



**AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO DE MISTURAS TERNÁRIAS
DE CIMENTO PORTLAND, ARGILA CALCINADA E NANOSSÍLICA
EM COMPOSTOS CIMENTÍCIOS**

DIVINO GABRIEL LIMA PINHEIRO

TESE DE DOUTORADO EM ESTRUTURAS E CONSTRUÇÃO CIVIL

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL

**FACULDADE DE TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA**

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

**AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO DE MISTURAS TERNÁRIAS
DE CIMENTO PORTLAND, ARGILA CALCINADA E NANOSSÍLICA
EM COMPOSTOS CIMENTÍCIOS**

DIVINO GABRIEL LIMA PINHEIRO

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

APROVADA POR:

Prof. João Henrique da Silva Rêgo, Dr. (UnB)
(Orientador)

Prof. Elton Bauer, Dr. (UnB)
(Examinador Interno I)

Prof. Francisco Gabriel Santos Silva, Dr. (UFBA)
(Examinador Externo I)

Prof. Jorge Iván Tobón, PhD (UNAL)
(Examinador Externo II)

Brasília-DF, 28 de julho de 2023

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

**AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO DE MISTURAS TERNÁRIAS
DE CIMENTO PORTLAND, ARGILA CALCINADA E NANOSSÍLICA
EM COMPOSTOS CIMENTÍCIOS**

DIVINO GABRIEL LIMA PINHEIRO

ORIENTADOR: JOÃO HENRIQUE DA SILVA RÊGO, Dr (UnB)
TESE DE DOUTORADO EM ESTRUTURAS E CONSTRUÇÃO CIVIL

PUBLICAÇÃO:
BRASÍLIA/DF: JULHO – 2023

FICHA CATALOGRÁFICA

Pinheiro, D. G. L.

Avaliação do comportamento de misturas ternárias de cimento Portland, argila calcinada e nanossílica em compostos cimentícios / Divino G. L. Pinheiro; orientador João Henrique da Silva Rêgo. - Brasília, 2023.

XX p.

ENC/FT/UnB, Doutor, Estruturas e Construção Civil, 2023.

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

Departamento de Engenharia Civil e Ambiental.

1. MCS. 2. Argila calcinada. 3. Nanossílica 4. Misturas ternárias 5. Microestrutura
I. Rêgo, João Henrique, orient. II. Título (Doutor)

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

Pinheiro, D. G. L. (2023). Avaliação do comportamento de misturas ternárias de cimento Portland, argila calcinada e nanossílica em compósitos cimentícios. Tese de Doutorado em Estruturas e Construção Civil, Publicação E.DM-XXA/23, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, XXp.

CESSÃO DE DIREITOS

AUTOR: Divino Gabriel Lima Pinheiro

TÍTULO: Avaliação do comportamento de misturas ternárias de cimento Portland, argila calcinada e nanossílica em compostos cimentícios.

GRAU: Doutor ANO: 2023

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 dessa tese de doutorado pode ser reproduzida sem autorização por escrito do autor.

Divino Gabriel Lima Pinheiro
Rua 07, nº05, Parque Vila Verde
CEP: 73808-340 Formosa/Go - Brasil
e-mail: divino.pinheiro@ifg.edu.br

Dedico este trabalho a todos que contribuíram: Esposa, filho, pai, mãe, irmão, tios, sobrinhos, amigos. Não foram poucos os momentos em que precisei de ajuda e mais ainda foram os momentos que fui ajudado.

“Um pouco de ciência nos afasta de Deus. Muito nos aproxima.”

Louis Pasteur

AGRADECIMENTOS

Primeiro agradeço a Deus pelo dom da vida e pela oportunidade de trabalho e aprendizado. Ele não escolhe os capacitados, mas sim capacita os escolhidos.

Agradeço aos meus queridos pais Jonas Guimarães Pinheiro e Maria Nilva Lima Pinheiro (*in memorian*) por tudo o que fizeram na minha vida, sou muito grato a vocês! Obrigado pela compreensão da minha ausência em vários momentos.

Agradeço a minha querida esposa Denisy Pinheiro que esteve de perto durante toda esta caminhada, nos momentos bons e nos ruins. Não foi fácil, passamos por diversas provações, adaptações, mas sempre no final vencida a compreensão e o amor. Ao meu amado filho Daniel Pinheiro que sempre entendeu que o papai precisava trabalhar e que a gente brincaria depois.

Agradeço ao meu irmão Tarciso Manoel, sua esposa Rosania e filhos Maria e Francisco que sempre estiveram ao meu lado com palavras de incentivo, de entusiasmo e puxando a minha orelha como um bom irmão mais velho.

A família que ganhei com o casamento: Seu Luiz Carlos (*in memorian*) Dona Zeza, Wesley Ribeiro, Giselly Ribeiro, Edilson Ribeiro, Danielly Ribeiro, Luiz, Maria, Antônio, Guto e João. Obrigado pelo incentivo.

Ao Professor João Henrique, pela excelente orientação, por toda paciência e compreensão durante este trabalho. Não foram poucos os momentos de orientação e compreensão que nortearam este trabalho. Obrigado professor pelo exemplo de orientação, de pesquisa e determinação. Sua orientação será modelo que pretendo seguir durante a minha carreira.

Aos Professores do PECC que contribuíram muito para a conclusão deste trabalho e para a minha formação. Em especial aos professores Elton Bauer, Cláudio Pereira, Eugênia Silva e Valdirene Capuzzo. Obrigado por todos os momentos de aprendizado.

Obrigado ao Prof. Dr. Francisco Gabriel Santos Silva e o Prof. Dr. Jorge Iván Tobón por aceitar participar da defesa deste trabalho. Suas contribuições serão muito importantes para a melhoria deste trabalho e aprendizado profissional.

Obrigado aos amigos que fiz no PECC que ajudaram demais nesta jornada: Matheus Ian, Lucas Vasques, Fabio Souza e Juliana Vasconcellos. Obrigado em especial ao Gabriel Martins e Yuri

Sotero, vocês ajudaram muito com suas observações, ensinamentos e correções para a finalização deste trabalho.

Obrigado também aos colegas do IFG – Formosa, onde foi realizada parte do trabalho experimental, agradeço aos Professores Alécio Mattana, Agno Alves, Fabiano Campos, André Dantas, Bruno Leal e a todos os professores da área de Construção Civil.

Agradeço também aos professores de outras áreas que ajudaram em vários momentos, em especial aos professores Oberdan Ataídes, professor Waldeyr Mendes, professor Marcelo Lopes, professor Moíses Frias.

Por fim, agradeço a todos que colaboraram direta ou indiretamente para o andamento e finalização deste trabalho, muito obrigado a todos e que Deus os abençoe sempre.

RESUMO

AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO DE MISTURAS TERNÁRIAS DE CIMENTO PORTLAND, ARGILA CALCINADA E NANOSSÍLICA EM COMPOSTOS CIMENTÍCIOS

Autor: Divino Gabriel Lima Pinheiro

Orientador: Prof. Dr. João Henrique da Silva Rêgo

Programa de Pós-graduação em Estruturas e Construção Civil

Brasília, julho de 2023

Um dos materiais mais utilizados no mundo é o cimento Portland. Desta forma é natural que cada vez mais se invista em pesquisa de novos materiais que adicionados ao cimento lhe darão outras propriedades, e/ou redução de custos operacionais e ambientais. Entre estes materiais existe a argila calcinada, um material cimentício suplementar (MCS) pozolânico que confere ao cimento, entre outras melhorias, menor calor de hidratação e menor custo de produção. Jazidas de argilas com médio e baixo teor de caulinita são abundantes no mundo. Outro material que deve ser citado é a nanossílica, considerada uma adição altamente reativa, atualmente aplicada aos materiais cimentícios com comportamento singular devido ao seu tamanho reduzido. Estes materiais conferem melhorias substanciais aos materiais cimentícios, no entanto, ainda são pouco estudados os efeitos causados pela nanossílica associada à argila calcinada. Assim, este trabalho trata da investigação experimental do efeito da adição de nanossílica, individualmente e em conjunto com dois tipos de argila calcinada, em pastas de cimento Portland visando contribuir com o estudo da nanotecnologia aplicado aos materiais cimentícios. O programa experimental está dividido em três partes: (1) Produção e caracterização dos materiais; (2) Estudo das pastas; para este estudo foram utilizadas técnicas de análise microestrutural: fluorescência de raios x, difração de raios x, calorimetria, análise térmica (TG/DTG), microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia no infravermelho, porosimetria por intrusão de mercúrio e ressonância magnética nuclear; (3) Avaliação de resistência em argamassas. Os resultados demonstraram o potencial de utilização destes MCS's para a produção de argamassas e concretos, pois observa-se um efeito sinérgico, entre a argila calcinada e nanossílica, melhorando a resistência mecânica e propriedades microestruturais logo nas primeiras idades. Além disso argilas com baixo teor de metacaulinita (34%) demonstraram resultados satisfatórios para 25% de substituição ao cimento Portland.

Palavras-chave: MCS; argila calcinada; nanossílica; misturas ternárias; cinética de hidratação; microestrutura.

ABSTRACT

TERNARY MIXTURE OF PORTLAND CEMENT, CALCINED CLAY AND NANOSILIC FOR CEMENT COMPOSITES

Author: Divino Gabriel Lima Pinheiro

Supervisor: Prof. Dr. João Henrique da Silva Rêgo

Postgraduate Program in Structural and Civil Construction

Brasília, July 2023

One of the most used materials in the world is Portland cement. In this way, it is natural that more and more investments are made in the research of new materials that, when added to cement, will give it other properties, and/or reduce operational and environmental costs. Among these materials there is calcined clay, a pozzolanic supplementary cementitious material (MCS) that gives cement, among other improvements, lower hydration heat and lower production cost. Clay deposits with medium and low kaolinite content are abundant in the world. Another material that should be mentioned is nanosilica, considered a highly reactive addition, currently applied to cementitious materials with unique behavior due to its small size. These materials provide substantial improvements to cementitious materials, however, the effects caused by nanosilica associated with calcined clay are still poorly studied. Thus, this work deals with the experimental investigation of the effect of adding nanosilica, individually and together with two types of calcined clay, in Portland cement pastes, aiming to contribute to the study of nanotechnology applied to cementitious materials. The experimental program is divided into three parts: (1) Production and characterization of materials; (2) Study of folders; For this study, microstructural analysis techniques were used: x-ray fluorescence, x-ray diffraction, calorimetry, thermal analysis (TG/DTG), scanning electron microscopy, infrared spectroscopy, mercury intrusion porosimetry and nuclear magnetic resonance; (3) Evaluation of resistance in mortars. The results demonstrated the potential use of these MCS's for the production of mortars and concrete, as a synergistic effect is observed between calcined clay and nanosilica, improving mechanical strength and microstructural properties in early ages. In addition, clays with low content of metakaolinite (34%) showed satisfactory results for this amount of substitution 25%.

Keywords: SCM, calcined clay, nanosilica, ternary cements, hydration kinetics; microestrutura.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1-1: Número de publicações e citações por ano utilizando o código de pesquisa na base de dados da Web of Science (2023).	3
Figura 2-1 – Descritores utilizados para pesquisa nas bases de dados.....	6
Figura 2-2: Principais palavras-chave sobre a temática desta pesquisa.	7
Figura 2-3: Mapa de calor das palavras-chave utilizadas em conjunto.....	8
Figura 2-4: Mapa de calor dos artigos mais citados identificados pelo autor principal.	9
Figura 2-5: Ilustração do processo de produção do clínquer em fornos rotativos e as respectivas liberações de CO ₂ (ZANCHETTA, 2021).....	20
Figura 2-6: Evolução da utilização de MCS de clínquer em "Cenário 2°C" (Roadmap, 2019)	21
Figura 2-7: Tamanho das partículas de alguns MCS's em relação aos componentes básicos do concreto (SANCHEZ; SOBOLEV, 2010).	23
Figura 2-8: Uso e estimativa de produção de MCS's (SCRIVENER; JOHN; GARTNER, 2018)	25
Figura 2-9- Comparação entre a temperatura de ativação e o consumo de portlandita em argilas calcinadas (Hollanders <i>et al.</i> , 2016).	29
Figura 2-10: Evolução da resistência à compressão das argamassas (LINS, 2017).....	30
Figura 2-11: (a) a/c = 0,30 sistema simples (b) Sistema de 60% de filler inerte (c) a/c=0,67 sistema simples (DE LA VARGA, 2018)	33
Figura 2-12: (a) Distribuição diferencial de tamanho de poros, identificando os tamanhos críticos de poros (b) Resistência à compressão de todas as pastas em diferentes tempos de cura (FLORES, 2017).	34
Figura 2-13: (a) Conteúdo de hidróxido de cálcio, (b) Resistência das pastas (Tavares <i>et al.</i> , 2020).....	35
Figura 2-14: Unidade dos tetraedros de sílica (SiO ₄) (MARTINS, 2022).	36
Figura 2-15: (a) MEV concreto de referência; (b) MEV concreto com nanossílica (TADAYON, SEPEHRI e SEPERHI, 2010)	38
Figura 2-16: Frações hidratadas e não hidratadas de C3S (a) amostra de referência; (b) amostra com nanossílica mostrando hidratação acelerada (SINGH <i>et al.</i> , 2017)	39
Figura 2-17: Resistência à compressão (a) de pastas e (b) argamassas com diferentes dosagens de nanossílica coloidal (SHARMA <i>et al.</i> , 2019).	40
Figura 2-18: (a) Curvas de calorimetria isotermica das pastas estudadas, detalhe das cinco primeiras horas de reação em cima a direita; (b) Teor de calor acumulado (RUPASINGHE <i>et al.</i> , 2017).....	41
Figura 3-1: Fases do programa experimental	51

Figura 3-2: Imagem da jazida Fercal-DF.	52
Figura 3-3: Amostras de argila, já coletadas e armazenadas; (A) Amostra de Argila AI (Fercal-DF); (B) Amostra de argila AII (Formosa-Go)	52
Figura 3-4: Recipiente e mufla utilizado na calcinação das amostras de argila.	54
Figura 3-5: (A) Fases das amostras de argila calcinada: <i>in natura</i> , calcinação e moagem; Fases da amostra de fíller silícico: areia normal e fíller silícico	55
Figura 3-6: Curva granulometria do Cimento Portland I-40.	61
Figura 3-7: Difratoograma do Cimento Portland I - 40.	62
Figura 3-8: Imagem de MEV da amostra do CPI.	62
Figura 3-9: Difratoograma da amostra de NS.	64
Figura 3-10- Etapas da confecção das pastas: (a) moldagem em argamassadeira; (b) endurecimentos em formas cilíndricas metálicas de 50x100mm; (c) Cura submersa até a idade de ruptura.	68
Figura 3-11- Parte das etapas da paralização: (a) Amostras fragmentadas; (b) Imersão em isopropanol; (c) Secagem em estufa a 40°C; (d) Armazenamento em embalagens sílica gel e com cal sodada	69
Figura 3-12: Espalhamento da pasta para determinação do índice de consistência.	70
Figura 3-13: Representação gráfica da curva de evolução de calor durante as reações de hidratação de pasta de cimento em função do tempo: (a) curva do fluxo de calor dividida em estágios; (b) definição de cada estágio.	71
Figura 3-14: Determinação do índice de consistência normal.	77
Figura 4-1: Difratoograma da amostra de Argila AI <i>in natura</i>	83
Figura 4-2: Difratoograma da amostra de Argila AI II <i>in natura</i>	84
Figura 4-3: Coloração das amostras de argila calcinada devido ao teor de ferro.	88
Figura 4-4: Difratoograma da amostra de Argila Calcinada I (ACI)	89
Figura 4-5: Difratoograma da amostra de argila calcinada II (ACII).	89
Figura 4-6: Difratoograma da amostra de Fíller silícico	90
Figura 4-7: Curva granulometria da argila calcinada I (ACI)	91
Figura 4-8: Curva granulometria da argila calcinada II (ACII)	92
Figura 4-9: Curva granulometria do Fíller silícico (FS).	92
Figura 4-10: Imagens de MEV da amostra ACI.	93
Figura 4-11: Imagens de MEV da amostra ACII.	93
Figura 4-12: Imagens de MEV da amostra FS.	94

Figura 4-13- Curvas TG das amostras <i>in natura</i> e calcinadas.	95
Figura 4-14: (a) Calor de hidratação de pastas regularizado pelo teor de clínquer até 72 horas de hidratação. (b) Fluxo de calor de pastas regularizadas por clínquer até 24 horas de hidratação.	97
Figura 4-15: Resistência à compressão das pastas de cimento nas idades de 1, 3, 7 e 28 dias.	101
Figura 4-16:Desenvolvimento de resistência à compressão das pastas binárias.....	103
Figura 4-17: Desenvolvimento de resistência à compressão das pastas ternárias.....	103
Figura 4-18: Difrátograma das pastas de cimento com 1 dia de hidratação.....	106
Figura 4-19: Difrátograma das pastas de cimento com 3 dia de hidratação.....	107
Figura 4-20: Difrátograma das pastas de cimento com 7 dia de hidratação.....	108
Figura 4-21: Difrátograma das pastas de cimento com 28 dia de hidratação.....	109
Figura 4-22: Curvas de TG de todas as amostras a 1dia de hidratação.....	111
Figura 4-23: Curvas de TG de todas as amostras aos 3 dias de hidratação.....	112
Figura 4-24: Curvas de TG de todas as amostras aos 7 dias de hidratação.....	114
Figura 4-25: Curvas de TG de todas as amostras aos 28 de hidratação.	115
Figura 4-26: Conteúdo de CH ao longo do tempo para todas as pastas.	116
Figura 4-27:Espectros de infravermelhos de todas as amostras de pastas de cimento aos 28 dias de hidratação.....	119
Figura 4-28: Detalhamento do intervalo de estiramento/vibrações da ligação Si-O das amostras de pastas de cimento aos 28 dias.	120
Figura 4-29: Intervalo do espectro de FTIR referente a banda de absorção dos grupos OH do hidróxido de cálcio.	121
Figura 4-30: Espectro de RMN (^{29}Si) - P-REF	122
Figura 4-31: Espectro de RMN (^{29}Si) - P-REF2NS	122
Figura 4-32: Espectro de RMN (^{29}Si) - P-ACI.....	123
Figura 4-33: Espectro de RMN (^{29}Si) - P-ACI2NS.....	123
Figura 4-34: Espectro de RMN (^{29}Si) - P-ACII	124
Figura 4-35: Espectro de RMN (^{29}Si) - P-ACII2NS	124
Figura 4-36: Espectro de RMN (^{29}Si) - P-FS	125
Figura 4-37: Espectro de RMN (^{29}Si) - P-FS2NS	125
Figura 4-38: Volume de mercúrio intrudido nas pastas aos 28 dias.	129
Figura 4-39: Volume de mercúrio acumulado nas pastas aos 28 dias.....	130

Figura 4-40: Distribuição dos poros das pastas aos 28 dias.....	131
Figura 4-41: Resultados de resistência a compressão das amostras de argamassas nas idades de 1, 3, 7 e 28 dias.....	134
Figura 4-42 - Cinética de ganho de resistência à compressão acumulada	135
Figura 4-43: Desenvolvimento de resistência à compressão em função do tempo das amostras de argamassas binários.....	136
Figura 4-44: Desenvolvimento de resistência à compressão em função do tempo das amostras de argamassas ternárias.....	137
Figura 4-45: Índices de desempenho à compressão das argamassas.....	140
Figura 4-46: Parcela do efeito pozolânico (EP) pelo índice de desempenho das amostras de argamassa aos 28 dias de idade.....	141

LISTA DE TABELAS

Tabela 2-1: Resistência à compressão e Índice de desempenho das pastas aos 3, 7, 28 e 91 dias de hidratação, com relação água / aglomerante 0,35 (ANDRADE, 2017).	44
Tabela 3-1: Esquematização dos ensaios de caracterização dos materiais	56
Tabela 3-2: Caracterização do Cimento Portland quanto a composição química, granulometria, massa específica e tempos de pega.....	60
Tabela 3-3: Caracterização da NS coloidal.	63
Tabela 3-4: Característica do aditivo superplastificante fornecidas pelo fabricante Sika.....	65
Tabela 3-5: Composição dos traços das pastas utilizadas	66
Tabela 3-6 – Amostras análogas de aglomerantes e/ou adições utilizados na pesquisa para os argamassas e pastas.	76
Tabela 3-7: Tabela de traço dos argamassas.	76
Tabela 4-1: Composição química das amostras de Argilas <i>in natura</i> AI e AII.	82
Tabela 4-2: Caracterização das argilas calcinadas e do filler silícico quanto a composição química e índices físicos.	85
Tabela 4-3- Teor de caulinita calcinada (Avet <i>et al.</i> , 2016b).....	95
Tabela 4-4: Teor de aditivo superplastificante e espalhamentos de mini slump das amostras de pasta de cimento.	96
Tabela 4-5: Valores obtidos por meio da calorimetria isotérmica.	98
Tabela 4-6: Análise dos resultados de resistência à compressão das argamassas aos 28 dias por ANOVA.	104
Tabela 4-7: Resultado do teste de Duncan das pastas aos 28 dias.	104
Tabela 4-8- Teor de CH nas pastas com 1 dia de hidratação	111
Tabela 4-9 – Teor de CH nas pastas com 3 dias de hidratação.	112
Tabela 4-10 - Teor de CH nas pastas com 7 dias de hidratação.....	114
Tabela 4-11- Teor de CH nas pastas com 28 dias de hidratação.....	115
Tabela 4-12: Perda de massa e índice FH para as pastas aos 28 dias.....	118
Tabela 4-13: Grau de polimerização (Gp), comprimento da cadeia (l) e áreas referentes aos sinais Qn das amostras de pastas de cimento.	127
Tabela 4-14: Índice de consistência pela mesa de abatimento e teor de aditivo.	133
Tabela 4-15: Análise dos resultados de resistência à compressão das argamassas aos 28 dias por ANOVA.	138
Tabela 4-16: Resultado do teste de Duncan das argamassas e pela análise ANOVA.....	139

LISTA DE SÍMBOLOS, NOMENCLATURAS E ABREVIÇÕES

a/agl	Relação em massa entre água e
ABNT	Associação Brasileira de Normas
ANOVA	Análise de variância
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
C ₂ S	Silicato dicálcico
C ₃ A	Aluminato tricálcico
C ₃ S	Silicato tricálcico
C ₄ AF	Ferroaluminato tetracálcico
CaO	Óxido de cálcio (cal livre)
C-A-S-H	Aluminossilicato de <i>Cálcio Hidratado</i>
CH	Hidróxido de cálcio
Cm	centímetro
cm ³	Centímetro cúbico
CO ₂	Dióxido de Carbono
CP	Cimento Portland
C-S-H	Silicato de Cálcio Hidratado
DRX	Difração de raios X
DSC	Calorimetria diferencial de varredura
dTG	Derivada da curva de Termogravimetria
FRX	Espectroscopia por Fluorescência de raios X
FTIR	Espectroscopia na região do
IFG	Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás
IPT	Instituto de Pesquisas Tecnológicas
IV	Espectroscopia na Região do
LEM	Laboratório de Estruturas e Materiais
MCS	Material cimentício suplementar
Min	Minutos
Mpa	Mega Pascal, unidade de medida de resistência
NBR	Norma Brasileira
NM	Norma Mercosul
NMCS	Nano Materiais cimentícios suplementares
NS	Nanossílica
PECC	Programa de pós-graduação em estruturas e construção civil
PIM	Porosimetria por intrusão de mercúrio
RMN	Ressonância Magnética Nuclear

SP	Superplastificante
Temac	Teoria do Enfoque Meta Analítico
TG	Análise Termogravimétrica
UnB	Universidade de Brasília
P-REF	Pasta de Referência (100% CPI)
P-REF2NS	Pasta de cimento com nanossílica (98% CPI e 2% NS)
P-ACI	Pasta com Argila calcinada I (75% CPI e 25% ACI)
P-ACI2NS	Pasta com Argila Calcinada I e Nanossílica (75% CPI, 23% ACI e 2% NS)
P-ACII	Pasta com Argila calcinada II (75% CPI e 25% ACII)
P-ACI2NS	Pasta com Argila Calcinada II e Nanossílica (75% CPI, 23% ACI e 2% NS)
P-FS	Pasta com filer silícico (75% CPI e 25% FS)
P-FS2NS	Pasta com filer silícico e Nanossílica (75% CPI, 23% FS e 2% NS)
A-REF	Argamassa de Referência (100% CPI)
A-REF2NS	Argamassa de cimento com nanossílica (98% CPI e 2% NS)
A-ACI	Argamassa com Argila calcinada I (75% CPI e 25% ACI)
A-ACI2NS	Argamassa com Argila Calcinada I e Nanossílica (75% CPI, 23% ACI e 2% NS)
A-ACII	Argamassa com Argila calcinada II (75% CPI e 25% ACII)
A-ACI2NS	Argamassa com Argila Calcinada II e Nanossílica (75% CPI, 23% ACI e 2% NS)
A-FS	Argamassa com filer silícico (75% CPI e 25% FS)
A-FS2NS	Argamassa com filer silícico e Nanossílica (75% CPI, 23% FS e 2% NS)

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1.1 IMPORTÂNCIA DO TEMA.....	1
1.1.2 MOTIVAÇÃO DA PESQUISA	2
1.1.3 OBJETIVOS	4
1.1.4 Objetivo geral	4
1.1.5 Objetivos específicos	4
1.1.6 ESTRUTURA DA PROPOSTA DE PESQUISA	5
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
2.1 METODOLOGIA DA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
2.2 SUSTENTABILIDADE DO CIMENTO PORTLAND.....	19
2.3 MATERIAIS CIMENTÍCIOS SUPLEMENTARES (MCS's)	22
2.3.1 Argilas Calcinadas	26
2.3.2 Fíller Silícico.....	32
2.3.3 Nanossílica.....	35
2.4 MISTURAS TERNÁRIAS	42
3. PROGRAMA EXPERIMENTAL.....	48
3.1.1 Fatores de controle.....	48
3.1.2 Variáveis dependentes	49
3.2 FLUXOGRAMA DA PESQUISA	50
3.3 ETAPA 1 – PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	52
3.3.1 Argilas.....	52
3.3.2 Ensaio de caracterização inicial dos materiais	56
3.3.3 Variáveis da pesquisa para as etapas 2 e 3.....	59
3.3.4 Caracterização dos materiais industrializados	59
3.4 ETAPA 2: ESTUDO DAS PASTAS	65
3.4.1 Procedimento de mistura e moldagem.....	67
3.4.2 Redução de amostras, paralização da hidratação e moagem.	68
3.4.3 Ensaio de caracterização do estado fresco	69
3.4.3.1 Índice de consistência.....	69
3.4.3.1 Calorimetria por condução isotérmica	70
3.4.4 Ensaio de caracterização no estado endurecido	71
3.4.4.1 Resistência à compressão.....	71
3.4.5 Ensaio de caracterização da microestrutura	72

3.4.5.1	<i>Difração de Raios-X</i>	72
3.4.5.2	<i>Análise térmica (TG/DTG)</i>	72
3.4.5.3	<i>Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)</i>	73
3.4.5.4	<i>Ressonância Magnética Nuclear (RMN ²⁹Si)</i>	74
3.4.5.5	<i>Porosimetria por Intrusão de Mercúrio</i>	74
3.5	ETAPA 3: AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA EM ARGAMASSAS	75
3.5.1	Procedimento de mistura e moldagem Argamassa.....	77
3.5.2	Índice de consistência.....	78
3.5.3	Resistência à compressão das argamassas.....	78
3.5.4	Índice de desempenho e a pozolanicidade pela correlação com a resistência à compressão aos 7 dias.....	79
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	81
4.1	ETAPA 1 – PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	81
4.1.1	Argilas in natura.....	81
4.1.2	Argilas calcinadas e fíller silícico.....	85
4.2	ESTUDO DAS PASTAS	95
4.2.1	Avaliação do estado fresco das pastas de cimento.....	95
4.2.1.1	<i>Teor de aditivo e espalhamento do mini slump</i>	96
4.2.1.2	<i>Calorimetria por condução isotérmica</i>	97
4.2.2	Avaliação do estado Endurecido pastas.....	100
4.2.2.1	<i>Resistência à compressão</i>	100
4.2.3	Avaliação da microestrutura.....	105
4.2.3.1	<i>Difração de raios-x (DRX)</i>	106
4.2.3.2	<i>Termogravimetria (TG)</i>	110
4.2.3.3	<i>Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)</i>	119
4.2.3.4	<i>Ressonância magnética nuclear (RMN ²⁹Si)</i>	121
4.2.3.5	<i>Porosimetria por intrusão de mercúrio (PIM)</i>	129
4.3	AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA EM ARGAMASSAS	132
4.3.1	Avaliação do estado Fresco.....	132
4.3.1.1	<i>Índice de consistência</i>	132
4.3.2	Avaliação do estado endurecido argamassa.....	133
4.3.2.1	<i>Resistência à compressão</i>	133
4.3.2.2	<i>Índice de desempenho em todas as idades</i>	139

4.3.2.3 Pozolanidade pelo índice de desempenho aos 28 dias	140
5. Resumo dos resultados	Erro! Indicador não definido.
6. CONCLUSÕES.....	145
6.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	147
7. Referências	148

1. INTRODUÇÃO

1.1.1 IMPORTÂNCIA DO TEMA

O cimento Portland constitui um dos avanços tecnológicos mais importantes da história e seu consumo é sempre relacionado a consequências econômicas, sociais e ambientais. Suas propriedades como aglomerante são utilizadas para os mais diversos fins nos mais diversos tipos de industriais, em especial na construção civil. Apesar disso, o desenvolvimento sustentável deste material sempre foi um desafio.

De acordo com o Sindicato Nacional da Indústria do Cimento – SNIC (2019), a indústria do cimento em nível mundial contribui com aproximadamente 7% do total de emissões de CO₂ para a atmosfera. O Brasil se comprometeu a reduzir 30% das emissões de CO₂ em 2030 e alcançar a neutralidade até 2050 (ROADMAP, 2019).

Minimizar este problema ambiental é um dos grandes desafios da indústria cimenteira na atualidade. Desenvolvimento de cimentos Portland com materiais cimentícios suplementares, moagens mais eficientes e pesquisas com novos materiais são exemplos de estratégias utilizadas desde a década de 1990 que visam reduzir este impacto e reduzir danos ambientais mantendo a qualidade do aglomerante.

Uma das soluções para diminuição dos impactos ambientais causados pela produção do cimento é a utilização dos Materiais Cimentícios Suplementares (MCS). Os cimentos compostos com MCS's já são uma realidade e compõe a maioria dos cimentos comerciais vendidos pelo mundo. No entanto, alguns desses MCS's já atingiram o seu potencial de utilização ou apresentam limitações de fornecimento pois são subprodutos das indústrias. Neste aspecto surge uma nova tendência, as argilas calcinadas. As argilas apresentam alta disponibilidade em todo o planeta e a possibilidade do seu uso de altos percentuais de substituição ao cimento contribui para demanda sustentável.

Por outro lado, outra geração de produtos cimentícios estão em constante desenvolvimento nos últimos anos: os nano materiais cimentícios suplementares (NMCS). De acordo com Martins (2022), os NMCS são adições altamente reativas (em geral) enquadradas dentro da escala nanométrica e normalmente aplicadas em composições cimentícias em porcentagens inferiores a 5% a massa do cimento Portland. Entre os NMCS's mais comuns estão as nanossílicas (NS's).

As NS's possuem reatividade superior a microssílica. Essa reatividade deve-se principalmente a dois fatores: o químico pela maior intensidade das reações pozolânicas e o efeito físico relacionado ao tamanho menor de partículas ocasionando mais pontos de nucleação. De acordo com algumas pesquisas, as NS's podem ocasionar alterações significativas nas propriedades dos compósitos cimentícios, principalmente em termos das propriedades mecânicas, reológicas e de durabilidade (Lavergne *et al.*, 2019; Liu *et al.*, 2020; Senff *et al.*, 2012; Silvestre, Silvestre e Brito, De, 2016).

Outra perspectiva que pode solucionar o desafio ambiental da indústria do cimento são os aglomerantes (cimentos) formados por misturas ternárias (Costa *et al.*, 2022). As misturas ternárias cimentícias são composições formadas por 3 diferentes materiais com ou sem função aglomerante. Normalmente estas misturas são formados por cimento Portland, por uma adição de baixa reatividade ou de reatividade inferior ao cimento Portland mas com fácil acesso local e por uma adição altamente reativa (como por exemplo a nanossílica ou metacaulim) (Andrade, *et al.*, 2019). Neste sentido a argila calcinada é a principal adição utilizada no Distrito Federal e entorno, sendo seu estudo muito importante para o desenvolvimento da indústria local.

Neste contexto, esta pesquisa trata do desenvolvimento de uma mistura ternária de cimento Portland, argila calcinada (material com ampla disponibilidade local) e nanossílica coloidal (NMCS) para aplicação em compósitos cimentícios, tendo como referência adicional misturas com Fíller silícico, investigando propriedades mecânicas e microestrutura. Além do desenvolvimento, o estudo da microestrutura e das propriedades físicas das pastas de cimento Portland também foram objetos de estudo desta pesquisa.

1.1.2 MOTIVAÇÃO DA PESQUISA

Atualmente já se conhece os efeitos dos MCS's e NMCS's nas propriedades dos materiais cimentícios. No entanto, pouco se conhece sobre efeitos das misturas ternárias cimentícias, em especial o efeito da mistura de cimento Portland, argila calcinada e nanossílica, sobre as propriedades dos compostos cimentícios.

Estudos evidenciam que, apesar de manifesta a potencialidade das misturas ternárias cimentícias, o efeito sinérgico entre os materiais que compõem a mistura e os efeitos sobre microestruturas dessas formulações ainda não é bem compreendido. (Costa *et al.*, 2022;

Gesoglu *et al.*, 2016; Kaur, Singh e Kaushik, 2016; Lavergne *et al.*, 2019; Silva Andrade, da *et al.*, 2018, 2019).

Outra questão que evidencia a relevância atual do tema é o número de pesquisas crescente sobre as misturas ternárias cimentícias que ocorreu entre o ano de 2000 e 2023 (Figura 1-1). A bases de dados *Web of Science* foi utilizada para este levantamento utilizando como código de pesquisa: ((*ALL=(cement)*) AND *ALL=((nanosilica) OR (calcined clay)*)).

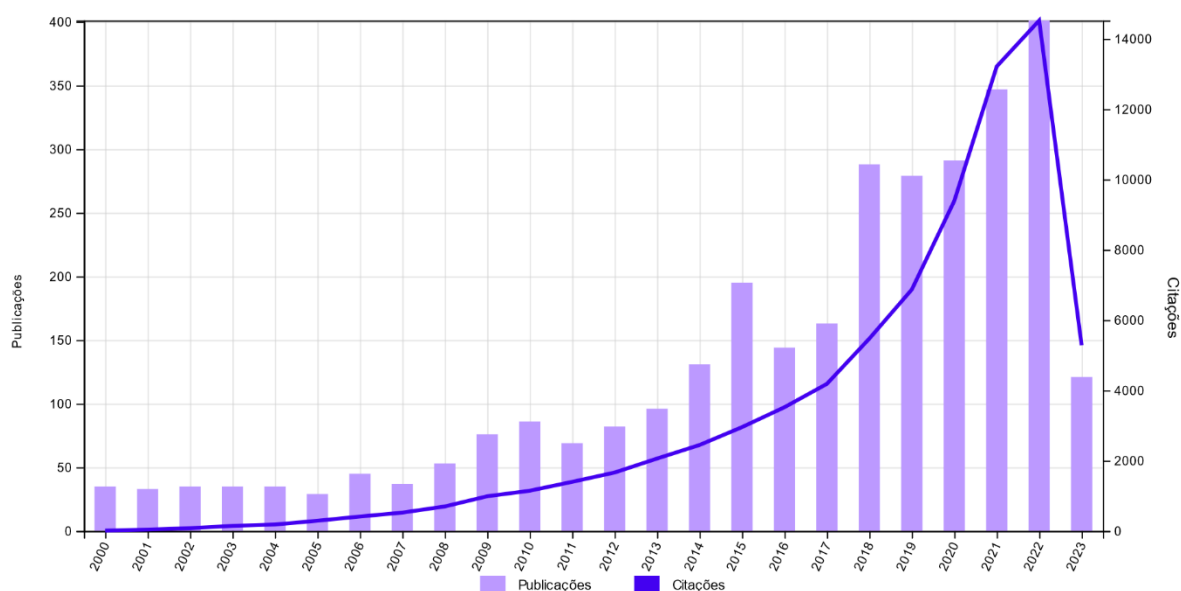


Figura 1-1: Número de publicações e citações por ano utilizando o código de pesquisa na base de dados da *Web of Science* (2023).

Além das pesquisas desenvolvidas nos centros especializados pelo mundo destaca-se no Brasil os estudos com misturas ternárias desenvolvidas pelo Grupo de Pesquisa e Inovação em Materiais Cimentícios da Universidade de Brasília. Esse trabalho segue a linha de pesquisa “Tecnologia, Processos, Componentes e Materiais de Construção” do Programa de Pós-Graduação em Estruturas e Construção Civil (PECC). Entre os estudos desse grupo, temos os desenvolvidos por AGOSTINHO; ALEXANDRE, 2021; FRAGA, 2019; PINHEIRO, 2016; REGO, 2004; SIMAS, 2018; ANDRADE (2017) sobre misturas ternárias envolvendo materiais cimentícios suplementar, estudos sobre o cimentos LC³ por Moreira e Rêgo (2020), misturas cimentícias de nanossílica com metacaulim por Ribeiro (2022), estudo de Gurgel (2020) sobre incorporação de nanossílica em misturas com alto teor de fíller silícico e pesquisa de Sousa (2019) sobre misturas ternárias com cimento e metacaulim.

Diante do exposto e na falta de pesquisas investigando a interação e uso simultâneo de argila calcinada e nanossílica, este estudo é de grande relevância, pois trabalha na avaliação de caracterização da microestrutura de pastas de cimento de misturas ternárias de cimento Portland, argila calcinada e nanossílica. É importante frisar que são poucos os trabalhos que tratam da microestrutura de pastas de cimento com misturas ternárias e o efeito da mistura da argila calcinada com a nanossílica em substituição ao cimento Portland, é uma lacuna na literatura. Além disso, a complexidade do tema, a multidisciplinaridade e a ampla variedade de processos relatados na literatura reforçam a necessidade de aprofundamento.

1.1.3 OBJETIVOS

1.1.4 Objetivo geral

O objetivo desta tese foi investigar o efeito de composições binárias e ternárias de cimento Portland, argila calcinada e/ou nanossílica na microestrutura e propriedades no estado fresco e endurecido de pastas e argamassas de cimento Portland.

1.1.5 Objetivos específicos

Os objetivos deste trabalho foram:

- Produzir e caracterizar duas argilas calcinadas a partir de *argilas in natura*, coletadas na indústria cimenteira, investigando a sua composição química, teor de metacaulinita, características físicas e a influência que estas características trazem às misturas cimentícias estudadas.
- Avaliar as propriedades físicas e microestruturais de pastas binárias e ternárias de cimento Portland, argila calcinada e nanossílica, por suas propriedades no estado fresco e endurecido.
- Comparar o efeito físico e pozolânico de argamassas com misturas binárias e ternárias de cimento Portland, argila calcinada e nanossílica, avaliando resistência à compressão e índice de desempenho.

1.1.6 ESTRUTURA DA PROPOSTA DE PESQUISA

Esta pesquisa de doutorado foi dividida em 5 capítulos. O primeiro capítulo contém a introdução com importância, motivação, objetivos e estrutura da tese. No segundo capítulo foi apresentado o estado da arte sobre os MCS e NMCS. Foram abordados também os compósitos cimentícios com argilas calcinadas e estudos contendo as misturas ternárias e desempenhos desenvolvidos por elas.

O terceiro capítulo aborda o programa experimental que foi desenvolvido para alcance dos objetivos. O programa experimental foi dividido em 3 fases:

- Produção e caracterização dos materiais: com o desenvolvimento dos materiais cimentícios suplementares, especificadamente da argila calcinada, contendo a caracterização dos materiais utilizados na pesquisa;
- Estudo das pastas: com as moldagens das pastas de cimento Portland, argila calcinada e nanossílica e avaliação das propriedades físicas (resistência à compressão e propriedades no estado fresco) com a caracterização microestrutural das pastas de cimento Portland, argila calcinada e nanossílica.
- Avaliação da resistência em argamassas: onde foi feita uma aplicação tecnológica dos aglomerantes em argamassas para avaliação no estado fresco, índice de pozolanicidade e resistência à compressão.

O capítulo 4 traz os resultados experimentais obtidos com análise e discussões dos dados. A apresentação dos resultados e discussões segue a ordem das etapas desenvolvidas no programa experimental.

As conclusões obtidas com base nos resultados experimentais e sugestões de trabalhos futuros foram apresentadas no quinto capítulo.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 METODOLOGIA DA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão bibliográfica desta pesquisa foi realizada com auxílio dos dados de estudos em misturas binárias e ternárias com cimento Portland e diferentes MCS's. Esses estudos em sua maioria abordaram a adição destes materiais nas propriedades do estado fresco, na microestrutura e no desempenho mecânico de materiais cimentícios.

Para organização bibliográfica desta temática foi utilizada a Teoria do Enfoque Meta Analítico (TEMAC), descrita por Mariano e Santos (2017). As bases de dados utilizadas foram *Web of Science*, *Scopus* e *Google Acadêmico*. A Figura 2-1 mostra os descritores em português utilizados nas buscas nas plataformas citadas. Lembrando que os códigos de pesquisas para as bases de dados foram traduzidos para o inglês, exceto para as buscas no *Google Acadêmico*.

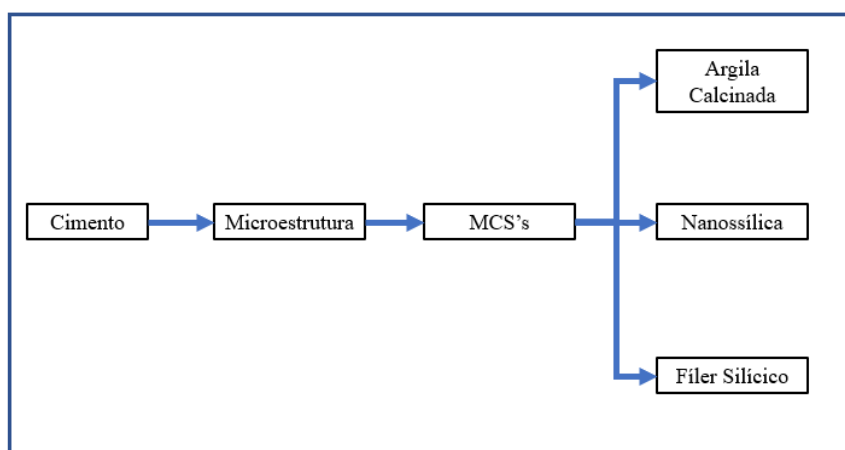


Figura 2-1 – Descritores utilizados para pesquisa nas bases de dados.

As bases de dados *Web of Science* e *Scopus* foram escolhidas por englobarem as principais publicações internacionais da área. Nas três bases de dados pesquisadas, o ano de publicação dos artigos foi delimitado entre 2003 e 2023, sendo a última data de coleta dos dados no dia 05 de junho de 2023.

Nesse período, foram encontrados 1719 artigos na base de dados *Scopus* através do código de pesquisa: ((ALL=(cement)) AND ALL=((nanossilica) OR (calcined clay))). Na base de dados *Web of Science* foram encontrados 3004 artigos através do seguinte código de busca: (cement) AND (nanossilica) OR (calcined clay). Na base de dados do *Google Acadêmico* 53 trabalhos

foram mostrados a partir do seguinte código de pesquisa: “cimento”, “nanossílica” e “argila calcinada”. Dentre os arquivos estão dissertações, teses, artigos em anais de congressos, capítulos de livro e artigos em periódicos.

Foi verificado que em todas as bases de dados pesquisadas houve aumento no número de publicações ao longo do tempo, mostrando o crescente interesse pelo tema nos últimos anos. É notável que a base de dados *Web of Science* foi a que resultou no maior número de artigos encontrados, bem como foi a que mostrou maior aumento do número de artigos publicados ao longo do tempo, dobrando o número de publicações a cada dois anos.

A base de dados *Google Acadêmico* foi a que resultou no menor número de publicações devido à limitação dos descritores pesquisados em português, porém ela foi importante para verificar as pesquisas publicadas no Brasil.

Ao unir as informações das três bases de dados, foi possível realizar algumas análises. Na Figura 2-2 é mostrada uma nuvem de palavras com as 30 palavras-chave que mais se repetem nos artigos selecionados.

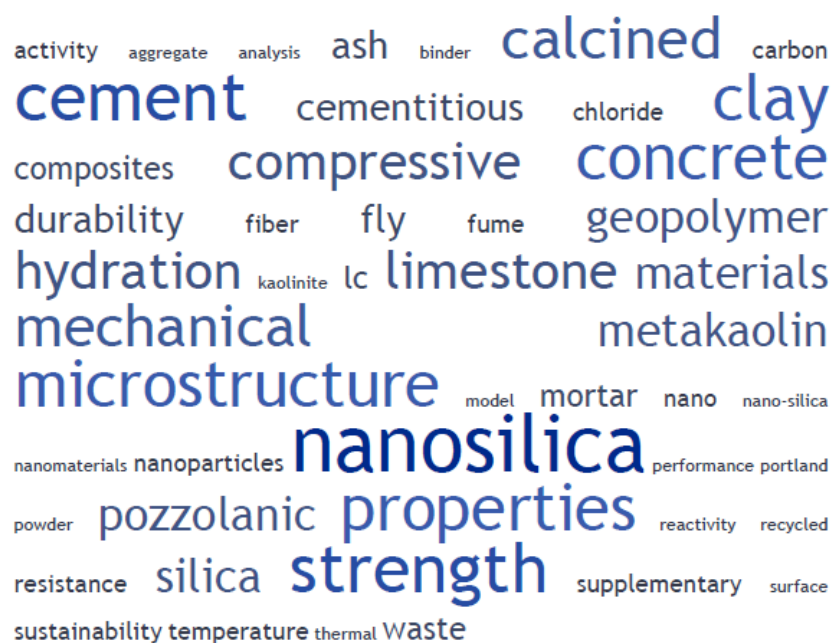


Figura 2-2: Principais palavras-chave sobre a temática desta pesquisa.

Dentre as trinta palavras-chave que mais se repetem, observou-se que algumas são utilizadas simultaneamente em diferentes pesquisas, conforme mostrado na Figura 2-3.

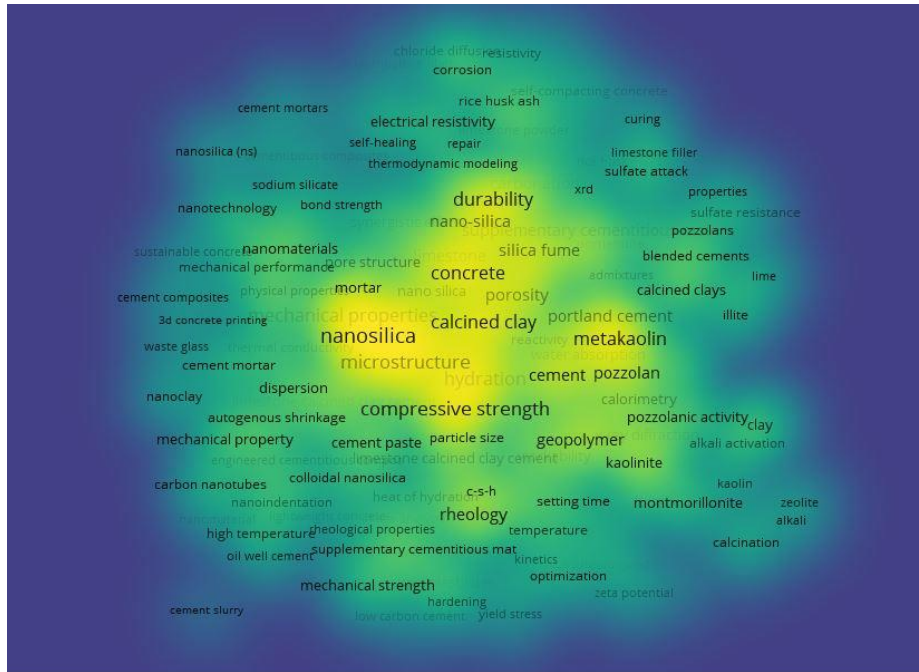


Figura 2-3: Mapa de calor das palavras-chave utilizadas em conjunto.

A partir do mapa de calor mostrado na Figura 2-3, pode-se observar a formação de 1 grupo em que as palavras são citadas mais vezes em conjunto, conforme mostrado pela cor amarela. As palavras *calcined clay* (argila calcinada), *nanossílica* (nanossílica), *concrete* (concreto), são as palavras que mais se repetem. Próximo a elas, aparecem as palavras *metakaolin* (metacaulim), *durability* (durabilidade). Isso indica um elevado interesse nos estudos dessa área.

Países como China, Estados Unidos e Irã são três países que possuem muitas publicações em coautoria, sendo a China o principal país desse grupo. O Brasil possui algumas pesquisas em conjunto com Portugal, Espanha e França. Dentre essas pesquisas, destacam-se algumas realizadas no PECC/UnB em parceria com o *Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja* (IETCC/Espanha) e com a Universidade Politécnica de Madrid (UPM/Espanha) (ANDRADE *et al.*, 2018; ANDRADE *et al.*, 2019; ANDRADE *et al.*, 2020; RÊGO *et al.*, 2019).

Outra análise realizada foi dos artigos mais citados. Na Figura 2-4 é mostrado o mapa de calor dos artigos mais citados identificados pelo primeiro autor.

As principais fases do cimento Portland podem ser categorizadas em três tipos: as fases dos silicatos, conhecidas por C_3S (silicato tricálcico) e C_2S (silicato bicálcico), a fase dos aluminatos (C_3A) e a fase dos ferro-aluminatos (C_4AF).

O C_3S , também conhecido como Alita, é o principal composto do cimento Portland. É formada por silicato tricálcico (Ca_3SiO_5), que pode ser escrita como $3CaO.SiO_2$, resultando daí a abreviatura C_3S . Sua hidratação é a que mais contribui com a resistência do cimento até os 28 dias (NEVILLE; BROOKS, 2013).

No processo de hidratação cimento Portland, a alita acelera o endurecimento, aumenta o calor de hidratação é responsável pelas resistências mecânicas iniciais. Alita apresenta seus cristais em forma prismática hexagonal e quando esse cristal desenvolve todas as faces do hexágono é denominado idiomórfico. A dimensão média dos cristais de alita é outra característica importante do clínquer, que são decorrentes das condições no interior do forno que proporcionam impacto no desempenho do produto final, o cimento (BATTAGIN, 2011).

O C_2S , conhecido como Belita, é o segundo composto mais presente no cimento Portland, sendo formada por silicato bicálcico (Ca_2SiO_4), que pode ser escrita como $2CaO.SiO_2$ e abreviatura C_2S , que também tem sua composição e estrutura modificada por substituições iônicas. Embora a resistência alcançada por esse composto após a completa hidratação seja semelhante ao do C_3S , como sua hidratação é mais lenta, logo sua contribuição à resistência do material é maior nas idades posteriores aos 28 dias (GARTNER et al., 2001).

O Aluminato tricálcico (C_3A) é o principal aluminato presente no cimento. Ele reage rapidamente com a água e pode causar características indesejáveis ao produto hidratado. Para que isso não ocorra é adicionado a gipsita para manter o controle da pega (LEA, 2004).

O Ferro-aluminatotetracálcico (C_4AF) é o mais comum dentre os compostos ferroaluminatos cálcicos encontrados no cimento, tem importante função na resistência química do cimento, em especial ao ataque de sulfatos às estruturas de concreto (BATTAGIN, 2011).

Ao cimento também são adicionados os sulfatos sob forma de gipsita ($CaSO_4.2H_2O$), embora também se encontre anidrita ($CaSO_4$). Outros sulfatos podem ser encontrados sob a forma de bassanita ($CaSO_4.0,5H_2O$), provenientes da desidratação da gipsita durante a moagem (BULLARD et al., 2011).

A hidratação do cimento Portland ocorre quando um composto anidro é misturado com água. Os produtos hidratados deverão atender às necessidades de engenharia, tais como resistência mecânica e estabilidade de volume (JUILLAND, 2009). Assim, o termo hidratação do cimento, se refere à reação química deste com água, convertendo-se em hidrato, devido à introdução de água em suas moléculas (TAYLOR, 1998; SCRIVENER, 2015).

Em contato com ar úmido, o cimento Portland pode iniciar sua hidratação parcial, enquanto, para sua completa hidratação, é necessária uma quantidade suficiente de água (LEA, 2004). Esta quantidade de água misturada ao cimento forma a pasta, onde ocorre a pega e o endurecimento (TAYLOR, 1990).

O tempo decorrente entre a adição de água até o início das reações com os componentes do cimento é chamado tempo de início de pega. O início dessas reações é caracterizado pelo aumento brusco da viscosidade e pela elevação da temperatura. Quando a pasta passa a ser indeformável para pequenas cargas e se torna um bloco monolítico (rígido), atinge-se o fim da pega. A partir daí, inicia-se a fase de endurecimento, na qual as reações químicas do interior da pasta prosseguem, aumentando a coesão e resistência (MEHTA; MONTEIRO, 2014).

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

A reação de hidratação do cimento Portland é um processo exotérmico, complexo e envolve conversão de espécies químicas anidras em hidratos, que pode ser dividido em cinco fases (TAYLOR, 1997). Na Figura 2.1 observa-se a curva de calor liberado a partir do momento em que se mistura o cimento com a água e ocorrem as reações de hidrólise e exotérmicas (LAGUNA; IKEMATSU, 2009).

A etapas envolvidas na hidratação do cimento Portland são variadas, sendo as reações simultâneas, dinâmicas e complexas (BULLARD et al., 2011; NEVILLE, 2016, MACIEL, 2017):

- Dissolução: em contato com a água, ocorre o destacamento de unidades moleculares da superfície das partículas sólidas. Embora as propriedades da interface solução-superfície sólida tenham influência sobre a dissolução, o fator limitante do processo é verificado pela condição de saturação, isto é, pela diferença entre a solubilidade e a atividade iônica do mineral em solução (JUILLAND et al., 2010; NICOLEAU et al., 2013; MACIEL, 2017);

- Difusão: transporte dos íons dissolvidos através da solução de poros entre as partículas das suspensões cimentícias (MILLS; LOBO, 2013);
- Complexação: a dissolução disponibiliza os solutos para a solução, enquanto a difusão os coloca em contato, formando assim íons complexos que permanecem em solução (MOREL; HERING, 1993);
- Nucleação: surgimento de pontos de precipitação de estruturas cristalinas ou amorfas na solução ou na superfície do material. Pode ocorrer de forma heterogênea nas superfícies sólidas do material ou de forma homogênea na solução (SCHERER et al., 2012);
- Crescimento: nos pontos nos quais há precipitação de hidratos, ocorre a incorporação de unidades moleculares nas estruturas cristalinas e amorfas pré-existentes pela nucleação dos cristais (BURTON et al., 1951; GARTNER, 1997);
- Adsorção: ligação entre os íons ou outras unidades moleculares em uma superfície sólida (WHALEN, 1983);

Nos primeiros estágios, a reação de hidratação ocorre sob o mecanismo de dissolução-precipitação, onde a dissolução das fases anidras do cimento é seguida pela precipitação dos hidratos após se atingir a concentração iônica limite na solução, ditada pelo seu respectivo produto de solubilidade (SCRIVENER et al., 2015).

Durante a hidratação do C_3S , o forma-se o silicato de cálcio hidratado (C-S-H) (STARK, 2011; SCRIVENER et al., 2015). A taxa de formação do C-S-H e dos outros hidratos é variável ao longo do processo, sobretudo quando se analisam as primeiras idades. Na literatura, observa-se muitos estudos avaliando a cinética de reação, os quais sugerem que a taxa de reação é controlada pelo fenômeno de nucleação e crescimento dos cristais (HUBLER et al., 2011).

A análise da hidratação do cimento Portland pode ser dividida em 5 (cinco) fases segundo a liberação de calor na reação obtido a partir de ensaios de calorimetria isotérmica. Baseando-se nos dados obtidos na literatura, uma curva típica de fluxo de calor para o cimento Portland comum está apresentada na Figura 2.1, além das cinéticas de reação de cada uma das principais fases do cimento: C_3S (KUMAR; BISHNOI; SCRIVENER, 2012), C_2S (SÁNCHEZ-HERRERO; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ; PALOMO, 2017), C_3A (MINARD et al., 2007) e C_4AF (FUKUHARA et al., 1981).

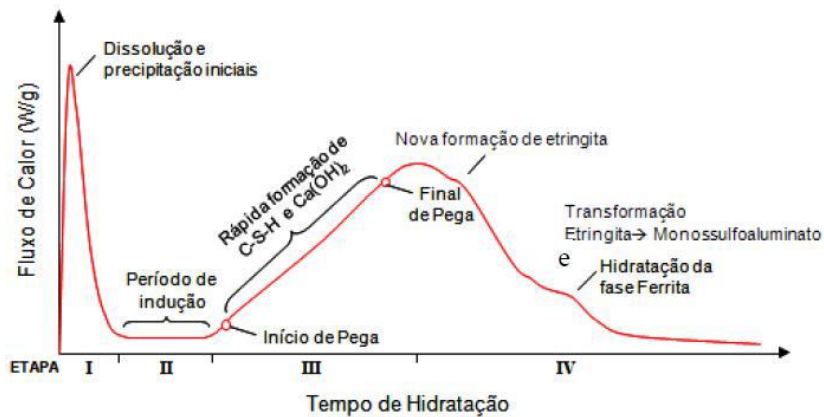


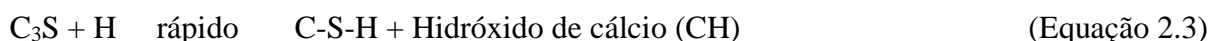
Figura 2.1 – Curva esquemática de calor da hidratação do cimento Portland.

Fonte: Adaptado de Jawed, Skalny, Young, (1983).

A fase de silicato de cálcio hidratado (C-S-H) compõe cerca de 50 a 60% do volume de sólidos na pasta de cimento completamente hidratada, sendo o principal responsável pela resistência mecânica da pasta de cimento Portland (MEHTA; MONTEIRO, 2014).

O C-S-H é formado por CaO (C), SiO₂ (S) e H₂O (H), respectivamente, os hifens indicam uma estequiometria indefinida. Ele é formado junto com o hidróxido de cálcio durante a reação química dos silicatos (RAKI et al., 2010).

Compostos de hidratação do cimento com adições de nanossílicas, reagem com o hidróxido de cálcio, gerado na hidratação do cimento, formando silicatos de cálcio hidratado (C-S-H) adicional (Equação 1), colaborando para diminuição de espaços vazios e para o ganho de resistência (DURGUN; ATAHAN, 2017; JAMSHEER et al., 2018; PEREZ et al., 2015a; SENFF et al., 2010). Essa reação é conhecida como reação pozolânica e corresponde ao efeito químico dos NMCS em meio cimentício.



O silicato de cálcio hidratado (C-S-H) formado na hidratação cimento e na reação pozolânica é a fase principal que combina os agregados, formando a resistência e outras propriedades

macroscópicas dos compósitos cimentícios. O tamanho da unidade estrutural básica do C-S-H está na faixa dos nanômetros (DU et al., 2019; RAKI et al., 2010).

a) Estágio inicial ou de pré-indução (Estágio I)

Nesse estágio, é formado monossulfoaluminato de cálcio hidratado (AFm) e em menor medida de etringita (AFt), com concomitante brusca redução da concentração de íons cálcio e sulfato em solução. Em imagens obtidas por microscopia eletrônica em pastas com curtos períodos de hidratação (em torno de 5 minutos), hidratos em formato de placas identificadas como fase AFm se incrustam na superfície dos grãos, enquanto pequenas agulhas identificadas como etringita também são observadas (MINARD et al., 2007). No mesmo período, após um pico de concentração de sílica em solução, também se inicia a precipitação de C-S-H por nucleação (GARRAULT-GAUFFINET; NONAT, 1999).

De acordo com Taylor (1997), a etringita é a mais importante das fases resultantes da hidratação dos aluminatos e ferritas de cálcio na presença de sulfatos.

Dependendo da proporção alumina-sulfato, após alguns dias a etringita pode tornar-se instável e se decompor, formando progressivamente o $C_4A\bar{S}H_{18}$ (monossulfato hidratado). O monossulfato tem formato de cristais de placas hexagonais e sua presença torna o concreto vulnerável ao ataque por sulfatos (MEHTA; MONTEIRO, 2014; TAYLOR, 1997).

Na Figura 2.3 verifica-se o processo de formação da etringita durante a hidratação do cimento Portland.

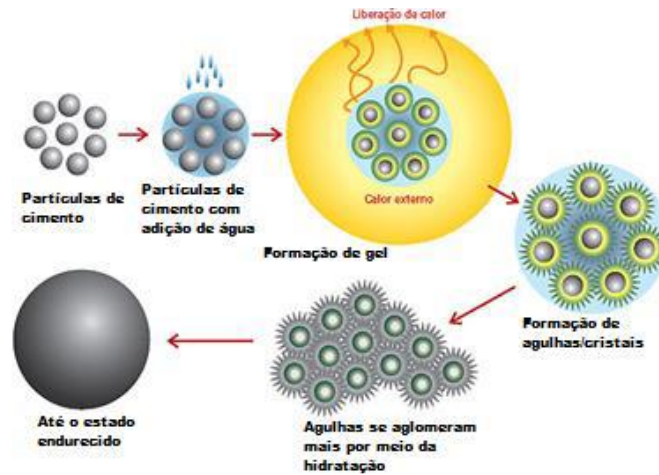


Figura 2.3 – Formação de agulhas de etringita durante o processo de hidratação do cimento Portland.

Fonte: Laguna e Ikematsu (2009), adaptado de Mehta e Monteiro (1994).

b) Período de indução (Estágio II)

Neste estágio, verifica-se uma camada de gel se depositando sobre os grãos anidros de cimento, formando uma espécie de barreira entre as fases anidras e a solução aquosa. Apresenta o mínimo de calor da reação de hidratação do cimento, com início do crescimento de C-S-H (GARTNER et al., 2016).

Tem duração aproximada entre 30 minutos e 3 horas, que se finaliza quando a camada de gel depositada sobre os grãos de clínquer é destruída ou se torna mais permeável à difusão iônica., nesta fase o cimento permanece plástico com boa trabalhabilidade (RAMACHANDRAN, 2002). Este gel amorfo e coloidal é originado a partir da precipitação inicial da etringita, e em menor escala, de C-S-H, sendo rico em sílica e alumínio e com presença de íons cálcio e sulfato (NELSON; GUILLOT, 2006).

Este período é de extrema importância prática nos canteiros de obra, pois proporciona um tempo para que o concreto ou argamassa sejam transportados e lançados antes de endurecer (SCRIVENER; NONAT, 2011).

Várias teorias foram elaboradas nas últimas décadas para explicar tal fenômeno, mas a mais aceita atualmente é de que a cinética de reação é influenciada pela diminuição da taxa de dissolução e está dependente da insaturação da solução em relação à fase em dissolução

(SCRIVENER et al., 2015). Nesse período, a solução se concentra gradativamente em relação aos íons silicato, que formam os núcleos de cristalização, e aos íons de Ca^{+2} , sendo que a reação se intensifica somente quando esses íons atingem determinada concentração.

De maneira geral, essa teoria é conhecida como geoquímica, por que o mesmo fenômeno ocorre em outros minerais que também têm sua taxa de dissolução dependente da condição de saturação da solução (ARVIDSON et al., 2003; ARVIDSON; FISCHER; LUTTGE, 2008; LASAGA; LUTTGE, 2001). Ela também está alinhada com os dados experimentais que mostram que a cinética de reação é fortemente relacionada com os defeitos de superfície das partículas (BAZZONI; CANTONI; SCRIVENER, 2014b). Na Figura 2.2, pode-se verificar a superfície de alita sintetizada após 2 e 30 minutos de hidratação, mostram que em água deionizada (a) e (b) os defeitos são os pontos preferenciais onde ocorre a dissolução, enquanto em solução saturada com hidróxido de cálcio (b) e (d) a precipitação de hidratos ocorre preferencialmente nesses defeitos.

Essa hipótese condiz ainda com o monitoramento da presença de portlandita em uma solução com concentração constante de íons cálcio (abaixo da condição de saturação do C-S-H) (DAMIDOT et al., 1990; SCRIVENER; NONAT, 201; MACIEL, 2017). Nesses estudos, foi verificado que a precipitação de hidróxido de cálcio se inicia no fim do período de indução, pois esse processo retira íons cálcio da solução e contribui com a insaturação da solução em relação ao C_3S , com consequente aceleração da hidratação.

Embora a hidratação do C_3S seja correlata com a hidratação do cimento, uma vez que é a principal fase do sistema, a presença de outros íons em solução pode alterar a sua cinética de reação. Íons aluminato $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$, por exemplo, paralisam o C-S-H formado, fazendo com que este não se torne ponto de nucleação, de modo a aumentar o período de indução em suspensões de C_3S puro (BEGARIN et al., 2011).

Esse efeito é responsável pela significativa diferença entre a cinética de reação de suspensões de C_3S puro e de alita, uma vez que este último possui em sua composição íons alumínio como substituinte. Na presença de íons sulfato, no entanto, esse efeito retardador é minimizado, pois o sulfato e parte dos íons aluminatos em solução formam hidratos, como a etringita e monossulfoaluminato de cálcio, deixando de retardar a cinética de reação do C_3S e antecipando o fim do período de indução (QUENNOZ; SCRIVENER, 2013; MACIEL, 2017).

c) Período de aceleração (Estágio III)

Predomina o mecanismo de dissolução-precipitação, com conseqüente supersaturação iônica da fase aquosa e rápida formação de C-S-H. Os principais produtos formados são C-S-H e CH (Ca(OH)₂). Correspondem à reação do estágio III, que resulta em um declínio gradual da concentração de íons Ca²⁺ na solução. Este período finaliza com o aparecimento do segundo pico na curva (Figura 2.1) e sinaliza o início da desaceleração na geração de calor do sistema.

O fenômeno da pega se dá no decorrer do período de aceleração, em que os silicatos, sobretudo a alita (C₃S), passam a se hidratar rapidamente até atingir a taxa máxima de hidratação ao final desse período, que corresponde ao máximo de calor liberado. Ocorre também precipitação da etringita. A taxa de hidratação neste período é controlada pela formação do C-S-H. Durante o período de aceleração, a taxa e a extensão da hidratação são dependentes da área específica do clínquer (MOSTAFÁ; BROWN, 2005).

O termo pega define o estado de solidificação da pasta. O começo da solidificação é chamado início da pega, que define o instante em que a pasta se torna não trabalhável. O momento da pega pode ser definido pelo teste de Vicat. A resistência da pasta de cimento fresca é muito baixa, pois apenas uma pequena parcela do C₃S foi hidratado. O avanço da reação de hidratação resulta no aumento da resistência e na redução da permeabilidade e da porosidade, fenômeno chamado de endurecimento (METHA; MONTEIRO, 2014). Na Figura 2.6, pode-se visualizar a evolução da formação dos produtos da hidratação em função da idade da pasta, estabelecendo-se uma correlação com o aspecto físico e com o desenvolvimento da microestrutura da pasta de cimento Portland.

A taxa de reação durante o período de aceleração pode ser expressa como uma derivada do grau de hidratação, da/dt , com taxa de aumento na ordem de αr e $2/3 < r < 1$ (MINARD et al., 2007). Tal taxa é relacionada com a quantidade de pontos iniciais de nucleação que, por sua vez, depende da taxa de dissolução do C₃S e da concentração inicial da solução (SCRIVENER; NONAT, 2011). Na hidratação do cimento Portland comum sem adições, o C-S-H funciona como ponto de nucleação para a precipitação de novos hidratos, com sua área superficial específica proporcional à taxa de reação do C₃S durante o período de aceleração.

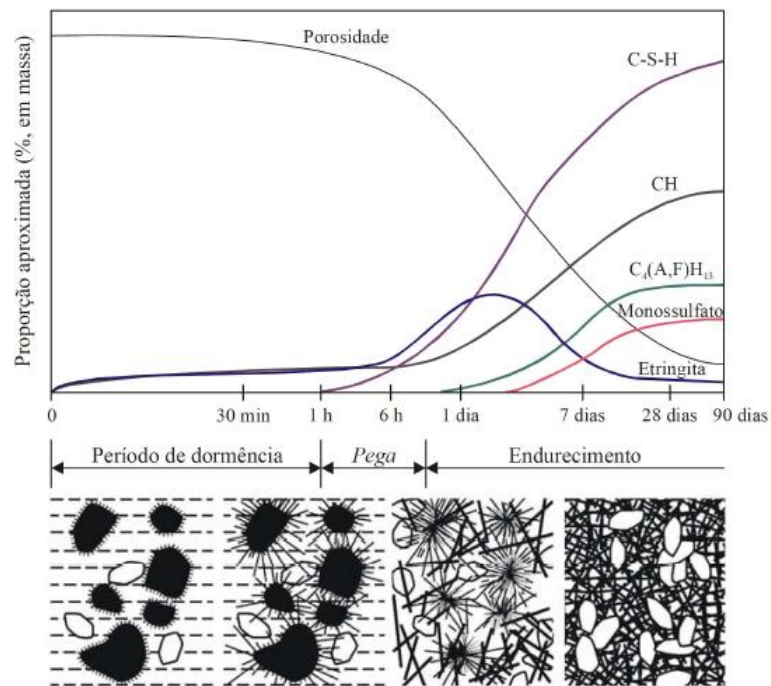


Figura 2.6 - Evolução da formação dos produtos da hidratação em função da idade das pastas e relação com o aspecto físico e desenvolvimento da microestrutura da pasta de cimento (CORDEIRO, 2006).

Berodier e Scrivener (2014) destacam que, na presença de adições, mesmo que não sejam reativas, a cinética de hidratação do sistema é afetada, sobretudo nas primeiras 24 horas de hidratação, em função dos seguintes efeitos físicos:

- Efeito de diluição: Na prática, a inclusão de outros minerais ao cimento significa um aumento da relação água/cimento (LAWRENCE et al, 2003), fazendo com que a supersaturação necessária para a precipitação dos hidratos fique mais difícil (BERODIER; SCRIVENER, 2014). Além disso, maior espaço é encontrado entre as partículas, o que dificulta a formação da rede de hidratos responsável por propiciar resistência à pasta (BENTZ et al., 2009; LOTHENBACH et al., 2011).
- Efeito da distribuição granulométrica: pouco reportado na literatura, está relacionado com a porosidade de empacotamento inicial da mistura, que por sua vez está relacionada com a finura e a quantidade de mineral adicionado. Deste modo, à medida que as partículas estiverem mais próximas, a formação da rede de hidratos é facilitada (BERODIER; SCRIVENER, 2014; LAWRENCE et al; 2003);

- Efeito de nucleação: está relacionado com a aceleração química do cimento pela diminuição da energia de barreira presente na superfície do material sólido. Como a reação de hidratação do cimento funciona com base no mecanismo de dissolução- precipitação, a alteração da energia de superfície induz a aceleração da precipitação dos hidratos. Assim, ao acelerar a hidratação, a nucleação funciona como uma compensação ao efeito de diluição (LAWRENCE et al., 2003).

d) Período de desaceleração (Estágio IV)

Tem início com diminuição gradual da taxa da evolução do calor, em função da redução gradual na concentração de íons da solução, em decorrência da precipitação de hidratos que recobrem as partículas do cimento e dificultam a solubilização das fases anidras (MEHTA; MONTEIRO, 2014). Após o período aproximado de 24h tem-se continuidade das reações lentas que dão origem também a C-S-H e CH. Segundo Lyra (2010), o mecanismo de reação passa a ser controlado por difusão iônica ou por reação topoquímica. Alguns tipos de cimentos com C₃A, em geral, maior que 12% exibem um p

Existem duas hipóteses que buscam explicar essa diminuição na cinética de hidratação do C₃A: recobrimento dessa fase por uma camada de hidratos (etringita e monossulfoaluminato de cálcio) ou adsorção de íons liberados em solução pela dissolução de sulfatos de cálcio, sobretudo íons SO₄²⁻, sobre a fase C₃A.

2.2 IMPACTOS NA SUSTENTABILIDADE DO CIMENTO PORTLAND

O cimento Portland é o nome dado ao cimento obtido pela mistura de calcário, argila e outros materiais silicosos, alumina e materiais que contenham óxido de ferro. Esta mistura é queimada em altas temperaturas sendo o material resultante dessa queima, o clínquer, moído (Neville, 2015).

Durante a produção do clínquer, aproximadamente 60% de CO₂ é gerado pela calcinação do calcário e os outros 40% pela combustão dos combustíveis fósseis usados nos fornos de calcinação (RODRIGUEZ, FRÍAS e TOBÓN, 2021; ZANCHETTA, 2021). A Figura 2-5 apresenta a ilustração das etapas do processo de produção do clínquer e as respectivas liberações de CO₂ durante o processo.

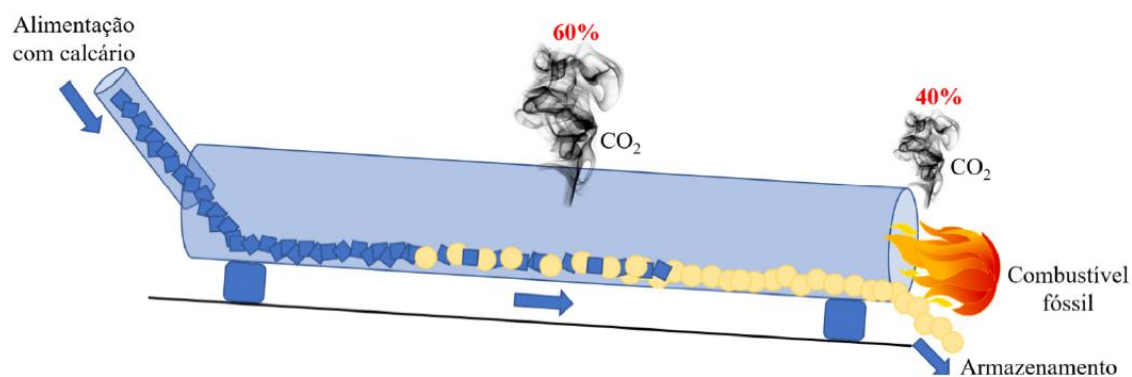


Figura 2-5: Ilustração do processo de produção do clínquer em fornos rotativos e as respectivas liberações de CO₂ (ZANCHETTA, 2021).

Conforme esquema ilustrativo apresentado na Figura 2-5 a maior parte da liberação de CO₂ durante a produção do cimento é oriunda da calcinação do calcário (CaCO₃). A descarbonatação do CaCO₃ ocorre em temperaturas próximas à 900°C e os fornos rotativos para produção de clínquer chegam a temperaturas próximas de 1450°C. Neste contexto, nota-se que a redução de clínquer no cimento Portland resulta diretamente na redução de dióxido de carbono (Gartner, 2004; Schneider *et al.*, 2011; Sousa *et al.*, 2023; Sousa e Bogas, 2021).

Entretanto, outros materiais podem ser introduzidos à mistura dando origem aos chamados cimento compostos com MCS's (Materiais Cimentícios Suplementares). Além de melhorar algumas propriedades, estes materiais constituíam tentativas de minimização de custos de produção e a diminuição dos impactos ambientais gerados durante o processo de produção (Zampieri, 1993).

Conforme a ABNT NBR 16697 (2018) promoveu a permissão de limites mais altos de teor de filler calcário para todos os tipos de cimento e em especial ao cimento CII-F que passou de 10% para 25% e no teor máximo de escória granulada de alto-forno no CP III, que passou de 70% para 75%, mantendo-se, contudo, o teor mínimo de clínquer em 25%, como previa a norma anterior. Consequentemente, houve necessidade de ajustes nas tolerâncias de algumas propriedades químicas em função do incremento do teor de adições.

Outros materiais podem ser classificados como inertes ou reativos. Os reativos, conhecidos como materiais cimentícios suplementares -MCS- (materiais cimentícios suplementar reativas em sua maioria) reagem quimicamente quando misturados com cimento e água, contribuindo para a resistência do produto, propriedade conhecida como atividade pozolânica. A utilização

destes MCS contribui para diminuição do Fator Clínquer. A Figura 2-6 indica a previsão de diminuição do Fator Clínquer até 2050 na indústria do cimento brasileira, em um cenário onde o aumento da temperatura média global seja de 2°C, desde que adotadas as medidas de redução (Visedo, Gonzalo e Pecchio, 2019).

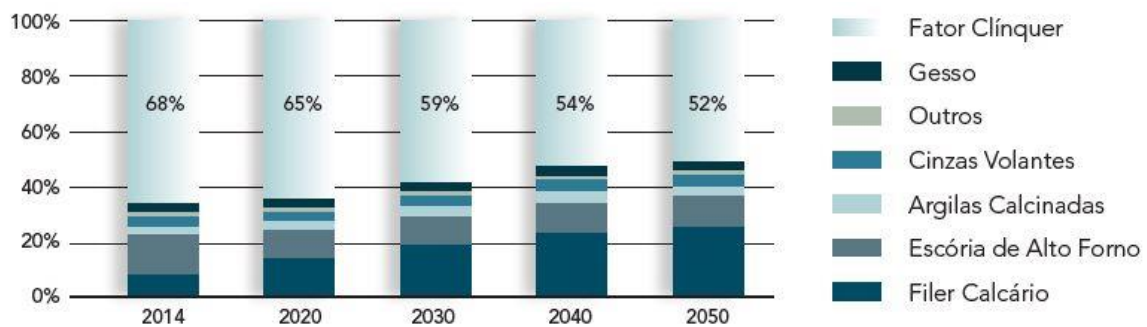


Figura 2-6: Evolução da utilização de MCS de clínquer em "Cenário 2°C" (Roadmap, 2019)

É possível notar que existe uma tendência grande da diminuição do Fator Clínquer em função da adição de outros componentes no cimento. Além disso neste cenário é previsto a limitação dos materiais mais utilizados, como escória de alto forno e cinzas volante. Estes materiais dependem de processos industriais ficando condicionados a sazonalidades ou limitações destas atividades (Scrivener, 2014).

Uma alternativa para esta limitação são os MCS's naturais. A argila é uma matéria-prima abundante e facilmente disponível, podendo ser transformada em um MCS valiosa para o cimento (Scrivener, 2014b). Além disso, a argila calcinada possui propriedades que podem contribuir para a melhoria das características do concreto, como a redução da permeabilidade e aumento da durabilidade. Sua utilização como MCS é uma alternativa sustentável e economicamente viável, promovendo a redução do Fator Clínquer (Becerra-Duitama e Rojas-Avellaneda, 2022; Scrivener *et al.*, 2017; Scrivener e Favier, 2015; Sharma *et al.*, 2021; Zunino, Martirena e Scrivener, 2021).

No tópico a seguir serão abordados os materiais cimentícios suplementares e seus efeitos em compósitos cimentícios. Entre os MCS's abordados destaque para a NS, argilas calcinadas e fíller silícico que são o foco desta tese.

2.3 MATERIAIS CIMENTÍCIOS SUPLEMENTARES (MCS's)

O uso de materiais cimentícios suplementares (MCS's) na produção de concreto tem aumentado globalmente ao longo das últimas décadas. Esses materiais têm a capacidade de melhorar as propriedades mecânicas e de durabilidade do concreto, além de contribuir para a mitigação do impacto ambiental associado à indústria da construção. Os MCS's são utilizados como substitutos do cimento Portland no concreto, reduzindo a quantidade de cimento necessário para alcançar o desempenho desejado (Hooton e Bickley, 2014; Knight, Cunningham e Miller, 2023; Lothenbach, Scrivener e Hooton, R D, 2011; Paris *et al.*, 2016).

Alguns dos MCS's mais utilizados são subprodutos de processos industriais, como cinzas volantes resultantes da queima de carvão, escórias de alto-forno da indústria siderúrgica e sílica ativa proveniente da produção de ferrosilício (Siddique e Khan, 2011). No entanto, tem havido um maior interesse em materiais naturais com atividade pozolânica, como xistos e argilas calcinadas, incluindo o metacaulim. As argilas calcinadas e os xistos são utilizados como substitutos do cimento, enquanto o metacaulim é mais comumente usado como aditivo ao cimento e é oriundo da calcinação de argilas cauliníticas puras (Arvaniti *et al.*, 2015).

Para fins de controle industrial, as principais características medidas nos pós são a área de superfície específica, a distribuição de tamanho de partículas, a forma das partículas e a densidade. A área de superfície específica, definida em relação à massa, é a propriedade mais frequentemente utilizada para descrever a finura do cimento Portland (Metha, P. K. ; Monteiro, 2014; Neville, 2015).

No entanto, essa medida é um parâmetro geral e não fornece informações detalhadas sobre a distribuição real do tamanho das partículas, que é de maior importância na determinação do desempenho do concreto. A descrição da forma das partículas abrange informações sobre a esfericidade e a angularidade, que afetam a trabalhabilidade e também os fenômenos físicos utilizados na medição do tamanho das partículas (Goméz, 2016; Moraes, 2010; Naito *et al.*, 1998).

Os principais MCS's disponíveis no mercado são caracterizados principalmente por seu poder reativo e finura na ordem de micrômetro. Por conta disso uma nova classe de MCS' está em amplo desenvolvimento, os nano materiais cimentícios suplementares (NMCS) caracterizados principalmente pelo tamanho de partículas na escala manométrica e pela prioridade em

melhorar propriedades dos compósitos cimentícios (Martins *et al.*, 2020; Vasconcellos *et al.*, 2020).

Na Figura 2-7 temos a relação quanto ao tamanho de partículas de alguns desses MCS's conforme Sanchez e Sobolev (2010). Observa-se que a diâmetro do material tem uma relação direta com o aumento da superfície específica. Esse aumento, conforme descrição de alguns autores, amplia o chamado “efeito superfície” do material, que pode gerar alterações significativas em propriedades quando incluídos nos compósitos cimentícios, principalmente ligados por efeitos químicos (Silvestre, Silvestre e Brito, De, 2016).

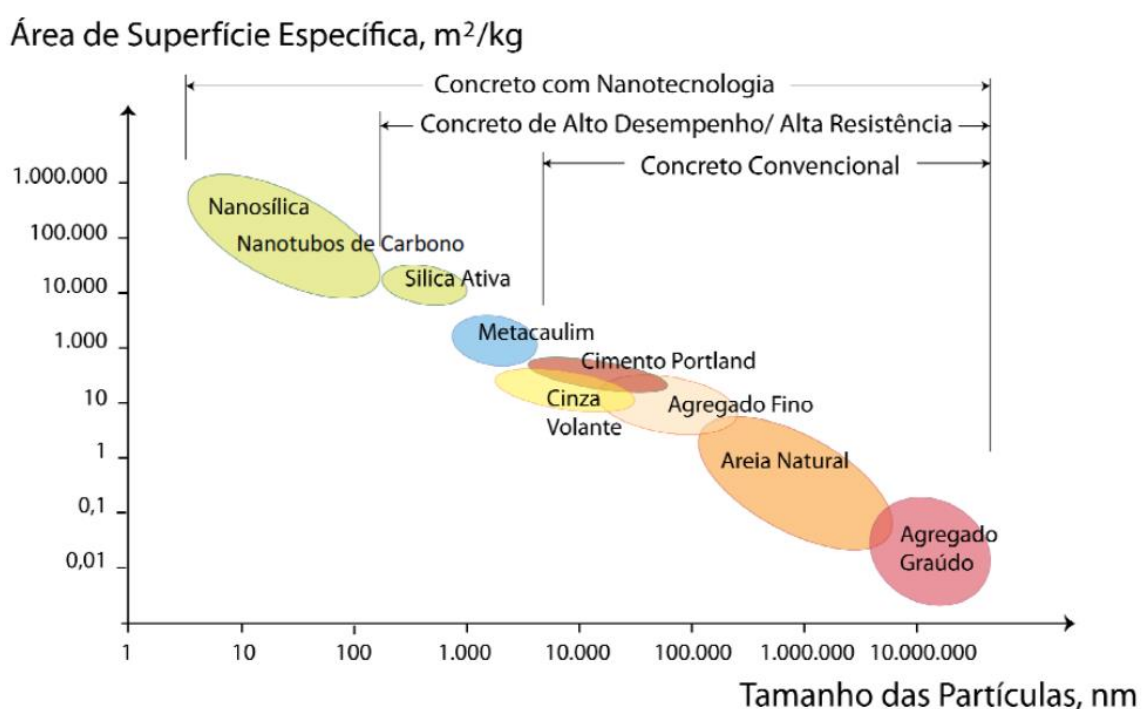


Figura 2-7: Tamanho das partículas de alguns MCS's em relação aos componentes básicos do concreto (SANCHEZ; SOBOLEV, 2010).

O desempenho dos MCS's no concreto é fortemente dependente de suas características físicas e químicas, que variam de acordo com a natureza e a fonte do MCS. Em geral, a finura é um dos fatores mais importantes que influenciam a reatividade dos MCS's e o desenvolvimento subsequente da resistência dos ligantes misturados (Araújo, 2022; Celik, 2009; Simoneto, 2020).

A redução do tamanho médio das partículas aumenta a taxa de dissolução do MCS, aumentando a atividade pozolânica e, conseqüentemente, o desenvolvimento de produtos de hidratação mais fortes que melhoram o desempenho do concreto a longo prazo. Partículas menores também

podem facilitar a nucleação e o crescimento dos produtos de hidratação do cimento nas superfícies do MSC, acelerando a hidratação inicial do cimento e, portanto, o desenvolvimento da resistência (Fu *et al.*, 2022; Snellings *et al.*, 2022).

No entanto, reduzir o tamanho das partículas dos MCS's além de um valor ideal geralmente resulta em um aumento na demanda de água nas misturas de concreto para alcançar a trabalhabilidade desejada, o que pode afetar negativamente a resistência e a durabilidade (Fonseca, 2010; Pereira, 2021; Scrivener e Kirkpatrick, 2008). Além disso, a redução do tamanho das partículas dos MCS's requer custos adicionais de energia durante o processo de moagem.

O efeito químico dos MCS's pode ser caracterizado sob dois aspectos: pelo aumento da velocidade de reações de hidratação que também são impulsionadas pelo efeito físicos e aumento de pontos de nucleação. E pelo aspecto das reações pozolânicas que ocorrem durante o processo de hidratação do cimento Portland com consumo de hidróxido de cálcio (CH) e formação de C-S-H adicional (Antoni, M. *et al.*, 2012a; Bullard *et al.*, 2011; Lothenbach, Scrivener e Hooton, R D, 2011; Taylor, 1997).

Por outro, lado temos também MCS's que são considerados inertes. Os materiais inertes são caracterizados por não reagirem durante o processo de hidratação sendo sua atuação mais ligada a fatores de preenchimentos ou por um possível efeito de finura propiciando a formação de pontos de nucleação durante a hidratação do cimento. Alguns MCS's possuem efeitos químicos e físicos somados, nesta situação são encontram-se por exemplo a nanossílica (NS) e o Metacaulim (Ahsan e Hossain, 2018; Scrivener, 2014a).

As misturas binárias de cimento Portland e MCS's explorando os aspectos químicos ou físicos são comuns e amplamente pesquisados no meio acadêmico (Almeida, De *et al.*, 2010; Barluenga, Palomar e Puentes, 2015; Costa *et al.*, 2022; Hamza Hasnain *et al.*, 2021; Schulze e Rickert, 2019). No entanto, alguns pesquisadores, recentemente começaram a explorar o uso de composições ternárias aplicando altas composições de MCS's inerte com MCS's com alta reatividade (ANDRADE *et al.*, 2019; DHANDAPANI *et al.*, 2022; RAM *et al.*, 2022). Essas misturas tiveram como foco o equilíbrio de propriedades com diminuição do uso de clínquer.

Apesar dos avanços no uso de MCSs, é necessário acompanhar cuidadosamente sua utilização, pois esses materiais geralmente apresentam comportamentos diferentes do cimento Portland.

Substituir simplesmente partes do clínquer por MCS's sem análises prévias pode levar a problemas relacionados à trabalhabilidade, propriedades mecânicas, durabilidade e outros aspectos(Pillai, Gettu e Santhanam, 2020).

Para esse acompanhamento, Scrivener, John e Gatner (2018) forneceram uma visão abrangente dos principais usos atuais dos MCSs e das possibilidades futuras, ilustradas na Figura 2-8. A viabilidade de produção desses materiais depende de fatores como logística, composição química e mineralógica, disponibilidade local e riscos de contaminação, entre outros aspectos. É crucial destacar o potencial de crescimento praticamente ilimitado na produção e utilização de fíller e argila calcinada.

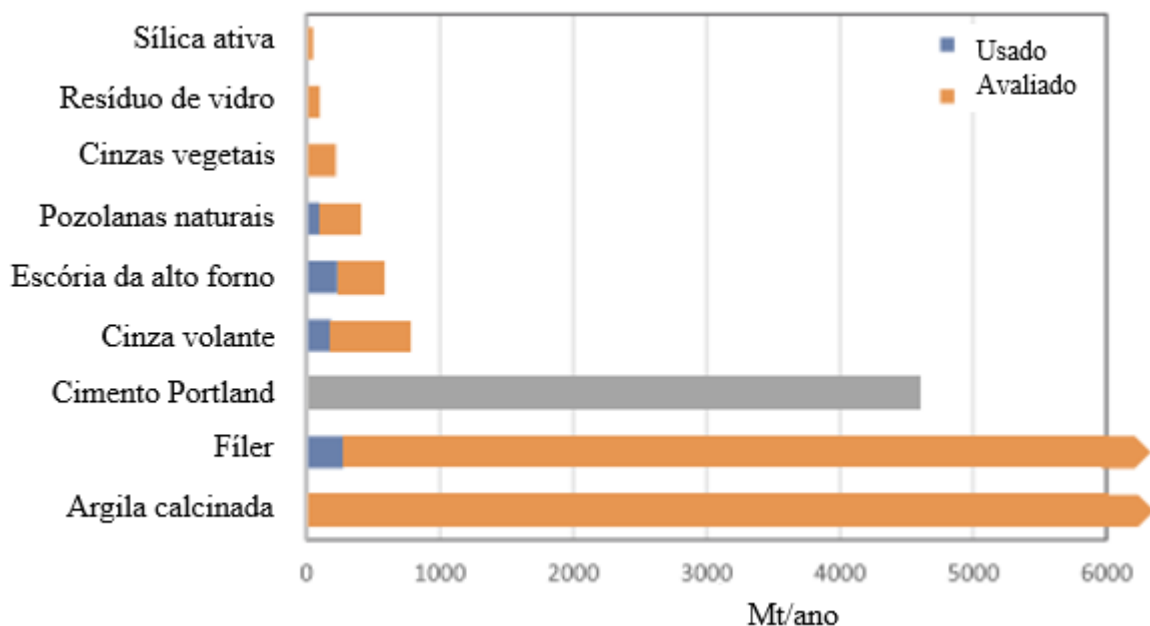


Figura 2-8: Uso e estimativa de produção de MCS's (SCRIVENER; JOHN; GARTNER, 2018)

Outros autores apontam esses mesmos MCS's com potencial para misturas cimentícias. Isso porque são encontradas em todo o mundo em grandes depósitos, conseguindo acompanhar a demanda em crescente no consumo de cimento nos próximos anos (Schulze e Rickert, 2019; Visedo, Gonzalo e Pecchio, 2019).

De acordo com Andrade (2016), os materiais cimentícios suplementares podem ser associadas em diversas combinações e teores variados, criando-se misturas de cimento com dois tipos de adição, as quais são denominadas ternárias, de maneira que estas adições podem ser

incorporadas aos concretos por diferentes métodos, incluindo a substituição parcial em massa de cimento e a inclusão como um aumento da quantidade de aglomerante.

As misturas ternárias oferecem uma opção interessante ao combinar um MCS altamente reativo com um MCS de baixa reatividade ou inerte. Materiais cimentícios suplementares altamente reativos, como sílica ativa, nanossílica, metacaulim e cinza de casca de arroz, conhecidos como materiais pozolânicos de alta reatividade, quando usados em substituição parcial ao cimento, trazem benefícios tecnológicos aos concretos, melhorando suas propriedades em comparação com misturas binárias. Estudos mostram que essas misturas ternárias, envolvendo materiais de diferentes reatividades em relação ao cimento Portland, podem ter efeitos sinérgicos nas propriedades finais dos compostos cimentícios, oferecendo concretos mais econômicos e resultados promissores (METHA e MONTEIRO, 2014; ANDRADE, 2017; MOREIRA e RÊGO, 2020; SCRIVENER, 2014, PINHEIRO et al 2023).

Com base nestas possibilidades, este trabalho formulou a utilização de três MCS's em combinações de cimento Portland em mestras ternárias: argila calcinada, filler e nanossílica. Estes materiais foram abordados individualmente a seguir.

2.3.1 Argilas Calcinadas

Num contexto global, a utilização de MCS está fortemente associada à sua disponibilidade local, conforme já explanado no tópico anterior. Argilas são argilominerais oriundos de intemperismo dos minerais presentes nas rochas e a alta disponibilidade de argila no território global e com isso permite seu uso em larga escala como MCS pela indústria cimenteira (Garces-vargas *et al.*, 2022; Scrivener, 2014b).

As argilas calcinadas são produzidas pela calcinação de argilas à base de caulinita a 550–900 °C, resultando na conversão da caulinita em metacaulinita, um componente pozolânico altamente reativo (Cao *et al.*, 2016; Mohammed, 2017; Okashah *et al.*, 2021; Rojas e Cabrera, 2002; Tironi, Trezza, *et al.*, 2014). Depósitos de argila adequados para essa aplicação são comuns em todo o mundo, facilitando seu uso na indústria do cimento, mas seu uso ainda é limitado a alguns países (Gartner e Sui, 2018; Khalifa *et al.*, 2020; Schneider *et al.*, 2011; Scrivener, 2014a; Tironi, Scian e Irassar, 2017). Portanto, as pesquisas sobre o uso de CC em cimentos mistos têm aumentado, tanto em misturas binárias com cimento Portland como em

misturas ternárias, como o cimento LC3 (Antoni, M. *et al.*, 2012b; Ez-zaki *et al.*, 2021; Pierkes, Schulze e Rickert, 2015; Sánchez Berriel *et al.*, 2016).

A adição de argilas calcinadas em compósitos cimentícios são citadas em vários estudos como um método alternativa para fabricação de cimentos (RADWAN *et al.*, 2020; AVET *et al.*, 2019; AVET *et al.* 2018). O processo de calcinação para as argilas é uma etapa importante para seu beneficiamento para uso como MCS. A calcinação promove a ativação da argila tornando um material reativo (Scrivener, 2014a).

Um dos objetivos da utilização da argila calcinada como MCS é reduzir as emissões de CO₂ e a demanda de energia no processo de produção. As emissões de CO₂ na produção de argila calcinada são em grande parte derivadas da queima de combustíveis (85% do total). Ainda assim, o processo de produção da argila calcinada, com queima entre 600 e 950 °C, emite apenas 270 kg/CO₂.ton (Castillo *et al.*, 2022; Frias, 2006; Hanein *et al.*, 2022; M. Frías ; S. Martínez-Ramírez; R. Vigil de la Villa c; L. Fernandez-Carrasco ; R. García, 2021; Rojas e Cabrera, 2002).

Quando usado como um SCM, a principal influência da argila calcinada ocorre por meio da reação pozolânica da metacaulinita com a portlandita (CH) para formar C-S-H adicional (silicato de cálcio hidratado), C-A-S-H (aluminossilicato de cálcio hidratado) como C₂ASH₈ (stratlingita) e hidratos aluminatos como C₄AH₁₂ (Frías e Cabrera, 2001; Tironi *et al.*, 2012). Essa reação tende a ocorrer de forma mais significativa após 7 dias de hidratação, contribuindo para a resistência à compressão em idades posteriores. Além disso, a argila calcinada também afeta a hidratação do cimento por meio de efeitos físicos, como nucleação, quando as partículas têm pequenas dimensões, e diluição, uma vez que há mais espaço disponível para reações de hidratação devido ao menor teor de clínquer (Tironi, Castellano, Claudia C., Bonavetti, *et al.*, 2014).

Entre os tipos de argilas, que variam conforme sua composição química in natura, temos a caulinita, ilita e a esmectita. As argilas caulinitas são ativadas termicamente em temperaturas entre 550-900°C, resultando na conversão da caulinita em metacaulim, um componente pozolânico altamente reativo. Outros tipos de argila, como ilita e esmectita, necessitam de temperaturas mais altas de calcinação para atingir amorfismo e se tornarem reativas (Cao *et al.*, 2016; García-Taengua *et al.*, 2015; Mohammed, 2017; Okashah *et al.*, 2021; Rojas e Cabrera, 2002; Soares; Julia de Oliveira, 2018; Tironi, Castellano, Claudia C, Bonavetti, *et al.*, 2014).

A caulinita é um filossilicato argilomineral composto por um grupo de silicatos de alumínio hidratados. Além da caulinita e da haloisita, podem ser encontrados outros minerais associados, como a dickita, nacrita, folorita, anauxita, colorita e tuesita. Essa variedade de minerais está presente na composição da caulinita, contribuindo para suas características e propriedades específicas. O caulim, principal componente da caulinita, tem fórmula química $Al_4(Si_4O_{10})2H_2O$ (Criscuolo, 2009)

O teor inicial de caulinita de cada argila bruta, em peso percentual de caulinita, foi calculado de acordo com a por meio de Análise Termogravimétrica (TGA) a partir da perda de peso durante o intervalo de desidroxilação da caulinita entre 400 e 600 °C (Alujas, Fernandez, *et al.*, 2015; Shvarzman *et al.*, 2003), definido como $Wt.\%_{caul-OH}$, onde $M_{caulinita}$ e $M_{água}$ representam a massa molecular da caulinita e da água, respectivamente (Avet *et al.*, 2016a).

Equação 1- Teor de caulinita na amostra de argila

$$Wt\%_{caulinita} = Wt\%_{caul-OH} * \frac{M_{caulinita}}{2M_{água}}$$

Após quantificar a caulinita na amostra *in natura* e na amostra calcinada a partir da Análise Termogravimétrica (TGA), é possível achar a quantidade de caulinita calcinada.

Equação 2- Quantidade de caulinita calcinada presente na amostra de argila calcinada

$$\%caulinita\ calcinada = \%caulinita\ argila\ in\ natura - \%caulinita\ argila\ calcinada$$

Hollanders *et al.* (2016) estudaram a ativação térmica de 8 argilas, em um forno elétrico onde ocorreu uma variação de temperatura de 500 a 900 °C. As amostras foram 4 argilas cauliniticas, 3 esmectíticas e 1 ílítica. Segundo os autores, nas argilas esmectíticas e ílíticas foi necessário retirar muitas impurezas, chegando até 50% da sua composição. Foi efetuado o ensaio de teor de cal fixada em pastas de argila e cal, no qual uma das amostras com argilas cauliniticas calcinadas a 700 °C teve um consumo de 1,75 gramas de portlandita por grama de argila; na temperatura de calcinação a 800 °C o consumo atingiu 1,6 gramas de portlandita por grama de argila. Portanto, segundo os autores, as melhores temperaturas de queima variaram de 700 °C a 800 °C para as argilas cauliniticas e esmectíticas e para a argila ílítica foi a temperatura de 900 °C. Os autores ainda concluíram que o grau de reatividade vai depender da amorficidade da estrutura das pozolanas e que, seguindo uma ordem de reatividade, as argilas mais reativas

são as caulínicas, seguidas pelas esmectíticas e por fim a ílítica. A Figura 2-9 mostra a comparação entre o consumo de CH e a temperatura de calcinação nas argilas estudadas.

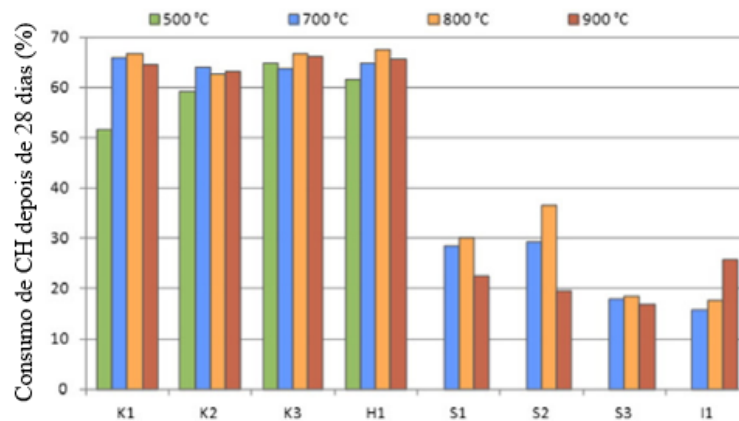


Figura 2-9- Comparação entre a temperatura de ativação e o consumo de portlandita em argilas calcinadas (Hollanders *et al.*, 2016).

Já nos estudos de Tironi et al. (2014), foram utilizadas argilas caulínicas de dois tipos de argila, A1 e A2, coletadas em diferentes jazidas na Argentina. Por meio do ensaio de fluorescência de raios-X foi quantificado teores de dióxido de silício (SiO_2) e óxido de alumínio (Al_2O_3), o qual a somatória dos dois óxidos foi de 82,9% e 82,7% para A1 e A2, respectivamente. Segundo os autores, a temperatura utilizada e o tempo de queima foram determinados por estudos realizados anteriormente, com isso, a argila A1 passou pelo processo de queima a 700 °C por intervalo de tempo de 30 minutos, e a argila A2, passou pelo processo de queima a 750 °C por um intervalo de tempo de 20 minutos.

Para a hidratação inicial do cimento Portland, com ou sem adições, geralmente segue um padrão semelhante. De acordo com Neville e Brooks (2013), durante a hidratação das fases anidras do cimento (C_3S , C_2S , C_3A e C_4AF), vários produtos são formados, sendo os mais importantes o silicato de cálcio hidratado (C-S-H), hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), etringita (AFt) e monossulfato (AFm). No entanto, quando o cimento contém adições minerais com características pozolânicas, como a argila calcinada, ocorrem outras reações a partir do hidróxido de cálcio formado, conhecidas como reações pozolânicas.

Segundo Antoni (2013), as reações pozolânicas ocorrem quando os íons hidroxila atacam as pozolanas, que, de acordo com Zampieri (1993), estão em desequilíbrio físico-químico em meio alcalino. Em seguida, há uma combinação com os íons Ca^{2+} presentes na solução do poro e os

íons OH-. Isso resulta na precipitação do C-S-H secundário e da Gelenita hidratada, também conhecida como Stratilingita. Essa reação tende a ocorrer de forma mais significativa após 7 dias de hidratação, contribuindo para a resistência à compressão nas idades posteriores.

Além disso, este MCS também afeta a hidratação do cimento por efeitos físicos, como por aumento de pontos de nucleação, quando as partículas apresentam pequenas dimensões, e diluição, pois há mais espaço disponível para reações de hidratação devido ao menor teor de clínquer (TIRONI *et al.* 2014).

Lins (2017) estudou argamassas contendo argila calcinada e seus efeitos na resistência à compressão de argamassas. A argila calcinada foi fornecida por uma cimenteira da região do Distrito Federal/Brasil. Foram realizados 4 traços, contendo substituições de argila calcinada em 15, 30, 45 e 60% ao cimento Portland. Os traços foram A15, A30, A45 e A60 respectivamente. A Figura 2-10 traz os resultados encontrados.

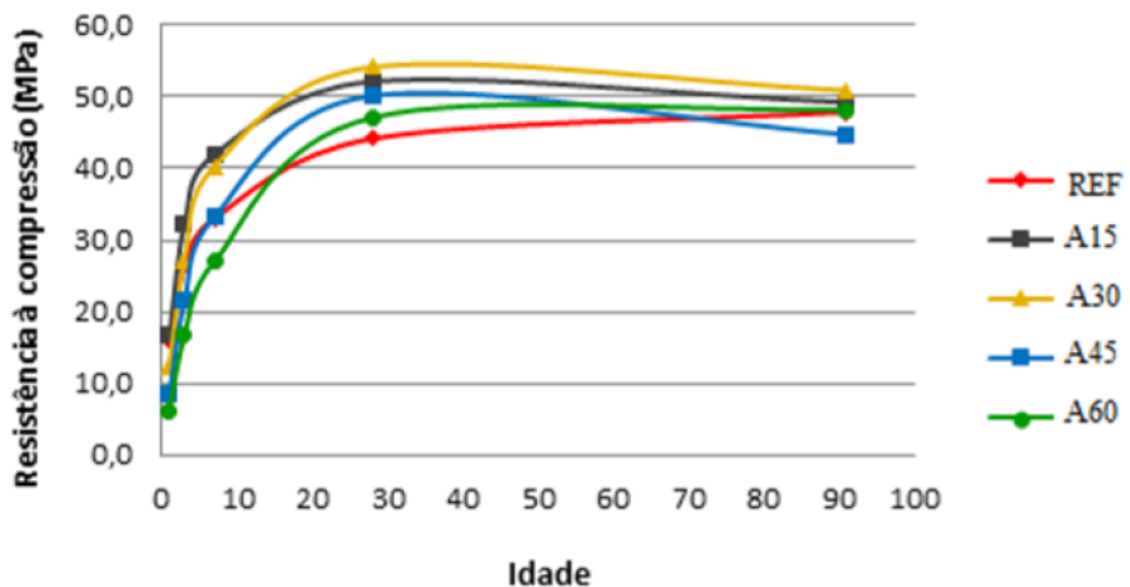


Figura 2-10: Evolução da resistência à compressão das argamassas (LINS, 2017)

As idades iniciais apresentaram uma diferença expressiva entre os resultados. Isso se deve ao fato do aumento da adição de argila e conseqüente diminuição do fator clínquer, tornando a resistência a compressão dependente da reação pozolânica. Esta ocorreu mais tarde, trazendo mais homogeneidade aos resultados de 28 e 91 dias.

Considerando o início lento na reação pozolânica de argila calcinada, uma possibilidade interessante para misturas ternárias é o uso de nanossílica (NS). Este MCS é altamente reativo, devido às suas dimensões nanométricas, alta área superficial específica e alto teor de SiO₂ amorfo (acima de 90%) (Fraga et al. 2020). Suas propriedades físicas promovem a aceleração da reação de hidratação, principalmente devido a um efeito de nucleação potencializado, e quimicamente reage com o CH para formar adição C-S-H já em 1 dia no processo de hidratação. Como resultado desses efeitos, o NS é conhecido por melhorar drasticamente a resistência à compressão em idade precoce, além de refinar a porosidade e densificar a microestrutura da matriz cimentícia (KAWASHIMA et al. 2013; SINGH et al. 2015).

O uso de argilas brutas comuns, de custo acessível e amplamente disponíveis, para produzir grandes quantidades de materiais cimentícios suplementares (SCMs) está em ascensão. Além disso, essas argilas apresentam elevadas impurezas. Poucos estudos (O'Farrell et al., 2006; Trümer e Ludwig, 2018; Msinjili et al., 2019; Ferreira et al., 2019) abordaram o desempenho de diferentes argilas brutas comuns de diversas regiões e composições. Por exemplo, a argila de Lower Oxford, composta por ilita, quartzo e feldspato plagioclásio, requer temperaturas de calcinação entre 900 e 1100 °C para obter um SCM reativo (Wild et al., 1997; O'Farrell et al., 2006).

Pesquisadores alemães (Trümer e Ludwig, 2015, Trümer e Ludwig, 2018) conduziram experimentos de calcinação em forno rotativo, a temperaturas ideais (800, 900 e 900 °C), em três tipos diferentes de argilas brutas comuns (caulim com 80% de caulinita, ilita com 45% de ilita e bentonita com 62% de montmorilonita). Surpreendentemente, a ilita calcinada apresentou um desempenho bastante satisfatório.

Estudos posteriores por Msinjili et al. (2019, 2021) analisaram argilas brutas da região central da Alemanha, que continham ilita em proporção reduzida, além de caulinita ou esmectita. Os minerais associados incluíam quartzo, anatásio, hematita e feldspato. Os resultados indicaram que a ilita calcinada a 900 °C, quando finamente moída, demonstrou ser um SCM reativo. Comparativamente ao caulim com baixo teor, as argilas brutas calcinadas exibiram melhor desempenho em termos de demanda de água, mas apresentaram resistência à compressão inferior após 28 dias, enquanto a resistência à compressão posterior foi semelhante (Trümer e Ludwig, 2018; Msinjili et al., 2019).

2.3.2 Filler Silícico

Os fillers silícicos são MCS que não reagem quimicamente na hidratação do cimento Portland e que tem sua atividade resumida ao efeito físico de empacotamento granulométrico e de nucleação (Dal Molin, 2011).

Na Europa, o cimento com adição de filler calcário é amplamente utilizado como destacado por Lothenbach et al. (2008). No Brasil, o filler carbonático finamente moído é adicionado em diferentes proporções e tipos de cimento, sendo mais comum no cimento tipo CP II, que permite o uso de até 24% desse material (um aumento de 14% em relação a normativa anterior). Devido à sua disponibilidade abundante e contribuição sustentável, uma vez que não requer processos de calcinação, o desempenho dos cimentos com adição de filler calcário tem sido objeto de análise cada vez mais frequente.

Exemplos destes materiais são quartzo, alguns tipos de calcário e resíduos de pedreira. A maioria dos grãos de areia são compostos de mais de 95% de quartzo (material silícico em estado cristalino, inerte) podendo ser utilizado como filler silícico (Rashad, 2018).

A utilização das MCS não se fundamenta apenas nas reações pozolânicas. Além de promover alterações dos materiais por meios químicos (conversão de Ca(OH)_2 , para CSH), há também efeitos físicos. O filler silícico é um MCS não pozolânico caracterizado principalmente por seus efeitos físicos. Os efeitos físicos podem ser separados em 3 categorias: efeito filler, diluição e nucleação (la Varga, De *et al.*, 2018).

A Figura 2-11 apresenta uma representação gráfica destes conceitos.

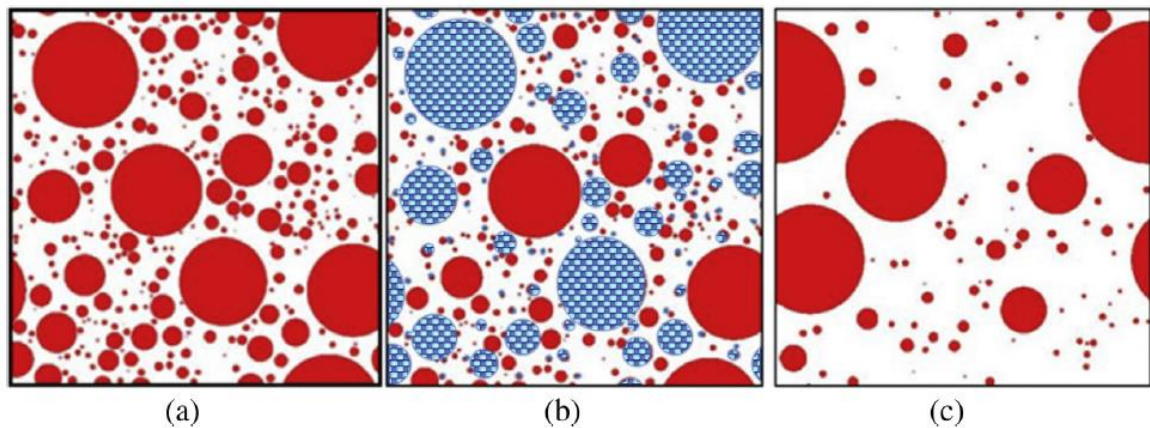


Figura 2-11: (a) $a/c = 0,30$ sistema simples (b) Sistema de 60% de fíller inerte (c) $a/c=0,67$ sistema simples (DE LA VARGA, 2018)

De La Varga (2018) utilizou este sistema para representar um sistema simples, onde as partículas que compõem a mistura cimentícia são distribuídas aleatoriamente em um volume tridimensional. Logo em seguida (b), 60% (em volume) do cimento (vermelho) foi substituído por partículas de carga inerte (azul), aumentando assim o número de nucleações locais e reduzindo o número de contato entre as partículas de cimento (desfloculação). Por fim (c) ocorre a diluição, aumentando o espaçamento entre as partículas de cimento por causa do aumento da relação água/cimento.

O efeito fíller é o produto do refinamento da estrutura dos poros e dos produtos de hidratação do cimento Portland, aumentando a densidade da zona de transição. Desta maneira, este efeito físico aumenta a densidade da mistura resultante do preenchimento dos vazios pelas micro-partículas da MCS, cujo diâmetro deve ser semelhante ou menor que o cimento (Almeida, 2020; Isaia, 2017).

A finura também influencia diretamente no grau de hidratação das pastas de cimento aos 28 dias, o aumento da finura das partículas promove o aumento da velocidade das reações de hidratação por meio do aumento dos pontos de nucleação (Wang, Ye e Breugel, van, 2013). De acordo com Varghese (2017), esse aumento na velocidade de hidratação pode ocasionar alteração nos produtos hidratados de duas formas: pode ocorrer o aumento dos produtos de hidratação em idades mais avançadas ou pode haver o tamponamento das reações de hidratações internamente dos grãos de cimento devido a formação de uma crosta de produtos hidratados.

Flores *et al.* (2017) utilizaram adições de fíller silícico em misturas cimentícias para analisar o efeito físico de outros MCS. É importante ressaltar que as características físicas do fíller silícico precisam ser similares ao da MCS a ser comparada. Estes autores estudaram cinco pastas de cimento contendo teores de substituição de 2,5% na massa do cimento Portland. A Figura 2-12 apresenta a distribuição do tamanho dos poros e a evolução da resistência à compressão para tempos de cura de 8 horas, 1, 7 e 28 dias. Após as análises estatísticas dos dados de resistência não foram promovidas mudanças significativas em comparação com a pasta de referência. O caráter inerte das partículas de quartzo, no que diz respeito à sua atividade pozolânica, e o baixo nível de substituição do cimento explicam por que não foi observada nenhuma alteração.

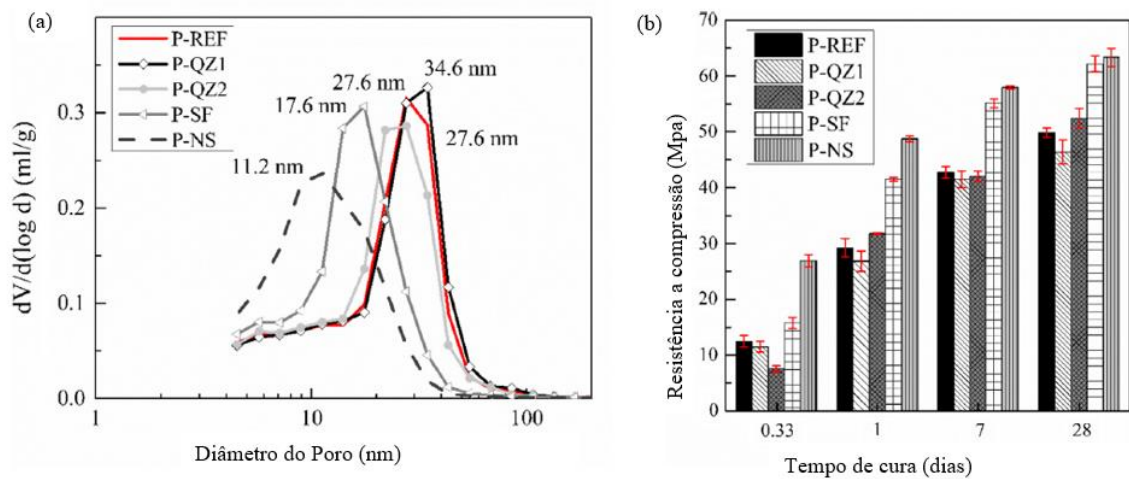


Figura 2-12: (a) Distribuição diferencial de tamanho de poros, identificando os tamanhos críticos de poros (b) Resistência à compressão de todas as pastas em diferentes tempos de cura (FLORES, 2017).

Ainda no estudo de Flores (2017) onde foram investigadas duas texturas de fíller silícico, P-QZ1 granulometria próxima ao cimento e P-QZ2 um ultra fíller, derivado da moagem de P-QZ1. A amostra com o fíller em menor granulometria apresentou resistência 13% maior. Considerando que os fíllers apresentam a mesma composição, esse aumento pode ser justificado apenas com a redução da granulometria.

Tavares (2020) utilizou pastas com substituição de 20% da massa do cimento por sílica ativa e fíller silícico. A relação água/cimento foi fixada em 0,55% gerando três pastas: pasta de referência PR, pasta com sílica fume SFP, pasta com fíller silícico QPP. Na Figura 2-13 é

possível ver o conteúdo de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nas pastas, bem como a resistência das pastas nas idades de 1, 3 e 300 dias.

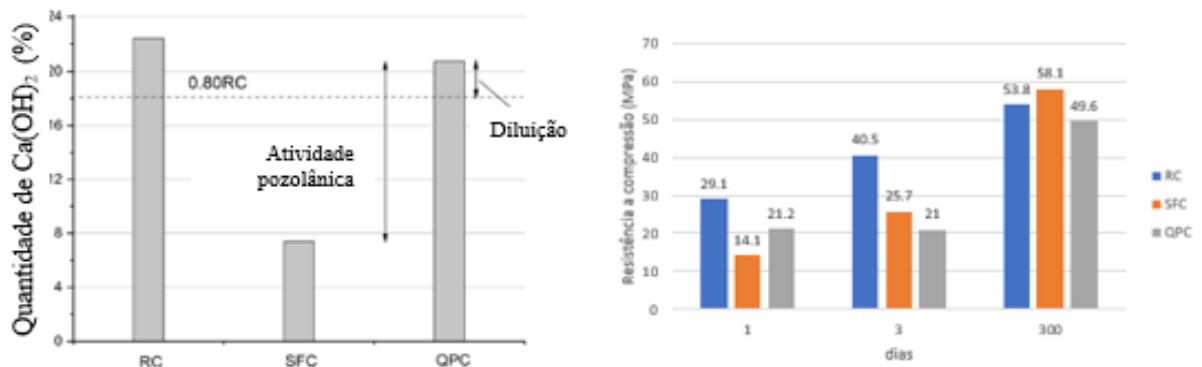


Figura 2-13: (a) Conteúdo de hidróxido de cálcio, (b) Resistência das pastas (Tavares *et al.*, 2020)

Comparando os valores de consumo de hidróxido de cálcio normalizados em função das amostras de cimento, é possível diferenciar o efeito pozolânico e o efeito de diluição entre as pastas. O uso do filler inerte aumentou em 16% o consumo de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ em relação a amostra de referência, o que pode ser atribuído ao efeito de enchimento (nucleação) ou ao espaço extra disponível para a formação de hidratos devido a diluição do clínquer. Quanto a resistência é possível verificar que a utilização do filler inerte causou um decréscimo na resistência em comparação com a amostra de referência, o que era esperado, pois seu efeito físico não compensou a ausência de uma MCS pozolânica. Como demonstrado neste estudo, o efeito físico não é capaz de compensar a queda da concentração de cimento Portland nos traços, e o seu resultado tende a valores inferiores à referência.

2.3.3 Nanossílica

A Nanossílica é um material constituído de partículas com diâmetros menores que 10^{-9}m de sílica (SiO_4). A sílica apresenta-se em unidades tetraédricas, constituídas de 1 átomo de silício rodeado por 4 átomos de oxigênio (Figura 2-14), o que lhes dá uma carga total possível de -4. Essa estrutura permite a formação de uma rede cristalina tridimensional ou amorfa através do compartilhamento dos oxigênios com grupos vizinhos (MARTINS, 2022).

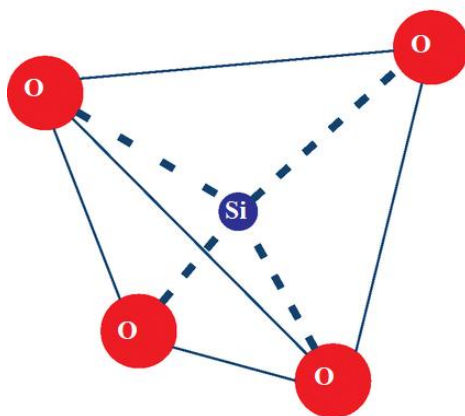


Figura 2-14: Unidade dos tetraedros de sílica (SiO_4) (MARTINS, 2022).

As nanossílicas são um exemplo de materiais cimentícios suplementar ditas de segunda geração ou nano matérias cimentícios suplementes (NMCS). De acordo com Martins (2022), os NMCS's têm o foco de sua utilização no aumento do desempenho dos compósitos cimentícios enquanto os MCS buscam melhoria em desempenhos tecnológicos associados a demandas ambientais.

Os nano materiais cimentícios suplementar (NMCS) são usados para melhorar o desempenho dos compósitos cimentícios (pasta de cimento, argamassa e concreto) e estas aplicações tem recebido clara atenção na última década (AGGARWAL *et al.*, 2015; DU, SEN *et al.*, 2019; RAHEEM *et al.*, 2021). Entre os NMCS's mais conhecidos e estudados encontrados na literatura estão os nano tubos de carbono (NTC), o nano titânio, o nano metacaulim (NMK) e a nanossílica (NS) (RECHES, 2018; DU, SEN *et al.*, 2019; SILVESTRO *et al.*, 2022). Entre essas nanopartículas, a nanossílica é a mais amplamente utilizada para melhorar o desempenho dos compósitos cimentícios (CAI *et al.*, 2017; VARGHESE *et al.*, 2019; AATTACHE, 2022;).

Essas nanopartículas são conhecidas por atuarem por dois tipos de efeitos: o químico e o físico. As partículas de NS reagem com o hidróxido de cálcio, gerado na hidratação do cimento, formando silicatos de cálcio hidratado (C-S-H) adicional, colaborando para diminuição de espaços vazios e para o ganho de resistência (SENEFF *et al.*, 2010; PEREZ *et al.*, 2015; DURGUN e ATAHAN, 2017; JAMSHEER *et al.*, 2018). Essa reação é conhecida como reação pozolânica e corresponde ao efeito químico da NS em meio cimentício. Fisicamente a NS atua na redução do tamanho dos poros capilares, funcionando como ponto de nucleação, estimulando a hidratação e reduzindo a absorção de água. Além disso melhora a zona de

transição entre o agregado e aglomerante, melhorando sua resistência (Sanchez e Sobolev, 2010b; Singh, Kalra e Saxena, 2017).

O uso destas nanopartículas tem recebido atenção especial no propósito de obter concretos e argamassas com propriedades específicas, principalmente resistência mecânica e durabilidade (Dantas, 2013). Além disso, por aumentar o empacotamento entre as partículas, melhora algumas características como: coesão do material e aumento da velocidade de ganho de resistência (GURGEL, 2020; MARTINS, 2018).

As nanopartículas de SiO₂ têm apresentado resultados promissores quando utilizadas como nos material cimentícios (ZHANG *et al.*, 2019). Além da melhora das propriedades mecânicas, melhorias na durabilidade (Balapour, Ramezaniapour e Hajibandeh, 2017) e microestrutura (Cai *et al.*, 2017), a NS promove aceleração na cinética de hidratação dos compósitos cimentícios (KONG, DEYU *et al.*, 2013; DURGUN; ATAHAN, 2017; YANG, J; DENG, S. , XU, H.; ZHAO, Y.; NIE, C.; NE, 2021; ABDULWAHAB; KAREEM, 2021; RAHIMZADEH; SALIH, 2022).

No estado fresco a adição de nanossílica na pasta de cimento e argamassa exige mais água para manter sua trabalhabilidade devido a diminuição do tamanho das partículas inerente a escala nano (LAVERGNE *et al.*, 2019; ABDELZAHER e SHEHATA, 2022). A justificativa é atribuída pela redução na quantidade disponível de água na mistura devido aos finos. Assim, uma quantidade adicional de água é necessária para preencher a fração de vazios remanescente do sistema granular (LI *et al.*, 2017; QUERCIA *et al.*, 2012; RAHIMZADEH e SALIH, 2022; YANG *et al.*, 2021; ABDELZAHER e SHEHATA, 2022).

De acordo com estudos de Kong et al. (2013), a quantidade de água necessária para a mistura em formulações contendo NS (nanopartículas de sílica) pode variar dependendo das aglomerações de partículas presentes. Quando há aglomerações de NS com tamanho de grumos mais elevado, simula-se a presença de partículas maiores, resultando em uma demanda reduzida de água. Portanto, a quantidade de água necessária pode não ser afetada. Ren et al. (2020) afirmam que aditivos superplastificantes devem ser utilizados para separar as nanopartículas de sílica e o cimento. Esse efeito resulta em um aumento na fluidez da mistura por um período de até uma hora.

Quanto a cinética de hidratação as formulações cimentícias com NS são avaliadas conforme a liberação de calor devido as reações de hidratação do cimento Portland e ao desenvolvimento de resistência com longo do tempo (LAVERGNE et al., 2019; MARTINS, et al., 2020; VASCONCELLOS et al., 2020). A cinética de hidratação depende da área de superfície das partículas de nanossílica adicionadas. Partículas de nanossílica atuam como locais de nucleação para acelerar a hidratação. Devido à alta área de superfície e, portanto, alta taxa de reação, o calor de hidratação também é maior (Lavergne *et al.*, 2019). Quando a nanossílica é adicionada à hidratação do C_3S , o modelo descreve uma reação pozolânica precoce na superfície da sílica que forma pontos de nucleação para formação de C-S-H (Land e Stephan, 2012).

De acordo com Martins (2022), a taxa de hidratação em formulações cimentícias com NS apresentam tamanha aceleração na formação de C-S-H ao redor da partícula de cimento que há a formação de uma crosta de C-S-H que impede a completa hidratação do grão do cimento. Este mesmo resultado é sugerido por outros autores em trabalhos com formulações semelhantes (Feng *et al.*, 2020; Rupasinghe *et al.*, 2017). De acordo com Rupasinghe et al., (2017) essa fase de cimento não hidratado pode corresponder a 25,6% da composição total.

Tadayon *et al* (2010) estudaram a influência da nanossílica nas propriedades mecânicas e na permeabilidade do concreto, a Figura 2-15 apresenta micrografias de MEV obtidas pelos autores.

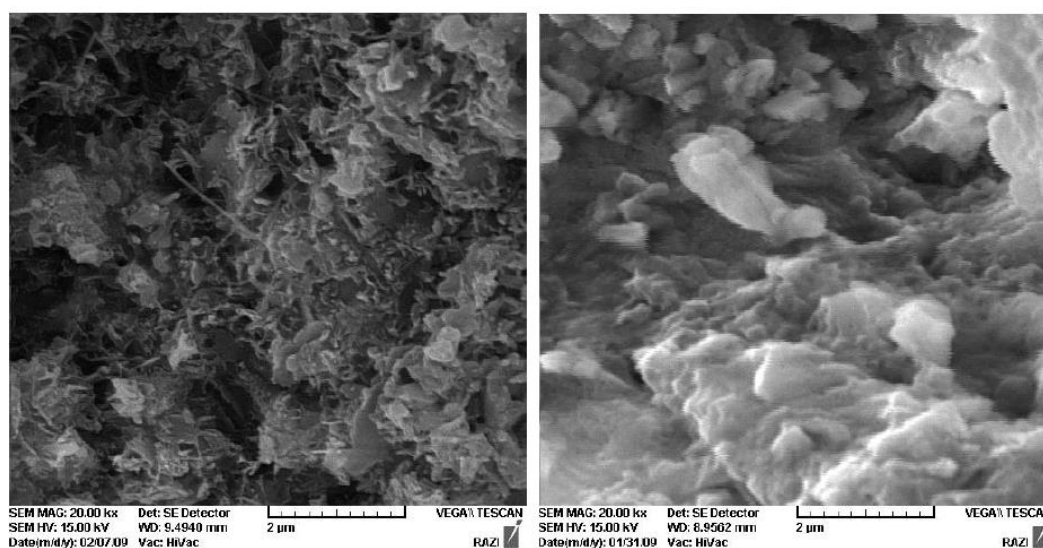


Figura 2-15: (a) MEV concreto de referência; (b) MEV concreto com nanossílica (TADAYON, SEPEHRI e SEPERHI, 2010)

É possível ver que a microestrutura do concreto com nanossílica (b) é morfologicamente diferente com formação de cristais de C-S-H maiores do que o concreto de referência (a), isto é explicado em função da reação pozolânica e efeito fíller das partículas de nanossílica.

Singh et al. (2017) buscaram entender sobre a quantificação e caracterização do C-S-H em compostos cimentícios com nanossílica. Através de ensaios de termogravimetria os autores conseguiram mostrar a porcentagem em massa de produtos hidratados e anidros em diferentes intervalos do processo de hidratação. Os resultados demonstraram que amostras de referência tem a taxa de hidratação gradualmente elevada até 15h e então atinge o seu estado estacionário. No caso das amostras com adição de nanossílica a taxa de hidratação aumenta rapidamente até as 8h e mantendo esse padrão até as 24horas. (Singh *et al.*, 2015, 2016, 2017)

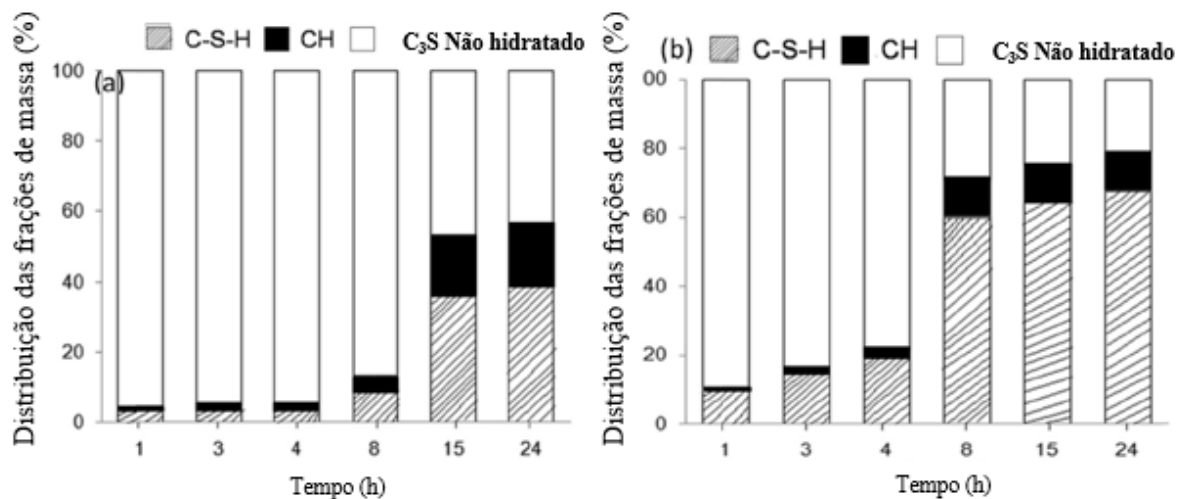


Figura 2-16: Frações hidratadas e não hidratadas de C₃S (a) amostra de referência; (b) amostra com nanossílica mostrando hidratação acelerada (SINGH et al., 2017)

O trabalho de Sharma et al (2019) avaliou o efeito do tamanho da partícula de nanossílica na microestrutura do C-S-H e seu impacto na resistência mecânica. Para este estudo os autores utilizaram uma nanossílica coloidal em suspensão com 30% de teor de sólidos, cal, cimento Portland e areia para a confecção de pastas e argamassas. Os valores de resistência à compressão são demonstrados na Figura 2-17.

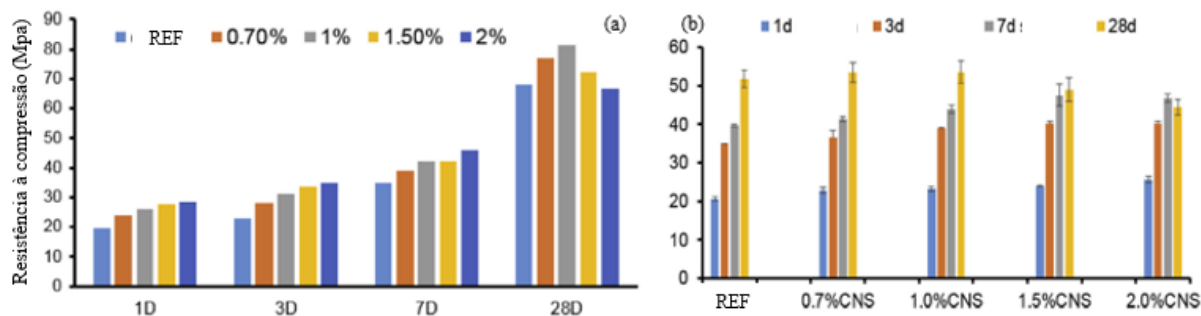


Figura 2-17: Resistência à compressão (a) de pastas e (b) argamassas com diferentes dosagens de nanossílica coloidal (SHARMA et al., 2019).

Os resultados obtidos pelos autores demonstraram que existe um ganho de resistência para as primeiras idades de acordo com o aumento de dosagem do teor de nanossílica. Em idades posteriores (7 e 28 dias) esse aumento foi muito menos significativo. Isso foi constatado tanto em pastas quanto argamassas. Neste estudo os autores chegaram à conclusão de que a dosagem ótima de nanossílica para estas pastas seria de cerca de 1%.

Singh, Ali e Sharma (2016) também buscaram estudar teores de substituição de nanossílica em materiais cimentícios, experimentaram teores de 1%, 2%, 3%, 4% e 5%. Em suas conclusões, os autores indicaram que teores acima de 5% não contribuíam mais para melhora da resistência e que a reação pozolânica com 5% atingia equilíbrio máximo entre a produção de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ pela hidratação do cimento e consumo de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ pela reação pozolânica promovida pela NS.

Rupasinghe et al (2017) investigou a resistência e hidratação de pastas de cimento incorporadas com nanossílica. Estes autores utilizaram teores de substituição de 4%, 8% e 12%. Os resultados da análise de calorimetria isotérmica são demonstrados na Figura 2-18.

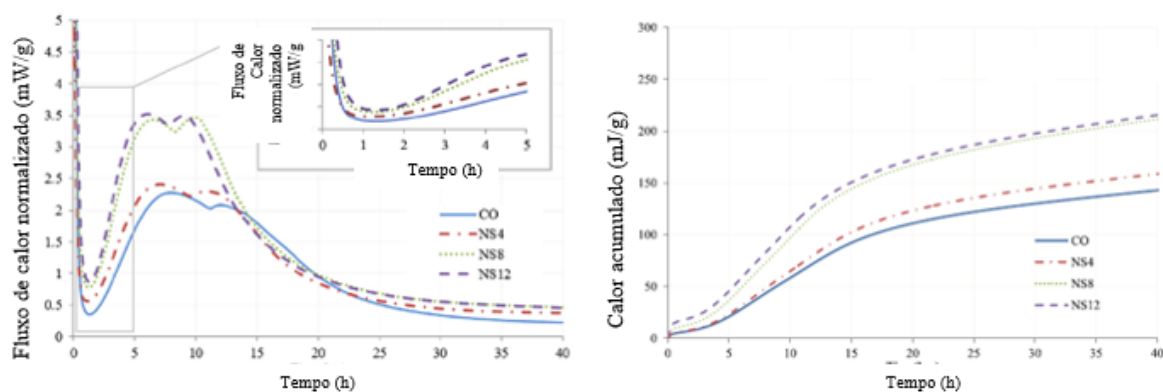


Figura 2-18: (a) Curvas de calorimetria isotérmica das pastas estudadas, detalhe das cinco primeiras horas de reação em cima a direita; (b) Teor de calor acumulado (RUPASINGHE et al., 2017).

A partir das curvas é possível observar que a adição de nanossílica aumenta o calor gerado durante a hidratação e a taxa de reação. Três picos ocorrem no processo de hidratação para todas as amostras. O primeiro pico, muito alto, entre 0 e 2h corresponde à hidratação inicial que ocorre nas superfícies das partículas de cimento, envolvendo grande parte do C_3A . O segundo pico, ocorre entre 5 e 8h, acontece devido ao consumo de C_3S resultando na formação de C-S-H e CH. O terceiro pico, entre 8 e 13h, é devido à formação de AFm (monossulfato) (Kuzel, 1994; Land e Stephan, 2012).

De acordo com os resultados obtidos por Rupasinghe et al. (2017) é possível verificar que a velocidade de reação aumenta de acordo com o teor de nanossílica utilizado. As partículas de nanossílica atuam como material de enchimento no início da fase de hidratação resultando em taxas de hidratação aceleradas quando comparadas com as amostras de controle. Esse comportamento é melhorado à medida que o teor de nanossílica aumenta. No entanto também é possível verificar que o teor de 12% não apresenta uma melhora significativa em relação ao teor de 8% levando os autores a indicarem que teores acima de 8% não tem impactos significativos na cinética de hidratação. Quanto a durabilidade a permeabilidade é um mecanismo de transporte comumente observado em compósitos cimentícios que exerce influência sobre essa propriedade. Nesse processo acontece basicamente o transporte com facilidade de um fluido por um meio poroso, por meio da ação de diferença de pressão.

Atuando na porosidade do material cimentício, a incorporação de NS leva à redução da penetração de íons cloreto, refina a estrutura dos poros do concreto e mais importante levar à

redução da porosidade na zona de transição. A redução da porosidade diminui a permeabilidade do concreto e ajuda a controlar os processos de lixiviação que atacam a matriz (LIM *et al.*, 2018). O efeito da durabilidade dos compósitos cimentícios estão conectados aos mecanismos de transportes: permeabilidade, absorção por sucção capilar, difusão e migração iônica.

Madani et al. (2014) estudaram os efeitos de vários tipos de nanossílica tendo como referência concretos sem adição mineral e concretos com diferentes teores de sílica ativa, na penetrabilidade e difusão de cloretos. Observou-se que os concretos com adição de nanossílica apresentam desempenho superior aos concretos sem adição mineral e os com sílica ativa nas primeiras idades. Nas idades mais avançadas, os concretos com sílica ativa são os que apresentam melhor desempenho, isso pode ser explicado pela reação pozolânica da sílica ativa que ocorre de forma gradativa com o passar do tempo.

2.4 MISTURAS TERNÁRIAS

De acordo com Andrade (2017) os compósitos cimentícios com misturas ternárias de aglomerantes bem proporcionadas têm suas reações conjuntas, resultando em uma microestrutura de pasta com menor porosidade e permeabilidade. Esta diminuição na permeabilidade do concreto é decorrente de ações físicas e pozolânicas, que ocorrem no processo de hidratação dos constituintes dos aglomerantes.

No Brasil destaca-se estudos iniciais com misturas ternárias feitas por Isaia (1995) que estudou os efeitos da adição de teores normais e elevados de cinza volante (CV), cinza de casca de arroz (CCA) e microssílica (MS), em misturas binárias ou ternárias de cinza volante com as duas últimas pozolanas, com a perspectiva de verificar suas influências sobre a durabilidade do concreto de elevado desempenho (CED), em especial sobre a despassivação e consequente possibilidade de corrosão da armadura. Os resultados não são analisados de modo segmentado, mas sob ótica integrada (holística), privilegiando os processos interativos que ocorrem na hidratação das pastas cimentantes, em especial das misturas ternárias de cinza volante com cinza de casca de arroz e microssílica, bem como o modo e intensidade com que as pozolanas participam e influem sobre o desempenho das propriedades de engenharia que condicionam a proteção da armadura.

De acordo com Isaia (2021) quando são utilizadas misturas ternárias de Cimento Portland com fileres e cinzas volantes deve ser levada em conta a sinergia, porque não se pode considerar somente a existência dos efeitos físicos e químicos dos MCS's de forma separada. O efeito sinérgico foi discutido por Isaia (1995) onde foram estudadas várias misturas com MCS, concluindo que a reatividade dos MCS's não fica circunscritas somente a questões de amorfismo e/ou cristalinidade, mas por meio da associação dos seus efeitos físicos e químicos junto com os de outras adições inertes ou ativas, presentes na mistura.

Jamsheer et al. (2018) avaliou pastas de cimento com adição complementar de metacaulim (MK) e nanossílica (NS), totalizando 10% de substituição ao clínquer. Os teores de NS variaram de 0,25% a 2%, enquanto os teores de MK variaram de 8% a 9,75%. A análise de difratogramas revelou a presença da fase mineral quando NS foi adicionada, sugerindo contribuições para poros de dimensões muito reduzidas no C-S-H. Outras fases silicatas foram detectadas, que desempenharam um papel aglomerante no C-S-H, o principal hidrato formado. Nas misturas ternárias, foram identificadas fases waikarite, relacionadas à formação do gel C-A-S-H.

Deschener et al. (2012) e De Weerd et al. (2011) estudaram a sinergia que ocorre entre o material carbonático do filler calcário (FC) com a cinza volante (CV) no qual os autores conferiram tal efeito à interação do FC com os Aluminatos da hidratação do CP, levando a formação de Carboaluminatos, sendo que os Aluminatos adicionais trazidos para o sistema pela CV durante sua reação pozolânica amplificaram o efeito mencionado do FC, sendo que a reação deste com o aluminato e a CV contribui para redução na porosidade do concreto.

Outra demonstração do efeito sinérgico que pode ocorrer em composições cimentícias ternárias é o apresentado por Andrade (2017)), em que foram estudados os efeitos da adição de nanossílica, individualmente e em conjunto com materiais cimentícios suplementar altamente reativas (sílica ativa, metacaulim e cinza da casca de arroz), em pastas de cimento Portland. Este autor observou que um efeito sinérgico nas misturas ternárias com incorporação de nanossílica e materiais cimentícios suplementar altamente reativas, que apresentaram maior resistência à compressão e porosidade mais refinada do que as misturas binárias com nanossílica ou materiais cimentícios suplementar altamente reativas isoladamente. Os resultados de resistência à compressão aos 3, 7, 28 e 91 dias, para todas as pastas produzidas nessa pesquisa, bem como o índice de desempenho, podem ser observados na Tabela 2-1

Tabela 2-1: Resistência à compressão e Índice de desempenho das pastas aos 3, 7, 28 e 91 dias de hidratação, com relação água / aglomerante 0,35 (ANDRADE, 2017).

PASTAS	3dias				7dias				28dias				91dias			
	CP1	CP2	MÉDIA	ID	CP1	CP2	MÉDIA	ID	CP1	CP2	MÉDIA	ID	CP1	CP2	MÉDIA	ID
REFERÊNCIA	51,8	52,3	52,1	100,0	59,4	58,0	58,7	100,0	78,2	76,4	77,3	100,0	79,0	80,0	79,5	100,0
NS3%	74,8	72,6	73,7	141,6	79,2	79,5	79,4	135,2	100,1	87,8	94,0	121,5	98,0	96,0	97,0	122,0
SA 10%	52,1	49,6	50,9	97,7	65,2	65,0	65,1	110,9	83,7	83,7	83,7	108,3	85,0	82,1	83,6	105,1
SA10%/NS3%	63,7	63,7	63,7	122,4	86,0	82,5	84,3	143,5	98,8	98,8	98,8	127,8	105,0	104,5	104,8	131,8
MC 10%	54,8	56,2	55,5	106,6	62,0	59,4	60,7	103,4	83,5	87,2	85,4	110,4	86,0	87,7	86,9	109,2
MC 10%/NS3%	68,5	63,8	66,2	127,1	77,5	75,0	76,3	129,9	102,9	104,2	103,6	134,0	103,0	103,5	103,3	129,9
MC 15%	45,7	47,8	46,8	89,8	67,0	70,6	68,8	117,2	79,0	87,6	83,3	107,8	86,7	87,7	87,2	109,7
MC 15%/NS3%	59,2	59,7	59,5	114,2	93,4	89,6	91,5	155,9	103,1	105,5	104,3	134,9	112,6	115,9	114,3	143,7
CCA 10%	59,4	50,0	54,7	105,1	62,4	63,0	62,7	106,8	79,0	80,4	79,7	103,1	88,5	90,8	89,7	112,8
CCA10%/NS3%	65,0	56,7	60,9	116,9	85,9	73,2	79,6	135,5	100,3	100,3	100,3	129,8	98,5	100,4	99,5	125,1

Andrade (2017) destaca que todas as misturas que tiveram adição de nanossílica coloidal apresentaram resistência à compressão maior que a mistura referência aos 3, 7, 28 e 91 dias de hidratação, mostrando que a adição de nanossílica, mesmo em pequenas quantidades, proporcionou o aumento da resistência à compressão das misturas. De acordo a ABDELZAHER; SHEHATA, (2022) e RAHIMZADEH; SALIH, (2022) o efeito químico da NS é tão rápido quanto o seu efeito físico e em misturas ternárias esses efeitos podem ser somados ou ainda mais: combinados de forma a superar o efeito somado individualmente.

Por meio das técnicas de difração de raios-X e análise termogravimétrica Andrade (2017) constatou que a nanossílica apresentou um elevado consumo de hidróxido de cálcio, devido a reação pozolânica, nas primeiras idades de hidratação. Por outro lado, os materiais cimentícios suplementar altamente reativas apresentaram um consumo mais elevado de CH principalmente em idades posteriores aos 7 dias. A misturas ternárias foram as que apresentaram os maiores consumos de CH, observando-se efeito sinérgico, com a nanossílica apresentando maior consumo de CH nas primeiras idades e os materiais cimentícios suplementar altamente reativas em idades mais avançadas. Por meio da análise termogravimétrica também foi possível observar uma tendência de aumento das porcentagens de C-S-H total nas misturas com nanossílica e / ou materiais cimentícios suplementar altamente reativas, e uma tendência de aumento de C-S-H secundário e diminuição de C-S-H primário, sendo este efeito mais pronunciado também nas misturas ternárias.

A explicação para a ocorrência do aumento do C-S-H é justificada por Thongsanitgarn *et al.* (2014) pela incorporação de novos pontos de nucleação a partir das partículas combinadas de

adições mineiras utilizadas, as quais promovem a formação de géis Hidratados que resultam no refinamento da estrutura de poros.

Neste quesito, surge outro aspecto importante para análise associado à atividade de uma pozolana: a superfície específica das partículas (finura), haja vista que em misturas ternárias o efeito sinérgico depende muito da ação física dada pela granulometria. Celik *et al.* (2015) realizaram um estudo sobre a composição e propriedades de misturas de concreto auto adensável (CAA) com grande fluidez, elaboradas com altos teores de MCS's (cinza volante CV e filler calcário FC) em substituição ao cimento Portland, as principais conclusões foram: a) uma mistura ternária de FC e CV possui a capacidade de conferir uma maior resistência à penetração de agentes agressivos quando comparada com a mistura de referência ou somente com FC; b) em relação à absorção de água as misturas binárias com CV apresentaram melhores resultados do que as ternárias de FC e CV; c) constatou-se que substituição até 55% de CP por CV ou CV e FC, produz um concreto com alta resistência aos 28 dias e uma boa resistência à penetração de cloretos; d) a fixação do fator a/ag com o aumento do teor de CV levou a resistências iniciais relativamente mais baixas, mas a um ganho constante de resistência ao longo do tempo; e) quantidades maiores de substituição de CP por CV diminuem a permeabilidade ao gás nas misturas binárias e ternárias; g) observou-se que, aos 28 dias, a mistura com 20% de CV excedeu a resistência da mistura de controle contendo apenas 25% de FC.

No caso de misturas binárias, por vezes, o efeito físico se sobressai em relação ao efeito químico, mesmo em se tratando de pozolanas com alta reatividade. Em outros casos o efeito químico é o dominante. No caso de misturas ternárias a melhora das propriedades mecânicas e de durabilidade pode ser debitada ao efeito sinérgico que se sobressai em relação aos efeitos físicos e químicos das respectivas misturas binárias.

De acordo com Isaia (2021) a ocorrência do efeito físico, em parte, ocorre por meio do “efeito filer” de empacotamento, mas a principal componente deste efeito está relacionada ao efeito de superfície (nucleação), o qual promove pontos adicionais para os produtos de hidratação do CP, entretanto o efeito químico está relacionado preponderantemente com a reação pozolânica.

Andrade et al. (2019) realizou um estudo comparando diferentes composições de pasta de cimento. Foram avaliadas uma pasta binária com 10% de metacaulim (MK), uma pasta binária com 3% de nanossílica (NS), uma pasta ternária com 10% MK e 3% NS, e uma pasta de

referência. Os resultados mostraram que a pasta ternária apresentou maior resistência, uma microestrutura porosa mais refinada, com menor diâmetro médio de poros e porosidade total. Além disso, a pasta ternária formou um gel C-A-S-H com um tamanho médio de cadeia maior em comparação às pastas binárias e à referência.

O uso combinado de metacaulim (MK) e nanossílica (NS) em misturas ternárias de cimento Portland foi explorado por Ian (2019). Foram produzidas seis pastas de cimento, incluindo uma de referência e diferentes combinações de substituição de clínquer por MK e NS. As pastas foram avaliadas quanto à resistência à compressão e análise microestrutural. Os resultados mostraram que as misturas ternárias apresentaram maior resistência à compressão aos 28 dias e menor teor de hidróxido de cálcio (CH), indicando consumo por reação pozolânica. Além disso, as pastas ternárias mostraram uma aceleração da hidratação e uma maior formação de gel C-A-S-H, com cadeias mais longas e inclusão de alumínio. Foi observado um efeito sinérgico entre MK e NS, com maior relevância à medida que a relação NS/MK aumentava na composição das pastas.

O efeito sinérgico pode ter sido preponderante em misturas ternárias nos estudos de Andrade (2017) já nas primeiras idades, atuando os efeitos químicos e físicos somados/combinados. Esse mesmo comportamento ficou perceptível quando o estudo abordou as misturas ternárias de NS com metacaulim (uma argila calcinada).

Pinheiro *et. al* (2023) avaliaram um cimento ternário combinando 23% de argila calcinada e 2% de nanossílica (NS) para substituir 25% do teor de Cimento Portland Comum. Para isso, uma série de testes foram realizados, como resistência à compressão, calorimetria isotérmica, termogravimetria (TG/DTG), difração de raios X (XDR) e porosimetria por intrusão de mercúrio (PIM). O cimento ternário estudado, apresentou uma área superficial muito alta, o que influenciou a cinética de hidratação ao acelerar a formação de silicatos e causa uma condição de subsulfatação. A reação pozolânica foi potencializada pela sinergia entre a argila calcinada e a NS, resultando em um teor menor de portlandita aos 28 dias na pasta ternária (6%) em comparação com a pasta somente com argila calcinada (12%). Observou-se uma redução significativa na porosidade total e conversão de macroporos em mesoporos. Por exemplo, 70% dos poros na pasta de OPC eram macroporos que foram convertidos na pasta ternária em mesoporos e poros de gel.

No caso de misturas binárias, por vezes, o efeito físico se sobressai em relação ao efeito químico, mesmo em se tratando de pozolanas com alta reatividade. Em outros casos o efeito químico é o dominante. No caso de misturas ternárias a melhora das propriedades mecânicas e de durabilidade pode ser debitada ao efeito sinérgico que se sobressai em relação aos efeitos físicos e químicos das respectivas misturas binárias.

De acordo com Isaia (2021) a ocorrência do efeito físico, em parte, ocorre por meio do “efeito filer” de empacotamento, mas a principal componente deste efeito está relacionada ao efeito de superfície (nucleação), o qual promove pontos adicionais para os produtos de hidratação do CP, entretanto o efeito químico está relacionado preponderantemente com a reação pozolânica.

Contudo vários autores concordam que há uma preeminência do efeito físico nas primeiras idades (até 7 dias) e que somente após os 28 dias a sinergia entre efeitos físicos e químicos se tornam relevantes (DETWILER; MEHTA, 1989). Apesar disso, o efeito sinérgico pode ter sido preponderante em misturas ternárias nos estudos de Andrade (2017) já nas primeiras idades, atuando os efeitos químicos e físicos somados/combinados. Esse mesmo comportamento ficou perceptível quando o estudo abordou as misturas ternárias de NS com metacaulim (uma argila calcinada).

Com base neste levantamento bibliográfico este estudo propõe a formulação de um novo cimento composto por Cimento Portland, argila calcinada de origem local (entorno do Distrito Federal) e Nanossílica coloidal como um material aglomerante com potencialidade devido aos possíveis efeitos sinérgicos que pode haver entre os materiais. A composição ternária proposta conta ainda com um elevado teor de argila calcinada se adequando ao limite da NBR 16697 (2018).

3. PROGRAMA EXPERIMENTAL

Neste capítulo será apresentado o programa experimental desenvolvido para esta tese. O programa foi dividido em três etapas: a primeira etapa foi a produção de amostras de argila calcinada e fíller silícico. Esta etapa produziu em laboratório duas amostras de argila calcinada, nomeadas em ACI e ACII, através de amostras de argila *in natura* coletada em jazidas em Sobradinho-DF e na Fercal-DF. Também foi produzido o fíller silícico a partir de areia normal adquirida no Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT), de acordo com a norma ABNT NBR 7214:2015.

Ainda na primeira etapa foram feitas as caracterizações de todos os materiais que foram utilizados na pesquisa. A caracterização foi um procedimento importante pois ajudou nas escolhas dos materiais e nos procedimentos que seriam adotados na calcinação das argilas.

Na segunda etapa foram feitos os ensaios em pastas, no estado fresco: teor de aditivo e calorimetria por condução térmica, no estado endurecido das pastas foi feita a resistência à compressão e, por fim, foi feita a avaliação da microestrutura com os ensaios de: difração de raios-x, termogravimetria, espectroscopia na região do infravermelho, ressonância magnética nuclear e porosimetria por intrusão de mercúrio.

A terceira etapa está contida uma avaliação da resistência em argamassas, nesta etapa houve a produção de argamassas de cimento com as misturas binárias e ternárias, avaliando o índice de consistência, a resistência à compressão (ABNT NBR 7215:2019), índice de desempenho e, por último, a pozolanicidade pelo índice de desempenho aos 28 dias.

3.1.1 Fatores de controle

As variáveis independentes são aquelas que podem variar as propriedades a serem estudadas, ou seja são aquelas que são manipuladas enquanto as variáveis dependentes são apenas medidas ou registradas. Neste estudo tem-se as seguintes variáveis independentes:

- Adição de nanossílica NS: (0% e 2%);
- Adição de argila calcinada AC I e AC II: (0%; 23% e 25%);
- Adição de fíller silícico FS: (0%; 23% e 25%);
- Tempo de hidratação dos compósitos cimentícios (Idades): 1, 3, 7, 28 e 91 dias (a idade de 91 dias apenas para as pastas de cimento);

- Tipo de compósito cimentício: pasta e argamassa.

3.1.2 Variáveis dependentes

As variáveis dependentes são aquelas que são medidas, ou seja, podem ser quantificadas e registradas experimentalmente sendo influenciadas pelas variáveis independentes. Neste trabalho as variáveis dependentes foram identificadas em três conjunturas diferentes: estado fresco do compósito cimentício, estado endurecido do compósito cimentício e microestrutura das pastas de cimento.

No estado fresco dos compósitos cimentícios:

- Teor de aditivo;
- Determinação do índice de consistência:
 - espalhamento pastas de cimento;
 - Consistência em argamassa;
- Determinação dos estágios de hidratação das pastas de cimento pela calorimetria isotérmica em pastas de cimento.

No estado endurecido dos compósitos cimentícios:

- Resistência à compressão;
- Índice de desempenho de acordo com a norma ABNT NBR 5752:2014 para as argamassas.

Para a avaliação da microestrutura das pastas:

- Picos cristalinos (DRX) (1,3,7 e 28 dias);
- Teor de hidróxido de cálcio e fases hidratadas (TG) (1,3,7 e 28 dias);
- Fases (CH e CSH) presentes nas amostras (FTIR) (28 dias);
- Alterações na cadeia de Si (RMN ^{29}Si) (28 dias);
- Tamanho dos poros (28 dias);

Com base nestas variáveis seguiremos os detalhamentos sobre a metodologia aplicada para estudos das argamassas e das pastas de cimento.

3.2 FLUXOGRAMA DA PESQUISA

A Figura 3-1 apresenta o fluxograma do programa experimental com os objetivos, materiais e métodos utilizados em cada uma das etapas da pesquisa.

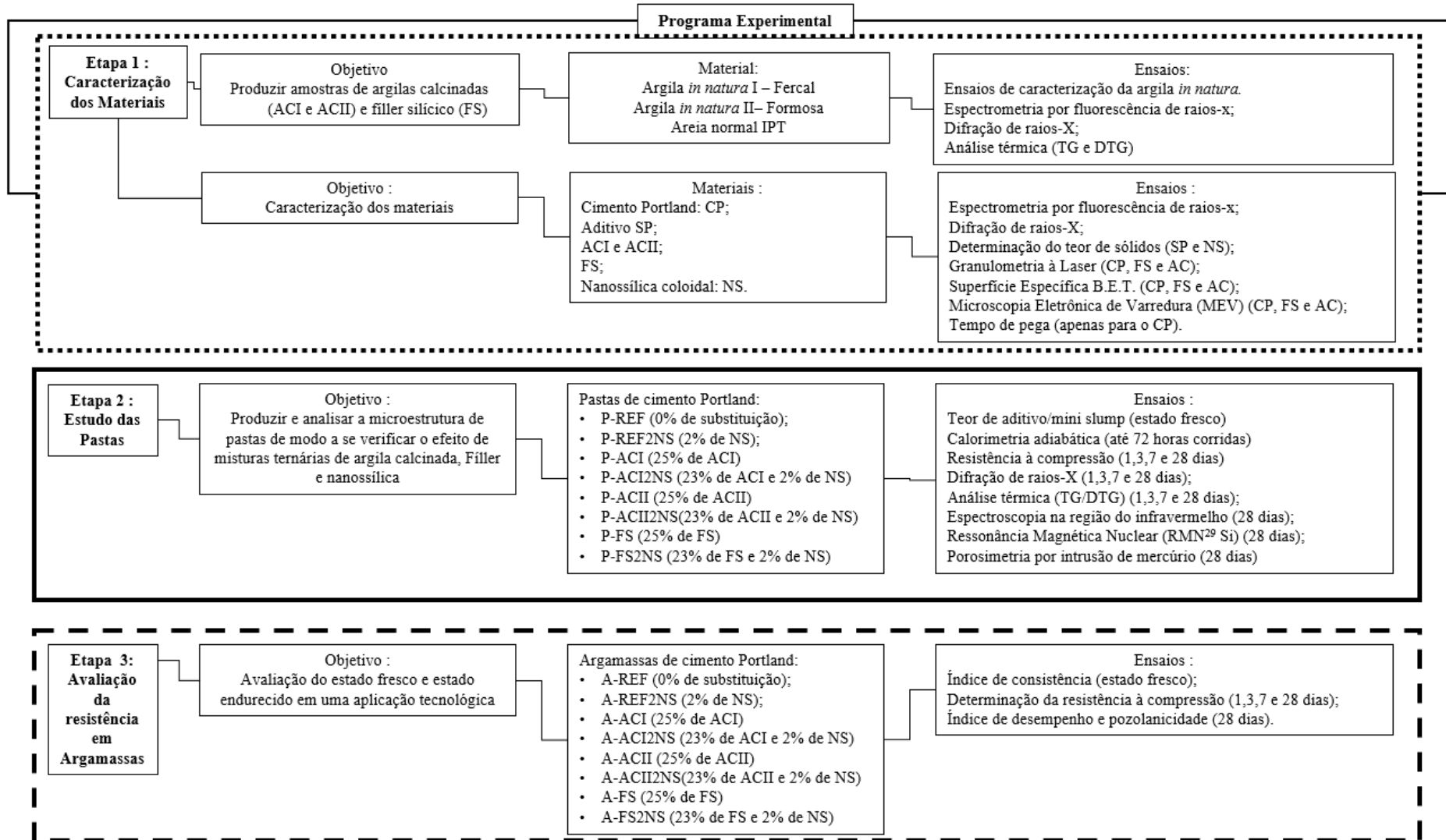


Figura 3-1: Fases do programa experimental

3.3 ETAPA 1 – PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Neste tópico, foram abordados os materiais utilizados como matéria-prima para o desenvolvimento das pastas e argamassas analisadas nas Etapas 3 - Estudo das pastas e 3 – Estudo da resistência em argamassas.

3.3.1 Argilas

a) Argilas *in natura*

As amostras de argila utilizadas foram coletadas em jazidas exploradas por uma indústria de cimento da região do Distrito Federal e entorno. As jazidas escolhidas foram: Jazida Fercal – DF (argila AI) e Jazida Formosa – GO (argila AII). A Figura 3-2 apresenta a imagem da jazida Fercal-DF, em que foi retirada uma das amostras de argila utilizada nesta pesquisa.



Figura 3-2: Imagem da jazida Fercal-DF.

Depois de coletadas as amostras *in situ*, elas foram acondicionadas em tambores até a sua utilização, demonstrado na Figura 3-3.

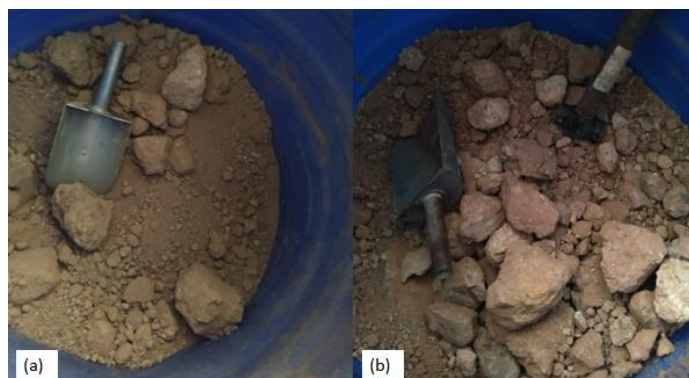


Figura 3-3: Amostras de argila, já coletadas e armazenadas; (A) Amostra de Argila AI (Fercal-DF); (B) Amostra de argila AII (Formosa-Go)

Coletadas e armazenadas as argilas *in natura* deram-se início as tentativas de calcinação das amostras para obtenção das argilas calcinadas. A temperatura de calcinação das argilas varia de acordo com a origem da jazida, isso é demonstrado por diferentes estudos (Alujas, Fernández, Quintana, Scrivener, Karen L, *et al.*, 2015; Ferreiro *et al.*, 2019; Kang, Kwon e Moon, 2022). Como exemplo disso está no trabalho de Scrivener (2019) apontar a temperatura de calcinação das argilas entre 700°C e 800°C e no estudo de MSINJILI (2021) indicar temperaturas de 850°C até 900°C. Desta forma iniciou-se a primeira tentativa com a temperatura de 750°C com rampa de aquecimento de 10°C/min (Scrivener 2019).

Ao final da primeira tentativa de calcinação, as argilas apresentaram visualmente uma calcinação incompleta e heterogênea. Cabe salientar que apesar do mesmo tipo de material, a argila utilizada por Scrivener (2019) pode possuir propriedades diferentes das argilas deste trabalho e com isso temperatura de calcinação diferente. Neste sentido decidiu-se aumentar a temperatura de calcinação para 850°C (rampa de aquecimento de 10°C/min), temperatura na qual obteve-se visualmente uma calcinação homogênea e completa do material. A calcinação também foi confirmada nesta temperatura nos ensaios de caracterização que será discutido no tópico 4.1.

Reforçando a escolha da temperatura de calcinação determinada empiricamente, outros autores também utilizaram a temperatura de calcinação de 850 °C para partículas de argila calcinada (Msinjili *et al.*, 2021). Reforçando que a temperatura pode variar conforme características da argila *in natura*.

Após coletadas, as amostras de argila *in natura* (AI e AII) foram calcinadas em um forno tipo mufla no laboratório de Materiais de Construção do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás – Campus Formosa com temperatura de calcinação de 850°C (rampa de aquecimento de 10°C/min).

Após a calcinação das argilas *in natura*, foi feito o processo de resfriamento não controlado, a amostra ficou no recipiente de calcinação até atingir a temperatura ambiente $\pm 25^\circ$ C. A figura 3.4 mostra o recipiente dentro da mufla para calcinação para o procedimento de resfriamento dentro da mufla.



Figura 3-4: Recipiente e mufla utilizado na calcinação das amostras de argila.

b) Estudo piloto da moagem dos materiais.

O estudo piloto foi realizado com o objetivo de determinar o tempo necessário de moagem para obter uma dimensão média de partícula dos materiais de $22 \pm 3 \mu\text{m}$. Para esta determinação foi utilizado um moinho de bolas e um aparelho de granulometria à laser.

O moinho de bolas utilizado foi um aparelho de Abrasão Los Angeles no Laboratório de Ensaio de Materiais da Universidade de Brasília (LEM). O equipamento continha 12 esferas metálicas maciças de 6,0 kg. Foram utilizados tempos de moagem de 4, 5, 6, 7 e 8 horas. Após cada moagem as amostras foram graduadas em termos do seu tamanho médio de partículas com o equipamento de granulometria à laser do Laboratório de Materiais Cerâmicos da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). Conforme observado as amostras que apresentaram granulometria na faixa de $22 \pm 3 \mu\text{m}$ foram a ACI tempo de moagem de 4h, ACII tempo de moagem de 4h e fíler silícico 7 horas.

As amostras apresentam características diferentes a partir dos tempos de moagem. De acordo com Guzzo et al. (2020) e Palaniandy et al., (2007) a moagem de amostras que contém sílica depende dos seus arranjos estruturais e composição. Isso pode ser um indicativo que as amostras estudadas apresentam morfologia diferente. Isso foi evidenciado na difração de raio-x que está apresentada no capítulo de resultados e discussões.

O Fíller silícico utilizado na pesquisa foi obtido a partir da Areia Normal Brasileira, produzida pelo Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT) de acordo com a norma ABNT NBR 7214:2015. A areia normal permaneceu na sua embalagem até a sua utilização para a produção de fíller silícico.

A fração granulométrica da areia normal utilizada foi a de 1,2mm (areia média grossa), n°32. Esta faixa granulométrica foi escolhida por ser a de maior granulometria entre as areias normais normatizadas pelo IPT. A areia mais grossa permite que a lavagem seja feita com menos perda de material com uma garantia maior que não haverá impurezas. Outro aspecto que foi considerado foi a facilidade do controle do processo de moagem.

Na Figura 3-5 temos o fluxograma de obtenção das amostras de argila calcinada e fíller silícico.

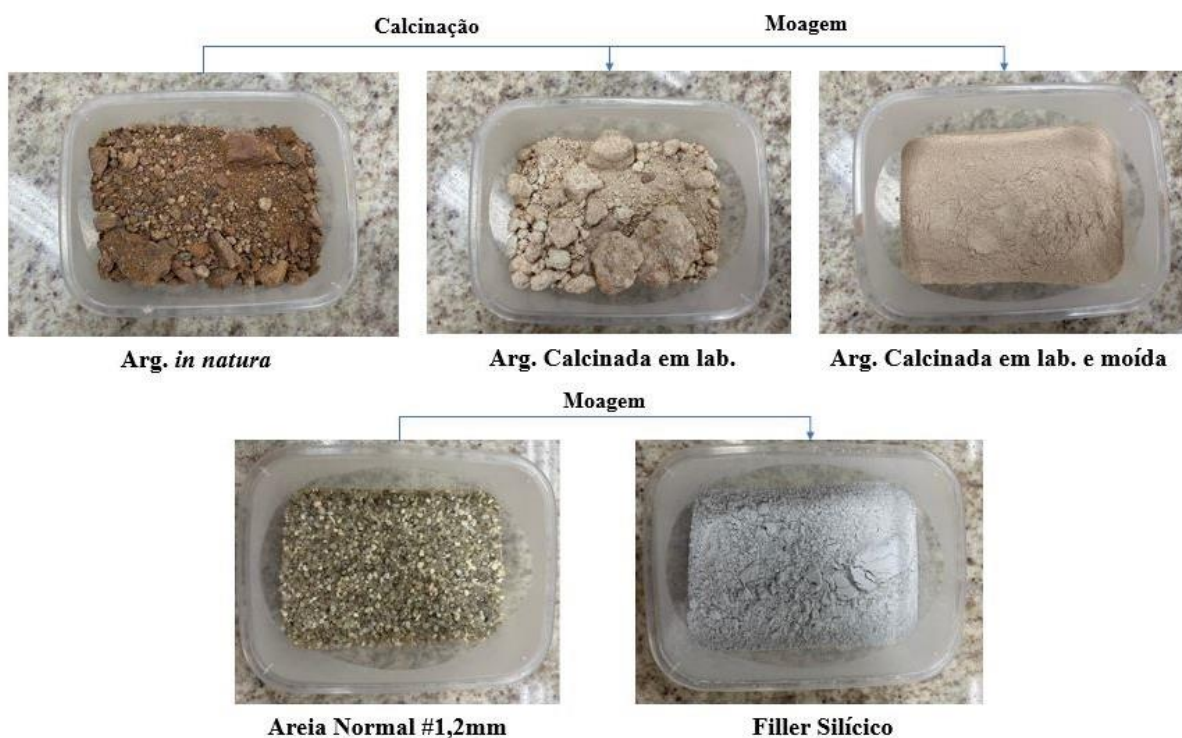


Figura 3-5: (A) Fases das amostras de argila calcinada: *in natura*, calcinação e moagem; Fases da amostra de fíller silícico: areia normal e fíller silícico

Após moídas, as argilas calcinadas e fíller silícico foram acondicionados em recipientes até o momento dos ensaios de caracterização. Os resultados de caracterização das argilas calcinadas e do fíller silícico foram descritos no capítulo de resultados.

3.3.2 Ensaios de caracterização inicial dos materiais

Todos os materiais envolvidos nesta pesquisa passaram por um processo de caracterização com o objetivo de dar aptidão no uso desses materiais para produção dos compósitos cimentícios desenvolvidos nesta pesquisa. A Tabela 3-1 apresenta uma esquematização dos ensaios de caracterização em função dos materiais.

Tabela 3-1: Esquematização dos ensaios de caracterização dos materiais

Material	DRX	Fluorescência de raios-x	Granulometria à laser	B.E.T.	Massa específica	MEV	Teor de sólidos	Finura pelo método de Blaine	Tempo de pega
Cimento Portland I	x	x	x	x	x	x		x	x
Argilas <i>in natura</i>	x	x							
Argilas calcinadas	x	x	x	x	x	x			
Fíller silícico	x	x	x	x	x	x			
Aditivo superplastificante							x		
Nanossílica	x	x		x			x		

Os ensaios de caracterização inicial são assim chamados por terem sido utilizado para caracterizar as matérias primas para os compósitos cimentícios. Para esta tese foram utilizados os seguintes ensaios de caracterização dos materiais:

a) Espectroscopia por Fluorescência de raios-X (FRX)

A espectroscopia por fluorescência de raios-x fornece a composição química da amostra, sendo muito importante para a caracterização dos materiais. Foi realizada no CPI, no fíller silícico (FS), nas argilas calcinadas (ACI e ACII) e na nanossílica.

O ensaio foi realizado no Laboratório de Geocronologia do Instituto de Geociências da Universidade de Brasília. A nanossílica foi seca ao ar livre por cerca de 72 horas antes da realização dos ensaios. O ensaio de perda ao fogo foi realizado nas amostras de acordo com a ABNT NM 18:2012.

b) Difração de raio-X (DRX)

A difração de raio-x permite identificar as fases cristalinas de uma amostra. Esta identificação é bem importante e complementar à análise de FRX, pois os óxidos presentes no material devem ser compatíveis com os cristais apontados no ensaio de DRX.

O ensaio de DRX foi realizado em um difratômetro Bruker D8 Discover, utilizando-se radiação monocromática de um tubo com anodo de cobre acoplado a um monocromador Johansson para $K\alpha_1$ operando em 40kV e 40mA, configuração Bragg-Brentano θ - 2θ , detector unidimensional Lynxeye, intervalo de 2θ de 5° a 100° , com passo de $0,01^\circ$. As amostras foram mantidas em rotação de 15 rpm durante a medida.

c) Granulometria à laser

A granulometria à laser tem como resultado a distribuição granulométrica das amostras em pó e foi utilizada desde a fase 1 desta pesquisa para caracterizar o cimento CPI, fíller silícico e as argilas calcinadas. Este parâmetro é muito importante pois o tamanho da partícula tem bastante influência na reatividade tanto do cimento quanto do MCS.

O equipamento utilizado foi um Granulômetro da Marca CILAS 1180 que permite determinar a distribuição granulométrica do material analisado com granulometria variando de $0,04\mu\text{m}$ até $2500\mu\text{m}$ e foi utilizado como meio dispersor água.

d) Superfície Específica B.E.T.

A superfície específica BET permite determinar a superfície específica de materiais muito finos, com partículas menores do que as de cimento, sendo o procedimento mais adequado para as argilas calcinadas. Foi utilizado para avaliar cimento CPI, fíller silícico e as argilas calcinadas, complementando a caracterização física desses materiais. O ensaio foi realizado Laboratório de Materiais Cerâmicos da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (LACER/UFRGS) seguindo os procedimentos previstos na ASTM C1069 (2014), utilizando o equipamento Nova Station.

e) Massa Específica

O ensaio de massa específica foi realizado no Laboratório de Geotecnia da Universidade de Brasília, utilizando o equipamento Pentapyc 5200c. Os materiais ensaiados, Cimento CPI, fíller

silícico e as argilas calcinadas, foram secos em estufa a 100°C por 24 horas antes da realização do ensaio, visto que umidade adsorvida ao pó prejudica a leitura do equipamento.

f) Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O ensaio de MEV forneceu imagens em escala aumentada, permitindo observar a morfologia e tamanho de partícula do Cimento CPI, fíller silícico e argilas calcinadas utilizados desde a fase 1. O ensaio foi realizado no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura do IG/UnB. Os materiais em pó foram fixados em stubs metálicos por meio de uma fita adesiva de carbono. Por fim, as amostras foram metalizadas utilizando carbono como elemento condutor.

g) Tempo de pega

Os ensaios de determinação do tempo de início e fim de pega, regidos pela ABNT NBR 16607 (2017), foram realizados para o Cimento CPI.

h) Determinação do teor de sólidos

A determinação do teor de sólidos foi realizada na fase 1 para o aditivo superplastificante e para a nanossílica coloidal, seguindo a ABNT NBR 10908 (2008), no LEM/UnB. Os valores encontrados foram utilizados para ajustar a quantidade de água nos traços.

i) Finura pelo método Blaine

A determinação da finura foi realizada conforme ABNT NBR 16372:2015 - Cimento Portland e outros materiais em pó - Determinação da finura pelo método de permeabilidade ao ar (método de Blaine). A seguir será iniciada a metodologia abordando as combinações de compósitos cimentícios estudados nesta tese, a começar pelas variáveis do estudo.

j) Determinação do teor de hidróxido de cálcio fixado – Método de Chapelle Modificado.

O Método de Chapelle Modificado é utilizado para determinar o teor de Hidróxido de Cálcio Fixado e funciona como um teste acelerado para medir a atividade pozolânica dos materiais. Este procedimento está normatizado pela ABNT NBR 15895:2010, que trata da determinação do teor de hidróxido de cálcio fixado em materiais pozolânicos.

Esta norma é aplicável a materiais silicosos e sílico-aluminosos, nos quais a fase amorfa tem a capacidade de fixar o hidróxido de cálcio. Exemplos incluem pozolanas naturais e artificiais, argilas calcinadas, cinzas volantes, sílica ativa e metacaulim.

O método se baseia na retenção do CaO pela amostra. A capacidade de fixar o hidróxido de cálcio quando exposto a uma solução aquosa com óxido de cálcio é um indicador da atividade pozolânica. Para realizar o teste, uma solução contendo 2g de CaO, 1g de pozolana e 250g de água a 90°C é mantida por 16 horas com o auxílio de um agitador mecânico do tipo Wagner. Ao final do teste, a quantidade de CaO livre remanescente na solução é avaliada, permitindo estimar a quantidade que se combinou com a pozolana.

O ensaio de Chapelle Modificado foi realizado na Universidade Federal do Oeste da Bahia (UFOB) no campus Barreiras.

3.3.3 Variáveis da pesquisa para as etapas 2 e 3

Quanto aos estudos em compósitos cimentícios (argamassa e pastas de cimento), o programa experimental deste trabalho foi estruturado em torno de variáveis independentes e dependentes, conforme detalhado a seguir.

3.3.4 Caracterização dos materiais industrializados

a) Cimento Portland I – CPI 40

O cimento utilizado nesta pesquisa foi Cimento Portland I. Este cimento é caracterizado por não possuir outras adições além do gesso (5%). Fornecido em sacos de 50 kg de um mesmo lote e vendido comercialmente pelo grupo Votorantim com a marca “Poty”. Na Tabela 3-2 encontra-se a caracterização física e química do CP-I utilizado nesta pesquisa. Os ensaios foram baseados na norma NBR 16697 (ABNT, 2018).

Tabela 3-2: Caracterização do Cimento Portland quanto a composição química, granulometria, massa específica e tempos de pega.

Propriedade	CPI	Limites de aceitação	Norma de referência	
Composição Química (%)	SiO ₂	19,82		
	Al ₂ O ₃	4,78		
	MgO	5,58	≤ 6,5%	NBR 16697:2018
	Fe ₂ O ₃	3,13		
	CaO	61,47		
	Na ₂ O	0,11		
	K ₂ O	0,33		
	TiO ₂	0,24		
	P ₂ O ₅	0,16		
	MnO	>0,01		
	SO ₃	2,75	≤ 4,5%	NBR 16697:2018
	Outros	-		
	Perda ao fogo (%)	1,47	≤ 4,5%	NBR 16697:2018
	Massa Específica (g/cm ³)	3,11		
Tempo de início de pega		≥60 minutos	NBR 16697:2018	
Tempo de fim de pega		≥600 minutos		
Área de superfície específica (m ² /g)	2,860	≥2,400	NBR 16372:2015	
Tamanho médio da partícula (µm)	21,65			
D10 (µm)	2,19			
D50 (µm)	20,17			
D90 (µm)	42,60			
Resistência à compressão (MPa)	1 dia	17,50	-	
	3 dias	21,50	≥15,00	
	7 dias	32,50	≥25,00	NBR 16697:2018
	28 dias	35,53	≥40,00	

Conforme observado na Tabela 3-2, o cimento Portland apresentou ampla composição de óxido de sílica (19,82%) e de CaO (61,47%), além disso apresentou perda ao fogo (PF) de 1,47% (limite para o cimento CP I é de no máximo 4,5% de PF). Os teores de óxido de magnésio (MgO) e trióxido de enxofre (SO₃) também se apresentaram dentro do limite da norma (NBR 16697:2018).

Quanto ao resultado, a resistência à compressão do cimento Portland I utilizado apresentou um desenvolvimento de resistência acelerado nas primeiras idades (21,5 Mpa em 3 dias e 32,5MPa

em 7 dias) e aos 28 dias apresentou resistência de 11,17% menor que o limite estabelecido na NBR 16697 (ABNT,2018). Este resultado não impossibilitou o estudo, pois apesar do resultado aquém aos 28 dias houve resistência inicial acima dos limites da norma. Além disso, este cimento escolhido não é produzido de forma comercial e foi fornecido pela cimenteira para utilização na pesquisa. Outro aspecto importante é que a amostra não apresentou indícios de adições incorporadas o que foi considerado o principal requisito para escolha deste cimento.

Quanto a granulometria, a Tabela 3-2 também apresenta a caracterização da granulometria, obtida na avaliação de granulometria à laser das partículas de cimento. Além disso a curva granulometria do cimento foi plotada e apresentada na Figura 3-6.

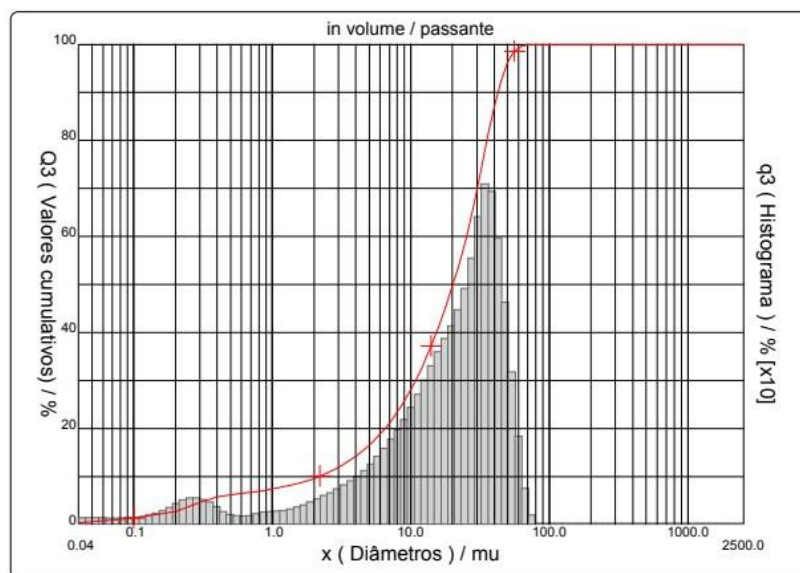


Figura 3-6: Curva granulometria do Cimento Portland I-40.

Além da curva granulométrica, os resultados foram apresentados quanto ao diâmetro médio D10 (10% das partículas estão abaixo deste diâmetro), D50 (diâmetro mediano, 50% abaixo e 50% acima deste diâmetro), D50 (50% das partículas estão abaixo deste diâmetro), D90 (90% das partículas estão abaixo deste diâmetro) e tamanho médio de partículas. A amostra do cimento CPI-40 apresentou, no mínimo 90% das partículas menores que 42,6 μm (Tabela 3-2). Sabe-se que diâmetro das partículas do cimento está diretamente associado à sua reatividade, assim partículas com menores diâmetros hidratam-se de forma mais rápida que partículas tipicamente presentes em cimentos mais grossos. Neste sentido, o cimento utilizado atende à especificação da NBR 16697 (ABNT, 2018), que limita o resíduo na peneira 75 μm menor que 12% para o cimento CP I.

Para a caracterização mineralógica do cimento foi realizada a Difração de raios-X. O difratograma do cimento é apresentado na Figura 3-7.

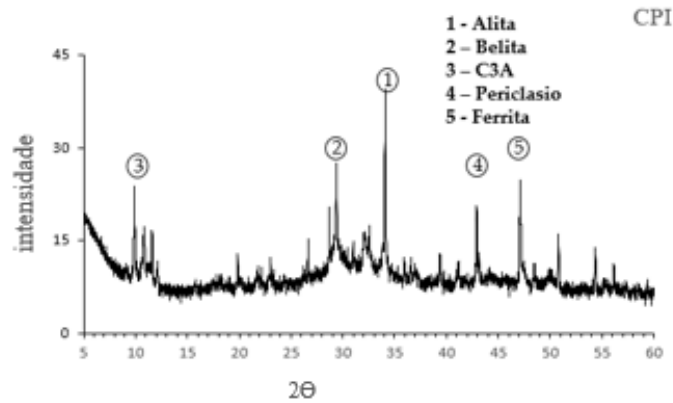


Figura 3-7: Difratograma do Cimento Portland I - 40.

A identificação dos minerais apontou a presença de Alita e Belita (C_2S e C_3S)(COD 1540704 e 2310675), Aluminato tricálcico (C_3A), Ferrita ($Ca_2Fe_2O_5$) e Periclásio (MgO). Estes dados confirmam a composição química do respectivo tipo de cimento.

Outros aspectos analisados, como tempo de pega e área superficial ficaram dentro dos limites estabelecidos pelas normas vigentes.

A análise morfológica do cimento CP I realizada pela microscopia eletrônica de varredura (Figura 3-8) indicou que as partículas de cimento estão dispostas em formatos irregulares e partículas com arestas mais arredondadas.

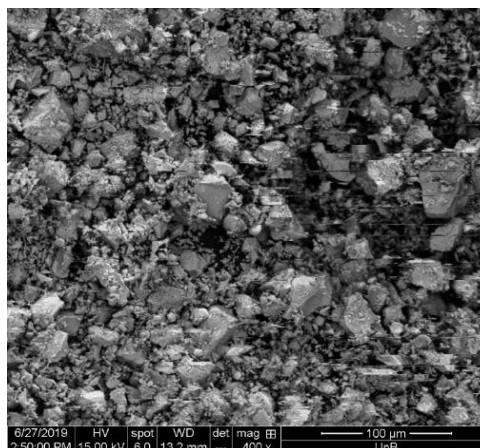


Figura 3-8: Imagem de MEV da amostra do CPI.

b) Nanossílica coloidal (NS)

Nanossílica coloidal com teor de 30% de suspensão de nanopartículas de sílica SiO₂ (NS), produzida pela AkzoNobel Brasil e fornecida em estado líquido dispersa em defloculante. A Tabela 3-3 apresenta os resultados de caracterização química e física para a Nanossílica coloidal utilizada na pesquisa.

Tabela 3-3: Caracterização da NS coloidal.

Propriedade	NS	
Composição Química (%)	SiO ₂	90,61
	Al ₂ O ₃	>0,01
	MgO	0,1
	Fe ₂ O ₃	0,11
	CaO	0,02
	Na ₂ O	2,03
	K ₂ O	0,03
	TiO ₂	0,03
	P ₂ O ₅	>0,01
	MnO	>0,01
	SO ₃	-
	Outros	0,9
	Perda ao fogo (%)	6,19
	Massa Específica (g/cm ³)	1,2
Área de superfície específica (m ² /g)	80	
Tamanho médio da partícula (µm)	0,022	

Conforme esperado, a NS é composta essencialmente de SiO₂ (90,61%). Outro óxido evidente na composição química é o sódio (Na₂O) com 2,03%. Apesar do valor esperando para o teor de sílica ser de quase 100%, observou-se que houve água remanescente da secagem (indicado pela perda fogo). Outro índice físico importante levantado experimentalmente foi o teor de sólidos que indicou o valor de 30%. Esse valor foi utilizado para dosagem do traço dos compósitos cimentícios.

O tamanho característico das partículas encontrado para amostra de NS foi de 22nm o que fica caracterizado como dentro da escala nanométrica. Outro ponto importante é a área superficial que foi de 80m²/g, valor bem superior as amostras de cimento, argilas e filler. A massa específica da NS foi de 1,2g/cm³, o que corresponde a indicação do fabricante.

Também foi realizado o ensaio de difração de raios X. O difratograma é apresentado na Figura 3-9.

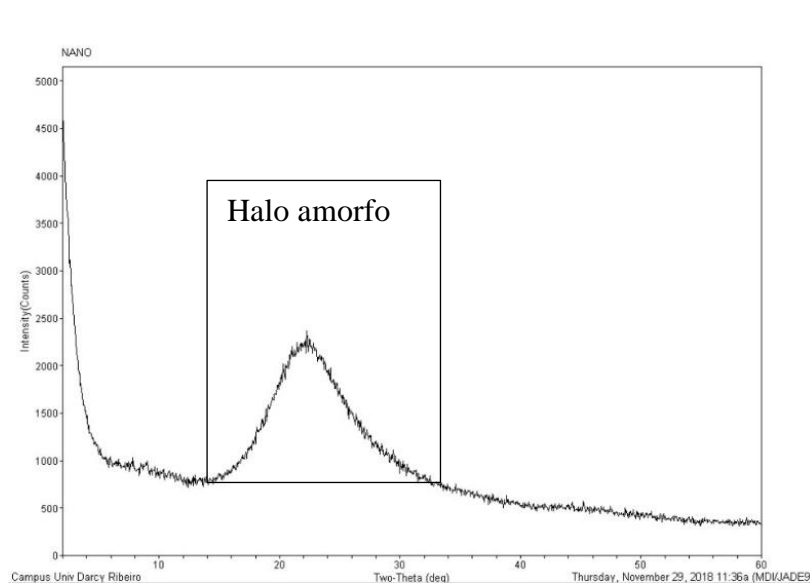


Figura 3-9: Difratograma da amostra de NS.

Conforme observado pelo difratograma, é constatado que a NS é completamente amorfa pela presença do halo amorfo e ausência de picos cristalinos. Vasconcelos (2021) e Martins (2022) também caracterizaram amostras de nanossílica por DRX e, neste caso, não observaram picos indicando a presença de materiais cristalinos.

De acordo com Andrade (2017), para a formação de C-S-H advindo da reação pozolânica é essencial que a adição mineral apresente SiO_2 no estado amorfo. A adição mineral com SiO_2 na forma cristalina apresenta pouca reatividade pozolânica, enquanto no estado vítreo (amorfo) a sílica é capaz de reagir-se com $\text{Ca}(\text{OH})_2$ formando C-S-H que contribui para a densificação da pasta de cimento hidratada.

c) Aditivo superplastificante (SP)

ViscoCrete-6900, produzido pela Sika (SP). Conforme fabricante Sika® ViscoCrete®-6900 é um aditivo líquido de pega normal superplastificante de terceira geração, para indústria de pré-moldados, concretos de alta resistência inicial, concreto de alto desempenho (CAD) e concreto auto-adensável (CAA).

De acordo com o fabricante a dosagem recomendada para este SP é 0,3% a 1,5% sobre o peso de aglomerantes. A dispersão deste material deve ser feita na água de amassamento ou diretamente a mistura do compósito cimentício fresco.

As propriedades físicas e químicas do aditivo superplastificante foram fornecidos pelo Fabricante Sika (Tabela 3-4).

Tabela 3-4: Característica do aditivo superplastificante fornecidas pelo fabricante Sika.

Aspecto	Líquido
Cor	Marrom claro
pH	5,5±1,0
Densidade	1,1±0,02Kg/L

Além destas informações coletadas com o fabricante foi realizado o ensaio de teor de sólidos. O valor de teor de sólidos encontrado para o SP foi de 46%, resultando em um teor de água de 54%. Esse valor de teor de água foi utilizado para o ajuste do traço das pastas e da argamassa.

3.4 ETAPA 2: ESTUDO DAS PASTAS

Esta etapa do programa experimental foi realizada de modo a investigar o efeito das argilas calcinadas e do fíller silícico utilizadas individualmente (em composição binárias com o Cimento Portland) e em composições ternárias com a nanossílica e Cimento Portland. Utilizando como parâmetro os resultados no estado fresco das pastas, estado endurecido e nas propriedades das microestruturas destes materiais.

As misturas de pastas foram nomeadas de acordo com o aglomerante utilizado e pela quantidade de NS adicionada, isto é a pasta com 100% CP-I foi nomeado de P-REF, a amostra com 98% CPI + 2% NS passou a se chamar P-REF2NS, a amostra com 23% de ACI e 2% de NS foi chamada de P-ACI2NS e assim por diante. As composições estão na Tabela 3-5.

Como o intuito deste trabalho é avaliar principalmente a microestrutura das pastas, adotou-se como premissa de pesquisa o parâmetro de todas as pastas com espalhamento fixado. Para essa fixação, foi utilizado o espalhamento de mini-slump de 94mm ± 4mm, seguindo a metodologia de Kantro (1980). O teor de aditivo superplastificante foi variável de acordo com o espalhamento do mini-slump fixado. A relação água/cimento utilizada foi de 0,40. A quantidade

de água adicionada foi a quantidade de água total (480g) descontando a quantidade de água presente no SP e na NS.

Depois da verificação da consistência, foram moldados 16 corpos de prova de 50 X 100 mm (para cada traço) para a verificação da resistência das pastas nas idades de 1, 3, 7, 28 dias (4 por idade). A Tabela 3-5 traz a composição das pastas utilizadas na pesquisa.

Tabela 3-5: Composição dos traços das pastas utilizadas

Pasta	Composição	CPI (g)	ACI (g)	ACII (g)	IF (g)	NS total/ solid nanosilica (g)	Água total (g)	SP (g)	SP (%)	Mini-Slump diameter (mm)
P-REF	100%REF	1200	-	-	-	-	480	1.2	0.10%	90
P-REF2NS	98% REF + 2%NS	1176	-	-	-	80/24	480	9.6	0.80%	92
P-ACI	75%REF + 25%ACI	900	300	-	-	-	480	3.6	0.30%	93
P-ACI2NS	75%REF + 23%ACI + 2%NS	900	276	-	-	80/24	480	14.1	1.20%	95
P-ACII	75%REF + 25%ACII	900	-	300	-	-	480	3.6	0.30%	93
P-ACII2NS	75%REF + 23%ACII + 2%NS	900	-	276	-	80/24	480	14.1	1.20%	96
P-FS	75%REF + 25%FS	900	-	-	300	-	480	0.84	0.07%	93
P-FS2NS	75%REF + 23%FS + 2%NS	900	-	-	276	80/24	480	10.44	0.80%	95

As misturas foram ainda classificadas em dois grupos, conforme designado a seguir:

- Grupo 1: Combinações binárias e a referência (P-REF)
 - P-REF;
 - P-FS;
 - P-ACI;
 - P-ACII.
- Grupo 2: Combinações ternárias e a referência de NS (P-REF2NS)
 - P-REF2NS;
 - P-FS2NS;
 - P-ACI2NS;

- P-ACII2NS.

A seguir foram detalhados os procedimentos de mistura e moldagem dos corpos de prova.

3.4.1 Procedimento de mistura e moldagem

Para as pastas, a sequência de procedimentos para misturas dos componentes foi realizada conforme segue descrito a seguir:

- (1) Primeiramente, foi colocado na cuba a mistura de água, superplastificante e NS (nas misturas que tinham nanossílica).
- (2) Em seguida, foi acrescentada a mistura, os aglomerantes (cimento e adição). Esse conjunto foi mantido em repouso por 30 segundos.
- (3) Após o período de repouso, a pasta foi homogeneizada no misturador durante 1 minuto na velocidade lenta.
- (4) Após a homogeneização o misturador foi desligado e com auxílio de uma espátula foi realizado a raspagem da bacia do misturado para garantir que todo material participe da mistura, essa raspagem durou 30 segundos.
- (5) Por mais 30 segundos a amostra ficou descansando sem nenhuma agitação.
- (6) Em seguida o misturador foi ligado na velocidade alta por 1 minuto e meio.

Esse procedimento foi repetido até que todos as amostras apresentassem valor de mini-slump padrões fixados. Após a mistura definitiva foram moldados 4 corpos de prova para cada idade, sendo 3 para utilização nos ensaios de resistência e 1 para ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio. O procedimento de moldagem foi realizado sem necessidade de adensamento pois a amostra apresentava-se autoadensável.

Após moldados os corpos de provas ficaram submersos, de forma semelhante as amostras de argamassa, para o processo de cura. Após 24 horas desformou-se as amostras e colocou-se na cura submersa com água saturada com cal até as idades definidas. A Figura 3-10 mostra algumas etapas da confecção de pastas.

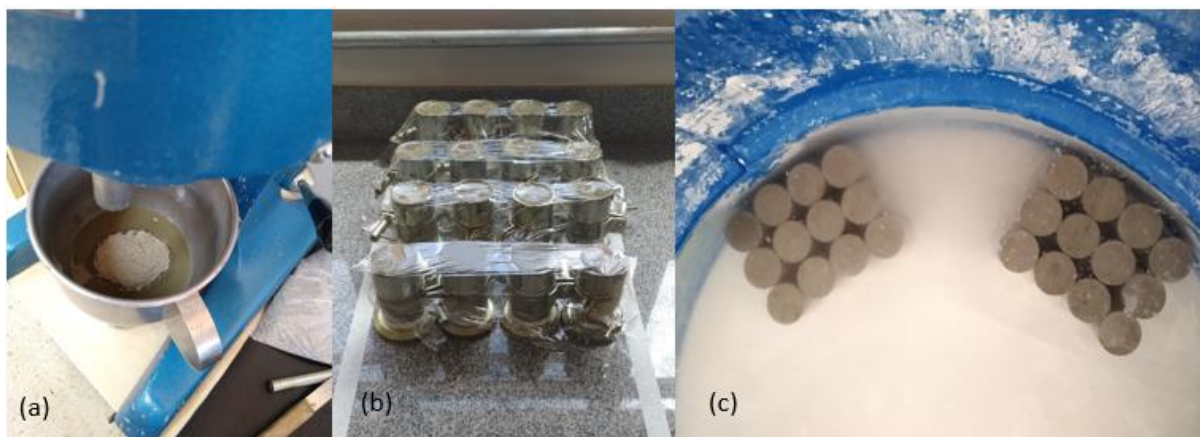


Figura 3-10- Etapas da confecção das pastas: (a) moldagem em argamassadeira; (b) endurecimentos em formas cilíndricas metálicas de 50x100mm; (c) Cura submersa até a idade de ruptura.

3.4.2 Redução de amostras, paralização da hidratação e moagem.

Após a moldagem e cura dos corpos de prova, nas datas de ruptura foi paralisada a hidratação das amostras utilizando metodologia de acordo com Scrivener et al. (2016). Depois da ruptura os corpos de prova, exceto as amostras de porosimetria por intrusão de mercúrio, são fragmentados e separados os pequenos pedaços da parte interna. A paralização da hidratação é feita imergindo-se em isopropanol durante 24 horas e logo após secagem em estufa a $40\pm 1^{\circ}\text{C}$ por mais 24 horas. Por fim, as amostras foram acondicionadas em recipientes com sílica gel e cal sodada.

As amostras de porosimetria por intrusão de mercúrio foram cortadas, com o auxílio de uma máquina de corte com disco diamantado, primeiramente em discos com espessura entre 8 e 10mm e logo após foram retirados pequenos prismas retangulares deste disco. Os lados destes prismas tendo entre 8 e 10mm. O restante da paralização foi igual ao das outras amostras, conforme demonstrado na Figura 3-11.



Figura 3-11- Parte das etapas da paralização: (a) Amostras fragmentadas; (b) Imersão em isopropanol; (c) Secagem em estufa a 40°C; (d) Armazenamento em embalagens sílica gel e com cal sodada

A moagem das amostras foi realizada no Laboratório de Geocronologia da UnB em um moinho tipo panelas, utilizando dispositivos revestidos de tungstênio para evitar a contaminação da amostra. As amostras foram moídas durante de 60s.

3.4.3 Ensaios de caracterização do estado fresco

3.4.3.1 Índice de consistência

Para a fixação da consistência das pastas foi utilizado o ensaio de mini abatimento, de acordo com a técnica de Kantro (1980), que possibilita a comparação da consistência entre pastas frescas com diferentes formulações. Foi utilizado um mini slump, fixando a relação a/c em 0,40 nas pastas e acrescentou-se teores de aditivo SP de modo a obter a mesma consistência em todas as pastas.

Optou-se por trabalhar com a consistência média de 94 ± 4 mm. Esta consistência é considerada mais favorável para os processos de mistura e moldagem das pastas (KANTRO,1980). É importante ressaltar que a quantidade de água adicionada foi descontada do teor presente na nanossílica e no superplastificante. A Figura 3-12 demonstra a determinação da consistência da pasta depois de espalhada.

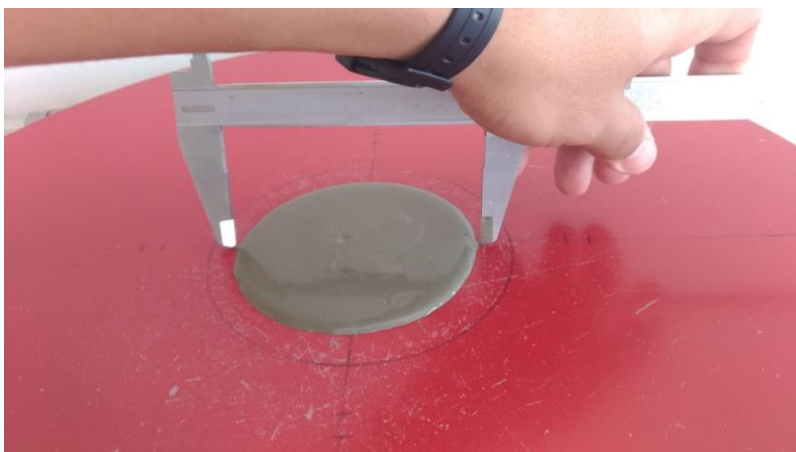


Figura 3-12: Espalhamento da pasta para determinação do índice de consistência

3.4.3.1 Calorimetria por condução isotérmica

A interação durante as primeiras 72 horas de hidratação dos componentes das misturas ternárias cimentícias estudadas nesta pesquisa foi realizada com auxílio do ensaio de calorimetria por condução isotérmica.

O calorímetro fez a aquisição dos dados a cada 60 segundos durante o período em que o ensaio foi monitorado, após isso foi possível então plotar o gráfico de fluxo de calor em função do tempo e calor acumulado nesse período, de modo a analisar as etapas de hidratação das pastas de cimento. De acordo com Martins (2022) e Andrade (2017) graças a calorimetria foi possível identificar os tempos exatos de liberação de calor relacionados aos tempos de pega e fim de pega dos compósitos cimentícios estudados por eles.

As precisões desta análise quanto ao tempo de pega e de fim de pega também foram explanados por Andrade (2017), Vasconcelos (2020). Essas análises também ajudaram a identificar os estágios de hidratação conforme mencionado por Andrade (2017) adaptado de (Romano *et al.*, 2011) na Figura 3-13.

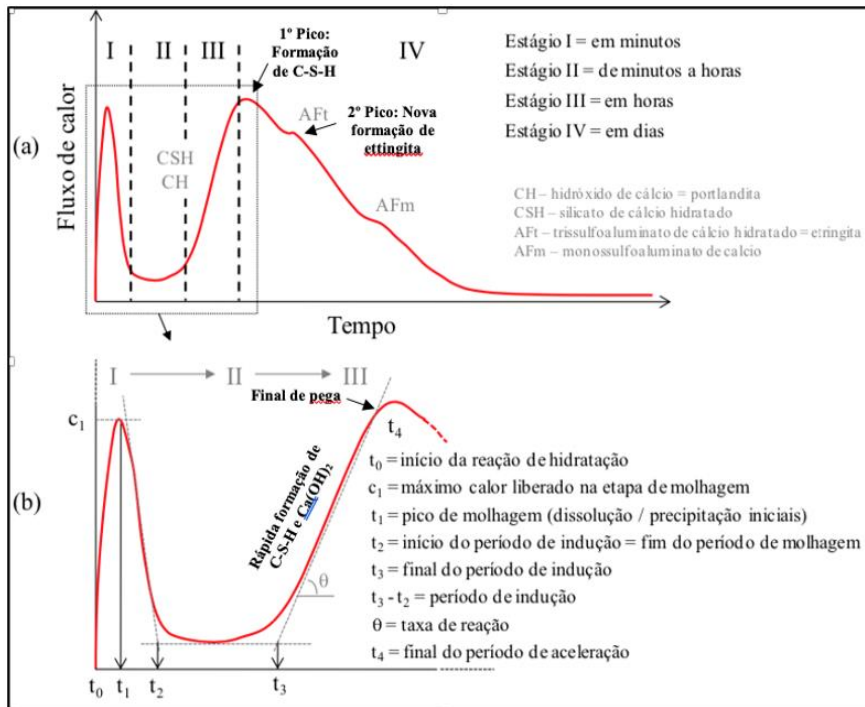


Figura 3-13: Representação gráfica da curva de evolução de calor durante as reações de hidratação de pasta de cimento em função do tempo: (a) curva do fluxo de calor dividida em estágios; (b) definição de cada estágio.

3.4.4 Ensaios de caracterização no estado endurecido

No estado endurecido foi realizado apenas ensaio de resistência compressão. Além disso, após a determinação da resistência as amostras centrais dos corpos de provas foram avaliadas quanto a sua microestrutura.

3.4.4.1 Resistência à compressão

Para verificar a resistência à compressão das pastas, quatro corpos de prova de cada traço foram retificados e rompidos uma prensa marca EMIC modelo DL20 para ensaios mecânicos em cada uma das seguintes idades: 1, 3, 7 e 28. Os procedimentos de rompimento obedeceram a NBR 7215 (ABNT, 2019).

Com os resultados de resistência a compressão das pastas foi realizado uma análise estatística descritiva no software IBM SPSS Statistics V22. Em seguida foi feito uma análise de variância (ANOVA) no software MS Excel para verificar se houve diferença significativa da resistência a compressão entre as pastas estudadas aos 28 dias de hidratação. Após a realização da ANOVA foi realizado o teste Duncan no software *Statistics V10* para verificação da homogeneidade de

grupos com nível de significância de 0,05. Através desse teste foi possível classificar os resultados de resistência à compressão em grupos homogêneos, levando em consideração a média e o desvio padrão da resistência a compressão das pastas aos 28 dias de hidratação (Sotero *et al.*, 2020).

3.4.5 Ensaios de caracterização da microestrutura

3.4.5.1 Difração de Raios-X

Conforme já dito nos ensaios de caracterização inicial dos materiais, o ensaio de DRX também foi utilizado nas pastas para avaliação da microestrutura. Os procedimentos experimentais seguiram os parâmetros indicados no item 3.4.2 (paralisação de hidratação e moagem).

O ensaio de DRX foi realizado na CRTI em um difratômetro Bruker D8 Discover, utilizando-se radiação monocromática de um tubo com anodo de cobre acoplado a um monocromador Johansson para $K\alpha_1$ operando em 40kV e 40mA, configuração Bragg-Brentano θ - 2θ , detector unidimensional Lynxeye, intervalo de 2θ de 5° a 100° , com passo de $0,01^\circ$. As amostras foram mantidas em rotação de 15 rpm durante a medida.

Conforme apontado por Andrade (2017), apesar do amorfismo característicos das amostras de pastas de cimento, alguns picos cristalinos característicos podem surgir conforme idade. Estes picos foram apresentados no capítulo de resultados.

As análises de DRX foram apresentadas para as 8 composições estudadas em idade de 1, 3, 7 e 28 dias, podendo-se comparar o desenvolvimento da hidratação pela formação cristalina em cada idade das pastas. Entre os picos cristalinos dos materiais os relacionado aos efeitos físicos nos compósitos cimentícios (material inerte).

3.4.5.2 Análise térmica (TG/DTG)

As amostras para a análise térmica foram confeccionadas conforme os itens 3.4.1 e 3.4.2, a Análise Termogravimétrica (TGA) foi realizada na CRTI em um equipamento marca Shimadzu DTG-60H, entre 25 e 600 °C, com rampa de aquecimento de 20 °C/min, fluxo de nitrogênio de 10 mL/min, utilizando cadinhos de alumínio de 70 μ L. A massa da amostra é de aproximadamente 15 mg.

A análise térmica é uma técnica que permite o monitoramento, durante aquecimento, da diferença de temperatura existente entre a amostra e o material de referência. A termogravimetria (TG), baseia-se na medição, em função da temperatura, da variação de massa de amostras submetidas ao aquecimento pré-definido, como por exemplo quantidade de hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) em pastas de cimento Portland. Portanto, a termogravimetria permite analisar o desenvolvimento da hidratação do cimento por quantificação dos compostos hidratados formados.

3.4.5.3 Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)

A espectroscopia por infravermelho foi utilizada para analisar as fases presentes nas pastas hidratadas aos 28 dias, complementando de forma semi-qualitativa a análise dos teores de C-S-H e de CH.

A análise pelo FTIR baseia-se principalmente nos picos relacionados a estiramentos OH, estes estiramentos são os pontos de ligação utilização em cadeias de C-S-H e CH. Estes estiramentos são bem estudados por outros autores e demonstram que a alteração destes modos vibracionais gera alterações nos espectros de FTIR de amostras de pastas de Cimento (Mansur e Mansur, 2011; Singh *et al.*, 2016). Esta técnica pode inclusive apontar o efeito sinérgico das combinações de MCS em misturas ternárias (Andrade, 2017).

As amostras foram preparadas de acordo com o 3.4.2 (semelhante ao ensaio ao TG e DRX) e misturadas com KBr puro na proporção de 1:100, para formar pastilhas de 13mm de diâmetro, prensadas com prensa manual.

Foi utilizada a mesma massa de material para todas as amostras, medida com precisão, a pressão aplicada para formar a pastilha também foi a mesma e o ensaio foi realizado em triplicata, tomando a média das medidas como resultado, seguindo a metodologia descrita por Andrade (2017). Foi analisada uma faixa de comprimentos de onda entre 4000 cm^{-1} e 400 cm^{-1} , região do infravermelho. O equipamento utilizado foi o PerkinElmer FT – IR Spectrometer, Frontier, ligado a um computador. Os dados são gerados pelo software WinFIRST-FTIR. Os ensaios foram realizados na Universidade Estadual de Goiás, Campus Anápolis.

3.4.5.4 Ressonância Magnética Nuclear (RMN ^{29}Si)

O ensaio foi realizado no instituto de química da UnB em amostras sólidas com 28 dias. O equipamento utilizado foi o modelo Bruker Magneto Ascend 600 MHz com sonda para materiais sólidos. O ensaio foi realizado com operação em campo magnético de 14T, aproximadamente, e o equipamento conta com sonda de 4,0mm CP MAS H/X. Foi utilizada uma frequência de 10kHz, com 4,25 μs de duração dos pulsos, intervalo de pulsos de 10s e um mínimo de 1024 pontos para a obtenção de cada espectro. Como padrão interno, foi utilizado o tetrametilsilano (TMS). Os dados obtidos foram analisados com utilização do software Topspin. Este software permitiu deconvoluir os espectros, utilizando uma função Gaussiana/Lorentziana.

A espectroscopia por ressonância magnética nuclear (RMN) é uma técnica importante para investigação em nível molecular de materiais. O método permite a caracterização da estrutura das fases hidratadas. As análises dos núcleos de ^{29}Si e ^{27}Al são as mais utilizadas. A espectroscopia por ressonância magnética foi realizada na idade de 28 dias e aplicada aos núcleos de ^{29}Si para a caracterização estrutural da fase de C-S-H e C-A-S-H (Nair *et al.*, 2008; Silva Andrade, da *et al.*, 2018). Outra possibilidade aberta pelo RMN é a quantificação do tamanho da cadeia C-S-H que é ligada por alguns autores como característica de pastas de boa resistência à compressão (RICHARDSON e G. W. GROVES, 1997).

3.4.5.5 Porosimetria por Intrusão de Mercúrio

O ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio teve como objetivo a verificação da porosidade e avaliação da distribuição do tamanho dos nano poros das pastas. Foram utilizadas amostras das pastas em formatos prismáticos (1cm x 1cm x 1cm), retiradas do terço médio do interior dos Corpos de prova cilíndricos confeccionados especificamente para o ensaio. As amostras foram cortadas com uma máquina de corte utilizando o processo de via úmida, de forma a evitar a geração de fissuras que pudessem interferir nos resultados do ensaio.

O ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio (PIM) teve como objetivo avaliar a estrutura porosa das pastas de cimento aos 28 dias de hidratação. O equipamento utilizado foi o Micromeritics Poresizer, modelo 9320. Os parâmetros de ensaio foram mercúrio com tensão superficial de 0,485 N/m, densidade de 13,5335 g/mL e ângulo de contato de 130°C. A faixa de pressão utilizada no ensaio foi de aproximadamente 0,50 psi até 29.472,38 psi. O ensaio foi

realizado na Universidade Estadual de Ponta Grossa, no Departamento de Engenharia de Materiais.

Nesta pesquisa o ensaio de Porosimetria por intrusão de mercúrio teve o objetivo de caracterizar a porosidade e avaliar a distribuição do tamanho dos poros nas pastas. Puentes *et al.* (2015) notaram, por meio da porosimetria por intrusão de mercúrio, que a adição de 1% de nanossílica reduziu a porosidade total de amostras de pasta de cimento em cerca de 40% em relação a referência.

De acordo com Silva (2007), ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio pode ajudar a identificar o refinamento de poros associados a retração autógena em compósitos cimentícios. Essa implicação se deve principalmente pelo aumento dos poros capilares e pelo efeito do aumento da tensão no capilar.

Outra possibilidade desta técnica está na análise do efeito sinérgico em composições ternárias, conforme Andrade (2017), e por isso esta é uma técnica essencial para esta pesquisa.

3.5 ETAPA 3: AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA EM ARGAMASSAS

A etapa 3 desta pesquisa teve como objetivo a preparação das amostras de argamassa e sua avaliação quanto a resistência. A utilização de argamassa (argamassas) além de trazer uma abordagem aplicável (aplicação tecnológica), pois pode-se aplicar ao ensaio previsto em norma, apresentou um desvio padrão em termos de resistência a compressão mais aceitável do que resultados à compressão de pastas de cimento Portland.

Para confecção das amostras de argamassa foi utilizado substituição de cimento por MCS de 25%, teor especificado na ABNT NBR 5752:2014, que determina o índice de desempenho em argamassas com substituição parcial de materiais pozolânicos. Além disso a relação água/cimento estipulada em norma ABNT NBR 7215:2019 de 0,48 (a/c) foi utilizada para moldagem das argamassas.

As misturas de argamassas foram nomeadas de acordo com o aglomerante utilizado e pela quantidade de NS adicionada, isto é a argamassa com 100% CP-I foi nomeado de A-REF, a amostra com 98% CPI + 2% NS passou a se chamar A-REF2NS, a amostra com 23% de ACI e 2% de NS foi chamada de A-ACI2NS e assim por diante. As amostras análogas de

aglomerantes e suas composições utilizados nas argamassas e pastas de cimento foram apresentadas na Tabela 3-6

Tabela 3-6 – Amostras análogas de aglomerantes e/ou adições utilizados na pesquisa para os argamassas e pastas.

Referência (REF)	Fíller Silícico (FS)	Argila Calcificada I (ACI)	Argila Calcificada II (ACII)
100% CPI	75% CPI + 25%FS	75% CPI + 25% ACI	75% CPI + 25% ACII
98% CPI + 2% NS	75% CPI + 23% FS + 2% NS	75% CPI + 23% ACI + 2% NS	75% CPI + 23% ACII + 2% NS

As argamassas tiveram a consistência determinada de acordo com a NBR 7215:2019, este valor foi fixado de acordo com a argamassa de referência (A-REF). Para atingir este valor algumas argamassas necessitaram do uso de um aditivo superplastificante. A composição das misturas estão na Tabela 3-7.

Tabela 3-7: Tabela de traço dos argamassas.

Traço	Composição								SP (%)
	CPI(g)	Areia Normal*(g)	FS(g)	ACI(g)	ACII(g)	Água*(g)	NS	SP (g)	
A-REF	624,0	1872,0	-	-	-	300,0	-	-	
A-REF2NS	611,5	1872,0	-	-	-	300,0	12,5	0,8	0,12
A-FS	468,0	1872,0	156,0	-	-	300,0	-	-	
A-FS2NS	468,0	1872,0	143,5	-	-	300,0	12,5	3,74	0,6
A-ACI	468,0	1872,0	-	156,0	-	300,0	-	3,74	0,6
A-ACI2NS	468,0	1872,0	-	137,3	-	300,0	12,5	8,73	1,4
A-ACII	468,0	1872,0	-	-	156,0	300,0	-	3,74	0,6
A-ACII2NS	468,0	1872,0	-	-	137,3	300,0	12,5	9,36	1,5

As misturas foram ainda classificadas em dois grupos, conforme designado a seguir:

- Grupo 1: Combinações binárias e a referência (A-REF)
 - A-REF;
 - A-FS;

- A-ACI;
- A-ACII.
- Grupo 2: Combinações ternárias e a referência de NS (A-REF2NS)
 - A-REF2NS;
 - A-FS2NS;
 - A-ACI2NS;
 - A-ACII2NS.

A seguir foram detalhados os procedimentos de mistura e moldagem dos corpos de prova.

3.5.1 Procedimento de mistura e moldagem Argamassa

Para mistura das amostras de argamassa foi utilizado os procedimentos da norma ABNT:NBR-7215:2019.

O teor de superplastificante foi feito baseado à argamassa de referência (A-REF) de forma que todas as amostras tiveram índice de consistência fixado ao valor da consistência da amostra A-REF. A Figura 3-14 mostra a mesa de consistência e uma amostra de argamassa.



Figura 3-14: Determinação do índice de consistência normal.

Ao final da mistura todas as amostras mostraram-se coesas e homogêneas, com boas indicações que não haviam incorporado ar.

Após a verificação do índice de consistência da argamassa pela mesa de consistência foram moldados quatro (4) corpos de prova para cada idade (1,3, 7 e 28 dias).

Os corpos de provas utilizados para a argamassa foram os cilíndricos com dimensões de 5cm de diâmetro por 10 cm de altura, dimensão padronizada pela NBR 7215 (ANBT, 2019). O procedimento de moldagem seguiu a NBR 7215 (ABNT, 2019).

Após a moldagem, os corpos de prova foram colocados em cura úmida por 24 horas. Neste período, para impedir mudanças na relação a/agl, a parte aberta das formas foi vedada com plástico filme.

Após 24 horas, os corpos de prova foram desmoldados e submetidos à cura submersa (água + cal) até a realização dos ensaios mecânicos aos 1,3, 7, e 28 dias.

3.5.2 Índice de consistência

O índice de consistência para amostras de argamassa foi realizado com base no anexo B da norma ABNT-NBR 7215(2019). Esta norma determina o índice de consistência normal de argamassas pela mesa de abatimento. Para todas as amostras foi mantido o índice de consistência da amostra de referência, dosando pela quantidade de aditivo superplastificante.

3.5.3 Resistência à compressão das argamassas

A resistência à compressão é considerada o principal parâmetro de comparação quando se fala em compósitos cimentícios. O ensaio de resistência à compressão foi realizado conforme a NBR 7215 (ABNT, 2019).

Logo após a cura e antes de serem rompidos, os corpos de prova cilíndricos foram retificados em máquina de corte com disco diamantado. O ensaio foi realizado no Laboratório de Materiais de construção do IFG -Formosa.

Para avaliar a influência de cada MCS utilizado neste estudo, foi realizada uma análise de variância dos dados de resistência à compressão. Nesta análise estatística foram avaliados os corpos de prova rompidos com 28 dias. A análise estatística descritiva foi feita com auxílio do software IBM SPSS Statistics V22.

Após o processamento de dados no software, foi feita uma análise de variância (ANOVA) no software MS Excel para verificar a significância dos dados de resistência à compressão entre as argamassas estudadas aos 28 dias de hidratação. Após a realização da ANOVA foi realizado o teste Duncan no software *Statistics* V10 para verificação da homogeneidade de grupos com nível de significância de 0,05. Através desse teste foi possível classificar os resultados de resistência à compressão em grupos homogêneos, levando em consideração a média e o desvio padrão da resistência a compressão das pastas aos 28 dias de hidratação (SOTERO *et al.*, 2020 e MARTINS, 2022).

3.5.4 Índice de desempenho e a pozolanicidade pela correlação com a resistência à compressão aos 7 dias

A determinação do índice de desempenho foi realizada conforme procedimentos da NBR 5752 (ABNT,2014) e com a idade de determinação padronizado pela NBR 13956-3 (ABNT,2012), aos 7 e 28 dias.

Para a determinação do efeito pozolânico foi utilizada a metodologia de De La Varga *et al.* (2018) para separar efeitos físicos e químicos da incorporação de MCS em misturas cimentícias algumas hipóteses foram admitidas nesta pesquisa. São as seguintes:

A resistência a compressão apresentada por um traço será considerada como a soma de 3 parcelas: relativa ao clínquer, relativa ao efeito físico e relativa ao efeito pozolânico.

O filler silícico apresenta apenas efeito físico, por outro lado a pasta de referência apresenta somente efeito de hidratação do clínquer.

Devido a isso a parcela de resistência à compressão relativa à influência do clínquer em um traço de CPI (REF) representará toda a resistência apresentada pelo clínquer. Em suma, quando é substituída uma parcela de clínquer, a influência do clínquer (EC) será considerada de (1-x%) vezes a resistência do traço de REF (100% de clínquer), conforme a equação 3.1:

$$EC = REF \times (1 - X\%)$$

A partir desta hipótese, o efeito físico da incorporação de um teor de X% de qualquer MCS deverá ser igual desde que tamanho de partícula semelhante. Portanto, para se descobrir o efeito

físico (EF), foi avaliada a diferença entre os valores de resistência do traço de filler silícico (FS) e o efeito clínquer (EC), conforme a equação 3.2:

$$EF = FS - EC$$

Já a parcela de resistência atribuída ao efeito pozolânico (EP) da incorporação das argilas calcinadas será determinada pela diferença entre a resistência total da mistura em questão (TX) e o somatório das parcelas relativas ao clínquer (EC) e do efeito físico (EF). Ressalta-se que é necessário levar em conta o mesmo teor de substituição e as mesmas idades de ruptura, conforme a equação 3.3:

$$EP = TX - (EF + EC)$$

Um procedimento análogo pode ser descrito para se avaliar o efeito físico e pozolânico dos MCS's nos valores de resistência dos traços.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo estão apresentados os resultados desta pesquisa obtidos a partir do programa experimental descrito anteriormente. A sequência dos resultados e discussões foram organizados na seguinte ordem:

- Etapa 1 – Produção e caracterização dos materiais;
- Etapa 2- Estudo das pastas de cimento;
- Etapa 3 – Avaliação da resistência em argamassas.

4.1 ETAPA 1 – PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

A seguir estão apresentados o resultado de caracterização das argilas *in natura* e argilas calcinadas que foram utilizadas nesta pesquisa. Incluindo também a caracterização do fíller silícico que foi utilizado como amostra de referência.

4.1.1 Argilas *in natura*

As argilas *in Natura* AI e AII foram analisadas quanto a composição química e mineralógica de seus componentes. As características físicas dessas argilas não foram avaliadas, como a granulometria, devido às etapas pelas quais as amostras finais passaram, envolvendo processos de calcinação e moagem, que alteraram seus aspectos físicos. Na Tabela 4-1 encontra-se a caracterização química das argilas *in natura*.

Tabela 4-1: Composição química das amostras de Argilas *in natura* AI e AII.

Propriedade	AI	AII
SiO ₂	62,62	51,82
Al ₂ O ₃	23,60	30,01
MgO	>0,01	0,19
Fe ₂ O ₃	1,69	3,85
CaO	0,30	>0,01
Na ₂ O	>0,01	>0,01
K ₂ O	0,26	0,82
TiO ₂	1,64	1,56
P ₂ O ₅	>0,01	>0,01
MnO	>0,01	>0,01
SO ₃	>0,01	>0,01
Outros		-
Perda ao fogo (%)	9,46	11,39

A partir dos resultados sobre a composição química das amostras de argila AI e argila AII, temos:

- Quanto à composição de SiO₂ (dióxido de silício)
 - Argila AI: 62,62%
 - Argila AII: 51,82%

A argila AI possui uma maior porcentagem de SiO₂ em comparação com a argila AII. O dióxido de silício é um componente comum em argilas, entre 40% a 80%, e desempenha um papel importante na formação da estrutura e propriedades das argilas, sua presença, como sílica livre (quartzo) reduz a plasticidade, a retração porém diminui a resistência mecânica (Harder, 1977).

- Quanto a Composição de Al₂O₃ (óxido de alumínio)
 - Argila AI: 23,60%
 - Argila AII: 30,01%

A argila AII tem uma maior concentração de óxido de alumínio em comparação com a argila AI. O óxido de alumínio é um componente chave nas argilas, e sua concentração (entre 10 e 40%) pode afetar as propriedades físicas e químicas das argilas, como a capacidade de retenção de água e a plasticidade (Hernández-Carrillo, Durán-Herrera e Tagnit-Hamou, 2022).

- Outros componentes

Ambas as amostras de argila têm pequenas quantidades de outros componentes, como MgO, Fe₂O₃, CaO, Na₂O, K₂O, TiO₂, P₂O₅, MnO e SO₃. Esses elementos podem estar presentes como impurezas ou como componentes essenciais na composição da argila. Suas concentrações podem influenciar características específicas das argilas, como a cor, resistência, capacidade de troca de cátions, entre outras propriedades (Scrivener, 2014a).

- Perda ao fogo:
 - Argila AI: 9,46%
 - Argila AII: 11,39%

A perda ao fogo representa a quantidade de massa perdida durante o aquecimento da argila devido à liberação de água e outros compostos voláteis. A argila AII apresenta uma perda ao fogo ligeiramente maior do que a argila AI. Isso era esperado, essa diferença pode indicar uma maior desidroxilação na argila AII.

Entre estes compostos mais voláteis está a caulinita, que quando desidroxilada, se transforma em metacaulinita, uma adição amorfa e bastante reativa. A Figura 4-1 e Figura 4-2 apresentam os difratogramas das amostras de argila AI (A) e argila AII (B) (*in natura*).

É importante ressaltar que a análise química fornece informações valiosas sobre a composição das argilas, mas outros fatores, como a mineralogia, também são relevantes para compreender completamente as propriedades das argilas. Para caracterizar a mineralogia foi utilizado o ensaio de Difração de Raios-X (DRX) para as amostras *in natura*.

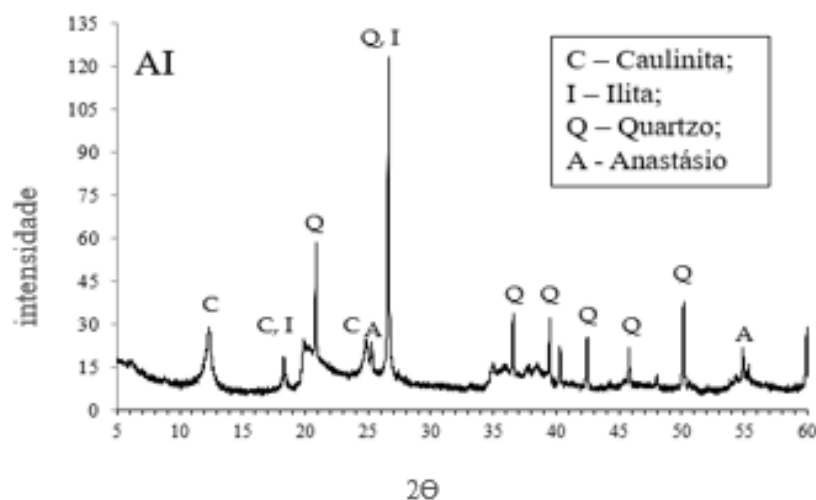


Figura 4-1: Difratograma da amostra de Argila AI *in natura*.

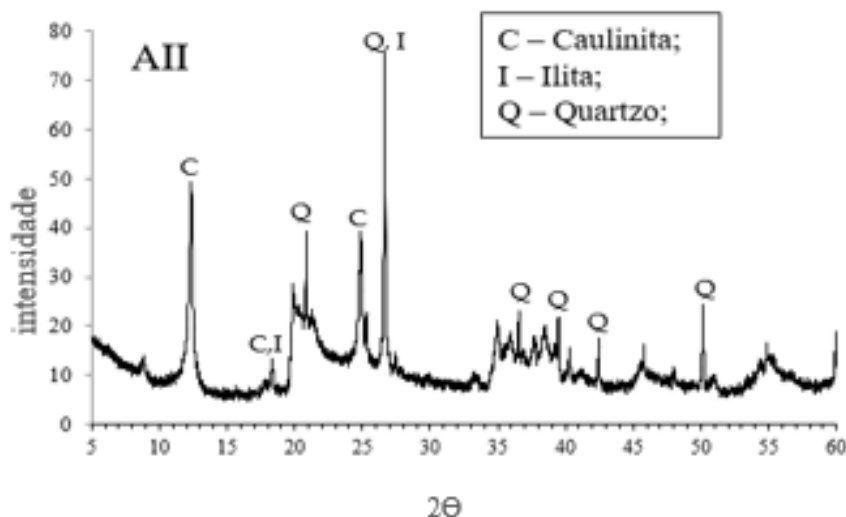


Figura 4-2: Difratograma da amostra de Argila AI II *in natura*

Com base nos resultados do ensaio mineralógico por DRX, detectou-se a presença de picos de quartzo, ilita e caulinita nas amostras de argilas AI e AII. No difratograma foram identificados os picos principais das amostras.

O quartzo é um mineral abundante e comum em muitos tipos de argilas. Sua presença nos picos de difração de raios-X sugere que ambas as argilas contenham partículas de quartzo em sua composição. O quartzo é composto de dióxido de silício (SiO_2) e é caracterizado por sua dureza e estabilidade química. Sua presença pode afetar as propriedades físicas das argilas, como sua resistência mecânica e a capacidade de retenção de água. A argila AI I apresenta um pico mais evidenciado de quartzo do que a AI II, indicando maior quantidade deste mineral (AVET; SCRIVENER, 2018).

A caulinita é um dos principais minerais argilosos e com dimensões próximas a 0,7 microns de diâmetro e 0,5 microns de espessura. É conhecida por sua estrutura em camadas. Sua presença nos picos de difração de raios X indica que ambas as argilas contêm caulinita em sua composição mineralógica. A caulinita é composta principalmente de alumínio e silício, e sua estrutura em camadas contribui para a plasticidade das argilas. A presença de caulinita pode influenciar propriedades como a plasticidade, a retração e a resistência das argilas (SCRIVENER, 2014).

Na ilita os grupos hidroxila pode estar nas bordas das partículas, porém a maioria encontra-se no interior de uma camada, entre duas folhas tetraédricas. Essas ligações hidroxila são

relativamente fracas e podem ser facilmente separadas por clivagem ou pela absorção de líquidos polares. Consequentemente, a posição e a quantidade de grupos hidroxila variam consideravelmente. A presença de alumínio preenchendo cerca de um quarto das posições do silício na ilita resulta em uma deficiência de carga, estimada em 1,3–1,5 por célula unitária. Essa falta de carga é compensada pelo potássio localizado entre as camadas da estrutura, formando uma ligação forte (Fernandez *et al.*, 2011).

A presença de quartzo, caulinita e ilita nas amostras de argilas AI e AII indica que ambas têm uma composição mineralógica comum. No entanto, as proporções relativas desses minerais podem variar entre as amostras, o que pode afetar suas características e usos específicos (Avet e Scrivener, 2018; Costa *et al.*, 2022; Scrivener, 2014a; Silva Andrade, da *et al.*, 2019).

Ocorre uma diferença bem evidenciada na altura dos picos entre as duas argilas, sendo que a AI com maiores picos de quartzo, evidenciando maior quantidade deste mineral. A altura dos picos de caulinita e ilita também são distintos mostrando que estes compostos estão em proporções desiguais nas argilas. Esta diferença de quantidade entre os argilominerais alteram as características das argilas AI e AII como por exemplo a temperatura de calcinação necessária para a desidroxilação.

4.1.2 Argilas calcinadas e filler silício

Na Tabela 4-2 encontra-se a caracterização física e química das argilas calcinadas e do filler silício.

Tabela 4-2: Caracterização das argilas calcinadas e do filler silício quanto a composição química e índices físicos.

Propriedade	ACI	ACII	FS
SiO ₂	67,74	57,65	97,83
Al ₂ O ₃	26,69	34,54	1,48
MgO	>0,01	0,26	>0,01
Fe ₂ O ₃	1,64	3,21	0,57
CaO	0,17	>0,01	>0,01
Na ₂ O	>0,01	>0,01	>0,01
K ₂ O	0,24	1,1	0,26
TiO ₂	1,84	1,77	>0,01
P ₂ O ₅	>0,01	>0,01	>0,01

MnO	>0,01	>0,01	>0,01
SO ₃	>0,01	>0,01	>0,01
Outros	-	-	-
Perda ao fogo (%)	0,73	0,74	0,27
Massa Específica (g/cm ³)	2,67	2,66	2,69
Área de superfície específica (m ² /g)	17,84	17,96	3,01
Chapelle mg (Ca(OH) ₂ /g)	326,6	467,6	-
Tempo de Moagem (horas)	4	4	7
Tamanho médio da partícula (µm)	24,24	19,13	23,51
D10 (µm)	2,14	1,49	1,51
D50 (µm)	18,75	14,48	13,81
D90 (µm)	55,70	44,25	60,74

Após a calcinação da argila AI e Argila AII, houve algumas alterações significativas em sua composição química, conforme os dados fornecidos.

Quanto à composição de SiO₂ (dióxido de silício):

- Argila AI: 62,62%
- Argila ACI: 67,74%
- Argila AII: 51,82%
- Argila ACII: 57,65%

Após a calcinação, a argila AI apresentou um aumento na porcentagem de SiO₂. Isso indica que a calcinação resultou em uma concentração maior de dióxido de silício na argila calcinada. A calcinação envolve o aquecimento da argila a altas temperaturas, o que pode levar à perda de compostos voláteis, como a água, e ao aumento da concentração de constituintes inorgânicos, como o quartzo. Isso também é reforçado pela quantidade menor de teor de metacaulinita na amostra AI, contendo conseqüentemente, maior quantidade de SiO₂ livre (Carvalho *et al.*, 2022; Nova, 2005).

Quanto a composição de Al₂O₃ (óxido de alumínio):

- Argila AI: 23,60%

- Argila ACI: 26,69%
- Argila AII: 30,01%
- Argila ACII: 34,54%

Após a calcinação, a argila AI e AII também apresentaram um aumento na concentração de óxido de alumínio (Al_2O_3). Isso sugere que a calcinação promoveu uma concentração maior de alumínio na argila calcinada. A elevação da temperatura durante a calcinação pode resultar em reações químicas, incluindo a transformação de minerais argilosos em formas mais amorfas, como a metacaulinita. Essa transformação pode levar ao aumento da concentração de óxido de alumínio.

Quanto a perda ao fogo:

- Argila AI: 0,73%
- Argila AII: 0,74%

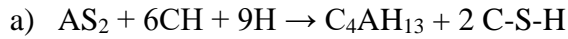
A perda ao fogo diminuiu significativamente após a calcinação das argilas. A perda ao fogo é geralmente associada à liberação de água e outros compostos voláteis presentes na argila. A redução na perda ao fogo indica que a calcinação resultou em uma remoção efetiva desses compostos voláteis.

Quanto aos outros componentes (MgO , Fe_2O_3 , CaO , Na_2O , K_2O , TiO_2 , P_2O_5 , MnO , SO_3), após a calcinação, a argila ACI ainda apresenta pequenas quantidades desses componentes, semelhantes aos valores anteriores (Argila AI).

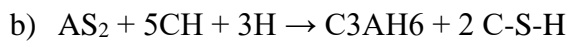
Essas alterações na composição química da argila AI e na Argila AII calcinadas podem ter efeitos nas propriedades físicas e químicas da argila, tornando-a potencialmente adequada para diferentes aplicações ou processos industriais específicos, como na utilização como MCS.

Primeiro, quanto ao teor de óxido de silício (SiO_2), a argila calcinada ACI apresentou cerca de 10% a mais de SiO_2 do que a amostra ACII. Em compensação, a amostra ACII apresentou cerca de 8% a mais de óxido de alumínio (Al_2O_3) do que a ACI. Apesar disso essa diferença já era esperada devido ao mesmo comportamento ser apresentado nas amostras de argila in natura, conforme Tabela 4-1.

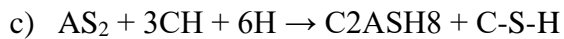
Essa diferença nos teores destes dois elementos é considerada importante pois pode interferir nos produtos da reação pozolânicas destes materiais em meio cimentício. Segundo Jiang *et al.*, (2015) a reação entre argilas calcinadas, hidróxido de cálcio e a água foram fases/produtos de gel de silicato de cálcio hidratado (C-S-H), stlatlingita (C₂ASH₈), tetracálcico e alumínio hidratado (C₄AH₁₃). Murat (Murat, 1983) indica que nos casos das argilas calcinadas há a possibilidade de 3 reações principais envolvidas na atividade pozolânica.



(Argila calcinada) + (hidróxido de cálcio) + (água) → (aluminato tetracálcico hidratado) + (silicato de cálcio hidratado)



(Argila calcinada) + (hidróxido de cálcio) + (água) → (aluminato tricálcico hidratado) + (silicato de cálcio hidratado)



(Argila calcinada) + (hidróxido de cálcio) + (água) → (stlatlingita) + (silicato de cálcio hidratado)

A composição de ferro também aponta um pequeno diferencial entre as amostras, a amostra ACI com 1,64% e amostra ACII com 3,21% de óxido de ferro, esta diferença é considerada como principal motivo na diferença de coloração das argilas calcinadas, ACII mais escura que a ACI, conforme Figura 4-3.



Figura 4-3: Coloração das amostras de argila calcinada devido ao teor de ferro.

Outro, conexão que pode ser feita pelo teor de ferro é na temperatura necessária para ativação da reatividade dos componentes da argila. O óxido de ferro funciona como condutor de calor e com isso quanto maior for seu teor menor será a temperatura necessária para calcinação das amostras. Como nesta pesquisa, a temperatura de calcinação foi fixa o teor de ferro pode ter

contribuído para melhorar a ativação da amostra com seu maior teor (Câmara, 2009; LIMA, 2018).

O filler silícico, diferente das amostras de argilas calcinada, apresentou ampla composição de sílica (97,83%) e perda ao fogo na ordem de 0,27%.

Complementando a composição química, também foi realizado a caracterização mineralógica das amostras pela difração de raios-X, conforme Figura 4-4, Figura 4-5 e Figura 4-6.

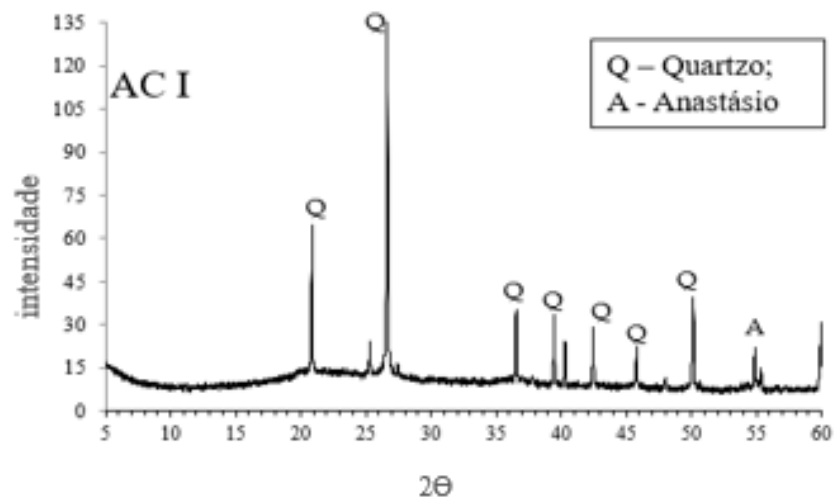


Figura 4-4: Difratoograma da amostra de Argila Calcinada I (ACI)

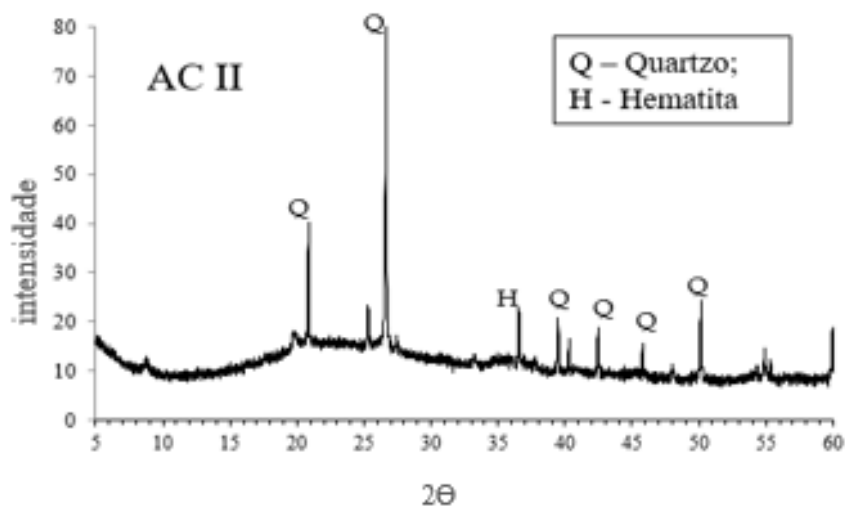


Figura 4-5: Difratoograma da amostra de argila calcinada II (ACII)

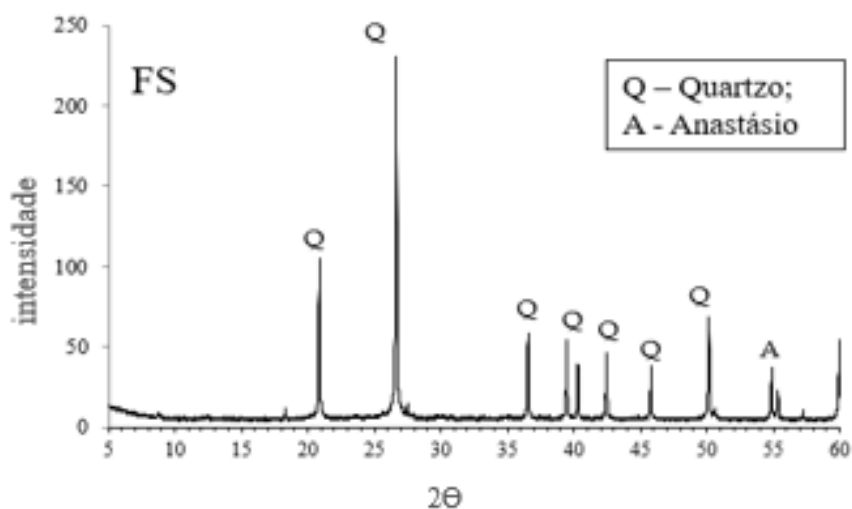


Figura 4-6: Difratograma da amostra de Fíller silícico

A caracterização mineralógica apontou quartzo, e hematita em todas as amostras de argila calcinada. E para amostra de fíller silícico o difratograma apresentou ampla presença de quartzo e uma pequena quantidade de óxido de alumínio. Essas composições mineralógicas estão de acordo com o encontrado na composição química apontando no FRX (Tabela 4-2). Elas também indicam a principal alteração provocada pela calcinação: a ativação da sílica e do alumínio. Essa ativação é demonstrada quando se observa a diminuição dos picos cristalinos.

A calcinação completa da ilita em uma argila composta de ilita e outros argilominerais ocorre a temperaturas a 850°C (He et al., 1995; Hollanders et al., 1996). Nestas pesquisas foram realizadas análises minuciosas dos difratogramas das argilas que revelam que a desidroxilação completa da ilita purificada ocorreu na faixa de temperatura de aproximadamente 650°C a 800 °C.

De acordo com Madson *et al.* (2011), as áreas dos picos cristalinos e a intensidade dos picos podem apontar para uma semiquantificação do amorfismo contido no material (tendo como base um material cristalino). Analisando o amorfismo pela intensidade dos picos característicos do quartzo (SiO_2), da caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) e da ilita ($((\text{Si}_4)(\text{Al,Mg,Fe})_{2,3}\text{O}_{10}(\text{OH})_2(\text{K,H}_2\text{O}))$) temos:

- Pelo pico principal do quartzo (em aproximadamente em $2\Theta=27^\circ$) temos uma indicação que a amostra ACI apresentou um pico maior de sílica no estado cristalino do que a amostra ACII, a amostra de fíller silícico apresentou SiO_2 com intensidade entre 200 e

250 counts (muito superior do que nas amostras de argilas calcinadas), o que indica uma amostra com alta cristalinidade e provavelmente inerte.

- Quanto a caulinita temos o pico principal em aproximadamente $2\Theta=12^\circ$. Em ambas as amostras de argila calcinada esse pico não apareceu, indicando a calcinação total da caulinita. A amostra de filler não apresenta caulinita em sua composição.
- A calcinação completa da ilita pode ser observada pela ausência do pico principal da ilita em aproximadamente $2\Theta=17^\circ$ no difratograma das argilas calcinadas quando comparadas aos difratogramas das argilas in natura. Observa-se maior quantidade de Fe_2O_3 , K_2O e MgO pela FRX da argila ACII em comparação com a argila ACI o que é um indicativo que a argila ACII apresenta maior quantidade de ilita calcinada.

Quanto a massa específica, todas as amostras deste tópico apresentaram valores semelhantes (entre 2,67 e 2,69 g/cm³).

O tamanho médio das partículas também ficaram próximos, conforme curvas granulometrias das amostras apresentaram nas Figura 4-7, Figura 4-8 e Figura 4-9 e também no diâmetros D10, D50 e D90 apresentados na Tabela 4-2.

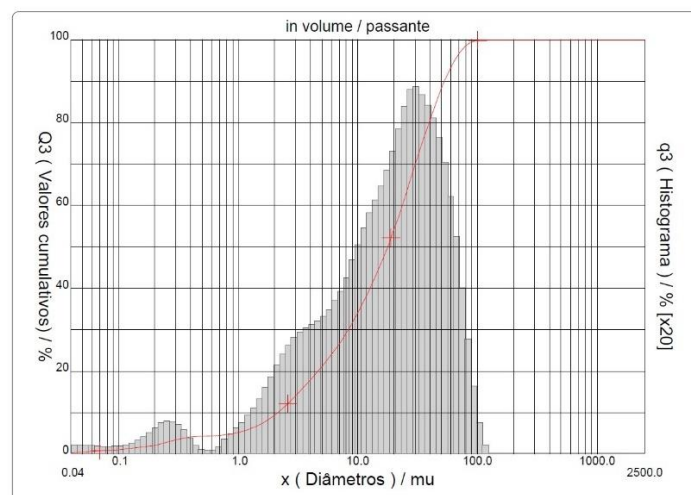


Figura 4-7: Curva granulometria da argila calcinada I (ACI)

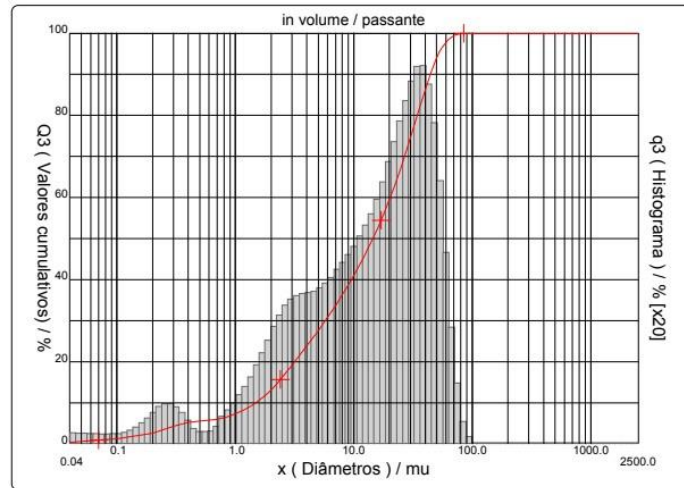


Figura 4-8: Curva granulometria da argila calcinada II (ACII)

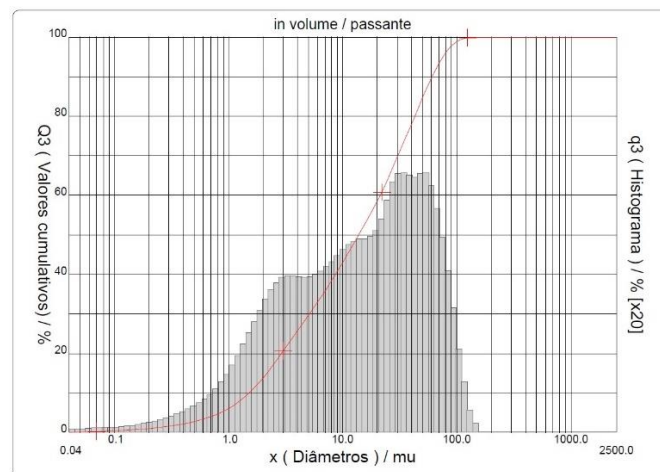


Figura 4-9: Curva granulometria do Fíller silícico (FS)

Outra caracterização importante destas amostras é quanto a morfologia do material e ao tamanho da área superficial. Conforme resultados de superfície específica B.E.T. (Tabela 4-2.), as amostras de argilas apresentaram valores próximos de área superficial (ACI -17,84 m²/g e ACII-17,96 m²/g), enquanto que a amostra de fíller silícico apresentou área superficial de 3,01 m²/g. Considerando que as amostras apresentaram tamanhos médios de partículas semelhantes, este resultado sugere que as amostras de argilas devem apresentar estruturas em camadas em sua superfície (rugosidade) e a amostra de fíller silícico devem ser mais próxima de uma formato contínuo (planos retos). A seguir são demonstradas imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras, conforme Figura 4-10, Figura 4-11 e Figura 4-12.

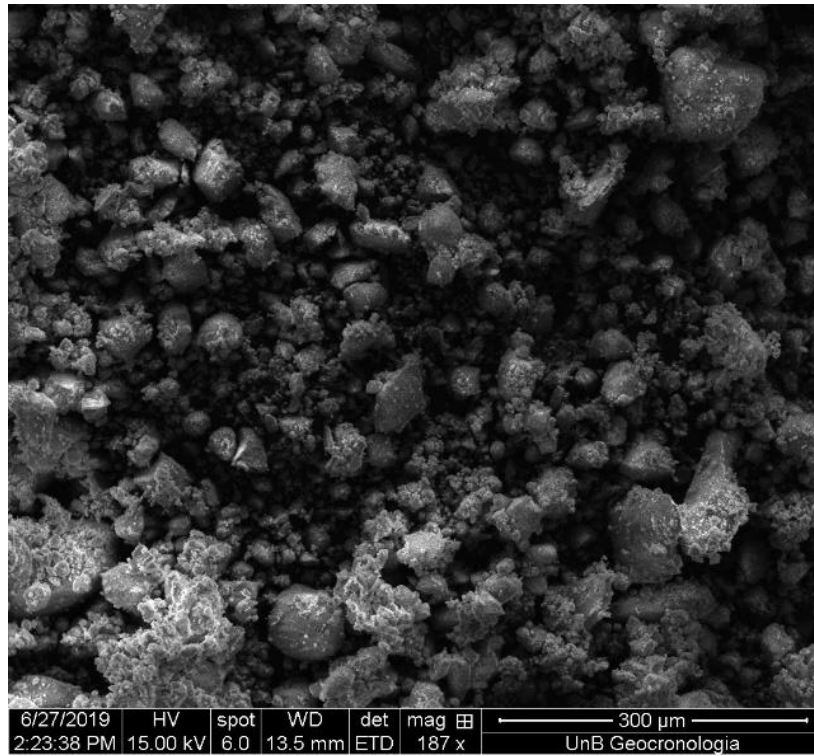


Figura 4-10: Imagens de MEV da amostra ACI.

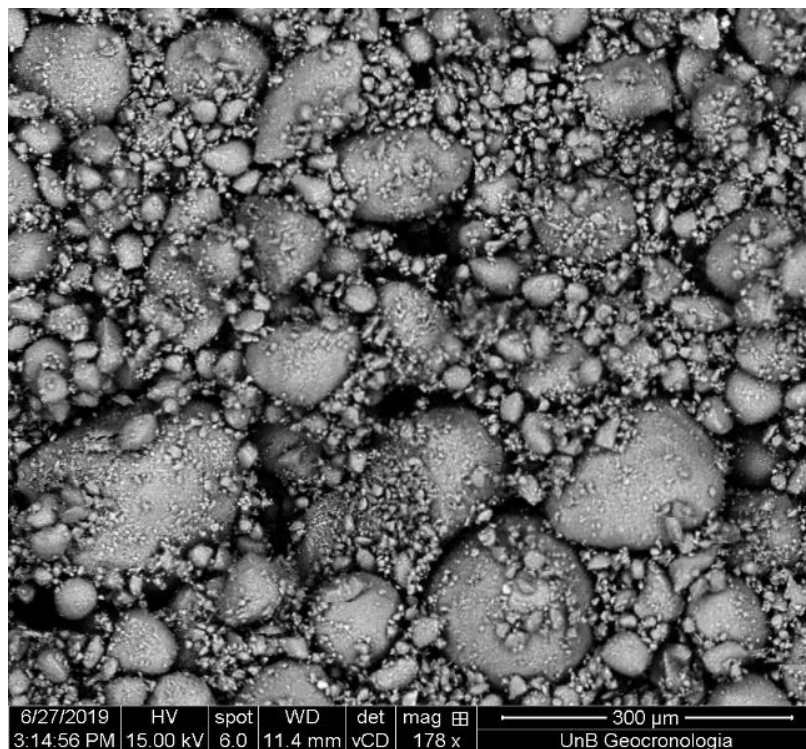


Figura 4-11: Imagens de MEV da amostra ACII.

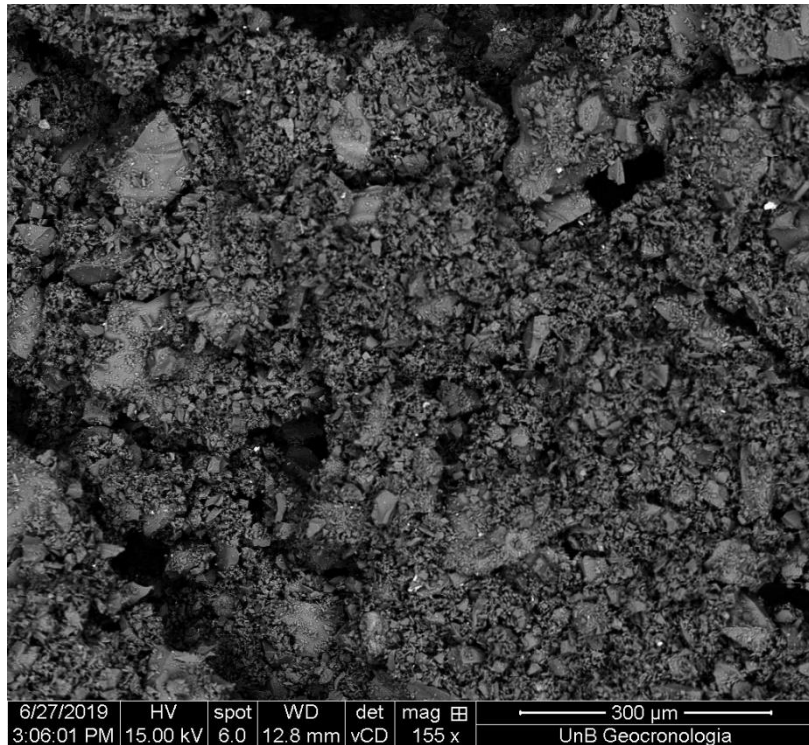


Figura 4-12: Imagens de MEV da amostra FS.

- Teor de Metacaulinita

A metacaulinita é uma pozolana altamente reativa, oriunda da calcinação da argila caulinitica a temperaturas entre 500° e 800°C. O Insumo principal desta transformação é a caulinita, contendo em sua composição química geralmente entre 50-55% SiO₂ e 40-45% Al₂O₃ (Barbhuiya, Chow e Memon, 2015; Juenger e Siddique, 2015; Siddique e Khan, 2011). Para análises nesta pesquisa foi encontrado o teor de caulinita calcinada, que pode ser ligado diretamente ao teor de metacaulinita.

O teor de caulinita inicial (argila *in natura*) e o teor de caulinita final (argila calcinada) foi calculado utilizando a perda de massa ao longo do intervalo de desidroxilação da caulinita 400-600°C análise termogravimétrica (Alujas, Fernández, Quintana, Scrivener, Karen L., et al., 2015; Fernandez, Martirena e Scrivener, 2011). A Figura 4-13 traz as curvas de TG das amostras *in natura* (AI e AII) e calcinadas (ACI e ACII).

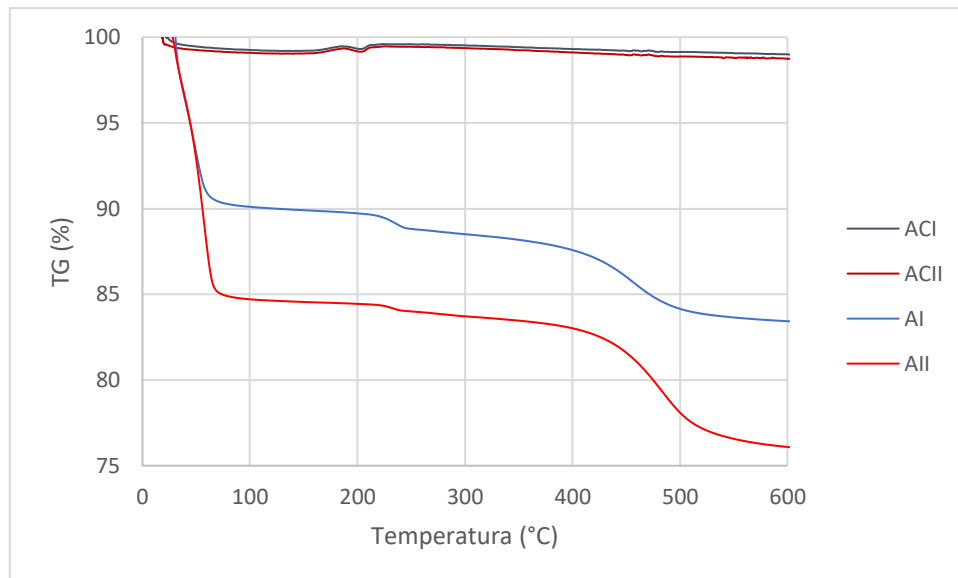


Figura 4-13- Curvas TG das amostras *in natura* e calcinadas.

Os resultados obtidos de acordo com a Equação 1 e Equação 2 estão na Tabela 4-3

Tabela 4-3- Teor de caulinita calcinada (Avet *et al.*, 2016b)

Amostra	Teor de Caulinita		Teor de Caulinita Calcificada
	In Natura	Calcificada	
Argila AI	35.5%	2.50%	33.00%
Argila AII	54.00%	3.10%	50.90%

A partir da associação do teor de caulinita calcificada e a intensidade dos picos de quartzo e caulinita nos difratogramas das amostras é possível afirmar que a argila AII tem maior teor de caulinita que a argila AI. Este resultado é confirmado pelo Chapelle Modificado, onde a amostra mais reativa é a amostra AII.

4.2 ESTUDO DAS PASTAS

4.2.1 Avaliação do estado fresco das pastas de cimento

A avaliação do estado fresco das pastas de cimento foi avaliada e discutida com base em dois ensaios: pelo espalhamento com o mini slump (fixado) e teor de aditivo (variável); e pelos gráficos de calorimetria por condução isotérmica.

4.2.1.1 Teor de aditivo e espalhamento do mini slump

Na Tabela 4-4 são apresentados os quantitativos de superplastificantes utilizados em cada pasta produzida e os respectivos espalhamentos obtidos.

Tabela 4-4: Teor de aditivo superplastificante e espalhamentos de mini slump das amostras de pasta de cimento.

Amostra	Espalhamento (mm)	Teor de aditivo (%)
P-REF	92	0,10
P-REF2NS	95	0,80
P-ACI	92	0,30
P-ACI2NS	95	1,17
P-ACII	92	0,30
P-ACII2NS	96	1,20
P-FS	93	0,07
P-FS2NS	95	0,70

Conforme observado, todas as amostras atenderam o valor fixado de espalhamento pela técnica do mini slump ($94\text{mm} \pm 4\text{mm}$). Alguns autores alertam que o aumento da superfície específica na composição cimentícia pode levar a uma diminuição relativa da relação água/cimento e consequente necessidade de mais superplastificante (Berra *et al.*, 2012; Chithra, Senthil Kumar e Chinnaraju, 2016; Kong *et al.*, 2016; Lavergne *et al.*, 2019; Liu *et al.*, 2020; Pinheiro *et al.*, 2023; Sousa e Rêgo, 2020; Vasconcellos *et al.*, 2020). Esse comportamento foi verificado nas amostras de argila calcinada (P-ACI e P-ACII) e principalmente nas amostras com NS (P-REF2NS, P-ACI2NS e P-ACII2NS), o que pode indicar que o efeito combinado (somado) dessas adições em misturas ternárias aumenta ainda mais a necessidade de SP (Andrade *et al.*, 2018).

No caso da mistura binária e ternária com FS o teor de superplastificante ficou próximo da amostra P-REF, 0,07 e 0,70, respectivamente. Esse resultado confere com a bibliografia e com a área superficial da FS (Barluenga, Palomar e Puentes, 2015). Ainda corroborando com esta análise, a amostra contendo fíller silícico e nanossílica (P-FS2NS) apresentou aumento do teor de SP em relação a amostra P-FS, este aumento é totalmente justificado pela alta superfície da nanossílica.

4.2.1.2 Calorimetria por condução isotérmica

Completando a análise do estado fresco, foram analisados os gráficos gerados pelo ensaio de calorimetria por condução isotérmica. A Figura 4-14 (a) mostra a curva de fluxo de calor, regularizada pelo teor de clínquer nas pastas, enquanto (b) mostra o calor total de hidratação das mesmas. Alguns parâmetros obtidos pela análise das curvas apresentadas na Figura 4-14 e Figura 4-15 são apresentados na Tabela 4-5.

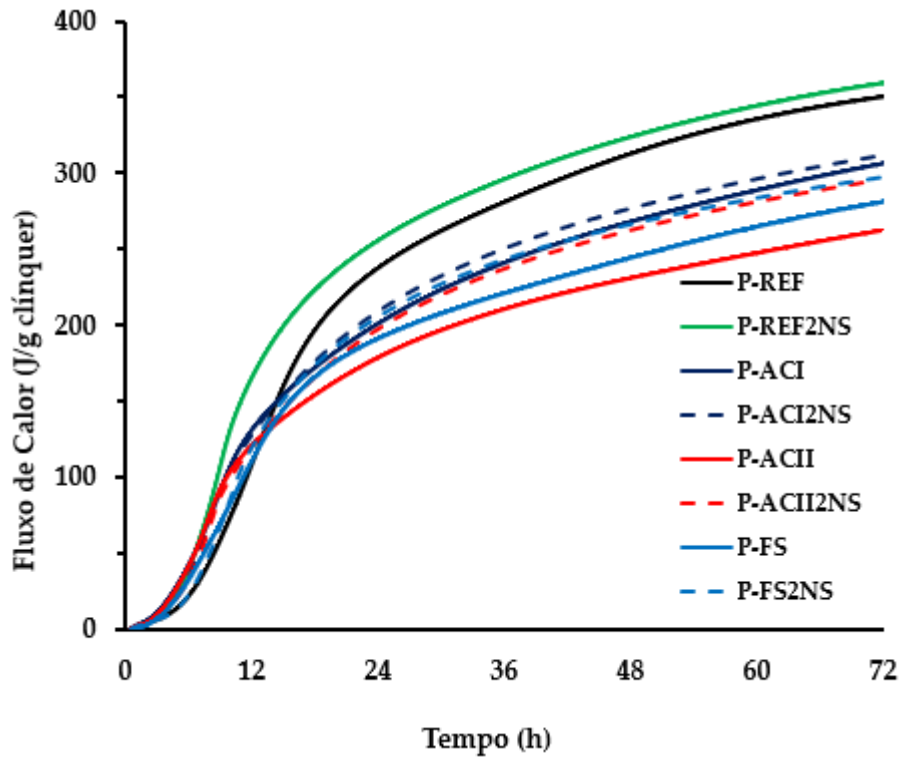


Figura 4-14: Calor de hidratação de pastas regularizado pelo teor de clínquer até 72 horas de hidratação.

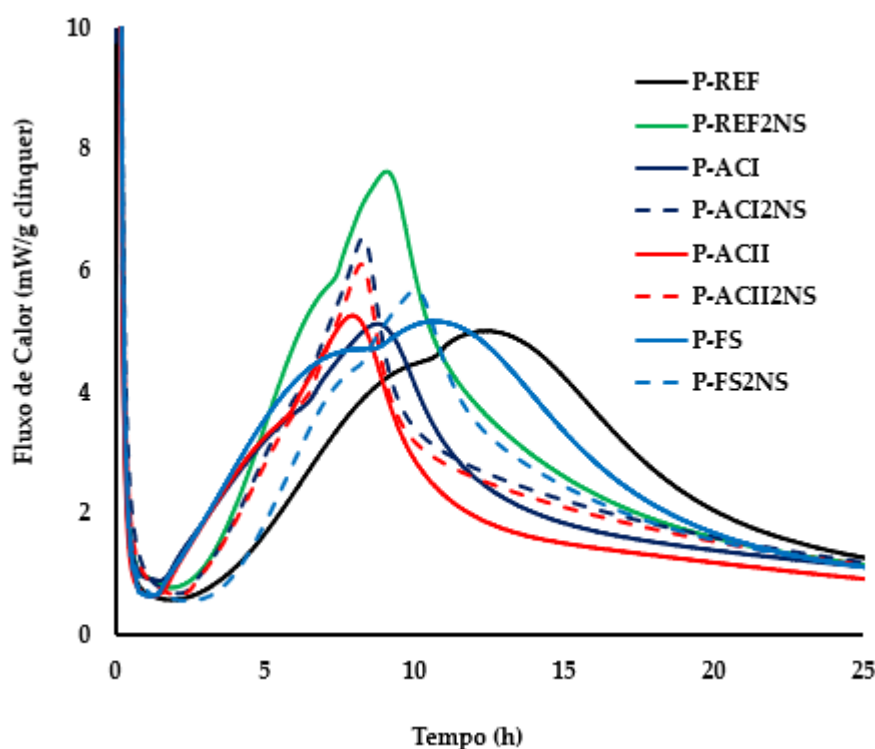


Figura 4-15: Fluxo de calor de pastas regularizadas por clínquer até 24 horas de hidratação.

Tabela 4-5: Valores obtidos por meio da calorimetria isotérmica.

Parâmetro	P-REF	P-REF2NS	P-ACI	P-ACI2NS	P-ACII	P-ACII2NS	P-FS	P-FS2NS
Calor acumulado 24h (J/g)	237,0	255,3	200,6	208,8	178,5	197,4	191,0	205,3
Calor acumulado 72h (J/g)	350,2	359,1	306,2	311,8	262,4	294,6	281,1	303,4
Fluxo de calor (mW/g de clínquer)	5,0	7,8	6,82	8,71	7,0	8,1	5,2	7,5
Tempo do pico principal (h)	12,6	9,1	8,8	8,3	7,9	8,2	10,6	9,9

A regularização pelo teor de clínquer utilizada na curva de fluxo de calor mostra como a presença de materiais cimentícios suplementares (SCMs) influenciou o comportamento da hidratação do clínquer. De maneira geral, o pico principal de hidratação do cimento ocorreu mais cedo e com um maior valor de fluxo de calor nas pastas com SCMs, em comparação com a pasta de cimento Portland (P-REF), o que está em conformidade com a literatura (Antoni, Mr *et al.*, 2012; Flores *et al.*, 2017; MARTINS, 2022; Silva Andrade, da *et al.*, 2019; Sousa e Rêgo,

2021; Sousa e Silva Rêgo, da, 2020). Na pasta ternária, P-ACII2NS, o pico principal ocorreu 4,4 horas antes em relação à pasta P-REF.

Os resultados das composições binárias indicam que as argilas calcinadas apresentaram um comportamento semelhante entre si, no que se refere a formato do gráfico e ao avanço do fluxo de calor ao longo do tempo. De forma geral elas foram caracterizadas pela diminuição do período de indução e pela antecipação do período final de aceleração da hidratação. A amostra P-ACI (8,8 horas) apresentou um leve deslocamento do período final de aceleração de hidratação em relação a amostra P-ACII (7,9 horas). Isto pode estar relacionado à quantidade de metacaulinita, maior na amostra ACII, e pelo efeito físico ocasionado pelo tamanho médio menor de partículas da argila ACII em relação a argila calcinada ACI.

A amostra com fíller silícico (P-FS) apresentou comportamento singular entre as amostras: com um alargamento do gráfico, ou seja, houve diminuição no período de indução e período final de aceleração se manteve próximo a da amostra de referência (P-REF).

As misturas ternárias apresentaram os maiores resultados de fluxo de calor no estágio I em relação a seus pares sem NS, dentre estas, a mistura P-REF2NS apresentou o maior resultado de fluxo de calor (7,2 mW/g). De acordo com Frías et al. (2017), devido a sua alta atividade pozolânica, materiais cimentícios suplementar como a NS produzem um aumento no fluxo de calor durante a hidratação dos materiais cimentícios, em relação a misturas com 100% de cimento Portland (P-REF).

Todas as amostras com nanossílica apresentaram teor acumulado de calor final inferior a amostra de referência. Este é um resultado interessante pois sugere que o efeito sinérgico entre as SCM's causa alteração no calor total liberado.

Nas pastas contendo argila calcinada ou NS, a antecipação do pico principal foi auxiliada pela inclinação mais acentuada das curvas no período de aceleração, o que é explicado pelo efeito de nucleação (Antoni, Mr *et al.*, 2012; Silva Andrade, da *et al.*, 2018). Esse efeito é mais perceptível nas pastas com NS, o que era esperado devido à sua alta área superficial, além do efeito pozolânico que já ocorre nas primeiras horas de hidratação. Em relação ao aumento da intensidade do fluxo de calor no pico principal nas pastas com SCMs, parte desse comportamento é explicado pelo efeito de diluição, uma vez que o clínquer tem mais espaço

disponível e, portanto, pode reagir mais livremente (Avet e Scrivener, 2018; Lothenbach, Scrivener e Hooton, R. D., 2011).

A forma das curvas também variou entre as pastas, considerando a largura do pico principal e a posição do aumento na curva relacionado ao pico de aluminato. Enquanto as pastas de P-REF e P-FS tinham uma forma geral semelhante, com o aumento ocorrendo após um máximo no período de aceleração e apresentando largura similar, as demais pastas tiveram um comportamento diferente. Pastas com NS e/ou argila calcinada apresentaram o aumento na curva ocorrendo antes do ponto máximo que marca o fim do período de aceleração, e o resultado observado na curva foi uma mudança repentina na inclinação. Por exemplo, na pasta P-ACII, essa mudança pode ser observada às 6 horas.

O comportamento na hidratação das pastas de cimento ternárias está relacionado ao balanço de sulfato durante a hidratação, e a mudança ocorre devido à diferença na área superficial entre os materiais (Zunino e Scrivener, 2019). Nas pastas contendo SCMs com maior área superficial, o efeito de nucleação acelera a taxa de precipitação de C-S-H, e mais sulfato é adsorvido por ele, deslocando o pico de alumínio, uma vez que ele está ligado ao esgotamento do sulfato.

Vale ressaltar que essa condição de sub-sulfatação, caracterizada pela sobreposição dos picos principais de silicato e aluminato, tem efeitos prejudiciais na hidratação do pico principal, o que posteriormente pode afetar negativamente a resistência geral dos materiais cimentícios (Dorn, Blask e Stephan, 2022; Nehring *et al.*, 2018; Quennoz e Scrivener, 2013; Suraneni e Flatt, 2015). Esse efeito pode ajudar a explicar o comportamento do calor de hidratação geral observado nas pastas. Ao comparar P-FS e P-FS2NS com as amostras ternárias com argila calcinada, observa-se um maior calor de hidratação às 24 e 72 horas no primeiro caso, o que não seria esperado considerando o efeito de aceleração devido à maior área superficial e ao fato de que todas as pastas possuem o mesmo teor de clínquer. No entanto, ao considerar os efeitos negativos da condição de sub-sulfatação, pode-se inferir que nas pastas com argila calcinada, a formação de hidratos foi prejudicada.

4.2.2 Avaliação do estado Endurecido pastas

4.2.2.1 Resistência à compressão

Na Figura 4-16 são apresentados os resultados de resistência à compressão das pastas de cimento Portland nas idades avaliadas.

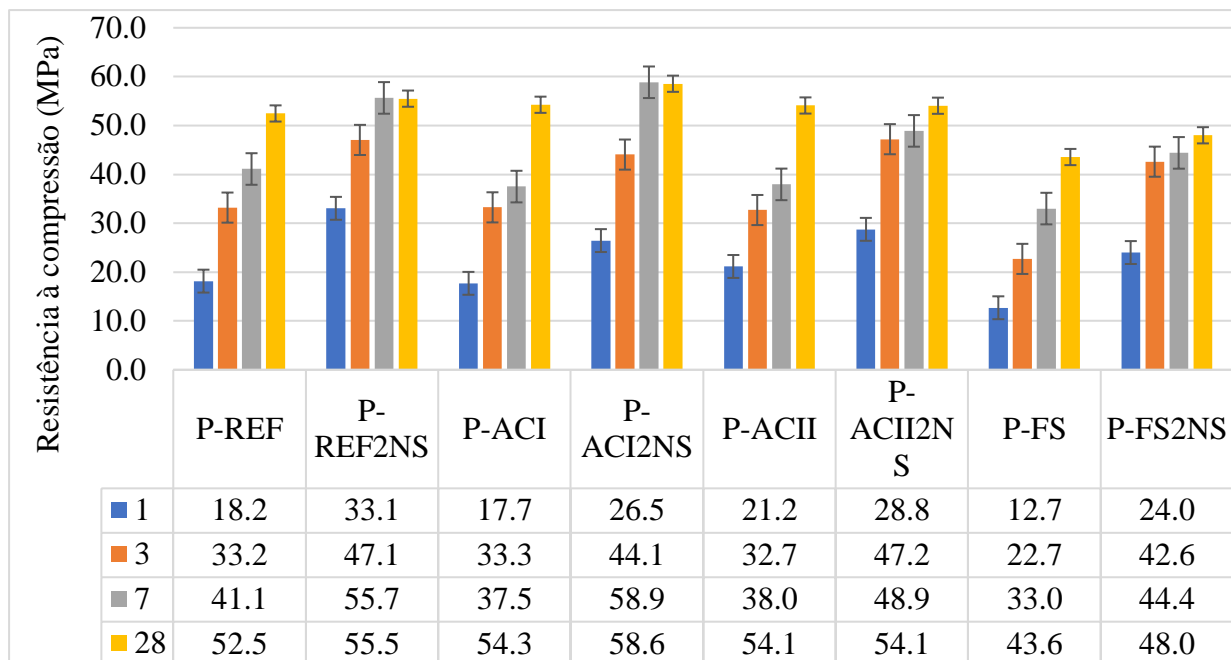


Figura 4-16: Resistência à compressão das pastas de cimento nas idades de 1, 3, 7 e 28 dias.

É possível observar que com 1 dia a pasta P-REF2NS foi a que apresentou maior resistência média, corroborando com a literatura (FRAGA *et al.*, 2020; VASCONCELLOS, 2021; MARTINS, 2022). Segundo esses autores, o ganho de resistência em idades iniciais é característico de amostras com nanossílica e pode ser considerada com um efeito dos sítios de nucleação, efeito preenchimento e das reações pozolânicas. Esse efeito ocorre também quando comparamos as amostras com argilas calcinadas e amostras ternárias com argila calcinada e nanossílica.

Na mesma idade, as pastas P-ACI2NS e P-ACII2NS apresentaram uma resistência de 26,5MPa e 28,8 MPa, respectivamente. Esses resultados foram um pouco menor que a resistência da P-REF2NS (33,1 MPa) e maior que a pasta P-REF (18,2 MPa), mostrando que o efeito combinado de argilas calcinada e NS melhora o desempenho mecânico na idade de 1 dia em relação a amostras binárias com argila e filler silícico.

Nas amostras binárias apenas a amostra P-ACII apresentou resistência acima da amostra P-REF, mas inferior a P-REF2NS. Este efeito não era esperado de acordo com a literatura (ANDRADE; DANIEL DA SILVA, 2017; Sousa e Rêgo, 2020). Já resistência de ACII maior que ACI pode estar associada à sua maior superfície específica e menor quantidade de caulinta calcinada em ACI, apenas 33%.

Ainda nessa idade, a pasta P-FS apresentou apenas 12,7 MPa de resistência à compressão, bem inferior às pastas P-REF e P-REF2NS.

Aos 3 dias, foi possível observar que as resistências de todas as pastas do grupo de amostras binárias foram mais homogêneas em relação a referência, exceto a pasta P-FS que apresentou menor resistência entre todas as pastas binárias, apenas 22,7 MPa. Esse comportamento está ligado diretamente ao baixo teor de clínquer da amostra, e corrobora com resultados encontrados em outras pesquisas com fíler silícico (Hernández-Carrillo, Durán-Herrera e Tagnit-Hamou, 2022)

Para a mesma idade, as amostras ternárias apresentaram avanços significativos de ganho de resistência em relação a idade anterior. Esse resultado é interessante considerando que o teor de substituição de clínquer foi a 25%. A justificativa para efeito pode estar associada ao efeito sinérgico entre a argila calcinada e a nanossílica e ao maior teor de metacaulinita da ACII.

Aos 7 dias as amostras P-ACI2NS apresentaram um ganho de resistência de 33,56% em relação a idade anterior (3 dias), o mesmo não aconteceu com a amostra P-ACII2NS.

A cinética de ganho de resistência à compressão entre as pastas P-ACI e P-ACII pode ser explicada considerando as propriedades das argilas calcinadas AI e AII utilizadas na sua composição, bem como o efeito acelerado da argila ACII que pode ter afetado o processo de hidratação das partículas de cimento.

Inicialmente, observamos que a argila calcinada AI apresenta um maior quantitativo de sílica cristalina (quartzo) e picos de caulinitas de baixa intensidade, indicado pelo ensaio de difração de raios X e teor de metacaulinita de 33%. Por outro lado, a argila calcinada AII possui uma maior composição de óxido de alumínio e apresenta picos de caulinita mais intensos e teor de metacaulinita de 50,9%. Essas características podem influenciar na reatividade dos materiais e acelerar o processo de hidratação com soma de efeitos físicos e químicos, semelhante ao que ocorrem em amostras de NS (Kong, 2013; Vhaguesse, 2017).

É importante ressaltar que a alta reatividade inicial da argila ACII causou aceleração do ganho de resistência nas primeiras idades (1 dia e 3 dias). A diferença na quantidade de ilita calcinada na ACII em relação à ACI pode ter retardado o ganho de resistência da amostra de pasta com ACII após os 3 dias, resultando, a partir dessa idade, em resistências à compressão inferiores as amostras de pasta com ACI. Esse comportamento já foi observado por Irassar (2023). As

Figuras 4-17 e 4-18 demonstram a desaceleração do ganho de resistência da pasta com a Argila calcinada ACII em relação a pasta com a argila calcinada ACI.

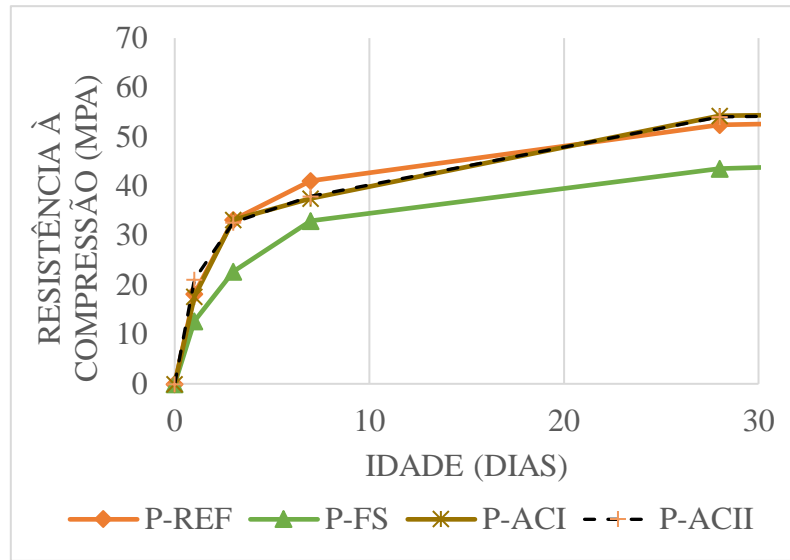


Figura 4-17: Desenvolvimento de resistência à compressão das pastas binárias.

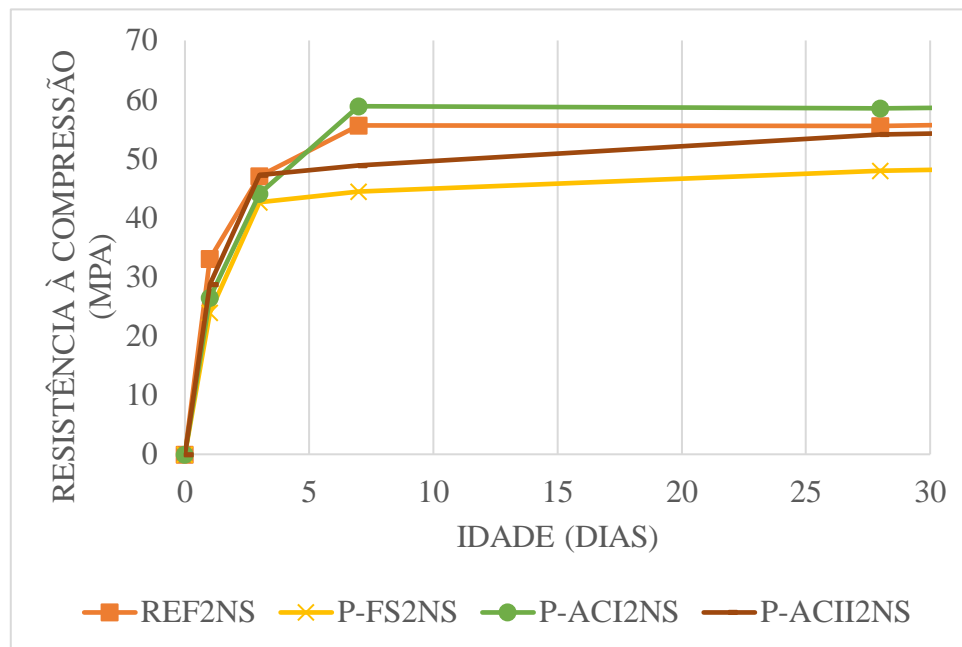


Figura 4-18: Desenvolvimento de resistência à compressão das pastas ternárias.

Para analisar se esses resultados foram significativos, foi realizada a análise estatística aos 28 dias, principal idade de avaliação, conforme mostrado na Tabela 4-6.

Tabela 4-6: Análise dos resultados de resistência à compressão das argamassas aos 28 dias por ANOVA.

ANOVA					
Fonte da variação	SQ	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	1593,45	227,63	3,02	0,03	2,65
Dentro dos grupos	1203,29	75,20			
Total	2796,74				
Onde: SQ= Soma dos quadrados; MQ= Média dos quadrados; F= Parâmetro de Fisher para o teste de significância; p-valor= probabilidade de significância.					

Conforme análise via ANOVA, o p-valor (0,0031537) é menor que o nível de significância (0,05), sendo o resultado significativo, ou seja, há diferença estatística significativa entre as resistências das pastas aos 28 dias, no entanto a significância foi maior nos resultados de pastas. A variância elevada entre os resultados em amostras de pastas de cimento pode estar ligado a uma variância já observada em outros trabalhos e que por isso também justifica o estudo em argamassa de forma complementar para análise da resistência à compressão em amostras tecnológicas aplicáveis.

Para saber quais pastas resultaram em maior ou menor desempenho mecânico, foi realizado o teste de Duncan, conforme Tabela 4-7

Tabela 4-7: Resultado do teste de Duncan das pastas aos 28 dias.

28 dias				
Amostra	Fc	Grupo 1	Grupo 2	Grupo 3
P-REF	52,46		****	****
P-REF2NS	53,60		****	****
P-ACI	51,20		****	****
P-ACI2NS	56,83			****
P-ACII	52,13		****	****
P-ACII2NS	53,03		****	****
P-FS	40,90	****		
P-FS2NS	47,23	****	****	

Na Tabela 4-7 foram formados 3 grupos de resistência. A pasta P-ACI2NS apresentou uma tendência de aumento da resistência à compressão em relação à pasta P-REF2NS aos 28 dias. Além disso, entre todas as amostras, a amostra P-REF2NS foi a única alocada exclusivamente no grupo 3 e onde a variância de foi a menor entre todas as amostras. Além disso todos os resultados com misturas binárias e misturas ternárias acabaram ficando estatisticamente semelhantes. Esse resultado é geralmente o encontrado na literatura, tendo em vista que apesar da NS e argilas calcinadas proporcionar ganho no desempenho mecânico nas idades iniciais, aos 28 dias esse ganho inicial não tem o mesmo efeito devido à retração autógena (Varghese, Kanta Rao e Parameswaran, 2019).

Outra possível explicação é o efeito prejudicial da condição de subsulfatação, que limita a reatividade e dificulta a formação de hidratos, conforme observado nos dados de calorimetria isotérmica. O aumento das concentrações de alumínio em solução, como resultado da hidratação inicial do C3A em um cimento subsulfatado, pode influenciar negativamente a hidratação do C3S (Dorn, Blask e Stephan, 2022; Nehring *et al.*, 2018; Quennoz e Scrivener, 2013; Suraneni e Flatt, 2015).

Aos 28 dias foi possível observar que todas as pastas binárias com argila calcinada resultaram em maiores resistência média que a pasta P-REF (52,5MPa). Destacando a amostra P-ACI com 54,3 MPa e a amostra P-ACII com 54,1 MPa. Esse incremento na resistência média da amostra nas amostras P-ACI e P-ACII correspondeu a um aumento de aproximadamente 3,4% em relação a amostra P-REF.

Já nas amostras ternárias, na mesma idade, a amostra P-ACI2NS apresentou resistência de 58,6 MPa o que representa um aumento em relação a amostra P-REF2NS (55,5MPa) de apenas 3,1MPa. Estes resultados e o com auxílio da Figura 4-18 certificam que após 7 dias o desenvolvimento de resistência é desacelerado. Esse efeito indica formação da camada de C-S-H na superfície do clínquer pela reação pozolânica da NS nas idades iniciais o que pode comprometer o ganho de resistência nas idades mais avançadas e ao efeito da subsulfatação.

4.2.3 Avaliação da microestrutura

Neste tópico foram discutidos os resultados de análise microestruturais das pastas de cimento desenvolvidas no programa experimental desta tese.

4.2.3.1 Difração de raios-x (DRX)

Os resultados das análises de DRX das pastas de cimento Portland para as idades de 1, 3, 7 e 28 dias foram apresentados a seguir. As análises foram apresentadas para as 8 composições, podendo-se comparar o desenvolvimento da hidratação pela formação dos principais compostos identificados em cada idade das pastas, conforme apresentados na Figura 4-19, Figura 4-20, Figura 4-21 e Figura 4-22.

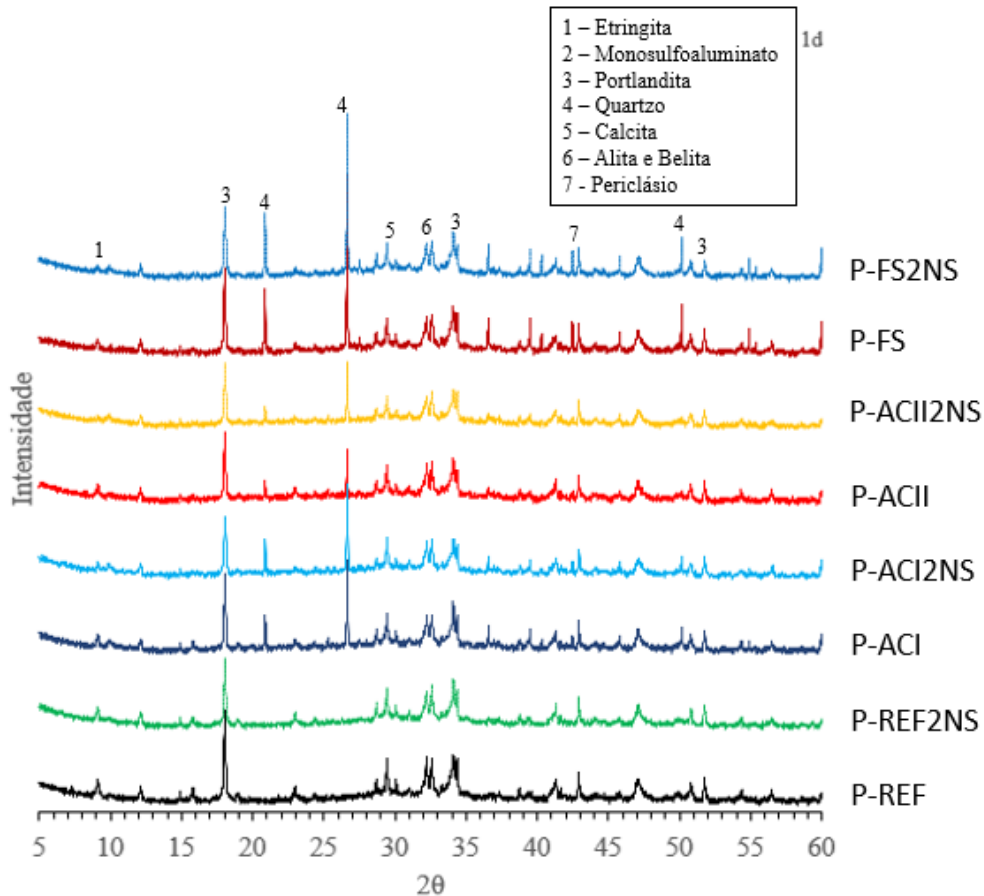


Figura 4-19: Difratoograma das pastas de cimento com 1 dia de hidratação.

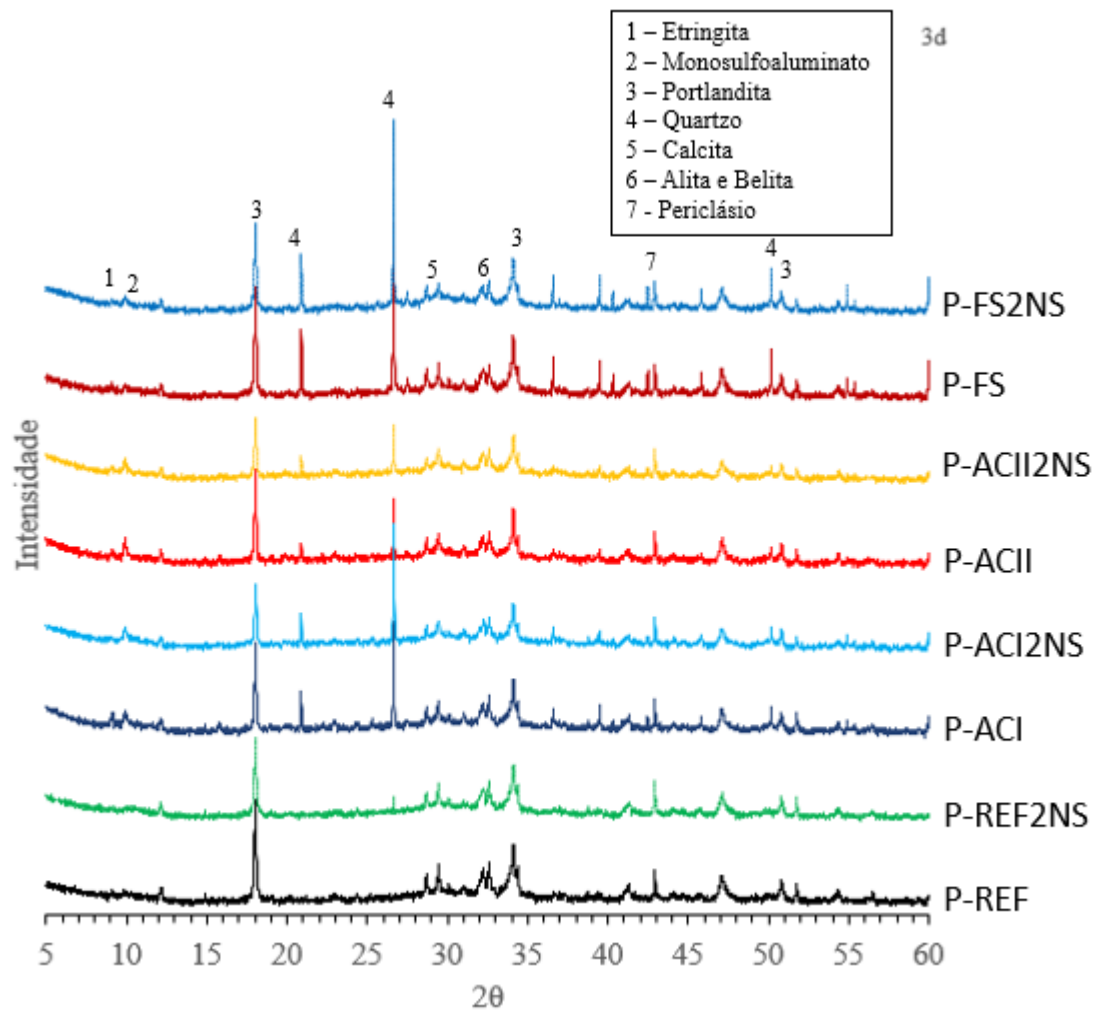


Figura 4-20: Difratoograma das pastas de cimento com 3 dia de hidratação.

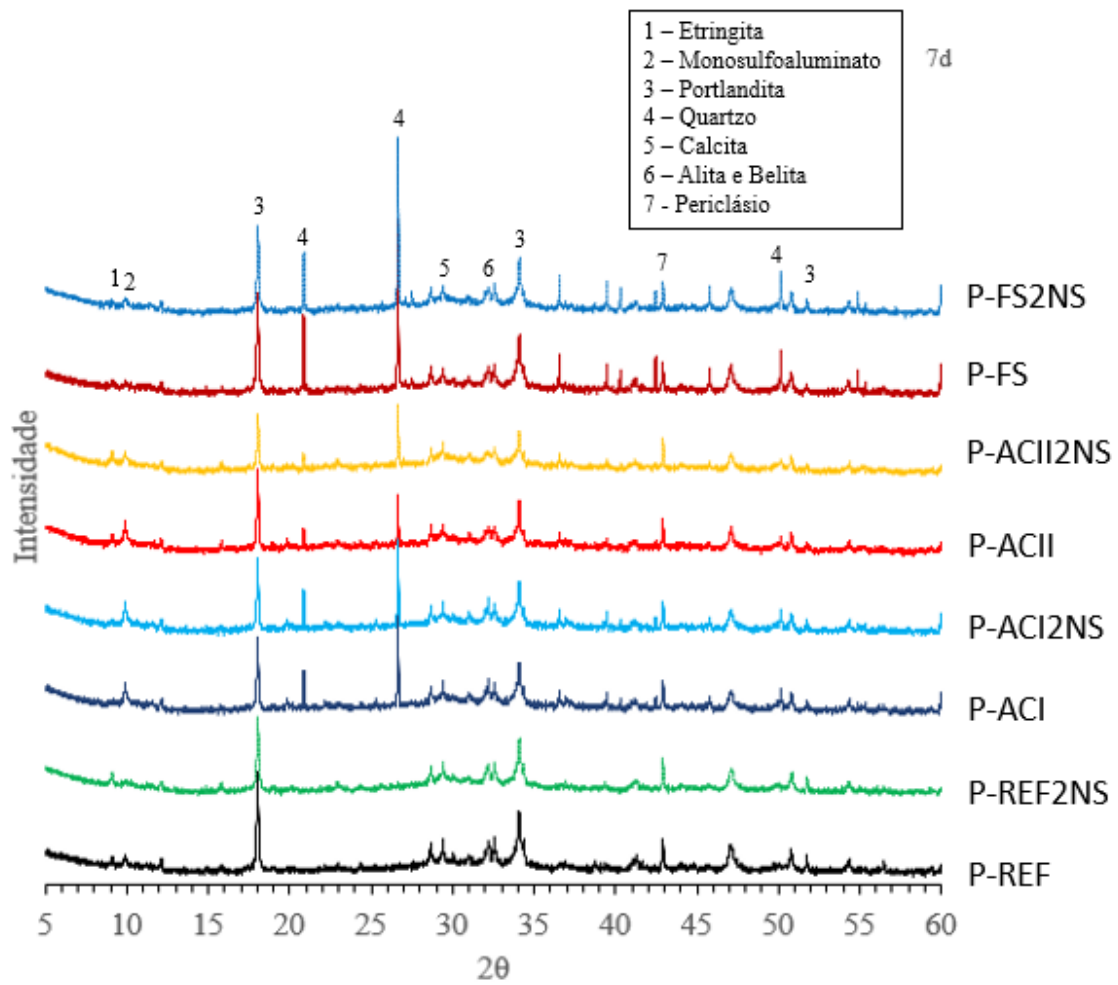


Figura 4-21: Difratoograma das pastas de cimento com 7 dia de hidratação.

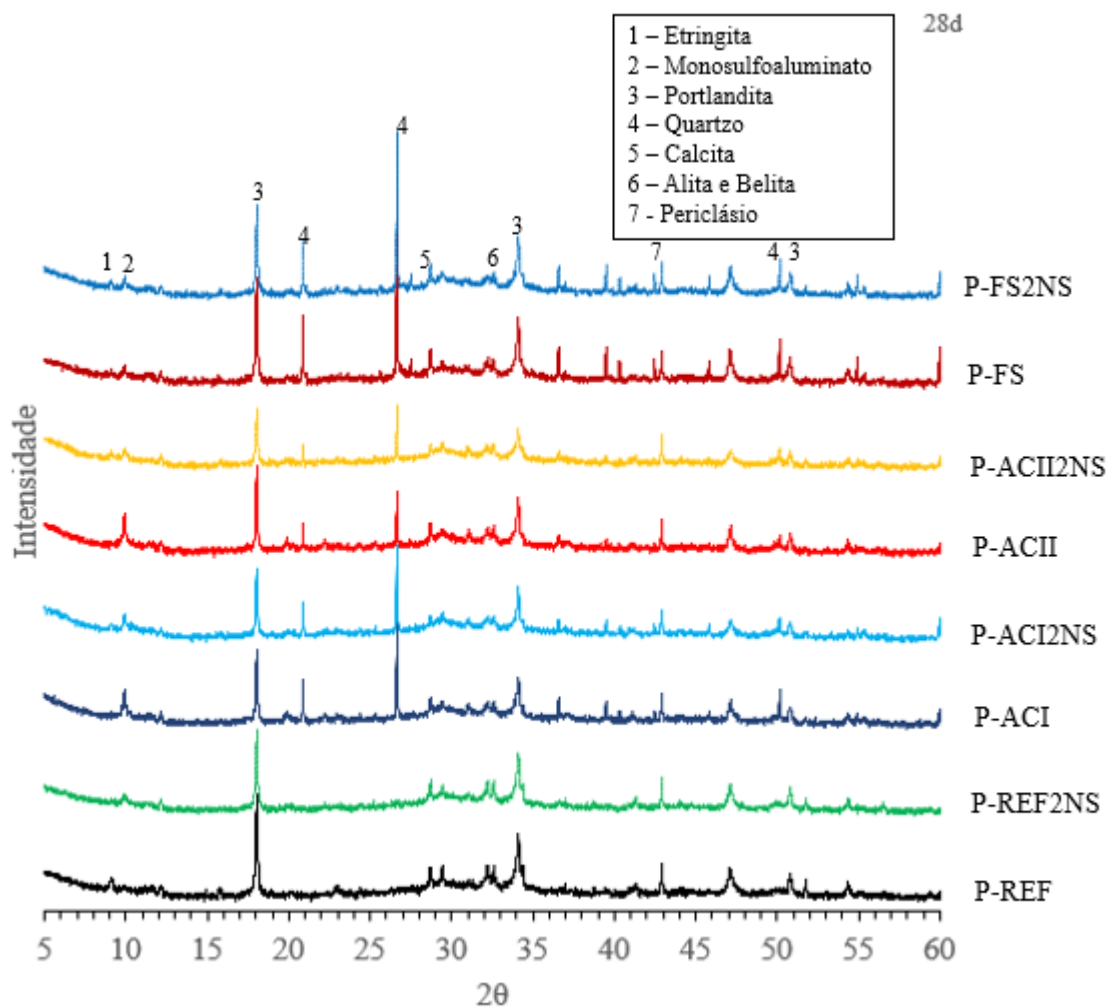


Figura 4-22: Difratoograma das pastas de cimento com 28 dia de hidratação.

Conforme indicações bibliográficas, análise cristalográfica importantes foram observados e identificados nas idade avaliadas, conforme Lin et al., (2021). Desta forma, temos identificados nas amostras a etringita, monosulfoaluminato, portlandita, quartzo, calcita, alita, belita e periclásio.

As pastas ternárias resultaram em menores picos característicos de portlandita ($2\theta = 18^\circ$) em comparação a pasta P-REF com um dia de hidratação. Esse comportamento é justificado pela reação pozolânica da NS que consome CH do cimento Portland para formar C-S-H (Fraga *et al.*, 2020; MARTINS, 2020; Pinheiro *et al.*, 2023; Sousa e Rêgo, 2021; Vasconcellos *et al.*, 2020). Esse resultado confirma os dados de calorimetria e de resistência à compressão das pastas.

O pico de quartzo ($2\theta = 22-23^\circ$) estava presente nas pastas com AC e FS, o que mostra que ambos os materiais contêm o mineral. No caso do FS, os picos são significativamente mais altos e ajudam a confirmar que este material é inerte. A intensidade do pico foi constante em todas as idades, como esperado para o quartzo como material inerte.

Foram detectados picos de ettringita ($2\theta=9^\circ$) em todas as pastas, com maior intensidade em idades mais precoces. Conforme a hidratação avança, a ettringita é convertida em monossulfoaluminato, com o pico localizado em 10° . Aos 28 dias, o pico de ettringita é detectado apenas na pasta de CPV. Este fenômeno foi consistente com os resultados de Avet e Scrivener (2018). Os hidratos de carboaluminato podem aumentar a resistência preenchendo os espaços porosos (Mohammad e Hooton, 2014).

Quanto ao consumo de CH ($2\theta = 18$ e 34), observou-se nos difratogramas que a adição de NS provocou a diminuição do pico de CH em relação a seus pares, aos 3, 7 e 28 dias de hidratação isso ocorreu. De acordo com Andrade (2017), o consumo de hidróxido de cálcio nestas idades está atrelado a eficiência das reações pozolânicas. Observa-se, portanto que a única amostra que se mostrou invariável na intensidade do pico de CH foi a P-FS e REF, exatamente as amostras que se esperava ausência de atividade pozolânica.

Entre as argilas, o consumo de hidróxido de cálcio aos 7 dias é considerado significativo e pode estar conectado ao pico de resistência à compressão que é alcançado nesta idade. Há uma diferença mais evidente entre a amostra P-ACII e P-ACII2NS do que entre a amostra P-ACI e P-ACI2NS em todas as idades, isso pode indicar maior efeito sinérgico entre a ACII e NS (Da *et al.*, 2019).

4.2.3.2 Termogravimetria (TG)

O TG foi usado para quantificar material o conteúdo de material nas pastas usando a perda de massa em intervalos específicos. Ensaio foi realizado nas idades de 1,3,7 e 28 dias de hidratação para todas as pastas. A Figura 4-23 mostra as curvas de TG para a idade de 1 dia de hidratação.

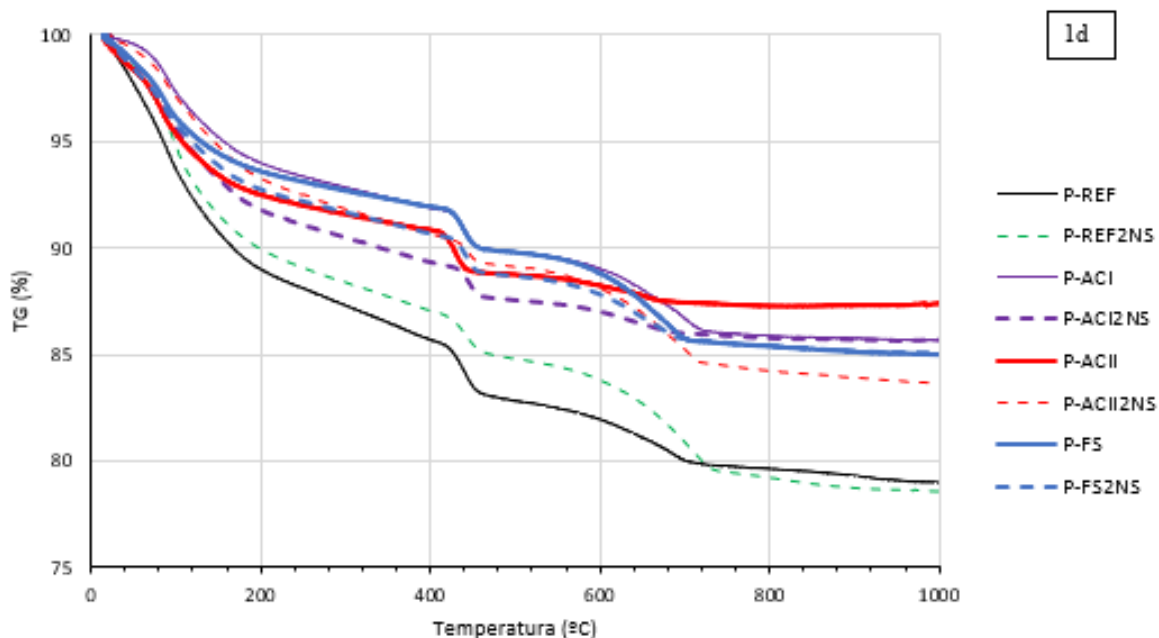


Figura 4-23: Curvas de TG de todas as amostras a 1 dia de hidratação

Na Figura 4-23 é possível notar que houve diferença na perda de massa das pastas em função da temperatura. O teor de CH foi obtido a partir de cálculos estequiométricos, multiplicando 4,11 (relação do teor de água volatizada e a massa molar do CH com a massa molar da água) pela perda de massa na região de desidroxilação do CH (entre 370° e 470°). A Tabela 4-8 demonstra os resultados para as pastas com 1 dia de hidratação.

Tabela 4-8-Teor de CH nas pastas com 1 dia de hidratação

	P-REF	P-REF2NS	P-ACI	P-ACI2NS	P-ACII	P-ACII2NS	P-F5	P-F52NS
Perda de Massa na Faixa do CH (%)	2,7	2,1	1,9	1,5	2,0	1,2	2,0	1,7
Teor de CH na amostra (%)	11,2	8,6	7,9	6,3	8,3	4,9	8,2	7,0
Índice de CH em relação ao REF	100%	76%	70%	57%	74%	44%	73%	63%

Com 1 dia de hidratação, o teor de CH foi inferior à referência em todas as pastas. Essa diferença pode ser causada devido a um menor teor de clínquer na amostra, ou pela reação pozolânica devido a uma cinética de hidratação menos acelerada.

Na amostra P-REF2NS, houve aumento no calor de hidratação com 1 dia, passando de 237,0 na amostra P-REF para 255, 3 na amostra P-REF2NS. Isso indica o consumo de CH já com um dia de hidratação devido a presença de nanossílica (Rupasinghe *et al.*, 2017).

Nas amostras P-ACI, P-ACII e P-FS, também houve redução no teor de CH. Analisando o calor de hidratação, também existe redução em relação a P-REF. Isso indica que não houve reação pozolânica nesse período, e a redução no teor de CH aconteceu devido a diminuição da quantidade de clínquer nas amostras. As misturas ternárias (P-ACI2NS, P-ACII2NS E P-FS) também tiveram redução no teor de CH e no calor de hidratação. Isso aconteceu devido a combinação de reação pozolânica com teor reduzido de clínquer (Sousa, 2019).

As curvas de TG de todas as pastas com 3 dias de idade são mostradas na Figura 4-24 e os valores do teor de CH são mostrados na Tabela 4-9.

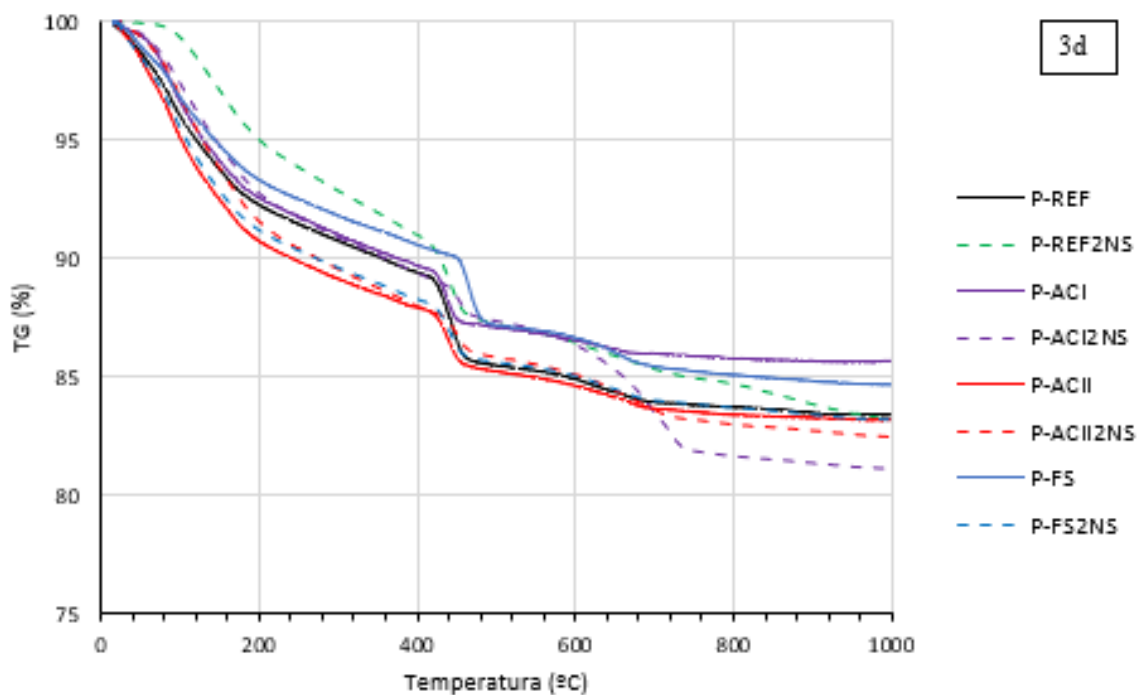


Figura 4-24: Curvas de TG de todas as amostras aos 3 dias de hidratação

Tabela 4-9 – Teor de CH nas pastas com 3 dias de hidratação.

	P-REF	P-REF2NS	P-ACI	P-ACI2NS	P-ACII	P-ACII2NS	P-FS	P-FS2NS
Perda de Massa na Faixa do CH (%)	3,47	2,93	2,27	1,61	2,6	1,65	3,01	2,41
Teor de CH na amostra (%)	14,26	12,05	9,33	6,61	10,69	6,78	12,37	9,91
Índice de CH em relação ao REF	100%	84%	65%	46%	75%	48%	87%	69%

Com 3 dias de hidratação, o teor de CH foi menor em todas as pastas com SCM's. A pasta P-REF2NS apresentou 16% de consumo. O consumo de CH aos 3 dias é menor que o consumo de CH com um dia de idade (24%), isso acontece pois a nanossílica é uma SCM altamente reativa agindo logo nas primeiras idades (ANDRADE; DANIEL DA SILVA, 2017).

A amostra P-ACI apresentou menor teor de CH aos 3 dias de idade, indicando que a reação pozolânica pode ter iniciado. A amostra P-ACII não apresentou diferença em relação ao consumo de CH, mas tanto a amostra P-ACI quanto a amostra P-ACII tiveram resistência a compressão maior que a referência aos 3 dias.

As amostras ternárias apresentaram comportamento parecido com um dia, justificando-se o consumo de CH pela reação pozolânica combinado à menor quantidade de clínquer.

As curvas de TG de todas as pastas com 7 dias de idade são mostradas na Figura 4-25 e os valores do teor de CH são mostrados na

Tabela 4-10 .

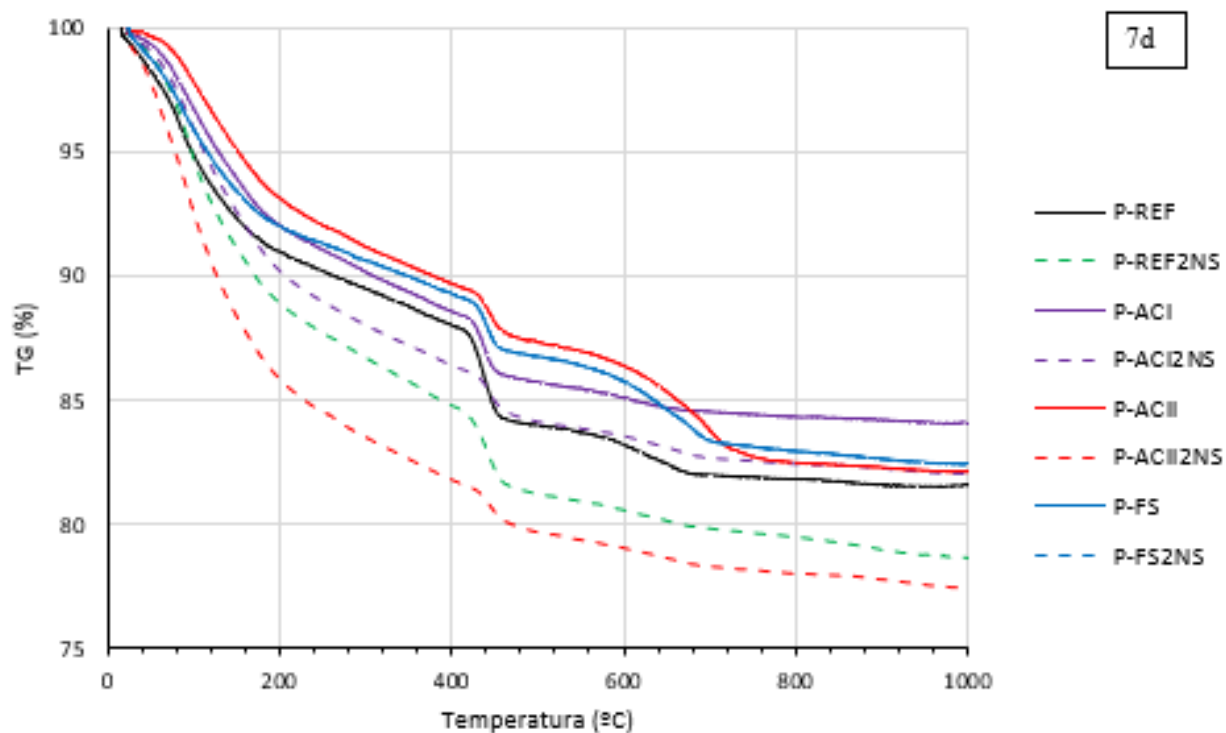


Figura 4-25: Curvas de TG de todas as amostras aos 7 dias de hidratação

Tabela 4-10 - Teor de CH nas pastas com 7 dias de hidratação.

	P-REF	P-REF2NS	P-ACI	P-ACI2NS	P-ACII	P-ACII2NS	P-FS	P-FS2NS
Perda de Massa na Faixa do CH (%)	3,79	3,32	2,60	1,79	3,01	1,7	3,48	2,12
Teor de CH na amostra (%)	15,60	13,65	10,68	7,34	12,37	6,99	14,31	8,71
Índice de CH em relação ao REF	100%	87%	68%	47%	79%	45%	92%	56%

Todas as amostras binárias ou ternárias apresentaram teor de CH menor que o da amostra P-REF, tanto para as curvas com sete dias, quanto para 28 dias de hidratação. A Figura 4-26 traz as curvas de TG de todas as amostras e a

Tabela 4-11 traz o teor de CH nas amostras aos 28 dias de hidratação.

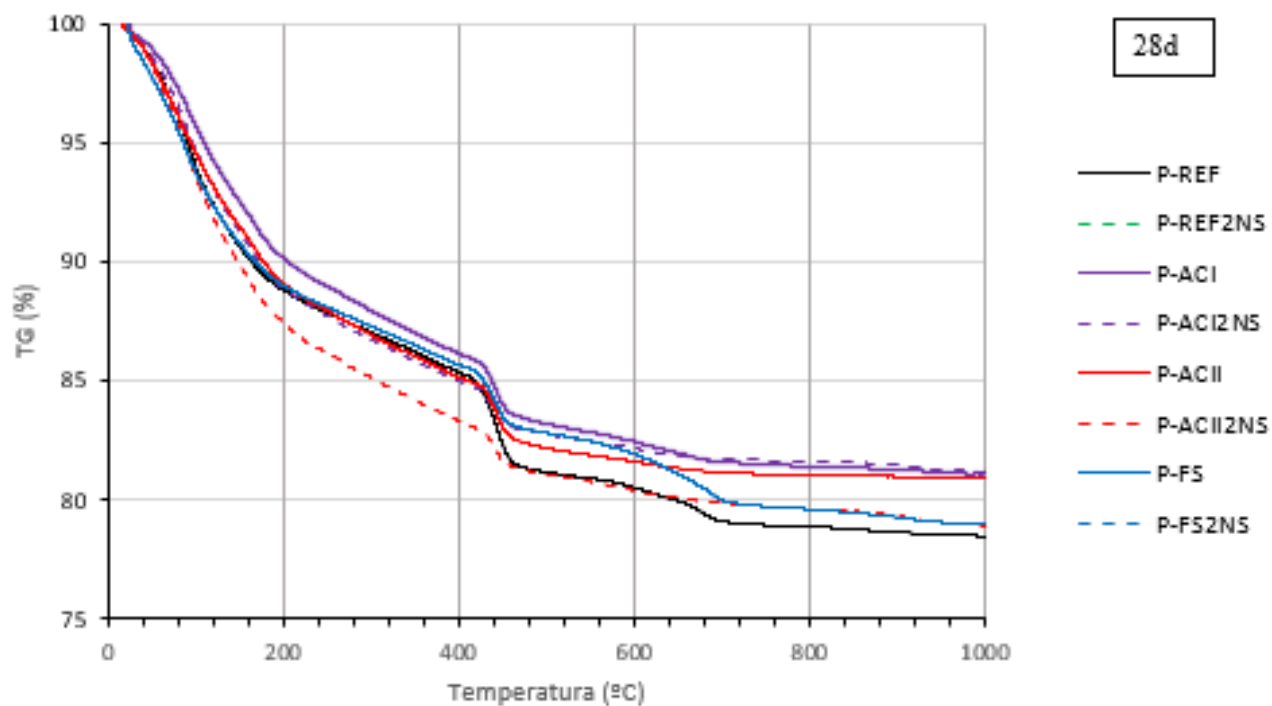


Figura 4-26: Curvas de TG de todas as amostras aos 28 de hidratação.

Tabela 4-11- Teor de CH nas pastas com 28 dias de hidratação

	P-REF	P-REF2NS	P-ACI	P-ACI2NS	P-ACII	P-ACII2NS	P-FS	P-FS2NS
Perda de Massa na Faixa do CH (%)	4,0	3,6	2,5	1,8	3,4	1,8	3,7	2,5
Teor de CH na amostra (%)	16,6	14,9	10,2	7,5	14,0	7,4	15,4	10,4
Índice de CH em relação ao REF	100%	90%	62%	45%	84%	45%	93%	63%

As curvas termogravimétricas de todas as amostras de pastas e em todas as idades marcaram o mesmo comportamento, porém em quantidades diferentes de teor de CH de acordo com idade e o tipo composição. Esses comportamentos quanto aos formatos das curvas estão de acordo com a literatura usada como base (Avet e Scrivener, 2018; Costa *et al.*, 2022; Silva Andrade, da *et al.*, 2019).

A análise da decomposição do hidróxido de cálcio (CH) foi avaliada pela determinação das temperaturas inicial e final com análise gráfica das curvas na região de aproximadamente 400°C e 500°C. O teor de CH foi então calculado multiplicando a perda de massa por 4,11 (massa molar de CH/massa molar de água). O conteúdo de CH ao longo do tempo é mostrado Figura 4-27.

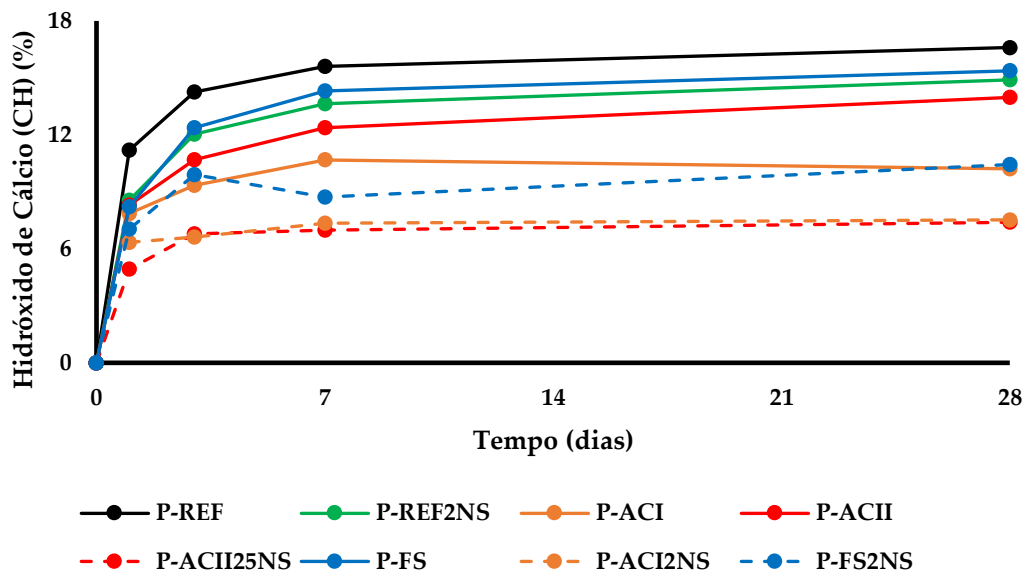


Figura 4-27: Conteúdo de CH ao longo do tempo para todas as pastas.

No geral, houve uma diminuição no teor de CH na seguinte ordem: P-REF, P-FS, P-REF2NS, P-ACII, P-ACI, P-FS2NS, P-ACI2NS e P-ACII2NS. O teor de CH está diretamente relacionado ao teor de clínquer presente, o qual determina a quantidade de CH que pode ser produzida durante a hidratação. Além disso, a cinética de hidratação desempenha um papel importante, regulando essa produção ao longo do tempo. Outro fator relevante é a reação pozolânica, que é responsável pelo consumo do CH disponível. Para entender o comportamento dos materiais, é necessário considerar todos esses efeitos em conjunto (Andrade et al., 2018; Pinheiro et al., 2023; Sousa e Rêgo, 2021).

A presença de NS desencadeia uma reação pozolânica logo nos estágios iniciais, resultando em um consumo detectável de CH em apenas 1 dia. Essa conclusão pode ser derivada ao considerar que o teor de clínquer nas pastas, tanto com quanto sem NS, é aproximadamente o mesmo, porém, a taxa de hidratação do clínquer é maior (conforme indicado por um maior calor de hidratação medido por calorimetria isotérmica), o que, em teoria, resultaria em uma maior produção de CH. No entanto, como o teor de CH foi menor nessas condições, a única explicação plausível é a atividade pozolânica do NS.

A reação pozolânica da argila calcinada ocorre mais tarde do que a do NS. Ao comparar pastas contendo um componente reativo e um inerte, observou-se que o teor de CH nas pastas P-ACI, P-ACII e P-FS era muito semelhante após 1 dia de hidratação. Uma vez que ambas têm teor de clínquer similar e a taxa de hidratação não é maior nas pastas com argila calcinada, pode-se concluir que não houve um consumo significativo de CH devido à atividade pozolânica da argila calcinada. A razão pela qual ambas têm um teor de CH menor do que a pasta de P-REF nessa idade é simplesmente devido a um menor teor de clínquer. A partir de 3 dias, a mesma comparação resulta em um resultado diferente, com as pastas de P-ACI e P-ACII sempre apresentando um teor de CH menor do que a pasta de P-FS. Portanto, pode-se concluir que a atividade pozolânica da argila calcinada inicia-se a partir de 3 dias.

Na mesma idade as amostras com argilas calcinadas P-ACI e P-ACII apresentaram índice CH de 70% e 74%, respectivamente. Este resultado sugere que o consumo de hidróxido de cálcio até essa idade pela reação pozolânica é mais intenso na amostra P-ACI do que na amostra P-ACII. Avaliando o comportamento de seus pares ternários (P-ACI2NS e P-ACII2NS) temos que a adição de NS diminui do índice CH para 57% e 44%, respectivamente. Esse resultado implica que a reação pozolânica nas amostras ternárias de argila calcinada foi mais intensa do que nas amostras binárias de argila calcinada. De acordo com Varghese et al., (2019) a adição de NS pode contribuir para acelerar a hidratação dos grãos de cimento pelo efeito de nucleação e ao mesmo tempo consumindo o CH formado pelo efeito pozolânico.

Em relação às pastas ternárias, apresentaram o menor teor de CH em todas as idades. Além da combinação das causas mencionadas anteriormente, vale ressaltar que a diferença no teor de CH causada pelo NS ao comparar as pastas P-ACI e P-ACII com as pastas P-ACI2NS e P-ACII2NS foi maior do que a diferença entre as pastas P-FS e P-FS2NS. Em 1 dia, o NS reduziu o teor de CH em 41% ao comparar ambas as pastas com ACII, mas reduziu apenas 15% do teor de CH ao comparar ambas as pastas com FS. Para a amostra ACI houve uma redução em torno

de 20%. Esse comportamento foi repetido nas idades seguintes, embora a diferença tenha diminuído. Esse resultado mostra que há uma interação sinérgica entre argila calcinada e NS, essa sinergia é maior na amostra ACII justificado pelo maior teor de metacaulinita presente nesta amostra, corroborando resultados anteriormente relatados (Silva Andrade, da et al., 2018; Sousa e Rêgo, 2021).

Na idade de um dia tivemos que o índice CH foi menor para a amostra P-ACII2NS (44%). Nesta amostra, conforme já apontando pelo ensaio de DRX, há a presença de pouco CH, que pode ser justificada pelo alto teor de substituição do cimento CP I e pela atividade pozolânica consumindo o CH formado.

Entre 3 e 7 dias, os índices CH foram semelhantes, com pequenas variações. O mesmo aconteceu entre 7 e 28 com destaque para o índice CH das amostras com FS, que reduziu aos 7 dias e voltou a aumentar aos 28 dias. Esse efeito pode ser justificado pela hidratação tardia que pode ter gerado mais CH.

Além disso, o teor de fases hidratadas também foi avaliado aos 28 dias usando a perda de massa no intervalo de 50-440°C, associada à di-hidroilação das principais fases mineralógicas geradas durante a hidratação do cimento Portland ou reação pozolânica. Nessa faixa de temperatura, ocorre a di-hidroilação do gel C-S-H, perda de água da etringita, desidroxilação do hidrato de tetracálcio aluminato e desidroxilação do monocarboaluminato hidratado ((M. Frías ; S. Martínez-Ramírez; R. Vigil de la Villa c; L. Fernandez-Carrasco ; R. García, 2021; Rojas, 2006; Taylor, 1997). A Tabela 4-12 compila os resultados.

Tabela 4-12: Perda de massa e índice FH para as pastas aos 28 dias

Pastas	P-REF	P-REF2NS	P-ACI	P-ACI2NS	P-ACII	P-ACII2NS	P-FS	P-FS2NS
Perda de massa na região das fases hidratadas (105-400°C)	12,9%	13,4%	14,1%	14,9%	13,8%	16,0%	11,7%	12,8%
Índice FH em relação a P-REF	100%	103,7%	109,3	115,5%	106,2%	123,5%	90%	99,0%

A pastas binárias com argila calcinada apresentaram um aumento no índice de Fases Hidratadas (FH) em comparação com a pasta P-REF, com maior aumento nas pastas ternárias com argila calcinada. Apenas as pastas P-FS e P-FS2NS apresentaram um índice FH abaixo de 100%. Por outro lado, todas as outras pastas apresentaram índice HF maior que 100% mostrando que o uso desses materiais cimentícios suplementares (SCMs) promoveu um aumento geral no teor de fases hidratadas. O maior HP index foi encontrado na pasta P-ACII2NS, na qual o C-S-H produzido pela reação pozolânica é adicionado ao formado pela hidratação do clínquer. Na pasta P-ACII2NS, observa-se a sinergia entre a argila calcinada e NS. Nesse caso, as fases hidratadas produzidas pela combinação da hidratação do cimento Portland e da reação pozolânica dos outros materiais utilizados (argila calcinada e NS) superam as fases hidratadas da pasta de P-REF. A pasta de P-REF contém mais clínquer do que as outras pastas, porque nas outras pastas parte do cimento Portland foi substituída pelos SCMs.

4.2.3.3 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

A Figura 4-28 apresenta os espectros FTIR de todas as amostras de pasta de cimento na faixa de varredura de 400 a 4000 cm^{-1} na idade de hidratação de 28 dias.

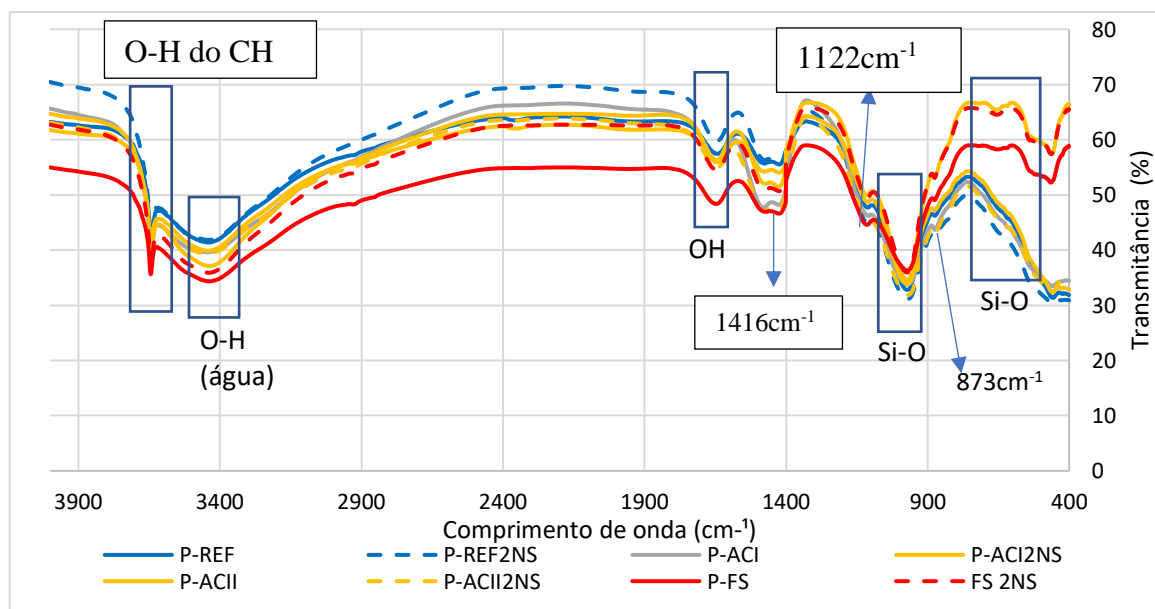


Figura 4-28: Espectros de infravermelhos de todas as amostras de pastas de cimento aos 28 dias de hidratação.

Conforme observado nos espectros foi possível visualizar pontos de estiramentos/alongamentos de ligações químicas notáveis para os compostos cimentícios.

A vibração de alongamento simétrico do CO_3^{2-} de calcário ocorreu em um comprimento de onda em aproximadamente 1416 cm^{-1} (García, Blanco e Palomo, 2008). Os picos de vibração de alongamento assimétrico e de absorção de vibração de flexão de ligações Si-O foram localizados em comprimentos de onda de $1050\text{--}940\text{ cm}^{-1}$ (Barnett *et al.*, 2002). A intensidade do espectro neste comprimento de onda pode indicar que as ligações Si-O foram gradualmente polimerizadas em ligações Si-O-Si, e que o grau de polimerização do tetraedro Si-O do silicato de cálcio hidratado (C-S-H) aumentou (Lin *et al.*, 2019). A Figura 4-29 é detalhado esse intervalo de comprimento de onda entre as amostras.

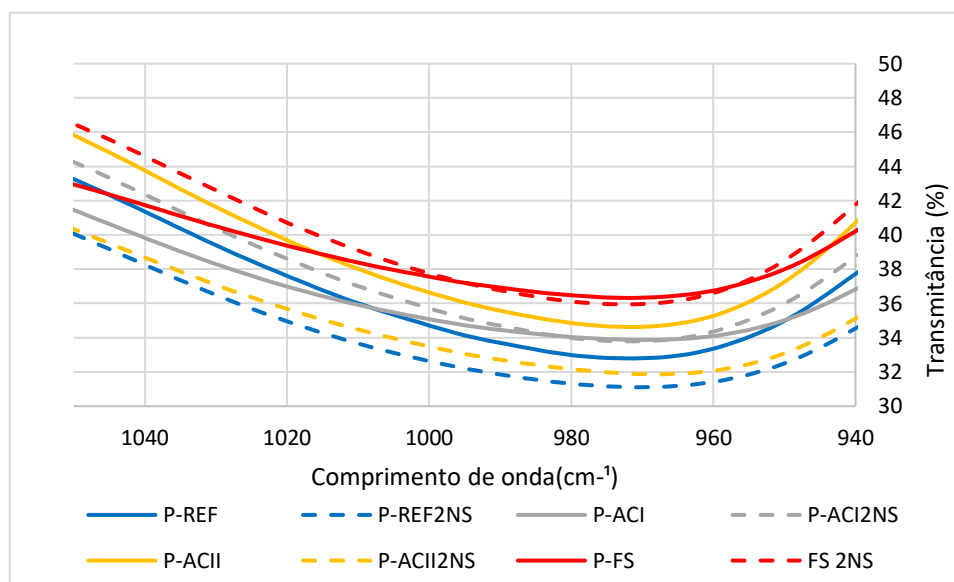


Figura 4-29: Detalhamento do intervalo de estiramento/vibrações da ligação Si-O das amostras de pastas de cimento aos 28 dias.

As amostras P-REF2NS e P-ACII2NS apresentaram maior intensidade de pico nessa região enquanto as amostras P-FS e P-FS2NS apresentaram as menores intensidades, indicando maior quantidade de C-S-H das pastas P-REF2NS e P-ACII2NS em comparação com as demais. A mudança correspondente na intensidade relativa da vibração de flexão Si-O em $650\text{--}670\text{ cm}^{-1}$ também ilustra este ponto.

As bandas de absorção que aparecem em 3426 e 1644 cm^{-1} foram relacionadas com a vibração de alongamento O-H e vibração de flexão da água, respectivamente. O pico de absorção de vibração de estiramento O-H do CH apareceu na posição 3642 cm^{-1} (Mendes *et al.*, 2011). Este intervalo referente aos grupos O-H do hidróxido de cálcio está detalhado na figura 4-28.

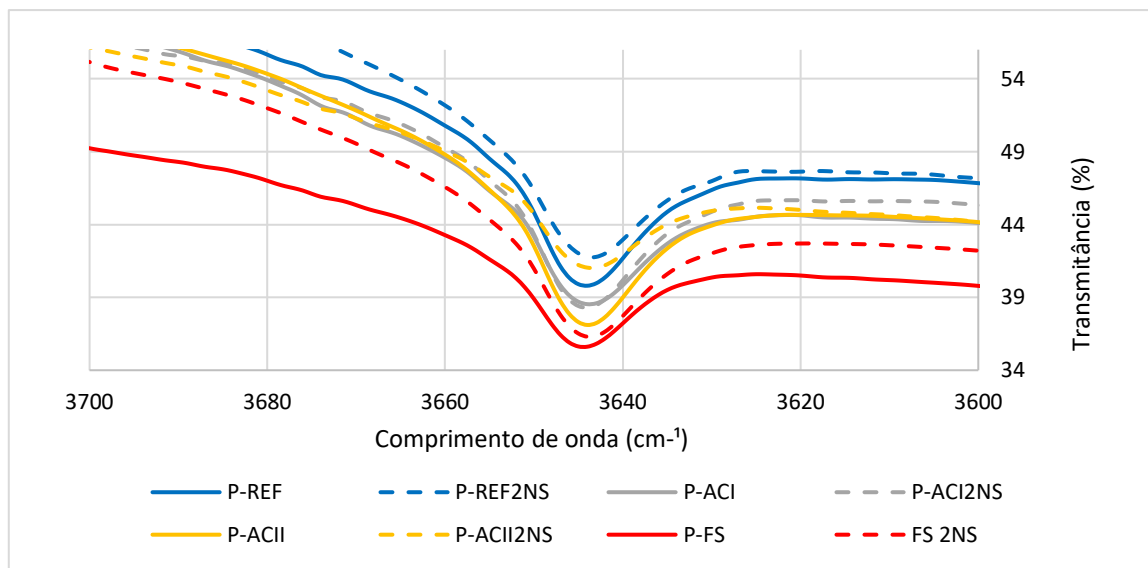


Figura 4-30: Intervalo do espectro de FTIR referente a banda de absorção dos grupos OH do hidróxido de cálcio.

A intensidade deste pico de absorção de vibração de estiramento refletiu o conteúdo de CH. Dessa forma, foi possível observar uma banda mais intensa da pasta P-REF em comparação com as demais, indicando maior quantidade de CH. Esse resultado é esperado tanto pela menor quantidade de clínquer presente nas demais pastas (substituição parcial do cimento Portland) como também pela reação pozolânica da NS para formar C-S-H e da argila calcinada para formar C-A-S-H.

4.2.3.4 Ressonância magnética nuclear (RMN ^{29}Si)

A análise dos resultados dos espectros por Ressonância Magnética Nuclear foi utilizada para mensurar o Grau de Polimerização e tamanho das cadeias de C-S-H das amostras, baseados nos modos vibracionais/arranjos do SiO_2 . Os espectros das amostras em função do núcleo da sílica (^{29}Si) estão apresentados nas Figura 4-31, Figura 4-32, Figura 4-33, Figura 4-34, Figura 4-35, Figura 4-36, Figura 4-37 e Figura 4-38.

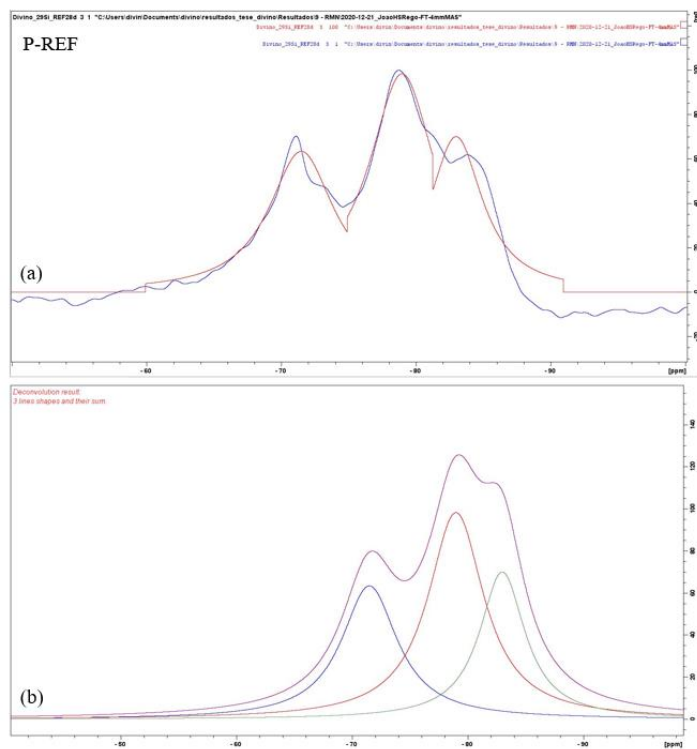


Figura 4-31: Espectro de RMN (^{29}Si) - P-REF

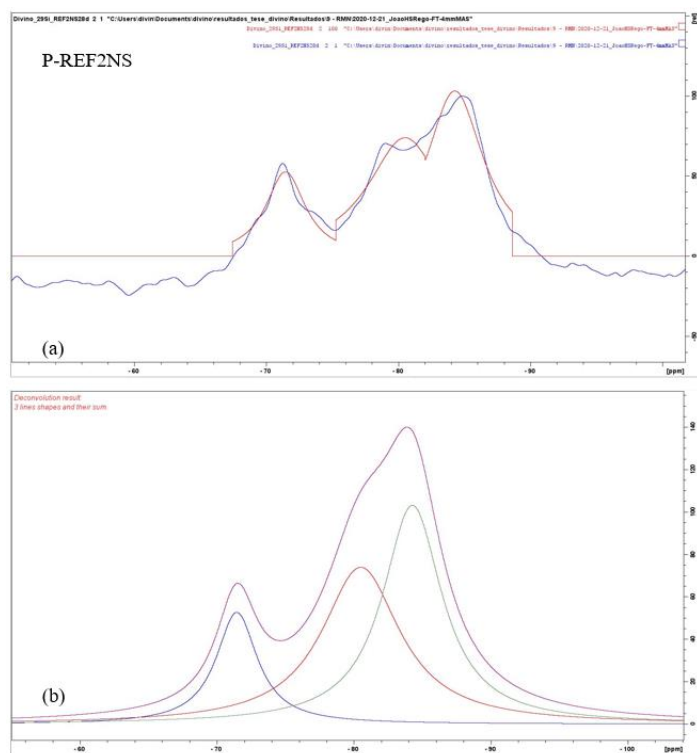


Figura 4-32: Espectro de RMN (^{29}Si) - P-REF2NS

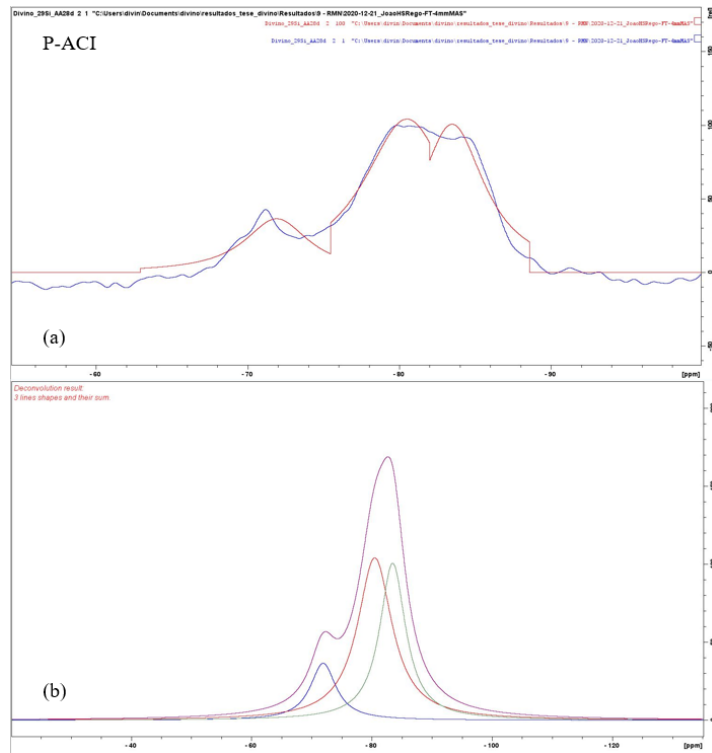


Figura 4-33: Espectro de RMN (^{29}Si) - P-ACI

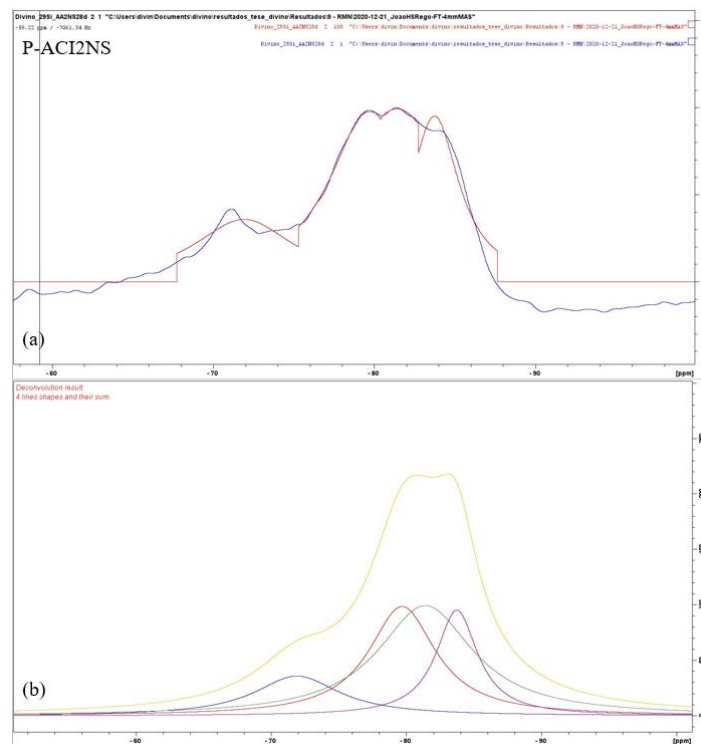


Figura 4-34: Espectro de RMN (^{29}Si) - P-ACI2NS

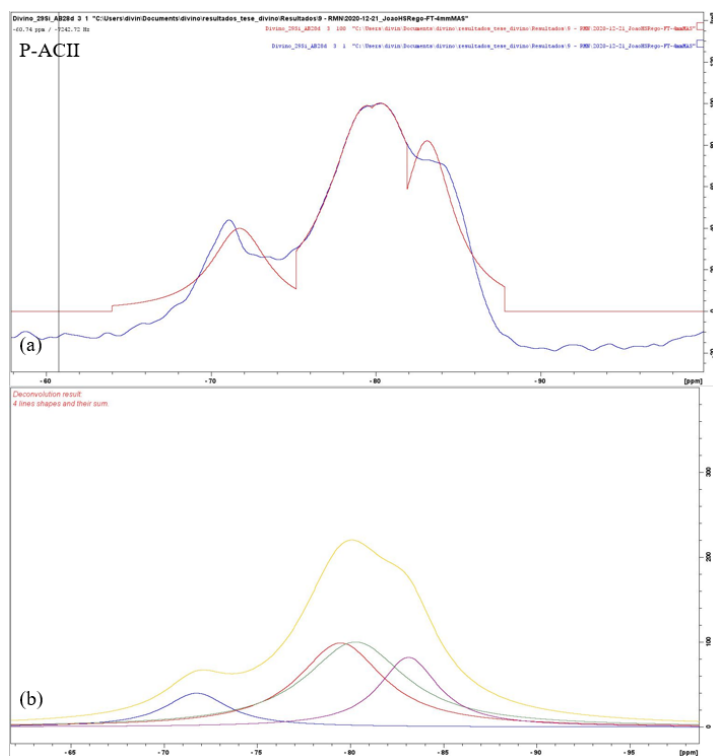


Figura 4-35: Espectro de RMN (^{29}Si) - P-ACII

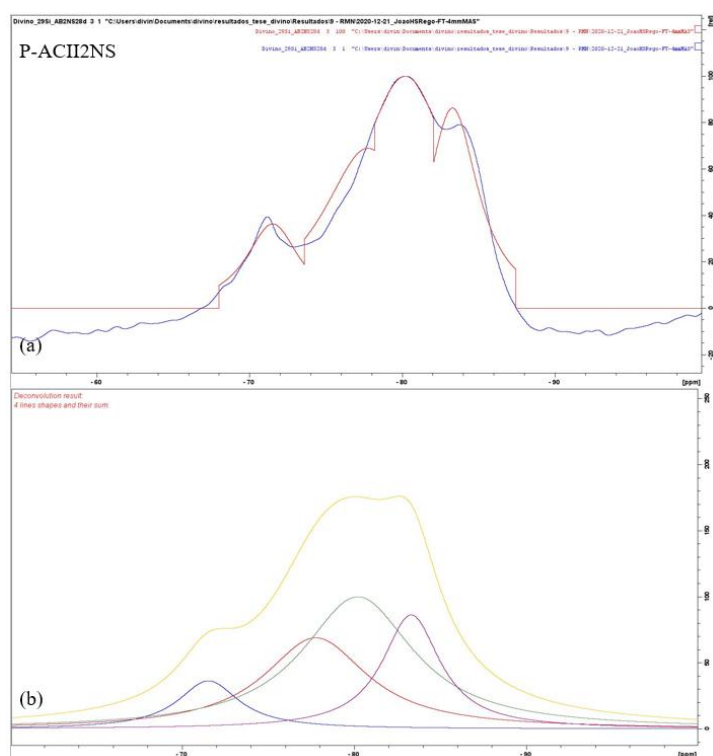


Figura 4-36: Espectro de RMN (^{29}Si) - P-ACII2NS

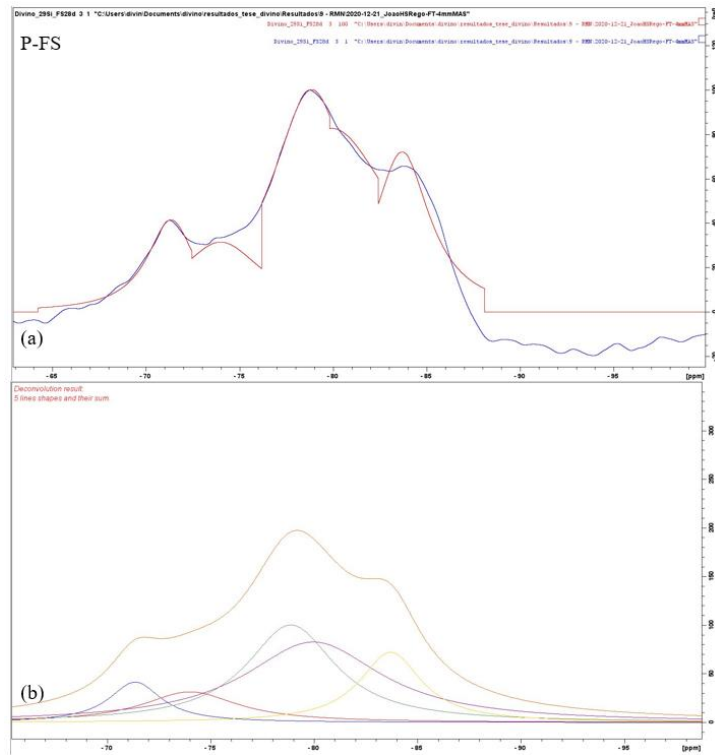


Figura 4-37: Espectro de RMN (^{29}Si) - P-FS

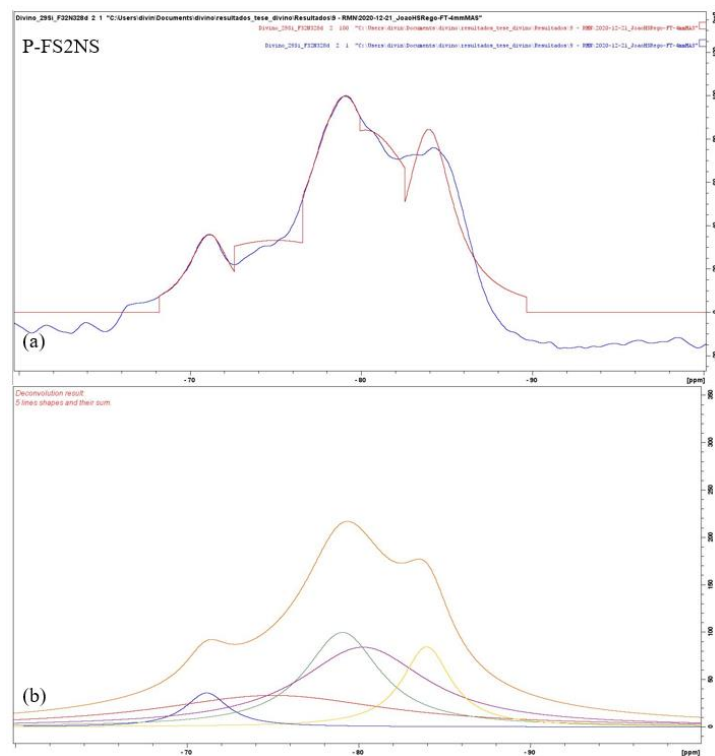


Figura 4-38: Espectro de RMN (^{29}Si) - P-FS2NS

Diferentes modos vibracionais do ^{29}Si são denotados por Q^n , em que o Q é o tetraedro de silicato e n é o número de Oxigênio que formam pontes com tetraedros adjacentes (PEREZ,2014). Este modelo também considera a possibilidade da inclusão de grupos Al_3 também incorporados na cadeia do C-S-H, substituindo o Si_4 em pontes ou tetraedros emparelhados. Neste caso a notação acima é geralmente substituída por Q^n (rAl). Essa denotação é importante pois nas amostras com argila calcinada observou-se os modos vibracionais ligados ao alumínio.

Seguindo a conotação citada no parágrafo anterior identificou-se nos espectros três modos vibracionais da molécula de sílica: os picos Q^0 representados entre -60 e -73° ppm; Q^1 entre -73 e -80 ppm; o modo vibracional Q^2 disposto junto com o alumínio (1Al) entre -80 e -82 ppm, e sem alumínio (0Al) entre -82 e -86 ppm; Q^3 entre 86 e 91 ppm.

Os espectros das amostras apresentaram comportamentos típicos de amostras de pastas de cimento com vários picos alargados típicos de uma distribuição de valores de desvios químicos causados por desordem nos modos vibracionais(ANDRADE; DANIEL DA SILVA, 2017; Jamsheer *et al.*, 2018; Moon *et al.*, 2016; Pérez *et al.*, 2014; Richardson, 2008; Sousa, 2019).

O silício dos tipos Q^3 e Q^4 representam a unidade com maior grau de conectividade enquanto as demais mostram menos pontes de oxigênio (HASPARYK, 2005), O tipo Q^3 não foi significativamente observado nas amostras e o tipo Q^4 teve uma representação inferior aos tipos Q^0 , Q^1 e Q^2 .

Para facilitar as discussões sobre os resultados de RMN foi montada a Tabela 4-13 que mostra o comprimento de cadeia de silicatos e as áreas referentes aos distintos sinais Q_n nos espectros deconvoluídos de ressonância magnética do núcleo de ^{29}Si .

Tabela 4-13: Grau de polimerização (Gp), comprimento da cadeia (I) e áreas referentes aos sinais Qn das amostras de pastas de cimento.

PASTA	δ (ppm)	Cadeia	Área (%)	I	Gp
P-REF	-71,203	Q ⁰	28,98%	3,16	2,45
	-76,110	Q ¹	45,02%		
	-82,992	Q2(0Al)	26,00%		
P-REF2NS	-71,464	Q ⁰	15,43%	4,12	5,48
	-80,523	Q1(0Al)	41,06%		
	-84,287	Q2(0Al)	43,51%		
P-ACI	-72,640	Q ⁰	13,57%	3,44	6,37
	-78,902	Q1(0Al)	50,22%		
	-83,395	Q2(0Al)	36,20%		
P-ACI2NS	-71,917	Q ⁰	13,21%	7,48	6,57
	-79,694	Q1(0Al)	28,67%		
	-81,412	Q2(1Al)	40,97%		
	-83,738	Q2(0Al)	17,15%		
P-ACII	-71,742	Q ⁰	7,74%	4,56	11,92
	-79,475	Q1(0Al)	47,16%		
	-80,273	Q2(1Al)	30,35%		
	-83,124	Q2(0Al)	14,75%		
P-ACII2NS	-71,542	Q ⁰	8,73%	8,12	10,46
	-77,778	Q1(0Al)	27,89%		
	-80,218	Q2(1Al)	43,80%		
	-83,316	Q2(0Al)	19,58%		
P-FS	-72,558	Q ⁰	24,37%	2,60	3,10
	-79,074	Q1(0Al)	44,56%		
	-82,926	Q2(0Al)	13,29%		
P-FS2NS	-71,570	Q ⁰	23,68%	2,77	3,22
	77,770	Q1(0Al)	51,22%		
	83,179	Q2(0Al)	19,84%		

Analisando as amostras quanto a ligação do tipo Q⁰, ou seja, quando o silício está ligado a nenhum grupo de oxigênio, observa-se que em todas as amostras este pico foi inferior ao pico da amostra P-REF. O tipo Q⁰ corresponde as fases de silicato do cimento Portland não hidratados (C₂S e C₃S), no qual não há polimerização causada pela hidratação (ANDRADE; DANIEL DA SILVA, 2017). Isso demonstra que o efeito pozolânico provocado pelas SCM's proporcionaram cadeias de C-S-H e/ou C-A-S-H e contribuíram para a redução do grupo Q⁰ nestas amostras.

Os estados Q^1 e Q^2 são indicativos da formação de silicato de cálcio hidratado. Quanto a estes estados as amostras apresentaram comportamento interessante, nas amostras P-REF e P-REF2NS o pico Q^2 é maior que o pico Q^1 enquanto nas amostras com argilas calcinadas e até mesmo na amostra com filler silícico essa diferença é diminuída e até mesmo invertida. Essa condição pode estar atrelada ao teor de cimento Portland nas amostras que é são maiores nas amostras de referência (CORDEIRO 2006).

Os resultados na Tabela 4-13 mostram que a incorporação de nanossílica e das argilas calcinadas, individualmente ou em misturas ternárias entre si, produz um aumento no grau de polimerização (GP) e do comprimento das cadeias (l) de tetraedros de sílica, com o decréscimo da concentração de Q^0 e aumento das unidades Q^1 e Q^2 (intensidade do pico e área). Monastério et al. (2015) comenta que a adição de nanopartículas é a razão para a formação de cadeias de silicatos mais longas. De acordo com os mesmos autores, o gel de C-S-H na amostra de referência seria basicamente formado por cadeias mais curtas.

As amostras binárias com argila calcinadas tiveram um aumento no grau de polimerização (Gp) nas amostras P-ACI e P-ACII, em relação a P-REF. Quando observamos as amostras ternárias com argilas calcinadas esse aumento foi ainda maior, principalmente para a amostra P-ACI2NS. Nota-se que a amostra P-FS2NS não representou um aumento considerável no valor Gp em relação a amostra P-FS. Nestas combinações de além do efeito pozolânico, Andrade (2017) e Sousa (2019) também sugerem como justificativa para alterações nas estruturas de C-S-H e C-A-S-H o efeito sinérgico entre as argilas calcinadas e a nanossílica.

Nesta logica, há uma sugestão de que esse efeito foi mais intenso para a amostras com ACII do que para a amostra ACI, devido ao maior teor de metacaulinita. Essa diferença também é percebida quando na amostra P-ACI, devido ao menor teor de metacaulinita em relação a amostra P-ACII, não foi detectado modos vibracionais $Q^2(1A1)$. Interessante notar que na amostra ternária P-ACI2NS foi detectado o modo vibracional $Q^2(1A1)$, que possivelmente é resultado do efeito sinérgico entre a argila calcinada ACI e a nanossílica.

Já para a amostra P-ACII, o modo vibracional $Q^2(1A1)$ já é percebido na amostra binária e para a amostra ternária (P-ACII2NS) esse valor aumenta. Esse resultado pode indicar que o potencial do efeito sinérgico está relacionado com a reatividade da caulinita (teor de metacaulinita).

Andrade (2017) investigou pastas de cimento com de nanossílica e metacaulim, por meio da técnica de RMN ^{29}Si e observou uma tendência de aumento do grau polimerização e do comprimento de cadeia de silicatos em amostras com nanossílica e metacaulim.

4.2.3.5 Porosimetria por intrusão de mercúrio (PIM)

O ensaio de porosimetria por intrusão de foi realizado para avaliar a estrutura porosa das pastas de cimento Portland, e principalmente analisar a distribuição dos poros dentro da matriz cimentícia. De acordo com Hoppe Filho (2008) a classificação da estrutura porosa apresenta os poros capilares com diâmetro entre $10\mu\text{m}$ e 10nm e que são ainda divididos em macroporos que compreendem valores entre $10\mu\text{m}$ e 50nm e os mesoporos possuem dimensões médias entre 10nm e 50nm . Os poros de gel, que têm diâmetros menores que 10nm e são constituídos pelas faixas de capilares pequenos ($10\text{nm} - 2,5\text{nm}$), microporos ($2,5\text{nm}-0,5\text{nm}$) e microporos interfamiliares ($<0,5\text{nm}$).

A Figura 4-39 apresenta o volume intrudido de mercúrio conforme diâmetro do poro nas pastas de cimento com 28 dias de idade.

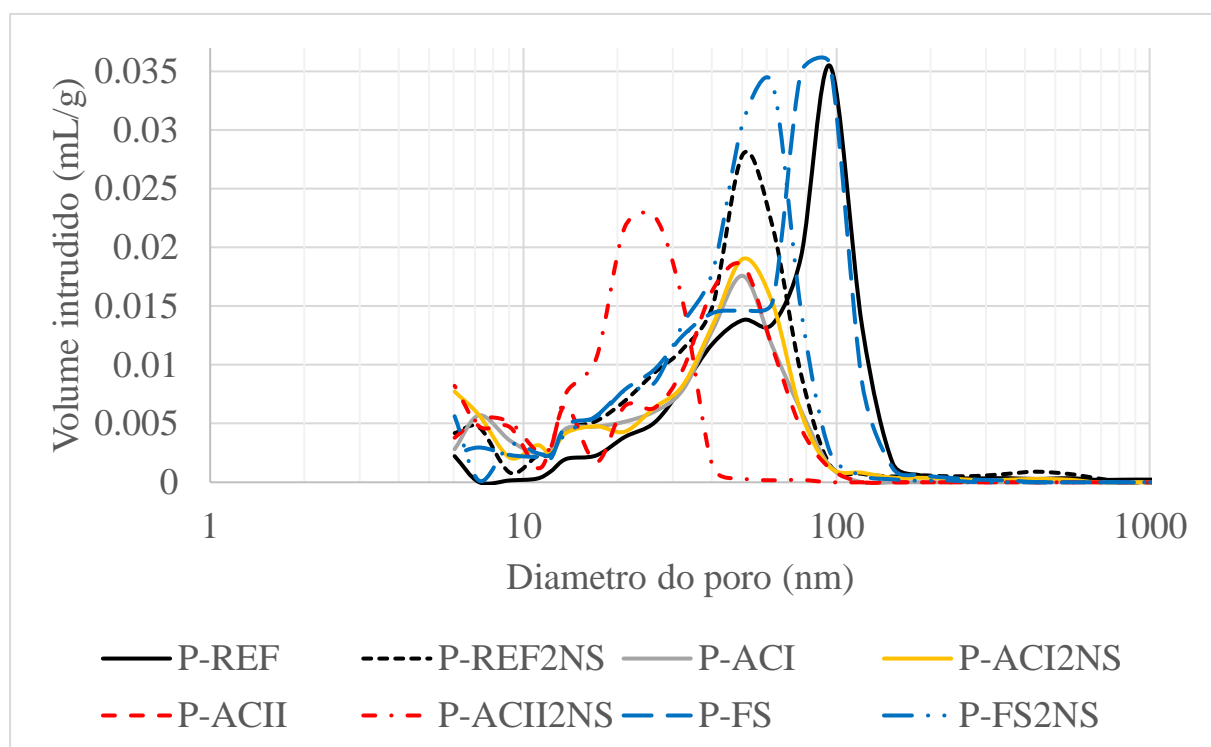


Figura 4-39: Volume de mercúrio intrudido nas pastas aos 28 dias.

De modo geral, observou-se que houve um refinamento da estrutura porosa das pastas apresentaram refinamento dos poros em relação à pasta P-REF, devido ao deslocamento do pico para a esquerda no gráfico. A amostra P-ACII apresentou o maior deslocamento do gráfico para esquerda em relação a P-REF, o que sugere que houve grande refinamento de poros. Esse refinamento segundo alguns autores pode alterar as características de durabilidade das amostras, principalmente em quesitos de penetração de agente patogênicos (Li *et al.*, 2017; Rashad, 2014).

Ainda neste gráfico, temos que as amostras P-ACI, P-ACII e P-ACI2NS, além de apresentarem o refinamento dos poros, também apresentaram diminuição do volume de poros, indicando que nessas amostras houve preenchimento melhor dos espaços vazios. De acordo com Avet e Scriviner (2016) esse refinamento acompanhado pela diminuição do volume de poros pode ser um efeito das reações pozolânicas e, no caso das amostras P-ACI2NS, ter um efeito sinérgico adicional.

As amostras com FS apresentaram o menor refinamento em relação às amostras de argilas e mantiveram o pico de volume intrudido próximo à amostra P-REF, mas com alargamento da curva. Para avaliar o volume intrudido foi plotado o gráfico com os volumes acumulados (Figura 4-40)

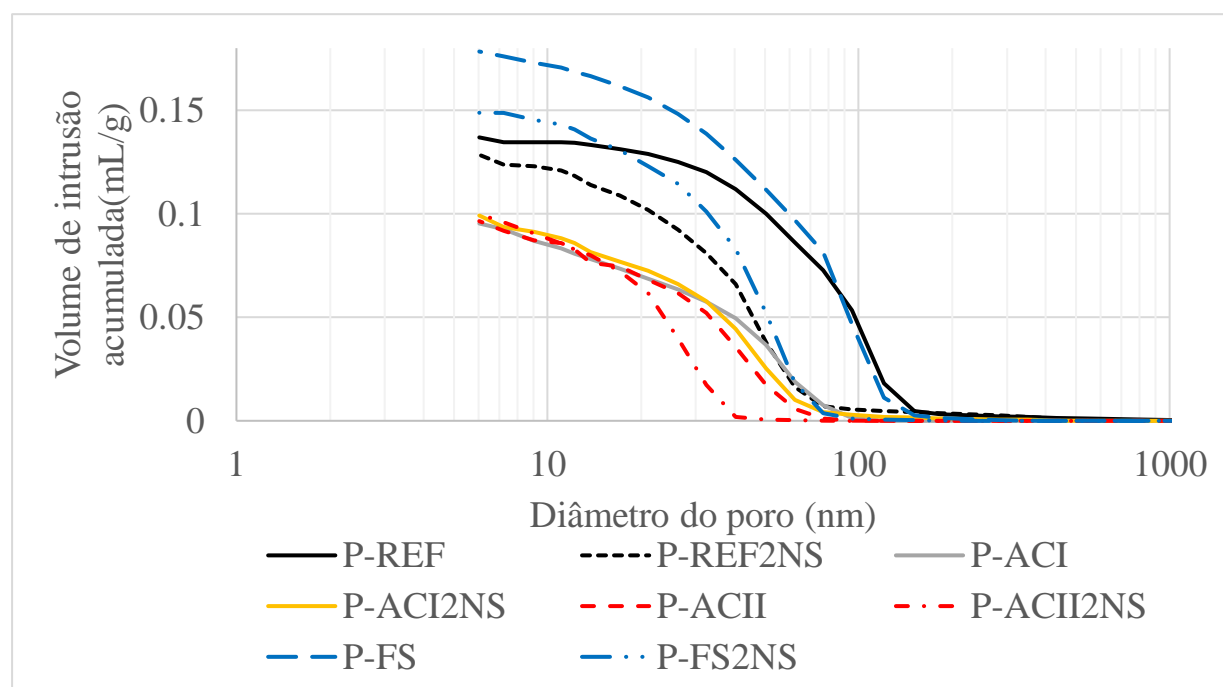


Figura 4-40: Volume de mercúrio acumulado nas pastas aos 28 dias.

Conforme podemos ver na Figura 4-40, a porosidade total entre todas as pastas apresentou um grupo com amostras com mesmo volume total e as demais amostras com comportamento diferente. O maior volume acumulado ficou com a amostra P-FS que apresentou na Figura 4-39 alargamento do pico e diminuindo o tamanho dos poros. A adição de NS na mistura com FS provou diminuição do volume total de poros, mas ainda assim, acima do volume acumulado das referências.

Na Figura 4-41 são apresentadas a porosidade total com distribuição do tamanho médio dos poros e a quantidade de volume intrudido nos poros capilares grandes ou macroporos (10.000nm – 50 nm), nos poros capilares médios ou mesopores (50nm – 10 nm) e nos géis poros (<10nm).

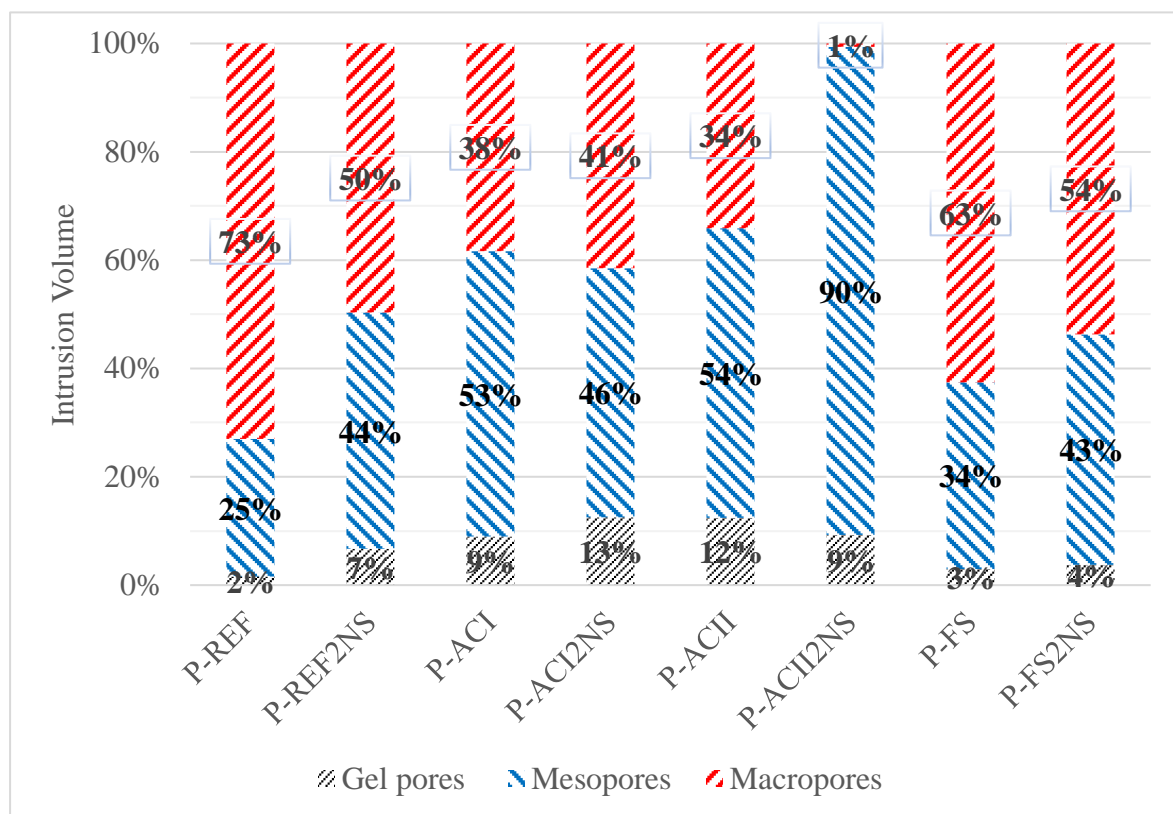


Figura 4-41: Distribuição dos poros das pastas aos 28 dias.

Os tamanhos dos poros capilares são responsáveis pelo desempenho mecânico e pela durabilidade das pastas (Du, Du e Liu, 2014; Lo, Lee e Lo, 2021). Neste quesito Todas as amostras tiveram menos macroporos do que a amostra P-REF. Observando a Figura 4-41, destaca-se que a pasta P-ACII2NS apresentou apenas 1% de macroporos, Essa diminuição no tamanho de poros também fica evidente no gráfico da Figura 4-39 com o deslocamento do gráfico a esquerda. Esse comportamento pode estar atrelado possivelmente a dois fatores: a

atividade pozolânica que proporcionou o tamponamento dos poros com a formação de C-A-S-H e ao efeito de pontos de nucleação tornando a reação de hidratação mais eficiente e completa dos grãos de cimento isso pode ser justificado pelo aumento do tamanho da cadeia no ensaio de RMN.

A amostra P-ACI2NS apresentou 41% de macroporos. Apesar das composições químicas próximas, as argilas calcinadas ACI e ACII apresentaram preenchimentos dos poros por reações pozolânicas ou efeitos sinérgicos diferentes. Outra possibilidade que pode ter contribuído para essa diferença é a possibilidade do comportamento quanto a retração nessas pastas provocando microfissuras.

O acréscimo de NS da mistura com FS diminuiu em 8% o volume de poros grandes e aumentou em 9% o volume de poros médios. Não houve alteração significativa nos poros de gel. Por outro lado, na amostra de argila calcinada ACII o acréscimo de NS provocou o aumento do volume dos géis poros na ordem de 4% para amostras, semelhante a que aconteceu com a referência. Para a amostra P-ACI a adição de NS provocou diminuição do volume de gel poros.

4.3 AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA EM ARGAMASSAS

Os resultados do estudo das argamassas foram avaliados em dois estados: estado fresco e endurecido, conforme foi apresentado a seguir.

4.3.1 Avaliação do estado Fresco

A avaliação do estado fresco das amostras de argamassa foi realizada pelo abatimento na mesa de consistência.

4.3.1.1 Índice de consistência

Os valores de abatimento estão apresentados na

Tabela 4-14.

Tabela 4-14: Índice de consistência pela mesa de abatimento e teor de aditivo.

Amostra	Média (mm)	Teor de Aditivo (%)
A-REF	197	0,0
A-REF2NS	195	1,2
A-FS	196	0,0
A-FS2NS	195	0,6
A-ACI	198	0,6
A-ACI2NS	200	1,4
A-ACII	196	0,6
A-ACII2NS	195	1,5

Conforme observamos o abatimento das amostras foi mantido no intervalo de consistência da amostra de REF (197 ± 5 mm). Para esta constância de abatimento foi necessário regular o teor de aditivos nas amostras. Todas as amostras com NS apresentaram teores de aditivo SP maior que as amostras sem NS.

O aumento do teor de fino dentro da composição cimentícia pode trazer esse efeito devido ao aumento da área superficial necessária para molhagem dos grãos, isso aumenta a demanda de SP. Esse resultado é consistente com a literatura (Andrade *et al.*, 2018; Da *et al.*, 2019; Kong *et al.*, 2013; Martins *et al.*, 2020; Pinheiro, 2016).

4.3.2 Avaliação do estado endurecido argamassa

Dentro do estado endurecido as argamassas foram avaliadas quanto a resistência à compressão, índice de desempenho e pela pozolanicidade indireta pela resultados de índice de desempenho.

4.3.2.1 Resistência à compressão

Os resultados de resistência a compressão das argamassas foram apresentados na Figura 4-42. Os resultados destes ensaios foram analisados conforme grupos criados no programa experimental: Grupo 1(misturas binárias) e Grupo 2 (Misturas ternárias).

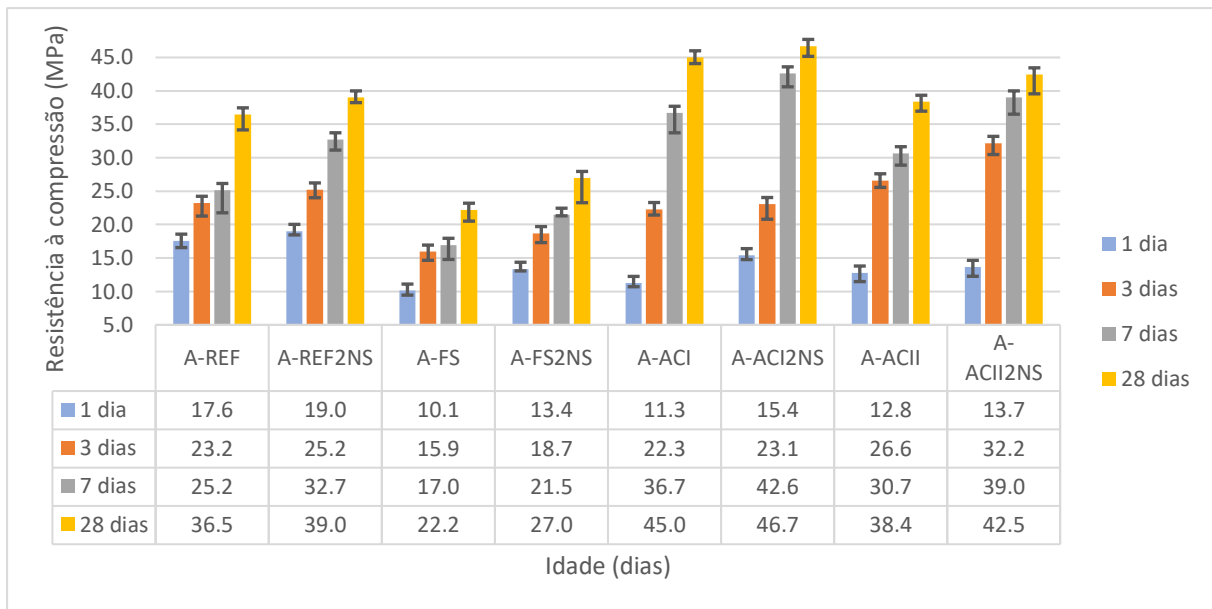


Figura 4-42: Resultados de resistência a compressão das amostras de argamassas nas idades de 1, 3, 7 e 28 dias.

Conforme já esperado, os valores de resistência de pastas foram maiores que em argamassa. De acordo com Du *et al.* (2014) isso pode ocorrer devido a porosidade maior em argamassa pela existência da zona de transição (ZT). Além disso, a *a/c* utilizada para as pastas (0,40) é menor que a relação *a/c* das argamassas (0,48) o que contribui para maior resistência das pastas.

Com 1 dia de hidratação as amostras A-REF2NS (19,0 Mpa), ACI2NS (15,4 MPa) e ACII2NS (13,7 MPa) apresentaram, nessa ordem, as maiores resistências à compressão. Esse resultado indica que a metacaulinita combinada com o efeito sinérgico com a NS proporcionou nas amostras ternárias de argila desenvolvimento de resistência superior as amostras binárias, mas inferior as amostras de referência. Aos 3 dias, o efeito sinérgico da NS com a argila ACII na amostra A-ACII2NS impulsou a resistência a compressão e destacou-se com 32,2MPa, o maior entre todas as amostras.

Aos 7 dias a amostra A-ACII2NS (39,0 MPa) reduziu a velocidade de ganho de resistência, sendo ultrapassada pela amostra A-ACI2NS (42,6 MPa). Esse comportamento indica que, apesar da argila ACI apresentar menor teor de metacaulinita em relação a ACII, o efeito sinérgico e as reações pozolânicas da amostra A-ACI2NS são mais efetivas entre as idades de 3 e 7 dias. Uma das justificativas para esse comportamento pode ser a diferença de teor de ilita calcinada entre as argilas ACI e ACII. Neste caso a ilita depois de calcinada parece manter uma estrutura mais organizada mesmo após a desidroxilação completa sendo que seus grupos Al

ficam presos entre os tetraédricos de silicato, tornando-se menos reativos. Isto justifica a menor capacidade do meio alcalino produzido pelo cimento hidratado em decompor a rede alumina-sílica desse tipo de argila (Fernandez et al,2011; Alastair et al, 2018).

Para melhor compreensão da cinética de ganho de resistência desenvolvido pelas amostras montou-se a Figura 4-43. Nesta figura estão apresentados os valores acumulados de resistência a compressão nas idades de 1, 3, 7 e 28 dias.

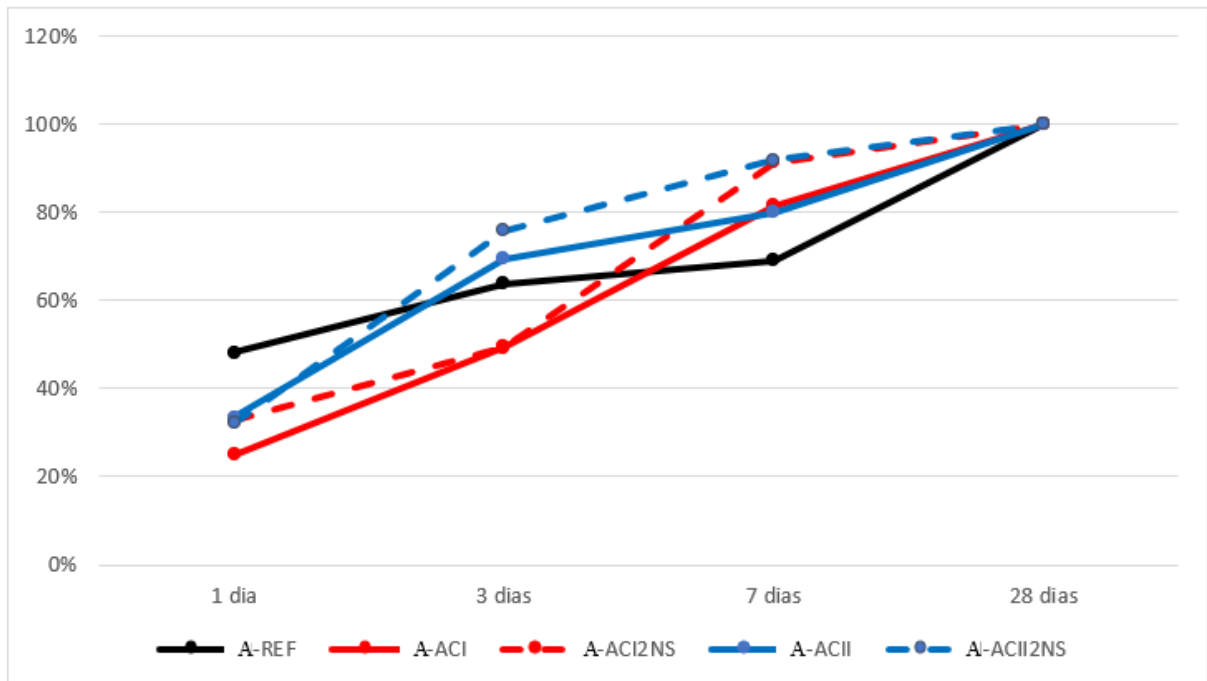


Figura 4-43 - Cinética de ganho de resistência à compressão acumulada

Conforme já mencionado, a argila ACI que possui teor menor de metacaulinita apresentou aos 3 dias 50% do ganho de resistência que obteve aos 28 dias, enquanto a ACII, aos 3 dias, apresentou 69% do valor de resistência aos 28 dias.

Esse resultado indica que a quantidade maior de metacaulinita da amostra ACII favoreceu um ganho de resistência em idades iniciais, comportamento similar à cinética de hidratação da sílica ativa (Eduardo *et al.*, 2023; Nili e Ehsani, 2015; Quercia *et al.*, 2013). Enquanto a amostra A-ACII teve redução na aceleração do ganho de resistência, saiu de 69% aos 3 dias para 80% aos 7 dias, um ganho de 11%. A amostra A-ACI saiu de 50% para 82%, um ganho de 32%. (Da *et al.*, 2019; Sousa e Rêgo, 2021).

Aos 28 dias de hidratação a amostra A-ACI2NS (46.7 MPa) tem a maior resistência, seguida por A-ACI (45.0 MPa). As amostras A-ACII2NS (42.5 MPa), A-ACII (38.4 MPa) têm resistências próximas às maiores.

Em geral, podemos observar que as amostras com adição de 2% de nanossílica (A-REF2NS, A-FS2NS, A-ACI2NS e A-ACII2NS) mostram resistências superiores em comparação com as amostras sem adição de nanossílica. Conforme Rahmizadeh e Salih (2022), o desenvolvimento de resistência em amostras com NS se dá principalmente em idades iniciais, em que as reações de hidratação e reações pozolânicas são mais aceleradas. Isso justifica o porquê de todas as amostras em que foi adicionado 2% de NS ter havido aumento de resistência à compressão, principalmente nas idades de 1, 3 e 7 dias.

Ainda sobre os resultados de resistência a compressão foi possível analisar as amostras em termos de suas combinações binárias ou ternárias. A Figura 4-44 apresenta o desenvolvimento de resistência à compressão das misturas binárias em argamassas. Para a análise das amostras binárias foi utilizado de referência a amostra A-REF.

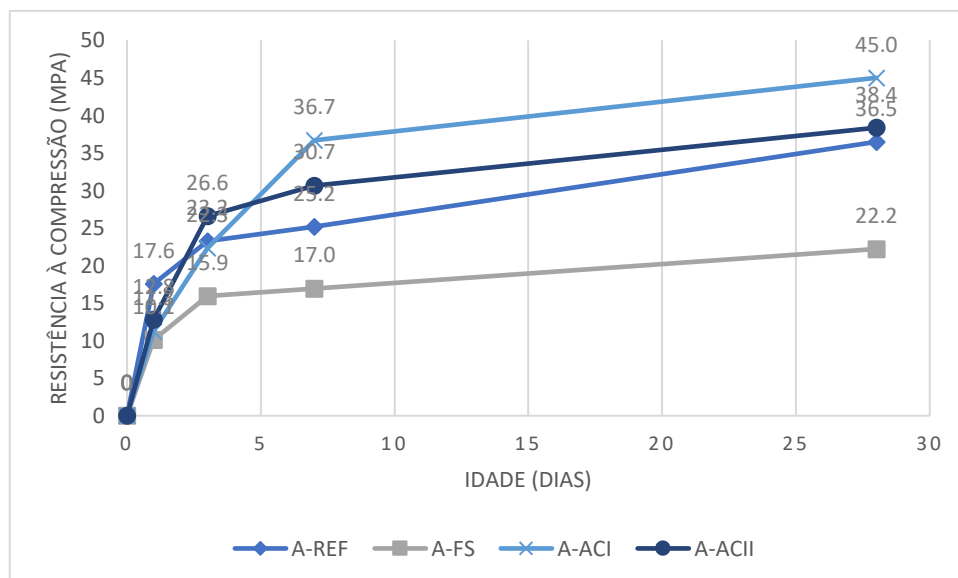


Figura 4-44: Desenvolvimento de resistência à compressão em função do tempo das amostras de argamassas binários.

Na idade de 1 dia, as amostras A-ACI, A-ACII e A-FS apresentaram desenvolvimento de resistência abaixo da amostra de referência. Conforme Andrade et al., (2019) e Raheem et al., (2021) o desenvolvimento de resistência em amostras de argilas calcinadas pode ser verificado após o terceiro dia e se estende até idades posteriores. Desta forma, após 3 dias a amostra A-

ACI inicia uma aceleração em termos de ganho de resistência à compressão, saltando de 22,3MPa aos 3 dias para 36,7 aos 7 dias.

A amostra de A-FS apresentou ganho de resistência ao longo de todo tempo inferior a amostra referência. Isso era esperado, uma vez que a argamassa com adição de filler não apresenta formação adicional de C-S-H, pois o filler é inerte na reação de hidratação, desempenhando apenas efeito físico (Dal Molin, 2011).

Após 28 dias, as amostras de argilas calcinadas mantiveram uma resistência à compressão superior à da referência, com destaque para a amostra A-ACI, que apresentou uma resistência 25% maior do que a amostra de referência. Por outro lado, a amostra A-FS mostrou uma redução de 39% na resistência à compressão em relação à referência. Esse resultado era esperado (Andrade *et al.*, 2019; Sousa, 2019; Sousa e Rêgo, 2021).

A Figura 4-44 apresenta o desenvolvimento de resistência à compressão das misturas ternárias em argamassas. Para a análise das amostras ternárias foi utilizado de referência a amostra A-REF2NS.

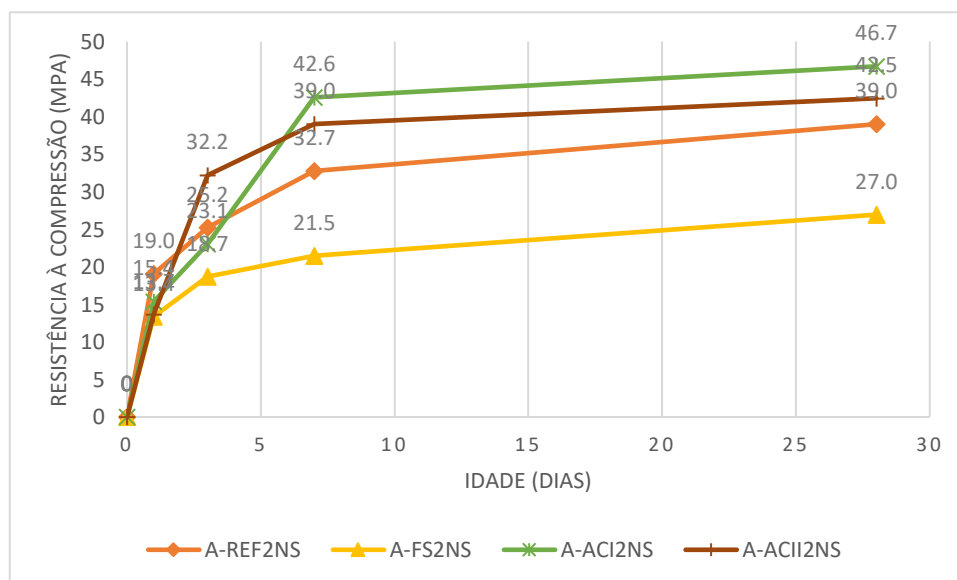


Figura 4-45: Desenvolvimento de resistência à compressão em função do tempo das amostras de argamassas ternárias.

Na idade de 1 dia, as amostras A-ACI2NS, A-ACII2NS e A-FS2NS apresentaram desenvolvimento de resistência abaixo da amostra A-REF2NS, semelhante ao que aconteceu nas misturas binárias. Conforme Andrade *et al.*, (2019) o desenvolvimento de resistência em

amostras ternárias pode ser afetada por reação sinérgicas entre as adições somada aos efeitos das reações pozolânicas e do efeito fíller. A amostra de A-FS2NS apresentou ganho de resistência ao longo de todo tempo inferior a amostra referência, semelhante a amostra A-FS.

Aos 28 dias, as amostras de argilas calcinadas e nanossílica permaneceram com resistência à compressão superior a A-REF2NS. E com destaque para a amostra de A-ACI2NS que apresentou 19,74% a mais de resistência do que a amostra A-REF2NS e resistência semelhante na amostra binária A-ACI conforme já discutido anteriormente.

Ainda sobre a resistência à compressão das argamassas foi realizada a análise estatísticas dos resultados utilizando a ANOVA e o teste de Duncan para as amostras com idades de 28 dias. Como pode ser observado na Tabela 4-15, o p-valor foi $5,75 \times 10^{-14}$, ou seja, menor que o nível de significância (0,05), sendo o resultado significativo.

Tabela 4-15: Análise dos resultados de resistência à compressão das argamassas aos 28 dias por ANOVA.

ANOVA						
Fonte da variação	SQ	MQ	F	valor-P	F crítico	
Entre grupos	2043,84	291,97	63,82	5,75E-14	2,42	
Dentro dos grupos	109,79	4,57				
Total	2153,64					

Onde:

SQ= Soma dos quadrados;

MQ= Média dos quadrados;

F= Parâmetro de Fisher para o teste de significância;

p-valor= probabilidade de significância.

Após isso, foi realizado o teste de Duncan para ver quais argamassas apresentaram maiores e menores resultados de resistência e separá-lo por grupos semelhantes. Nesta análise foi possível separar as amostras em 3 grupos, conforme Tabela 4-16.

Tabela 4-16: Resultado do teste de Duncan das argamassas e pela análise ANOVA

28dias				
	Fc	Grupo 1	Grupo 2	Grupo 3
A-REF	35,40		****	
A-REF2NS	38,65		****	
A-ACI	44,75			****
A-ACI2NS	45,72			****
A-ACII	37,52		****	
A-ACII2NS	40,67		****	
A-FS	22,10	****		
A-FS2NS	24,57	****		

Com o teste Duncan foi possível separar as amostras em grupos semelhantes e dessa divisão foi possível separar as amostras em 3 grupos distintos.

Pela Tabela 4-15 e Tabela 4-16 é possível confirmar que o argamassa A-ACI2NS e A-ACI, apresentaram a resistência à compressão estatisticamente igual e maior que os demais, sendo classificados como grupo 3 pelo teste de Duncan. A amostra ACI, que apesar de ter menor teor de metacaulinita que a amostra ACII, apresenta melhor efeito sinérgico aos 28 dias de hidratação. A metacaulinita, conforme Murat (1983) e Jiang *et al.* (2015) está associado a formação adicional de C-A-S-H.

O grupo composto pelas amostras A-FS e A-FS2NS apresentaram os índices de grupos mais baixos. No grupo 2, amostras com resultados intermediários entre 35,4 e 40,67 como fator de grupo (*Fc mean*). Destaque neste último grupo para a argila ACII e seu par com NS que, conforme análise de variância, apresentou resultados estatisticamente próximos a amostra de referência e ao seu par com NS.

4.3.2.2 Índice de desempenho em todas as idades

A Figura 4-46 apresenta os valores dos índices de desempenho de todos os traços de argamassa estudados em relação ao traço A-REF.

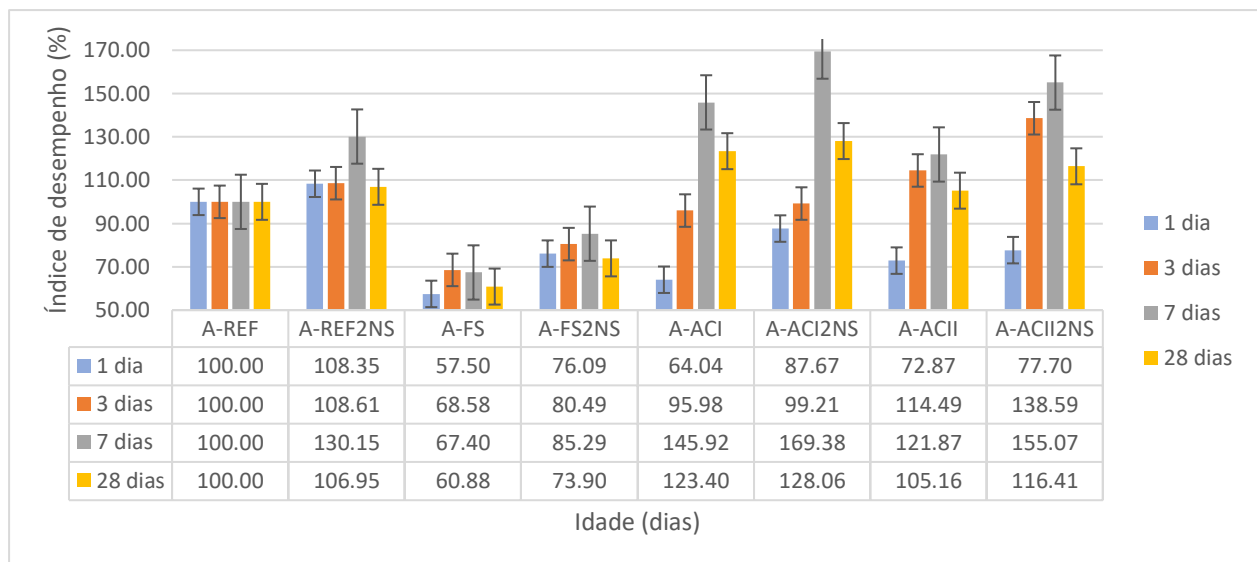


Figura 4-46: Índices de desempenho à compressão das argamassas.

De modo geral, observou-se que o maior índice de desempenho das amostras com de argila calcinadas (sem NS) se deu aos 7 dias, em que o índice de desempenho foi de 146% para a amostra A-ACI e 122% para a amostra A-ACII. Essa constatação indica que a formação de C-S-H (por reações de hidratação do cimento ou por reações pozzolânicas) foi mais intensas entre o terceiro dia de hidratação e o sétimo dia. Esse efeito foi mais acentuado ainda nas misturas ternárias (Argilas calcinadas com NS) chegando a 155% na amostra A-ACII2NS e a 169% na amostra A-ACI2NS (aos 7 dias), o que sugere um efeito somado a pozzolanicidade da nanossílica e ao efeito sinérgico citado por Andrade et al., (2019).

As amostras de com fíller silícico, A-FS e A-FS2NS, se mantiveram abaixo do desenvolvimento de resistência das amostras de A-REF e das demais amostras. Isso aconteceu pela baixa quantidade de material aglomerante que implicou em menor quantidade de produtos de hidratação formados.

4.3.2.3 Pozzolanicidade pelo índice de desempenho aos 28 dias

Com os resultados de índice de desempenho foi realizado a análise semiquantitativa da pozzolanicidade dos materiais. A idade de hidratação escolhida para análise de pozzolanicidade foi de 28 dias, idade que também foi feita a análise estatística. A Figura 4-47 apresenta os valores de EP (efeito pozzolânico) das amostras obtidos pela análise do índice de desempenho, conforme metodologia de De La Varga et al. (2018).

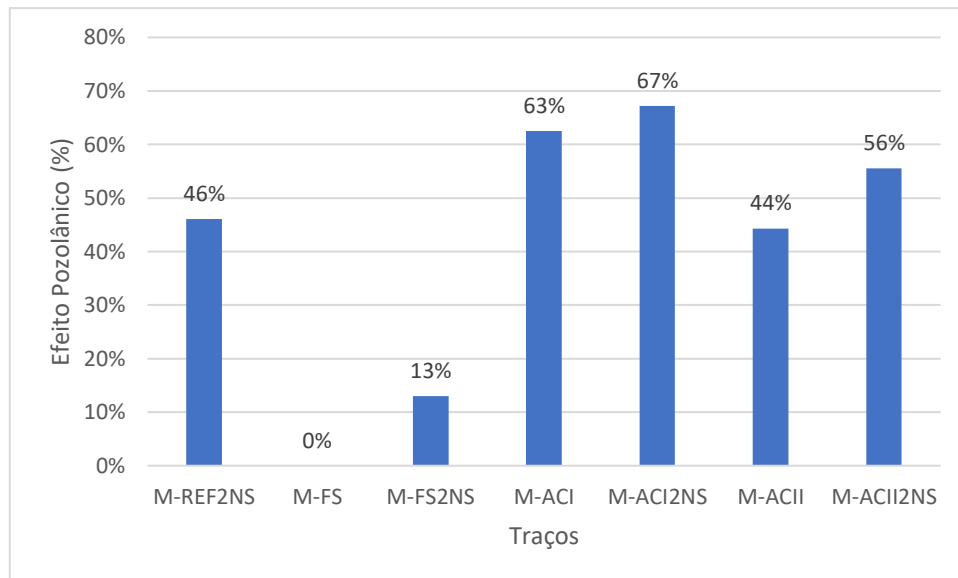


Figura 4-47: Parcela do efeito pozolânico (EP) pelo índice de desempenho das amostras de argamassa aos 28 dias de idade.

Nota-se, que os resultados de EPs foram coerentes com o desenvolvimento de resistência apresentado no tópico anterior. A amostra A-FS e A-FS2NS apresentaram os menores valores de EP o que corrobora com o efeito inerte do FS. Outra constatação importante é que o teor de nanossílica provocou um aumento de 13% no EP da amostra com FS. Pode-se dizer que esse efeito é exclusivamente originado da NS adicionada, já que o FS é inerte.

Essa análise também pode ser aplicada às amostras com argilas calcinadas. A adição de NS aumentou o EP em 50% na amostra com ACI e em 31% na amostra com ACII. Isso indica que além do efeito da NS (que provavelmente é de 13%, conforme resultado das amostras com FS), houve um efeito adicional atribuído à interação sinérgica entre os MCS.

4.4 RESUMO DOS RESULTADOS

Considerando a análise dos dados obtidos com testes experimentais, as seguintes conclusões foram tiradas:

- Etapa 1 – Produção e caracterização dos materiais
 - Foram produzidas duas amostras de argila calcinada em temperatura de 850°. Comparando a difração de raios-x *in natura* e a difração de raios-x da amostra calcinada, foi possível ver que houve a desidroxilação total da caulinita ($2\theta = 12^\circ$) sendo transformada em metacaulinita;

- Depois de calcinadas as duas argilas apresentaram teores de calcinação da caulinita de 33% e 50,9%, para ACI e ACII.
- Etapa 2: Estudo das Pastas
 - As pastas binárias e ternárias no estado fresco demandaram uma maior quantidade de aditivo devido à maior área superficial das amostras. Esse aumento foi mais significativo nas amostras P-ACI2NS (1,17%) e P-ACII2NS (1,20%);
 - A adição suplementar de nanossílica e/ou argila calcinada acelerou a cinética das reações de hidratação nas primeiras horas, sendo mais evidente nas misturas ternárias, resultado justificado pelo efeito sinérgico entre a nanossílica e a argila calcinada. Destaca-se a antecipação do pico principal nas amostras P-ACII (7,9 horas) e P-ACII2NS (8,2 horas), possivelmente devido ao maior teor de metacaulinita na argila ACII;
 - A resistência à compressão aos 28 dias foi semelhante em todas as pastas, exceto nas pastas com filler silícico. A amostra P-ACI2NS, com o efeito sinérgico da argila calcinada e nanossílica, apresentou a maior resistência à compressão (58,6 MPa), superando a amostra P-REF em 11,62%, P-REF2NS em 5,58% e P-ACII2NS em 7,92%.
 - O maior teor de metacaulinita da amostra ACII pode ter provocado, nas primeiras idades (1 e 3 dias), efeitos positivos na resistência à compressão das amostras P-ACII e P-ACII2NS. Já as amostras P-ACI e P-ACII2NS a melhora da resistência foi mais representativa na idade final (28 dias), resultado esperado pela menor quantidade de metacaulinita; e presença de Ilita
 - Há indicação que a amostra P-ACII2NS perdeu ganho de resistência à compressão aos 28 dias devido ao efeito acelerado nas reações de hidratação nas idades iniciais (1 e 3 dias);
 - A difração de Raios-X das amostras mostrou que a reação pozolânica da nanossílica e das argilas calcinadas proporcionou a diminuição dos picos de portlandita ($2\theta = 18^\circ$) em comparação com a amostra de referência. Além disso detectou o pico de etringita ($2\theta = 9^\circ$) em todas as amostras exceto a P-REF;

- Os espectros de FTIR apontaram qualitativamente a alteração nos modos vibracionais da sílica e de grupos OH nas amostras contendo argila calcinada devido a presença do C-A-S-H e da metacaulinita;
- Os resultados da análise pelos espectros de RMN ^{29}Si indicaram que a amostra P-ACII, com maior teor de metacaulinita, proporcionou maiores tamanhos de cadeias de C-S-H. No entanto maior tamanho das cadeias não refletiu na maior resistência à compressão aos 28 dias, como era esperado.
- A utilização de NS e argila calcinada, tanto em misturas binárias como ternárias, promoveu redução da porosidade total e refinamento da microestrutura, com conversão de macroporos em mesoporos e poros de gel. Este efeito foi muito significativo na pasta ternária P-ACII2NS, que apresentou volume de macroporos próximo a zero e aproximadamente 90% de mesoporos;
- Etapa 3 – Avaliação da resistência em argamassas
 - Combinações ternárias com argila calcinada demonstraram desempenho superior em relação às combinações binárias com argila calcinada na idade de 1 dia, mas todas as amostras tiveram resultados inferiores às amostras de referência (A-REF e A-REF2NS);
 - O maior índice de desempenho das amostras com argilas calcinadas ocorreu aos 7 dias, indicando maior formação de C-A-S-H entre o terceiro e o sétimo dia. Esse efeito foi mais acentuado nas misturas ternárias com nanossílica (A-ACII2NS e A-ACI2NS), efeito sinérgico entre os materiais cimentícios suplementares (MCS).
 - As amostras com argilas calcinadas apresentaram o maior índice de desempenho aos 7 dias: 146% para A-ACI e 122% para A-ACII. Esse resultado indica uma intensa formação de C-A-S-H entre o terceiro e o sétimo dia de hidratação. Nas misturas ternárias (argilas calcinadas com NS), esse efeito foi ainda mais pronunciado, atingindo 155% para A-ACII2NS e 169% para A-ACI2NS aos 7 dias, evidenciando um efeito sinérgico da argila calcinada e nanossílica.

- A adição de NS aumentou o EP em 50% na amostra com ACI e em 31% na amostra com ACII. Isso indica que além do efeito da NS, houve um efeito adicional atribuído à interação sinérgica entre os MCS.

5. CONCLUSÕES

Esta pesquisa teve como objetivo investigar o efeito de composições ternárias de cimento Portland, argila calcinada e nanossílica na microestrutura e nas propriedades de pastas de cimento Portland. Neste sentido chegou-se as seguintes conclusões:

Foram coletadas e caracterizadas duas amostras de argila *in natura* obtidas diretamente da indústria cimenteira. As amostras apresentaram presença de quartzo, ilita e caulinita. A presença destes compostos indica que ambas as amostras têm composição adequada a produção de argila calcinada, mas com variações das proporções desses argilominerais o que afeta as características destes materiais.

A calcinação promoveu alterações na composição química das argilas tornando-as reativas. A argila ACII teve uma coloração mais escura em função de maior quantidade de Fe_2 . O teor de ferro influencia diretamente na ativação da amostra de argila.

Observa-se a maior presença de caulinita calcinada, detectada pela análise termogravimétrica na amostra de argila ACII do que na argila ACI. Também existe indicativo que a argila ACII apresenta maior quantidade de ilita calcinada que a argila ACI.

A alta superfície da nanossílica nas amostras ternárias justifica o aumento do teor de superplastificante em comparação com as amostras binárias, sendo que o resultado desta última confere com a bibliografia utilizada no desenvolvimento desta tese.

Ficou constatado que a presença de materiais cimentícios suplementares (SCMs) influencia o comportamento da hidratação do clínquer. O efeito isolado da NS no índice de desempenho foi mais significativo nas argamassas A-ACI2NS e A-ACII2NS do que na argamassa A-FS2NS, comprovando o efeito sinérgico entre a AC e NS. Esse efeito sinérgico entre AC e NS resultou em aceleração de ganho de resistência nas idades iniciais, o que foi comprovado no aumento de calor inicial das amostras ternárias, com NS, quando comparadas as amostras binárias, sem NS.

A presença de NS desencadeia reação pozolânica logo nos estágios iniciais de hidratação, sendo possível detectar o consumo de hidróxido de cálcio nas pastas ternárias com NS em apenas um dia. A partir de 3 dias de idade de hidratação observa-se uma diminuição da reação pozolânica devido a ação da NS e aumento da reação pozolânica relacionada a AC nas misturas ternárias.

O grau de polimerização (GP) do C-S-H/C-A-S-H nas amostras ternárias aumentou em relação as misturas binárias. Isso indica que o efeito sinérgico entre a NS e a AC interfere na composição e morfologia do C-S-H/C-A-S-H formado.

Observa-se que as misturas ternárias apresentaram maior redução do tamanho dos poros, quando comparadas com as amostras binárias e de referência. Uma das justificativas para isso pode ser a alteração no aumento GP do C-S-H/C-A-S-H formado nas misturas ternárias.

As amostras de argamassa ternárias apresentaram resistência a compressão maior que as amostras binárias com um dia de hidratação, provavelmente devido ao efeito da NS. As amostras ternárias A-ACI2NS e A-ACII2NS apresentaram aos sete dias maior resistência que a amostras REF2NS mostrando o efeito da reação pozolânica da AC. O maior ganho de resistência da A-ACI2NS foi entre 3 e 7 dias de hidratação enquanto o maior ganho de resistência da A-ACII2NS foi entre 1 e 3 dias de hidratação. Essa diferença no ganho de resistência entre as argilas ACI e ACII pode estar relacionado a diferença nas proporções de argilominerais entre as amostras.

O objetivo desta tese foi investigar o efeito de composições binárias e ternárias de cimento Portland, argila calcinada e/ou nanossílica na microestrutura e propriedades no estado fresco e endurecido de pastas e argamassas de cimento Portland.

Observa-se que a substituição do cimento pela argila calcinada e/ou nanossílica nas misturas binárias e ternárias alterou as propriedades no estado fresco, a hidratação, a microestrutura e as propriedades mecânicas dos materiais cimentícios. Constata-se um efeito sinérgico entre a AC e a NS o que levou a uma microestrutura mais densa e com maior resistência mecânica quando comparada as amostras de referência. Apesar destas observações alguns aspectos devem ser mais estudados

5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Investigar teores de substituição de argila calcinada e/ou nanossílica, buscando um teor ótimo deste material para compostos cimentícios;
- Estudar o processo de moagem e a influência na otimização da quantidade de substituição da argila calcinada;
- Investigar as argilas de referência: Caulinita, Montmorillonita e Illita, estudando os efeitos da diluição das adições em idades avançadas.
- Investigar a retração autógena nos primeiros dias de idade, procurando maneiras de mitigá-la.

6. REFERÊNCIAS

AATTACHE, Amel. Properties and durability of partially replaced cement-based composite mortars co-using powders of a nanosilica superplasticizer and finely ground plastic waste. *Journal of Building Engineering*, v. 51, p. 104257, 2022.

ABDELZAHER, M. A.; SHEHATA, N. Hydration and synergistic features of nanosilica-blended high alkaline white cement pastes composites. *Applied Nanoscience*, v. 12, n. 5, p. 1731–1746, 2022.

AGGARWAL, Paratibha; SINGH, Rahul Pratap; AGGARWAL, Yogesh. Use of nano-silica in cement-based materials—A review. *Cogent Engineering*, v. 2, n. 1, p. 1078018, 2015.

AGOSTINHO, L. B.; ALEXANDRE, D. C. P. Rheological study of Portland cement pastes modified with superabsorbent polymer and nanosilica. *Journal of Building Engineering*, v. 34, p. 102024, 2021.

AHSAN, Mohammad Badrul; HOSSAIN, Zahid. Supplemental use of rice husk ash (RHA) as a cementitious material in concrete industry. *Construction and Building Materials*, v. 178, p. 1–9, 2018.

ALMEIDA, Elma Dayane Silva de. Resíduos cerâmicos da indústria do polo cerâmico de Iranduba e Manacapuru como material pozolânico e mitigador de reação álcalis-agregado. *Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal do Amazonas, Manaus*, 2020.

ALMEIDA, M. P. S. DE; CAIADO, K. L.; SARTORATTO, P. P. C.; CINTRA E SILVA, D. O.; PEREIRA, A. R.; MORAIS, P. C. Preparation and size-modulation of silica-coated maghemite nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 500, n. 2, p. 149–152, 2010.

ALUJAS, A.; FERNÁNDEZ, R.; QUINTANA, R.; SCRIVENER, KAREN L.; MARTIRENA, F. Pozzolanic reactivity of low-grade kaolinitic clays: Influence of calcination temperature and impact of calcination products on OPC hydration. *Applied Clay Science*, v. 108, p. 94–101, 2015.

ANDRADE, Daniel da Silva. Microestrutura de pastas de cimento Portland com nanossilica coloidal e adições minerais altamente reativas. *Materials*, v. 50, n. 61, p. 1–7, 2017.

ANDRADE, D. da S.; RÊGO, J. H. da S.; MORAIS, P. C.; ROJAS, M. F. Chemical and mechanical characterization of ternary cement pastes containing metakaolin and nanosilica. *Construction and Building Materials*, v. 159, p. 18–26, 2018.

ANTONI, M.; ROSSEN, J.; MARTIRENA, F.; SCRIVENER, K. Cement substitution by a combination of metakaolin and limestone. *Cement and Concrete Research*, v. 42, n. 12, p. 1579–1589, 2012a.

ANTONI, M.; ROSSEN, J.; MARTIRENA, F.; SCRIVENER, K. Cement substitution by a combination of metakaolin and limestone. *Cement and Concrete Research*, v. 42, n. 12, p. 1579–1589, 2012b.

ARAÚJO, M. L. R. Misturas ternárias baseadas em cal hidratada, metacaulim e cinza do bagaço de cana-de-açúcar como materiais cimentícios suplementares 2022. *Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Pernambuco*.

ARVANITI, E. C.; JUENGER, M. C. G.; BERNAL, S. A.; DUCHESNE, J.; COURARD, L.;

LEROY, S.; PROVIS, J. L.; KLEMM, A.; BELIE, N. DE. Determination of particle size, surface area, and shape of supplementary cementitious materials by different techniques. *Materials and Structures*, v. 48, p. 3687–3701, 2015.

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

AVET, F.; SNELLINGS, R.; ALUJAS DIAZ, A.; HAHA, M. BEN; SCRIVENER, K. Development of a new rapid, relevant and reliable (R3) test method to evaluate the pozzolanic reactivity of calcined kaolinitic clays. *Cement and Concrete Research*, v. 85, p. 1–11, 2016a.

AVET, F.; SNELLINGS, R.; ALUJAS DIAZ, A.; HAHA, M. BEN; SCRIVENER, K. Development of a new rapid, relevant and reliable (R3) test method to evaluate the pozzolanic reactivity of calcined kaolinitic clays. *Cement and Concrete Research*, v. 85, p. 1–11, 2016b.

BALAPOUR, M.; RAMEZANIANPOUR, A. A.; HAJIBANDEH, E. An investigation on mechanical and durability properties of mortars containing nano and micro RHA. *Construction and Building Materials*, v. 132, p. 470–477, 2017.

BARBHUIYA, S.; CHOW, P. L.; MEMON, S. Microstructure, hydration, and nanomechanical properties of concrete containing metakaolin. *Construction and Building Materials*, v. 95, p. 696–702, 2015.

BARLUENGA, G.; PALOMAR, I.; PUENTES, J. Hardened properties and microstructure of SCC with mineral additions. *Construction and Building Materials*, v. 94, p. 728–736, 2015.

BARNETT, S. J.; MACPHEE, D. E.; LACHOWSKI, E. E.; CRAMMOND, N. J. XRD, EDX and IR analysis of solid solutions between thaumasite and ettringite. *Cement and Concrete Research*, v. 32, n. 5, p. 719–730, 2002.

BECERRA-DUITAMA, J. A.; ROJAS-AVELLANEDA, D. Pozzolans: A review. *Engineering and Applied Science Research*, v. 49, n. 4, p. 495–504, 2022.

BERRA, M.; CARASSITI, F.; MANGIALARDI, T.; PAOLINI, A. E.; SEBASTIANI, M. Effects of nanosilica addition on workability and compressive strength of Portland cement pastes. *Construction and Building Materials*, v. 35, p. 666–675, 2012.

BULLARD, J. W.; JENNINGS, H. M.; LIVINGSTON, R. A.; NONAT, A.; SCHERER, G. W.; SCHWEITZER, J. S.; SCRIVENER, K. L.; THOMAS, J. J. Mechanisms of cement hydration. *Cement and Concrete Research*, v. 41, n. 12, p. 1208–1223, 2011.

CAI, Y.; HOU, P.; CHENG, X.; DU, P.; YE, Z. The effects of nanoSiO₂ on the properties of fresh and hardened cement-based materials through its dispersion with silica fume. *Construction and Building Materials*, v. 148, p. 770–780, 2017.

CÂMARA, A. P. C. Propriedades cerâmicas e imobilização do manganês em cerâmica estrutural. 2009. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

CAO, Z.; CAO, Y.; DONG, H.; ZHANG, J.; SUN, C. Effect of calcination condition on the microstructure and pozzolanic activity of calcined coal gangue. *International Journal of Mineral Processing*, v. 146, p. 23–28, 2016.

CARVALHO, D. D. L.; RAMOS, K.; CHINELATTO, A. L.; SCOTON, A.; CHINELATTO, A. Avaliação da adição do resíduo lama de cal, proveniente da indústria de papel, em massa cerâmica. *Revista [nome do periódico]*, v. 27, n. 1, p. 1–12, 2022.

CASTILLO, D.; CRUZ, J. C.; TREJO-ARROYO, D. L.; MUZQUIZ, E. M.; ZARHRI, Z. Characterization of poultry litter ashes as a supplementary cementitious material. *Case Studies in Construction Materials*, v. 17, n. June, p. e01278, 2022.

CELIK, I. B. The effects of particle size distribution and surface area upon cement strength development. *Powder Technology*, v. 188, n. 3, p. 272–276, 2009.

CHITHRA, S.; SENTHIL KUMAR, S. R. R.; CHINNARAJU, K. The effect of Colloidal Nano-silica on workability, mechanical and durability properties of High Performance Concrete with Copper slag as partial fine aggregate. *Construction and Building Materials*, v. 113, p. 794–804, 2016.

COSTA, T.; RICARDO, P.; MATOS, D.; PY, L.; LONGHI, M.; CASCUDO, O.; PAULA, A. Ternary cements produced with non-calcined clay, limestone, and Portland clinker. *Journal of Building Engineering*, v. 45, n. October 2021, p. 103437, 2022.

CRISCUOLO, P. S. R. Beneficiamento do caulim duro das bacias dos rios Capim e Jari através do processo de agregação seletiva. 2008. 113p. 2008. Tese de Doutorado. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas)–Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2008. a) b).

DA, A. D.; SILVA, R. J. H. DA; CESAR, M. P.; MENDONÇA, L. A. N. DE; ROJAS, F. M. Investigation of C-S-H in ternary cement pastes containing nanosilica and highly-reactive supplementary cementitious materials (SCMs): Microstructure and strength. *Construction and Building Materials*, v. 198, p. 445–455, 2019.

DAL MOLIN, D. C. C. Adições minerais. *Concreto: Ciência e Tecnologia*, v. 1, p. 261–309, 2011.

DANTAS, M. H. DE O. Avaliação dos efeitos da adição de nanossílicas em pó e coloidal em pastas de cimento Portland. *Statewide Agricultural Land Use Baseline 2015*, v. 1, p. 101, 2013.

DHANDAPANI, Y. et al. Durability performance of binary and ternary blended cementitious systems with calcined clay: a RILEM TC 282 CCL review. *Materials and Structures*, v. 0, 2022.

DORN, T.; BLASK, O.; STEPHAN, D. Acceleration of cement hydration – A review of the working mechanisms, effects on setting time, and compressive strength development of accelerating admixtures. *Construction and Building Materials*, v. 323, n. November 2021, p. 126554, 2022.

DU, H.; DU, S.; LIU, X. Durability performances of concrete with nano-silica. *Construction and Building Materials*, v. 73, p. 705–712, 2014.

DU, S.; WU, J.; ALSHAREEDAH, O.; SHI, X. Nanotechnology in cement-based materials: A review of durability, modeling, and advanced characterization. *Nanomaterials*, v. 9, n. 9, 2019.

DURGUN, M. Y.; ATAHAN, H. N. Rheological and fresh properties of reduced fine content self-compacting concretes produced with different particle sizes of nano SiO₂. *Construction and Building Materials*, v. 142, p. 431–443, 2017.

EDUARDO, C.; BALESTRA, T.; ROCHA, L.; JUBANSKI, E.; NAKANO, A. Y.; HELENA, M.; SCHNEIDER, R.; ANGEL, M.; GIL, R. Contribution to low-carbon cement studies: Effects of silica fume, fly ash, sugarcane bagasse ash and acai stone ash incorporation in quaternary blended limestone-calcined clay cement concretes. *Environmental Development*, v. 45, n. December 2022, 2023.

- EZ-ZAKI, H.; MARANGU, J. M.; BELLOTTO, M.; DALCONI, M. C.; ARTIOLI, G.; VALENTINI, L. A fresh view on limestone calcined clay cement (LC3) pastes. *Materials*, v. 14, n. 11, 2021.
- FENG, P.; CHANG, H.; LIU, X.; YE, S.; SHU, X.; RAN, Q. The significance of dispersion of nano-SiO₂ on early age hydration of cement pastes. *Materials and Design*, v. 186, p. 108320, 2020.
- FERNANDEZ, R.; MARTIRENA, F.; SCRIVENER, K. L. The origin of the pozzolanic activity of calcined clay minerals: A comparison between kaolinite, illite, and montmorillonite. *Cement and Concrete Research*, v. 41, n. 1, p. 113–122, 2011.
- FERREIRO, S.; CANUT, M. M. C.; LUND, J.; HERFORT, D.; A, C. H. S.; S, A. P. A. Influence of fineness of raw clay and calcination temperature on the performance of calcined clay-limestone blended cements. *Applied Clay Science*, v. 169, n. July 2018, p. 81–90, 2019.
- FLORES, Y. C.; CORDEIRO, G. C.; TOLEDO FILHO, R. D.; TAVARES, L. M. Performance of Portland cement pastes containing nano-silica and different types of silica. *Construction and Building Materials*, v. 146, p. 524–530, 2017.
- FONSECA, G. C. DA. Adições minerais e as disposições normativas relativas à produção de concreto no Brasil: uma abordagem epistêmica. p. 105, 2010.
- FRAGA, Yuri Sotero Bomfim. Efeito da ultrasonicação da sílica ativa e da nanossílica na microestrutura das pastas ternárias de cimento. 2019.
- FRAGA, Y. S. B.; RÊGO, J. H. DA S.; CAPUZZO, V. M. S.; ANDRADE, D. DA S.; MORAIS, P. C. Ultrasonication and synergistic effects of silica fume and colloidal nanosilica on the C–S–H microstructure. *Journal of Building Engineering*, v. 32, n. July, p. 101702, 2020.
- FRÍAS-ROJAS, M.; SÁNCHEZ-DE-ROJAS-GÓMEZ, M. I.; MEDINA-MARTÍNEZ, C.; VILLAR-COCIÑA, E. New trends for nonconventional cement-based materials: Industrial and agricultural waste. In: *Sustainable and Nonconventional Construction Materials using Inorganic Bonded Fiber Composites*, p. 165–183, 2017.
- FRÍAS, M. The effect of metakaolin on the reaction products and microporosity in blended cement pastes submitted to long hydration time and high curing temperature. *Advances in Cement Research*, n. 1, p. 1–6, 2006.
- FRÍAS, M.; CABRERA, J. Influence of MK on the reaction kinetics in MK/lime and MK-blended cement systems at 20°C. *Cement and Concrete Research*, v. 31, n. 4, p. 519–527, 2001.
- FU, Q.; ZHANG, Z.; ZHAO, X.; XU, W.; NIU, D. Effect of nano calcium carbonate on hydration characteristics and microstructure of cement-based materials: A review. *Journal of Building Engineering*, v. 50, p. 104220, 2022.
- GARCÉS-VARGAS, J. F.; YOSVANY, D.; ZUNINO, F.; RIBALTA-QUESADA, J.; SCRIVENER, K.; MARTIRENA, F. The Challenge of Grinding Ternary Blends Containing Calcined Clays and Limestone. 2022. *Minerals*, v. 12, n. 9, p. 1170, 2022
- GARCI, I.; BLANCO, M. T.; PALOMO, Æ. A. FTIR study of the sol–gel synthesis of cementitious gels: C–S–H and N–A–S–H. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, v. 45, p. 63–72, 2008.
- GARCÍA-TAENGUA, E.; SONEBI, M.; HOSSAIN, K. M. A.; LACHEMI, M.; KHATIB, J. Effects of the addition of nanosilica on the rheology, hydration, and development of the

compressive strength of cement mortars. *Composites Part B: Engineering*, v. 81, p. 120–129, 2015.

GARTNER, E. Industrially interesting approaches to "low-CO₂" cements. *Cement and Concrete Research*, v. 34, n. 9, p. 1489–1498, 2004.

GARTNER, E.; SUI, T. Alternative cement clinkers. *Cement and Concrete Research*, v. 114, p. 27–39, 2018.

GESOGLU, M.; GÜNEYISI, E.; ASAAD, D. S.; MUHYADDIN, G. F. Properties of low binder ultra-high performance cementitious composites: Comparison of nanosilica and microsilica. *Construction and Building Materials*, v. 102, p. 706–713, 2016.

GOMÉZ, A. M. J. Comportamento Mecânico de um agregado reciclado a partir de resíduos de construção e demolição submetido a carregamentos cíclicos. 2016.

GURGEL, G. H. DE M. Efeito da incorporação da nanossílica em pastas de cimento com alto teor de fíler calcário. 2020.

GUZZO, P. L.; MARINHO, F. B.; BARROS, D.; SOARES, B. R.; SANTOS, J. B. Evaluation of particle size reduction and agglomeration in dry grinding of natural quartz in a planetary ball mill. *Powder Technology*, v. 368, p. 149–159, 2020.

HAMZA HASNAIN, M.; JAVED, U.; ALI, A.; SAEED ZAFAR, M. Eco-friendly utilization of rice husk ash and bagasse ash blend as partial sand replacement in self-compacting concrete. *Construction and Building Materials*, v. 273, p. 121753, 2021.

HANEIN, T. et al. Clay calcination technology: state-of-the-art review by the RILEM TC 282-CCL. v. 6, 2022.

HARDER, H. Clay mineral formation under lateritic weathering conditions. *Clay Minerals*, v. 12, n. 4, p. 281–288, 1977.

HERNÁNDEZ-CARRILLO, G.; DURÁN-HERRERA, A.; TAGNIT-HAMOU, A. Effect of Limestone and Quartz Fillers in UHPC with Calcined Clay. [Incluir nome do evento/congresso].

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

HOOTON, R. D.; BICKLEY, J. A. Design for durability: The key to improving concrete sustainability. *Construction and Building Materials*, v. 67, n. PART C, p. 422–430, 2014.

HOU, P.; KAWASHIMA, S.; KONG, D.; CORR, D. J.; QIAN, J.; SHAH, S. P. Modification effects of colloidal nanoSiO₂ on cement hydration and its gel property. *Composites Part B: Engineering*, v. 45, n. 1, p. 440–448, 2013.

ISAIA, G. C. *Materiais de Construção Civil e Princípios de Ciência e Engenharia dos Materiais*. [s.l.] Revisada e Atualizada. São Paulo: Ibracon, 2017.

JAMSHEER, A. F.; KUPWADE-PATIL, K.; BÜYÜKÖZTÜRK, O.; BUMAJDAD, A. Analysis of engineered cement paste using silica nanoparticles and metakaolin using ²⁹Si NMR, water adsorption, and synchrotron X-ray Diffraction. *Construction and Building Materials*, v. 180, p. 698–709, 2018.

JIANG, G.; RONG, Z.; SUN, W. Effects of metakaolin on mechanical properties, pore structure, and hydration heat of mortars at 0.17 w/b ratio. *Construction and Building Materials*,

v. 93, p. 564–572, 2015.

JUENGER, M. C. G.; SIDDIQUE, R. Recent advances in understanding the role of supplementary cementitious materials in concrete. *Cement and Concrete Research*, v. 78, p. 71–80, 2015.

KANG, S.; KWON, Y.; MOON, J. Influence of calcination temperature of impure kaolinitic clay on hydration and strength development of ultra-high-performance cementitious composite. *Construction and Building Materials*, v. 326, n. February, p. 126920, 2022.

KAUR, G.; SINGH, S. P.; KAUSHIK, S. K. Influence of mineral additions on flexural fatigue performance of steel fibre reinforced concrete. *Materials and Structures/Materiaux et Constructions*, v. 49, n. 10, p. 4101–4111, 2016.

KHALIFA, A. Z.; CIZER, Ö.; PONTIKES, Y.; HEATH, A.; PATUREAU, P.; BERNAL, S. A.; MARSH, A. T. M. Advances in alkali-activation of clay minerals. *Cement and Concrete Research*, v. 132, n. February, p. 106050, 2020.

KNIGHT, K. A.; CUNNINGHAM, P. R.; MILLER, S. A. Optimizing supplementary cementitious material replacement to minimize the environmental impacts of concrete. *Cement and Concrete Composites*, v. 139, p. 105049, 2023.

KONG, D.; SU, Y.; DU, X.; YANG, Y.; WEI, S.; SHAH, S. P. Influence of nano-silica agglomeration on fresh properties of cement pastes. *Construction and Building Materials*, v. 43, p. 557–562, 2013.

KONG, F.; PAN, L.; WANG, C.; ZHANG, D.; XU, N. Effects of polycarboxylate superplasticizers with different molecular structure on the hydration behavior of cement paste. *Construction and Building Materials*, v. 105, p. 545–553, 2016.

KUZEL, H. J. Formation of AFm and Aft phases in hydrating Portland cements. *Proceedings of the 16th International Conference on Cement Microscopy*, Duncanville, Texas. Anais...1994.

LA VARGA, I. DE; CASTRO, J.; BENTZ, D. P.; ZUNINO, F.; WEISS, J. Evaluating the hydration of high volume fly ash mixtures using chemically inert fillers. *Construction and Building Materials*, v. 161, p. 221–228, 2018.

LAND, G.; STEPHAN, D. The influence of nano-silica on the hydration of ordinary Portland cement. *Journal of materials science*, v. 47, n. 2, p. 1011–1017, 2012.

LAVERGNE, F.; BELHADI, R.; CARRIAT, J.; FRAJ, A. BEN. Effect of nano-silica particles on the hydration, the rheology, and the strength development of a blended cement paste. *Cement and Concrete Composites*, v. 95, n. May 2018, p. 42–55, 2019.

LI, G.; YUE, J.; GUO, C.; JI, Y. Influences of modified nanoparticles on hydrophobicity of concrete with organic film coating. *Construction and Building Materials*, v. 169, p. 1–7, 2018.

LI, L. G.; HUANG, Z. H.; ZHU, J.; KWAN, A. K. H.; CHEN, H. Y. Synergistic effects of micro-silica and nano-silica on strength and microstructure of mortar. *Construction and Building Materials*, v. 140, p. 229–238, jun. 2017.

LIM, S.; LEE, H. S.; KAWASHIMA, S. Pore structure refinement of cement paste incorporating nanosilica: Study with dual beam scanning electron microscopy/focused ion beam (SEM/FIB). *Materials Characterization*, v. 145, n. April, p. 323–328, 2018.

LIMA, Yuri Cláudio Cordeiro de et al. *Formulação, caracterização e análise de condutividade térmica de um compósito cerâmico a base de argilas e vermiculita*. 2018.

LIN, R.-S.; WANG, X.-Y.; LEE, H.-S.; CHO, H.-K. Hydration and Microstructure of Cement Pastes with Calcined Hwangtoh Clay. *Materials*, p. 20, 2019.

LIN, R.; LEE, H.; HAN, Y.; WANG, X. Experimental studies on hydration – strength – durability of limestone- cement-calcined Hwangtoh clay ternary composite. *Construction and Building Materials*, v. 269, p. 121290, 2021.

LIU, X.; FENG, P.; SHU, X.; RAN, Q. Effects of highly dispersed nano-SiO₂ on the microstructure development of cement pastes. *Materials and Structures/Materiaux et Constructions*, v. 53, n. 1, p. 1–12, 2020.

LO, F. C.; LEE, M. G.; LO, S. L. Effect of coal ash and rice husk ash partial replacement in ordinary Portland cement on pervious concrete. *Construction and Building Materials*, v. 286, p. 122947, 2021.

LOTTHENBACH, B.; SCRIVENER, K.; HOOTON, R. D. Supplementary cementitious materials. *Cement and Concrete Research*, v. 41, n. 12, p. 1244–1256, 2011.

LOTTHENBACH, B.; SCRIVENER, K.; HOOTON, R. D. Supplementary cementitious materials. *Cement and Concrete Research*, v. 41, n. 12, p. 1244–1256, 2011.

M. FRÍAS; S. MARTÍNEZ-RAMÍREZ; R. VIGIL DE LA VILLA C; L. FERNANDEZ-CARRASCO; R. GARCÍA. Reactivity in cement pastes bearing fine fraction concrete and glass from construction and demolition waste: Microstructural analysis of viability. v. 148, n. May, 2021.

MANSUR, A. A. P.; MANSUR, H. S. Surface interactions of chemically active ceramic tiles with polymer-modified mortars. *Cement and Concrete Composites*, v. 33, n. 7, p. 742–748, 2011.

MARTINS, G. L. O. Influência do teor de sílica amorfa na atividade pozolânica de adições minerais altamente reativas. 2018.

MARTIN, Gabriel Lima Oliveira. Microestrutura de pastas de cimento portland contendo nanossílica funcionalizada com diferentes proporções de aminosilano. 2022.

____. MICROESTRUTURA DE PASTAS DE CIMENTO PORTLAND CONTENDO NANOSSÍLICA FUNCIONALIZADA COM DIFERENTES PROPORÇÕES DE AMINOSILANO. [Incluir informações adicionais sobre a publicação, como nome da universidade e tipo de trabalho (dissertação/tese), se disponível].

MARTINS, G. L. O.; FRAGA, Y. S. B.; VASCONCELLOS, J. S.; JOÃO, J. H. Synthesis and characterization of functionalized nanosilica for cementitious composites: review. *Journal of Nanoparticle Research*, v. 22, n. 11, 2020.

MENDES, A.; GATES, W. P.; SANJAYAN, J. G.; COLLINS, F. NMR, XRD, IR and synchrotron NEXAFS spectroscopic studies of OPC and OPC/slag cement paste hydrates. p. 1773–1791, 2011.

METHA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. *Concreto. Microestrutura, propriedades e Materiais*. 2nd. ed. São Paulo: IBRACON, 2014.

MOHAMMAD, A.; HOOTON, R. D. Cement & Concrete Composites A study on hydration, compressive strength, and porosity of Portland-limestone cement mixes containing SCMs. *CEMENT AND CONCRETE COMPOSITES*, v. 51, p. 1–13, 2014.

MOHAMMED, S. Processing, effect and reactivity assessment of artificial pozzolans obtained

from clays and clay wastes: A review. *Construction and Building Materials*, v. 140, p. 10–19, 2017.

MOON, J.; REDA TAHA, M. M.; YOUM, K. S.; KIM, J. J. Investigation of pozzolanic reaction in nanosilica-cement blended pastes based on solid-state kinetic models and ²⁹SI MAS NMR. *Materials*, v. 9, n. 2, 2016.

MORAES, K. A. DE. Otimização De Uso De Adições Minerais Para a Produção De Concreto Auto-Adensável. p. 210, 2010.

MOREIRA, C.; RÊGO, J. H. Efeito do teor de gipsita na resistência à compressão do cimento LC3 Effect of gypsum content on the compressive strength of LC3 cement. *Revista Materia*, 2020.

MSINJILI, N. S.; VOGLER, N.; STURM, P.; NEUBERT, M.; SCHRÖDER, H.; KÜHNE, H.; HÜNGER, K.; GLUTH, G. J. G. Calcined brick clays and mixed clays as supplementary cementitious materials : Effects on the performance of blended cement mortars. *Construction and Building Materials*, v. 266, p. 120990, 2021.

MURAT, M. Hydration reaction and hardening of calcined clays and related minerals. I. Preliminary investigation on metakaolinite. *Cement and concrete research*, v. 13, n. 2, p. 259–266, 1983.

NAIR, D. G.; FRAAIJ, A.; KLAASSEN, A. A. K.; KENTGENS, A. P. M. A structural investigation relating to the pozzolanic activity of rice husk ashes. *Cement and Concrete Research*, v. 38, n. 6, p. 861–869, 2008.

NAITO, M.; HAYAKAWA, O.; NAKAHIRA, K.; MORI, H.; TSUBAKI, J. I. Effect of particle shape on the particle size distribution measured with commercial equipment. *Powder Technology*, v. 100, n. 1, p. 52–60, 1998.

NEHRING, J.; NEUBAUER, J.; BERGER, S.; GOETZ-NEUNHOE, F. Acceleration of OPC by CAC in binary and ternary systems : The role of pore solution chemistry. v. 107, n. October 2017, p. 264–274, 2018.

NEVILLE, A. M. *Propriedades do concreto-5a Edição*. [s.l.] Bookman Editora, 2015.

NILI, M.; EHSANI, A. Investigating the effect of the cement paste and transition zone on strength development of concrete containing nanosilica and silica fume. *Materials and Design*, v. 75, p. 174–183, 2015.

NOVA, C. L. Otimização de uma metodologia para análise mineralógica racional de argilominerais (Otimization of rational mineralogical analysis of ceramics). v. 51, p. 387–391, 2005. [Incluir informações adicionais sobre a publicação, como nome da universidade e tipo de trabalho (dissertação/tese), se disponível].

OKASHAH, A. M.; ZAINAL, F. F.; HAYAZI, N. F.; NORDIN, M. N.; ABDULLAH, A. Pozzolanic properties of calcined clay in geopolymer concrete: A review. *AIP Conference Proceedings*, v. 2339, n. May, 2021. [Incluir informações adicionais sobre a publicação, como nome da conferência e ano, se disponível].

PALANIANDY, S.; AZIZI, K.; AZIZLI, M.; HUSSIN, H.; FUAD, S.; HASHIM, S. Mechanochemistry of silica on jet milling. *Journal of materials processing technology*, v. 205, n. 1-3, p. 119-127, 2008..

PARIS, J. M.; ROESSLER, J. G.; FERRARO, C. C.; DEFORD, H. D.; TOWNSEND, T. G. A

review of waste products utilized as supplements to Portland cement in concrete. *Journal of Cleaner Production*, v. 121, p. 1–18, 2016.

PEREIRA, Mara Monaliza Linhares. Avaliação de desempenho mecânico e de durabilidade em concretos autoadensáveis com resíduo de marmoraria. 2021.

PEREZ, G.; GAITERO, J. J.; ERKIZIA, E.; JIMENEZ, I.; GUERRERO, A. Characterisation of cement pastes with innovative self-healing system based in epoxy-amine adhesive. *Cement and Concrete Composites*, v. 60, p. 55–64, 2015.

PÉREZ, G.; GUERRERO, A.; GAITERO, J. J.; GOÑI, S. Structural characterization of C-S-H gel through an improved deconvolution analysis of NMR spectra. *Journal of Materials Science*, v. 49, n. 1, p. 142–152, 2014.

PIERKES, R.; SCHULZE, S. E.; RICKERT, J. *Calcined Clays for Sustainable Concrete*. RILEM Bookseries, 2015.

PILLAI, R. G.; GETTU, R.; SANTHANAM, M. Use of supplementary cementitious materials (SCMs) in reinforced concrete systems – Benefits and limitation. *Nome da Revista*, Volume, n. 2, 2020.

PINHEIRO, Divino Gabriel Lima. Avaliação da atividade pozolânica em cinzas de casca de arroz (CCA) com diferentes teores de sílica amorfa. 2016

PINHEIRO, D. G. L.; SOUSA, M. I. C.; PELISSER, F.; TERRADES, A. M.; FRIAS, M. Physical and Chemical Effects in Blended Cement Pastes Elaborated with Calcined Clay and Nanosilica. *Materials*, 2023.

QUENNOZ, A.; SCRIVENER, K. L. Interactions between alite and C3A-gypsum hydrations in model cements. *Cement and Concrete Research*, v. 44, p. 46–54, 2013.

QUERCIA, G.; HÜSKEN, G.; BROUWERS, H. J. H. Water demand of amorphous nano silica and its impact on the workability of cement paste. *Cement and Concrete Research*, v. 42, n. 2, p. 344–357, 2012.

QUERCIA, G.; LAZARO, A.; GEUS, J. W.; BROUWERS, H. J. H. Characterization of morphology and texture of several amorphous nano-silica particles used in concrete. *Cement and Concrete Composites*, v. 44, p. 77–92, 2013.

RAHEEM, A. A.; ABDULWAHAB, R.; KAREEM, M. A. Incorporation of metakaolin and nanosilica in blended cement mortar and concrete- A review. *Journal of Cleaner Production*, v. 290, p. 125852, 2021.

RAHIMZADEH, C. Y.; SALIH, A. Systematic Multiscale Models to Predict the Compressive Strength of Cement Paste as a Function of Microsilica and Nanosilica Contents, Water / Cement Ratio, and Curing Ages. *Sustainability*, v. 14, n. 3, p. 1723, 2022.

RAHMAN, I. A.; PADAVETTAN, V. Synthesis of Silica nanoparticles by Sol-Gel: Size-dependent properties, surface modification, and applications in silica-polymer nanocomposites - a review. *Journal of Nanomaterials*, v. 2012, 2012.

RAM, K.; SERDAR, M.; LONDONO-ZULUAGA, D.; SCRIVENER, K. Case Studies in Construction Materials The effect of pore microstructure on strength and chloride ingress in blended cement based on low kaolin clay. *Case Studies in Construction Materials*, v. 17, n. June, p. e01242, 2022.

RASHAD, A. M. A comprehensive overview about the effect of nano-SiO₂ on some properties

of traditional cementitious materials and alkali-activated fly ash. *Construction and Building Materials*, v. 52, p. 437–464, 2014.

_____. Effect of quartz-powder on the properties of conventional cementitious materials and geopolymers. *Materials Science and Technology (United Kingdom)*, v. 34, n. 17, p. 2043–2056, 2018.

RECHES, Y. Nanoparticles as concrete additives: Review and perspectives. *Construction and Building Materials*, v. 175, p. 483–495, 2018.

REGO, J. H. As cinzas de casca de arroz (CCAs) amorfa e cristalina como adicao mineral ao cimento - Aspectos da microestrutura das pastas. p. 274, 2004.

RICHARDSON, I. G. The calcium silicate hydrates. *Nome da Revista*, v. 38, p. 137–158, 2008.

RICHARDSON, I. G.; GROVES, G. W. The structure of the calcium silicate hydrate phases present in hardened pastes of white Portland cement / blast-furnace slag blends. *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE*, v. 2, p. 4793–4802, 1997.

RODRÍGUEZ, J.; FRÍAS, M.; TOBÓN, J. Eco-efficient cement based on activated coal washing rejects with low content of kaolinite. *Construction and Building Materials*, v. 274, p. 122118, 2021.

ROJAS, M. F. Study of hydrated phases present in a MK – lime system cured at 60 ° C and 60 months of reaction. *Nome da Revista*, v. 36, p. 827–831, 2006.

ROJAS, M. F.; CABRERA, J. The effect of temperature on the hydration rate and stability of the hydration phases of metakaolin-lime-water systems. *Cement and Concrete Research*, v. 32, n. 1, p. 133–138, 2002.

ROMANO, R. C. O.; TAKAHASHI, M. M.; LIBERATO, C. C.; PILEGGI, R. G. Fresh and hardened characterization of air-entrained cement pastes. *INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT*. Anais...2011

RUPASINGHE, M.; SAN NICOLAS, R.; MENDIS, P.; SOFI, M.; NGO, T. Investigation of strength and hydration characteristics in nano-silica incorporated cement paste. *Cement and Concrete Composites*, v. 80, p. 17–30, 2017.

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

SANCHEZ, F.; SOBOLEV, K. Nanotechnology in concrete - A review. *Construction and Building Materials*, v. 24, n. 11, p. 2060–2071, 2010a.

_____. Nanotechnology in concrete—a review. *Construction and building materials*, v. 24, n. 11, p. 2060–2071, 2010b.

SCHNEIDER, M.; ROMER, M.; TSCHUDIN, M.; BOLIO, H. Sustainable cement production-present and future. *Cement and Concrete Research*, v. 41, n. 7, p. 642–650, 2011.

SCHULZE, S. E.; RICKERT, J. Suitability of natural calcined clays as supplementary cementitious material. *Cement and Concrete Composites*, v. 95, n. May 2017, p. 92–97, 2019.

SCRIVENER, K.; FAVIER, A. *Calcined Clays for Sustainable Concrete*. RILEM Bookseries, 2015.

SCRIVENER, K. L. Options for the future of cement. *The Indian Concrete Journal*, v. 88, n. 7, p. 11–21, 2014a.

____. Options for the future of cement. *Indian Concr. J.*, v. 88, n. 7, p. 11–21, 2014b.

SCRIVENER, K. L.; KIRKPATRICK, R. J. Innovation in use and research on cementitious material. *Cement and Concrete Research*, v. 38, n. 2, p. 128–136, 2008.

SCRIVENER, K.; MARTIRENA, F.; BISHNOI, S.; MAITY, S. Calcined clay limestone cements (LC3). *Cement and Concrete Research*, n. March, p. 0–1, 2017.

SENF, L.; HOTZA, D.; LUCAS, S.; FERREIRA, V. M.; LABRINCHA, J. A. Effect of nano-SiO₂ and nano-TiO₂ addition on the rheological behavior and the hardened properties of cement mortars. *Materials Science and Engineering A*, v. 532, p. 354–361, 2012.

SENF, L.; HOTZA, D.; REPETTE, W. L.; FERREIRA, V. M.; LABRINCHA, J. A. Mortars with nano-SiO₂ and micro-SiO₂ investigated by experimental design. *Construction and Building Materials*, v. 24, n. 8, p. 1432–1437, 2010.

SHARMA, M.; BISHNOI, S.; MARTIRENA, F.; SCRIVENER, K. Limestone calcined clay cement and concrete: A state-of-the-art review. *Cement and Concrete Research*, v. 149, p. 106564, 2021.

SHVARZMAN, A.; KOVLER, K.; GRADER, G. S.; SHTER, G. E. The effect of dehydroxylation/amorphization degree on pozzolanic activity of kaolinite. *Cement and Concrete Research*, v. 33, n. 3, p. 405–416, 2003.

SIDDIQUE, R.; KHAN, M. I. *Supplementary cementing materials*. [S.l.] Springer Science & Business Media, 2011.

SILVA ANDRADE, D. DA; SILVA RÊGO, J. H. DA; CESAR MORAIS, P.; FRÍAS ROJAS, M. Chemical and mechanical characterization of ternary cement pastes containing metakaolin and nanosilica. *Construction and Building Materials*, v. 159, p. 18–26, 2018.

SILVA ANDRADE, D. DA; SILVA RÊGO, J. H. DA; MORAIS, P. C.; MENDONÇA LOPES, A. N. DE; ROJAS, M. F. Investigation of C-S-H in ternary cement pastes containing nanosilica and highly-reactive supplementary cementitious materials (SCMs): Microstructure and strength. *Construction and Building Materials*, v. 198, p. 445–455, 2019.

SILVESTRE, J.; SILVESTRE, N.; BRITO, J. DE. Review on concrete nanotechnology. *European Journal of Environmental and Civil Engineering*, v. 20, n. 4, p. 455–485, 2016.

SILVESTRO, L.; TEREZINHA, G.; RUVIARO, A. S.; MEZALIRA, D. Z.; PH, D.; JEAN, P.; GLEIZE, P.; PH, D. Effect of Multiwalled Carbon Nanotube Functionalization with 3-Aminopropyltriethoxysilane on the Rheology and Early-Age Hydration of Portland Cement Pastes. v. 34, n. 8, p. 1–12, 2022. [Incluir informações adicionais sobre a publicação, como nome da revista, se disponível].

SIMAS, J. Microestrutura de pastas de cimento Portland com a incorporação de nanosilica funcionalizada com grupos amina. 2018.

SIMONETO, G. W. Avaliação Da Alteração Da Finura E Composição Do Cimento Portland Brasileiro Nas Últimas Décadas Estudo Exploratório. 2020.

SINGH, L. P.; BHATTACHARYYA, S. K.; SHAH, S. P.; MISHRA, G.; AHALAWAT, S.; SHARMA, U. Studies on early stage hydration of tricalcium silicate incorporating silica nanoparticles: Part I. *Construction and Building Materials*, v. 74, p. 278–286, 2015.

SINGH, L. P.; BHATTACHARYYA, S. K.; SHAH, S. P.; MISHRA, G.; SHARMA, U. Studies on early stage hydration of tricalcium silicate incorporating silica nanoparticles: Part II. *Construction and Building Materials*, v. 102, p. 943-949, 2016.

SINGH, L. P.; ZHU, W.; HOWIND, T.; SHARMA, U. Quantification and characterization of CSH in silica nanoparticles incorporated cementitious system. *Cement and Concrete Composites*, v. 79, p. 106–116, 2017.

SINGH, N. B.; KALRA, M.; SAXENA, S. K. Nanoscience of cement and concrete. *Materials today: proceedings*, v. 4, n. 4, p. 5478–5487, 2017.

SNELLINGS, R.; MACHNER, A.; BOLTE, G.; KAMYAB, H.; DURDZINSKI, P.; TECK, P.; ZAJAC, M.; MULLER, A.; WEERDT, K. DE; HAHA, M. BEN. Hydration kinetics of ternary slag-limestone cements: Impact of water to binder ratio and curing temperature. *Cement and Concrete Research*, v. 151, p. 106647, 2022.

SOARES; JULIA DE OLIVEIRA. AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES DA ARGAMASSA COM UTILIZAÇÃO DE CIMENTO LC3. [S.l.: s.n.]. [Incluir informações adicionais sobre a publicação, como nome da universidade e tipo de trabalho (dissertação/tese), se disponível].

SOTERO, Y.; FRAGA, B.; HENRIQUE, J.; MARIA, V.; CAPUZZO, S.; ANDRADE, S.; CESAR, P. Ultrasonication and synergistic effects of silica fume and colloidal nanosilica on the C – S – H microstructure. *Journal of Building Engineering*, v. 32, n. July, p. 101702, 2020.

SOUSA, M. I. C. Microestrutura de pastas de cimento ternárias com metacaulim e nanossílica. 2020.

SOUSA, M. I. C.; RÊGO, J. H. DA S. Hidratação de pastas de cimento ternárias com metacaulim e nanossílica nas idades iniciais. *Matéria (Rio de Janeiro)*, v. 25, n. 4, 2020.

_____. Effect of nanosilica/metakaolin ratio on the calcium alumina silicate hydrate (C-A-S-H) formed in ternary cement pastes. *Journal of Building Engineering*, v. 38, n. June 2020, 2021.

SOUSA, M. I. C.; SILVA RÊGO, J. H. DA. Mechanical Strength Analysis of Ternary Cement Pastes Containing Nanosilica and Metakaolin. In: *Proceedings of the International Conference of Sustainable Production and Use of Cement and Concrete* (Eds. J. F. Martirena-Hernandez, A. Alujas-Díaz, & M. Amador-Hernandez). Cham: Springer International Publishing, 2020.

SOUSA, V.; BOGAS, J. A. Comparison of energy consumption and carbon emissions from clinker and recycled cement production. *Journal of Cleaner Production*, v. 306, 2021.

_____. Industrial production of recycled cement: energy consumption and carbon dioxide emission estimation. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 30, n. 4, p. 8778–8789, 2023.

SURANENI, P.; FLATT, R. J. Use of micro-reactors to obtain new insights into the factors influencing tricalcium silicate dissolution. *Cement and Concrete Research*, v. 78, p. 208–215, 2015.

TAVARES, L. R. C.; JUNIOR, J. F. T.; COSTA, L. M.; SILVA BEZERRA, A. C. DA; CETLIN, P. R.; AGUILAR, M. T. P. Influence of quartz powder and silica fume on the performance of Portland cement. *Scientific reports*, v. 10, n. 1, p. 1–15, 2020.

TAYLOR, H. F. W. *Cement Chemistry*. London: Thomas Telford Publishing, 1997.

TIRONI, A.; CASTELLANO, Claudia C.; BONAVETTI, V. L.; TREZZA, M. A.; SCIAN, A.

- N.; IRASSAR, E. F. Kaolinitic calcined clays - Portland cement system: Hydration and properties. In: *Construction and Building Materials*, v. 64, p. 215–221, 2014.
- TIRONI, A.; CASTELLANO, Claudia C.; BONAVETTI, V. L.; TREZZA, M. A.; SCIAN, A. N.; IRASSAR, E. F. Kaolinitic calcined clays – Portland cement system: Hydration and properties. In: *Construction and Building Materials*, v. 64, p. 215–221, 2014.
- TIRONI, A.; SCIAN, A. N.; IRASSAR, E. F. Blended Cements with Limestone Filler and Kaolinitic Calcined Clay: Filler and Pozzolanic Effects. In: *Journal of Materials in Civil Engineering*, v. 29, n. 9, p. 04017116, 2017.
- TIRONI, A.; TREZZA, M. A.; SCIAN, A. N.; IRASSAR, E. F. Kaolinitic calcined clays: Factors affecting its performance as pozzolans. In: *Construction and Building Materials*, v. 28, n. 1, p. 276–281, 2012.
- TIRONI, A.; TREZZA, M. A.; SCIAN, A. N.; IRASSAR, E. F. Thermal analysis to assess pozzolanic activity of calcined kaolinitic clays. In: *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 117, n. 2, p. 547–556, 2014.
- VARGHESE, L.; KANTA RAO, V. V. L.; PARAMESWARAN, L. Nanosilica-added concrete: Strength and its correlation with time-dependent properties. In: *Proceedings of Institution of Civil Engineers: Construction Materials*, v. 172, n. 2, p. 85–94, 2019.
- VASCONCELLOS, J. S.; LIMA, G.; MARTINS, O.; ALMEIDA, G. DE. Effect of amine functionalized nanosilica on the cement hydration and on the physical-mechanical properties of Portland cement pastes. 2020.
- VISEDO, Gonzalo E PECCHIO, M. Roadmap Tecnológico do cimento: potencial de redução das emissões de carbono da indústria cimenteira brasileira até 2050. SNIC, 2019, p. 64.
- WANG, Y.; YE, G.; BREUGEL, K. VAN. Microstructure of cement paste blended with micronized sand (MS). In: *Durability of Building Materials and Components*. [S.l.]: Springer, 2013, p. 61–84.
- WERNER STOBER, A. F. Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range 1. In: *JOURNAL OF COLLOID AND INTERFACE SCIENCE*, 1968.
- YANG, J; DENG, S.; XU, H.; ZHAO, Y.; NIE, C.; NE, Y. Investigation and Practical Application of Silica Nanoparticles Composite Underwater Repairing Materials. 2021, p. 1–10.
- ZAMPIERI, V. A. Cimento Portland aditivado com pozolanas de argilas calcinadas: fabricação, hidratação e desempenho mecânico. 1993, p. 233.
- ZHANG, M.; LI, D.; XU, W.; CHANG, H.; LIU, Q.; FU, Y.; LIAO, R.; SHI, J.; WANG, Y.; HE, X. Crystalline structure and morphology of biaxially oriented polypropylene film under the coexistence of organic silica particles and its influence on the adsorption diffusion of polar solvent molecules. In: *Packaging Technology and Science*, v. 32, n. 2, p. 75–84, 2019.
- ZUNINO, F.; MARTIRENA, F.; SCRIVENER, K. Limestone Calcined Clay Cements (LC3). In: *ACI Materials Journal*, v. 118, n. 3, 2021.
- ZUNINO, F.; SCRIVENER, K. The influence of the filler effect on the sulfate requirement of blended cements. In: *Cement and Concrete Research*, v. 126, n. September, p. 105918, 2019.
- RADWAN, M.K.H.; ONN, C.C.; MO, K.H.; YAP, S.P.; NG, C.G.; YUSOFF, S. Eco-mechanical performance of binary and ternary cement blends containing fly ash and slag. In: *Proceedings of the Institution of Civil Engineers - Engineering Sustainability*, v. 174, 2020, p.

23–36. Disponível em: <https://doi.org/10.1680/jensu.20.00009>.

AVET, F.; SOFIA, L.; SCRIVENER, K. Concrete performance of limestone calcined clay cement (LC3) compared with conventional cements. In: *Advances in Civil Engineering Materials*, v. 8, 2019, p. 275–286. Disponível em: <https://doi.org/10.1520/ACEM20190052>.

AVET, F.; SCRIVENER, K. Investigation of the calcined kaolinite content on the hydration of limestone calcined clay cement (LC3). In: *Cement and Concrete Research*, v. 107, 2018, p. 124–135. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.02.016>.

ISAIA, Geraldo Cechella. Efeitos de misturas binárias e ternárias de pozolanas em concreto de elevado desempenho: um estudo de durabilidade com vistas a corrosão da armadura. 1995. Tese (Doutorado) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 1995.