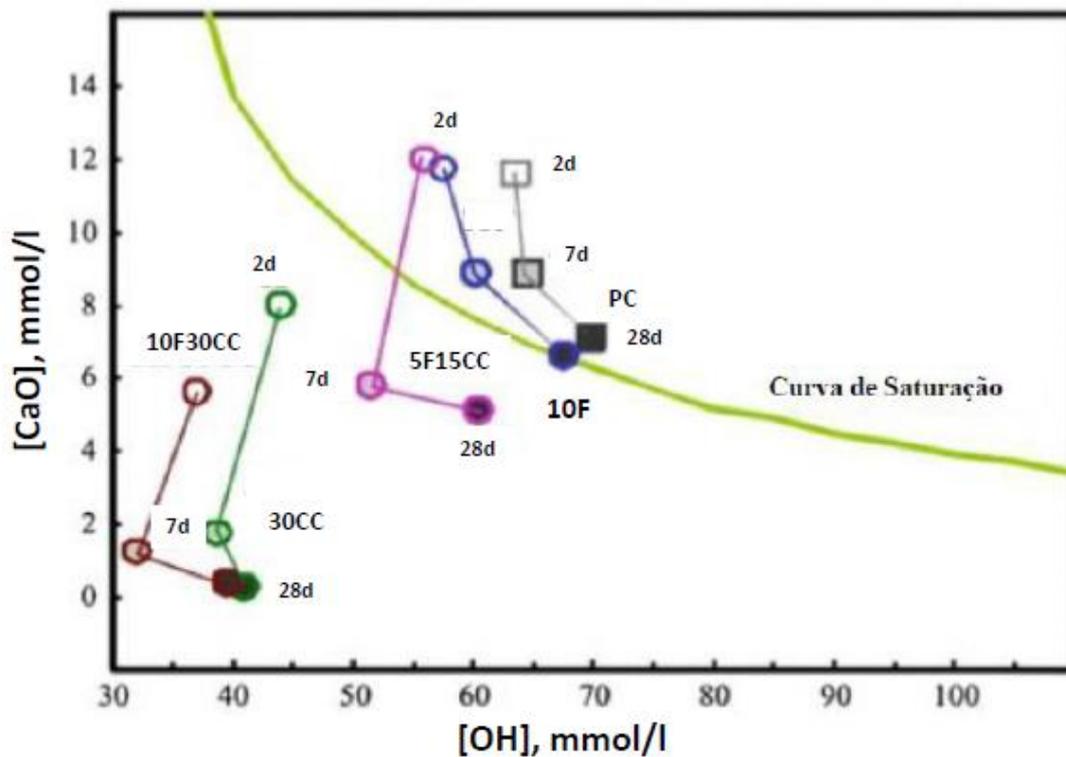


Figura 3.7 - Resultados dos testes de Frattini realizados em várias amostras mostram a atividade pozolânica das misturas contendo argila calcinada (TIRONI, SCIAN e IRASSAR, 2015)

A letra F precedida por um número expressa a porcentagem de substituição do cimento por fíler calcário, sendo o número o percentual de substituição. As letras CC precedidas por um número expressam a porcentagem de substituição do cimento por argila calcinada sendo o número o percentual de substituição. A Figura 3.8 mostra as resistências mecânicas das diversas misturas de argila calcinada e fíler calcário.

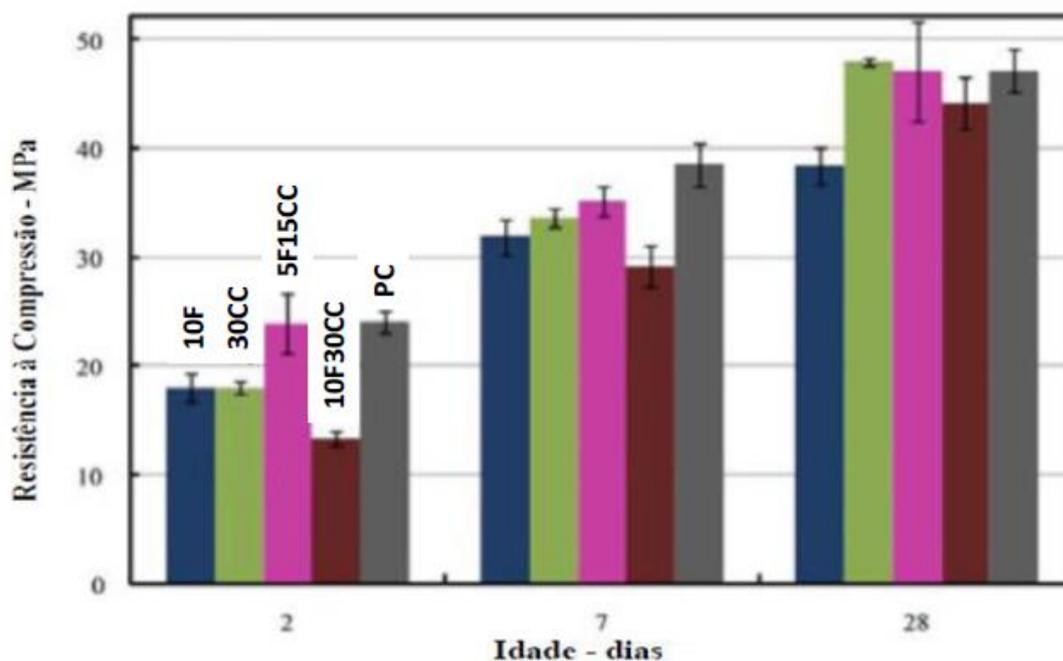


Figura 3.8 - Resistências mecânicas das diversas misturas de argila calcinada e fíler calcário (TIRONI, SCIAN e IRASSAR, 2015).

Nota-se que a mistura com maior percentual de substituição (10F30CC) que totaliza 40% de clínquer substituído, apresenta resistência mecânica comparável à da referência, aos 28 dias, demonstrando um comportamento aceitável, com larga redução nas emissões de CO₂. A Tabela 3.2 mostra a distribuição dos poros nas pastas aos 2 e aos 28 dias.

Tabela 3.2 - Distribuição dos poros nas pastas aos 2 e aos 28 dias (TIRONI, SCIAN e IRASSAR, 2015)

Pasta	Volume acumulado de poros (mm ³ /g)		Volume de poros entre 10 e 50 nm (mm ³ /g)		Volume de poros > 50 nm (mm ³ /g)	
	2 dias	28 dias	2 dias	28 dias	2 dias	28 dias
PC	194	112	55	41	133	62
10F	237	163	52	63	183	96
30CC	277	171	64	79	203	75
5F15CC	260	177	60	87	194	84
10F30CC	285	162	65	102	211	39

Nota-se, em todas as pastas com MCS's uma diminuição no volume acumulado de poros, dos 2 aos 28 dias, com aumento do volume dos poros entre 10 a 50nm. Isso aconteceu até para os maiores volumes de substituição. Constata-se, também, o

refinamento dos poros do cimento com maior teor de substituição, que apresentou a menor quantidade de poros acima de 50nm. Tal efeito é previsto pela literatura (KRAJCI et al., 2014; SCRIVENER et al., 2018) e aponta para bons resultados de resistência e durabilidade nos cimentos LC³.

Os autores concluíram que os cimentos compostos com argila calcinada e fíler calcário demonstram resistência mecânica similar à da referência aos 28 dias (ainda que a argila calcinada tenha um baixo grau de pureza) devido à interação entre esses dois componentes. As fases hidratadas encontradas correspondem à reação pozolânica (contribuição da argila calcinada) e à estabilização de fases, modificando a estrutura porosa. A adição de argila calcinada e fíler aumenta o volume de poros com menor diâmetro (TIRONI, SCIAN e IRASSAR, 2015).

3.1.2.4 Finura dos elementos

Viscaino et al. (2015) trabalharam o efeito da finura dos diferentes componentes em uma mistura contendo 55% de clínquer, 30% de argila calcinada e 15% de fíler calcário nas propriedades mecânicas e na microestrutura. A argila calcinada continha 50% de caulinita. O aumento da finura da argila calcinada e do clínquer melhora a resistência mecânica em todas as idades e o aumento da finura do fíler tem efeitos apenas nas primeiras idades. A formação de carboaluminatos hidratados devido à combinação de argila calcinada com fíler calcário é confirmada neste caso, mesmo a argila possuindo um índice moderado de caulinita.

Perez et al. (2015) trabalharam com uma mistura contendo 50% de clínquer, e 50% de argila calcinada mais fíler calcário. Sabe-se que o fíler calcário acelera a hidratação nas primeiras idades e a argila calcinada contribui para o desenvolvimento da resistência nas idades tardias, devido à reação pozolânica. Os autores observaram que a mistura melhora a reologia da mistura fresca sem comprometer a resistência mecânica. Isso provavelmente se dá por causa da interação sinérgica entre argila e fíler. A trabalhabilidade é fortemente influenciada pela distribuição do tamanho das partículas, que, por sua vez, depende da moagem do material. Os autores estudaram moagens conjuntas do material e moagens separadas. Os resultados mostram que a moagem conjunta leva a melhores características de reologia e resistências nas primeiras idades.

A moagem conjunta melhora o empacotamento do sistema e minimiza o espaço vazio entre as partículas do cimento, diminuindo a demanda da água para obtenção de trabalhabilidade (PEREZ et al., 2015).

A figura 3.9 mostra o efeito da finura do clínquer na resistência mecânica das misturas. Para todas as idades a resistência do clínquer mais fino é maior. As diferenças são 30% aos 3 dias, 14% aos 7 dias e 16% aos 28 dias.

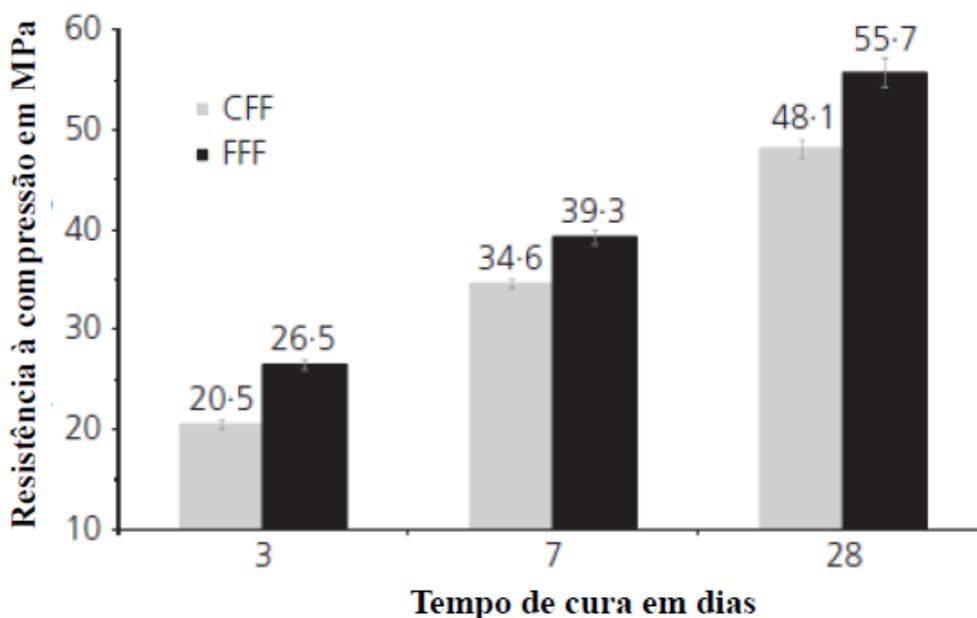


Figura 3.9 - Efeito da finura do clínquer na resistência mecânica das misturas para um clínquer grosso (CFF) e um clínquer fino (FFF) (VIZCAINO et al., 2015).

A hidratação das misturas, mensurada pelo ensaio de calorimetria isotérmica, mostra significativa aceleração da hidratação da mistura com clínquer mais fino. Observa-se que o pico principal de hidratação acontece mais cedo e é mais intenso. Isso se dá porque a nucleação do C-S-H é relacionada com a superfície específica do cimento. A curva de calor acumulado mostra que o grau mais alto de hidratação se dá aos 3 dias.

O ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio confirma o nível de hidratação mais alto do clínquer fino, mostrando uma porosidade total significativamente menor.

A Figura 3.10 mostra as curvas de calorimetria isotérmica, calor acumulado e evolução de calor do clínquer.

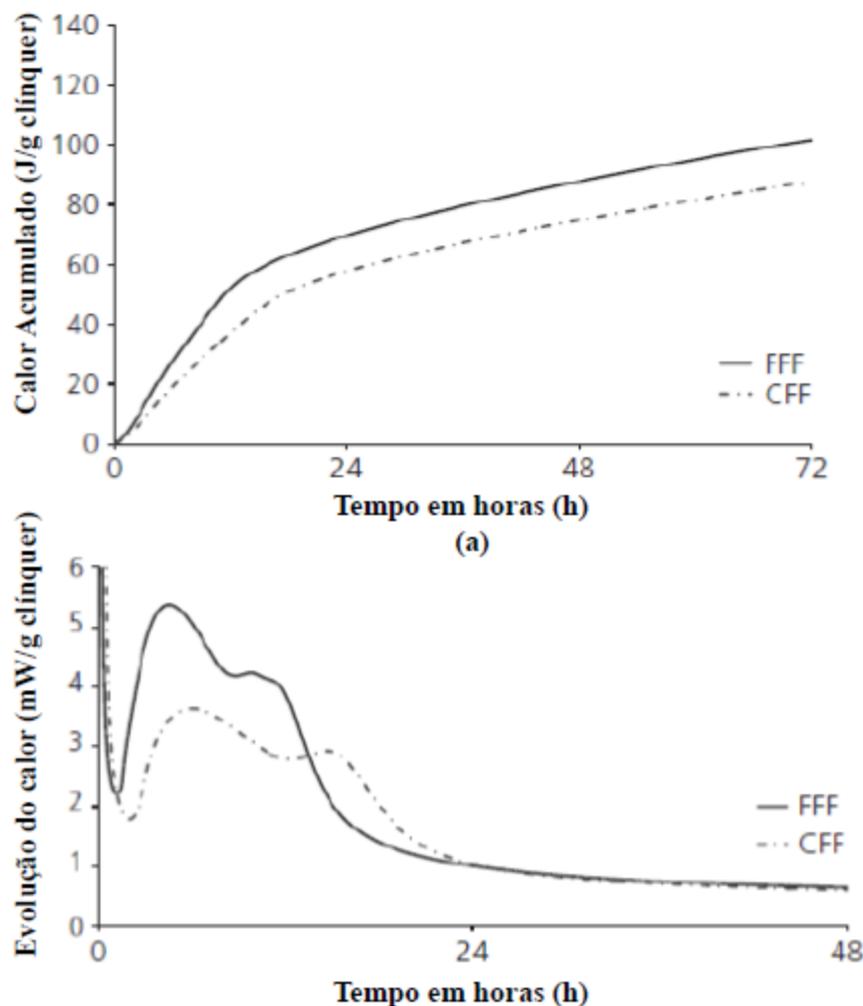


Figura 3.10 - Curvas de calorimetria isotérmica, calor acumulado e evolução de calor do clínquer, para um clínquer grosso (CFF) e um clínquer fino (FFF) (VIZCAINO et al., 2015).

Para as argilas calcinadas, a resistência mecânica é melhorada com o aumento da finura da argila. Vizcaino et al. (2015) encontraram valores de resistência mecânica 33% maiores aos 7 dias e 20% maiores que a referência aos 28 dias. O nível de hidratação mais alto da argila mais fina é confirmada pelos ensaios de porosimetria por intrusão de mercúrio e calorimetria isoterma.

O aumento da finura do fíler também tem efeitos nas propriedades das misturas. O fíler mais fino gera resistências mecânicas mais altas cerca de 15% em todas as idades. Esse efeito é atribuído à sinergias entre fíler e argila calcinada.

Os autores concluem que são encontradas semelhantes configuração de fases hidratadas para argilas calcinadas puras e não puras. A elevação da finura dos elementos da mistura leva a uma melhoria das propriedades mecânicas, especialmente a finura do clínquer e da argila calcinada. A elevação da finura do fíler tem um papel significativo nas

primeiras idades, especialmente devido à criação de novos pontos de nucleação no sistema.

3.1.2.5 Influência do teor de gipsita

Poucos trabalhos enfocam a influência do teor de gesso no comportamento do cimento LC³, embora Antoni et al., (2012) afirmem que o sistema é sensível a esse parâmetro. O teor ótimo de gesso nos cimentos LC³ permanece como uma lacuna que demanda maiores pesquisas.

O impacto dos MCS's na reação dos aluminatos significa que o nível de adição de sulfato de cálcio deve ser otimizado para um cimento não puro, ao invés de se utilizar a mesma proporção de clínquer e sulfato de cálcio, como nos correspondentes cimentos Portland simples.

Antoni et al., (2012) mostraram que a otimização da adição de gipsita poderia aumentar a resistência nas primeiras idades em um mistura de clínquer com argila calcinada e filer calcário em mais de 50%. Isso é importante, já que a resistência inicial geralmente é a principal limitação para um aumento dos níveis de utilização das adições.

A correção da gipsita, com adição de 1,5% a mais para prevenir a subsulfatação, fez as resistências mecânicas aumentarem em um dia e sete dias. A subsulfatação é constatada através do gráfico de calorimetria. Quando não existe uma separação clara entre o pico dos silicatos e o pico dos aluminatos, considera-se o cimento subsulfatado (SCRIVENER et al., 2019). A correção da gipsita melhora a resistência mecânica nas primeiras idades e mostra resultados parecidos aos 7 e 28 dias. A Figura 3.11 mostra os resultados de resistência mecânica para cimentos LC³ com diferentes índices de gipsita, sendo OPC o cimento de referência, ref45 é um cimento com 45% de substituição por fíler inerte de quartzo, B45 um cimento com substituição de 45% do clínquer por MCS's, 1,5C\$ se refere a um acréscimo de 1,5% de gipsita ao clínquer em massa e 3,0C\$ um acréscimo de 3,0% de gipsita ao clínquer em massa.

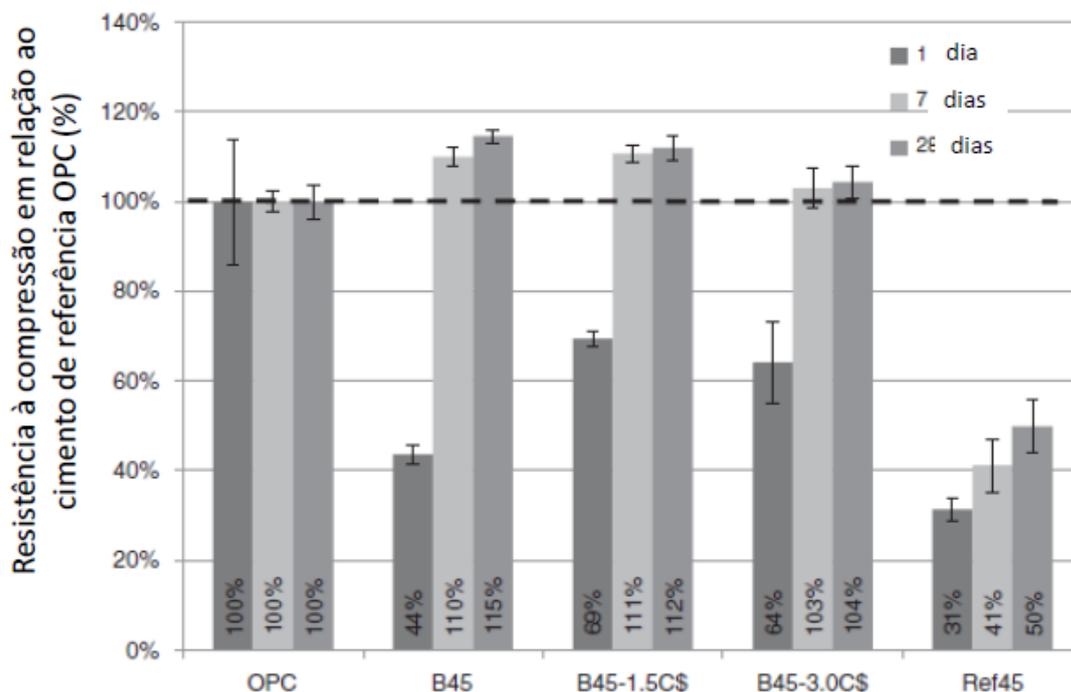


Figura 3.11 – Relação percentual entre resistências mecânicas de cimentos LC3 com vários teores de gipsita (ANTONI et al., 2012).

Pode-se constatar que, nas idades mais avançadas, os teores de gipsita mais altos proporcionam maiores valores de resistência mecânica. Ao que parece, o valor ótimo de acréscimo de gipsita para os cimentos testados é 1,5%.

De acordo com Scrivener et al., (2018), é importante que as misturas contenham um nível correto de sulfato. Os níveis de sulfato precisam ser checados com calorimetria isotérmica, onde o pico dos aluminatos deve ocorrer bem depois do pico dos silicatos. Os autores acrescentaram gipsita à mistura, até que a mesma contivesse sempre 5% de gipsita em relação à massa total. Chamaram este procedimento de “correção de sulfato”. Desde o trabalho de ANTONI et al. (2012) os teores de gipsita são corrigidos até que se obtenha 5% em massa deste composto, com relação à massa total da mistura (clínquer + MCS's), não existindo investigações que avaliem outros teores.

3.1.2.6 Conclusões - cimentos LC³

Deste item pode-se concluir o seguinte:

- O cimento LC³ é um produto viável com grande potencial para colaborar na redução da utilização do clínquer na fabricação de cimentos.

- A reação sinérgica existente entre a argila calcinada e o fíler calcário está na base dos bons resultados obtidos pelo cimento LC³, além das ações individuais de cada componente.
- Os parâmetros mais importantes para fabricação do cimento LC³ são o teor de substituição, a proporção entre os elementos, e o teor de caulinita da argila utilizada.
- Existem muito poucas informações sobre a influência do teor de gesso nas reações de hidratação do cimento LC³.

4. PROGRAMA EXPERIMENTAL

Este capítulo tem por finalidade apresentar o programa experimental da pesquisa, visando atingir os objetivos propostos. O objetivo principal deste estudo consiste, basicamente, em determinar o efeito da variação dos tipos de MCS e do teor de gipsita nas propriedades microestruturais de pastas de cimento LC³.

Inicialmente os materiais utilizados (clínquer, argilas calcinadas, metacaulim, fíleres calcários, superplastificante, gipsita) foram caracterizados. A caracterização permitiu relacionar as propriedades dos produtos finais (argamassas e pastas) com as propriedades das matérias primas.

Na segunda etapa foram utilizadas várias formulações de cimento LC³, que foram submetidos a ensaios de resistência mecânica em várias idades e ensaio de tempo de pega.

Na terceira etapa foram selecionadas algumas dessas formulações para análise da microestrutura.

4.1 SELEÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Os materiais utilizados na produção das argamassas e pastas foram:

- clínquer de cimento Portland;
- gipsita;
- argila calcinada;
- metacaulim;
- fíleres calcários (A, B e C);
- aditivo superplastificante;
- água.

Nos tópicos a seguir são apresentadas as formas de obtenção e caracterização destes materiais.

4.1.1 Obtenção e caracterização dos materiais

O clínquer de cimento Portland e a gipsita foram obtidos junto a uma indústria cimenteira com sede no Distrito Federal. A argila calcinada foi obtida por meio de doação da mesma indústria cimenteira. Esse tipo de argila foi escolhida por possuir um teor moderado de caulinita, tratando-se de um produto comum e de fácil obtenção. As

características de calcinação e granulometria da argila calcinada foram as utilizadas na produção em larga escala de um cimento comercial. O metacaulim e o superplastificante desta pesquisa foram disponibilizados por empresas fabricantes. O fíler calcário A foi doado por uma empresa mineradora. Os fíleres calcários B e C foram fornecidos por outra mineradora. Todos os materiais foram armazenados permanecendo em sacos plásticos lacrados, protegidos de qualquer contato com umidade.

4.1.2 Caracterização dos materiais

Vários autores que trabalharam com cimento LC³ ressaltaram a importância da caracterização dos materiais para a compreensão dos resultados finais obtidos (ANTONI et al., 2012; VISCAINO et al., 2015; PEREZ et al., 2015; LINS et al., 2017; SCRIVENER et al. 2019). Foram selecionadas algumas técnicas clássicas, presentes em artigos internacionais, que permitiram a caracterização dos materiais quanto à composição química e quanto às características físicas como tamanho e distribuição granulométrica dos grãos.

A Figura 4.1 traz os ensaios que foram realizados nesta pesquisa para caracterizar os materiais.

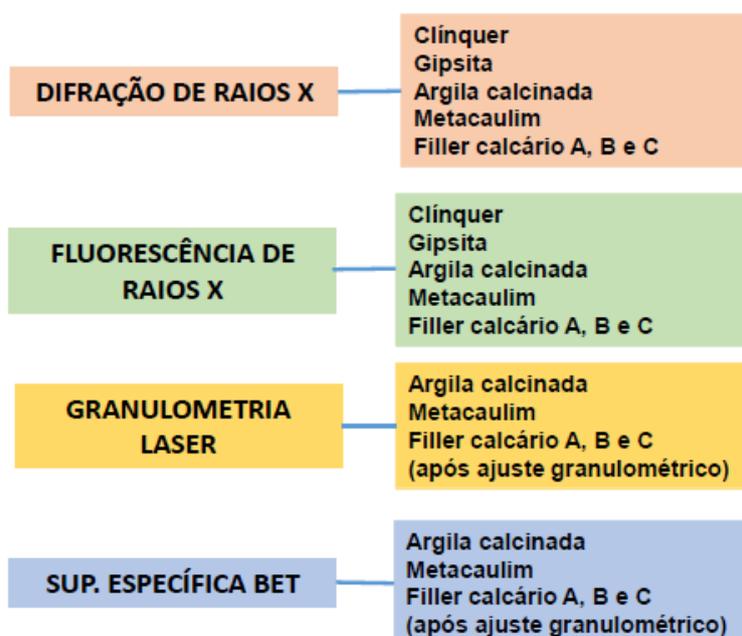


Figura 4.1 - Ensaios que foram realizados para caracterização dos materiais

Os ensaios de difração de raios X e fluorescência de raios X foram realizados em todos os materiais e permitiram ter uma visão de algumas das características químicas dos mesmos. Os ensaios de granulometria laser e superfície específica BET foram realizados nos materiais que foram introduzidos sem moagem no cimento LC³.

4.1.3. Ensaios realizados para a caracterização dos materiais

4.1.3.1 Difração de Raios X

Finalidade para a pesquisa: A difração de raios-X foi empregada para a caracterização do clínquer, das adições minerais e da gipsita, permitindo a identificação de compostos cristalinos nas amostras.

Local: Instituto de Geologia da Universidade de Brasília, UnB.

Equipamento e configuração: O equipamento utilizado possui uma fonte de raios X, um analisador de energia para os fotoelétrons, e um detector de elétrons. A difração de raios X foi realizada em um difratômetro RIGAKU – ULTMA IV, com tubo de cobre e filtro de níquel, sob 30 kV e 15 mA, sua varredura foi de 2° a 70° com 2° por minuto.

Amostras: As amostras se consistem em material em pó e não demandam preparação especial, sendo pesadas e colocadas no equipamento para leitura.

A Figura 4.2 mostra o difratômetro de raios X utilizado nesta pesquisa.



Figura 4.2 – Difratômetro de Raios X utilizado na pesquisa

4.1.2.2 Granulometria a laser

Finalidade para a pesquisa: avaliar a distribuição granulométrica da argila calcinada, dos fileres calcários e do metacaulim

Local: Laboratório de Materiais Cerâmicos da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (LACER)

Equipamento e configuração: Foi utilizado um granulômetro Malvern Multisizer tipo S que tem uma gama de leitura de 0,05 a 900 μm . Pelo fato do cimento reagir com água, é utilizado álcool etílico para a operação e limpeza do equipamento.

Amostras: As amostras se consistem em material em pó e não demandam preparação especial, sendo pesadas e colocadas no equipamento para leitura.

4.1.2.3. Superfície específica BET

Finalidade para a pesquisa: Esta técnica foi aplicada para avaliação da superfície específica das adições minerais. Ela descreve a adsorção física de moléculas de gás hidrogênio sobre uma superfície sólida e serve como base para análise e medição da área superficial específica de um material.

Local: Laboratório de Materiais Cerâmicos da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (LACER).

Amostras: Para este ensaio as amostras são secas à vácuo na temperatura de 105°C até atingir constância de massa. Depois disso o ensaio é realizado. A superfície específica também é um dos fatores que determinam a reatividade das adições minerais.

4.1.2.4 Caracterização química por fluorescência de raios X

Finalidade para a pesquisa: Essa é uma técnica não destrutiva, capaz de identificar, numa amostra, os elementos químicos de número atômico Z maior ou igual a 12, através dos raios X característicos dos elementos que estão presentes na amostra. No estudo de cimentos, a técnica fornece a composição química aproximada do material em termos de óxidos.

Local: Foi realizada no Laboratório de Geocronologia da UnB.

Equipamento e configuração: O equipamento utilizado foi o espectrômetro de fluorescência de Raios-X Shimadzu EDX 720, com alvo de ródio, fonte de raios-X SST-MAX, com saída de 4kW, operado a 160 mA. Para as análises utilizou-se o software Super Q. Neste método, o material analisado é atingido com um feixe de Raios X que interage com os átomos da amostra provocando a ionização das camadas mais internas dos átomos.

Amostras: Para este ensaio as amostras são secas à vácuo na temperatura de 105°C até atingir constância de massa. É feita também a perda ao fogo com a norma brasileira ABNT NM 18 - Cimento Portland - Análise química - Determinação de perda ao fogo (2012). Depois disso o ensaio é realizado.

4.1 AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DOS CIMENTOS LC³

Para realização desta etapa foram produzidos cimentos CP-I (clínquer + gipsita) e LC³ (clínquer + gipsita + argila calcinada + fíler calcário) com diferentes teores de gipsita para que fosse possível a comparação dos resultados das argamassas e pastas e o efeito da variação da gipsita nas propriedades dos produtos.

4.2.1 Mistura do clínquer com a gipsita e produção dos cimentos LC³

Foi realizada a moagem conjunta do clínquer com a gipsita, conforme preconizada por SCRIVENER et al., (2019). Os autores sugerem a moagem conjunta de clínquer e gipsita e depois o acréscimo dos outros materiais. Uma moagem conjunta de todos os materiais deixaria a parcela do cimento composta por MCS's muito fina, já que este é um material mais friável. O clínquer, por ser um material mais duro, concentraria a parcela mais grossa das partículas. O clínquer e a gipsita foram fornecidos in natura e moído em laboratório em uma máquina para ensaio de abrasão Los Angeles adaptada.

Inicialmente foram obtidos, por tentativa e erro, a carga de material a ser moído e a carga de bolas de aço para carregamento do moinho. Optou-se por uma conjugação de cargas que não sobrecarregasse o aparelho e, ao mesmo tempo, levasse à moagem de uma quantidade razoável de material em cada ciclo. Dessa forma o moinho foi carregado por 25 kg de bolas de aço e 7 kg de material, perfazendo uma carga total de 32 kg. Foram utilizadas bolas de aço de 40 mm de diâmetro, sem variação, pelo fato do equipamento só dispor de bolas desse tipo. Sabe-se que, para aumentar a eficiência da moagem, o ideal

é compor a carga com peças de vários diâmetros. A Figura 4.3 traz uma foto do equipamento utilizado.



Figura 4.3 – Equipamento de abrasão Los Angeles adaptado para moagem de clínquer e gipsita (foto do autor)

Também por tentativa e erro foram definidos os ciclos de moagem. Inicialmente foi testada uma carga de 7000 g, composta por uma formulação padrão de cimento CP-I contendo 95% (6650g) de clínquer e 5% (350g) de gipsita. A carga padrão foi colocada no moinho juntamente com 25 kg de bolas de aço e submetida a ciclos de moagem de 60, 120, 180 e 240 minutos. A Figura 4.4 traz uma foto do clínquer composto in natura com a gipsita, já pesados e preparados para moagem.



Figura 4.4 – Clínquer e gipsita in natura aguardando moagem

Após a realização de cada ciclo de moagem, o material resultante era recolhido, pesado e embalado. Posteriormente cada uma das amostras foi enviada ao laboratório da Associação Brasileira de Cimento Portland e submetida a ensaio de finura pelo método de Blaine. O laboratório determinou a massa específica do cimento em $3,10 \text{ g/cm}^3$.

O ciclo de 180 minutos foi o que gerou o cimento CP-I com um índice de finura Blaine mais próximo do cimento comercial ($3080 \text{ cm}^2/\text{g}$) e esse ciclo foi adotado para a confecção dos outros cimentos CP-I com diferentes índices de gipsita (3% e 7%).

Os cimentos CP-I assim obtidos foram misturados posteriormente à argila calcinada e ao fíler calcário, na proporção de 55% de cimento CP-I, 30% de argila calcinada e 15% de fíler calcário. Utilizou-se uma argamassadeira planetária com capacidade de 5 litros para homogeneização do pó. Os produtos foram colocados na cuba, já na proporção correta para produção de 2 kg de cimento. A argamassadeira foi ligada, em velocidade lenta, por dois minutos. Depois o movimento era paralisado e era feita uma inspeção com auxílio de espátula metálica. Após, o material era homogeneizado por mais um minuto. A massa de gipsita na moagem foi calculada para representar 3%, 5% e 7% da massa total do cimento LC^3 e não apenas do cimento CP-I. A gipsita e o clínquer foram pesados in natura, separadamente, e misturados para moagem conjunta.

A Tabela 4.1 traz as variáveis dependentes e independentes desta etapa da pesquisa.

Tabela 4.1 – Variáveis dependentes e independentes desta etapa da pesquisa

Etapa 2 – Avaliação da Resistência à Compressão dos Cimentos LC ³		
Ensaio	Variáveis Independentes	Variáveis Dependentes
Ensaio de Resistência à Compressão das Argamassas	<ul style="list-style-type: none"> • Teor de caulinita da argila calcinada. • Teor de CaCO₃ do filler calcário. • Teor de gipsita utilizada em cada cimento. • Tempo de hidratação das argamassas. • Consistência das argamassas 	<ul style="list-style-type: none"> • Resistência à Compressão das Argamassas. • Teor de aditivo superplastificante..
Ensaio de Tempo de Pega em Pastas de Consistência Normal	<ul style="list-style-type: none"> • Teor de caulinita da argila calcinada. • Teor de CaCO₃ do filler calcário. • Teor de gipsita utilizada em cada cimento. 	<ul style="list-style-type: none"> • Tempo de pega das pastas.

Nesta fase da pesquisa foram investigadas vinte e uma (21) argamassas. Os aglomerantes utilizados em cada uma, são apresentados na Tabela 4.2 abaixo.

Tabela 4.2 – Aglomerantes utilizados nas argamassas produzidas nesta etapa da pesquisa

	CÓDIGO	CL(%)	GP(%)	AC(%)	MK(%)	FA(%)	FB(%)	FC(%)
1	REF3	97	3	-	-	-	-	-
2	REF5	95	5	-	-	-	-	-
3	REF7	93	7	-	-	-	-	-
4	AC345A	52	3	30	-	15	-	-
5	AC545A	50	5	30	-	15	-	-
6	AC745A	48	7	30	-	15	-	-
7	MK345A	52	3	-	30	15	-	-
8	MK545A	50	5	-	30	15	-	-
9	MK745A	48	7	-	30	15	-	-
10	AC345B	52	3	30	-	-	15	-
11	AC545B	50	5	30	-	-	15	-
12	AC745B	48	7	30	-	-	15	-
13	MK345B	52	3	-	30	-	15	-
14	MK545B	50	5	-	30	-	15	-
15	MK745B	48	7	-	30	-	15	-
16	AC345C	52	3	30	-	-	-	15

	CÓDIGO	CL(%)	GP(%)	AC(%)	MK(%)	FA(%)	FB(%)	FC(%)
17	AC545C	50	5	30	-	-	-	15
18	AC745C	48	7	30	-	-	-	15
19	MK345C	52	3	-	30	-	-	15
20	MK545C	50	5	-	30	-	-	15
21	MK745C	48	7	-	30	-	-	15

Sendo:

CL – teor de clínquer.

AC – teor de argila calcinada

MK – teor de metacaulim

GP – teor de gipsita

FA – fíler calcário tipo A

FB – fíler calcário tipo B

FC – fíler calcário tipo C

Tanto o teor total de substituição do clínquer (45%), como a proporção entre argila calcinada e fíler calcário (2:1) foram definidos a partir de vários trabalhos que utilizaram esses valores, reportados como os melhores para a confecção dos cimentos LC₃ (DE WEERDT et al., 2011; ANTONI et al., 2012; LINS, 2017; ROCCHI e OLIVEIRA, 2017, SCRIVENER et al., 2018).

Para a realização do ensaio de tempos de pega, foram seguidos os procedimentos descritos na Norma Brasileira NBR NM 65 – Cimento Portland – Determinação do Tempo de Pega (2003), de acordo com a qual é produzida uma pasta com teor de água para consistência normal sendo obtido por tentativa e erro. Depois que se obtém a pasta de consistência normal, a mesma é submetida ao ensaio de penetração da agulha de Vicat, até que se obtenha os tempos de início e fim de pega.

As argamassas foram preparadas de acordo com NBR 7215 - Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão (1997). A Norma orienta a moldagem dos corpos de prova em grupos de 6, com a relação água cimento de 0,48 e utilização de areia normal brasileira fornecida pelo IPT-USP. A Tabela 4.3 traz o quantitativo em gramas dos materiais utilizados em cada uma das argamassas (para um total de 6 corpos de prova 5x10 cm). Esse quantitativo foi utilizado 5 vezes, pois foram moldados 30 corpos de prova para cada um dos cimentos.

Tabela 4.3 - Quantitativo em gramas dos materiais utilizados em cada uma das argamassas

CÓDIGO	CL	GP	AC	MK	FA	FB	FC	AR	AG
REF3	605,28	18,72	-	-	-	-	-	1872,00	300,00
REF5	592,80	31,20	-	-	-	-	-	1872,00	300,00
REF7	580,32	43,28	-	-	-	-	-	1872,00	300,00
AC345A	324,48	18,72	187,20	-	93,70	-	-	1872,00	300,00
AC545A	312,00	31,20	187,20	-	93,70	-	-	1872,00	300,00
AC745A	299,52	43,68	187,20	-	93,70	-	-	1872,00	300,00
MK345A	324,48	18,72	-	187,20	93,70	-	-	1872,00	300,00
MK545A	312,00	31,20	-	187,20	93,70	-	-	1872,00	300,00
MK745A	299,52	43,68	-	187,20	93,70	-	-	1872,00	300,00
AC345B	324,48	18,72	187,20	-	-	93,70	-	1872,00	300,00
AC545B	312,00	31,20	187,20	-	-	93,70	-	1872,00	300,00
AC745B	299,52	43,68	187,20	-	-	93,70	-	1872,00	300,00
MK345B	324,48	18,72	-	187,20	-	93,70	-	1872,00	300,00
MK545B	312,00	31,20	-	187,20	-	93,70	-	1872,00	300,00
MK745B	299,52	43,68	-	187,20	-	93,70	-	1872,00	300,00
AC345C	324,48	18,72	187,20	-	-	-	93,70	1872,00	300,00
AC545C	312,00	31,20	187,20	-	-	-	93,70	1872,00	300,00
AC745C	299,52	43,68	187,20	-	-	-	93,70	1872,00	300,00
MK345C	324,48	18,72	-	187,20	-	-	93,70	1872,00	300,00
MK545C	312,00	31,20	-	187,20	-	-	93,70	1872,00	300,00
MK745C	299,52	43,68	-	187,20	-	-	93,70	1872,00	300,00

Sendo:

CL – teor de clínquer.

AC – teor de argila calcinada

MK – teor de metacaulim

GP – teor de gipsita

FA – fíler calcário tipo A

FB – fíler calcário tipo B

FC – fíler calcário tipo C

AR – areia normal

AG - água

Cada uma das argamassas teve seus corpos de prova preparados em lotes de 6 unidades. Os trinta corpos de prova de cada argamassa foram preparados no mesmo dia e colocados na câmara úmida. Os corpos de prova dos vários lotes foram misturados de forma a, nas datas de ruptura, serem utilizados corpos de provas de lotes diferentes.

A argamassa de referência REF5 serviu de base para o estabelecimento de um espalhamento padrão (± 10 mm) a ser obtido pelas demais misturas. Para isso foi utilizado aditivo superplastificante caso os espalhamentos tivessem valores inferiores aos das referências.

Os cilindros moldados foram rompidos aos 1, 3, 7, 28 e 91 dias e sua resistência mecânica foi avaliada.

A Figura 4.5 traz um esquema das ações realizadas na etapa 2.



Figura 4.5 - Ações realizadas na etapa 2 da pesquisa.

4.3 PRODUÇÃO E COMPOSIÇÃO DOS CIMENTOS LC³

Esta fase do programa experimental foi realizada para alcançar o objetivo de avaliar a influência da variação da gipsita na microestrutura das pastas de cimento LC³. Foram selecionadas seis pastas entre as vinte e uma da etapa 2. Foram dois os critérios para seleção das misturas que teriam suas microestruturas avaliadas. Três das misturas são de cimentos de referência, sem nenhum material cimentício suplementar, mas com variação no teor de gipsita, 3, 5 e 7% (REF3, REF5 e REF7). Foi feito dessa forma para que as pastas de referência tivessem teores de gipsita idênticos às dos cimentos LC³.

As outras três misturas selecionadas são de cimentos LC³ com 3, 5 e 7% de gipsita em sua formulação. Optou-se por utilizar o fíler calcário que levou a resistências mecânicas mais altas nas argamassas (fíler A) e argila calcinada com mais baixo teor de caulinita (39% - família AC). Dessa forma foram selecionadas as formulações AC345A, AC545A e AC745A. Os cimentos selecionados foram submetidos à análise química por

fluorescência de raios X e ao teste de finura Blaine. A Tabela 4.4 traz os materiais para execução de dois corpos de prova de pasta.

Tabela 4.4 – Materiais para execução de cada corpo de prova de pasta.

Nomenclatura	CL(%)	GP(%)	AC(%)	FA(%)	CL (g)	GP(g)	AC(g)	FA(g)
REF3	97	3	-	-	605,28	18,72	-	-
REF5	95	5	-	-	592,80	31,20	-	-
REF7	93	7	-	-	580,32	43,68	-	-
AC345A	52	3	30	15	324,48	18,72	187,20	93,60
AC545A	50	5	30	15	312,00	31,20	187,20	93,60
AC745A	48	7	30	15	299,52	43,68	187,20	93,60

Sendo:

CL – clínquer

GP – gipsita

AC – argila calcinada

FA – fíler calcário

Baseado nas pesquisas internacionais, foram selecionados os métodos de investigação da microestrutura das pastas. A Figura 4.6 traz os ensaios que foram realizados nesta fase da pesquisa.

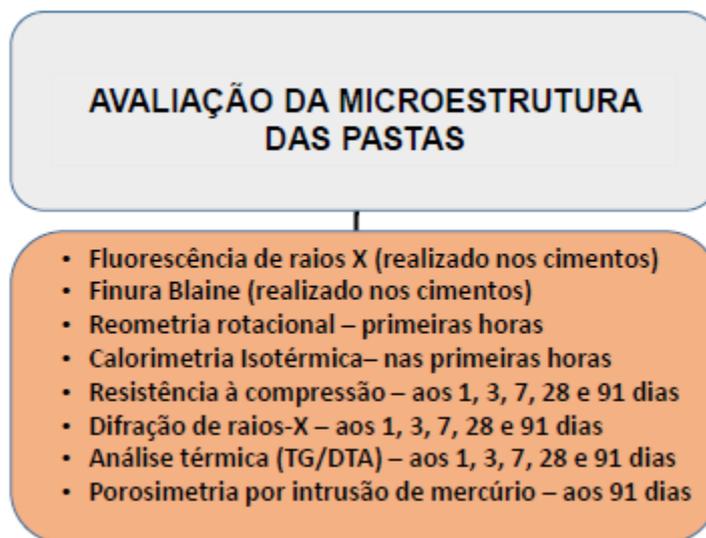


Figura 4.6 – Ensaios que foram realizados nesta pesquisa para investigar a microestrutura das pastas de cimento LC³

A Tabela 4.5 traz as variáveis dependentes e independentes desta etapa da pesquisa.

Tabela 4.5 – Variáveis dependentes e independentes desta etapa da pesquisa

Etapa 3 – Avaliação da Microestruturas das Pastas de Cimento LC³		
Ensaio	Variáveis Independentes	Variáveis Dependentes
Fluorescência de Raios X (cimentos)	<ul style="list-style-type: none"> • Caracterização 	<ul style="list-style-type: none"> • Caracterização
Finura Blaine (cimentos)	<ul style="list-style-type: none"> • Caracterização 	<ul style="list-style-type: none"> • Caracterização
Correção da Fluidez	<ul style="list-style-type: none"> • Tipo de cimento; • Teor de gipsita empregado no cimento; 	<ul style="list-style-type: none"> • Espalhamento em mm
Reometria Rotacional	<ul style="list-style-type: none"> • Teor de gipsita empregado no cimento. • Tipo de cimento; 	<ul style="list-style-type: none"> • Viscosidade • Tensão de escoamento
Calorimetria Isotérmica	<ul style="list-style-type: none"> • Teor de gipsita empregado no cimento. • Tipo de cimento; 	<ul style="list-style-type: none"> • Calor liberado em cada fase do fenômeno (nas primeiras 72 horas).
Resistência à Compressão	<ul style="list-style-type: none"> • Tipo de cimento; • Teor de gipsita empregado no cimento; • Idade de ruptura do corpo de prova; 	<ul style="list-style-type: none"> • Resistência à compressão das pastas.
DRX	<ul style="list-style-type: none"> • Tipo de cimento; • Teor de gipsita empregado no cimento; • Idade de ruptura do corpo de prova; 	<ul style="list-style-type: none"> • Presença de carboaluminatos, monosulfaluminatos, monocarboaluminatos e hemicarboaluminatos; • Presença de CH nas diferentes pastas hidratadas. • Presença da etringita nas diferentes pastas hidratadas; • Presença de Stratlingita (CASH) em cada idade da hidratação.
Termogravimetria	<ul style="list-style-type: none"> • Teor de gipsita empregado no cimento. • Tipo de cimento; • Idade de ruptura do corpo de prova. 	<ul style="list-style-type: none"> • Presença e quantidade relativa de carboaluminatos, monosulfaluminatos,

		alumina cristalina, monocarboaluminatos e hemicarboaluminatos; <ul style="list-style-type: none"> • Presença e quantidade relativa de CH nas diferentes pastas hidratadas. • Presença e quantidade relativa de calcita nas diferentes pastas hidratadas.
Porosimetria por Intrusão de Mercúrio (PIM)	<ul style="list-style-type: none"> • Teor de gipsita empregado no cimento. • Quantidade total de substituição de clínquer por MCS's. • Tipo de cimento; 	<ul style="list-style-type: none"> • Pressão e volume de mercúrio intrudido na amostra. • Configuração do sistema de poros da amostra.

4.3.1 Preparação das pastas

Foram avaliadas 6 pastas, conforme os critérios já expostos anteriormente. As pastas foram executadas com relação água/cimento 0,40, conforme os trabalhos de ANTONI et al., (2012) e SCRIVENER et al., (2018). No caso, as pastas foram misturadas por 2 minutos em argamassadeira planetária com uma velocidade de 1600 rpm por minuto. Foi colocado metade da massa de cimento e água com superplastificante e homogeneizados por 1 minuto. Após esse tempo, o restante dos materiais foi colocado e homogeneizados por mais 1 minuto. Após, as mesmas foram submetidas ao teste de espalhamento (flow table). Para ajustar a fluidez das pastas, foi sendo adicionado superplastificante à base de policarbolaxilato até que as pastas tivessem o mesmo espalhamento, com um índice de tolerância de 10 mm para mais ou para menos. Atingido o espalhamento ideal, os corpos de prova foram moldados, selados com papel filme e colocados para cura em câmara úmida.

Para a avaliação da microestrutura foi necessário interromper a hidratação das amostras em diferentes idades. Neste trabalho, a paralização da hidratação das amostras foi realizada por imersão em álcool isopropílico por 24 horas, com posterior secagem em estufa a 40°C durante 24 horas. Os corpos de prova foram rompidos, material do seu centro foi retirado, com auxílio de ponteira metálica e marreta, triturado e colocado em

álcool isopropílico. Para a realização dos ensaios as amostras foram preparadas conforme a sequência de atividades que listadas abaixo:

a) Mistura e moldagem dos corpos-de-prova de pastas. Foram utilizadas formas 5 x 10cm. Foi utilizada a flow table para a análise do espalhamento das pastas. Foram aplicados 30 golpes em 30 segundos, de acordo com a norma brasileira ABNT NBR 7215 – Cimento Portland – Determinação de Resistência à Compressão (1996).

b) armazenamento dos corpos-de-prova em câmara úmida até a data dos ensaios de resistência mecânica;

c) realização de ensaio de resistência à compressão nas pastas aos 1, 3, 7, 28 e 91 dias;

d) retirada de amostras do interior de cada corpo de prova. Essas amostras tiveram sua hidratação paralisada com álcool isopropílico;

f) acondicionamento das amostras em dessecador contendo sílica gel e cal sodada;

g) preparação das amostras para a realização dos diversos ensaios. DRX, TGA, as amostras foram moídas, passando pela peneira 200 μm , logo antes de cada ensaio.

h) preparação de amostra para realização do ensaio de porosimetria. Foi preparado um cubo de pasta de 1 x 1 x 1 cm para realização do ensaio de porosimetria de um corpo de prova não rompido aos 91 dias. Este cubo foi obtido através do fatiamento do corpo de prova em peças cilíndricas de 5 cm de raio e 1 cm de altura. Era selecionada uma peça pertencente à metade da seção do corpo de prova. Essa peça era fixada à mesa de corte com auxílio de uma morsa e cortada em quadrados de 1 x 1 cm com disco de corte de concreto.

i) realização dos ensaios para avaliação da microestrutura das pastas.

4.3.2 Análise Estatística

Neste trabalho foi realizada a análise estatística dos resultados de resistência à compressão das argamassas e das pastas em cada idade. Foi aplicada a análise de variância (ANOVA) para verificar se há diferenças significativas entre as médias dos resultados de resistência à compressão das argamassas produzidas. A análise de variância é uma ferramenta estatística que permite concluir, com um grau de confiança pré-determinado, se existem ou não diferenças entre as médias de mais de duas populações. Essa comparação é feita por meio de um teste de hipóteses, onde as hipóteses testadas são:

- a) Hipótese Nula (H_0): não existe diferença entre as médias;
- b) Hipótese Alternativa (H_1): pelo menos uma média é diferente das demais.

Uma das formas de concluir esse teste é por meio da probabilidade de significância (*p-valor*). Esta mede a força da evidência contra H_0 em uma escala numérica. Um *p-valor* pequeno indica uma forte evidência para se rejeitar H_0 . O valor de referência utilizado neste trabalho foi de 5% ($\alpha = 0,05$). Isto representa a probabilidade de se rejeitar H_0 . Logo, o nível de confiança associado ao teste é de 95%. Sendo assim, utiliza-se a seguinte regra de decisão:

- a) Rejeitar H_0 se *p-valor* < 0,05;
- b) Não rejeitar H_0 se *p-valor* \geq 0,05.

Se a análise estatística conduz à hipótese de que as diferenças observadas entre as médias amostrais são devidas às variações aleatórias na amostra, conclui-se que as médias dos resultados de resistência à compressão são iguais. Por outro lado, se pelo menos uma das médias amostrais for diferente das demais, conclui-se que as médias não são iguais e as variáveis em questão exercem mudanças significativas no comportamento das propriedades estudadas (MARÔCO, 2011).

Na etapa de estudo das argamassas, utilizou-se a análise estatística para se avaliar a influência das variáveis tipo de argila calcinada, tipo de fíler e teor de gipsita na resistência mecânica das argamassas. Após a realização do ANOVA foi realizado o Teste de Duncan, que compara as médias e as divide em grupos por similitude estatística.

4.3.3 Ensaio para avaliação da microestrutura pastas de cimento

Os ensaios de caracterização dos cimentos estudados nesta fase (Finura Blaine e fluorescência de Raios X) já foram anteriormente descritos nos itens 4.1.2.4 e 4.1.2.5, assim como o ensaio de compressão. A correção de fluidez das pastas está explicada no Item 4.4.1. Abaixo seguem descritos os demais ensaios realizados nas pastas.

4.3.3.1 Reometria Rotacional

Esta técnica, realizada no NANOTEC – Laboratório de Aplicações de Nanotecnologia em Construção Civil da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). A trabalhabilidade dos produtos cimentícios está ligada à reologia das pastas. A reologia pode ser definida como a ciência que estuda a fluidez de um determinado material estando este submetido à tensão. Os parâmetros principais no estudo da reologia são a tensão, a taxa de cisalhamento e o tempo (BANFILL, 1991).

O estudo desses parâmetros permite investigar o nível das reações de hidratação em cada pasta, já que um dos efeitos do avanço das reações é a perda de trabalhabilidade da mistura. O estudo do comportamento reológico das pastas permitirá também avaliar o efeito dos superplastificantes utilizados justamente para manter uma trabalhabilidade viável em cimentos com altos teores de MCS's (SCRIVENER et al., 2019).

O comportamento reológico das pastas é determinado pelo ensaio dos materiais cimentícios, realizado pelo reômetro rotacional. Este ensaio foi realizado na Universidade Federal de Santa Catarina. O ensaio determinou a viscosidade (η) e a tensão de escoamento (τ_0) das pastas de referência e das pastas de cimento LC₃. Esses dois parâmetros estão ligados às propriedades dos materiais e as ligações entre as partículas (BANFILL, 1991).

A viscosidade caracteriza a resistência ao escoamento, quando o fluido é submetido a uma tensão contínua de cisalhamento externo.

4.3.3.2 Calorimetria Isotérmica

Esta técnica, realizada no NANOTEC – Laboratório de Aplicações de Nanotecnologia em Construção Civil da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), teve como objetivo determinar as curvas de evolução da liberação de calor nas pastas de cimento. O estudo da evolução da temperatura durante a hidratação do cimento é de grande importância para avaliar a interação da entre os MCS's e o clínquer durante a hidratação. O ensaio foi realizado em um calorímetro Thermometric da TAM air (TA Instruments) de oito canais, com sistema informatizado de aquisição de dados, frequência média de leitura a cada 30 segundos e temperatura controlada de 23°C. Os procedimentos de execução do ensaio são descritos a seguir:

a. Foi preparada uma quantidade de 30 gramas de cada pasta, sendo os cimentos, a água e o superplastificante pesado em balanças de precisão. Cada traço já estava pré determinado;

b. utilizando uma lâmina de papel alumínio e uma balança de precisão e uma espátula metálica da massa de 30 gramas foi retirada cerca de 15 gramas e acondicionada nas ampolas de vidro que seriam inseridas no equipamento;

c. cada ampola de vidro foi selada e inserida no equipamento.

A Figura 4.7 mostra o calorímetro de condução utilizado neste ensaio.



Figura 4.7 - Calorímetro de condução utilizado neste ensaio.

Para análise dos resultados, utilizou-se o método das tangentes, como ilustrado na Figura 4.8 para realizar o cálculo dos parâmetros calorimétricos e avaliar os estágios de hidratação das pastas.

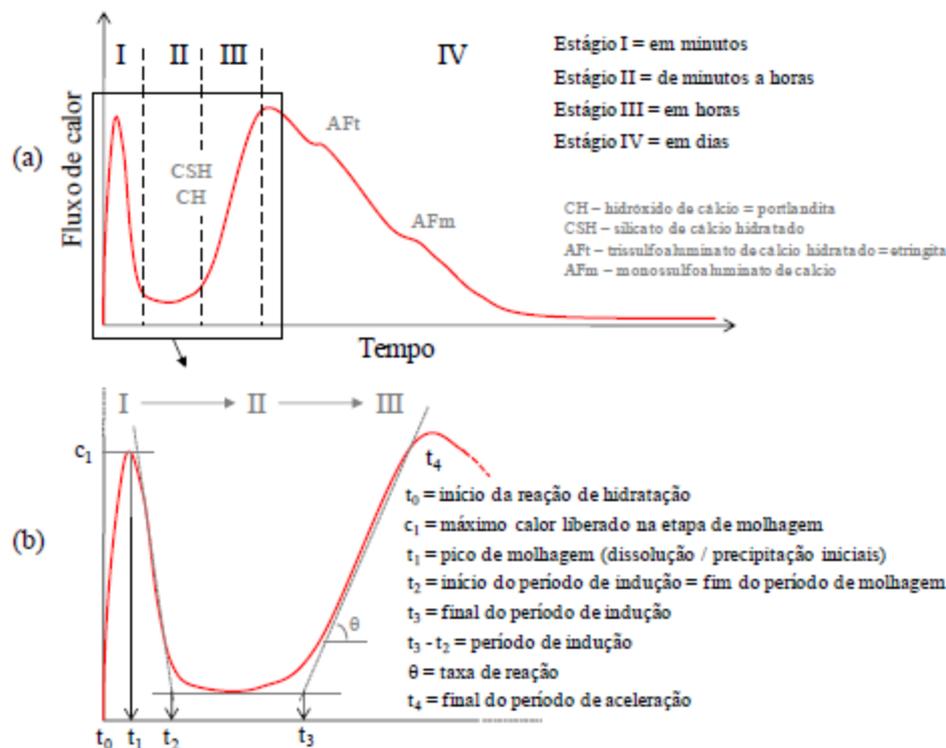


Figura 4.8 – Esquema de liberação de calor durante as reações de hidratação em função do tempo: (a) curva de fluxo de calor dividida em estágios, (b) o significado de cada pico ou patamar

As curvas de taxa de calor liberado *versus* tempo de hidratação permitem obter o período de indução, o período de aceleração, a taxa de liberação de calor e o pico máximo de calor.

Utilizou-se regressão linear para calcular a taxa de aceleração de cada segmento específico da curva de fluxo de calor em função do tempo em horas (inclinação da curva de aceleração).

4.3.3.3 Difração de raios X

Esta técnica, que foi realizada no Instituto Geologia da Universidade de Brasília, em um difratômetro RIGAKU – ULTIMA IV. As análises foram realizadas pelo método do pó não-orientado. Os parâmetros do equipamento foram: voltagem de 30 kV e amperagem de 15 mA, em sistema $\theta/2\theta$, com velocidade de varredura de $2^\circ/\text{minuto}$, de 2° a 70° em 2θ . Os compostos de interesse para esta pesquisa estão agrupados entre 2° e 30° , sendo que esta foi a faixa analisada. Foi aplicada para a identificação das fases cristalinas das pastas de cimento. Embora esta seja uma técnica qualitativa, é possível fazer uma análise da evolução das fases cristalinas durante a hidratação. Acredita-se que

a avaliação das fases de hidratação foi possível por meio da medição da intensidade dos picos de identificação do hidróxido de cálcio, etringita, monocarboaluminatos e hemicarboaluminatos existentes no cimento LC³, e sua evolução em cada uma das idades.

4.3.3.4 Análise térmica (TG/DTG)

Esta técnica, que foi realizada no Laboratório de Multiusuários da Universidade Federal de Goiás (UFG) foi aplicada para a avaliação do teor de hidróxido de cálcio, fases AFm e calcita das pastas de cimento, sendo importante para avaliar a interação entre o clínquer e os MCS durante o desenvolvimento da hidratação. O equipamento utilizado foi um SDT Q600 Simultâneo da TA Instruments. Os parâmetros de ensaio foram: tipo de amostra em pó, taxa de aquecimento de 10°C/min, temperatura inicial do ambiente até a temperatura máxima de 1000°C, sendo utilizados cadinhos de alumina. O aquecimento foi feito sob atmosfera de nitrogênio (N₂) com fluxo de 100 mL.min⁻¹ e com massa de aproximadamente 10 mg para cada amostra de pasta.

Como dito, a termogravimetria (TG) determina as curvas de perda de massa em função da temperatura ou do tempo. A interpretação dos resultados é feita através da análise da curva formada pelos pontos representando a variação de massa, em função da temperatura (ou do tempo) correspondente, pela observação dos patamares e das depressões apresentadas, as quais são comparadas a valores obtidos por substâncias de referência.

Na análise termogravimétrica faz-se a medição da perda de massa de uma determinada amostra em função do aumento da temperatura. A chamada curva de TG é a representação gráfica da perda de massa de uma amostra. A curva de DTG é uma derivada da curva de TG, ou seja, ela apresenta a diferença da perda de massa em cada faixa de temperatura. Essa técnica é muito utilizada para avaliar o desenvolvimento da hidratação de materiais cimentícios e, segundo Taylor (1997) ela é uma das mais eficientes para avaliar os compostos hidratados e o grau de hidratação de pastas de cimento.

Os compostos mais importantes a serem avaliados pelo ensaio são: Portlandita (Ca(OH)₂), fases AFm e calcita. A Portlandita é outro dos produtos da reação entre clínquer e água. Na existência de MCS's pozolânicas, a Portlandita é consumida para a formação de C-S-H adicional. As fases Afm investigadas foram os monossulfatos, no caso dos cimentos tradicionais, hemi e monocarboaluminatos, nos cimentos LC³. A calcita não reagida é um indicador da intensidade das reações sinérgicas do cimento LC³.

Alguns autores abaixo relacionados situam as faixas de temperatura de decomposição de cada um dos compostos citados, de acordo com a Tabela 4.6.

Tabela 4.6 – Faixas de temperatura de decomposição dos compostos mais importantes do cimento LC³

Composto	Autor	Faixa de Temperatura de decomposição
Portlandita	De Weerd et al.(2011)	Entre 450 e 550°C
	Antoni et al.(2012)	Entre 450 e 600°C
	Bohac et al.(2014)	Entre 400 e 500°C
	Puerta Falla et al.(2015)	Em torno de 450°C
	Krajci et al.(2015)	Em torno de 490°C
Fases AFm	De Weerd et al.(2011)	Em torno de 180°C
	Antoni et al.(2012)	Em torno de 140°C
	Bohac et al.(2014)	Em torno de 170°C
	Puerta Falla et al.(2015)	Em torno de 200°C
	Krajci et al.(2015)	Em torno de 200°C
Calcita	Zhang e Zhang (2008)	Em torno de 845°C
	Antoni et al.(2012)	Entre 600 e 780°C
	Bohac et al.(2014)	Entre 500 e 780°C
	Puerta Falla et al.(2015)	Em torno de 810°C
	Krajci et al.(2015)	Em torno de 830°C

Através do ensaio de termogravimetria, foi possível obter a variação da perda de massa em função do aumento da temperatura das pastas aos 1, 3, 7, 28 e 91 dias de hidratação. As faixas de temperatura analisadas foram encontradas graficamente, tendo por base as referências da Tabela 4.6. As faixas de temperatura adotadas estão expressas na Tabela 4.7.

Tabela 4.7 – Faixas de temperatura adotadas para análise

Composto	Faixa de Temperatura Adotada
Portlandita	Entre 450 e 600°C
Fases AFm	Em torno de 140°C
Calcita	Entre 600 e 780°C

A perda de massa de cada um dos compostos nas idades de 1, 3, 7, 28 e 91 dias foi levantada com relação ao cimento REF3, que serviu de referência geral do ensaio. Além disso, foi determinado o teor de CH conforme apresentado na equação 2.

O $\text{Ca}(\text{OH})_2$ que possui massa molar de 74 g/mol é decomposto em CaO com massa molar de 56 g/mol e H_2O com massa molar igual a 18 g/mol. Como a perda de massa

nessas faixas de temperatura estão relacionadas com a perda de água volatilizada, é possível estabelecer a seguinte regra de três:

$$\begin{array}{l} \text{Massa molar do CH (74 g/mol) ----- Massa molar da água (18 g/mol)} \\ \text{Teor de CH ----- Teor de água volatilizada} \end{array}$$

Dessa forma, o teor de CH de uma pasta de cimento é obtida através da Equação 8.

$$\text{Teor de CH} = 4,11 \times \text{teor de água volatilizada} \qquad \text{Equação 8}$$

Utilizou-se a mesma metodologia para a avaliação do teor de calcita não reagida presente nas pastas. A calcita (CaCO_3) se decompõe em CaO e CO_2 e possui uma massa molar de 100 g/mol. O CO_2 tem massa molar igual a 44 g/mol. Como a perda de massa nessa faixa de temperatura é associada à emissão de CO_2 , pode-se utilizar a seguinte regra de três para se determinar o teor de calcita não reagida:

$$\begin{array}{l} \text{Massa molar da calcita (100 g/mol) ----- Massa molar do CO}_2 \text{ (44 g/mol)} \\ \text{Teor de calcita ----- Teor de CO}_2 \text{ emitido} \end{array}$$

Dessa forma, o teor de calcita de uma pasta de cimento é obtida através da equação 9.

$$\text{Teor de calcita} = 2,27 \times \text{teor de CO}_2 \text{ emitido} \qquad \text{Equação 9}$$

Foram comparadas as pastas de cimento LC^3 com os cimentos comuns, com os mesmos teores de gipsita em cada idade. Posteriormente foram comparados os cimentos LC^3 entre si em cada uma das idades (1, 3, 7, 28 e 91 dias).

4.3.3.5 Porosimetria por intrusão de mercúrio

A porosimetria por intrusão de mercúrio baseia-se no princípio físico que determina que a pressão necessária para provocar a intrusão de um líquido de alta tensão superficial (mercúrio) num capilar de seção circular é inversamente proporcional ao diâmetro do capilar e diretamente proporcional à tensão superficial do líquido (referente

à interface líquido-gás) e ao ângulo de contato do líquido (sendo que a superfície sólida é a que delimita o capilar).

Considera-se que o volume de mercúrio que penetra na amostra corresponde ao volume de poros acessíveis na amostra. É usual a apresentação de gráficos que representam o volume de mercúrio em ordenadas e a dimensão dos poros em abcissas. O ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio foi realizado no Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo (IFSC/USP). O equipamento utilizado foi o Micromeritics Poresizer, modelo 9320. Foi utilizado um ângulo de contato de 130°C , mercúrio com tensão superficial de $0,485\text{ N/m}$ e densidade de $13,5335\text{ g/mL}$. A faixa de pressão utilizada no ensaio variou de aproximadamente $0,50\text{ psi}$ até $29.472,38\text{ psi}$.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir são descritos os resultados obtidos experimentalmente em laboratório, englobando as três etapas da pesquisa: caracterização dos materiais, execução das argamassas e análise da microestrutura das pastas.

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Para realizar uma análise química e granulométrica dos materiais, foram realizados os ensaios de difração de raios X (DRX), fluorescência de raios-x, granulometria laser e superfície específica BET. Os resultados obtidos são expostos a seguir.

5.1.1 Fluorescência de raios - X

A fluorescência de raios X determina a porcentagem de cada elemento presente nas amostras em termos de óxidos. A Tabela 5.1 apresenta o resultado desse ensaio, realizado na argila calcinada, no metacaulim, nos fíleres, na gipsita e no clínquer.

Tabela 5.1 - Resultados da fluorescência de Raios X dos materiais utilizados na pesquisa

DADOS DE CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA		Argila Calcinada (%)	Metacalim (%)	Clínquer (%)	Fíler A (%)	Fíler B (%)	Fíler C (%)	Gipsita (%)
	SiO ₂	61,13	52,10	21,60	4,01	38,01	52,97	4,60
	Al ₂ O ₃	27,90	36,50	4,20	0,35	2,97	3,97	1,40
	MgO	0,40	0,76	6,40	3,90	1,97	0,91	2,40
	Fe ₂ O ₃	2,20	2,73	3,70	0,13	1,15	1,25	1,50
	CaO	3,45	0,11	61,52	48,73	25,82	11,64	37,20
	Na ₂ O	0,04	0,05	0,30	0,009	0,24	0,36	0,40
	K ₂ O	0,51	2,88	0,90	0,012	1,82	2,66	0,20
	TiO ₂	1,90	1,79	0,24	0,015	0,48	0,63	0,00
	P ₂ O ₅	0,04	0,05	0,14	0,009	0,04	0,04	0,00
	MnO	0,00	0,002	0,03	0,002	0,02	0,03	0,00
	SO ₃	0,00	2,84	0,00	0,00	16,2	6,76	37,30
	Perda ao fogo (%)	2,20	0,19	0,67	42,37	11,00	18,10	14,80
Total (%)	99,77	99,81	99,7	99,53	99,72	99,32	99,80	

A norma NBR 12653: Materiais pozolânicos – Requisitos (2015), determina os requisitos mínimos para o uso de materiais pozolânicos em cimentos Portland, sendo eles:

a soma dos óxidos SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 , que deve ser maior que 70%, o teor de SO_3 deve ser 4%, no máximo, e a perda ao fogo deve ser, no máximo, 10%. Analisando o resultado da argila calcinada e do metacaulim, constata-se que os materiais atendem todos os requisitos. Nota-se que o metacaulim apresenta maior quantidade de Al_2O_3 do que a argila calcinada. Segundo Zampieri (1993), esse composto está relacionado com a pozolanicidade do material.

O fíler A apresenta uma maior quantidade de CaO , seguido pelos fíleres B e C, nessa ordem. Esse composto está relacionado com a quantidade de carbonato de cálcio presente no fíler. A quantificação desse óxido é importante, já que segundo Lins (2017) cimentos LC^3 que utilizam fíleres calcários com maiores teores de cálcio possuem resistência mecânica mais alta.

5.1.1.1 Estimativa das fases do clínquer pelas equações de Bogue

Entre os métodos quantitativos através de cálculos potenciais (previsionais de teores de alita, belita, C_3A e C_4AF), o de Bogue é o mais utilizado e difundido. R. H. Bogue publicou em 1929 um estudo em que desenvolveu um método para a obtenção da composição das fases do clínquer estimada estequiometricamente a partir de análises químicas. As equações propostas por Bogue (1947) são apresentadas a seguir:

- $\text{C}_3\text{S} = 4,07 \text{ CaO} - 7,60 \text{ SiO}_2 - 6,72 \text{ Al}_2\text{O}_3 - 1,43 \text{ Fe}_2\text{O}_3$;
- $\text{C}_2\text{S} = 2,87 \text{ SiO}_2 - 0,75 \text{ C}_3\text{S}$
- $\text{C}_3\text{A} = 2,650 \text{ Al}_2\text{O}_3 - 1,692 \text{ Fe}_2\text{O}_3$;
- $\text{C}_4\text{AF} = 3,043 \text{ Fe}_2\text{O}_3$.

Utilizando as equações, obtêm-se os seguintes valores percentuais para cada um dos compostos do cimento:

$$\text{C}_3\text{S} = 57,92\%$$

$$\text{C}_2\text{S} = 18,55 \%$$

$$\text{C}_3\text{A} = 4,86 \%$$

$$\text{C}_4\text{AF} = 11,25 \%$$

A composição esperada do clínquer, levando em conta as limitações da fórmula de Bogue, são as seguintes: C_3S – 20 a 70%; C_2S - 10 a 50%; C_3A – 5 a 20%, C_4AF – 5

a 15% (LEA, 2019). Nota-se que o clínquer tem uma composição de acordo com o esperado.

5.1.2 Difração de Raios X (DRX)

A difratometria de raios X mostra de forma qualitativa os compostos cristalinos presentes no material. A figura 5.1 apresenta o gráfico de DRX para o clínquer.

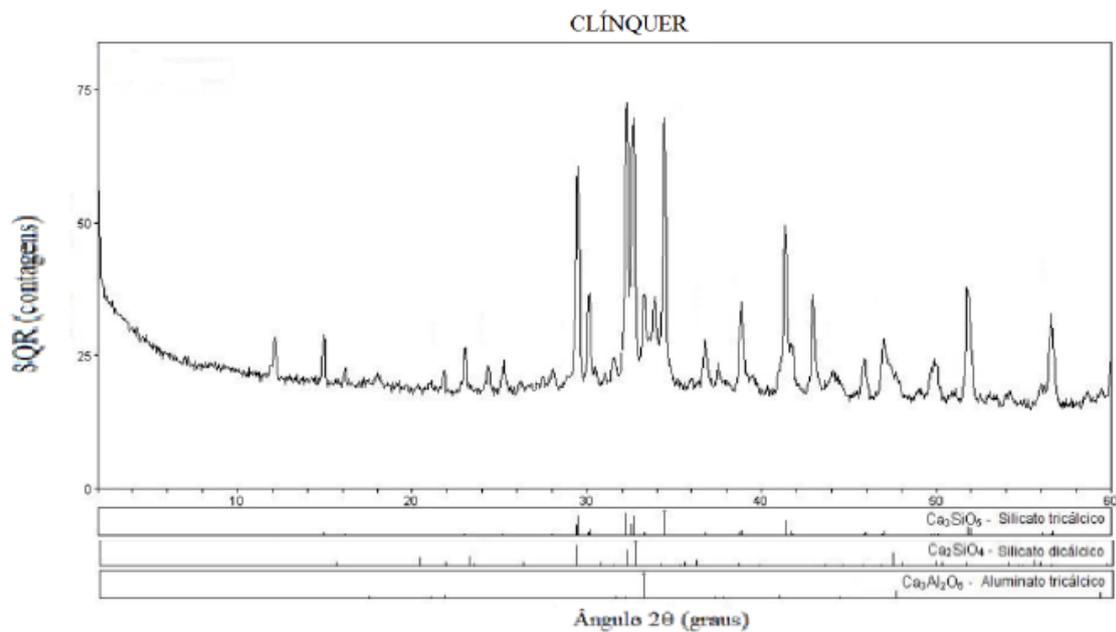


Figura 5.1- Difratograma de raios X do clínquer

O difratograma de raios-X do clínquer apresentou pico nos silicatos (C₂S e C₃S) compostos responsáveis pela resistência do cimento e também do aluminato tricálcico (C₃A). A figura 5.2 apresenta os difratogramas da argila calcinada e do metacaulim.

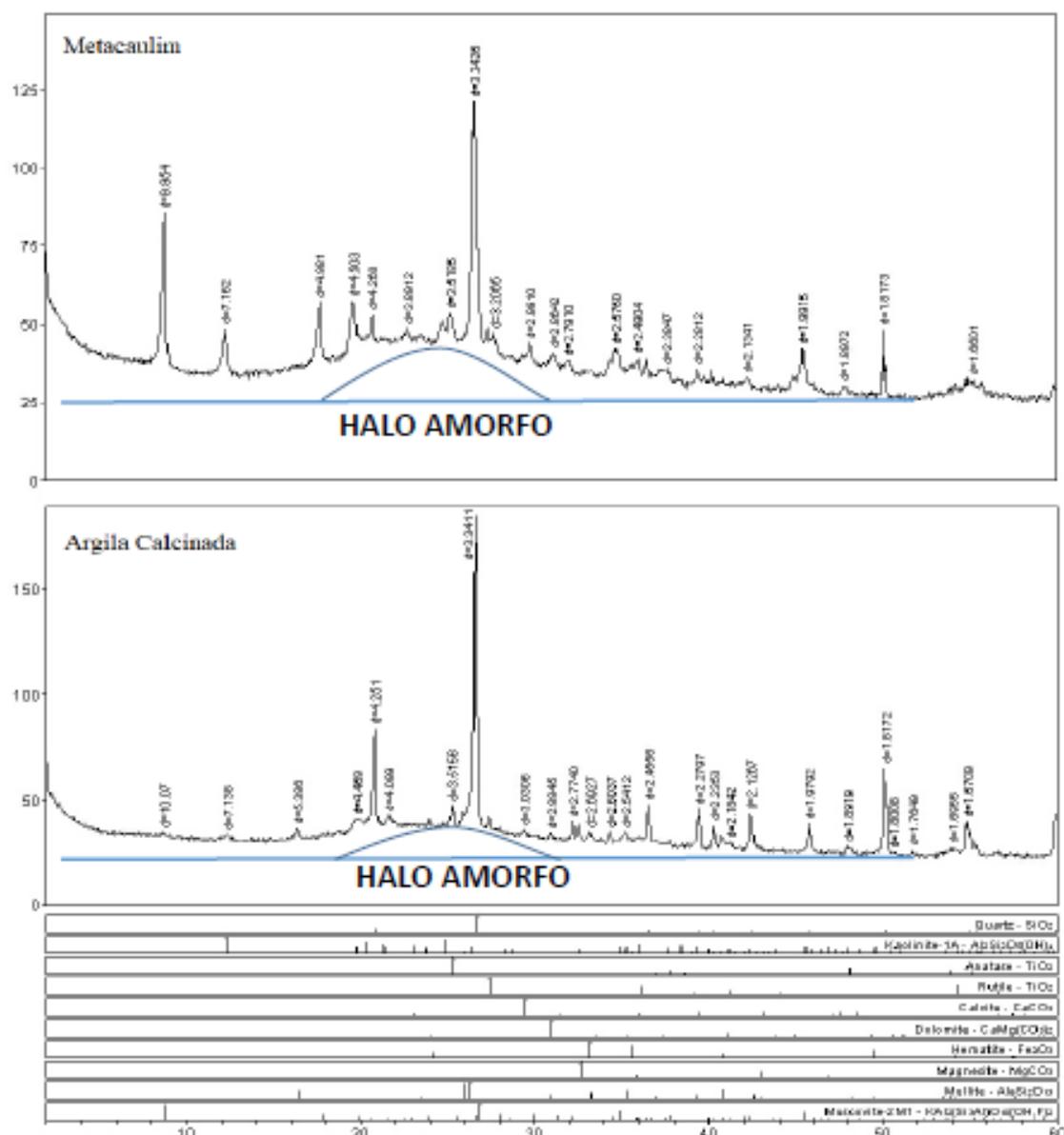


Figura 5.2 - Difratomogramas da argila calcinada e do metacaulim

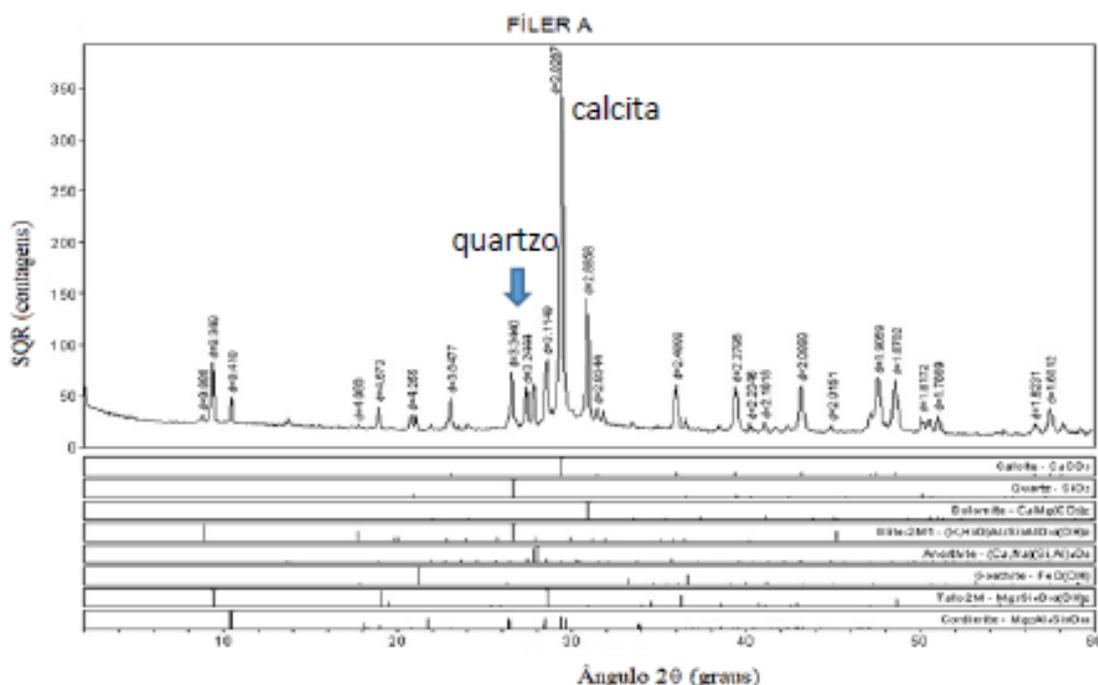
A argila calcinada e o metacaulim exibiram compostos cristalinos semelhantes, apresentando picos de grandes intensidades, relacionados ao quartzo. Pode-se notar o halo amorfo de maior intensidade existente no metacaulim. Esse resultado era esperado, dada maior pozolanicidade do metacaulim, já que o teor de metacaulinita do metacaulim (89%) é mais alto do que o da argila calcinada (39%). Estes valores foram estabelecidos através do método desenvolvido por Lacerda (2010), que é constituído por caracterização química da argila in natura através da fluorescência de raios X (FRX), levantamento da temperatura de calcinação através do ensaio de termogravimetria (TG/DTG) caracterização da argila calcinada através do DRX, FRX e atividade pozolânica (Chapelle

Modificado). Os índices de metacaulinita das argilas calcinadas foram fornecidos pelos doadores dos produtos.

A presença de dolomita, hematita e mulita e muscovita é relatada na literatura, sendo esses compostos considerados impurezas em argilas calcinadas com finalidade pozolânica, embora sejam relatadas a calcinação de argilas predominantemente dolomíticas ou montmoriloníticas (FERNANDES, MARTIRENA e SCRIVENER, 2011; CORDOBA et al., 2017).

A figura 5.3 mostra os difratogramas de raios X dos 3 tipos de fíleres A, B e C, respectivamente. Observa-se que os 3 tipos de fíleres apresentaram os principais picos nos mesmos compostos cristalinos, quartzo e calcita. Entretanto, podem ser percebidas diferenças na intensidade desses picos.

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



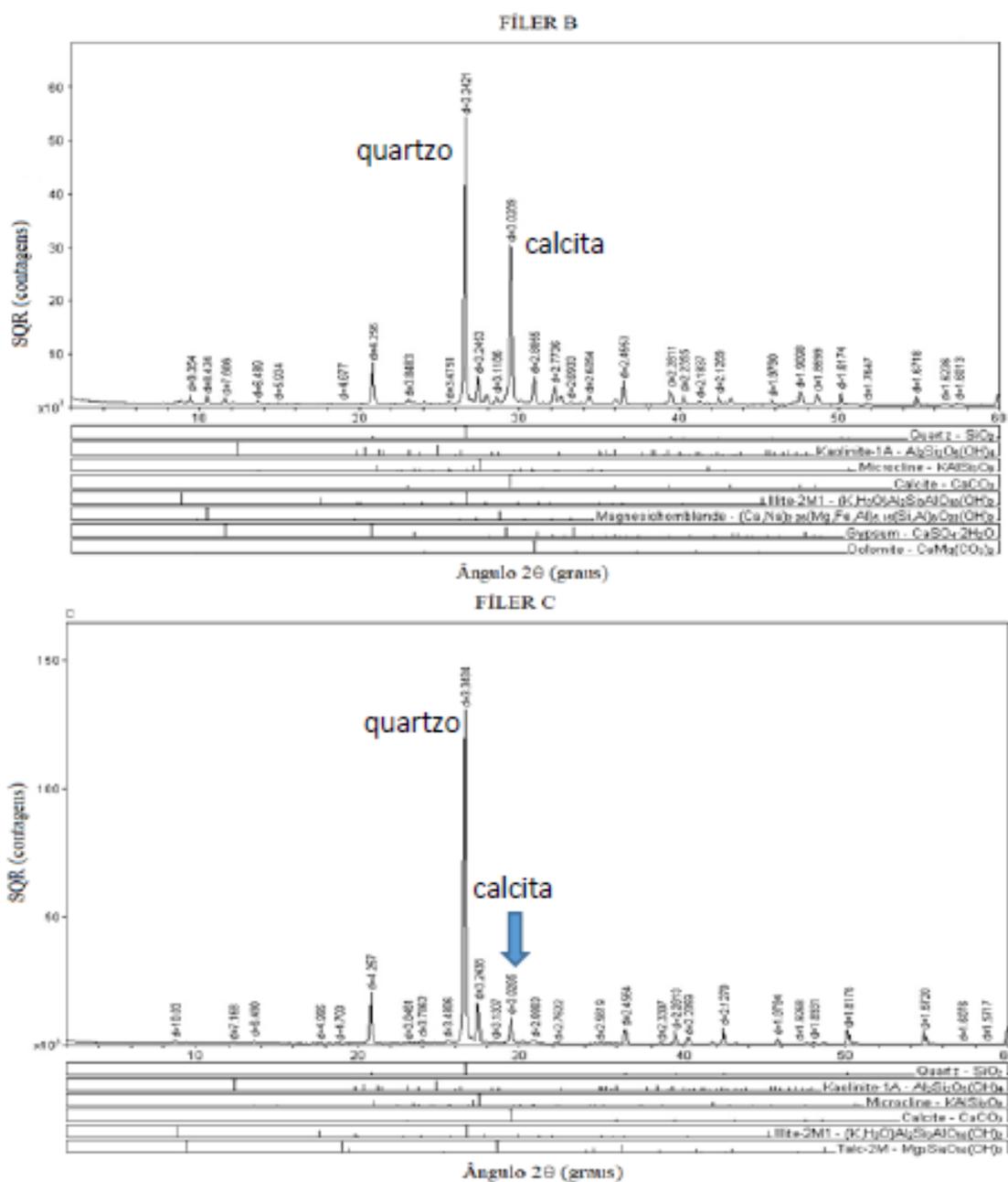


Figura 5.3 -Difratograma de Raios-X dos fíleres calcários

A Figura 5.4 mostra os difratogramas de raios X da gipsita.

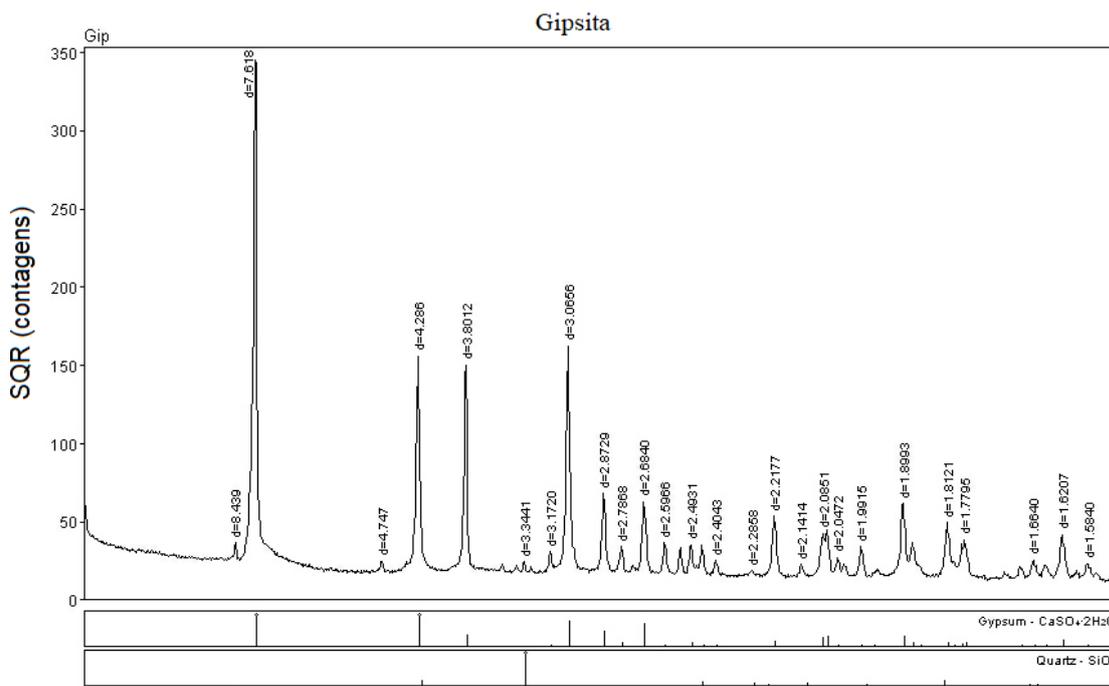


Figura 5.4 -Difratograma de Raios X da Gipsita

A gipsita é um composto essencial no cimento para evitar o fenômeno da “pega instantânea” (NEVILLE, 2013). O pico de maior intensidade é o gesso. Comprova-se que a rocha utilizada na pesquisa, fornecida por uma indústria cimenteira, realmente pode ser adicionada ao cimento como fonte de sulfato, que em geral é gipsita ou hemidrita. A posição e intensidade dos picos de CaSO₄ encontrado no material são coerentes com os dados da literatura para gipsitas (ANTONI, 2013). Outros picos de menor intensidade indicaram a presença de quartzo.

5.1.3 Superfície específica BET

O ensaio de BET mede a área superficial dos materiais, sendo importante ressaltar que esse ensaio considera a rugosidade do material. A Tabela 5.2 mostra os resultados de superfície específica BET para os materiais utilizados neste estudo.

Tabela 5.2 – Resultados de superfície específica BET

Material	Área superficial BET (m ² /g)
Argila calcinada	13,979
Metacaulim	16,352
Fíler A	3,774
Fíler B	5,042
Fíler C	5,439

Observa-se que o metacaulim possui área superficial maior que a argila calcinada.

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

Embora o índice da caulinita seja apontado como o principal fator na reatividade das argilas calcinadas, a área superficial é um parâmetro importante no desenvolvimento das propriedades mecânicas (SCRIVENER et al., 2018). Os autores apresentam cimentos com argilas calcinadas de teor de caulinita mais baixo, porém com maior área superficial, que têm resistências mecânicas semelhantes às cimentos utilizando argilas calcinadas com maiores teores de caulinita e área superficial mais baixa. Tanto a argila calcinada quanto o fíler calcário funcionam como pontos de nucleação heterogênea para a reação dos produtos de hidratação. Componentes com maior área superficial proporcionam mais pontos de nucleação, acelerando as reações de hidratação do cimento (VISCAINO et al., 2015).

5.1.4 Granulometria Laser

As figuras 5.5 e 5.6 mostram o resultado do ensaio na argila calcinada, metacaulim e nos fíleres, respectivamente. A Tabela 5.3 demonstra os diâmetros nos quais passam 10%, 50% e 90 % do material, além dos diâmetros médios.

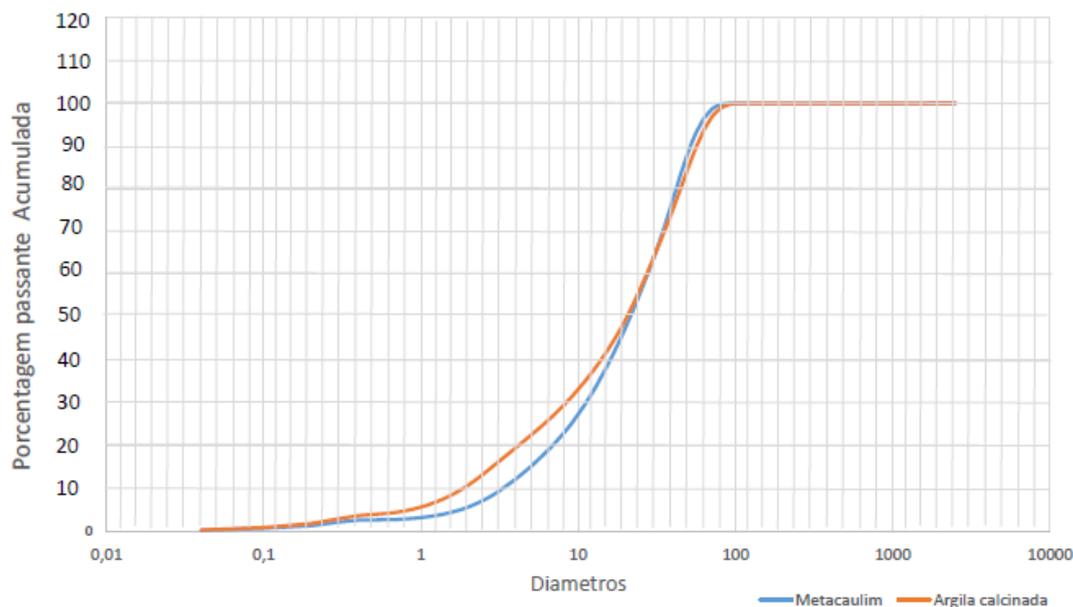


Figura 5.5 - Granulometria a Laser da Argila calcinada e do Metacaulim

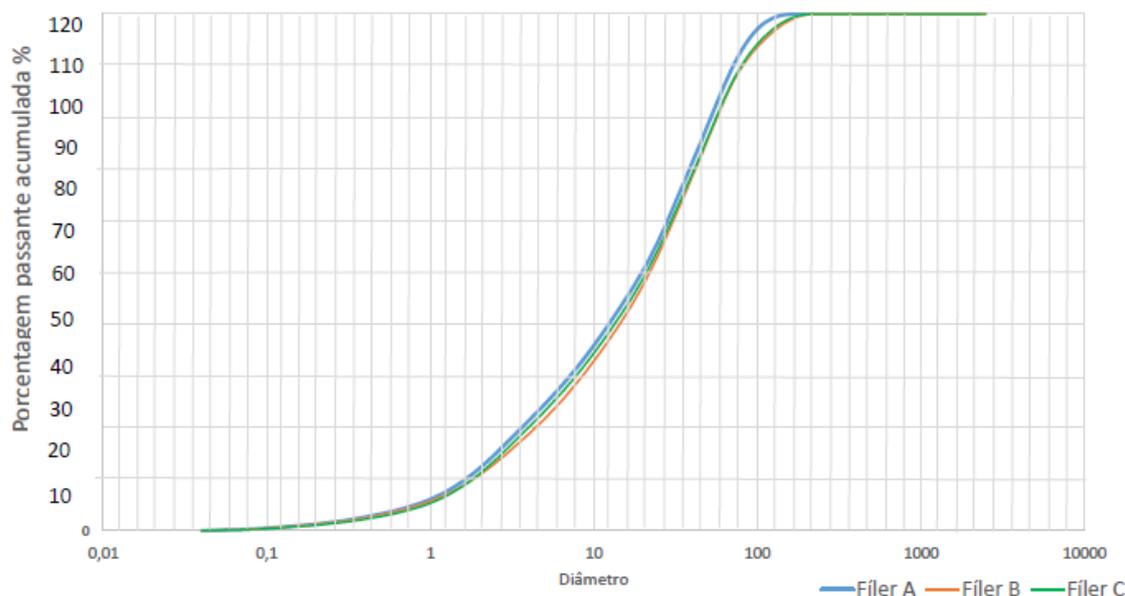


Figura 5.6 - Granulometria a Laser dos Fíleres

Tabela 5.3 - Diâmetros referentes a 10%, 50% e 90% do material passante e diâmetro médio

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

Com base nos resultados mostrados, pode se afirmar que a argila calcificada e o metacaulim possuem distribuições granulométricas próximas, com diâmetros médios semelhantes.

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

Esses resultados divergiram dos valores de área superficial encontrados no ensaio de BET, no qual o fíler A apresentou a menor área superficial, sendo esperado, portanto que obtivesse o maior diâmetro médio. Pode -se, então, sugerir que o fíleres B e C possuem maiores rugosidades aumentando sua área superficial mesmo possuindo diâmetros maiores.

A finura do material tem grande influência nas propriedades do cimento em seu estado fresco, pois quanto mais fino o material, maior a quantidade de água necessária para garantir a trabalhabilidade. Scrivener, Juilland e Monteiro (2015) estudaram a influência da finura do clínquer, argila calcinada e fíler calcário na resistência à compressão de cimentos LC³. Em todas as idades a autora obteve maiores resultados com os materiais mais finos, o que demonstra a importância desse parâmetro.

5.2 AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DOS CIMENTOS LC³

Foram inicialmente executadas 21 argamassas de acordo com as formulações expressas no item 4.2. Foram moldados 30 corpos de prova para cada argamassa e rompidos com 1, 3, 7, 28 e 91 dias.

5.2.1 Teor de Superplastificante

O teor de superplastificante foi ajustado através do resultado do teste de espalhamento. Foi acrescentado superplastificante às argamassas até que elas apresentassem um espalhamento semelhante aos das pastas de referência, que foi de 225 mm \pm 10 mm. Em nenhum caso o teor de superplastificante acrescentado superou o teor recomendado pelo fabricante (1,5%). A Tabela 5.4 traz os teores de superplastificantes utilizados em cada uma das argamassas.

Tabela 5.4 - Teores de superplastificante utilizados em cada uma das argamassas.

Código da Argamassa	Teor de Superp. Utilizado (% de massa de cimento)
REF3	0,00
REF5	0,00
REF7	0,00
AC345A	0,48
AC545A	0,65
AC745A	0,52
MK345A	1,32
MK545A	1,30
MK745A	1,25
AC345B	0,55
AC545B	0,55
AC745B	0,68
MK345B	1,41
MK545B	1,35

Código da Argamassa	Teor de Superp. Utilizado (% de massa de cimento)
MK745B	1,45
AC345C	0,65
AC545C	0,71
AC745C	0,56
MK345C	1,45
MK545C	1,14
MK745C	1,41

Pode-se notar que foi requerido mais superplastificante na família MK para se atingir o espalhamento desejado ($225 \text{ mm} \pm 10 \text{ mm}$). O metacaulim apresentou uma superfície específica BET maior que a da argila calcinada, o que justificaria a maior demanda por superplastificante em argamassas executadas com cimentos dessa família. Não se detectaram alterações representativas de demanda por superplastificante devido aos diferentes fíleres utilizados.

5.2.2 Evolução da resistência à compressão das composições cimentícias

O objetivo dessa etapa foi investigar a influência dos tipos de argila calcinada e fíler calcário na resistência à compressão das argamassas. Os resultados de resistência à compressão das argamassas, em cada idade, passaram por um tratamento estatístico, através da análise de variância (ANOVA). A análise de variância mostra se uma variável selecionada influencia ou não, de forma representativa, nos resultados finais. O nível de significância (P-valor) adotado 0,05. Isso quer dizer que um nível de significância menor que 0,05 mostra heterogeneidade entre os resultados de resistência à compressão dos traços em cada uma das idades estudadas.

Nesta etapa as variáveis analisadas foram o tipo de argila calcinda (grupos AC e MK) e o teor de carbonato de cálcio existente nos fíleres calcários (grupos A, B e C). A Tabela 5.5 traz do p-valor para a variável tipo de argila calcinada nas idades estudadas.

Tabela 5.5 – ANOVA para a resistência à compressão aos 1, 3, 7, 28 e 91 dias de hidratação, para a variável tipo de argila calcinada.

IDADE	p-valor	Resultado
1 dia	5,22E-07	Significativo
3 dias	2,89E-06	Significativo
7 dias	0,00156	Significativo
28 dias	0,00082	Significativo
91 dias	0,00021	Significativo

Em todas as idades o p-valor foi menor que 0,05, indicando que o tipo de argila calcinada é uma variável representativa nos resultados finais de resistência à compressão das argamassas. A Tabela 5.6 traz do p-valor para a variável teor de carbonato de cálcio existente nos fíleres calcários.

Tabela 5.6 – ANOVA para a resistência à compressão aos 1, 3, 7, 28 e 91 dias de hidratação, para a variável teor de carbonato de cálcio existente nos fíleres calcários.

IDADE	p-valor	Resultado
1 dia	6,08E-06	Significativo
3 dias	3,29E-04	Significativo
7 dias	8,32E-04	Significativo
28 dias	0,00213	Significativo
91 dias	0,00087	Significativo

Em todas as idades o p-valor foi menor que 0,05, indicando que o teor de carbonato de cálcio existente nos fíleres calcários é uma variável representativa nos resultados finais de resistência à compressão das argamassas.

Os resultados de resistência à compressão das argamassas em cada idade foram submetidos, posteriormente, ao Teste de Duncan, que cria grupos de valores por similitude matemática. Os valores inseridos no mesmo grupo podem ser considerados iguais, do ponto de vista estatístico (MAROCLO, 2011). O Teste de Duncan dividiu os valores médios em 6 grupos de resistências crescentes de 1 a 6. A Tabela 5.7 mostra os resultados de resistência à compressão, já submetidos ao Teste de Duncan, para um dia de hidratação.

Tabela 5.7 - Resultados de resistência à compressão das argamassas, já submetidos ao Teste de Duncan, para um dia de hidratação.

Traço	Resistência média à compressão (MPa)	Desvio padrão (%)	Grupo 1	Grupo 2	Grupo 3	Grupo 4	Grupo 5	Grupo 6
REF3	18,97	1,97				X		
REF5	21,30	1,22					X	
REF7	23,13	3,25	-					X
AC345A	12,77	2,56		X				-
AC545A	16,09	2,78			X			
AC745A	19,63	1,89				X		
MK345A	19,90	1,52				X		
MK545A	23,57	2,35						X
MK745A	20,68	5,62					X	
Traço	Resistência média à compressão (MPa)	Desvio padrão (%)	Grupo 1	Grupo 2	Grupo 3	Grupo 4	Grupo 5	Grupo 6
AC345B	10,35	2,89		X				
AC545B	13,20	3,25			X			
AC745B	12,35	1,70		X				
MK345B	11,56	1,49		X				
MK545B	14,07	0,92			X			
MK745B	13,08	1,23			X			
Traço	Resistência média à compressão (MPa)	Desvio padrão (%)	Grupo 1	Grupo 2	Grupo 3	Grupo 4	Grupo 5	Grupo 6
AC345C	6,30	0,58	X					
AC545C	11,94	0,32		X				
AC745C	10,13	1,50		X				
MK345C	12,78	3,25			X			
MK545C	14,93	1,45			X			
MK745C	14,08	1,55			X			

Foram realizadas três análises: comparadas as resistências das argamassas que utilizaram os mesmos fíleres (A, B ou C), com variação do tipo de argila calcinada (AC ou MK). Foram também comparadas as resistências de argamassas que usaram as mesmas argilas calcinadas, com variação dos fíleres. A terceira análise diz respeito ao teor de gipsita.

A Tabela 5.8 apresenta os resultados, discriminando, por grupo, as argamassas testadas.

Tabela 5.8 - Argamassas testadas divididas em grupos de resistências

GRUPO	ARGAMASSA
Grupo 6	REF7
	MK545A
Grupo 5	REF5

GRUPO	ARGAMASSA
Grupo 5	MK745A
Grupo 4	REF3
	MK345A
	AC745A
Grupo 3	MK545B
	MK745B
	MK345C
	MK545C
	MK745C
	AC545A
Grupo 2	MK345B
	AC345A
	AC545B
	AC745B
	AC545C
	AC745C
Grupo 1	AC345C

Pode-se notar, através da tabela, que os cimentos contendo metacaulim apresentaram valores mais altos de resistência à compressão do que os cimentos contendo argila calcinada para todos os tipos de fíler calcário, a maioria deles figurando nos grupos de 3 a 6, com exceção do cimento MK345B, que aparece no grupo 2.

Entre os cimentos LC³ confeccionados com metacaulim, aqueles que utilizaram fíleres tipo A (com teor de cálcio mais elevado) e levaram a valores mais altos de resistência à compressão, figurando nos grupos 4 a 6. Em seguida vieram os cimentos contendo fíler tipo B e os tipos C, figurando nos grupos 2 e 3.

Entre os cimentos que utilizaram argila calcinada, os que utilizaram o fíler A tiveram resultados de resistência mecânica mais altos, figurando nos grupos 2 a 4. Os cimentos da família AC que utilizaram fíleres B e C aparecem nos grupos 1 e 2.

O teor de gipsita que levou a resistências mais altas, para a família MK, foi o de 5%, seguido de 7%. Na família AC o teor de gipsita que levou a resistências mais altas, para a família MK, foi o de 7%, seguido de 5%.

Esses resultados corroboram os estudos de Scrivener et al. (2019) que colocam as argilas com maiores teores de caulinita como aquelas capazes de produzir resultados de resistência mecânica mais altos. Corroboram, também, os estudos de Lins (2017) que afirma que cimentos LC³ produzidos com fíleres calcários com maiores teores de cálcio levam a valores mais altos de resistência mecânica. Com relação ao teor de gipsita, os cimentos com teores de 3% levaram aos valores mais baixos de resistência mecânica, mostrando que o fenômeno da subsulfatação que acontece com índices tão pequenos de gipsita. A Tabela 5.9 mostra os resultados de resistência à compressão, já submetidos ao Teste de Duncan, para três dias de hidratação.

Tabela 5.9 - Resultados de resistência à compressão das argamassas, já submetidos ao Teste de Duncan, para 3 dias de hidratação.

Traço	Resistência média à compressão (MPa)	Desvio padrão (%)	Grupo 1	Grupo 2	Grupo 3	Grupo 4	Grupo 5	Grupo 6
REF3	25,60	1,23				X		
REF5	29,13	2,58					X	
REF7	31,65	2,15						X
AC345A	26,24	3,12			X			
AC545A	27,43	2,48			X			
AC745A	29,58	2,89				X		
MK345A	23,45	3,58				X		
MK545A	31,79	4,11						X
MK745A	28,72	2,90					X	
Traço	Resistência média à compressão (MPa)	Desvio padrão (%)	Grupo 1	Grupo 2	Grupo 3	Grupo 4	Grupo 5	Grupo 6
AC345B	18,73	3,00	X					
AC545B	27,78	2,87			X			
AC745B	24,04	2,98		X				
MK345B	26,34	5,25			X			
MK545B	27,16	4,12				X		
MK745B	25,49	4,85			X			
Traço	Resistência média à compressão (MPa)	Desvio padrão (%)	Grupo 1	Grupo 2	Grupo 3	Grupo 4	Grupo 5	Grupo 6
AC345C	19,31	4,58	X					
AC545C	24,62	3,25		X				
AC745C	20,23	3,15	X					
MK345C	19,22	2,78	X					
MK545C	24,70	1,25		X				
MK745C	23,87	1,89		X				

A Tabela 5.10 apresenta os resultados, discriminando, por grupo, as argamassas testadas aos 3 dias.

Tabela 5.10 - Argamassas testadas divididas em grupos de resistências aos 3 dias

GRUPO	ARGAMASSA
Grupo 6	MK545A
	REF7
Grupo 5	MK745A
	REF5
Grupo 4	AC745A
	MK345A
	MK545B
	REF3
Grupo 3	AC345A
	AC545A
	AC545B
	MK345B
	MK745B
Grupo 2	AC745B
	AC545C
	MK545C
	MK745C
Grupo 1	AC345B
	AC345C
	AC745C
	MK345C

Os resultados de resistência à compressão para os cimentos com três dias de hidratação seguem o padrão anterior, sendo que os cimentos com metacaulim e fíler A obtiveram os resultados de resistência mecânica mais alta, embora em alguns casos, a combinação de argila calcinada e fíler obteve resultados mais altos que as de metacaulim e fíler. A argila calcinada apresenta uma área superficial próxima à do metacaulim. De acordo com Scrivener et al. (2018) pode acontecer de argilas com menor teor de caulinita e área superficial alta apresentarem resultados mais altos do que argilas com teores de caulinita mais altos e áreas superficiais menores. Com relação ao teor de gipsita, os

cimentos com teores de 5% levaram aos valores mais altos de resistência mecânica, em alguns casos acompanhados pelos cimentos com 7% de gipsita. A Tabela 5.11 mostra os resultados de resistência à compressão, já submetidos ao Teste de Duncan, para 7 dias de hidratação.

Tabela 5.11 - Resultados de resistência à compressão das argamassas, já submetidos ao Teste de Duncan, para 7 dias de hidratação.

Traço	Resistência média à compressão (MPa)	Desvio padrão (%)	Grupo 1	Grupo 2	Grupo 3	Grupo 4	Grupo 5	Grupo 6
REF3	27,87	0,89		X				
REF5	31,20	1,80				X		
REF7	32,60	0,25					X	
AC345A	31,86	4,52				X		
AC545A	31,81	5,20				X		
AC745A	31,35	1,70				X		
MK345A	32,57	2,12					X	
MK545A	35,89	2,50						X
MK745A	35,15	2,50						X
Traço	Resistência média à compressão (MPa)	Desvio padrão (%)	Grupo 1	Grupo 2	Grupo 3	Grupo 4	Grupo 5	Grupo 6
AC345B	25,39	2,37		X				
AC545B	30,20	1,23				X		
AC745B	30,75	1,05				X		
MK345B	28,22	1,25			X			
MK545B	32,54	2,89					X	
MK745B	32,41	2,58					X	
Traço	Resistência média à compressão (MPa)	Desvio padrão (%)	Grupo 1	Grupo 2	Grupo 3	Grupo 4	Grupo 5	Grupo 6
AC345C	22,74	2,58	X					
AC545C	25,51	3,25		X				
AC745C	26,04	3,80		X				
MK345C	27,48	4,58	X					
MK545C	29,89	4,20			X			
MK745C	29,44	5,12			X			

A Tabela 5.12 apresenta os resultados, discriminando, por grupo, as argamassas testadas aos 7 dias.

Tabela 5.12 - Argamassas testadas divididas em grupos de resistências aos 7 dias

GRUPO	ARGAMASSA
Grupo 6	MK545A
Grupo 6	MK745A
Grupo 5	REF7

Grupo 5	MK345A
Grupo 5	MK545B
Grupo 5	MK745B
Grupo 4	REF5
	AC345A
	AC545A
	AC745A
	AC545B
	AC745B
Grupo 3	MK345B
	MK545C
	MK745C
Grupo 2	REF3
	AC345B
	AC545C
	AC745C
Grupo 1	MK345C
	AC345C

Nesta idade várias formulações de cimento LC³ tiveram resistências mais altas que os cimentos de referência. Tais resultados estão de acordo com a literatura, pois nesta idade já se constata a reação pozolânica nos cimentos compostos com MCS (SCRIVENER, 2019). Os cimentos com metacaulim e com fíler A, de maior índice de CaCO₃ apresentaram os resultados mais altos de resistência mecânica, assim como os índices de gipsita de 5 e 7%. Pode-se notar que os únicos integrantes do grupo 1, de resistências mais baixas, são cimentos com 3% de gipsita. Esse fato é uma indicação da subsulfatação do cimento com este índice de gipsita (ANTONI et al., 2012). Os fileres B e C levaram a resistências mecânicas mais baixas do que o fíler A em todas as famílias, assim como os cimentos fabricados com argila calcinada. A Tabela 5.13 mostra os resultados de resistência à compressão, já submetidos ao Teste de Duncan, para 28 dias de hidratação.

Tabela 5.13 - Resultados de resistência à compressão das argamassas, já submetidos ao Teste de Duncan, para 28 dias de hidratação.

Traço	Resistência média à compressão (MPa)	Desvio padrão (%)	Grupo 1	Grupo 2	Grupo 3	Grupo 4	Grupo 5	Grupo 6
REF3	35,39	5,20			X			
REF5	38,39	3,20				X		
REF7	40,42	2,25					X	
AC345A	33,47	2,12		X				
AC545A	35,80	1,54			X			
AC745A	36,25	1,45			X			
MK345A	38,13	3,35				X		
MK545A	38,29	3,69				X		
MK745A	41,71	4,25						X
Traço	Resistência média à compressão (MPa)	Desvio padrão (%)	Grupo 1	Grupo 2	Grupo 3	Grupo 4	Grupo 5	Grupo 6
AC345B	29,15	1,25	X					
AC545B	31,22	1,25		X				
AC745B	32,96	1,15		X				
MK345B	36,41	1,89			X			
MK545B	37,83	1,58				X		
MK745B	38,71	2,87				X		
Traço	Resistência média à compressão (MPa)	Desvio padrão (%)	Grupo 1	Grupo 2	Grupo 3	Grupo 4	Grupo 5	Grupo 6
AC345C	24,05	3,56	X					
AC545C	28,37	3,25	X					
AC745C	33,17	3,89		X				
MK345C	30,03	1,15		X				
MK545C	34,75	1,70			X			
MK745C	38,34	1,80				X		

A Tabela 5.14 apresenta os resultados, discriminando, por grupo, as argamassas testadas aos 28 dias.

Tabela 5.14 - Argamassas testadas divididas em grupos de resistências aos 28 dias

GRUPO	ARGAMASSA
Grupo 6	MK745A
Grupo 5	REF7
Grupo 4	REF5
	MK345A
	MK545A
	MK345B
	MK745B
	MK745C

Grupo 3	REF3
	AC545A
	AC745B
	MK345B
	MK545C
Grupo 2	AC345A
	AC545B
	AC745B
	AC745C
	MK345C
Grupo 1	AC345B
	AC345C
	AC545C

Aos 28 dias as resistências mecânicas dos cimentos utilizando metacaulim são maiores do que as resistências mecânicas dos cimentos utilizando argila calcinada em todas as idades. Os cimentos com metacaulim e com fíler A, de maior índice de CaCO_3 apresentaram os resultados mais altos de resistência mecânica, assim como os índices de gipsita de 7%, na maioria dos casos. Pode-se notar que os únicos integrantes do grupo 1, de resistências mais baixas, são cimentos fíler tipo C. Esse fato é uma indicação da importância do teor de CaCO_3 do fíler no desenvolvimento da resistência mecânica (LINS, 2017). Várias formulações de cimento LC^3 igualaram ou superaram as resistências mecânicas apresentadas pelos cimentos de referência. A Tabela 5.15 mostra os resultados de resistência à compressão, já submetidos ao Teste de Duncan, para 91 dias de hidratação.

Tabela 5.15 - Resultados de resistência à compressão das argamassas, já submetidos ao Teste de Duncan, para 91 dias de hidratação

Traço	Resistência média à compressão (MPa)	Desvio padrão (%)	Grupo 1	Grupo 2	Grupo 3	Grupo 4	Grupo 5	Grupo 6
REF3	37,61	2,22			X			
REF5	39,95	2,85			X			
REF7	43,51	3,15					X	
AC345A	35,46	3,25		X				
AC545A	36,75	3,80		X				
AC745A	39,12	2,58			X			
MK345A	41,83	4,51				X		
MK545A	43,50	4,25					X	
MK745A	44,79	4,69						X
Traço	Resistência média à compressão (MPa)	Desvio padrão (%)	Grupo 1	Grupo 2	Grupo 3	Grupo 4	Grupo 5	Grupo 6
AC345B	33,21	4,12		X				
AC545B	34,89	4,52		X				
AC745B	33,87	4,36		X				
MK345B	38,21	4,00			X			
MK545B	40,78	3,85				X		
MK745B	41,25	3,98				X		
Traço	Resistência média à compressão (MPa)	Desvio padrão (%)	Grupo 1	Grupo 2	Grupo 3	Grupo 4	Grupo 5	Grupo 6
AC345C	29,58	5,20	X					
AC545C	30,20	5,36	X					
AC745C	34,25	4,12		X				
MK345C	36,12	4,35			X			
MK545C	39,58	3,89			X			
MK745C	38,50	3,12			X			

A Tabela 5.16 apresenta os resultados, discriminando, por grupo, as argamassas testadas aos 91 dias.

Tabela 5.16 - Argamassas testadas divididas em grupos de resistências aos 91 dias

GRUPO	ARGAMASSA
Grupo 6	MK745A
Grupo 5	REF7
	MK545A
Grupo 4	MK345A
	MK545B
	MK745B
Grupo 3	REF3

Grupo 3	REF5
	AC745A
	MK345B
	MK345C
	MK545C
	MK745C
Grupo 2	AC345A
	AC545A
	AC345B
	AC545B
	AC745B
	AC745C
Grupo 1	AC345C
	AC545C

Os valores de resistência mecânica aos 91 dias são próximos. No máximo 9,18% na família AC e no máximo 10,10% nos cimentos da família MK. Pode-se notar que os únicos integrantes do grupo 1, de resistências mais baixas, são cimentos fíler tipo C. Esse fato é uma indicação da importância do teor de CaCO_3 do fíler no desenvolvimento da resistência mecânica (LINS, 2017). Os fíleres B e C levaram a resistências mecânicas mais baixas do que o fíler A em todas as famílias, assim como os cimentos fabricados com argila calcinada. Os resultados, indicam que, embora o teor de gipsita não pareça impactar a resistência mecânica final das argamassas, ele modifica a cinética de hidratação dos compostos, alterando o desenvolvimento dos valores.

5.2.3 Tempos de pega

A tabela 5.17 traz os resultados dos tempos de início e fim de pega para as pastas das argamassas estudadas nesta etapa.

A tabela 5.17 - Resultados dos tempos de início e fim de pega para as argamassas estudadas nesta etapa.

Código da Argamassa	Tempo de Início de Pega (min)	Tempo de Fim de Pega (min)
REF3	118 MIN	174 MIN
REF5	143 MIN	257 MIN
REF7	164 MIN	183 MIN
AC345A	114 MIN	172 MIN
AC545A	123 MIN	185 MIN
AC745A	131 MIN	169 MIN
MK345A	107 MIN	234 MIN
MK545A	109 MIN	221 MIN
MK745A	111 MIN	187 MIN
AC345B	125 MIN	189 MIN
AC545B	132 MIN	205 MIN
AC745B	146 MIN	215 MIN
MK345B	112 MIN	198 MIN
MK545B	145 MIN	180 MIN
MK745B	134 MIN	182 MIN
AC345C	134 MIN	189 MIN
AC545C	137 MIN	195 MIN
AC745C	142 MIN	198 MIN
MK345C	165 MIN	208 MIN
MK545C	176 MIN	215 MIN
MK745C	178 MIN	223 MIN

O tempo de início de pega dos cimentos LC³ é mais baixo do que o do cimento de referência, o que corrobora as informações da literatura (BUREGYEYA et al., 2017). Os cimentos com maiores teores de gipsita tiveram seus tempos de início de pega mais altos, como esperado, já que os teores mais altos de gipsita tornam as reações de hidratação iniciais mais lentas. Não foi possível, no entanto, estabelecer um padrão de comportamento entre os diferentes cimentos LC³. Talvez esse fato se deva à aos índices diferentes de água utilizados em cada pasta, já que a quantidade de água requerida para alcançar uma pasta de consistência normal é diferente para cada tipo de cimento.

5.3 RESULTADOS DOS ENSAIOS DE MICROESTRUTURA DOS CIMENTOS LC³

A seção a seguir apresenta os resultados dos ensaios de microestrutura realizados nos cimentos LC³.

5.3.1 Caracterização dos cimentos LC³

Os cimentos LC³ utilizados na etapa 3 foram caracterizados de acordo com sua composição química, granulometria, finura e tempos de pega. A Tabela 5.18 traz os dados de fluorescência de raios X, tempo de início pega e finura Blaine de cada um dos cimentos selecionados.

Tabela 5.18 - Resultados da fluorescência de Raios X dos cimentos selecionados para a etapa 3

DADOS DE CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA		REF3	REF5	REF7	AC345A	AC545A	AC745A
	SiO ₂	19,08	18,68	18,58	19,49	18,13	17,02
	Al ₂ O ₃	2,49	2,45	2,32	13,01	11,22	10,25
	MgO	6,94	6,51	7,10	5,12	5,57	6,02
	Fe ₂ O ₃	3,09	4,75	4,71	5,07	5,29	5,55
	CaO	61,21	58,95	57,97	51,00	50,77	52,01
	Na ₂ O	0,46	0,45	0,47	0,32	0,39	0,41
	K ₂ O	0,78	0,96	0,95	0,96	1,01	0,85
	P ₂ O ₅	0,09	0,13	0,43	0,098	0,09	0,09
	SO ₃	5,42	6,24	7,02	4,49	5,66	6,55
	Total (%)	99,56	99,12	99,82	99,55	98,13	98,75
Início de pega (min)	118,00	143,00	164,00	114,00	121,00	131,00	
Finura Blaine	3025	3080	3220	5230	5640	5845	

A finura Blaine dos cimentos LC³ são mais altas do que as dos cimentos de referência. Isso se deve à maior finura das argilas e fileres em comparação com o clínquer. A Finura Blaine dos cimentos aumenta com o aumento do teor de gipsita. Isso se deve ao fato da gipsita ser moída com mais facilidade do que o clínquer, resultando em um produto final mais fino para teores mais altos.

Os resultados mostram a influência dos materiais cimentícios suplementares na composição dos cimentos. Os cimentos possuem uma quantidade maior de alumínio, que é suprido pelas argilas calcinadas e uma quantidade menor de cálcio. A colocação de filer calcário (15% em massa) não compensa a retirada do cálcio presente no clínquer.

O teor de SO₃ é maior nos cimentos com maiores teores de gipsita. Avet e Scrivener (2018) recomendam que os cimentos tradicionais tenham entre 2 e 6% de SO₃ e cimentos LC³ tenham até 9% de SO₃.

5.3.2 Avaliação no estado fresco

Os resultados de espalhamento e o teor de aditivo superplastificante utilizado em cada argamassa encontram-se expostos na Tabela 5.19. O espalhamento dos cimentos de referência foi de 210 ± 10 mm.

Tabela 5.19 - Dosagem de aditivo superplastificante e espalhamentos obtidos.

ARGAMASSA	ESPALHAMENTO (MM)	SUPERPLASTIFICANTE (%)
REF3	211,20	-
REF5	210,80	-
REF7	210,50	-
AC345A	209,90	0,75
AC545A	210,60	0,73
AC745A	211,50	0,70

Nota-se que nenhuma das argamassas precisou de um teor de superplastificante maior do que o recomendado pelo fabricante (1,5%). Os cimentos LC³ precisaram de teores semelhantes de superplastificante para atingir espalhamentos próximos aos das referências. O cimento com maior teor de gipsita foi o que requereu menos superplastificante. A argila calcinada, por sua vez, apresentou uma superfície específica quase quatro vezes maior que a do clínquer. Esse fato explica o comportamento dos cimentos LC³. A superfície específica elevada da argila calcinada aumenta a demanda de água para mistura das argamassas, o que determina a utilização dos superplastificantes. A diferença dos teores de gipsita aparentemente tem um impacto pequeno no espalhamento das argamassas (VISCAINO et al., 2015).

5.3.3 Resistência à compressão das pastas

Para análise dos resultados de resistência à compressão das pastas, foi utilizada a análise de variância (ANOVA) e o Teste de Duncan. A análise de variância mostra se uma determinada variável objeto da análise, é representativa para os resultados finais. O Teste de Duncan, que cria grupos de valores por similitude matemática. Os valores inseridos no mesmo grupo podem ser considerados iguais, do ponto de vista estatístico. A variável independente avaliada foi o teor de gipsita. O p-valor (nível de significância) foi de 0,05. A tabela 5.20 mostra os resultados do teste ANOVA para as resistências à compressão em cada idade.

Tabela 5.20 – ANOVA para a resistência à compressão aos 1, 3, 7, 28 e 91 dias de hidratação.

IDADE	p-valor	Resultado
1 dia	3,95E-10	Significativo
3 dias	3,25E-06	Significativo
7 dias	0,0111	Significativo
28 dias	0,0176	Significativo
91 dias	0,0002	Significativo

Para um p-valor de 0,05, a mudança do teor de gipsita foi significativa para os valores finais, caracterizando heterogeneidade entre os resultados de resistência à compressão dos traços em cada uma das idades estudadas. Isso quer dizer que o teor de gipsita é uma variável que interfere nos resultados de resistência a compressão. As tabelas a seguir mostram os resultados do Teste de Duncan para as resistências à compressão em cada idade. O X maiúsculo indica o grupo à qual pertence o resultado daquele traço naquela idade. Cada um dos grupos reúne resultados iguais, do ponto de vista estatístico. Por exemplo: as resistências à compressão a 1 dia estão divididas em 5 grupos. As resistências são crescentes, com as mais baixas no grupo 1 e a mais alta no grupo 5. Pode-se notar que os cimentos AC345 3 AC745 estão situados no mesmo grupo de resistências (grupo 1). Isso significa que, após a análise estatística envolvendo todos os resultados, as pastas do grupo 1 apresentaram os mesmos resultados das pastas do grupo 4, podendo ser consideradas iguais. A Tabela 5.21 mostra os resultados das resistências à compressão das pastas com 1, 3 e 7 dias.

Tabela 5.21 – Classificação por grupos de resistência à compressão aos 1, 3 e 7 dias.

Idade	Traço	Resistência média à compressão (MPa)	Desvio padrão (MPa)	Grupo 1	Grupo 2	Grupo 3	Grupo 4	Grupo 5
1 dia	REF3	32,63	0,6771	-	-	X	-	-
	REF5	44,82	1,0508	-	-	-	-	X
	REF7	34,52	0,4394	-	-	-	X	-
	AC345	18,65	0,6265	X	-	-	-	-
	AC545	21,64	1,5327	-	X	-	-	-
	AC745	18,39	1,8131	X	-	-	-	-
3 dias	REF3	42,59	1,7406	-	-	X	-	-
	REF5	42,52	1,6639	-	-	X	-	-
	REF7	46,47	0,9867	-	-	-	-	X
	AC345	30,32	0,4384	X	-	-	-	-
	AC545	43,05	0,6355	-	-	X	X	-
	AC745	40,95	0,3225	-	X	-	-	-

Idade	Traço	Resistência média à compressão (MPa)	Desvio padrão (MPa)	Grupo 1	Grupo 2	Grupo 3	Grupo 4	Grupo 5
7 dias	REF3	44,27	0,9160	-	X	-	-	-
	REF5	50,08	2,3788	-	-	-	X	-
	REF7	57,58	2,4816	-	-	-	-	X
	AC345	40,74	4,7426	X	-	-	-	-
	AC545	49,54	1,1294	-	-	X	-	-
	AC745	48,05	5,3339	-	X	X	-	-

Com 1 e 3 dias de hidratação, os maiores valores de resistência mecânica entre os cimentos LC³ foram com teores de gipsita de 5%. Aos 7 dias mais uma vez os cimentos com 5% de gipsita obtiveram os maiores resultados, desta vez acompanhados pelos cimentos LC³ com 3% de gipsita.

Em trabalho de 2018, Herrera-Messen et al. demonstraram os inconvenientes tanto da falta quanto do excesso de SO₃ nas primeiras horas. Para esses autores, a etringita, formada pela reação da gipsita com o C₃A do cimento, é o principal hidrato responsável pelas resistências nas primeiras horas. A falta de gipsita gera uma condição de subsulfatação dos cimentos, reduzindo as taxas de hidratação da alita e as resistências mecânicas iniciais. O excesso de gipsita causa grande formação de etringita, por causa da aceleração das reações antes do pico principal de hidratação, aumentando a porosidade da matriz e diminuindo as resistências mecânicas.

Existe a afirmação que o tipo e a quantidade de gipsita incorporada ao cimento tem influência significativa na resistência mecânica das idades iniciais, e ajustes devem ser feitos na quantidade de gipsita a fim de otimizar os resultados mecânicos da mistura. Para esses autores, a taxa de gipsita nos cimentos LC³ deve ser cuidadosamente controlada porque é ela que regula a reação dos aluminatos e as resistências iniciais (HERRERA-MESEN et al., 2018). A Tabela 5.22 mostra os resultados das resistências à compressão das pastas com 28 e 91 dias.

Tabela 5.22 – Classificação por grupos de resistência à compressão aos 28 e 91 dias.

Idade	Traço	Resistência média à compressão (MPa)	Desvio padrão (MPa)	Grupo 1	Grupo 2	Grupo 3	Grupo 4	Grupo 5
28 dias	REF3	40,30	2,6479	X	-	-	-	-
	REF5	56,38	1,7087	-	-	-	-	X
	REF7	57,42	1,0776	-	-	-	-	X
	AC345	52,80	5,5463	-	-	-	X	-
	AC545	47,50	4,1153	-	X	-	-	-
	AC745	57,58	1,1833	-	-	-	-	X

Idade	Traço	Resistência média à compressão (MPa)	Desvio padrão (MPa)	Grupo 1	Grupo 2	Grupo 3	Grupo 4	Grupo 5
91 dias	REF3	70,89	1,5950				X	
	REF5	70,51	2,4730				X	
	REF7	77,59	1,1474					X
	AC345	54,90	0,4361	X	X			
	AC545	58,11	0,7015		X	X		
	AC745	59,78	2,3875		X	X		
Observação: Os grupos são independentes entre as idades. Dessa forma, os grupos de uma idade não estão relacionados com os grupos das demais idades.								

Aos 28 dias e 91 dias de hidratação, entre os cimentos LC³, o de teor de gipsita mais alto (7%) levou às maiores resistências de compressão. A explicação desse comportamento pode estar no fato comprovado por Zhang e Zhang (2008) que os cimentos apropriadamente sulfatados levam a uma taxa ideal de produção de etringita que, estabilizada, pode contribuir nas idades tardias para o preenchimento dos poros da matriz, com conseqüente aumento da resistência mecânica. Tal resultado também corrobora as afirmações de Zhang e Zhang (2008) que dizem que o efeito combinado da gipsita e do fíler (CaCO₃) podem aumentar as resistências mecânicas nas idades finais, já que a presença do SO₃ extra faz com que se conservem os aluminatos da matriz. Estes ficam disponíveis para reagir com o CaCO₃, formando monocarboaluminatos que contribuem para a resistência mecânica final.

5.3.4 Reometria rotacional

O ensaio de fluxo rotacional permite que se obtenham propriedades relacionadas ao comportamento reológico do material. Neste trabalho o ensaio foi feito para se obter a tensão de cisalhamento e a viscosidade do material, ambos para uma dada taxa de cisalhamento. Com a variação da taxa de cisalhamento pode-se obter a curva de cisalhamento e, através desta, as equações de estado reológico do material.

Na pasta de cimento, a tensão de escoamento e a viscosidade estão associadas ao formato, tamanho e distribuição das partículas. O pH da solução, assim como a temperatura e as cargas de superfície também influenciam significativamente o comportamento do fluido (BETIOLI et al., 2009).

A adição de MCS's ao cimento em geral aumentam a demanda de água devido à elevada área superficial específica destes. Como resultado disso, espera-se um aumento

da viscosidade e da tensão de escoamento em pastas de cimento LC³, embora se faça uso de superplastificantes para manter a trabalhabilidade das misturas.

Após a confecção das pastas, elas foram colocadas em repouso, sob temperatura controlada (23°C) durante 15 minutos contados desde o contato inicial do aglomerante com a água. Em seguida cada pasta foi colocada no aparelho de reometria rotacional e o ensaio foi realizado.

Os 3 modelos matemáticos mais utilizados pela literatura para materiais cimentícios são o modelo de Bingham, o de Herschel-Bulkley e o de Casson, sendo que a escolha para análise deve ser feita por aquele que apresenta o R² mais próximo de 1,00 (BETIOLI et al, 2009; AZEVEDO, 2019). Os resultados para os três modelos estão em anexo. Alguns valores que estão em negativo (-) são descartados. Por algum motivo o modelo em questão não se adequou bem para a pasta que estava sendo ensaiada. Para cada pasta foram ensaiadas três amostras, sendo que o resultado mais discrepante foi descartado. Para Banfill (1991) os valores de tensão de escoamento típicos para pastas de cimento estão entre 10 e 100 Pa. O modelo de Bingham é o que melhor se presta a explicação da reometria das pastas (AZEVEDO, 2019).

A Figura 5.13 mostra as diferenças obtidas na tensão de escoamento das diversas pastas de cimento testadas. A tabela 5.23 mostra os valores médios de tensão de escoamento e viscosidade aparente obtidos para as pastas.

Tabela 5.23 - Valores médios de tensão de escoamento e viscosidade aparente obtidos para as pastas

	REF3	REF5	REF7	AC345	AC545	AC745
Tensão de escoamento (Pa)	13,87	21,89	23,54	32,30	33,12	31,37
Viscosidade Aparente (Pa.s)	0,701	1,305	1,037	1,731	1,819	1,633

Nota-se que existe uma diferença significativa entre as tensões de escoamento dos cimentos LC³ e dos cimentos de referência. Os cimentos LC³ apresentam valores de tensão escoamento mais altos do que os cimentos de referência. Esse efeito pode ser explicado pelo tamanho bem menor de uma fração significativa (45%) das partículas do cimento LC³ com relação aos cimentos de referência. O tamanho menor das partículas promove o enchimento da matriz e aumenta a probabilidade de colisão entre as mesmas (AZEVEDO, 2019). Além disso, a elevada superfície específica do cimento LC³ consome grande quantidade de água no cobrimento de suas partículas, aumentando o atrito entre

as mesmas e, conseqüentemente, a resistência para o início do fluxo das pastas. Não se notam diferenças significativas entre os cimentos LC³.

De acordo com Banfill (1991) os valores típicos de viscosidade para as pastas de cimento se encontram entre 0,01 e 1 Pa.s. Nota-se que as pastas de cimento analisadas extrapolam o valor máximo, com exceção do cimento REF3.

Os cimentos LC³ apresentam valores de viscosidade aparente mais altos do que os cimentos de referência. Os resultados da viscosidade aparente seguem a tendência dos resultados de tensão de escoamento. Da mesma forma que as partículas de MCS's preenchem os vazios da pasta e a resistência ao fluxo aumenta, os valores de viscosidade aparente das pastas de cimento LC³ tendem a ser maiores do que os de referência. Neste caso os valores de viscosidade entre os cimentos LC³ foram muito próximos entre si.

Estes resultados concordam com as informações existentes na literatura. Oliveira (2013) e Costa (2017) afirmam que a existência de materiais cimentícios suplementares no cimento tende a aumentar a viscosidade e a tensão de escoamento das pastas devido a dois fenômenos.

1. O aumento da superfície específica do material devido ao menor tamanho das partículas. O aumento da superfície promove uma maior adsorção de água devido às forças eletromagnéticas que mantêm as gotículas de água aderidas às partículas de aglomerante.
2. O atrito entre as partículas, que ocupam maior espaço relativo dificultando o fluxo da pasta.

5.3.5 Calorimetria Isotérmica

De acordo com Bohac et al. (2014) as curvas calorimétricas dos cimentos com MCS apresentam três picos e as dos cimentos comuns, apresentam dois picos. O pico existente entre 0 e 0,2 hora é chamado pico de dissolução, ou molhagem. Ele representa a reação entre o C₃A, a gipsita e a água para formação da etringita. Em cimentos comuns, esse pico se encerra com a exaustão da gipsita.

O período de indução, no qual a taxa de hidratação decresce, é caracterizado pelo vale existente entre o primeiro e o segundo pico. O segundo pico de hidratação é chamado de pico dos silicatos, acontece entre 8 e 12 horas e é conectado com a rápida hidratação do C₃S, associada à formação de C-S-H e à precipitação de Portlandita.

O terceiro pico acontece em cimentos que contém MCS e é mais distinto com maiores teores. Alguns autores o descrevem como um “ombro” do segundo pico. Esse pico é também chamado de pico dos aluminatos. Neste ocorre a exaustão da gipsita neste tipo de cimento. Associa-se o terceiro pico aos pontos de nucleação extras providos pelos MCS (ANTONI, 2012) ou à ação do aditivo superplastificante. De acordo com Marchon e Flatt (2016), o uso de aditivos superplastificantes normalmente desloca o pico de hidratação principal, ao prolongar o período de indução, podendo alterar, também, a liberação máxima de calor, deslocar o pico de depleção de sulfato e o pico dos aluminatos no caso de cimentos ricos em MCS.

A Figura 5.7 apresenta as curvas de fluxo de calor liberado e a Figura 5.8 o calor acumulado ao longo do tempo (72 horas) das seis pastas estudadas.

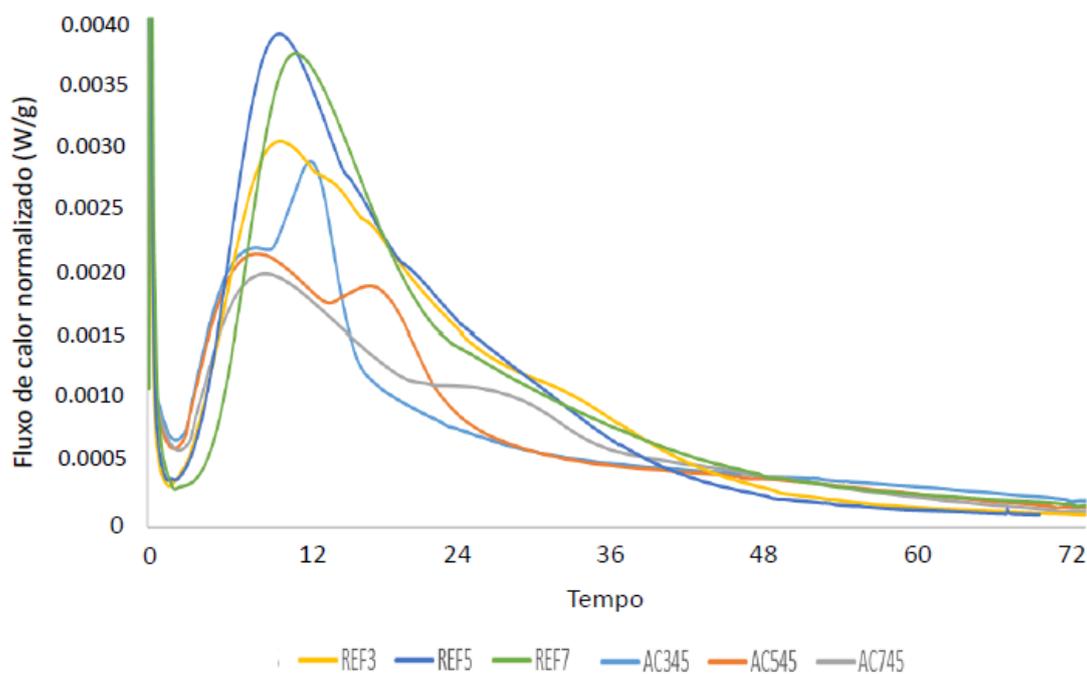


Figura 5.7 – Perfis de fluxo de calor até as 72 horas

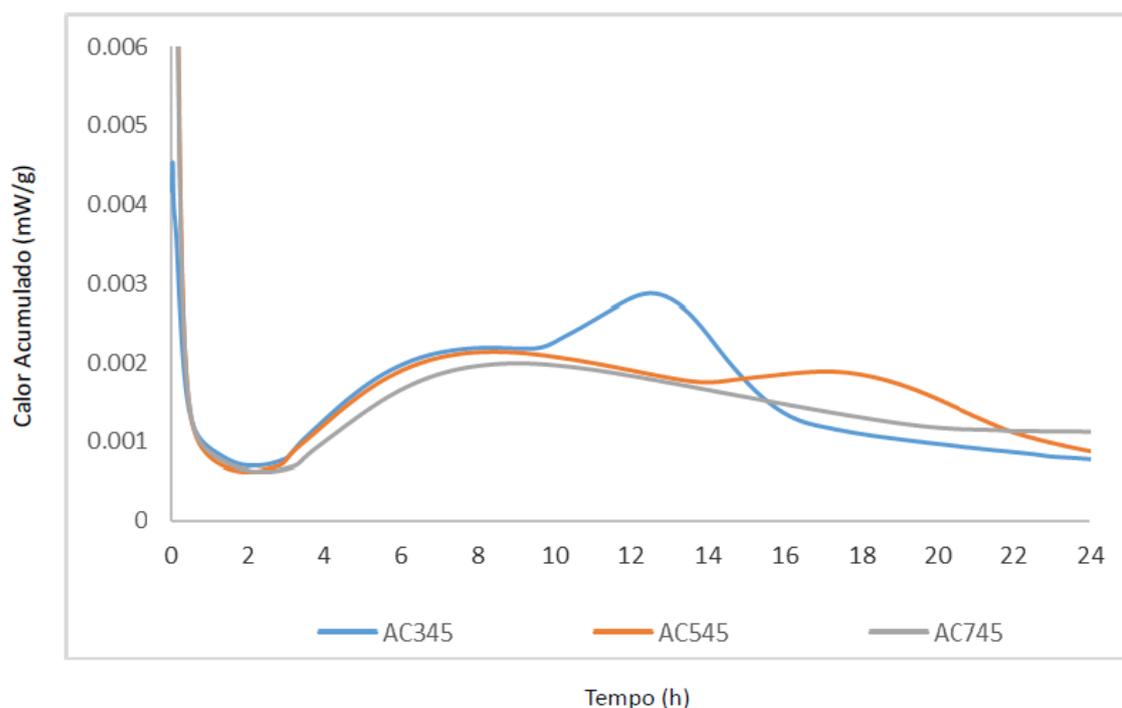


Figura 5.8 – Perfis de calor acumulado até as 72 horas

Nota-se que a substituição do clínquer por materiais cimentícios suplementares alterou significativamente os perfis calorimétricos das pastas estudadas. Os picos de silicatos acontecem mais cedo nos cimentos LC³. Estes cimentos apresentaram um menor fluxo de calor e um menor valor de calor total liberado do que os cimentos de referência. Além disso, nota-se claramente o pico dos aluminatos nos cimentos LC³, que não está presente nos cimentos de referência. Esses fatos estão de acordo com a literatura. Martin, Patapy e Cyr (2015) afirmam que a presença de pozolanas diminui o calor de hidratação e acelera as reações. Scrivener et al. (2015) afirmam que a quantidade extra de pontos de nucleação e a reação pozolânica existente em cimentos com MCS's acelera as reações, justificando o adiantamento do pico dos silicatos nos cimentos LC³. Esses autores também pontuam que a utilização de MCS's causa uma diminuição no fluxo e na quantidade de calor emitidos.

Joseph, Scribsted e Cizer (2019) afirmam também que o valor total do calor de hidratação em cimentos tradicionais, é maior para cimentos com uma maior quantidade de gipsita, refletindo a alta entalpia da reação C₃A/Gipsita, maior do que os sistemas C₃A/etringita ou C₃A/água. Nos cimentos LC³ constatou-se que o calor total de hidratação é praticamente o mesmo. Esse fato leva a concluir que, embora o teor de gipsita nos

cimentos LC³ altere significativamente a cinética das reações, ele não tem influência nos resultados de emissão de calor nas idades tardias.

Os resultados da calorimetria isotérmica foram obtidos pelo método das tangentes e por regressão linear de acordo com o item 4.3.3.2 do Programa Experimental. Com a análise gráfica foram coletados os dados da Tabela 5.24, onde é apresentado um resumo com os resultados dos ensaios.

Tabela 5.24 - Resumo com os resultados dos ensaios.

Amostra	REF3	REF5	REF7	AC345A	AC545A	AC745A
Tempo de ensaio	72 h	72 h	72 h	72 h	72 h	72 h
Calor de molhagem (mW/g)	10,84	8,75	6,73	4,50	19,30	20,20
Calor acumulado total (J/g)	282,35	258,82	270,59	211,76	215,25	211,76
Tempo do final da dissolução (h) (T2)	0,260	0,370	0,58	0,551	0,226	0,177
Calor acumulado no final do período de dissolução (J/g)	6,00	6,92	6,66	5,33	6,01	6,47
Calor acumulado sem o período de dissolução (J/g)	276,35	251,90	263,93	206,43	195,94	191,96
Tempo do final da indução (h)	2,70	3,25	3,30	2,70	2,66	2,96
Calor acumulado no final do período de indução (J/g)	13,00	11,53	10,83	12,00	16,01	17,64
Calor acumulado a partir do final da indução (J/g)	269,35	247,29	259,79	199,76	209,24	194,12
Intervalo aproximado do pico do C-S-H (h)	6,2 - 37	5,8 - 35	6,7 - 32,1	5,1 - 30	5,2 - 23,9	4,5 - 34
Fluxo de calor no pico do C-S-H (mW/g)	3,01	3,86	3,71	2,19	2,15	1,82
Tempo do pico do C-S-H (h)	9,75	9,48	10,95	7,95	8,14	8,72
Taxa de aceleração (%)	1,291	1,326	1,413	1,256	1,239	1,221

5.3.5.1 Primeiro Pico – Dissolução ou molhagem

A Figura 5.9 apresenta as curvas de fluxo de calor das pastas até a idade de 1 hora.

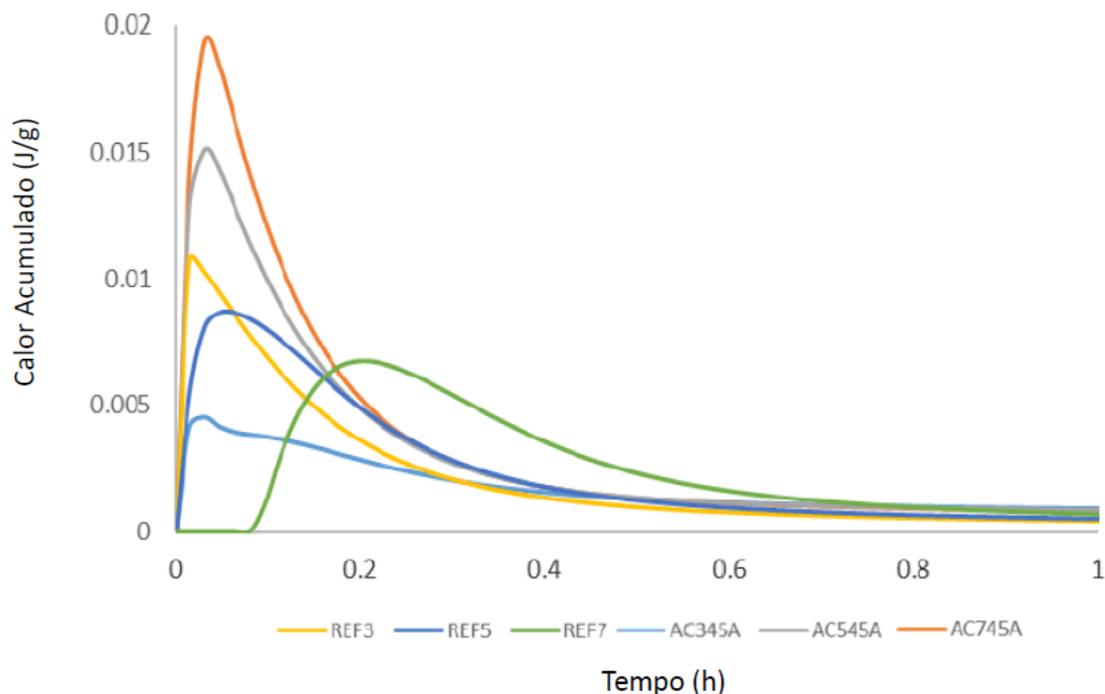


Figura 5.9 - Curvas de fluxo de calor das pastas até a idade de 1 hora

Os cimentos sem MCS's seguem um padrão de hidratação que corrobora a literatura. Quennoz e Scrivener (2012) e Joseph, Skibsted e Cizer (2019) afirmam que em cimentos tradicionais, para maiores teores de gipsita o pico de dissolução é menos agudo e ocorre mais tarde. Bullard et al. (2011) afirmam que a gipsita proporciona um aumento na duração do primeiro estágio da reação, já que, em quantidades maiores, ela levará mais tempo para reagir com o C_3A e atingir a saturação no sistema. O calor de molhagem nesta fase é diminuído para teores maiores de gipsita, já que o sulfato representa um moderador da reação e sua exaustão demora mais nos cimentos com teores mais altos. O gráfico mostra que o primeiro cimento de referência a atingir seu pico foi o REF3, seguido pelo REF5 e o REF7.

Pode-se notar que os valores de calor de molhagem são maiores para os cimentos LC^3 com os teores mais altos de gipsita do que para os cimentos de referência. O maior valor é o do cimento AC745A (20,20 mW/g), seguido pelo cimento AC545A (19,30 mW/g) e, com o menor valor o cimento, AC345A (4,50 mW/g). Os cimentos de referência

tem valores de calor de molhagem de 10,84, 8,75 e 6,73 mW/g para REF3, REF5 e REF7, respectivamente.

O fato de cimentos LC³ apresentarem um calor de molhagem mais alto corrobora a literatura existente. Rojas et al., (2000), Bohac et al (2014) e Andrade (2017) associam esse efeito à aceleração da dissolução do cimento devido aos pontos extras de nucleação providos pela presença da argila e do fíler calcário. O cimento LC³ AC345A apresenta um pico de calor de dissolução mais baixo do que os cimentos de referência. Este fato pode ser explicado pelo fato de que a taxa de dissolução do C₃S aumenta com teores mais altos de gipsita, especialmente na fase de pré indução (SILLINE e SAFIULLAH, 2018). Ao que parece, o teor de gipsita presente no cimento AC345A é insuficiente para ativar a reação dos silicatos, como nos outros cimentos LC³, fazendo com que a taxa de reação seja mais baixa até do que a dos cimentos tradicionais.

5.3.5.2 Influência do teor de gipsita no segundo e terceiro picos de hidratação do cimento LC³

A Figura 5.10 apresenta as curvas de fluxo de calor liberado ao longo do tempo (24 horas) das pastas de cimentos LC³ estudadas.

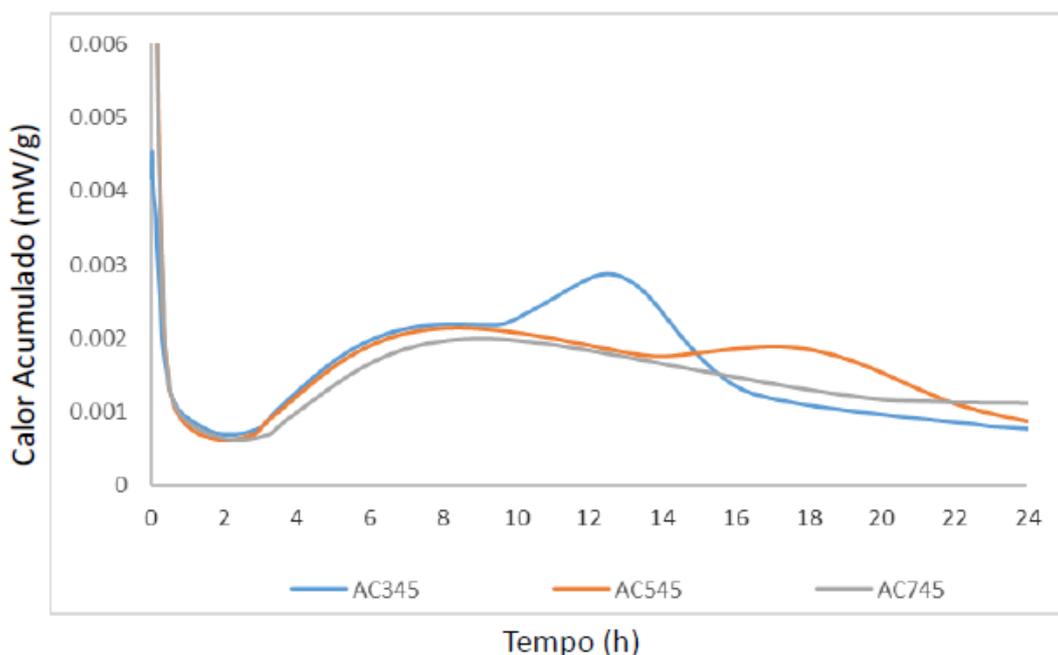


Figura 5.10 - Curvas de fluxo de calor liberado ao longo do tempo (24 horas) das pastas de cimentos LC³ estudadas

Nota-se a separação clara entre o pico dos silicatos e o pico dos aluminatos existentes nos três cimentos, conforme prevê a literatura. O cimento AC345A é o que atinge o pico dos silicatos mais rapidamente e com maior fluxo de calor, seguido pelo cimento AC545A e AC745A. Configura-se uma relação entre o percentual de gipsita existente no cimento e a cinéticas das reações nesta fase da hidratação. O pico dos aluminatos ocorre mais cedo e é mais agudo quanto menor é o teor de gipsita utilizado no cimento.

Scrivener et al. (2019) afirmam que o pico dos aluminatos se adianta em cimentos com teores menores de gipsita porque a exaustão dos sulfatos acontece mais cedo nesses cimentos. Os autores falam da importância de se estabelecer um nível correto de teor de sulfatos para que o cimento não sofra uma subsulfatação nas primeiras idades. Essa subsulfatação é decorrente do alto nível de MCS's contendo alumina reativa presente nos cimentos LC³. A subsulfatação leva a diminuição da produção de fases Aft e Afm, com aumento da porosidade e diminuição da resistência mecânica. A subsulfatação é caracterizada no gráfico calorimétrico por picos de aluminatos mais próximos dos picos de silicatos e mais agudos, como acontece no cimento AC345A. Realmente foi este cimento que apresentou os menores resultados de resistências mecânicas em todas as idades.

5.3.6 Difração de Raios X

Os resultados das análises de difração de raios X das pastas de cimento LC³ são apresentadas a seguir. Foram analisadas 6 pastas em 5 idades, (1, 3, 7, 28 e 91 dias) perfazendo um total de 30 amostras. A análise será apresentada de três maneiras: (a) será apresentada a evolução com a idade dos gráficos de DRX para cada pasta de cimento; (b) serão comparadas as pastas de referência com suas correspondentes pastas de cimento LC³ que tenham um mesmo percentual de gipsita em cada idade; (c) serão apresentados os gráficos DRX das três pastas de cimento LC³, com diferentes teores de gipsita, nas mesmas idades;

Os principais compostos estudados nas pastas analisadas são apresentados na Tabela 5.25. Cabe salientar que os compostos não foram detectados em todas as pastas, visto que o desenvolvimento químico dos diferentes cimentos privilegia a formação de determinadas substâncias em detrimento de outras.

Tabela 5.25 – Principais compostos identificados por DRX

Composto	Posição do pico principal (2 θ)	Nome Convencional	Identificação no Gráfico	Observações
C ₂ ASH ₈	7,05 Å	Stratlingita	1	Fase gerada quando acontece a reação pozolânica
C ₆ A ₃ H ₃₂	9,1Å	Etringita	2	Primeiro produto de hidratação gerado pela reação entre a fase C ₃ A do cimento, gipsita e a água.
C ₄ A ₃ H ₁₂	9,9Å	Monossulfato	3	Fase Afm que é produto da reação da etringita com o C ₃ A
C ₄ A ₂ C _{0,5} H ₁₂	10,8Å	Hemicarboaluminato	4	Composto gerado quando existe uma fonte extra de alumina, substituindo o monossulfato em reação com o C ₃ A
C ₄ A ₂ C ₉ H ₅	11,7 Å	Monocarboaluminato	5	Composto gerado quando existe uma fonte extra de alumina, substituindo o monossulfato em reação com o C ₃ A. Mais estável que o hemicarboaluminato
Ca(OH) ₂	18,8Å	Portlandita	6	Gerado juntamente com o C-S-H pela reação primária de hidratação dos silicatos com a água

A Figura 5.11 mostra o desenvolvimento dos produtos das pastas com a idade de hidratação 1 dia.

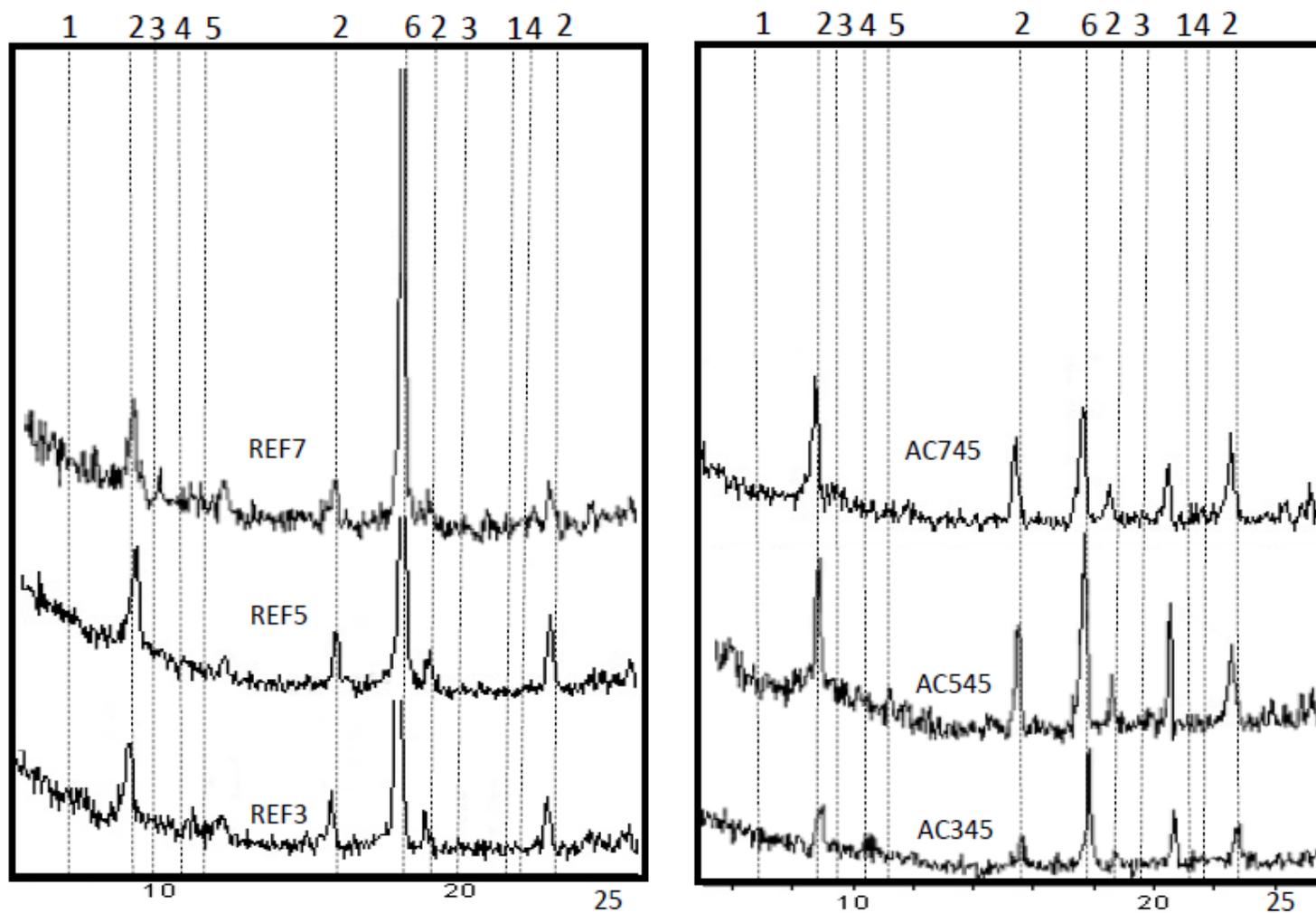


Figura 5.11 – Gráficos de DRX das pastas cimento na idade de 1 dia, sendo 1: stralingita; 2: etringita; 3.: monossulfato; 4: hemicarboaluminato; 5: monocarboaluminato; 6: Portlandita

Nota-se, nas primeiras 24 horas, a formação de Portlandita e etringita. A portlandita se forma em maiores quantidades nos cimentos de referência. Tal fato se deve, nesta idade, à maior quantidade de clínquer existente nos cimentos de referência (ANTONI, 2012). Não se detectam a formação de stratlingita, hemicarbonato, monocarbonato ou calcita.

Nos cimentos com 3% de gipsita, hemicarboaluminato e monocarboaluminato aparecem em quantidades crescentes desde o primeiro dia no cimento AC345A, que é o cimento LC³ com menor quantidade de gipsita. Esse resultado é esperado e fruto das reações entre CaCO₃ presente no fíler calcário e alumina presente na C₃A e na argila calcinada. A formação de hidratos de carboaluminato começa após a depleção de sulfato, mais rápida neste tipo de cimento. Além disso, para os cimentos com menor quantidade de gipsita (3%) o gráfico mostra que a etringita é produzida em maior quantidade pelo cimento de referência.

Nesse caso, é provável que a exaustão rápida da pequena quantidade de CaSO₄ presente no cimento LC³ com 3% de gipsita promova a formação imediata de hemicarboaluminatos, cujo pico pode ser observado no gráfico, em detrimento da etringita. A etringita continua a se formar, porém com o sulfato proveniente do C-S-H. Esse fenômeno é previsto por Avet e Scrivener (2018). Segundo esses autores, em condição de subsulfatação os íons de silício componentes do C-S-H podem ser substituídos por íons de alumínio provenientes da argila calcinada existente em abundância neste cimento.

No caso dos cimentos com 5% de gipsita, uma quantidade maior de etringita é produzida pelo cimento LC³, confirmando fortalecimento das reações causado pela presença das argilas calcinadas e fíleres calcários. O cimento de referência produz mais Portlandita, o que é esperado dada quantidade maior de clínquer existente neste cimento. Nota-se os picos de monocarboaluminato e hemicarboaluminato já se formando no cimento LC³.

No caso dos cimentos com 7% de gipsita, nota-se que o cimento LC³ produz mais etringita que o cimento de referência como no cimento anterior. Não se notam picos de hemicarboaluminato nem de monocarboaluminato no cimento AC745. A quantidade maior de CaSO₄ presente neste cimento e estende o período da primeira etapa da reação, ou seja, o CaSO₄ demora mais a se exaurir e a formação de hemi ou monocarboaluminatos só se processa após a exaustão do CaSO₄. Nota-se a formação de monossulfato no cimento REF 7. O monossulfato é detectado desde o primeiro dia. Rheinheimer et al. (2016)

preveem a possibilidade da formação de etringita simultaneamente ao monossulfato. Os autores observaram que, devido a heterogeneidades no sistema, o monossulfoaluminato primário se formará em áreas com baixo conteúdo de sulfato e a etringita, que tem uma morfologia diferente, será formada dentro do gel. A etringita eventualmente se converte em monossulfoaluminato à medida que o sulfato é totalmente consumido. Pode-se ver a quantidade maior de Portlandita produzida pelo cimento de referência devido à maior quantidade de clínquer.

A comparação entre os cimentos LC³ com diferentes teores de gipsita mostra que a principal diferença entre as três pastas no primeiro dia está no teor de etringita. O cimento LC³ (AC345) com menor quantidade de CaSO₄ apresenta uma quantidade menor de etringita. Os outros dois cimentos apresentam quantidades parecidas de etringita. Também nota-se, no cimento AC345 uma quantidade menor de Portlandita e uma quantidade similar de hemicarboaluminato com relação ao cimento AC545. Os hemicarboaluminatos são fruto da reação do cálcio, presente no fíler calcário, com as aluminas do C₃A e da argila calcinada. Como existem conteúdos semelhantes de fíler e argila no cimento LC₃ AC545 e AC345 e eles foram fabricados com o mesmo clínquer (mesma quantidade de C₃A) justifica-se a quantidade similar de hemicarboaluminatos.

A taxa de dissolução do C₃S aumenta na presença de CaSO₄. O CaSO₄ acelera a hidratação do C₃S principalmente no período de pré indução, produzindo C-S-H e Portlandita. Tal fato explica a quantidade maior de etringita nos cimentos LC₃ com maiores quantidades de CaSO₄. Isso tem um efeito positivo sobre a resistência mecânica. O conteúdo de CaSO₄ envolve dois efeitos opostos: o CaSO₄ acelera a hidratação do cimento, particularmente até o terceiro dia, o que melhora a resistência mecânica nas idades iniciais. Como efeito adverso está a formação de expressivas quantidades de etringita, o que pode levar à fissuração interna. (MOHAMMED e SAFIULLAH, 2018) O conteúdo de etringita depende da quantidade inicial de sulfatos. A quantidade de etringita aumenta, linearmente, com a adição de CaSO₄. (POUCHET et al, 2009). O gráfico de DRX confirma os resultados de resistência mecânica, em que o resultado foi o mais baixo nesta idade para o cimento com menor teor de CaSO₄.

O cimento AC545 apresenta um pico de monocarboaluminato. Justifica-se a formação deste composto pela presença de fíler calcário e, ao que parece, a depleção do CaSO₄ no cimento AC545. O monocarboaluminato é mais estável do que o hemicarboaluminado e pode coexistir com este, mas só se forma com a otimização do conteúdo de CaSO₄ (ANTONI et al., 2012). Ao que parece, o atraso ocorrido nas reações

do cimento AC745 em função da quantidade maior de CaSO_4 , impede a formação de hemi e monocarboaluminato neste cimento, nesta idade.

Forma-se hemicarboaluminato no cimento AC345, mas não monocarboaluminato. O hemicarboaluminato se forma devido à depleção precoce de CaSO_4 e, como sua cinética de reação é mais rápida, ele se impõe em detrimento do monocarboaluminato. A Figura 5.12 mostra o desenvolvimento dos produtos das pastas com a idade de hidratação 3 dias.

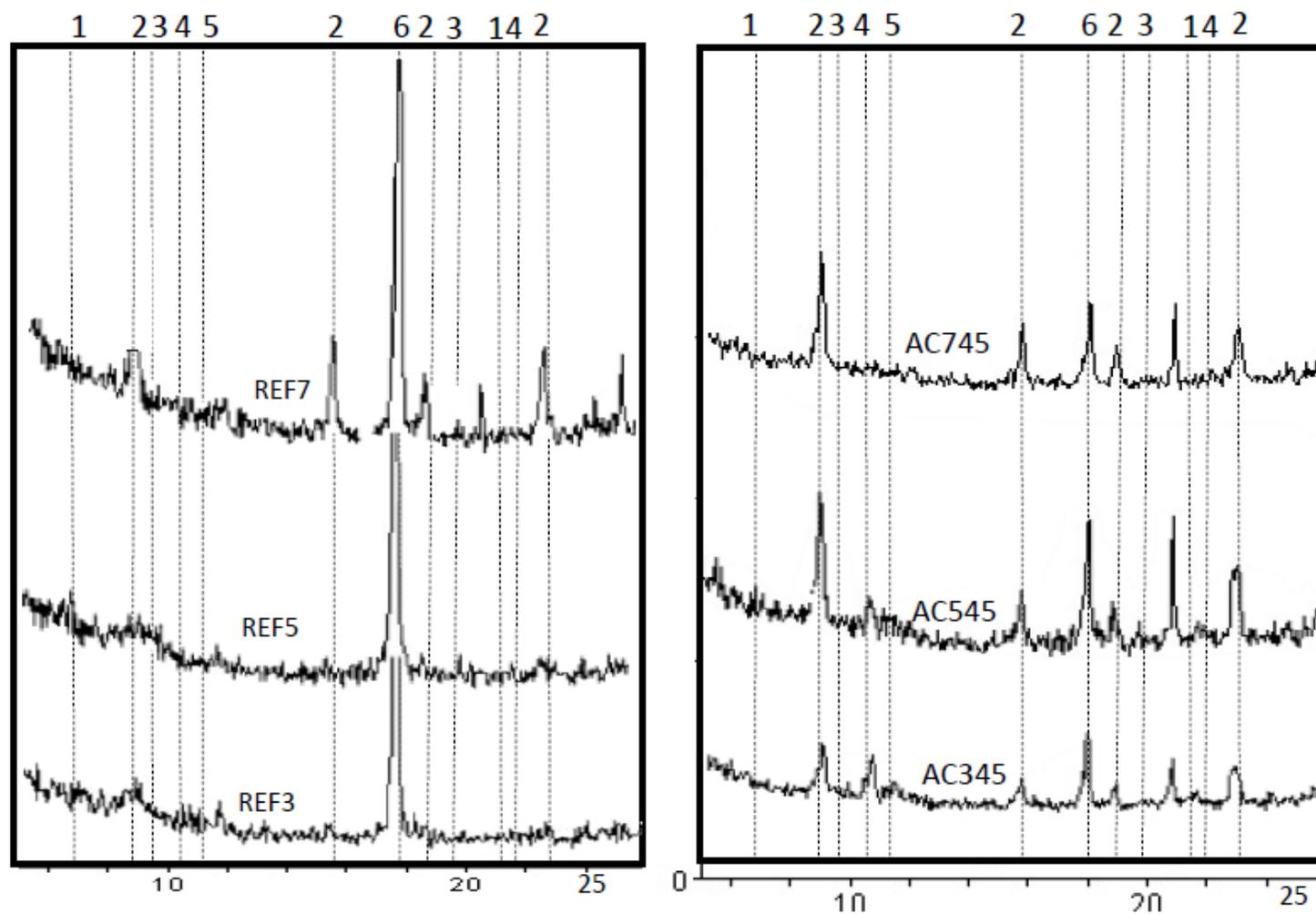


Figura 5.20 – Gráficos de DRX das pastas cimento na idade de 3 dias, sendo 1: stralingita; 2: etringita; 3.: monossulfato; 4: hemicarboaluminato; 5: monocarboaluminato; 6: Portlandita

No caso dos cimentos com 3% de gipsita, nota-se que o cimento LC³ produz mais etringita que o cimento de referência. Já aconteceu a depleção do sulfato no cimento de referência e a etringita passou a formar monossulfato. Aos três dias a etringita no cimento LC³ ainda não atingiu seu patamar de estabilização (SCRIVENER et al., 2018). O hemicarboaluminato se forma, pois o sulfato proveniente da CaSO₄ já se exauriu nesse caso. Muito mais Portlandita é presente no cimento de referência do que no cimento LC³.

Para os cimentos com 5% de gipsita, o cimento LC³ também produz mais etringita que o cimento de referência e nesse caso já aconteceu a depleção do sulfato no cimento de referência e a etringita passou a formar monossulfato. Aos três dias a etringita no cimento LC³ ainda não atingiu seu patamar de estabilização (SCRIVENER et al., 2018). O hemicarboaluminato se forma juntamente com o monocarboaluminato no cimento LC³ e o monossulfato ainda não é visível no cimento de referência.

No caso dos cimentos com 7% de gipsita, nota-se que nesse caso cimento LC³ produz aproximadamente a mesma quantidade de etringita que o cimento de referência. A quantidade mais alta de CaSO₄ estende o primeiro período da reação e a formação primária de etringita no cimento de referência é aumentada nessa idade. Não se nota a formação de monossulfato no cimento de referência. No cimento LC³, hemicarboaluminato e monocarboaluminato não são detectados nessa idade diferentemente dos dois cimentos LC³ contendo quantidades menores de CaSO₄. Tal fato encontra respaldo na literatura. De acordo com Avet e Scrivener (2018) a adição de quantidades maiores de CaSO₄ estende o período da primeira etapa da reação, ou seja, o CaSO₄ demora mais a se exaurir e a formação de hemi ou monocarboaluminatos só se processa após a exaustão do CaSO₄.

Comparando-se, nesta idade, os cimentos LC3 com diferentes teores de gipsita, nota-se que os cimentos com maiores teores mais uma vez apresentam picos maiores de etringita, confirmando a aceleração das reações de hidratação causadas pelo sulfato. Os cimentos AC345 e AC545 apresentam picos de hemicarboaluminatos e monocarboaluminatos, maiores no AC545. Esses picos estão ausentes do cimento AC745. A explicação para este fenômeno reside no fato que, para o teor mais alto de CaSO₄ ainda há sulfato para reação com o C₃A e a água. A adição de quantidades maiores de CaSO₄ estende o período da primeira etapa da reação, ou seja, o CaSO₄ demora mais a se exaurir e a formação de hemi ou monocarboaluminatos só se processa após a exaustão do CaSO₄ (DE WEERDT et al., 2011). A resistência mecânica, nesta idade, é menor para o cimento AC745, indicando a importância dos hemicarboaluminatos e

monocarboaluminatos no desenvolvimento desta propriedade. A Figura 5.13 mostra o desenvolvimento dos produtos das pastas com a idade de hidratação 7 dias.

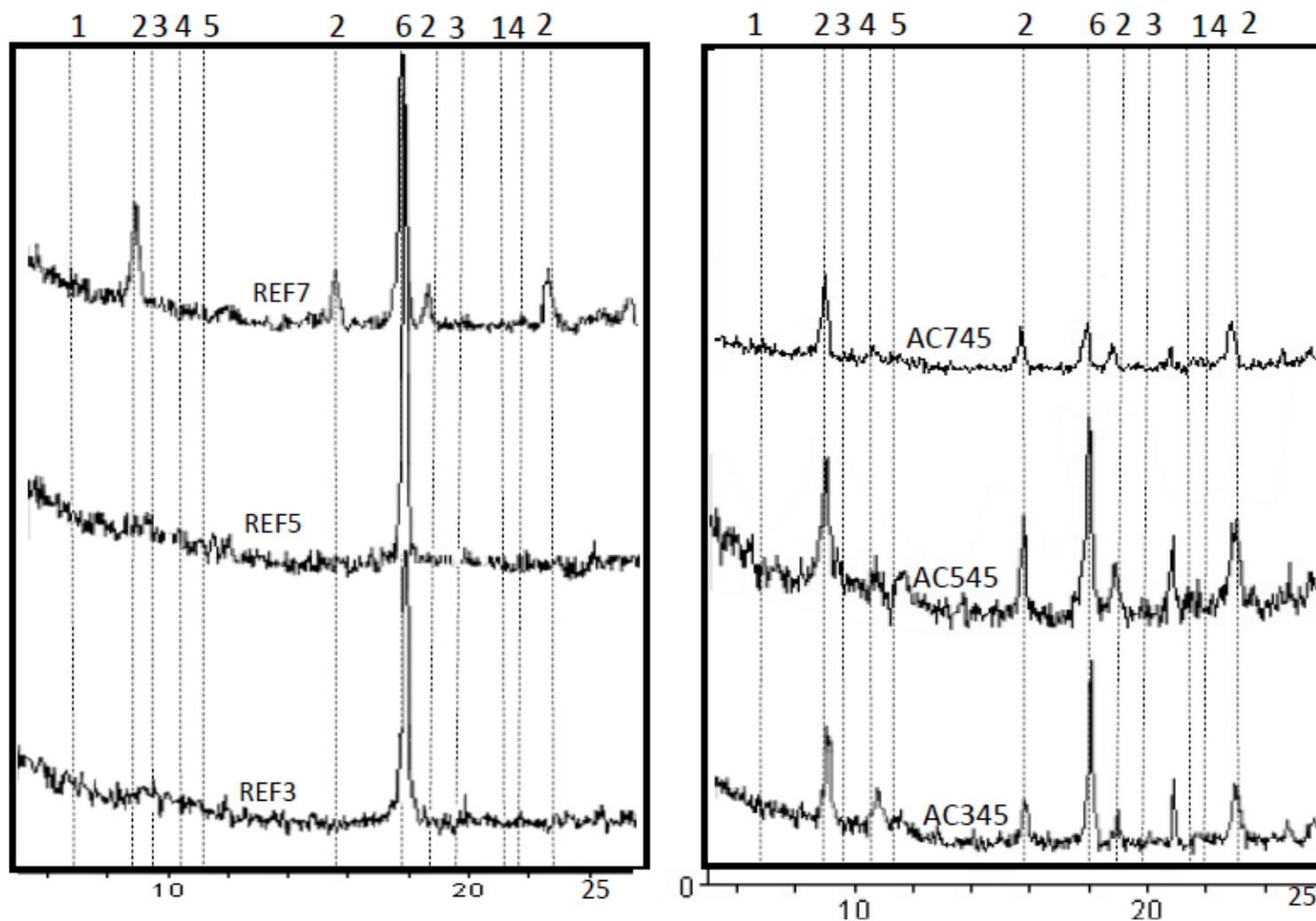


Figura 5.13 – Gráficos de DRX das pastas cimento na idade de 7 dias, sendo 1: stralingita; 2: etringita; 3.: monossulfato; 4: hemicarboaluminato; 5: monocarboaluminato; 6: Portlandita

Para cimentos com 3% de gipsita, detecta-se o monossulfato no cimento de referência. A pequena quantidade de CaSO_4 presente no cimento explica o fato da detecção do monossulfato só se dar a partir dos 7 dias. Para cimentos modernos, com teores de gipsita em torno de 3,5% o monossulfaluminato não é detectado até as 50 horas (BULLARD et al., 2011). Tal resultado concorda também com o trabalho de Antoni et al., (2012) em que se observa a formação do monossulfato apenas a partir de 7 dias. A etringita foi totalmente consumida para formação de monossulfato nessa idade no cimento de referência. No cimento LC_3 constata-se a presença de hemicarbonato e monocarbonato, conforme já anteriormente explicado.

No caso dos cimentos com 5% de gipsita, nota-se os picos de etringita do cimento LC^3 inexistentes no cimento de referência. Mono e hemicarbonato aparecem também no cimento LC^3 . O cimento LC^3 apresenta sinais da estabilização da etringita, que é consumida no cimento de referência para a formação de monossulfato. O maior quantitativo de CaSO_4 do cimento de referência permite a detecção do monossulfato a partir dessa idade. A Portlandita está presente num quantitativo maior no cimento de referência do que no cimento LC^3 , indicando reação pozolânica, além da maior quantidade de clínquer existente na referência.

Para os cimentos com 7% de gipsita, nota-se os picos de etringita do cimento LC^3 e no cimento de referência. A etringita aparece no cimento de referência em função do quantitativo maior de CaSO_4 , que permite sua formação por mais tempo. Mono e hemicarbonato aparecem também no cimento LC^3 . O cimento LC^3 apresenta sinais da estabilização da etringita. Com essa quantidade de CaSO_4 , o monossulfato não é detectado ainda nessa idade para o cimento de referência. A Portlandita está presente num quantitativo maior no cimento de referência do que no cimento LC^3 , indicando reação pozolânica, além da maior quantidade de clínquer no cimento de referência.

Comparando-se, nesta idade, os cimentos LC^3 com quantidades diferentes de gipsita, constata-se uma quantidade parecida de etringita nos três cimentos. De acordo com Avet e Scrivener (2018) neste ponto a CaSO_4 já se exauriu até em cimentos com maiores teores deste composto, equalizando-se a quantidade de etringita produzida pelos três cimentos. Constata-se a presença de hemicarbonatos e monocarbonatos nos três cimentos, com picos de intensidade parecida no AC345 e AC545 e picos menores no AC745. O atraso na depleção do CaSO_4 neste último cimento levou ao atraso na formação das fases Afm. Nesta idade as resistências mecânicas dos cimentos AC345 e AC545 se equiparam e a do cimento AC745 é menor, mais uma vez apontando a

importância das fases Afm no desenvolvimento da resistência mecânica. A Figura 5.14 mostra o desenvolvimento dos produtos de hidratação das pastas com a idade de hidratação 28 dias.

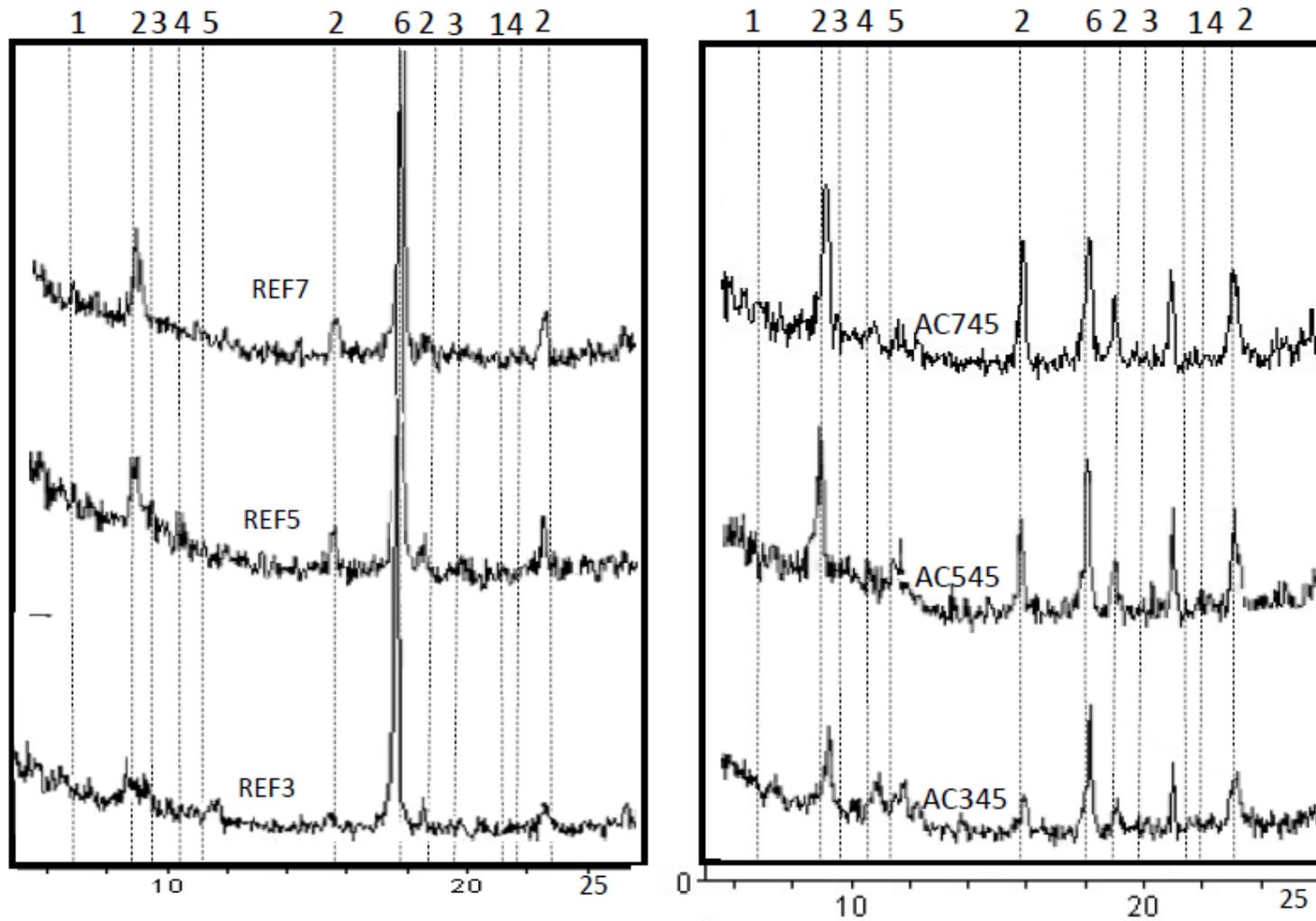


Figura 5.14 – Gráficos de DRX das pastas cimento na idade de 28 dias, sendo 1: stralingita; 2: etringita; 3.: monossulfato; 4: hemicarboaluminato; 5: monocarboaluminato; 6: Portlandita

Para os cimentos com 3% de gipsita, nota-se os picos de etringita do cimento LC³ e no cimento de referência. O cimento LC³ apresenta sinais da estabilização da etringita. Mono e hemicarbonato aparecem no cimento LC³. A Portlandita está presente num quantitativo maior no cimento de referência do que no cimento LC³, indicando reação pozolânica.

Nos cimentos com 5% de gipsita, o cimento LC³ apresenta sinais da estabilização da etringita. Os picos de etringita do cimento de referência mostram que ela continuou a se formar, sinal de que, nesse caso, o CaSO₄ foi suficiente para geração dos hidratos. O monossulfato aparece juntamente com a etringita. Em caso de subsulfatação o monossulfato não se formaria pela falta de moléculas de enxofre. Mono e hemicarbonato aparecem no cimento LC³. A Portlandita está presente num quantitativo maior no cimento de referência do que no cimento LC³, indicando reação pozolânica.

Nos cimentos com 7% de gipsita, os picos de etringita do cimento LC³ e no cimento de referência. O cimento LC³ apresenta sinais da estabilização da etringita. Os picos de etringita do cimento de referência mostram que ela continuou a se formar, sinal de que, nesse caso, o CaSO₄ foi suficiente para geração dos hidratos, como explicado para o cimento anterior. Mono e hemicarbonato aparecem no cimento LC³. A Portlandita está presente num quantitativo maior no cimento de referência do que no cimento LC³, indicando reação pozolânica.

Ao se comparar os cimentos LC3 com diferentes teores de gipsita com 28 dias de hidratação, constata-se que nesta idade, a quantidade de etringita é maior com maiores quantidades de CaSO₄ presente no cimento. Como acontece a estabilização da etringita e mais etringita foi formada na primeira etapa da reação, é natural que se apresente nesta idade uma quantidade maior de etringita para cimentos com um conteúdo inicial mais alto de CaSO₄. Os picos de hemi e monocarboaluminato tem extensões similares, porque, apesar dos hemi e carboaluminatos terem demorado mais a se formar no cimento AC745, entre os 7 e os 28 dias ocorre uma formação mais intensa desses compostos em virtude da quantidade maior de alumina não reagida disponível na pasta. O pico de Portlandita tem intensidades semelhantes nos três cimentos. A diferença nos níveis de CaSO₄ parece não impactar os níveis de formação de hemi e monocarboaluminato nessa idade. A argila calcinada e o fíler calcário, presente nos três cimentos em níveis similares, fornecem alumina e cálcio suficiente para a reação sinérgica de formação de monocarboaluminatos e hemicarboaluminatos. Esse resultado é concordante com os valores de resistência mecânica, que são muito próximos nessa idade. Tal resultado corrobora o estudo de

ANTONI et al. (2012) no qual o autor variou a quantidade de CaSO_4 de vários cimentos e encontrou valores parecidos de resistência mecânica aos 28 dias. A Figura 5.15 mostra o desenvolvimento dos produtos de hidratação das pastas com a idade de hidratação 91 dias.

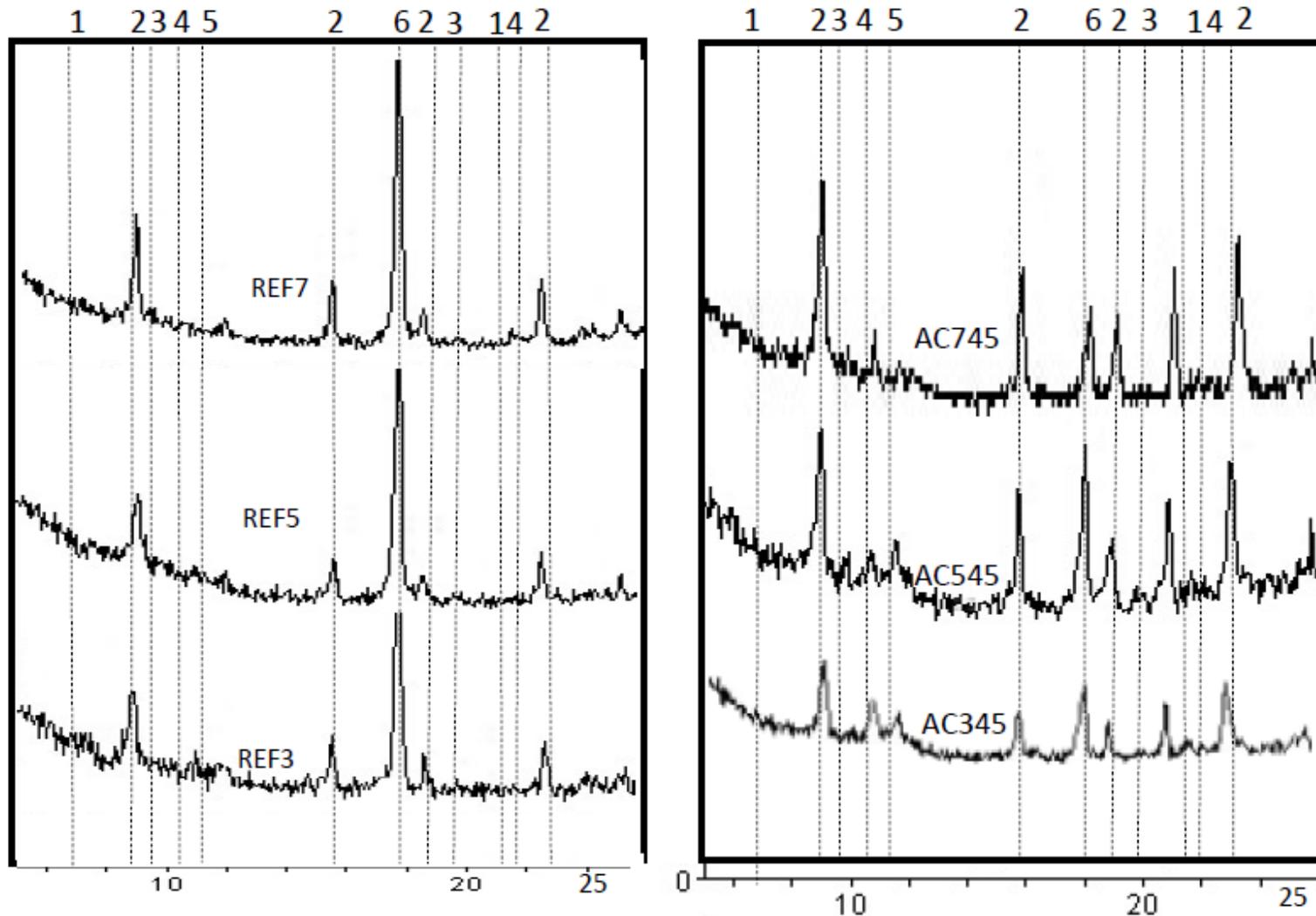


Figura 5.15 – Gráficos de DRX das pastas cimento na idade de 28 dias, sendo 1: stralingita; 2: etringita; 3.: monossulfato; 4: hemicarboaluminato; 5: monocarboaluminato; 6: Portlandita

Nos cimentos com 3% de gipsita, nota-se que o cimento LC³ apresenta sinais da estabilização da etringita. O cimento de referência apresenta picos de etringita, que se formou provavelmente com sulfato fornecido pelo C-S-H primário. Avet e Scrivener (2018) afirmam que, em condição de subsulfatação, os íons de silício componentes do C-S-H podem ser substituídos por íons de alumínio provenientes da argila calcinada existente em abundância neste cimento. Neste caso, os íons silício ficariam disponíveis para formar outros compostos, inclusive a etringita.

No caso não se apresentam picos de monossulfato. Mono e hemicarbonato aparecem no cimento LC³. A Portlandita está presente num quantitativo maior no cimento de referência do que no cimento LC³, indicando reação pozolânica.

Para cimentos com 5% de gipsita, nota-se no cimento de referência que o monossulfato aparece ao mesmo tempo que a etringita. Mono e hemicarbonato aparecem no cimento LC³, como esperado. A Portlandita está presente num quantitativo maior no cimento de referência do que no cimento LC³, indicando reação pozolânica. Nota-se um pico de stratlingita no cimento LC³, fruto da reação pozolânica. A stratlingita é uma fase Afm que aparece como produto de hidratação em cimentos ricos em alumínio. Em cimentos LC³, este composto tem sido observado nas idades tardias e é constantemente associado à ocorrência da reação pozolânica neste tipo de cimento (ANTONI et al., 2012, SCRIVENER et al., 2019).

Nos cimentos de 7% de gipsita, nota-se que, para o cimento de referência, o monossulfato aparece ao mesmo tempo que a etringita. Mono e hemicarbonato aparecem no cimento LC³, como esperado. A Portlandita está presente num quantitativo maior no cimento de referência do que no cimento LC³, indicando reação pozolânica. Nota-se um pico de stratlingita no cimento LC³, fruto da reação pozolânica.

Ao se comparar os cimentos LC3 aos 91 dias de hidratação, nota-se que, nesta idade, não há diferença no pico de Portlandita, indicando índices de reação pozolânica próximos para os três cimentos. O cimento AC745 continua com picos maiores de etringita, em função da quantidade mais ampla gerada nas primeiras idades e estabilizada pela reação sinérgica entre argila calcinada e fíler calcário. Os picos de hemicarbonato e monocarbonato tem intensidades parecidas nos três cimentos. Ao que parece o teor de CaSO₄ não interfere diretamente nas reações sinérgicas entre argila calcinada e fíler calcário após os 28 dias. As resistências mecânicas dos três cimentos nesta idade são muito próximas, da ordem de 5%. O cimento AC745 tem uma resistência mecânica mais alta, que pode ser atribuída à quantidade maior de etringita, já

que, de acordo com Scrivener et al. (2018) a formação de etringita adicional aumenta o volume molar dos sólidos preenchendo os vazios e reduzindo a porosidade. A redução da porosidade está diretamente ligada com o aumento da resistência mecânica da pasta.

5.3.6.1 Conclusões das análises de DRX

Como resumo geral dos resultados das análises de DRX, pode-se compilar o seguinte:

- Os cimentos LC³ testados apresentam as reações pozolânicas e as reações sinérgicas entre argila calcinada e fíler calcário previstas na literatura (ANTONI et al., 2012; SCRIVENER et al., 2018, GARCIA, RUIZ e MARTIRENA, 2019).

- A evolução do crescimento dos produtos de hidratação dos cimentos LC³ está também de acordo com o previsto na literatura, com a estabilização da etringita a partir dos três dias e o aparecimento dos hemicarboaluminatos, monocarboaluminatos e C-A-S-H (stratlingita).

- O padrão de aparecimento dos produtos de hidratação sugere uma convergência de resultados com os resultados de ensaios de resistência mecânica, já que os cimentos que apresentaram os maiores picos de monocarboaluminatos e C-A-S-H foram também os que apresentaram maiores resultados de resistência mecânica em cada idade.

Os autores ANTONI et al. (2012) e SCRIVENER et al. (2019) sugerem a correção do teor de gipsita, além dos 5% geralmente utilizados na indústria e nas pesquisas. Essa correção, que significa adição de gipsita ao cimento LC³, tem por finalidade compensar a depleção do sulfato causada pela reação sinérgica entre argila calcinada e fíler calcário para que os produtos de hidratação continuem a ser gerados em quantidade otimizada. Os resultados sugerem que, ao se utilizar um índice de gipsita de 7%, a depleção do sulfato realmente é inibida e as reações de hidratação prosseguem sem interrupção, levando a resultados mais altos de resistência mecânica, especialmente nas idades tardias. Nas idades iniciais esse efeito não é observado, provavelmente porque as reações pozolânicas não apresentam resultados representativos nas idades iniciais. Além disso, os cimentos com menos gipsita promovem mais cedo a produção de hemi e monocarboaluminatos, impactando as resistências mecânicas.

5.3.7 Termogravimetria (TG-DTA)

Para facilitar a leitura dos resultados, serão apresentados os gráficos de evolução do conteúdo de portlandita e CaCO_3 não reagido com as idades de hidratação, em relação à massa total da amostra; e o gráfico de evolução do conteúdo de portlandita normalizada, ou seja, com relação à massa de aglomerante contido nas amostras, com as idades de hidratação. Os conteúdos foram calculados utilizando os gráficos de TG e cálculos estequiométricos, conforme explicitado no item 4.3.3.4. A Figura 5.16 mostra um gráfico de TG e a tabela que foi gerada a partir da análise do mesmo.

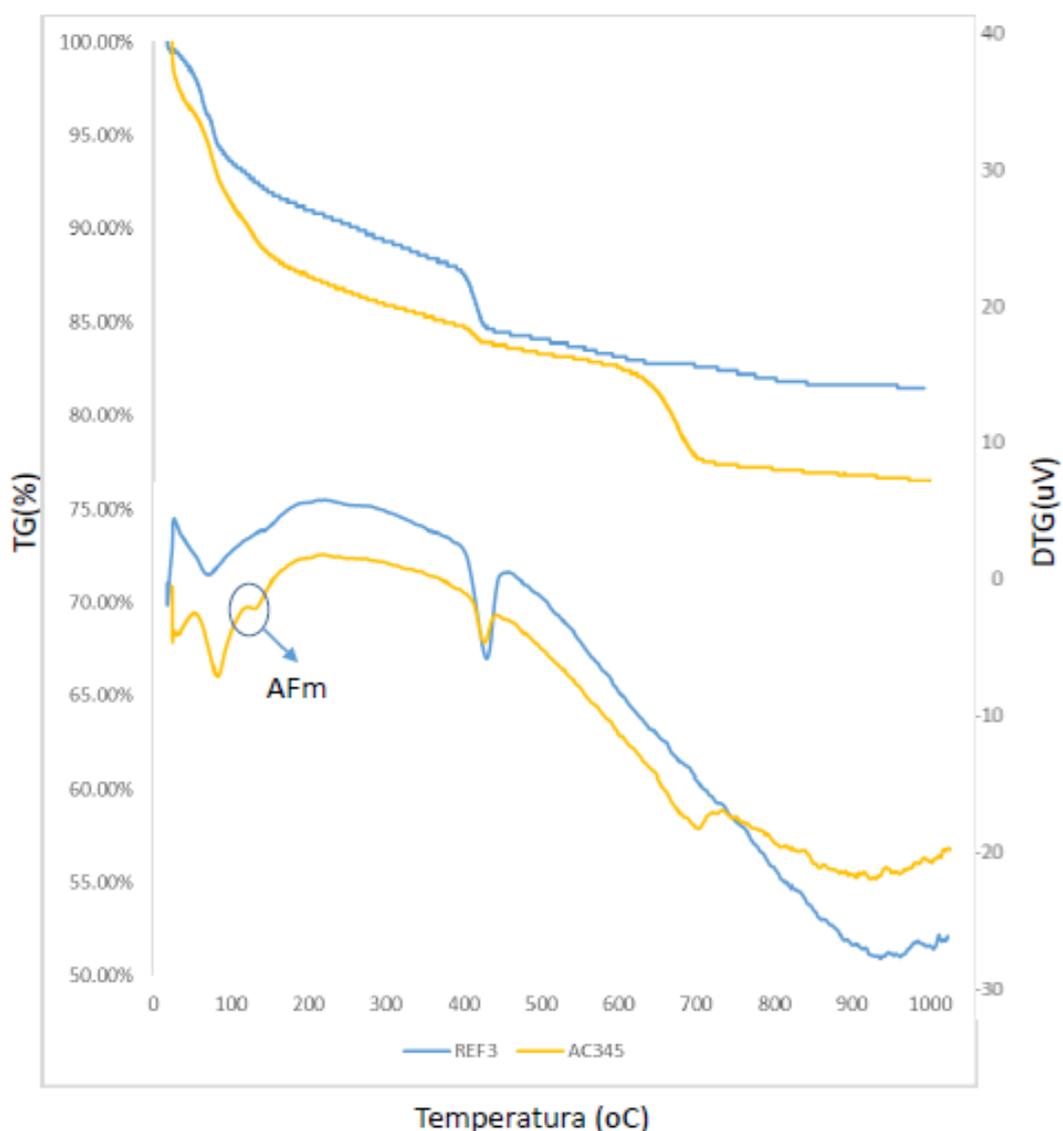


Figura 5.16 - Termogravimetria (TG/DTA) das pastas com 3% de gipsita e 3 dias de hidratação

A Tabela 5.14 mostra os resultados percentuais de perda de massa do CH e da calcita e os índices de perda de massa nas pastas com 3% de gipsita e 3 dias de hidratação.

Tabela 5.26 - Resultados percentuais de perda de massa do CH e da calcita e os índices de perda de massa nas pastas com 3% de gipsita e 3 dias de hidratação.

Composto	Quantidade (%)	
	REF3	AC345
Perda de massa na faixa de temperatura da calcita	1,1236%	5,1593%
Teor de calcita em relação a massa total da amostra	2,55%	11,71%
Índice de calcita em relação ao REF	100,00%	459,18%
Perda de massa na faixa de temperatura do CH	4,3071%	1,6692%
Teor de CH em relação à massa total da amostra	17,70%	6,86%
Índice de CH em relação ao REF	100,00%	38,75%

A perda de massa na faixa de temperatura da calcita é um indicativo das reações sinérgicas existentes entre argila calcinada e fíler calcário. Uma diminuição da calcita ao longo do tempo indica a existência da reação, prevista para os cimentos LC³ (PUERTA-FALLA et al., 2015). A perda de massa na faixa de temperatura do CH indica existência de reação pozolânica a partir dos 7 dias (ANTONI et al., 2012). Pode-se notar, pelo pico existente no gráfico de DTG a aproximadamente 120°C, a formação de fases Afm no cimento LC³ (PUERTA-FALLA et al., 2015). Os valores foram levantados medindo-se a perda de massa diferencial ocorrida dentro da faixa de temperatura indicada pela literatura.

Os gráficos de TG, bem como as tabelas com os resultados percentuais de perda de massa do CH e da calcita e com os índices de perda de massa nas pastas estão colocados no final deste trabalho, no Anexo 3. A Figura 5.17 traz o gráfico do teor percentual de portlandita com relação à massa de aglomerante com 1, 3, 7, 28 e 91 dias dos cimentos de referência e dos cimentos LC³.

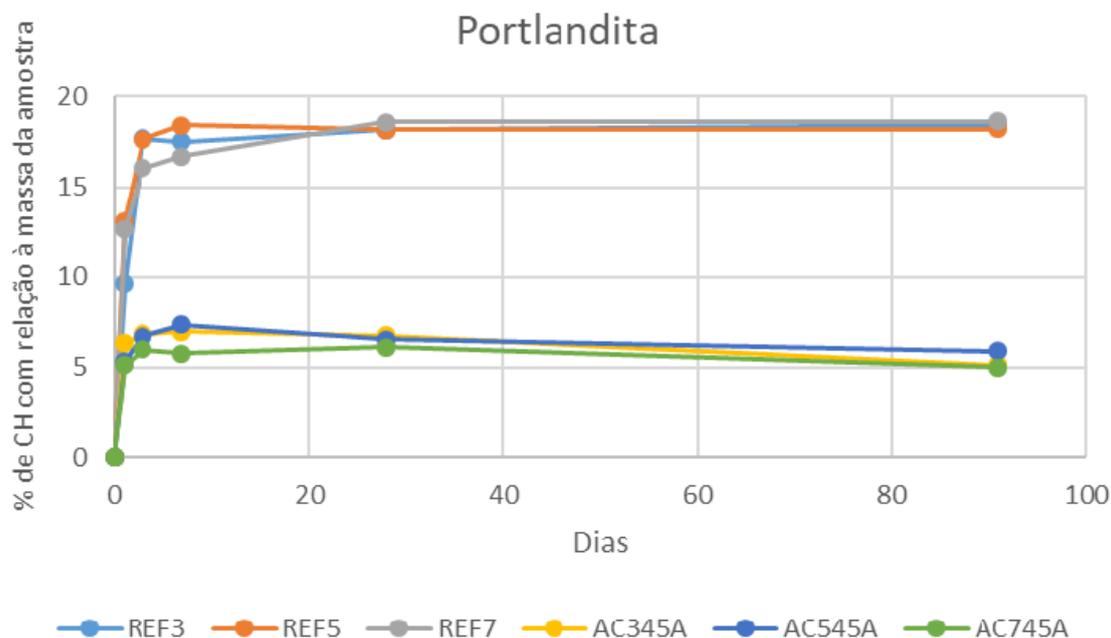


Figura 5.17 – Gráfico do teor percentual de portlandita com relação à massa de aglomerante com 1, 3, 7, 28 e 91 dias dos cimentos de referência e dos cimentos LC³

Em todas as idades detecta-se uma menor quantidade de Portlandita nos cimentos LC³ do que nos cimentos de referência. Este fato provavelmente se dá, com 1 e 3 dias, em função da menor quantidade de clínquer existente neste tipo de cimento, já que a reação pozolânica provavelmente não se iniciou (ANTONI et al., 2012; SCRIVENER et al., 2019). Tal fato está em concordância com os resultados de DRX, que também detectaram essa diferença na produção de Portlandita com 1 e 3 dias de hidratação.

Entre os cimentos LC³ o que menos apresenta portlandita nas primeiras idades é o cimento com maior teor de gipsita (AC745) fato este que pode ser explicado pela velocidade mais baixa de reação deste cimento. Este fato também foi confirmado pelos ensaios de DRX. Dos 7 aos 91 dias a diferença na produção de portlandita pode ser atribuída à reação pozolânica (ANTONI, 2013). Nota-se que existe pouca diferença nos resultados, tanto entre os cimentos de referência, quanto nos cimentos LC³, para as idades tardias. A Figura 5.18 traz o gráfico do teor percentual de CaCO₃ com relação à massa total da amostra com 1, 3, 7, 28 e 91 dias dos cimentos de referência e dos cimentos LC³.

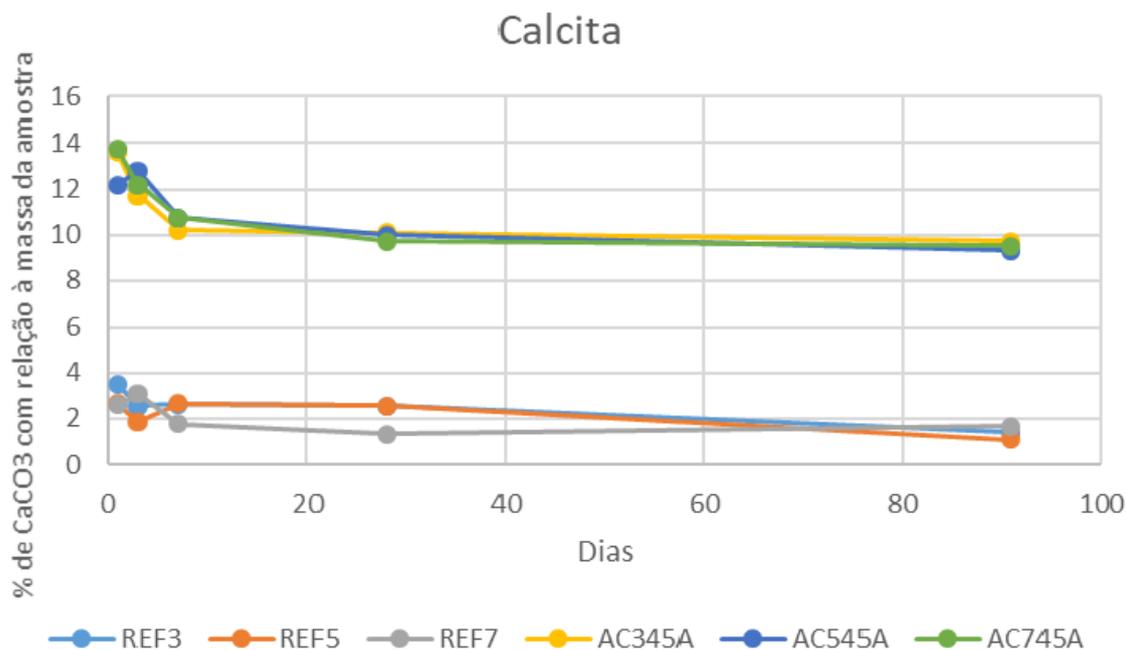


Figura 5.18 - Gráfico do teor percentual de CaCO_3 com relação à massa total da amostra com 1, 3, 7, 28 e 91 dias dos cimentos de referência e dos cimentos LC^3

Em todas as idades nota-se os teores mais baixos de calcita existentes nos cimentos de referência. Este fato é esperado em função do fíler calcário existente nos cimentos LC^3 . Entre estes cimentos, o pico de calcita não reagida diminui com a idade. Tal fato encontra respaldo na literatura. Puerta-Falla et al. (2015) e Bohac et al. (2014) mostram, que, com o avanço da reação sinérgica entre argilas calcinadas e fíleres calcários existentes nos cimentos LC^3 , a quantidade de calcita não reagida diminui com o avanço da hidratação. Aos 7, 28 e 91 dias a quantidade percentual de CaCO_3 nos três cimentos LC^3 é muito próxima, indicando que o teor de gipsita não tem grande influência na reação sinérgica entre argila calcinada e fíler calcário, nas idades tardias.

5.3.7.1 Conclusões da Termogravimetria

As análises termogravimétricas das pastas levaram às seguintes conclusões:

- Existe a reação pozolânica nos cimentos LC^3 a partir dos 7 dias de hidratação. Tal resultado é constatado pelas diferenças apresentadas nos teores de Portlandita das pastas.

- A alteração nos teores de gipsita provoca uma diferenciação na cinética de hidratação e nos produtos de hidratação gerados em cada idade. Essa diferenciação é mais marcante nas idades iniciais.
- Nas idades finais (7, 28 e 91 dias) o impacto da gipsita nas características das pastas de cimento LC³ é pequeno.
- Ocorre a diminuição do teor de calcita constata a reação sinérgica com os aluminatos para formação do monocarboaluminato e hiemicarboaluminato no cimento LC³.

5.3.8 Porosimetria por Intrusão de Mercúrio

A porosimetria por intrusão de mercúrio foi realizada visando caracterizar a porosidade e a distribuição do diâmetro dos poros nas pastas. Foram investigadas as três pastas de referência e as três pastas de cimentos LC³ aos 91 dias. A Tabela 5.27 indica quais foram os parâmetros adotados para a análise dos gráficos de porosimetria e o significado de cada parâmetro.

Tabela 5.27 - Parâmetros adotados para a análise dos gráficos de porosimetria e significado de cada parâmetro.

Parâmetro de Análise	Significado
Volume de mercúrio incremental X diâmetros dos poros	Indica, por meio do volume de mercúrio intrudido, a quantidade de poros de um determinado diâmetro.
Volume de mercúrio cumulativo X diâmetros dos poros	Indica a quantidade total de mercúrio intrudido, por unidade de massa da amostra, a um determinado nível de pressão atingida durante o ensaio, representando a porosidade do material até o diâmetro de poro correspondente.
Diâmetro característico	Tamanho de poros onde se tem o valor máximo de volume intrudido.
Diâmetro crítico	Menor dimensão de poro acima da qual se estabelece uma trajetória de poros conectados de uma extremidade a outra da amostra.
Diâmetro médio	Diâmetro dos poros associado com um volume de intrusão de mercúrio correspondente ao 50% do valor total intrudido.
Área total de poros	Área, por unidade de volume, ocupada por poros na pasta.
Densidade aparente	Relação de massa por volume da pasta levando em conta o volume dos poros.

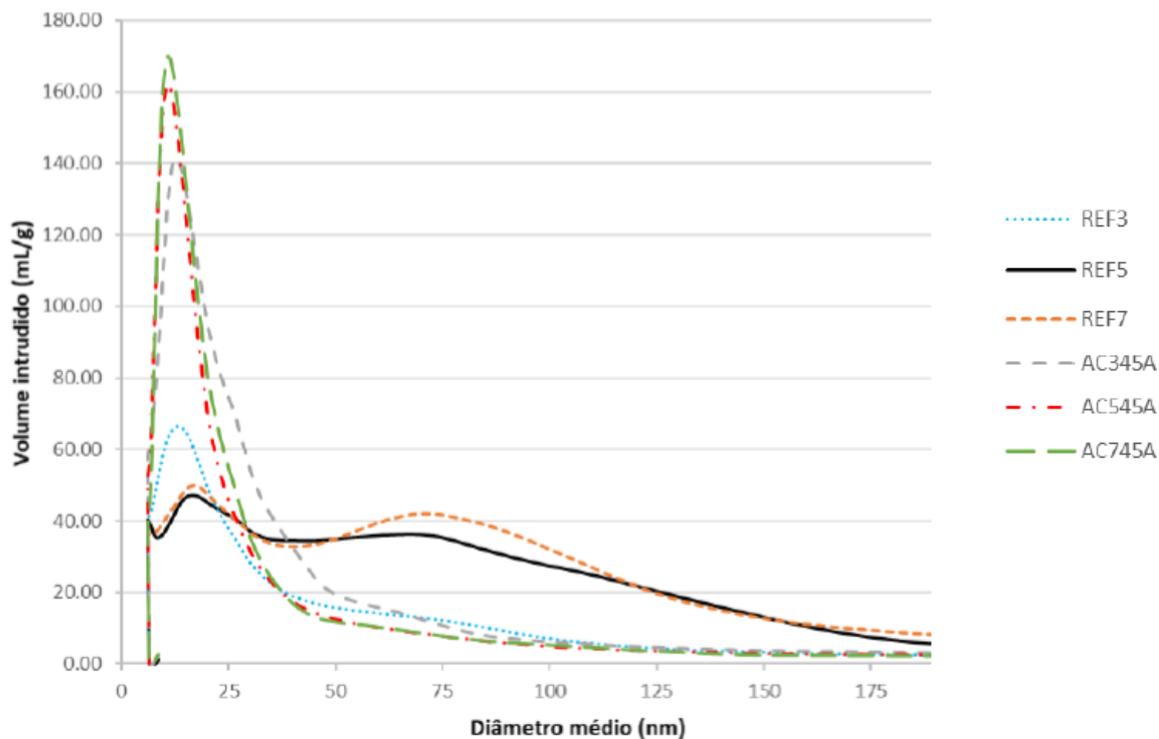
Valores mais baixos de diâmetros médios, críticos e característicos em geral apontam para pastas com maior refinamento em sua estrutura porosa. A Tabela 5.28 mostra os resultados obtidos nas pastas de cimento aos 91 dias. O diâmetro crítico foi calculado pelo método gráfico das tangentes (BOHAC et al., 2014). O diâmetro médio

foi associado com um volume de intrusão de mercúrio correspondente ao 50% do valor total intrudido. Os outros parâmetros, como o diâmetro crítico, são resultados apresentados diretamente nos ensaios.

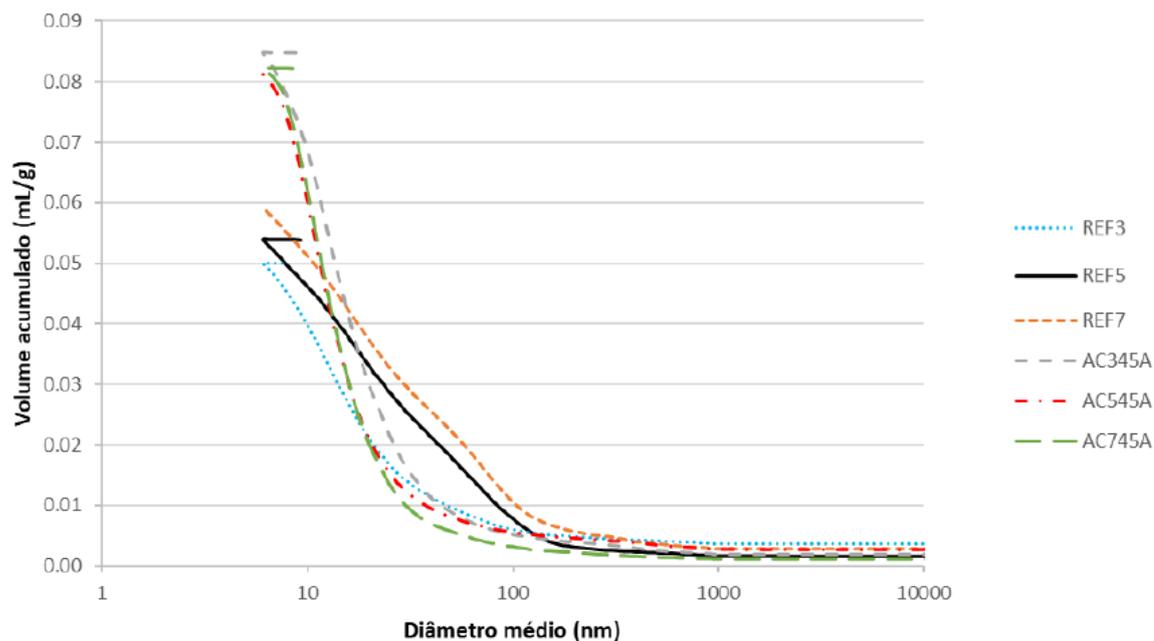
Tabela 5.28 - Resultados do ensaio de porosimetria por inclusão de mercúrio

PASTAS	Densidade Aparente (g/ml)	Diâmetro médio dos poros (nm)	Diâmetro Crítico (nm)	Volume total intrudido (ml/g)	Porosidade total (%)	Diâmetro Característico (nm)	Área total do poros (m ² /g)
REF3	2,1075	36,00	71,20	0,0600	12,34	37,80	12,510
REF5	2,2159	20,40	65,70	0,0540	10,69	27,50	10,565
REF7	2,2239	21,70	69,20	0,0592	11,63	32,60	10,903
AC345	2,2121	14,90	39,70	0,0847	15,79	14,80	22,761
AC545	2,2237	13,40	30,20	0,0812	15,35	13,20	24,732
AC745	2,2239	13,20	29,40	0,0803	15,30	13,20	24,652

A Figura 5.19 mostra os gráficos de porosimetria dos tipos volume de mercúrio incremental *versus* diâmetro dos poros e volume de mercúrio cumulativo *versus* diâmetro dos poros para as seis pastas estudadas.



(a)



(b)

Figura 5.19 - Gráficos de porosimetria dos tipos volume de mercúrio incremental *versus* diâmetro dos poros (a) e volume de mercúrio cumulativo *versus* diâmetro dos poros (b) para as seis pastas estudadas.

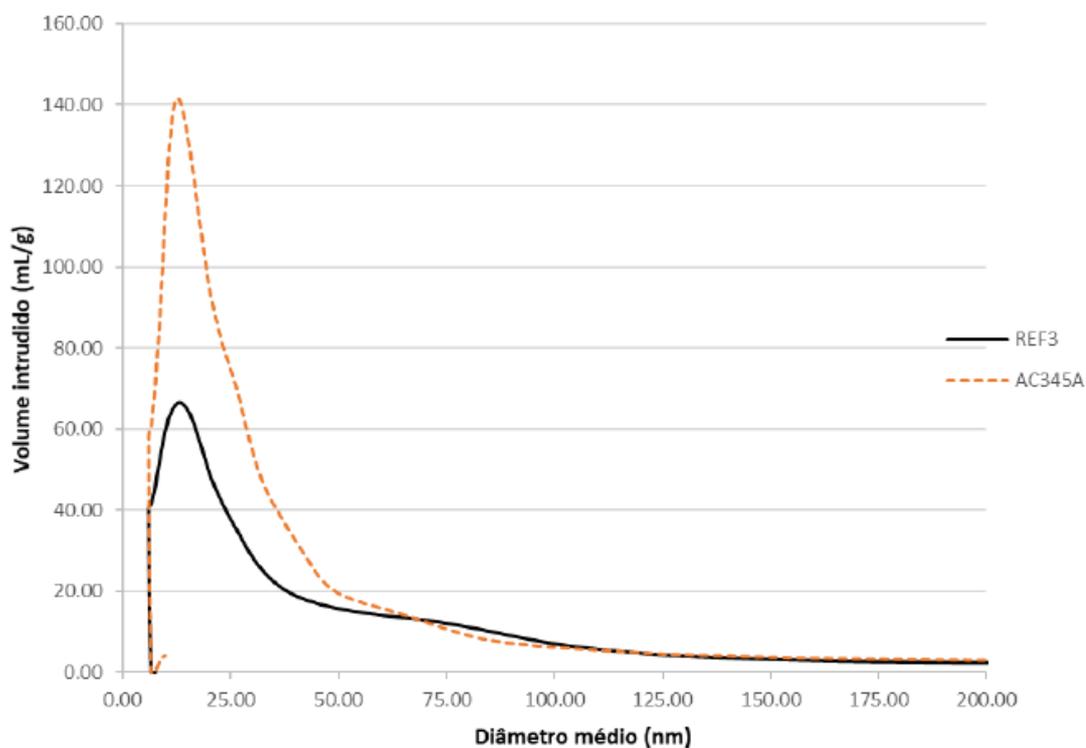
A presença de MCS altera significativamente os perfis porosimétricos das pastas de cimento LC³. O gráfico de diâmetro médio x volume intrudido mostra maior refinamento dos poros nas pastas de cimentos LC³. Porém, as misturas de referência têm uma porosidade total e um volume total intrudido menores que as pastas de cimentos LC³. Isso corrobora com os resultados de resistência à compressão mais altos alcançados pelos cimentos REF5 e REF7 aos 91 dias.

Entre os cimentos LC³, a mistura AC745 (7% de gipsita) tem o menor diâmetro médio de poros, menor diâmetro característico, um menor volume total intrudido e uma menor porosidade total, seguido pelo cimento AC545. Isso é coerente com os resultados de resistência mecânica aos 91 dias para os cimentos LC³, maiores para o cimento AC745.

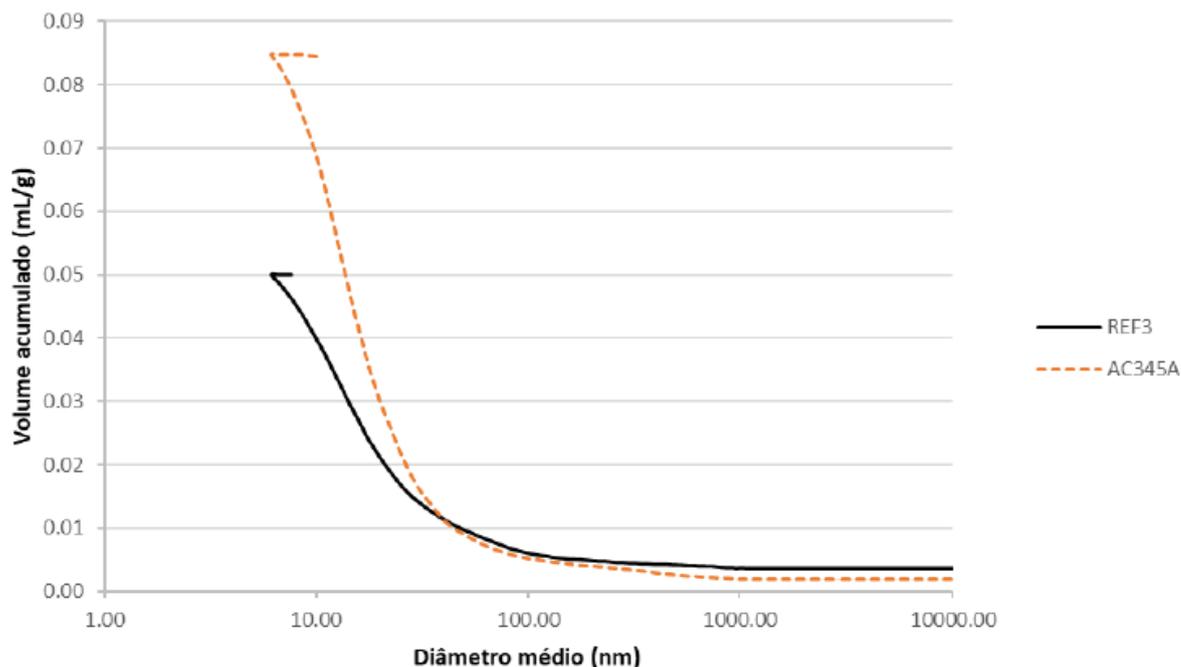
De acordo com SCRIVENER et al. (2018) um cimento LC³ apropriadamente sulfatado terá suas reações de hidratação acontecendo até o nível máximo, já que não acontece a depleção do sulfato que interromperia ou paralisaria as reações de hidratação, diminuindo a quantidade final de produtos formados. O maior refinamento dos poros é decorrente do preenchimento dos poros com os produtos das reações, tanto das reações pozolânicas, quanto da reação sinérgica que se dá entre argila calcinada e fíler calcário,

produzido hemicarbonatos, monocarbonatos e C-A-S-H. Krajci et al. (2015) afirmam que até misturas contendo argilas com baixos teores de caulinita conseguem uma estrutura porosa mais refinada do que os cimentos tradicionais. A taxa de 7% de gipsita é a que conduz às pastas menos porosas. Esses resultados corroboram os resultados de resistência mecânica (inversamente proporcional à porosidade) e DRX, que mostram que as pastas com 7% de gipsita apresentam maior volume formado de produtos de hidratação.

A figura 5.20 mostra os gráficos porosimétricos dos cimentos com 3% de gipsita.



(a)

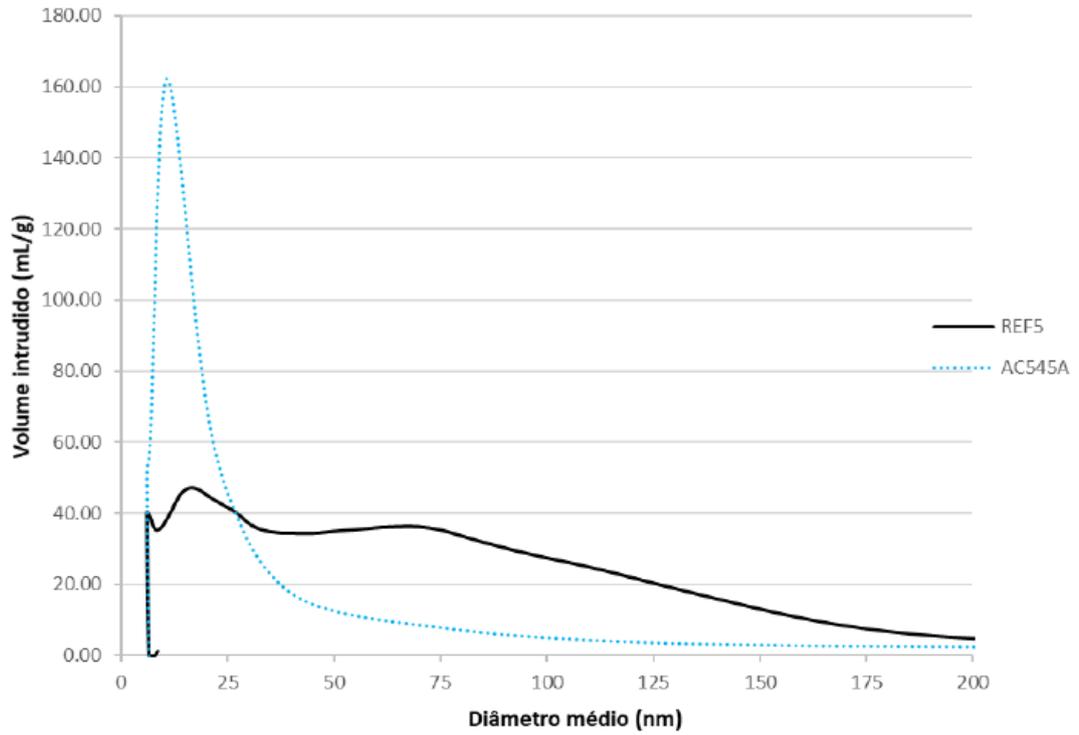


(b)

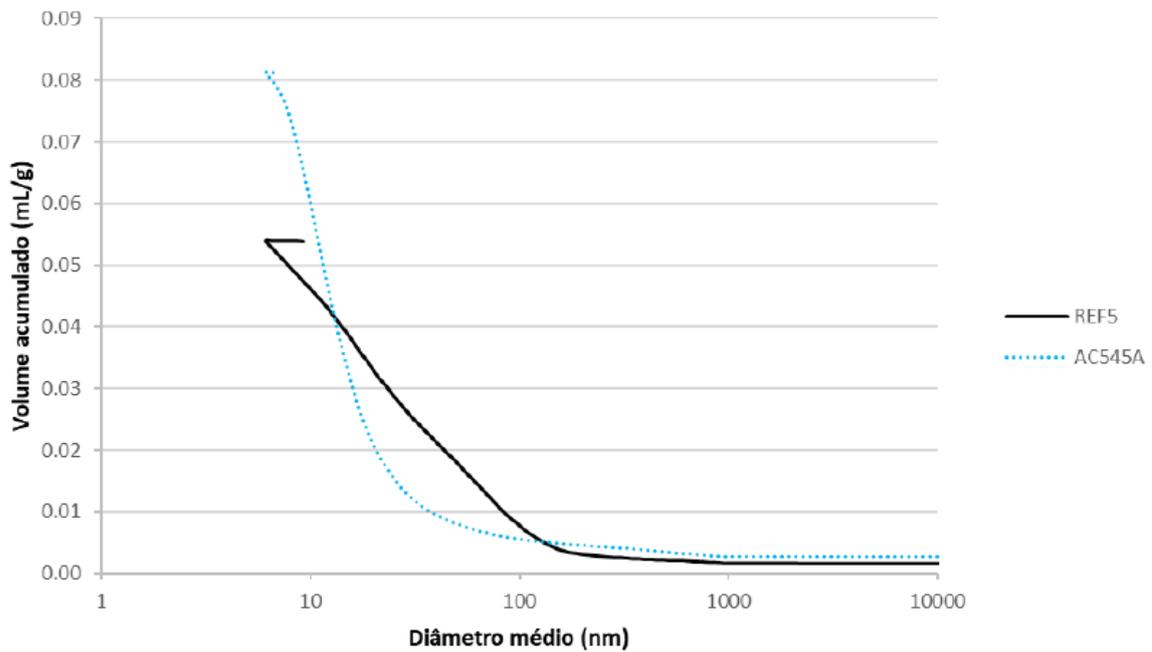
Figura 5.20 - Gráficos de porosimetria dos tipos volume de mercúrio incremental *versus* diâmetro dos poros (a) e volume de mercúrio cumulativo *versus* diâmetro dos poros (b) para as pastas com 3% de gipsita.

Nota-se que o cimento LC³ com 3% de gipsita (AC345) apresenta uma porosidade maior do que o cimento de referência com uma quantidade equivalente de gipsita. Porém o cimento LC³ tem uma estrutura mais refinada, fato que é comprovado pelos diâmetros médio, crítico e característico menores que os do cimento de referência. Os produtos de hidratação produzidos pela reação sinérgica entre a argila calcinada e o fíler calcário, que são hemicarbonatos, monocarbonatos e a própria etringita, tamponam os poros, reduzindo o diâmetro destes e aumentando a resistência mecânica (SCRIVENER et al, 2018). Os resultados corroboram os testes de resistência à compressão, em que o cimento AC345 apresentou valores maiores do que o cimento REF3.

A Figura 5.21 mostra os gráficos porosimétricos dos cimentos com 5% de gipsita.



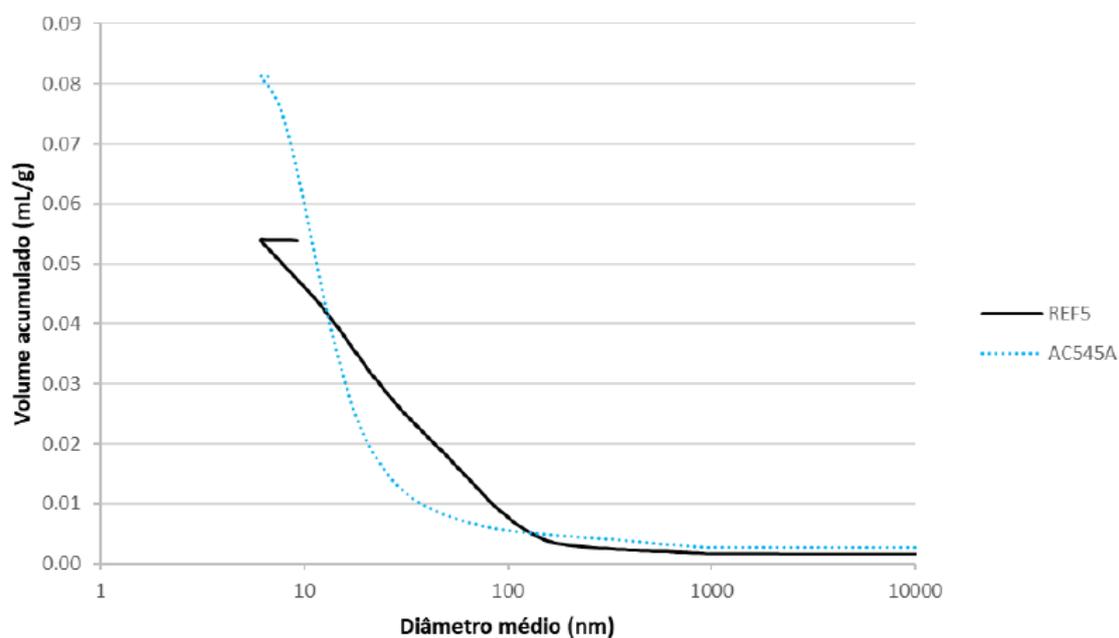
(a)



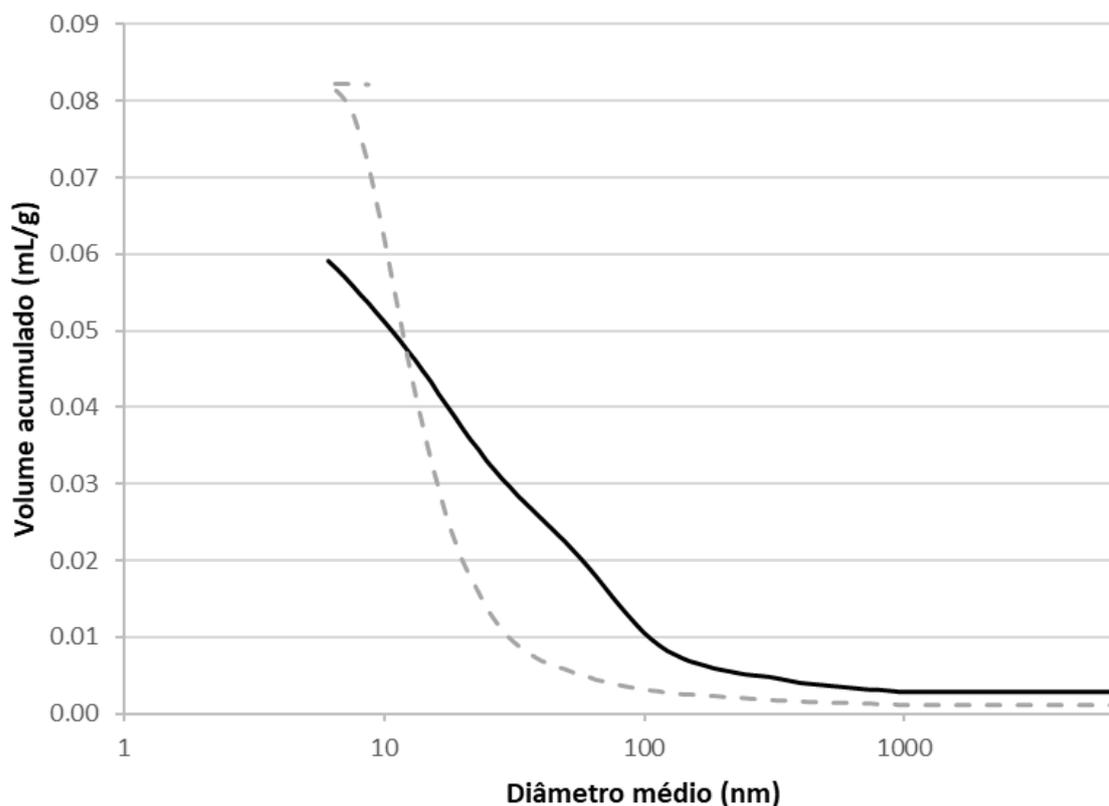
(b)

Figura 5.21 - Gráficos de porosimetria dos tipos volume de mercúrio incremental *versus* diâmetro dos poros (a) e volume de mercúrio cumulativo *versus* diâmetro dos poros (b) para as pastas com 5% de gipsita.

A porosidade total é mais baixa no cimento de referência, mas os resultados apontam uma estrutura de poros mais refinada no cimento LC³, já que os diâmetros médio e crítico dos poros do cimento LC³ são menores do que os do cimento de referência. Porém, a porosidade total e o volume total de mercúrio intrudido são maiores nos cimentos LC³ do que no cimento de referência. Esses resultados estão concordes com os de Antoni et al. (2012) e os de Avet e Scrivener (2018). Os autores verificaram também a correlação entre os resultados de porosimetria e os de resistência mecânica, que também são verificados neste trabalho. A Figura 5.22 mostra os gráficos porosimétricos dos cimentos com 7% de gipsita.



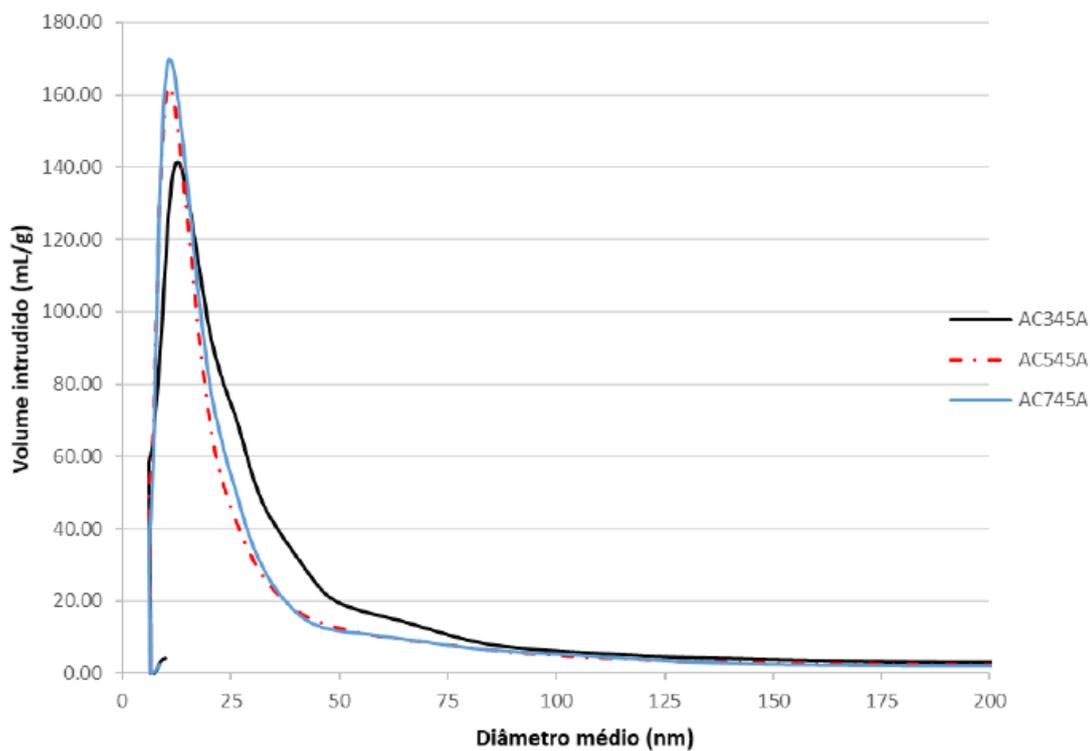
(a)



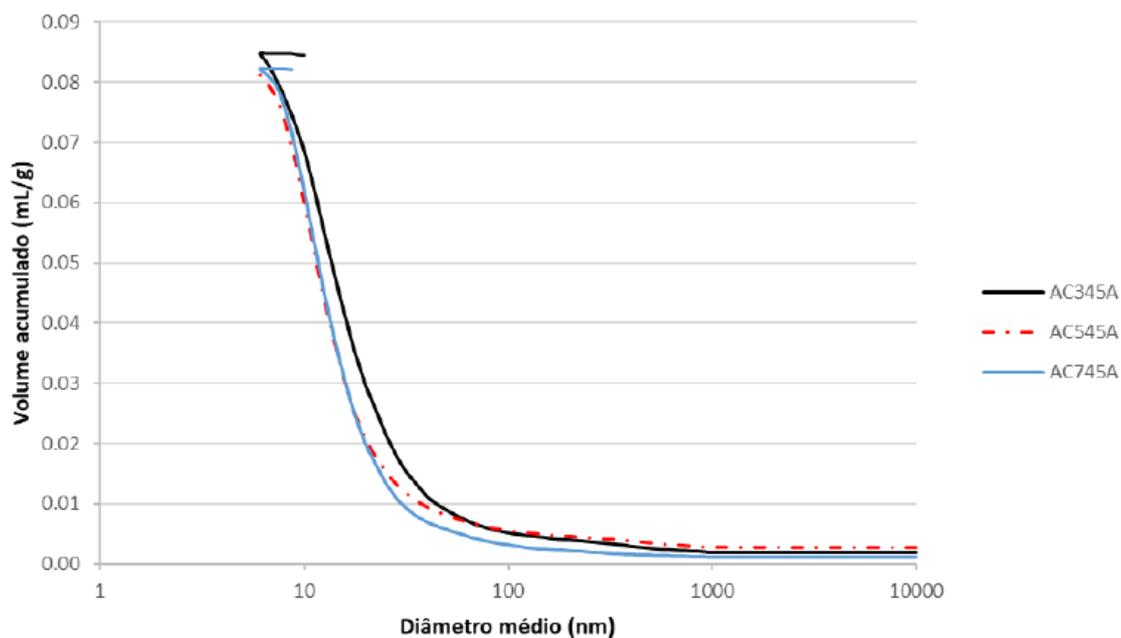
(b)

Figura 5.22 - Gráficos de porosimetria dos tipos volume de mercúrio incremental *versus* diâmetro dos poros (a) e volume de mercúrio cumulativo *versus* diâmetro dos poros (b) para as pastas com 7% de gipsita.

Os gráficos seguem o padrão dos anteriores, com maior porosidade total para os cimentos LC³, porém a estrutura porosa deste é mais refinada. Devido o fato das resistências das pastas aos 91 dias serem muito próximas (menos de 10% de diferença entre a máxima e a mínima) é difícil delimitar a influência de cada parâmetro porosimétrico na resistência mecânica final das pastas. Segundo Tironi et al. (2014) nem sempre a diminuição do volume de poros tem uma influência benéfica nas resistências mecânicas. O resultado tem a ver, também, com a natureza dos produtos de hidratação. Os produtos de hidratação são diferentes nos cimentos de referência e nos LC³, não sendo possível tirar conclusões com relação às resistências mecânicas baseado somente nos resultados de porosimetria. Cimentos com poros de menor diâmetro ou estrutura mais refinada proporcionam produtos mais resistentes ao ingresso de agentes patogênicos. A Figura 5.23 mostra os gráficos porosimétricos dos cimentos LC³ com diferentes teores de gipsita.



(a)



(b)

Figura 5.23 - Gráficos de porosimetria dos tipos volume de mercúrio incremental *versus* diâmetro dos poros (a) e volume de mercúrio cumulativo *versus* diâmetro dos poros (b) para as pastas de cimento LC³ com diferentes teores de gipsita.

Nota-se que os perfis porosimétricos são parecidos. A porosidade total das pastas AC545 e AC745 são muito próximas, sendo que a deste último é maior. A estrutura

porosa do cimento AC745 é mais refinada, fato comprovado pelos valores dos diâmetros dos poros. O cimento AC345 tem a maior porosidade e os diâmetros de poros mais altos. Esses dados corroboram os resultados de resistência mecânica aos 91 dias, sendo que os melhores resultados foram os dos cimentos AC545 e AC745, ressaltando que a diferença de valores entre os três cimentos foi de menos de 10%.

A formação de etringita adicional pode ser a causa desses resultados. De acordo com Antoni et al. (2012) a formação de etringita aumenta com a adição de gipsita no cimento LC³. Com a reação sinérgica entre argila calcinada e fíler calcário, ocorre a estabilização da etringita que não se transforma em monossulfato. Isso leva a um acréscimo no volume total de produtos de hidratação e a uma menor porosidade (MATSCHEI, LOTHENBACH e GLASSER, 2007; DE WEERDT et al., 2011; BOHAC et al., 2014). Tal afirmação corrobora os resultados de DRX que aponta uma maior quantidade de etringita no cimento LC³ com os maiores resultados de resistência mecânica para o cimento AC745.

5.3.8.1 Conclusões da Porosimetria

A análise dos resultados dos ensaios de porosimetria levam às seguintes conclusões:

- Os cimentos LC³ tem uma estrutura de poros mais refinada do que os cimentos de referência. Tal fato eleva as resistências mecânicas dos cimentos LC³ e refina a porosidade das pastas.
- Entre os cimentos LC³, o de estrutura mais refinada é o AC745, que tem maior quantidade de gipsita em sua composição.
- O refinamento na estrutura de poros é explicado pela presença de hemi e carboaluminatos mas principalmente de etringita, que leva a uma acréscimo no volume total de produtos de hidratação, refinando a porosidade da pasta.
- As partículas de MCS's podem preencher os espaços dos poros diminuindo o diâmetro dos mesmos (AQEL e PANESAR, 2016).
- Há também a reação pozolânica presente nos cimentos LC³ que leva a uma produção maior de C-S-H e C-A-S-H, cujo efeito final também é a redução da porosidade (KRAYCI et al., 2015).

6 CONCLUSÕES

Comprovou-se que os cimentos LC³ fabricados com materiais comuns na indústria cimenteira nacional apresentam viabilidade do ponto de vista dos resultados de resistência mecânica.

O estudo das argamassas mostrou que as argamassas produzidas com cimentos LC³ necessitam de superplastificante para que seus espalhamentos sejam comparados com os das argamassas de referência, dada finura mais alta dos cimentos LC³. Em todos os casos a utilização de superplastificante permaneceu dentro dos limites estabelecidos pelo fabricante. Não se constataram diferenças significativas no teor utilizado de superplastificante em função das diferenças nos teores de gipsita utilizados nos cimentos LC³. Os tempos de pega dos cimentos com mais elevados teores de gipsita se mostraram maiores, como o esperado.

Os resultados dos ensaios de compressão das argamassas comprovam que cimentos LC³ feitos de argilas calcinadas com maior teor de caulinita atingem resistências mecânicas maiores. Esse resultado está conforme a literatura internacional, que apresenta o teor de caulinita como o fator mais importante no desenvolvimento das propriedades mecânicas nos produtos de cimentos LC³.

Os cimentos LC³ que utilizaram fíleres com maior teor de cálcio foram os que apresentaram maiores resultados de resistência mecânica, resultado que também está de acordo com a literatura existente.

Na etapa 3 da pesquisa a utilização de superplastificante nas pastas de cimento LC³ esteve dentro dos índices recomendados pelos fabricantes, sendo que não se constataram diferenças significativas no teor utilizado de superplastificante em função das diferenças nos teores de gipsita utilizados nos cimentos LC³.

Os ensaios de reometria rotacional mostram que a tensão de escoamento dos cimentos LC³ são mais altas do que as dos cimentos de referência. Este fato pode ser explicado pelo tamanho bem menor de uma fração significativa das partículas do cimento LC³ com relação aos cimentos de referência. O tamanho menor das partículas promove o enchimento da matriz e aumenta a probabilidade de colisão e o atrito entre as mesmas.

Entre as pastas de cimento LC³ o valor mais alto de tensão de escoamento foi o do cimento com menor teor de gipsita. Este cimento tem uma maior produção de produtos de hidratação nessa etapa, especialmente mono e hemicarboaluminatos, de forma que

esses produtos, mais densos, dificultam o fluxo da pasta, contribuindo para uma tensão de escoamento mais elevada.

O estudo da cinética de hidratação através de calorimetria isotérmica e ensaios de reologia mostra que a adição de MCS's ao cimento modifica o processo de forma marcante. Entre os cimentos LC³ a cinética de hidratação é alterada pelo teor de gipsita. Nota-se a separação clara entre o pico dos silicatos e o pico dos aluminatos existentes nos três cimentos, conforme prevê a literatura. O cimento AC345A é o que atinge o pico dos silicatos mais rapidamente e com maior fluxo de calor, seguido pelo cimento AC545A e AC745A. Configura-se uma relação entre o percentual de gipsita existente no cimento e a cinéticas das reações nesta fase da hidratação. O pico dos aluminatos ocorre mais cedo e é mais agudo quanto menor é o teor de gipsita utilizado no cimento.

O teor de gipsita não altera significativamente os valores de resistência mecânica nas pastas de cimento LC³ em idades finais.

Com relação aos ensaios de DRX, foi constatado que o teor maior de gipsita aumenta a produção de etringita mas não favorece a formação de hemi e monocarbonatos nas primeiras idades (1 e 7 dias). O teor mais baixo de gipsita não favorece a formação de etringita, mas proporciona a produção de hemi e monocarbonatos nas primeiras idades. Considerando que a resistência mecânica nos cimentos LC³ se dá por uma combinação de produção de fases AFm e reação pozolânica, o melhor teor de gipsita para a resistência mecânica nas primeiras idades parece ser o de 5%.

Os ensaios de termogravimetria em geral confirmam os resultados anteriormente obtidos, sendo que a reação pozolânica nos cimentos LC³ é observada a partir dos 7 dias de hidratação. Teores de calcita existentes nos cimentos LC³ confirmam a reação sinérgica existentes entre argilas calcinadas e fíleres calcários.

Constatou-se que as características porosimétricas aos 91 dias são muito próximas entre os cimentos LC³. Estes cimentos apresentam o refinamento da estrutura porosa com relação aos cimentos de referência previsto na literatura, o que pode impactar as características de resistência e durabilidade.

De forma geral pode-se afirmar que o teor de gipsita altera as propriedades microestruturais dos cimentos LC³ especialmente nas primeiras idades, mas não deixa de ter uma influência, embora menor, na microestrutura das pastas nas idades tardias.

6.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para continuar o desenvolvimento da presente pesquisa, sugere-se:

- Investigar o efeito da variação do tipo de sulfato utilizado na produção dos cimentos LC³.
- Investigar o fenômeno da formação da etringita tardia e as implicações patológicas deste fenômeno nos produtos dos cimentos LC³.
- Estudar o efeito da diferenciação dos tipos de moagem nas propriedades do cimento LC³.
- Estudar a relação entre superfície específica e teor de caulinita no desenvolvimento das propriedades do cimento LC³.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDRADE, D. S., Microestrutura de pastas de cimento Portland com nanossílica coloidal e adições minerais altamente reativas. Tese de Doutorado em Estruturas e Construção Civil, 0004/17, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, (2017) 319p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 16697 (Cimento Portland – Requisitos). Rio de Janeiro, 2018.

_____. 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.

_____. NBR 7215: Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão. Rio de Janeiro 1997.

_____. NBR 5752: Materiais pozolânicos – Determinação do índice de desempenho com cimento Portland aos 28 dias. Rio de Janeiro, 2014.

_____. NBR 12653: Materiais pozolânicos – Requisitos. Rio de Janeiro, 2015.

_____. NM 18 - Cimento Portland - Análise química - Determinação de perda ao fogo. Rio de Janeiro, 2015.

_____. NM 65 – Cimento Portland – Determinação dos tempos de pega. Rio de Janeiro, 2003.

ALUJAS, A.A., FERNÁNDEZ, R.B., QUINTANA, R.C., SCRIVENER K.L., MARTIRENA, F., Pozzolanic reactivity of lowgrade kaolinitic clays: Influence of calcination temperature and impact of calcination products on OPC hydration, *Applied Clay Science* 108 (2015) 94–101.

ALUJAS, A.A., ALMENARES REYES, R.S., ARCIAL CARRATALÁ, F., MARTIRENA HERNÁNDEZ, J.F.: Proposal of a methodology for the preliminary assessment of kaolinitic clay deposits as a source of SCMs. *Calcined Clays for Sustainable Concrete*. Springer, (2017), 29–34.

ANTONI, M., Investigation of cement substitution by blends of calcined clays and limestone, Tese de Doutorado, ÉCOLE POLYTECHNIQUE FÉDÉRALE DE LAUSANNE, 2013

ANTONI, M., ROSSEN, J., MARTIRENA, F., SCRIVENER, K.L., Cement substitution by a combination of metakaolin and limestone, *Cement and Concrete Research*, 42, 2012, p.1579-1589.

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

ASSOCIAÇÃO EUROPEIA DE CIMENTO – CEMBUREAU, The role of cement in the 2050 low carbon economy, 2016.

AVET, F., SCRIVENER, K., Investigation of the calcined kaolinite content on the hydration of Limestone Calcined Clay Cement (LC3). *Cem. Concr. Res.* 107, (2018)124–135.

AZEVEDO, N.H., Avaliação do desempenho de pastas de cimento Portland reforçadas com nanobastões de carbeto de silício após tratamento térmico, tese de doutorado, UFSC, 2019, 201p.

BADOGIANNIS, E., KAKALI, G., DIMOPOULOU, G., CHANIOTAKIS, E., TSIVILIS, S., Metakaolin as a main cement constituent. Exploitation of poor Greek kaolins. *Cem Concr Compos* 2005; 27:197–203.

BANFILL, P.F.G, Rheology of fresh cement and concrete, *Rheology Reviews*, 1991.

BENHELAL E., GHOLAMREZA, Z., EZZATOLLAH, S., ALIREZA, B., Global strategies and potentials to curb CO₂ emissions in cement industry, *Journal of Cleaner Production* 51 (2013) 142-161.

BENTZ, D.P., FERRARIS, C.F., JONES, S.Z., LOOTENS, D., ZUNINO, F., Limestone and silica powder replacements for cement: Early-age performance, *Cement and Concrete Composites*, (2017) S0958-9465(16)30156-1.

BERRIEL, S.S., DÍAZ, Y.C., MARTIRENA, J.F.H., e HABERT, G., Assessment of sustainability of low carbon cement in cuba. cement pilot production and prospective case, *Advances in cement research*, 2015, p.189-194.

BETIOLI, AM. , JOHN, VM., GLEIZE, PJP., PILEGGI, RG., Caracterização reológica de pasta cimentícia: associação de técnicas complementares, *Ambiente Construído*, v. 9, n. 4 (2009).

BISHNOI, S., MAITY, S., MALLIK, A., JOSEPH, S., KRISNNAN, S.: Pilot scale manufacture of limestone calcined clay cement: the Indian experience. *India* 88(2014), 22–28.

BODEN, T., MARLAND, G., ANDRES, B., Global CO₂ Emissions from Fossil-fuel Burning, Cement Manufacture, and Gas Flaring: 1751e2008. Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, U.S.A.cdiac.ornl.gov/ftp/ndp030/global.1751_2008.ems (accessed 02.04.12.).

BOHAC, M., PALOU, M., NOVOTNY, R., MASILKO, J., VSIANSKY, D., STANEK, T., Investigation on early hydration of ternary ternary cement – blast furnace slag – metakaolin blends, *Construction and Building Materials*, 64 (2014), 333-341.

BONAVETTI, V.L., RAHHAL, V.F., IRASSAR, E.F., Studies on the carboaluminates formation in limestone – filler blended cements, *Cem Concr Comp.* 2001; 31: 853–859.

BONDAR, D., LYNSDALE, C., RAMEZANIANAPOUR, A., MILESTONE, N., Alkali activation of natural pozzolan for geopolymer cement production. *International Conference on Sustainable Construction, Materials and Technologies*, 2007, pp. 313–317.

BROOKS, J.J., JOHARI, M.M.A., Effect of metakaolin on creep and shrinkage of concrete. *Cem Concr Comp.* 2001;23:495–502.

BULLARD, J., JENNINGS, H., LIVINGSTONE, R., NONAT, A., SHERER, G., SCHWEITZER, J., SCRIVENER, K.L., THOMAS, J., Mechanisms of cement hydration, *Cement and concrete research*, 41 (2011) p.1208-1223.

BUREGYEYA, A., BALLIM, Y., NWAUBANI, S., KERALI, A.G., OTIEN, M., Effect of Cconate minerals and calcination of carbonatites and kamafulgites on their pozzolanic performance and early age concrete properties, *Calcined Clays for Sustainable Concrete*. Springer, (2017), 86–97.

CABRERA, J., FRIAS, M.R., Mechanism of hydration of the metakaolin–lime–water system, *Cem. Concr. Res.* 31 (2001) 177–182.

CÂMARA, M.Y.F., FRAGA, Y.S.B., e CAPUZZO, V.M.S., Hydration of Cement Pastes Using the Cement LC3, *Proceedings of the International Conference of Sustainable Production and Use of Cement and Concrete*, 2019, p.69-76.

COLLEPARDI, M., BALDINI, G., PAURI, M., CORRADI, M., Tricalcium aluminate hydration in the presence of lime, gypsum or sodium sulfate, *Cem. Concr. Res.* 8 (1978) 571–580.

CORSTANJE, W.A., STEIN, H.N., STEVELS, J.M., Hydration reactions in pastes $C_3S+C_3A+CaSO_4.2aq+H_2O$ at 25°C.I, *Cem. Concr. Res.* 3 (1973) 791–806.

CORDOBA, G., ROSSETTI, A., FALCONE, D., IRASSAR, E E.F., Sulfate and alkali-silica performance of blended cements containing illitic calcined clays, *Calcined Clays for Sustainable Concrete*. Springer, (2017), 117–123.

CORNEJO, M. H., ELSÉN, J., PAREDES, C., Thermomechanical treatment of two Ecuadorian zeolite-rich tuffs and their potential usage as supplementary cementitious materials, *Haci Baykara J Therm Anal Calorim* (2014) 115:309–321 DOI 10.1007/s10973-013-3345-3.

COSTA, S.M.M., Estudo da reologia e da microestrutura de pastas de cimento portland com adição de nanosílica estabilizada, *Dissertação de Mestrado*, UFMG, 2017.

CHATTERJEE, K.A., Pozzolanicity of Calcined Clay, *Calcined Clays for Sustainable Concrete*, RILEM Bookseries 10, 2015, p.83-89.

CHOATE, T.W., Energy and emission reduction opportunities for the cement industry, industrial technologies program, U.S Department of energy. *Energy Efficiency and Renewable Energy* 14, 2003, 24 - 29.

CYR M., M. TRINH, B. HUSSON, G. CASAUX-GINESTET, Effect of cement type on metakaolin efficiency, *Cem. Concr. Res.* 64 (2014) 63–72.

DAI, Z., KUNTHER, W., FERREIRO, S., HERFORT, D. e SKIBSTED, J., Phase assemblages in hydrated Portland cement, calcined clay and limestone blends from solid-state ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR, XRD, and thermodynamic modeling, *Advances in cement research*, 2015, p.109-115.

DAMTOFT, J.S., LUKASIK, J., HERFORT, D., SORRENTINO, D., GARTNER, E.M., Sustainable development and climate change initiatives. *Cem. and Com. Res.*, 2008. 38(2): p. 115-127.

DAMIDOT, D., LOTHENBACH, B., HERFORT, D., GLASSER, F.P., Thermodynamics and cement science. *Cem and Conc Res*, 41, 2011, p.679-695.

DEBOUCHA, W., LEKLOU, N., KHELIDJ, A., NOUDJIT, M., Hydration development of mineral additives blended cement using thermogravimetric analysis (TGA): Methodology of calculating the degree of hydration, *Cement and Concrete Research*, 146 (2017), 687-701.

DE WEERDT, K., KJELLEN, K.O., SELLEVOLD, E., JUSTNES, H., Synergy between fly ash and limestone powder in ternary cements, *Cement and Concrete Composites*, 33 (2011) 30-38.

DHANDAPANI, Y., SAKTHIVEL, T., SANTHANAM, M., GETTU, R., RADHAKRISHNA, G.P., Mechanical properties and durability performance of concretes with limestone calcined clays cement (LC3), *Cement and concrete research*, 107 (2018), 136-151.

DHANDAPANI, Y., SANTHANAM, M., Investigation on the microstructure-related characteristics to elucidate performance of composite cement with limestone-calcined clay combination, *Cement and concrete research*, 129 (2020), 105959.

DÍAZ GARCÍA, M.B., GROERO PEÑA, R., QUESADA GONZÁLEZ, L., e MARTIRENA-HERNANDEZ, J.F., Behavior of retraction in fluid concretes produced with active mineral addition LC2, *Proceedings of the International Conference of Sustainable Production and Use of Cement and Concrete*, (2019), p.195-202.

DUMANI, N., e MAPIRAVANA, J., Evaluation of compressive strength and microstructure of cement pastes containing different qualities of metakaolin, *Calcined Clays for Sustainable Concrete*. Springer, (2017), 147-154.

EKINCIOGLU, O., GURGUN A. P., ENGIN, Y., TARHAN, M., KUMBARACIBASI, S., Approaches for sustainable cement production – A case study from Turkey, *Energy and Buildings* 66 (2013) 136–142.

EMMANUEL, A.C., TALLURU, H., KRISHNAN, S., e BISHNOI, S., Influence of initial water curing on strength and microstructure development of blended cements, *Calcined Clays for Sustainable Concrete*, (2017), 155-159.

EMMANUEL, A.C., HALDER, P., MAITY, S., BISHNOI, S., Second pilot production of limestone calcined clay cement in India: the experience, *Indian Concr. J.* 90 (2016) 57–64.

FAVIER, A., ZUNINO, F., KATRANTZIS, I., e SCRIVENER, K.L., The Effect of limestone on the Performance of Ternary Blended Cement LC3: Limestone, Calcined Clays and Cement, *Calcined Clays for Sustainable Concrete*. Springer, (2017), 170–175.

FELDMAN, R.F., RAMACHANDRAN, V.S., The influence of $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ upon the hydration character of $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, *Mag. Concr. Res.* 18 (1966) 185–196.

FERNANDEZ LOPEZ, R., *Calcined clayey soils as a potential replacement for cement in developing countries*, 2009, EPFL.

FERNANDEZ, R., F. MARTIRENA, and K.L. SCRIVENER, The origin of the Pozzolanic activity of calcined clay minerals: A comparison between kaolinite, illite and montmorillonite. *Cement and Concrete Research*, 2011. **41**(1): p. 113-122.

FRIAS, M., SANCHEZ, DE ROJAS MI., CABRERA, J., The effect that the pozzolanic reaction of metakaolin has on the heat evolution in metakaolin–cement mortars. *Cem Concr Res* 2000; 30:209–16.

FRIAS, M., SANCHES DE ROJAS, M.I., The effect of high curing temperature on the reaction kinetics in MK/lime and MK-blended cement matrices at 60 °C, *Cem. and Conc. Res.*, 2003; 33, 643-649.

FRIAS, M., Study of hydrated phases present in a MK–lime system cured at 60 °C and 60 months of reaction, *Cem. and Conc. Res.*, 2006; 36, 827-831.

GALVÃO, S. P. Estudo microestrutural de pastas de cimento modificadas por emulsões de base acrílica e acrílica-estirenada. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN. Ciências de materiais. Recife, 2011.

GARCÍA, M.B.D., RUÍZ, L.A., MARTIRENA, J.F, Effect of the addition of calcined clay-limestone-gypsum in the hydration of Portland cement pastes, *Proceedings of the International Conference of Sustainable Production and Use of Cement and Concrete*, 2019, p.23-29.

GARTNER, E., Industrially interesting approaches to ‘low-CO₂’ cements, *Cem. Concr. Res.* 34 (2004) 1489–1498.

GARTNER, E., HIRAO, H., A review of alternative approaches to the reduction of CO₂ emissions associated with the manufacture of the binder phase in concrete, *Cem. and Con.Res.* 78 ,2015, 126–142.

GARTNER, E.M., MACPHEE, D.E.,. A physico-chemical basis for novel cementitious binders. *Cement Concrete Res.* 41, 2011,736–749.

GRIM, R.E., *Applied clay mineralogy* 1962: McGraw-Hill New York.

HALDAR, P.K., e MAITY, S., Suitability of Raw Materials in Gujarat for Production of Low Carbon Cement, *Advances in cement research*, 2015, p.452-457.

HALDAR, P.K., MITHIA, S., MUKHERJEE, K., DHABARDE, N.R., BANSAL, E., PHULWARI, P., KUMAR, A., KESH, S., e MAITY, S., The Effect of Kaolinite content of China Clay on the Reactivity of Limestone Calcined Clay Cement, *Calcined Clays for Sustainable Concrete*, (2017), 195-199.

HAMMOND, G.P., JONES, C.I., ICE version 1.6^a, 2008 Proc Instn Civil Engineers. www.bath.ac.uk/mech-eng/sert/embodied/.

HARDER, J., Development of clinker substitutes in the cement industry, *Zement- Kalk-Gips* 59 (2) (2006) 58–64.

HAWKINS, P, TENNIS, P.D., DETWILER, R., The Use of Limestone in Portland Cement: A State-of-the-Art Review, EB 227, Portland Cement Association, Skokie, 2003, p.44.

HENDRIKS, C.A., WORRELL, E., DE JAGER, D., BLOK, K., RIEMER, P., 2004. Emission Reduction of Greenhouse Gases from the Cement Industry, IEA greenhouse gas control technologies conference.

HERRERA-MESEN, C., SALVADOR, R.P., CAVALARO, S., H., P., AGUADO, A., Effect of gypsum content on sprayed cementitious matrices: early age hydration and mechanical properties, *Cement and concrete composites*, (2018).

HOPPE FILHO, J. et al. Pozzolanic activity of mineral additions to Portland cement (Part I): Pozzolanic activity index with lime (PAI), X-ray diffraction (XRD), thermogravimetry (TG/DTG) and modified Chappelle. *Matéria (Rio de Janeiro)*, v. 22, n. 3, 2017.

IMBABI, M.S., CARRIGAN, C., MCKENNA, S., Trends and developments in green cement and concrete technology, *International Journal of Sustainable Built Environment* (2012) 1, 194–216.

IRASSAR, E.F., Sulfate attack on cementitious materials containing limestone filler — A review, *Cem Concr Res* 2009; 39 :241–254.

ISAIA, G. C. CONCRETO: Ciência e Tecnologia. V. 01, São Paulo: IBRACON, 2011.

JOHN, V.M., DAMINELI, B.L., QUATRONNE, M., PILEGGI, R.G., Fillers in cementitious materials – experience, recent advances and future potential, *Cement and concrete research*, 114 (2018), 65-78.

JOSEPH, S., JOSEPH, A. M., e BISHNOI, S., Economic implications of limestone clinker calcined clay cement (LC³) in India, *Advances in cement research*, 2015, p.501-507.

JOSEPH, A.M., SHAH,V., e BISHNOI. S., Protocol for prediction of durability of new cements: application to LC³, *Advances in cement research*, 2015, p.403-409.

JUSTNES, H., OSTNOR, T.A., Alternative Binders Based on Lime and Calcined Clay, *Advances in cement research*, 2015, p.51-58.

JOSEPH S., SKIBSTED J., CIZER O., A quantitative study of the C₃A hydration, *Cem. And Con. Res.* 115 (2019) 145-159.

JUHART, J., DAVID, G.A., SAADE, M.R.M., BALDERMANN, C., PASSER, A., MITTERMAYR, F., Functional and environmental performance optimization of Portland cement-based materials by combined mineral fillers, *Cement and Concrete Research*, 122 (2019), 157-178.

KAKALI, G., PERRAKI, T., TSIVILIS, S., BADOGIANNIS, E., Thermal treatment of kaolin: the effect of mineralogy on the pozzolanic activity. *Appl Clay Sci* 2001;20:73–80.

KIRCHHEIM, A. P.; SOUZA, R.B.; DAL MOLIN, D. C. C.; MONTEIRO, P. J. M. Álcalis incorporados ao aluminato tricálcio: efeitos na hidratação. *Ambiente construído*. V. 10, n. 1, p 177 – 189. Porto Alegre – RS, 2010.

KRAJCI, L., MOJUMDAR, S. C., JANOTKA, I., PUERTAS, F., PALACIOS, M., KULIFFAYOVA, M., Performance of composites with metakaolin-blended cements, *J Therm Anal Calorim* (2015) 119:851–863.

KUBILIŪTĒ, R., KAMINSKAS, R., The Pozzolanic Activity of Calcined Clay - Silica Gel Composites, *Materials Scienc*, 2013, Vol. 19, No. 4

KULIFFAYOVA, M., KRAJCI L., JANOTKA, I., ŠMATKO, V., Thermal behaviour and characterization of cement composites with burnt kaolin sand. *J Therm Anal Calorim* 2012; 108:425–32.

LACERDA, M.L., Avaliação geológica e tecnológica de argilas pozolánicas do Distrito Federal e entorno. Tese de Doutorado, Universidade de Brasília, Brasília-DF, 2010.

LAGIER, F., KURTIS, K.E., Influence of Portland cement composition on early age reactions with metakaolin. *Cem Concr Res.* 2007; 37:1411–7.

LEA F.M., *Chemistry of cement and concrete*, (2019).

LI, Z., DING, Z., Property improvement of Portland cement by incorporating with metakaolin and slag. *Cem Concr Res.* 2003;33:579–84.

LIN, F., MEYER, C., Hydration kinetics modeling of Portland cement considering the effects of curing temperature and applied pressure, *Cem. Concr. Res.* 39 (4) (2009) 255–265.

LINZ, D.N., Análise do índice de desempenho de misturas contendo o cimento Ic³ como aglomerante, *Dissertação de Mestrado em Estruturas e Construção Civil*, Universidade de Brasília, Brasília-DF, 2017.

LIU, F., LAN, M.Z., Effects of gypsum on cementitious systems with diferente mineral mixtures, *Key Eng. Mater.* 509 (2012) 20–25.

LOTHENBACH, B., LE SAOUT, G., GALLUCCI, E., SCRIVENER K.L., Influence of limestone on the hydration of Portland cements, *Cem. and Conc Res.*, 2008, 38: 848–860.

LOTHENBACH, B., ZAJAC, M., Application of thermodynamic modelling to hydrated cements, *Cem. and Conc Res.*, 2019, 123 – 155779.

LUDWIG, H.M., ZHANG, W., Research review of cement clinker chemistry, *Cem. Concr. Res.* 78 (2015) 24–37.

MAHASENAN, M., SMITH, S., HUMPHREYS, K., KAYA, Y., The cement industry and global climate change: current and potential future cement industry CO₂ emissions. In: *Greenhouse Gas Control Technologies – 6th International Conference*, 2003 Pergamon, Oxford, pp. 995– 1000.

MADLOOL, N.A., SAIDUR, R., HOSSAIN, M.S., RAHIM, N.A., A critical review on energy use and savings in the cement industries, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 15 (2011) 2042–2060.

MAITY, S., BISHNOI, S., e KUMAR, A., Field application of limestone-calcined clay cement in India, *Advances in cement research*, 2015, p.435-441.

MAITY, S., e BISHNOI, S., Raw material mapping in selected areas of Rajasthan and West Bengal and their suitability for use in low carbon cement production, *Advances in cement research*, 2015, p.443-449.

MARCHON, D., FLATT, R.J. Mechanisms of cement hydration. *Science and Technology of Concrete Admixtures*. Elsevier, p. 129-146, 2016.

MARÔCO, J., *Análise estatística com o spss statistics*, Ed. Report Number, 5^a edição, Pero Pinheiro, Portugal, 2011.

MARTIN, I., PATAPY, C., CYR, M., Impacto of calcium sulfate type and additions on hydration and properties of ettringite-based systems, *Calciumaluminates cement - Proceedings of the international conference 2014*, Avignon - France.

MARTIRENA, A.F. e SCRIVENER K.L., Development and introduction of a low clinker, low carbon, ternary Blend cement in Cuba, *Advances in cement research*, 2015, p.323-329.

MATSCHER, T., LOTHENBACH, B., GLASSER, F.P.: The role of calcium carbonate in cement hydration. *Cem. Concr. Res.* 37 (2007), 551–558

MAVROPOULOU, N., KATSIOTIS, N., GIANNAKOPOULOS, J., KOUTSODONTIS K., PAPAGEORGIOU, D., CHANIOTAKIS, E., KATSIOTI, M., TSAKIRIDIS, P.E., Durability evaluation of cement exposed to combined action of chloride and sulphate ions at elevated temperature: The role of limestone filler, *Cem Concr Res* 2016; 124:558–565.

MÉNÉTRIÉRIER D., JAWED I., SKALNY J., Effect of gypsum on C3S hydration, *Cem. Concr. Res.* 10 (1980) 697–701.

METHA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. *Concreto: estrutura, propriedades e materiais*, Ed. IBRACON, 3ª. Edição, São Paulo, Brasil, 2014.

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*, 37 (2007), 1418-1426.

MITCHELL, J.K., *Fundamentals of soil behaviour*, 3rd edition, 2005: John Wiley & Sons, Inc.

MOHAMMED S., SAFIULLAH O., Optimization of the SO₃ content of an Algerian Portland cement: Study on the effect of various amounts of gypsum on cement properties, *Construction and Building Materials* 164 (2018) 362–370.

MOREIRA, C., e RÊGO, J.H.S., Effect of gypsum content on the compressive strength of LC3 cement, *Proceedings of the International Conference of Sustainable Production and Use of Cement and Concrete*, 2019, p.133-139.

MOTA, B., MATSCHEI, T., SCRIVENER, K.: The influence of sodium salts and gypsum on alite hydration. *Cem. Concr. Res.* 75, 53–65 (2015)

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. *Cem Concr Res* 1983;13:511–8.

MYERS, R., GENG, G., RODRIGUEZ, E., DA ROSA, P., KIRCHHEIM, A.P., MONTEIRO, P., Solution chemistry of cubic and orthorhombic tricalcium aluminate hydration, *Cement and concrete research*, 100 (2017), p. 176-185.

NIED, D., STABLER, C., e ZAJAC, M., Assessing the synergistic effect of limestone and metakaolin, *Advances in cement research*, 2015, p.245-251.

NEVILLE, A.M., “*Properties of Concrete*” (5th ed.), Prentice Hall/Pearson, Harlow, U.K. (2013).

NORCHEM, Silica fumes applications in sustainability, 2011, <<http://www.norchem.com/applications-sustainability.html>>.

OECD/IEA AND THE WORLD BUSINESS COUNCIL FOR SUSTAINABLE DEVELOPMENT, *Cement Technology Roadmap*, 2009.

OLIVEIRA, F.T., MOREIRA, C., RÊGO, J.H.S., e CAPUZZO, V.M.S., Influence of the limestone type on the compression strength of LC3 cements, *Proceedings of the International Conference of Sustainable Production and Use of Cement and Concrete*, 2019, p.39-46.

OLIVEIRA, C., Análise das propriedades reológicas de materiais cimentícios associando o conceito de empacotamento de partículas. Dissertação de Mestrado - UNESP, Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, 2013.

PARASHAR, A., KRISHNAN, S., e BISHNOI, S., Testing of suitability of supplementary materials mixed in ternary cements, *Advances in cement research*, 2015, p.419-425.

PEREZ, A. FAVIER, MARTIRENA A.F. e SCRIVENER K.L., Influence of the manufacturing process on the performance of low clinker, calcined clay-limestone Portland cement, *Advances in cement research*, 2015, p.283-289.

PÖLLMANN, H., DA COSTA, M.L., e ANGELICA, R., Sustainable secondary resources from brazilian kaolin deposits for the production of calcined clays, *Advances in cement research*, 2015, p.21-26.

POMMERSHEIM, J., Kinetics of hydration of tricalcium aluminates in the presence of gypsum, *Cement and concrete research*, 18 (1988) 911-922.

POPPE, A.M., DE SCHUTTER, G., Cement hydration in the presence of high filler contents, *Cem Concr Res* 2005; 35: 2290-2299.

POURCHET S., REGNAUD, L., PEREZ, J.P., NONAT, A., Early C3A hydration in the presence of different kinds of calcium sulfate, *Cement and Concrete Research*, 39 (2009) 989-996.

PUERTA-FALLA, G., BALONIS, M., LE SAOUT, G., NEITHALATH, N., e SANT, G., The Influence of metakaolin on limestone reactivity in cementitious materials, *Advances in cement research*, 2015, p.546-556.

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

QUENNOZ A., SCRIVENER K.L., Hydration of C3A-gypsum systems, *Cem. Con. Res.*, 42 (2012) 1032-1041.

RESEARCH INSTITUTE OF INNOVATIVE TECHNOLOGY FOR THE EARTH, Quantitative analysis of the evaluation of the voluntary action plan (No.4-1), http://www.meti.go.jp/committee/kenkyukai/sangi/jishu_kodo_keikaku/002_haifu.html 2014.

RÊGO, J. H. S. As cinzas de casca de arroz (CCAs) cristalina e amorfa amorfa como adição mineral ao cimento – Aspectos da microestrutura das pastas. Tese de Doutorado em Estruturas e Construção Civil, Universidade de Brasília, Brasília-DF, 2004.

RHEINHEIMER V., CHAE S.R., RODRIGUEZ E.D., GENG G., KIRCHHEIM A.P, MONTEIRO P.J.M., A scanning transmission X-ray microscopy study of cubic and

orthorombic C₃A and their hydration products in the presence of gypsum, *Materials* (2016), 9, 745.

ROCCHI, A. C. N. L.; OLIVEIRA, J. M.. Avaliação da resistência à compressão de argamassas com o uso de cimento LC3 com diferentes proporções de fíler calcário e argila calcinada. Monografia de Projeto Final, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília. 81 p. (2017).

ROJAS, M. F.; SÁNCHEZ DE ROJAS, M. I. CABRERA, J. The effect that the pozzolanic reaction of metakaolin has on the heat evolution in metakaolin-cement mortars. *Cement and Concrete Research - Journal - Elsevier*, vol 30 (2000) 209 - 216.

SABIR, B.B., S. WILD, and J. BAI, Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: a review. *Cement and Concrete Composites*, 2001. **23**(6): p. 441-454.

SAN NICOLAS, R., Approche performantielle des bétons avec métakaolins obtenus par calcination flash, 2011, Université Paul Sabatier-Toulouse III.

SARKAR, S. L., AIMIN, X., JANA, D., 2001, “Scanning electron microscopy X-ray microanalysis of concretes”. In: Ramachandran, V. S., Beaudoin, J. J. (eds), *Handbook of analytical techniques in concrete science and technology – Principles, techniques, and applications*, New Jersey: Noyes Publications, 2001.

SAXENA, J.P., Productivity improvements through reduction in Kiln downtime. *World Cement* 26, 1995, (3), 64 - 68.

SCRIVENER, K.L., PRATT, P.L., Microstructural studies of the hydration of C₃A and C₄AF independently and in cement paste, *Proc. Br. Ceram. Soc* 35 (1984) 207–219.

SCRIVENER K.L., Options for the future of cement, *The Indian Concrete Journal* July 2014, p.11-21.

SCRIVENER K.L., JUILLAND P., MONTEIRO P.J.M., Advances in understanding hydration of Portland cement, *Cem. Concr. Res.* 78 (2015) 38–56.

SCRIVENER K.L, MARTIRENA, F., BISHNOI, S., MAITY, S., Calcined clay limestone cements (LC3), *Cement and Concrete Research*, 114 (2018) 49-56.

SCRIVENER K.L., AVET, F., MARAGHECHI, H., ZUNINO, F., STON, J., HANPONGPUN, W., FAVIER, A., Impacting factors and properties of limestone calcined clay cements (LC3), *Green materials*, 7 (2019) 3-14.

SCHNEIDER, M., ROMER, M., TSCHUDIN, M., BOLIOC, H., Sustainable cement production — present and future, *Cem. Concr. Res.* 41 (2011) 642–650.

SCHNEIDER. M., Process technology for efficient and sustainable cement production, *Cem. Concr. Res.* 78 (2015) 14–23.

SCHNEIDER, M., The cement industry on the way to a low-carbon future, *Cem. Concr. Res.* 124 (2019) 105792.

SHI, Z., GEIKER, M. R., DE WEERDT, K., LOTHENBACH, B., KAUFMANN, J., KUNTHER, W., FERREIRO, S., HERFORT, D. e SKIBSTED, J., Durability of Portland cement blends including calcined clay and limestone: interactions with sulfate, chloride and carbonate Ions, *Advances in cement research*, 2015, p.133-141.

SIAD, A.A.H, KESKIN, O.K., KESKIN, S.B., LACHEMI, M., SAHMARAN, M., HOSSAIN, K.M.A., Influence of limestone powder on mechanical, physical and self-healing behavior of engineered cementitious composites, *Construction and Building Materials* 99 (2015) 1–10.

SIDDIQUE, R. and J. KLAUS, Influence of metakaolin on the properties of mortar and concrete: A review. *Applied Clay Science*, 2009. 43(3-4): p. 392-400.

SILLINE, M., SAFIULLAH, O., Optimization of the SO₃ content of an Algerian Portland cement: Study on the effect of various amounts of gypsum on cement properties, *Construction and Building Materials*, 164 (2018), 362-370.

SINDICATO NACIONAL DE INDÚSTRIA DE CIMENTO, <http://www.snic.org.br/numeros/numeros.asp?path=Producaomensal2016.gif>, acessado em 24 de abril de 2017.

SINGH, M., GARG, M., Reactive pozzolana from Indian clays-their use in cement mortars. *Cem Concr Res* 2006; 36:1903–7.

SKALNY, J., TADROS, M.E., Retardation of tricalcium aluminate hydration by sulfates, *J. Am. Ceram. Soc.* 60 (1977) 174–175.

SOROKA I., ABAYNEH M., Effect of gypsum on properties and internal structure of PC paste, *Cem. Constr. Res.* 16 (1986) 495–504.

STEIN, H.N., STEVELS, J.M., Influence of sílica on the hydration of 3 CaO₄SiO₂, *J. Appl. Chem.*, 14 (1964), p. 338-346.

TAYLOR, H.F.W. *Cement Chemistry*. 3rd ed.; Thomas Telford: London, UK, 1997.

TAYLOR-LANGE Sarah C. Emily L. Lamon b, Kyle A. Riding c, Maria C.G. Juenger b Calcined kaolinite–bentonite clay blends as supplementary cementitious materials *Applied Clay Science* 108 (2015) 84–93

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* 64 (2014) 215–221.

TIRONI, A., SCIAN, A.N., e IRASSAR, E. F., Ternary blended cement with limestone filler and kaolinitic calcined clay, *Advances in cement research*, 2015, p.195-201.

TSIVILIS, S., TSANTILAS, J., KAKALIA, G., CHANIOTAKIS, E., SAKELLARIOU, A., The permeability of Portland limestone cement concrete, *Cem. and Conc. Res.*, 2003, 33 :1465–1471.

VÁCLAVÍK, V., DIRNER, V., DVORSKÝ, T., DAXNER, J., The use of blast furnace slag, *Metalurgija* 51 (2012) 4, 461-464.

VAN OSS HENDRICK, G., 2012. *Minerals Yearbook 2010, Slag, Iron and Steel*, United States Geological Survey.

VEJMELKOVA, E., PAVLIKOVA, M., KEPPERT, M., KERŠNER, Z., ROVNANIKOVA, P., ONDRACĚK, M., High performance concrete with Czech metakaolin: experimental analysis of strength, toughness and durability characteristics. *Constr Build Mater* 2010;24:1404–11.

VIZCAINO, A.L.M, ANTONI, M.G., ALUJAS, A.D., MARTIRENA, J.F.H, SCRIVENER, K.L., Effect of fineness in clinker-calcined clays-limestone cements, *Advances in cement research*, 2015, p.546-556.

VIZCAINO, A.L.M, S. SÁNCHEZ-BERRIEL, S. DAMAS-CARRERA, A. PÉREZ-HERNÁNDEZ, K. SCRIVENER, M.-H. FERNANDO, Industrial trial to produce a low clinker, low carbon cement, *Mater. Constr.* 65 (317) (2015), <http://dx.doi.org/10.3989/mc.2015.00614>.

WANG, D.; CAIJUN, S.; FARZADNIA, N.; SHI, Z.; JIA, H.; OU, Z., A Review on Use of Limestone powder in Cement-Based Materials: Mechanism, Hydration and Microstructures. *Construction and Building Materials*, 181: 659–72, 2018

WORLD BUSINESS COUNCIL FOR SUSTAINABLE DEVELOPMENT, The cement sustainability initiative: getting the numbers right, [on-line], Cement Industry Energy and CO₂ Performance, 2008. <http://www.wbcdcement.org/pdf/csi-gnr-report-with%20label.pdf>, accessed dia 23 de janeiro de 2017.

YAN, P., GUIDONG, M., QIANG W., A comparison of early hydration properties of cement–steel slag binder and cement–limestone powder binder, *J Therm Anal Calorim* (2014) 115:193–200.

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

ZHANG Y., ZHANG X., Research on effect of limestone and gypsum on C₃A, C₃S and PC clinker system, *Construction and Building Materials*, 22 (2008) 1634-1642.

ZHUO, D., KUNTHER, W., FERREIRO, S., HERFORT, D., E SKIBSTED, J., Phase assemblages in hydrated Portland cement, calcined clay and limestone blends from solid-state ²⁷Al and ²⁹Si MAS NMR, XRD, and thermodynamic modeling, *Advances in cement research*, 2015, p.143-150.

APÊNDICES

APÊNDICE A – RESULTADOS DE VISCOSIDADE E TENSÃO DE ESCOAMENTO NOS MODELOS DE BINGHAM, HERSCHEL-BULKLEY E CASSON, PARA AS SEIS PASTAS ESTUDADAS

REF3_01	Bingham	Herschel-Bulkley	Casson
R ²	0,9990	0,9820	0,9981
Viscosidade	0,8451	0,4749	0,2089
Tensão de escoamento	106,300	71,930	82,560
REF3_02	Bingham	Herschel-Bulkley	Casson
R ²	0,9997	0,9936	0,9986
Viscosidade	0,6335	0,6731	0,4021
Tensão de escoamento	13,760	2,564	5,502
REF3_03	Bingham	Herschel-Bulkley	Casson
R ²	0,9999	0,9931	0,9986
Viscosidade	0,6238	0,6549	0,3915
Tensão de escoamento	13,970	1,992	5,689
REF5_01	Bingham	Herschel-Bulkley	Casson
R ²	0,9705	0,9690	0,9631
Viscosidade	1,8650	1,1420	0,7772
Tensão de escoamento	102,900	111,200	63,350
REF5_02	Bingham	Herschel-Bulkley	Casson
R ²	0,9983	0,9941	0,9974
Viscosidade	0,9578	0,7326	0,6656
Tensão de escoamento	15,620	2,897	5,269
REF5_03	Bingham	Herschel-Bulkley	Casson
R ²	0,9994	0,9951	0,9991
Viscosidade	1,0920	0,7391	0,6547
Tensão de escoamento	28,160	3,964	12,230
REF7_01	Bingham	Herschel-Bulkley	Casson
R ²	0,9994	0,9983	0,9991
Viscosidade	1,0800	9,2880	0,2986
Tensão de escoamento	115,300	86,050	86,500
REF7_02	Bingham	Herschel-Bulkley	Casson
R ²	0,9996	0,9908	0,9976
Viscosidade	1,0310	0,6127	0,6208
Tensão de escoamento	25,800	2,024	11,180
REF7_03	Bingham	Herschel-Bulkley	Casson
R ²	0,9998	0,9994	0,9965
Viscosidade	0,9989	0,6026	0,6352
Tensão de escoamento	21,270	2,801	8,509
AC345A_01	Bingham	Herschel-Bulkley	Casson
R ²	0,9998	0,9992	0,9937
Viscosidade	1,288	0,4925	0,7107

Tensão de escoamento	40,03	-8,757	19,41
AC345A_02	Bingham	Herschel-Bulkley	Casson
R ²	0,9997	0,9986	0,9949
Viscosidade	1,929	0,5714	0,8735
Tensão de escoamento	34,14	2,358	14,53
AC345A_03	Bingham	Herschel-Bulkley	Casson
R ²	0,9993	0,9991	0,9972
Viscosidade	1,977	0,669	0,910
Tensão de escoamento	22,750	1,365	8,000
AC545A_01	Bingham	Herschel-Bulkley	Casson
R ²	0,9993	0,9991	0,9975
Viscosidade	1,8700	1,0330	14,4900
Tensão de escoamento	31,400	5,785	42,180
AC545A_02	Bingham	Herschel-Bulkley	Casson
R ²	0,9990	0,9959	0,9986
Viscosidade	1,7930	0,7670	1,1960
Tensão de escoamento	33,990	5,649	12,400
AC545A_03	Bingham	Herschel-Bulkley	Casson
R ²	0,9990	0,9959	0,9986
Viscosidade	1,7930	0,7670	1,3320
Tensão de escoamento	33,990	-8,590	13,990
AC745A_01	Bingham	Herschel-Bulkley	Casson
R ²	0,9982	0,9949	0,9977
Viscosidade	1,8580	0,7605	1,2790
Tensão de escoamento	31,630	10,350	10,860
AC745A_02	Bingham	Herschel-Bulkley	Casson
R ²	0,9987	0,9929	0,9973
Viscosidade	1,5470	0,6921	1,0370
Tensão de escoamento	28,290	3,209	10,280
AC745A_03	Bingham	Herschel-Bulkley	Casson
R ²	0,9882	0,9945	0,9932
Viscosidade	1,4960	0,5435	0,9255
Tensão de escoamento	34,190	3,654	14,320

APÊNDICE B – GRÁFICOS DE TENSÃO DE ESCOAMENTO E VISCOSIDADE APARENTE DAS PASTAS

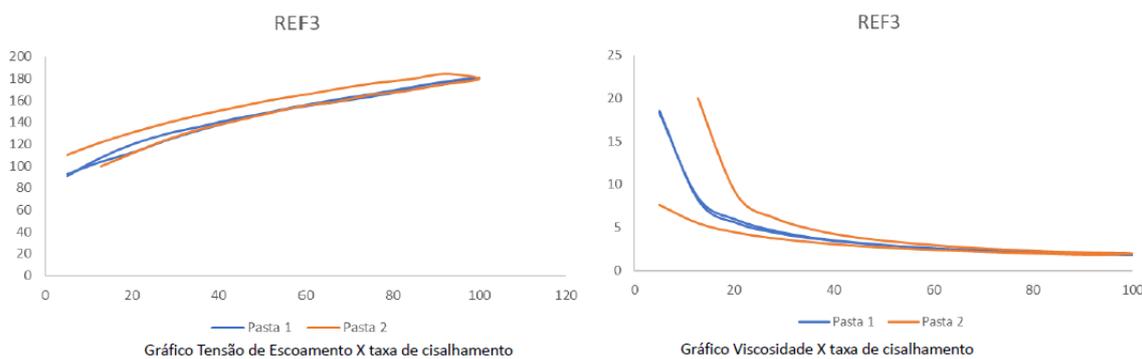


Figura B1 – Gráficos de Tensão de escoamento x taxa de cisalhamento e viscosidade x taxa de cisalhamento para o cimento REF3

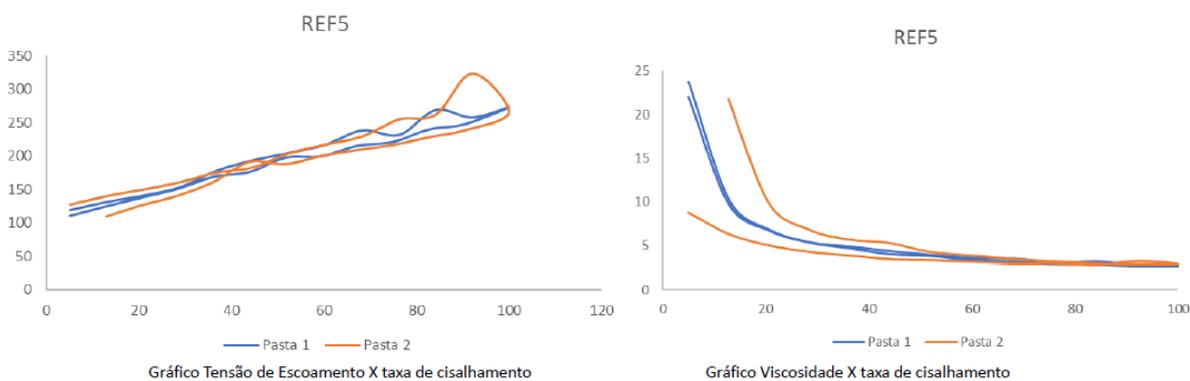


Figura B2 – Gráficos de Tensão de escoamento x taxa de cisalhamento e viscosidade x taxa de cisalhamento para o cimento REF5

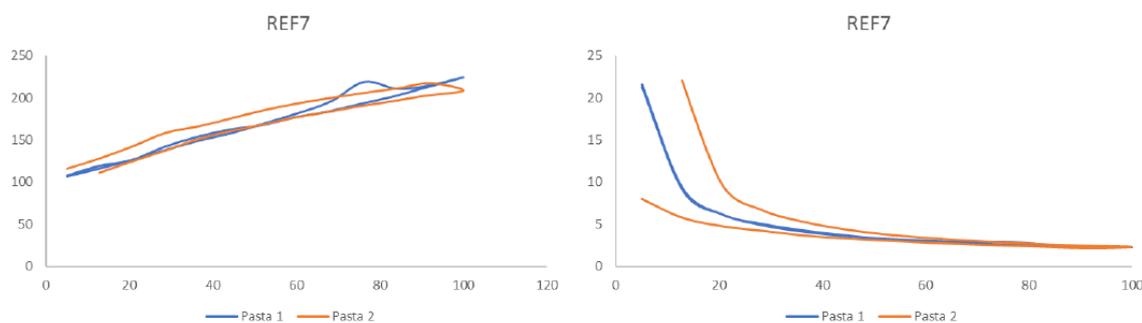


Figura B3 – Gráficos de Tensão de escoamento x taxa de cisalhamento e viscosidade x taxa de cisalhamento para o cimento REF7

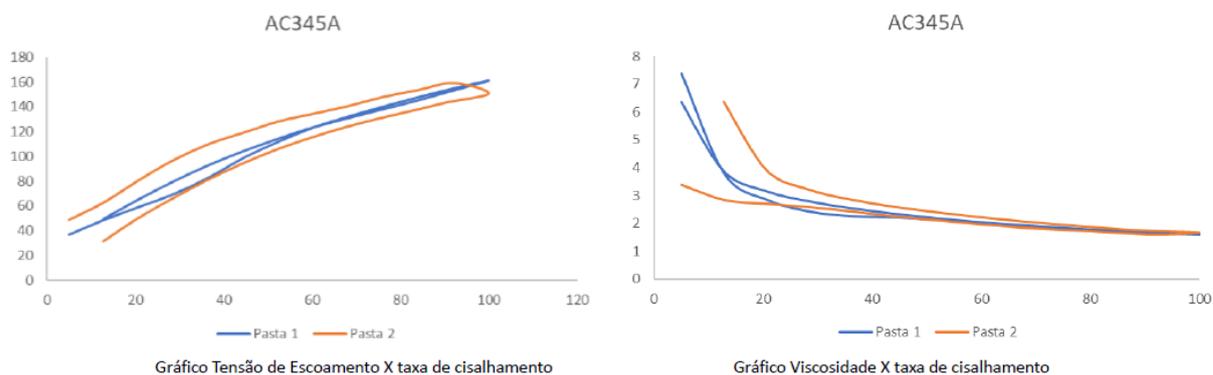


Figura B4 – Gráficos de Tensão de escoamento x taxa de cisalhamento e viscosidade x taxa de cisalhamento para o cimento AC345A

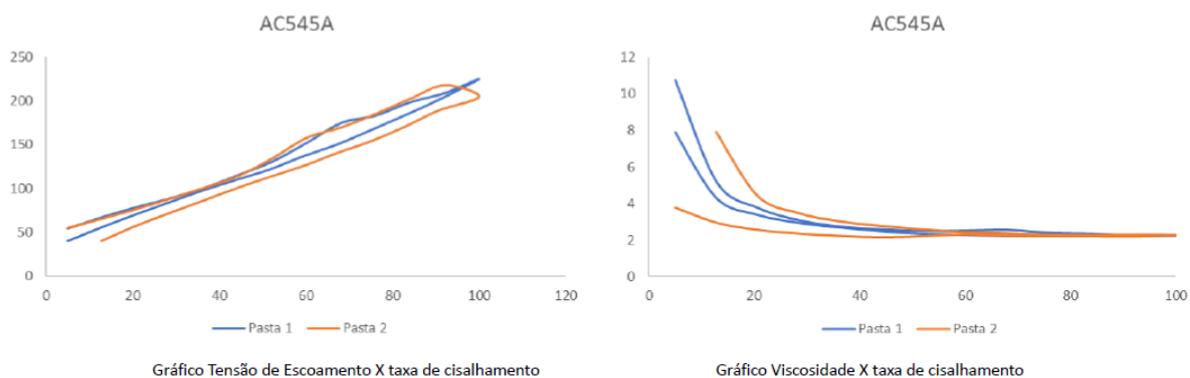


Figura B5 – Gráficos de Tensão de escoamento x taxa de cisalhamento e viscosidade x taxa de cisalhamento para o cimento AC545A

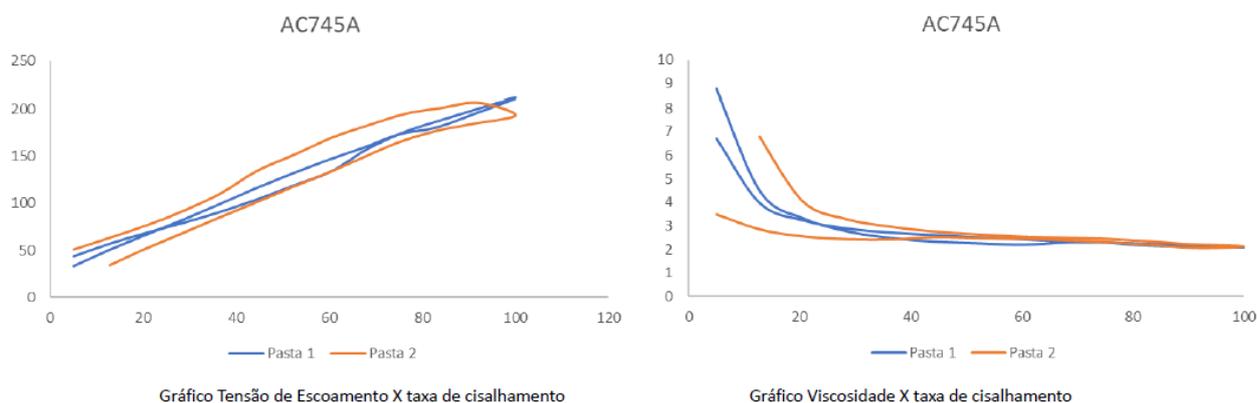


Figura B6 – Gráficos de Tensão de escoamento x taxa de cisalhamento e viscosidade x taxa de cisalhamento para o cimento AC745A

APÊNDICE 3 – GRÁFICOS DE TG/DTG DAS PASTAS ESTUDADAS

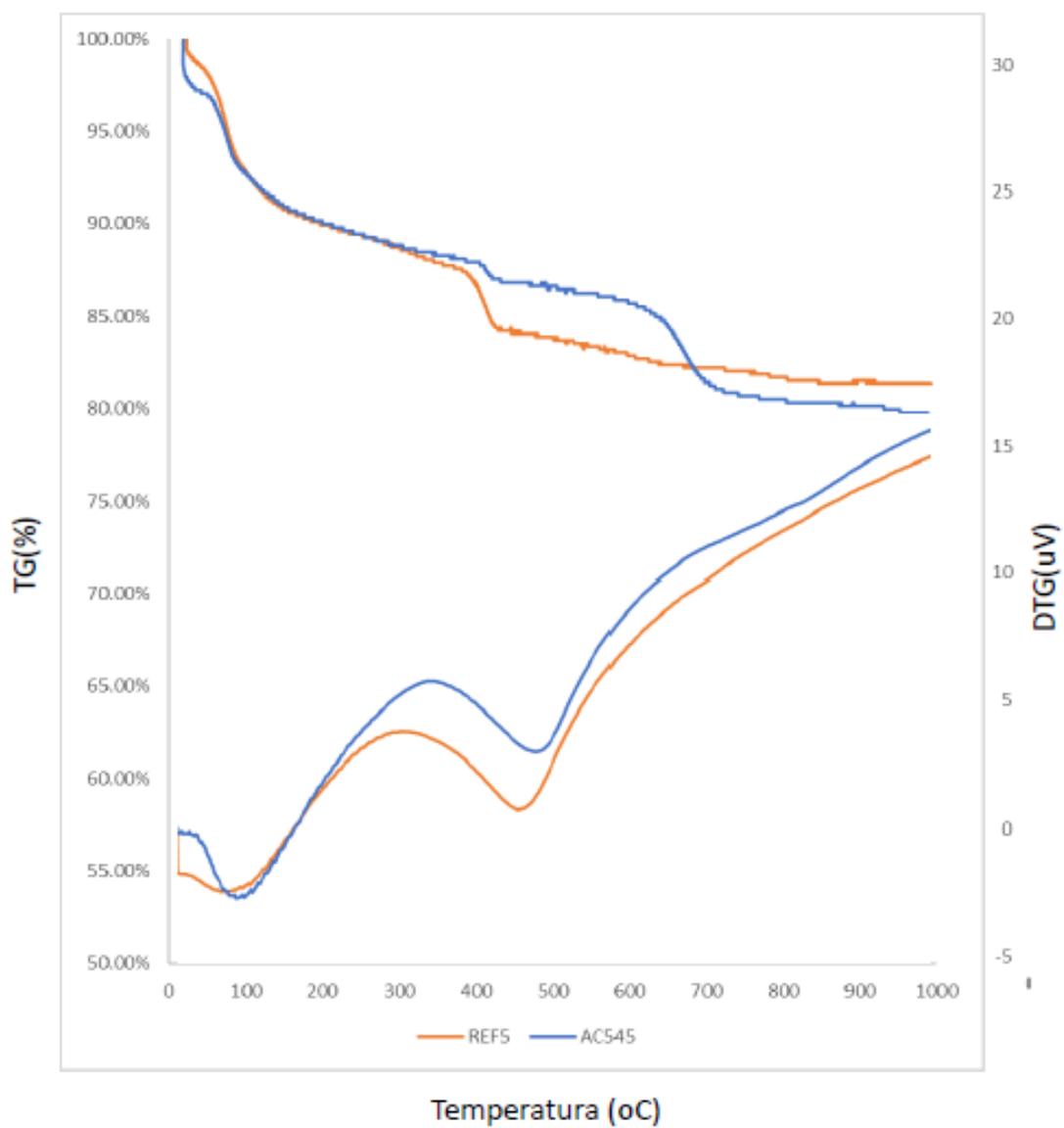


Figura C1 - Gráficos de TG/DTG das pastas com 5% de gipsita (REF5 e AC545) na idade de 1 dia de hidratação

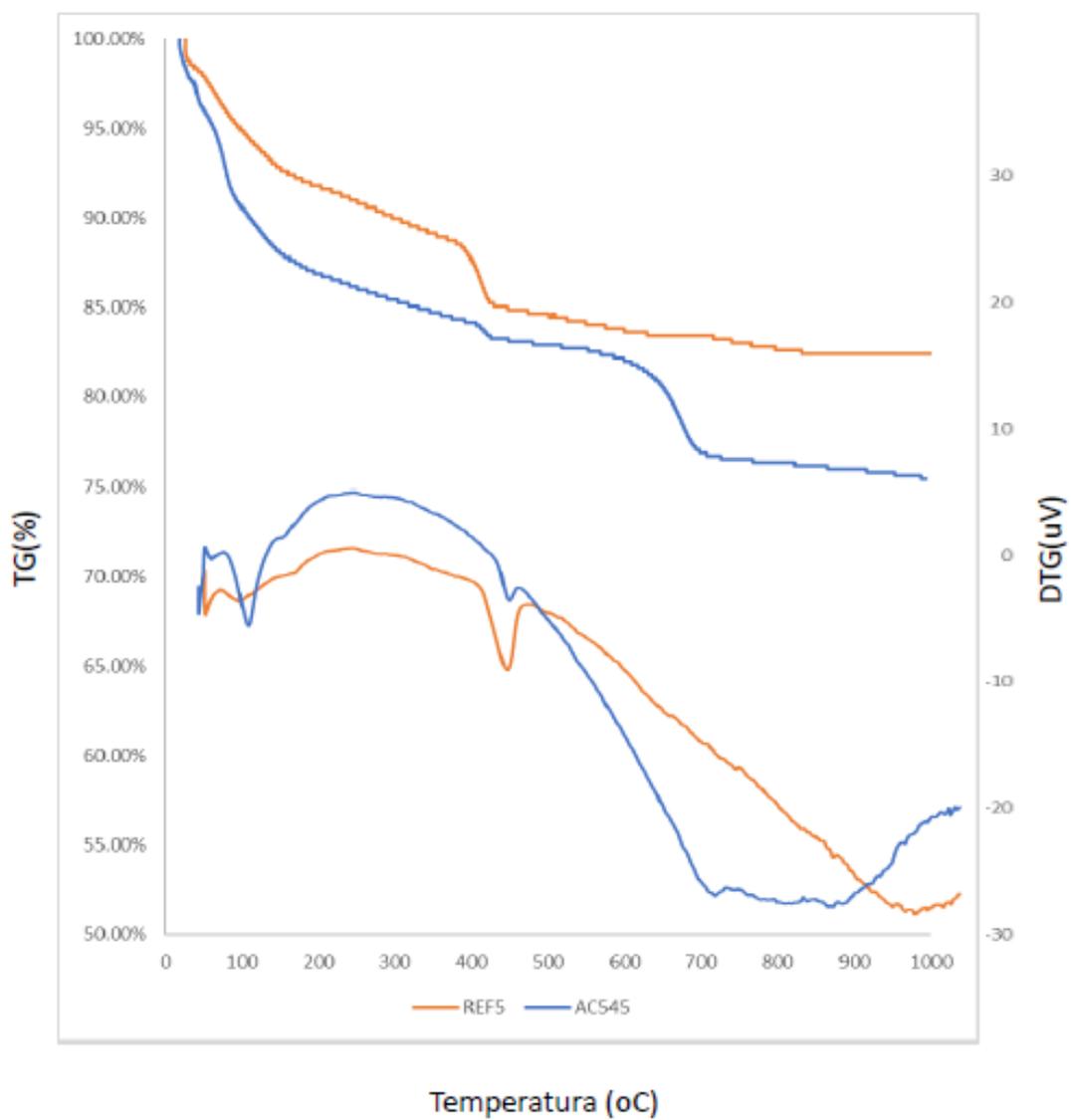


Figura C2 - Gráficos de TG/DTG das pastas com 5% de gipsita (REF5 e AC545) na idade de 3 dias de hidratação

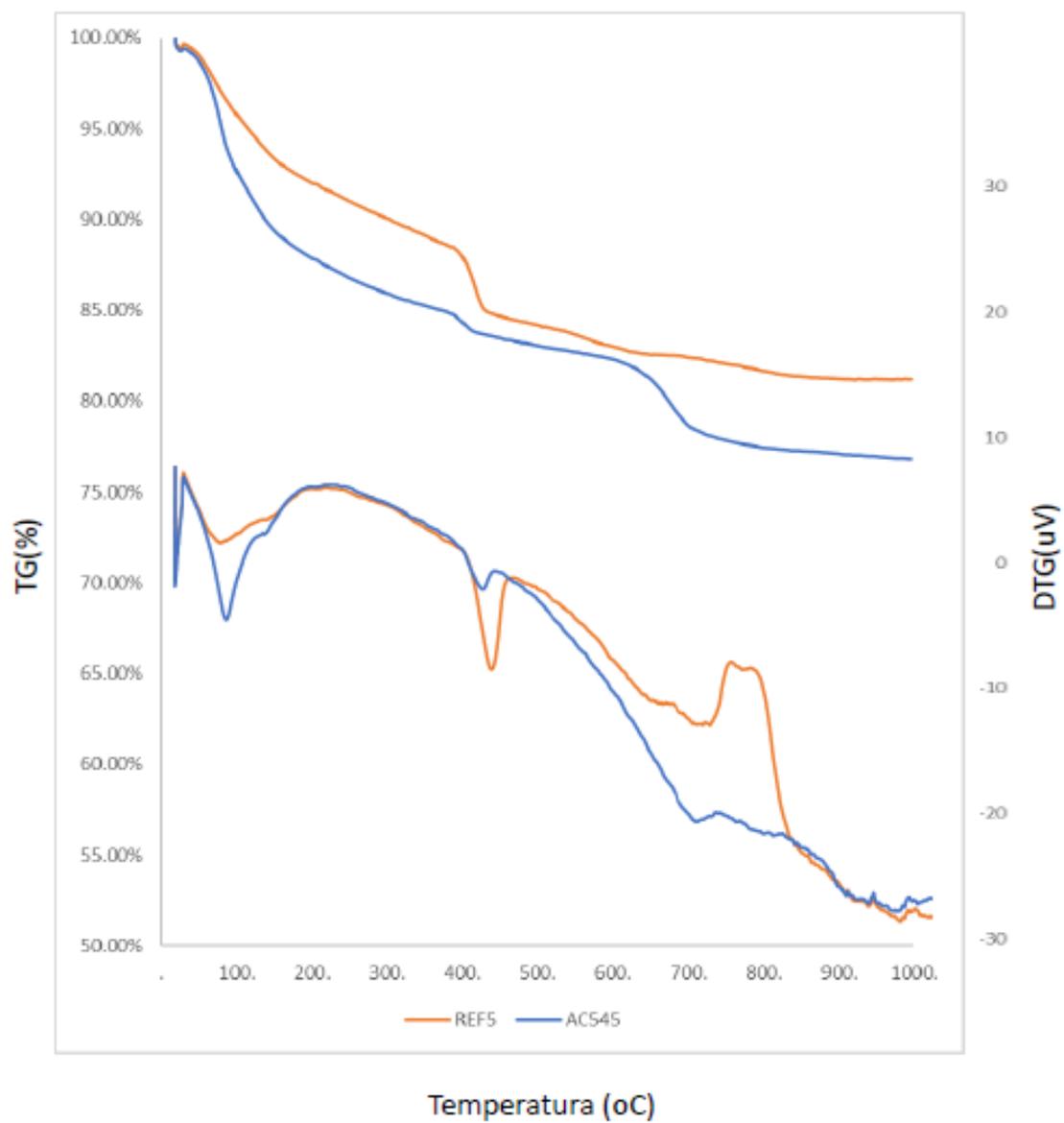


Figura C3 - Gráficos de TG/DTG das pastas com 5% de gipsita (REF5 e AC545) na idade de 7 dias de hidratação

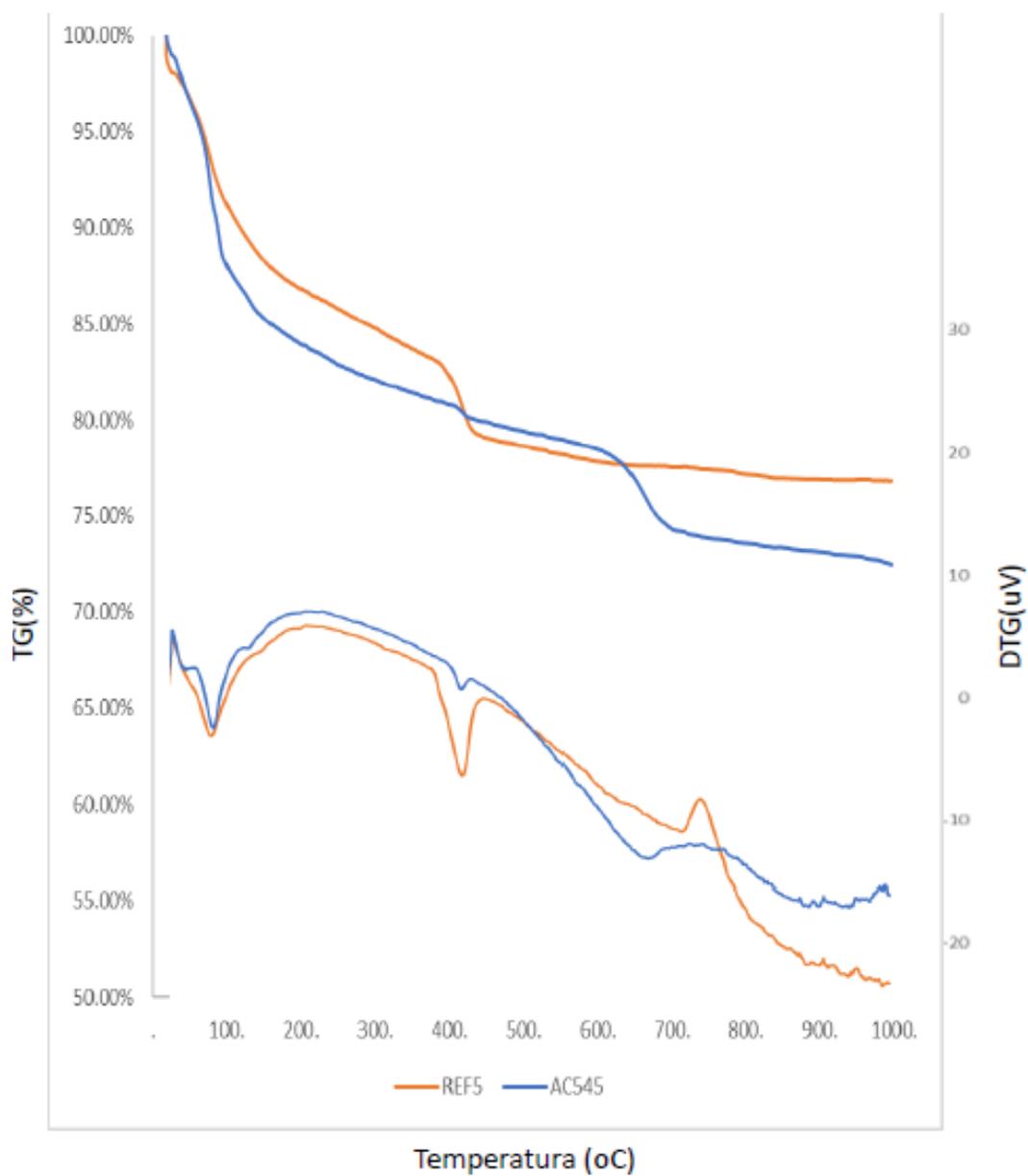


Figura C4 - Gráficos de TG/DTG das pastas com 5% de gipsita (REF5 e AC545) na idade de 28 dias de hidratação

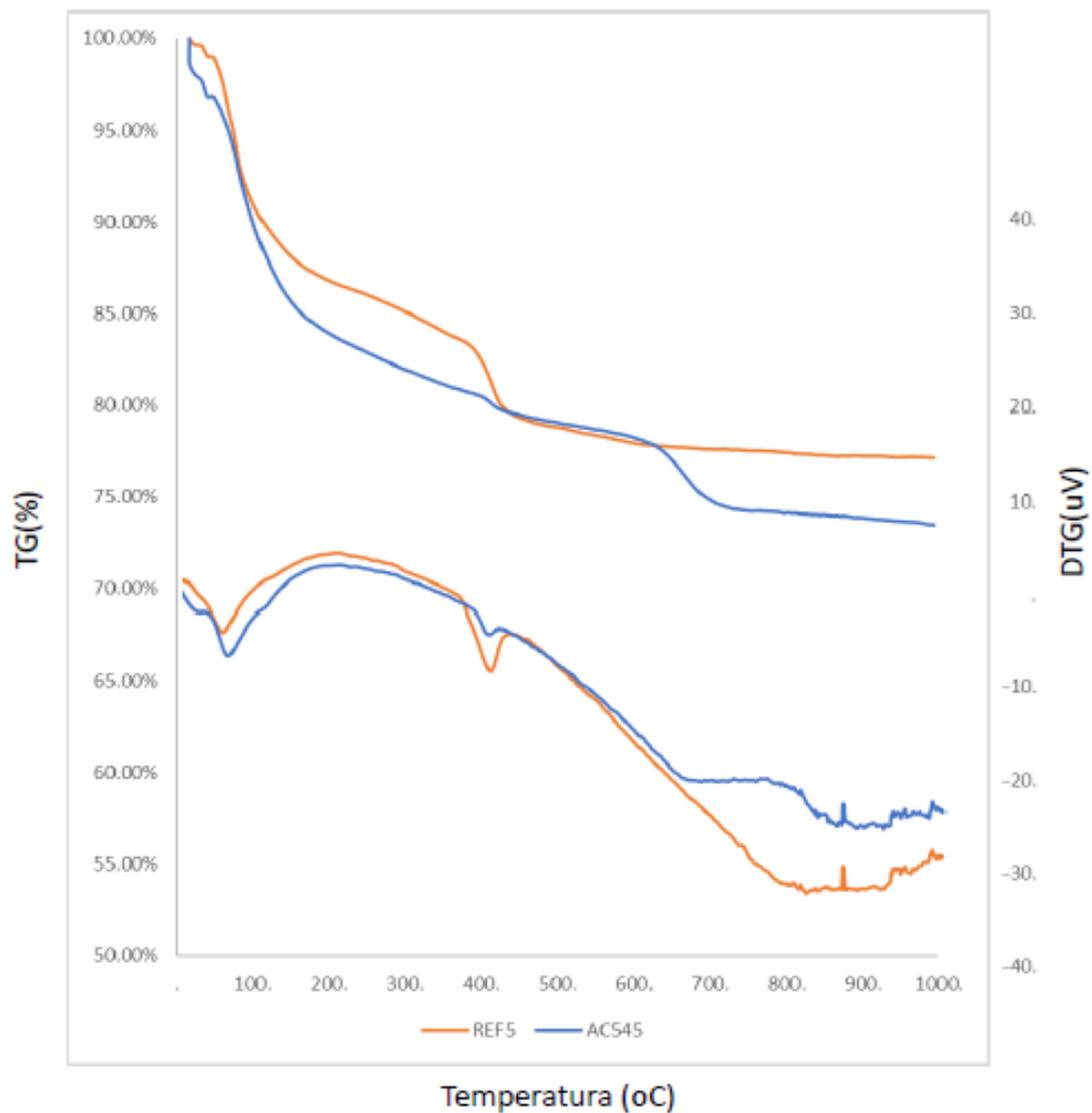


Figura C5 - Gráficos de TG/DTG das pastas com 5% de gipsita (REF5 e AC545) na idade de 91 dias de hidratação

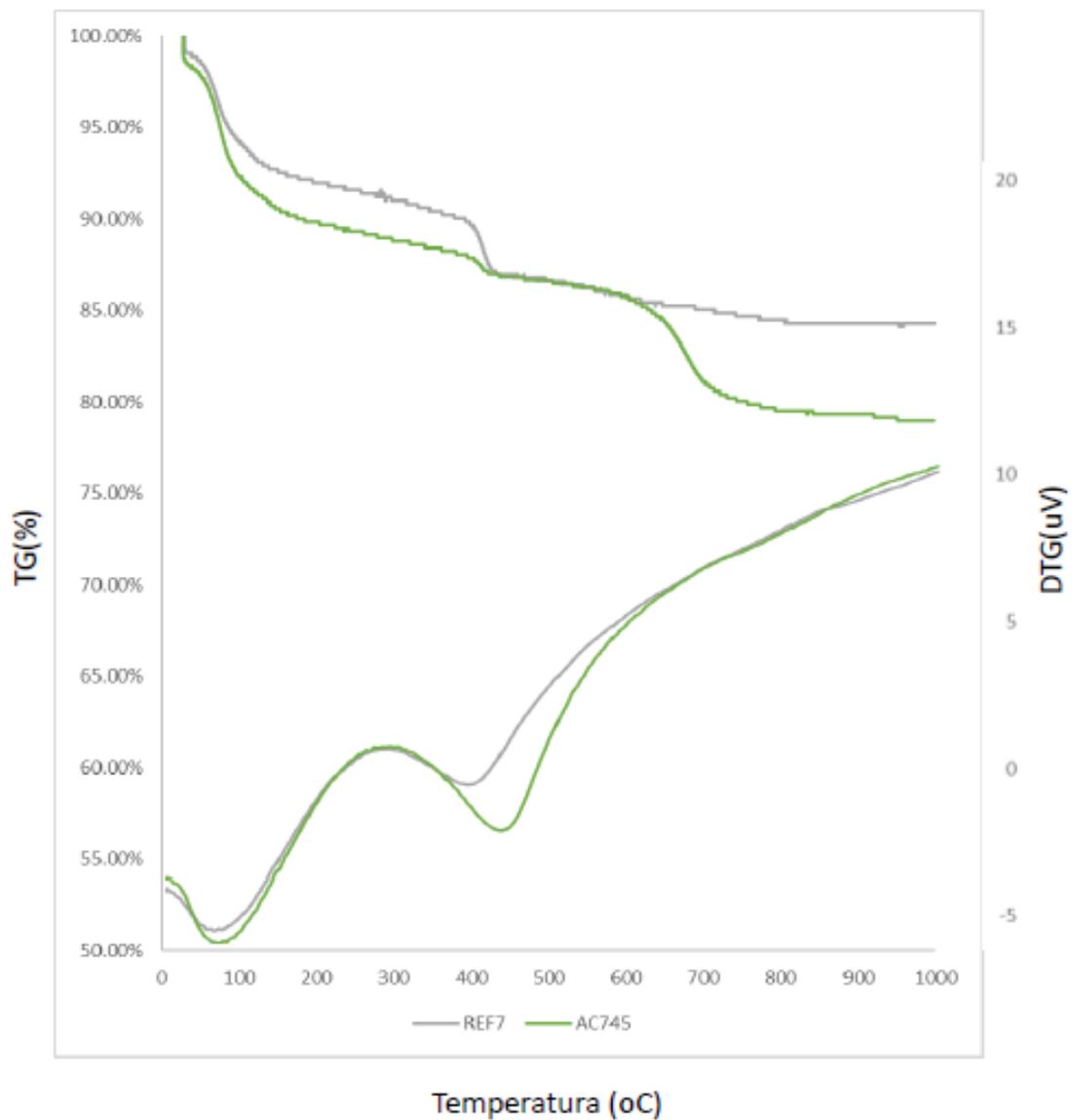


Figura C6 - Gráficos de TG/DTG das pastas com 7% de gipsita (REF7 e AC745) na idade de 1 dia de hidratação

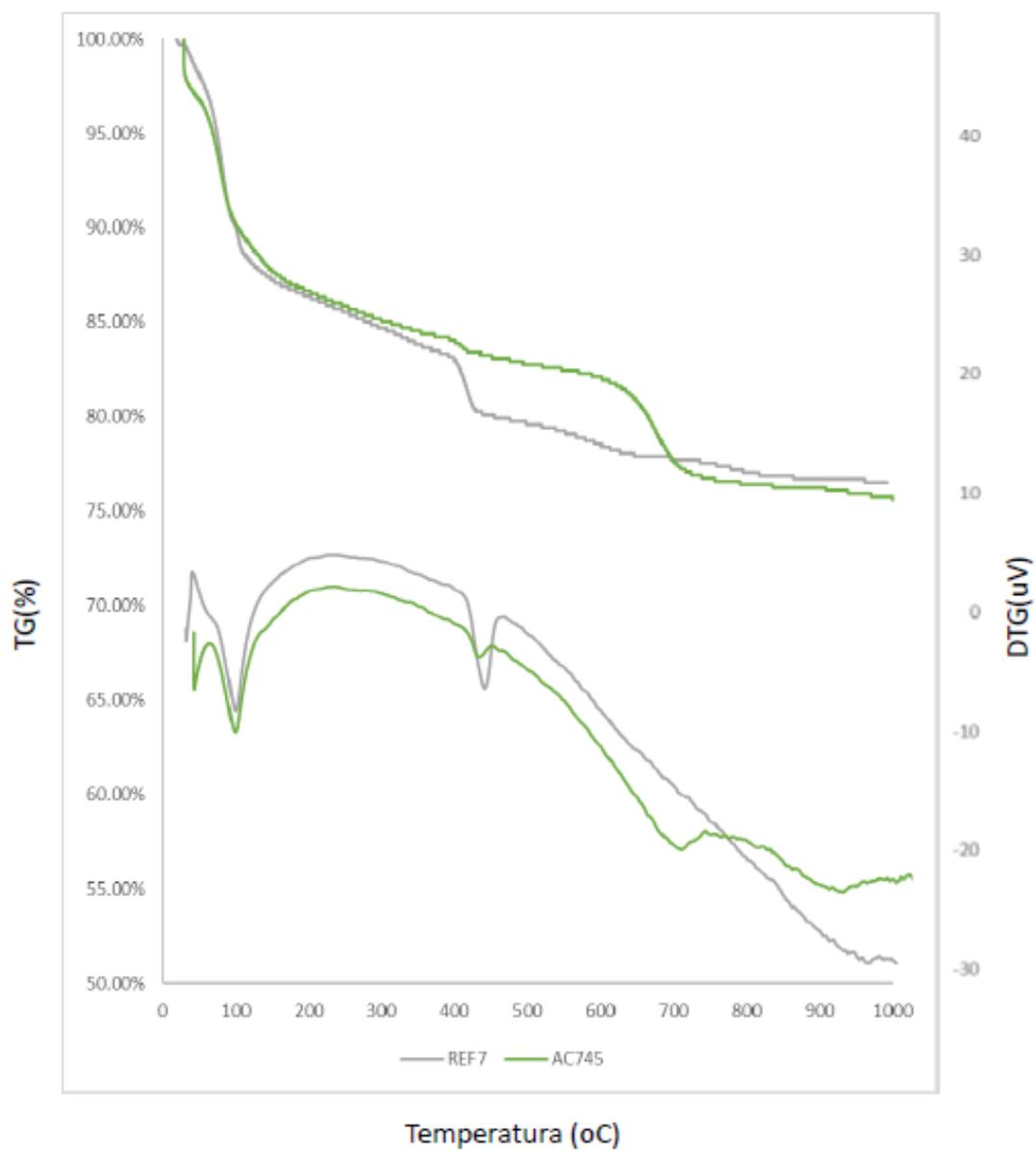


Figura C7 - Gráficos de TG/DTG das pastas com 7% de gipsita (REF7 e AC745) na idade de 3 dias de hidratação

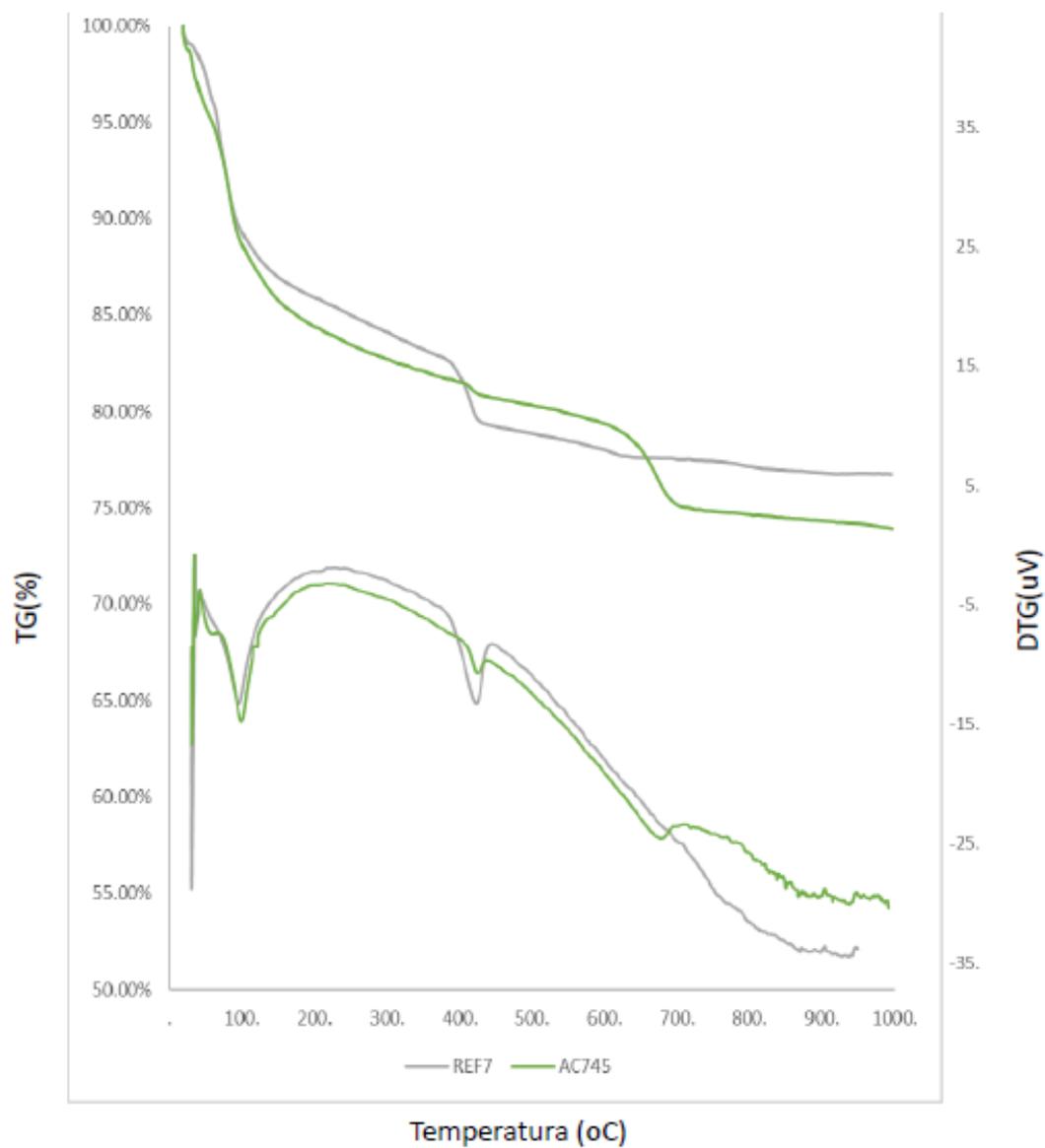


Figura C8 - Gráficos de TG/DTG das pastas com 7% de gipsita (REF7 e AC745) na idade de 7 dias de hidratação

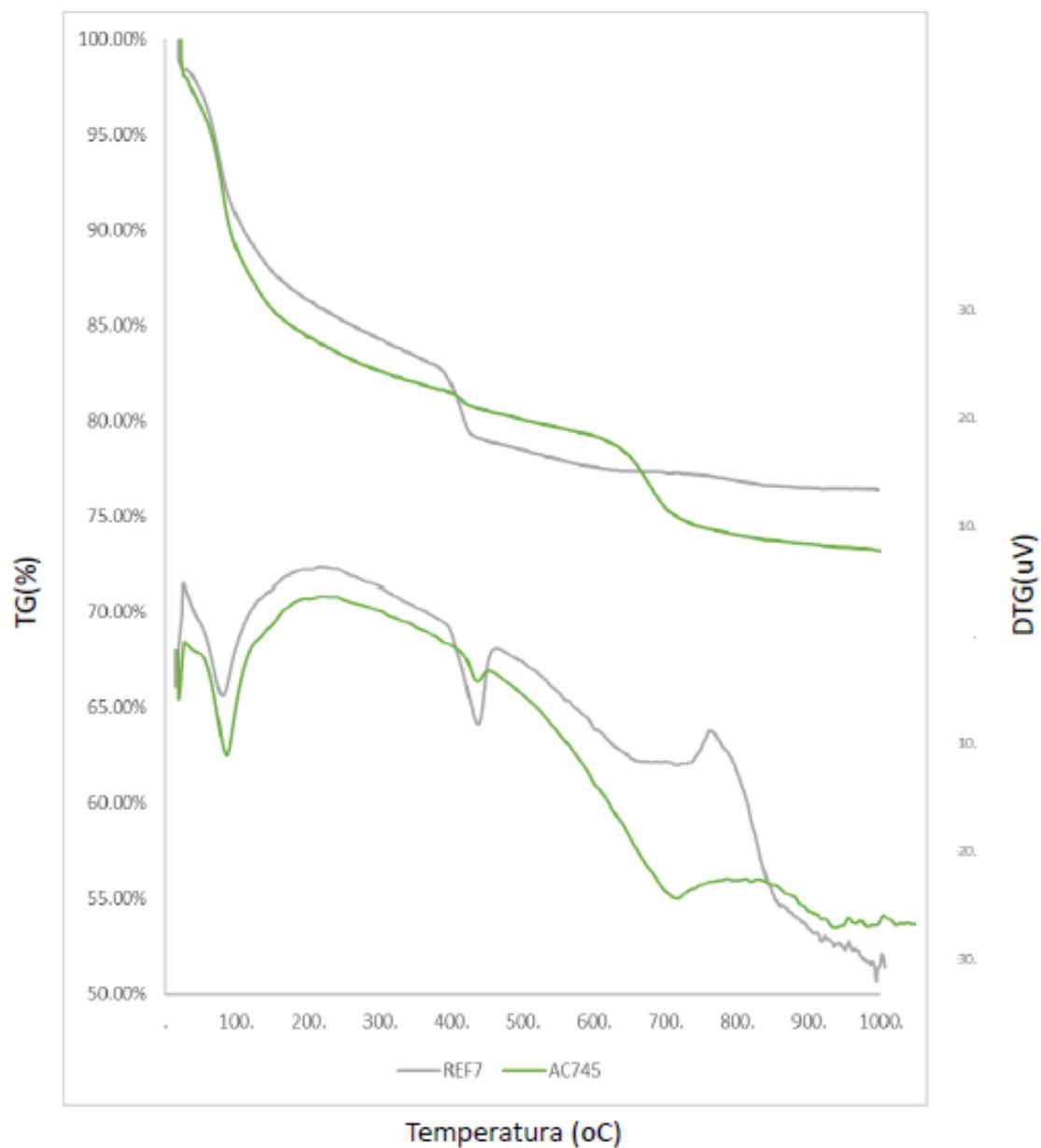


Figura C9 - Gráficos de TG/DTG das pastas com 7% de gipsita (REF7 e AC745) na idade de 28 dias de hidratação

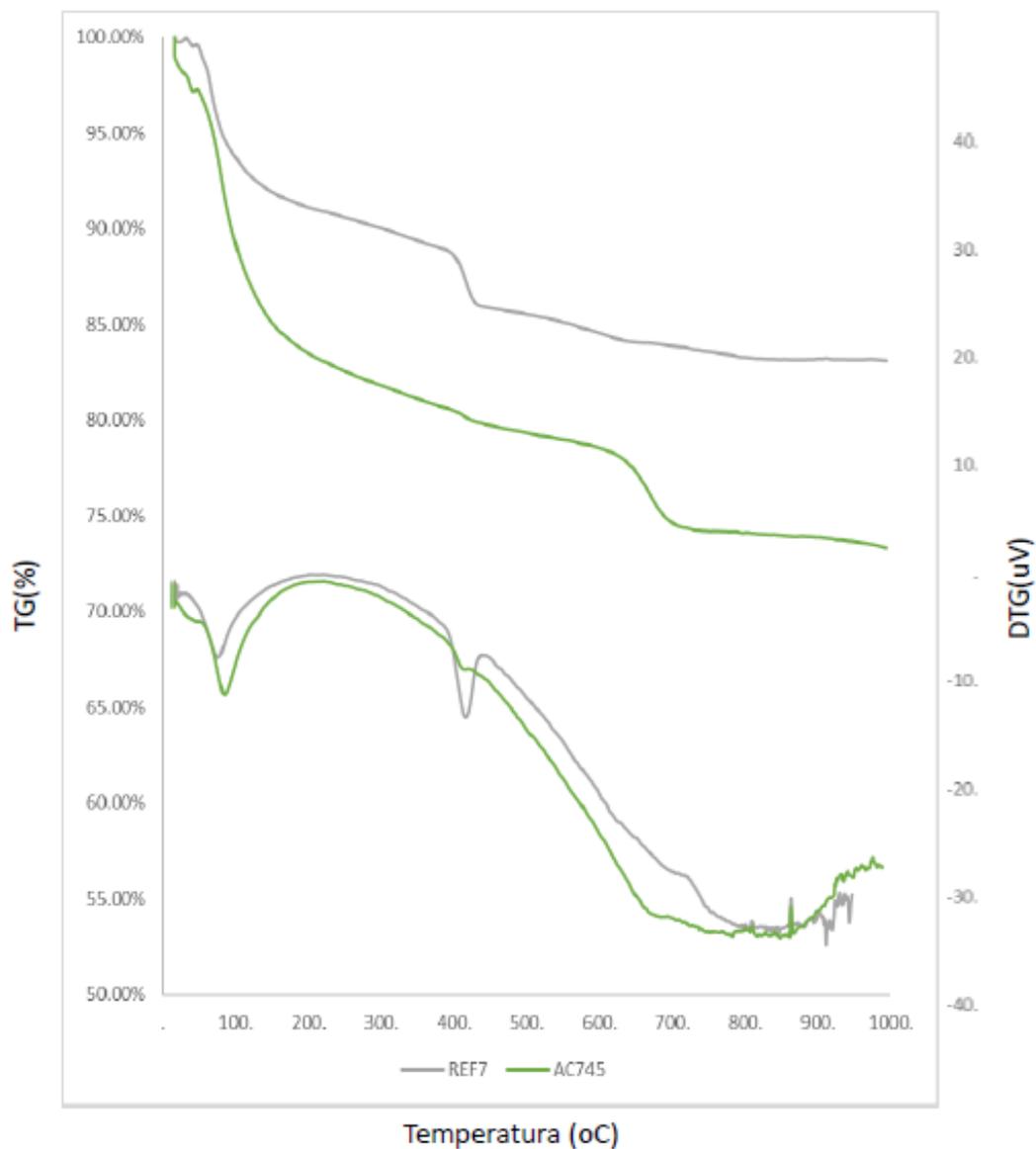


Figura C10 - Gráficos de TG/DTG das pastas com 7% de gipsita (REF7 e AC745) na idade de 91 dias de hidratação