

**ANÁLISE DA RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DO CIMENTO LC³ E A
INFLUÊNCIA DAS ADIÇÕES MINERAIS EM SEU DESEMPENHO**

DIANA NASCIMENTO LINS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO 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

**ANÁLISE DA RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DO CIMENTO LC³ E A
INFLUÊNCIA DAS ADIÇÕES MINERAIS EM SEU DESEMPENHO**

DIANA NASCIMENTO LINS

ORIENTADOR: JOÃO HENRIQUE SILVA RÊGO

COORIENTADORA: EUGÊNIA FONSECA DA SILVA

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM ESTRUTURAS E CONSTRUÇÃO
CIVIL**

BRASÍLIA/DF: NOVEMBRO - 2017

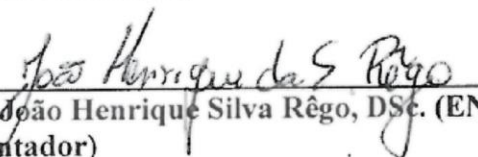
UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL

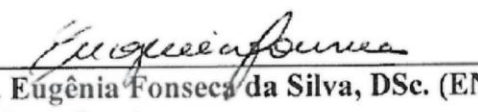
ANÁLISE DA RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DO CIMENTO LC³ E A
INFLUÊNCIA DAS ADIÇÕES MINERAIS EM SEU DESEMPENHO

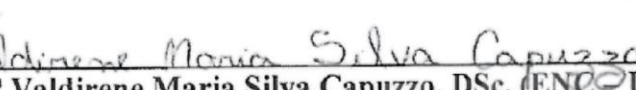
DIANA NASCIMENTO LINS

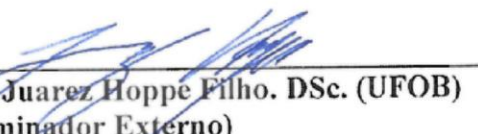
DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL E
AMBIENTAL DA FACULDADE DE TECNOLOGIA DA UNIVERSIDADE DE
BRASÍLIA COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO
DO GRAU DE MESTRE EM ESTRUTURAS E CONSTRUÇÃO CIVIL.

APROVADA POR:


Prof. João Henrique Silva Rêgo, DSc. (ENC - UnB)
(Orientador)


Prof.^a Eugênia Fonseca da Silva, DSc. (ENC- UnB)
(Coorientadora)


Prof.^a Valdirene Maria Silva Capuzzo, DSc. (ENC UnB)
(Examinador Interno)


Prof. Juarez Hoppe Filho, DSc. (UFOB)
(Examinador Externo)

BRASÍLIA-DF, 24 DE NOVEMBRO DE 2017.

FICHA CATALOGRÁFICA

LINS, DIANA NASCIMENTO

Análise da Resistência à Compressão do cimento LC³ e a influência das adições minerais em seu desempenho [Distrito Federal] 2017.

xx, 141p. 297 mm (ENC/FT/UnB, Mestre, Estruturas e Construção Civil, 2017).

Dissertação de Mestrado – Universidade de Brasília. Faculdade de Tecnologia.

Departamento de Engenharia Civil e Ambiental.

1. LC³

2. Argila calcinada

3. Fíler calcário

4. Resistência à compressão

I. ENC/FT/UnB

II. Título (mestre)

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

LINS, D. N. (2017). Análise da Resistência à Compressão do cimento LC³ e a influência das adições minerais em seu desempenho. Dissertação de Mestrado em Estruturas e Construção Civil, Publicação E.DM-29A/17, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 141p.

CESSÃO DE DIREITOS

AUTOR: Diana Nascimento Lins

TÍTULO: Análise da Resistência à Compressão do cimento LC³ e a influência das adições minerais em seu desempenho.

GRAU: Mestre

ANO: 2017

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

Diana Nascimento Lins

Rua das Figueiras, Lote 2/4, Apartamento 1709, Águas Claras.

CEP: 71906-750 Brasília – DF – Brasil

diana.ec13@gmail.com

Dedico este trabalho aos meus pais Luciana e Robson, pelo exemplo que me proporcionaram e pelo apoio incondicional.

AGRADECIMENTOS

A Deus pela oportunidade de viver cada dia, e crescer com cada experiência.

Aos meus pais, pelo amor incondicional, apoio em todos os momentos de dificuldade, e comemoração nos momentos de conquista. Por serem sempre meu espelho de dedicação e sucesso, ao trabalho e à família.

À minha irmã Ísis, que mesmo de maneira despreziosa me permitiu momentos de descontração.

Às minhas avós Vera e Carolina, que mesmo estando longe sempre torceram por mim.

À Isabela Albuquerque, pela paciência, colaboração e apoio. Por proporcionar momentos de equilíbrio nestes anos tão movimentados, nos momentos de nervosismo e de cansaço, e também pela disposição de aprender um pouco mais sobre engenharia a cada descoberta desta pesquisa.

Aos meus amigos, que souberam compreender o período de ausência, e me proporcionar momentos de descontração sempre que necessário.

Ao meu orientador João Henrique, pela dedicação, paciência e cobrança, por compartilhar sua empolgação e amor à pesquisa e à ciência.

À minha coorientadora Eugênia, pela confiança desde o primeiro semestre, pelas palavras de apoio e incentivo, e por me fazer crescer como profissional através do seu amor pela pesquisa e pela docência.

Ao Grupotecno Sistemas Construtivos, pelo apoio e compreensão nestes últimos anos, e por valorizar o conhecimento que é adquirido nesta longa estrada de aprendizado.

Ao engenheiro Enéas Barbalho, por disponibilizar alguns equipamentos para realização desta pesquisa.

Ao laboratorista Enésio, pela colaboração e companhia em algumas etapas do programa experimental.

A colega Lívia, pela colaboração que contribuiu no melhor entendimento das etapas de análise estatística.

À Ciplan Cimento Planalto, pela doação de algumas adições minerais utilizadas.

À Votorantim Cimentos, pela doação do cimento Portland.

À Grace Construction Products, pela doação do aditivo superplastificante.

À Metacaulim do Brasil, pela doação do metacaulim ultra HP utilizado nesta pesquisa.

Aos laboratórios da Universidade de Brasília, da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, e da Universidade Católica e Brasília, que contribuíram para a realização de ensaios para a parte do programa experimental desta pesquisa.

À Universidade de Brasília e ao Programa de Pós-Graduação em Estrutura e Construção Civil, pela oportunidade de crescer profissionalmente e me conceder grandes mestres.

“Há diversos tipos de curiosidade; uma de interesse, que nos leva ao desejo de aprender o que nos pode ser útil, e outra, de orgulho, que provém do desejo de saber o que os outros ignoram.”

(Joseph Addison)

RESUMO

ANÁLISE DA RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DO CIMENTO LC³ E A INFLUÊNCIA DAS ADIÇÕES MINERAIS EM SEU DESEMPENHO.

Autor: Diana Nascimento Lins

Orientador: João Henrique Silva Rêgo / Coorientadora: Eugênia Fonseca da Silva

Programa de Pós-graduação em Estruturas e Construção Civil

Brasília, Novembro de 2017.

Dado o crescimento da indústria da construção, a produção de cimento Portland também foi intensificada. No entanto, efeitos ambientais adversos são causados pela atividade cimenteira, sendo esta responsável por cerca de 5% das emissões de CO₂ mundiais. Com o objetivo de atenuar essas emissões, uma medida mitigadora eficiente é a redução do teor de clínquer na composição do cimento. Para isso, diferentes adições minerais são comumente utilizadas para substituí-lo, porém, estas não têm disponibilidade suficiente para atender a demanda atual do mercado. Diante da necessidade de novos materiais, pesquisas buscam adições que atendam esta demanda. Dentre elas, a argila calcinada e o fíler calcário, se mostraram eficientes quando utilizados simultaneamente, formando um novo cimento, denominado LC³. Esta pesquisa visa analisar a resistência à compressão de cimentos LC³ produzidos a partir de adições minerais disponíveis na região do Distrito Federal. Foram produzidas diversas argamassas, fabricadas com cimentos com diferentes teores e tipos de fíler calcário e argila calcinada. Em função da redução da trabalhabilidade das misturas, ocasionada por estes materiais, foi avaliado o teor de aditivo superplastificante utilizado para cada cimento. Também verificou-se a influência das adições minerais utilizadas conforme suas características químicas e físicas. Os resultados indicam que de acordo com o teor e tipo de adição, o LC³ é capaz de atingir resistências semelhantes às obtidas pelo cimento de referência. Em caso de teores de substituição elevados pode haver redução da resistência, contudo, os valores são relevantes, tendo em vista a redução de clínquer significativa. Também se observou a influência preponderante do tipo de argila calcinada no desempenho do LC³, no entanto, verificou-se que o teor de calcário e a finura das partículas de fíler também interferem no desempenho do cimento.

Palavras-chave: LC³; argila calcinada; fíler calcário; resistência à compressão; sustentabilidade.

ABSTRACT

ANALYSIS OF THE COMPRESSIVE STRENGTH OF THE LC³ CEMENT AND THE INFLUENCE OF MINERAL ADDITIONS IN ITS PERFORMANCE.

Author: Diana Nascimento Lins

Advisor: João Henrique Silva Rêgo / Co-advisor: Eugênia Fonseca da Silva

Programa de Pós-graduação em Estruturas e Construção Civil

Brasília, November de 2017.

Given the growth of the construction industry, a Portland cement production has also been intensified. However, they are needed for cement activity, which is responsible for about 5% of the world's CO₂ emissions. In order to attenuate emissions, an efficient mitigation measure is a reduction of research theory in cement composition. For this, different mineral additions are commonly to replace it, however, these are not necessary to meet the current market demand. Faced with the need for new materials, researches seek additions that meet this demand. Among them, a calcined clay and limestone, are effective when used simultaneously, forming a new cement, called LC³. This research proposes to analyze the compressive strength of LC³ cements produced from mineral additions available in the Federal District. Several mortars were produced, made from cements with different contents of mineral additions. Due to the reduction of the workability of the mixtures caused by these materials, the content of superplasticizer additive used for each cement was initially evaluated. One research also found an influence of mineral additions in accordance with their chemical and physical characteristics. The results indicate that according to the content and type of addition, the LC³ is capable to get compressive strength, similar to those obtained by reference cement. In case of substitution levels, there may be a reduction of the resistance, although, the values are relevant, in view of a significant clinker reduction. It was also observed the predominant influence of calcined clay type on the performance of LC³, however, it was verified that the content of limestone and a fineness of the filler particles also interfere in the performance of the cement.

Key words: LC³; calcined clay; limestone filler; compressive strength; sustainability.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	IMPORTÂNCIA DO TEMA.....	2
1.2	JUSTIFICATIVA	3
1.3	OBJETIVO GERAL.....	4
1.4	OBJETIVO ESPECÍFICO.....	4
2	CIMENTO PORTLAND	5
2.1	IMPACTO AMBIENTAL DO CIMENTO PORTLAND	9
2.2	COMPOSIÇÃO E PRODUÇÃO DO CIMENTO PORTLAND	10
2.3	MEDIDAS MITIGADORAS PARA REDUÇÃO DA EMISSÃO DE CO ₂	16
2.3.1	Captura de carbono	17
2.3.2	Eficiência energética.....	18
2.3.3	Utilização de combustíveis alternativos	19
2.3.4	Substituição do clínquer	20
3	CIMENTOS COM MISTURAS BINÁRIAS E TERNÁRIAS.....	25
3.1	CIMENTOS COM ARGILA CALCINADA.....	25
3.1.1	Argila Calcinada	26
3.1.2	Hidratação de cimentos com adição de argila calcinada	28
3.1.3	Benefícios incorporados aos cimentos com adição de argila calcinada	31

3.2	CIMENTOS COM FÍLER CALCÁRIO.....	34
3.2.1	Fíler Calcário	34
3.2.2	Hidratação de cimentos com adição de fíler calcário	36
3.2.3	Benefícios incorporados aos cimentos com adição de fíler calcário	40
3.3	CIMENTO LC ³	42
3.3.1	Hidratação e reações sinérgicas do cimento LC ³	43
3.3.2	Desempenho mecânico do cimento LC ³	46
3.3.2.1	<i>Influência das adições minerais no desempenho mecânico do LC³</i>	51
3.3.3	Durabilidade do LC ³	56
3.3.4	Benefícios do cimento LC ³ no âmbito ambiental, produtivo e financeiro	58
3.3.5	LC ³ no cenário atual.....	60
4	PROGRAMA EXPERIMENTAL	62
4.1	MATERIAIS UTILIZADOS.....	64
4.1.1	Adições Minerais.....	64
4.1.2	Cimento Portland.....	64
4.1.3	Agregado miúdo – areia	65
4.1.4	Aditivo Superplastificante	65
4.2	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS CONSTITUINTES	65
4.2.1	Caracterização das Adições Minerais.....	66

4.2.2	Caracterização do cimento Portland	77
4.3	DESEMPENHO MECÂNICO DO CIMENTO LC ³	81
4.3.1	Composição das argamassas.....	81
4.3.2	Preparação das argamassas	85
4.3.3	Análise do índice de desempenho das argamassas	87
4.4	ANÁLISE ESTATÍSTICA	89
5	ANÁLISE DOS RESULTADOS	90
5.1	AVALIAÇÃO NO ESTADO FRESCO	90
5.2	AVALIAÇÃO NO ESTADO ENDURECIDO	92
5.2.1	Resistência à compressão	93
5.2.2.1	<i>Índice de desempenho dos cimentos com adição de fíler calcário</i>	<i>95</i>
5.2.2.2	<i>Índice de desempenho dos cimentos com adição de argila calcinada.....</i>	<i>97</i>
5.2.2.3	<i>Índice de desempenho dos cimentos com adição de metacaulim.....</i>	<i>100</i>
5.2.2.4	<i>Índice de desempenho dos cimentos com adição de fíler e argila calcinada</i>	<i>103</i>
5.2.2.5	<i>Índice de desempenho dos cimentos com adição de fíler e metacaulim....</i>	<i>107</i>
5.2.2	Influência das adições minerais no cimento LC ³	111
5.2.2.1	<i>Influência do tipo de argila calcinada</i>	<i>111</i>
5.2.2.2	<i>Influência do tipo de fíler calcário.....</i>	<i>113</i>
5.3	ANÁLISE ESTATÍSTICA	116

5.3.1	Análise de variância (anova)	116
5.3.2	Superfície de resposta.....	118
5.3.3	Teste de duncan	120
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	123
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	126
	APÊNDICE A	137

LISTA DE TABELAS

Tabela 2-1: Óxidos e composição dos compostos de um cimento Portland típico	11
Tabela 2-2: Composição dos compostos calculada segundo as fórmulas de Bogue	11
Tabela 3-1: Caracterização física das adições minerais inertes utilizadas na composição das misturas.....	35
Tabela 3-2: Composição das misturas para análise de difratometria de raios-X.....	44
Tabela 3-3: Composição do aglomerante das argamassas.....	47
Tabela 3-4: Composição do aglomerante das argamassas fabricadas	50
Tabela 3-5: Composição química das argilas utilizadas com diferentes teores de caulinita....	52
Tabela 3-6: Composição química das argilas 1 e 2 utilizadas, com variados teores de caulinita	54
Tabela 3- 7: Composição dos cimentos LC ³ fabricados	54
Tabela 4-1: Diâmetros referentes a 10%, 50%, 90% do material passante, e diâmetro médio	68
Tabela 4-2: Determinação da massa específica das adições minerais.....	69
Tabela 4-3: Determinação da área específica pelo Método de Blaine das adições minerais. ..	69
Tabela 4-4: Análise da área de superfície pelo método de BET	71
Tabela 4-5: Composição química das adições minerais expressas em porcentagem.....	76
Tabela 4-6: Características físicas e químicas do cimento Portland.	77
Tabela 4-7: Diâmetros referentes a 10%, 50%, 90% do material passante, e diâmetro médio.	78
Tabela 4-8: Óxidos presentes na composição química do cimento expresso em porcentagem.	80
Tabela 4-9: Resistência à compressão do cimento Portland CP I.	80
Tabela 4-10: Composição da argamassa de referência.....	82
Tabela 4-11: Composição dos aglomerantes utilizados na produção das argamassas.	83
Tabela 4-12: Composição do aglomerante em massa (g).....	84

Tabela 4-13: Idades de ruptura (Adaptado de ABNT NBR 7215/1996).....	88
Tabela 5-1: Dosagem de aditivo superplastificante e espalhamentos obtidos.....	90
Tabela 5-2: Média da resistência à compressão das argamassas.....	93
Tabela 5-3: Índice de desempenho dos cimentos nas idades de 1, 3, 7, 28 e 91 dias.	94
Tabela 5-4: Resultados de análise de variância (ANOVA) realizada com dados de teor de substituição e tipo de adição mineral.....	117
Tabela 5-5: Grupos de valores de resistência à compressão das argamassas na idade de 28 dias, formados através da comparação múltipla de médias do teste de Duncan.....	121

LISTA DE FIGURAS

Figura 2-1: Produção de cimento mundial no ano de 2015, dividida por regiões e alguns países	6
Figura 2-2: Os 20 maiores produtores de cimento do mundo	7
Figura 2-3: Consumo de cimento no Brasil.....	8
Figura 2-4: Previsão de crescimento do consumo de cimento até 2050.....	8
Figura 2-5: Etapas de produção do cimento Portland.....	12
Figura 2-6: Análise comparativa das emissões de CO ₂ de diversos países e regiões.....	15
Figura 2-7: Emissões de CO ₂ no mundo diante de ações opostas	16
Figura 2-8: Evolução do fator clínquer/cimento do ano de 1990 até 2013	22
Figura 3-1: Estrutura da caulinita (a), ilita (b) e montmorilonita (c).....	26
Figura 3-2: Processo de desidroxilação da caulinita	27
Figura 3-3: Formação da metacaulinita durante o processo de calcinação	27
Figura 3-4: Micrografia das fases C-S-H e Ca(OH) ₂	29
Figura 3-5: Micrografia da etringita (fase AFt).....	30
Figura 3-6: Resistência à compressão de argamassas com 3 diferentes tipos de argila calcinada	32
Figura 3-7: Resistência à compressão das argamassas contendo argila calcinada nos teores de 5, 10 e 15% de substituição de cimento.....	33
Figura 3-8: Variação do grau de hidratação de acordo com a presença de material inerte	35
Figura 3-9: Formação de compostos a partir da hidratação de cimentos com e sem adição de fíler calcário.....	38
Figura 3-10: Difratomia de raios-X para avaliação dos compostos formados a partir da hidratação de cimentos com e sem adição de fíler calcário.....	39
Figura 3-11: Comparativo de volume entre as fases hidratadas formadas por um cimento sem adição de fíler calcário (a), e outro com 4% de adição do material (b).....	41

Figura 3-12: Difratomia de raios-X das 4 pastas realizadas, nas idades de 1, 7, 28 e 90 dias	45
Figura 3-13: Resistência à compressão das argamassas	47
Figura 3-14: Resistência à compressão das misturas	48
Figura 3-15: Análise do índice de desempenho de diferentes proporções entre argila calcinada e fíler calcário	49
Figura 3-16: Resultados de resistência à compressão das argamassas	50
Figura 3-17: Relação entre a proporção de caulinita contida nas argilas e a resistência à compressão.	52
Figura 3-18: Comparativo de resistência à compressão de acordo com o tipo de argila utilizada, considerando um cimento de referência sem adições minerais	53
Figura 3-19: Comparativo de resistência à compressão de misturas a partir da utilização de diferentes tipos de cimento LC ³ , de cimento Portland comum (OPC), e cimento Portland pozolânico (PPC).....	55
Figura 3-20: Ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio	57
Figura 3-21: Ensaio de penetração à íons cloreto	58
Figura 3-22: Edificação residencial construída apenas com produtos fabricados a partir do cimento LC ³	59
Figura 3-23: Comparação de custos de fabricação	60
Figura 4-1: Organograma de etapa experimental.....	63
Figura 4-2: Ensaio de caracterização realizados no cimento e adições utilizadas.	66
Figura 4-3: Curva granulometria da argila calcinada e do metacaulim.....	67
Figura 4-4: Curva granulometria dos fíleres A, G e F.....	67
Figura 4-5: Difratoograma da argila calcinada.....	72
Figura 4- 6: Difratoograma do metacaulim.	73
Figura 4-7: Difratoograma da adição mineral Metacaulim	73
Figura 4-8: Difratoograma dos fíleres A, G e F.	75

Figura 4-9: Granulometria a laser do cimento Portland.	78
Figura 4-10: Difratoograma do cimento Portland CP I.	79
Figura 4-11: Procedimento de mistura da argamassa.	85
Figura 4-12: Ensaio do índice de consistência (a) Moldagem do corpo de prova troncônico; (b) espalhamento da argamassa.	86
Figura 4-13: Moldagem dos corpos de prova.	87
Figura 4-14: Cura dos corpos de prova.	87
Figura 4-15: Ruptura do corpo de prova.	88
Figura 5-1: Evolução da resistência à compressão das argamassas F15, F30, F45 e F60...95	
Figura 5-2: Índice de desempenho dos cimentos com adição de fíler calcário.	96
Figura 5-3: Evolução da resistência à compressão das argamassas A15, A30, A45 e A60.	98
Figura 5-4: Índice de desempenho dos cimentos com adição de argila calcinada.	99
Figura 5-5: Evolução da resistência à compressão das argamassas M15, M30, M45 e M60.	101
Figura 5- 6: Índice de desempenho dos cimentos com adição de metacaulim.	102
Figura 5-7: Evolução da resistência à compressão das argamassas FA15, FA30, FA45 e FA60.	104
Figura 5- 8: Índice de desempenho dos cimentos LC ³ compostos a partir da adição de fíler e argila calcinada.	105
Figura 5- 9: Comparação do índice de desempenho de misturas binárias contendo argila calcinada, e misturas ternárias contendo fíler e argila calcinada.	106
Figura 5- 10: Evolução da resistência à compressão das argamassas FM15, FM30, FM45 e FM60.	108
Figura 5-11: Índice de desempenho dos cimentos LC ³ compostos a partir da adição de fíler e metacaulim.	109
Figura 5- 12: Comparação do índice de desempenho de misturas binárias contendo metacaulim, e misturas ternárias contendo fíler e metacaulim.	110
Figura 5- 13: Comparação dos índices de desempenho obtidos a partir da utilização de argila calcinada e metacaulim nas misturas ternárias.	112

Figura 5-14: Índice de desempenho dos cimentos LC ³ compostos a partir da adição de argila calcinada e 3 tipos distintos de fíler calcário.....	114
Figura 5-15: Gráfico de Pareto para efeitos de teor e tipo de substituição em relação à resistência à compressão aos 28 dias.....	118
Figura 5-16: Superfície de resposta para resistência à compressão aos 28 dias.....	119
Figura 5-17: Superfície de resposta para resistência à compressão aos 28 dias.....	119

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

°C	Graus Celsius
a/c	Relação água/cimento
ABCP	Associação Brasileiro de Cimento Portland
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ACI	American Concrete Institute
AFm	Monosulfoaluminato (etringita secundária)
AFt	Trissulfoaluminato (etringita)
Al ₂ O ₃	Alumina
ASTM	American Society for Testing and Materials
BaO	Óxido de bário
C ₂ S	Silicato dicálcico
C ₃ A	Aluminato tricálcico
C ₃ S	Silicato tricálcico
C ₄ AF	Ferro aluminato tetracálcico
CaCO ₃	Carbonato de Cálcio
CaO	Óxido de cálcio (cal livre)
CEMBUREAU	European Cement Association
CH/Ca(OH) ₂	Hidróxido de cálcio
cm ²	Centímetro quadrado
CO ₂	Dióxido de carbono (gás carbônico)
COP	Conferência das Partes
CP	Corpo de prova
CP I	Cimento Portland tipo I
C-S-H	Silicato de cálcio hidratado
dm ³	Decímetro cúbico
DRX	Difração de raios-X
EUA	Estados Unidos da América
F ₂ O ₃	Óxido de ferro
g	Gramas
GEE	Gases de efeito estufa

IEA	International Energy Agency
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change
K ₂ O	Óxido de potássio
Kg	Quilograma (10 ³ g)
LEM	Laboratório de Ensaio de Materiais UnB
LC ³	Limestone Calcined Clay Cement
m	Metro
MgO	Óxido de magnésio (Magnésio livre)
MnO	Óxido de manganês
MPa	Mega Pascal (10 ⁶ Pa)
NBR	Norma Brasileira Registrada
NBR NM	Norma MERCOSUL
P ₂ O ₅	Pentaóxido de difósforo
PECC	Programa de Pós-Graduação em Estruturas e Construção Civil
RILEM	Réunion Internationale des Laboratoires et Experts des Matériaux (União Internacional dos Laboratórios e Especialistas em Materiais)
SiO ₂	Óxido de silício
SNIC	Sindicato Nacional da Indústria de Cimento
SO ₃	Óxido sulfúrico
SrO	Óxido de estrôncio
TiO ₂	Dióxido de titânio
UnB	Universidade de Brasília
WBCDS	World Business Council for Sustainable Development
ZT	Zona de Transição
µm	Micrômetro (10 ⁻⁶ m)

1 INTRODUÇÃO

A indústria da construção civil tem sido um setor crescente e importante na economia de diversos países do mundo. No Brasil, diante das mudanças econômicas e sociais que ocorreram nas últimas décadas, incluindo a redução da miséria e o aumento da renda per capita da população, foram gerados investimentos em diversos setores. O setor imobiliário e o de infraestrutura, foram também influenciados pela maior oferta de crédito imobiliário e programas de incentivo, como Programa de Aceleração do Crescimento e o Minha Casa Minha Vida. Diante destes fatores, a construção civil no Brasil ganhou força e notoriedade, se mostrando de suma importância para manter o crescimento da economia do país, e com capacidade de gerar milhares de empregos.

A construção civil no Brasil cresceu cerca de 74% no período compreendido entre os anos de 1994 e 2013, no qual houve um avanço médio anual da ordem de 2,8%. Neste mesmo período, acompanhando o crescimento do setor, houve um aumento de aproximadamente 180% no consumo de cimento Portland do país (SINDUSCON-MG, 2014). Contudo, em função da retração da economia brasileira, no ano de 2016, a produção de cimento no Brasil apresentou uma queda de aproximadamente 22% em relação ao ano de 2013.

No entanto, nos dias atuais, o cimento ainda é um dos produtos mais consumidos do planeta. Estima-se que no ano de 2015 foram produzidas cerca de 4,6 bilhões de toneladas de cimento no mundo (CEMBUREAU, 2015). E de acordo com as projeções, acredita-se que no ano de 2050, as indústrias de todo planeta totalizem cerca de 6 bilhões de toneladas produzidas (SCRIVENER, 2014).

A principal aplicação do cimento ocorre na produção de concretos estruturais, utilizados desde pequenas obras para habitações, até grandes obras de infraestrutura. A versatilidade, o baixo custo e o bom desempenho, principalmente quanto às características mecânicas e de durabilidade, fortalecem o método construtivo a partir da utilização destas estruturas em concreto armado.

Porém, a produção do cimento Portland apresenta adversidades no que tange a sustentabilidade e o meio ambiente, apresentando um consumo de energia elevado nas suas fases de produção e principalmente uma elevada taxa de emissão de CO₂, tornando a indústria cimenteira

responsável por cerca de 5% das emissões de CO₂ do planeta (GARTNER e HIRAO, 2015). Já no Brasil, de acordo com John (2005, apud Stachera, 2007), a taxa de emissão de CO₂ proveniente da indústria cimenteira implica em, aproximadamente, 10% de todas as emissões no país.

1.1 IMPORTÂNCIA DO TEMA

Estudos do Painel Intergovernamental de Mudanças Climáticas (IPCC-*Intergovernmental Panel on Climate Change*), uma das principais referências sobre a mudança do clima mundial, apontam que a maior parte do aumento do aquecimento global que vem ocorrendo ao longo dos anos, é decorrente de causas associadas às atividades humanas. Essas atividades estão presentes em diversos setores da economia mundial, e são responsáveis pela intensificação do efeito estufa. Os processos industriais, por exemplo, são cruciais no aumento da concentração de Gases de Efeito Estufa (GEE), principalmente de dióxido de carbono (CO₂), um dos gases mais abundantes e preocupantes na temática do aquecimento global.

Diante da contribuição expressiva na parcela de emissão de CO₂, proveniente dos processos de fabricação do cimento, Benhelal et al. (2013), Scrivener (2014), Gartner e Hirao (2015), Van Ruijven et al. (2016), Battagin (2016), dentre outros, tem realizado diversas pesquisas a fim de obter alternativas para reduzir esta contribuição negativa de maneira eficaz.

Algumas medidas mitigadoras são apontadas como fatores que podem contribuir com a redução das emissões da indústria cimenteira. No entanto, segundo Scrivener (2014), a opção mais viável para obtenção de cimentos mais sustentáveis, envolve a mistura do clínquer do cimento Portland com níveis crescentes de adições minerais.

Diversas adições minerais já são utilizadas nos dias atuais como materiais suplementares para substituir o clínquer na composição do cimento Portland, sendo mais comum a utilização de escórias de alto forno e cinzas volante. Contudo, estas adições não estão disponíveis em quantidade suficiente para atender a demanda da indústria cimenteira. Scrivener (2014) afirma que a escória disponível no mundo, que tem alta capacidade de substituição nas misturas de clínquer, representa apenas cerca de 5% da quantidade de clínquer produzido. Já a cinza volante, apresenta uma quantidade maior de material disponível no mundo. No entanto, a sua capacidade de substituição ao clínquer no cimento Portland é menor, pois contribui de forma

menos significativa quanto à resistência mecânica do material, além de ser ausente em diversos países e apresentar qualidade variável, sendo muitas vezes inadequada para a substituição.

Diante da necessidade de novas adições capazes de substituir parte significativa do clínquer produzido no mundo, iniciaram-se pesquisas a fim de buscar materiais que atendessem esta demanda, e mantivessem as características de fabricação e desempenho do cimento Portland atual.

Karen Scrivener, fundadora e coordenadora da Nanocem, uma rede de indústrias e universidades para pesquisa de materiais cimentícios, juntamente com pesquisadores da Suíça, Índia e Cuba, tem realizado diversas pesquisas sobre um novo tipo de cimento. Neste novo produto a porcentagem do clínquer pode ser reduzida, a partir da utilização de fíler calcário e argila calcinada, materiais disponíveis em abundância no planeta, dando então origem ao chamado LC³ (Limestone Calcined Clay Cement).

Antoni (2013), Bishnoi et al. (2014), Scrivener (2014), Vizcaíno Andrés et al. (2015), dentre outros, relatam uma ação potencializada na hidratação do cimento LC³, capaz de beneficiar as questões de resistência mecânica e durabilidade. Os resultados das pesquisas apontam uma reação sinérgica que ocorre entre as duas adições minerais utilizadas, garantindo assim um produto de desempenho mecânico semelhante ao cimento Portland, e com reduções de até 50% do teor de clínquer.

1.2 JUSTIFICATIVA

Em diversas pesquisas realizadas sobre o cimento LC³, foi avaliado o seu desempenho mecânico, a partir de diferentes teores de substituição. No entanto, os estudos sobre o novo cimento foram realizados principalmente na Suíça, Índia, e em Cuba, utilizando materiais disponíveis nas respectivas regiões.

Em razão das origens distintas, as adições minerais podem apresentar diferentes características químicas e físicas, e que podem alterar significativamente o desempenho mecânico do produto final. Logo, espera-se com esta pesquisa avaliar o desempenho do cimento LC³ produzido a partir das adições minerais disponíveis na região do Distrito Federal.

O presente trabalho também visa aprofundar o estudo deste tema na linha de pesquisa de Tecnologia, Processos, Componentes e Materiais de Construção, do Programa de Pós-Graduação em Estruturas e Construção Civil da Universidade de Brasília (PECC-UnB), estudos sobre o cimento LC³, para que possa ser avaliada de forma ampla a sua viabilidade técnica, ambiental e produtiva no país.

Na Universidade de Brasília, a monografia de Rocchi e Olivera (2017) abordou diferentes composições para fabricação deste novo cimento, e foi realizada paralelamente à esta pesquisa. Além disso, outros estudos sobre o LC³ já foram iniciados através de pesquisas de doutorado.

1.3 OBJETIVO GERAL

Esta pesquisa tem como objetivo geral avaliar a resistência à compressão de cimentos LC³ a partir da produção de argamassas, nas quais serão utilizadas misturas binárias e ternárias compostas por cimento, fíler, argila calcinada e metacaulim.

1.4 OBJETIVO ESPECÍFICO

Os objetivos específicos desta pesquisa consistem em:

- Avaliar o teor de aditivo superplastificante necessário para produção de argamassas a partir da utilização do cimento LC³, realizando uma análise comparativa do estado fresco em relação à argamassa de referência.
- Avaliar a resistência à compressão das argamassas produzidas a partir da utilização do cimento LC³, realizando uma análise comparativa em relação aos resultados obtidos pelo cimento Portland comum.
- Analisar a influência de diferentes teores de substituição na resistência à compressão do cimento LC³.
- Comparar o efeito da utilização da argila calcinada e do metacaulim nos cimentos LC³.
- Avaliar a influência do teor de calcário contido no fíler utilizado na composição do cimento LC³.

2 CIMENTO PORTLAND

O termo “cimento” é originário da palavra proveniente do latim “*caementu*”, a qual representa uma espécie de pedra natural de rochedos e não esquadrejada. A origem do cimento está datada há cerca de 4500 anos, porém, a evolução significativa deste material ocorreu em 1756, através de John Smeaton, que pelo processo de calcinação de calcários moles e argilosos obteve um produto de alta resistência. (BATTAGIN, 2009).

Ao longo dos anos o cimento Portland passou por diversas mudanças e evoluções, e em 1824, Joseph Aspdin, um construtor inglês, queimou juntamente pedras calcárias e argila, que após o processo transformaram-se em um pó fino. O construtor inglês notou que após a mistura com a água e a ocorrência das reações, o material obtido apresentava características de dureza semelhante à das pedras utilizadas nas construções, e não se dissolvia em água. Diante do bom desempenho do material, Aspdin patenteou o processo de fabricação, e nomeou de “cimento Portland” o pó que apresentava cores e características semelhantes a uma pedra abundante localizada na Ilha de Portland. (SNIC, 2003).

O cimento Portland é um cimento hidráulico, ou seja, endurece em função da sua reação com a água, e forma produtos resistentes a esta. Este material, de características bem particulares, se mostra cada vez mais essencial para o segmento da construção civil, o que reflete diretamente no aumento de sua produção e consumo.

De acordo com a Associação Europeia de Cimento (CEMBUREAU, 2015) estima-se que em 2015 foram produzidas aproximadamente 4,6 bilhões de toneladas de cimento no mundo, o que resultou em um aumento de 6,3% comparado ao ano anterior. A produção referente ao ano de 2015 pode ser observada na Figura 2-1, dividida por regiões e alguns países.

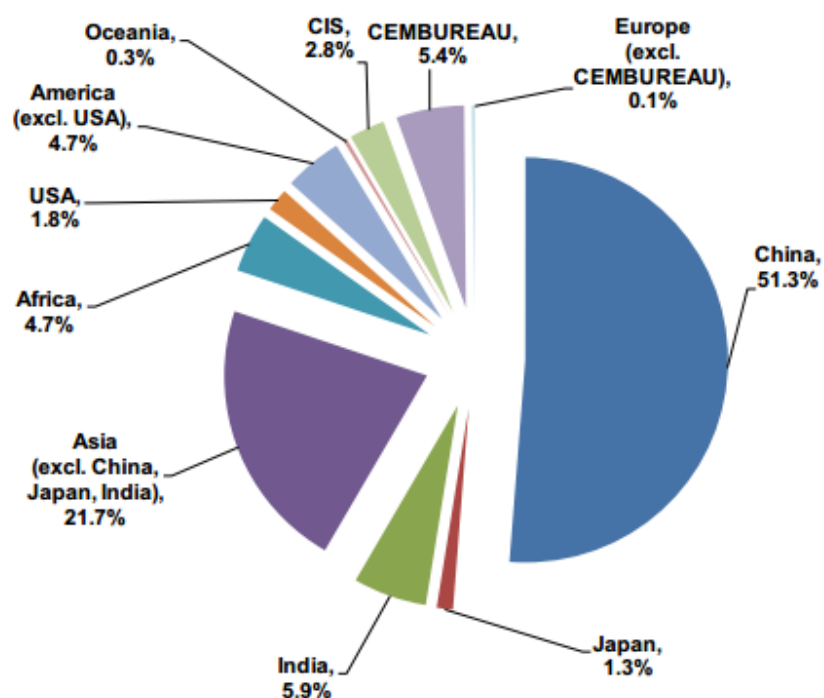


Figura 2-1: Produção de cimento mundial no ano de 2015, dividida por regiões e alguns países (CEMBUREAU, 2015).

É possível verificar que o continente asiático tem se destacado como maior produtor de cimento do mundo, e esse fator está associado, principalmente, a produção proveniente da China, que lidera o ranking mundial, sendo responsável por mais da metade da produção de cimento do planeta.

No que diz respeito ao Brasil, mesmo que com uma produção bem menos expressiva quando comparada à chinesa, o país é o maior produtor da América do Sul, e ocupa a 5ª posição entre os maiores produtores de cimento no mundo, ficando atrás apenas de China, Índia, União Europeia e Estados Unidos, conforme aponta a figura a seguir, na qual se destacam os 20 maiores produtores do mundo.

Cement production (Million tonnes)										
Country	2001	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015
China	661.0	1 361.2	1 388.4	1 644.0	1 881.9	2 063.2	2 137.0	2 359.0	2 438.0	2 350.0
India	102.9	170.5	185.0	205.0	220.0	270.0	239.0	272.0	280.0	270.0
European Union	225.6	269.1	250.8	209.0	192.1	191.6	170.5	157.5	165.8	172.0
USA	88.9	95.5	86.3	63.9	65.2	68.6	74.0	77.2	83.2	83.4
Brazil	39.4	45.9	51.6	51.7	59.1	63.0	68.0	71.9	72.0	73.0
Turkey	30.0	49.3	51.4	54.0	62.7	63.4	63.8	70.8	72.6	72.8
Russian Federation	28.7	59.9	53.5	44.3	50.4	56.1	53.0	55.6	68.4	69.0
Japan	79.5	71.4	67.6	59.6	56.6	56.4	59.3	61.7	61.9	59.5
Korea, Rep. of	52.0	52.2	51.7	50.1	47.4	48.2	46.9	47.3	47.0	49.1
Saudi Arabia	20.0	30.3	37.4	37.8	42.5	48.0	43.0	48.0	51.8	54.0
Indonesia	31.1	35.0	38.5	36.9	39.5	45.2	53.5	52.0	54.2	54.4
Mexico	33.2	38.8	37.1	35.1	34.5	35.4	36.8	37.0	39.4	40.0
Germany	32.1	33.4	33.6	30.4	29.9	33.5	32.4	31.9	32.5	32.0
Italy	39.8	47.5	43.0	36.3	34.4	33.1	26.2	23.1	21.4	20.8
France	19.1	22.1	21.2	18.1	18.0	19.4	18.0	17.5	16.4	15.6
Canada	12.1	15.1	13.7	11.0	12.4	12.0	12.5	12.1	12.8	12.5
Argentina	5.5	9.6	9.7	9.4	10.4	11.6	10.7	11.9	11.8	12.2
South Africa	8.4	13.7	13.4	11.8	10.9	11.2	13.8	14.9	13.8	14.0
Australia	6.8	9.2	9.4	9.2	8.3	8.6	8.8	8.6	9.0	9.1
United Kingdom	11.9	12.6	10.5	7.8	7.9	8.5	7.9	8.5	9.2	9.6

Figura 2-2: Os 20 maiores produtores de cimento do mundo (CEMBUREAU, 2015).

A partir dos dados apresentados na Figura 2-2, observa-se que no ano de 2001 o Brasil produzia menos da metade da quantidade de cimento produzida pelos EUA, país que ocupava a 4ª posição. No entanto, diante do crescimento econômico brasileiro, em 10 anos essa diferença caiu para aproximadamente 8%.

O rápido aumento da produção de cimento no Brasil está diretamente relacionado ao aumento de seu consumo, que acompanhou também o crescimento da renda per capita brasileira nos últimos anos, conforme mostra a Figura 2-3. Porém, diferentemente do que havia sido previsto pela Associação Europeia de Cimento, de acordo com o Sindicato Nacional das Indústrias de Cimento (SNIC), no ano de 2015 registrou-se uma retração no índice de produção do cimento no país.

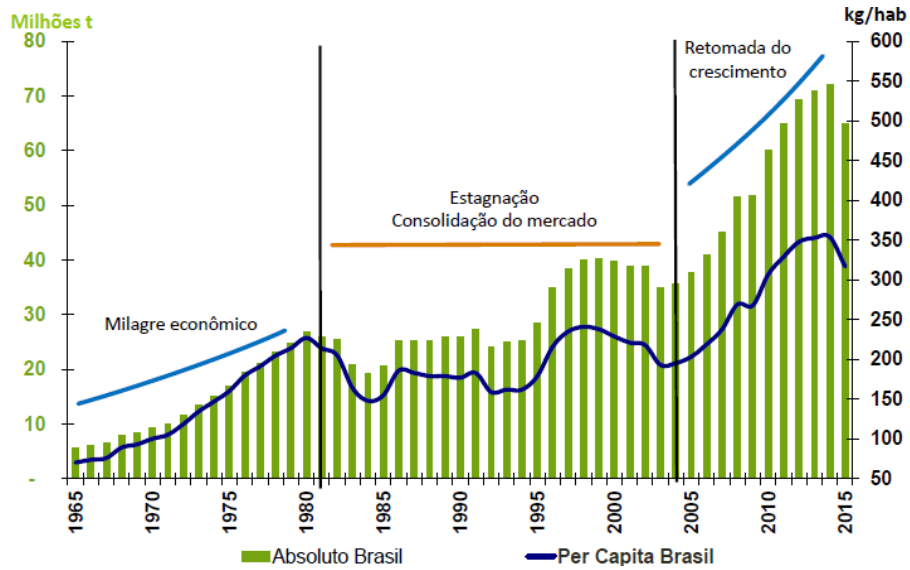


Figura 2-3: Consumo de cimento no Brasil (SNIC).

No entanto, mesmo com a queda de 9,1% registrada no Brasil no ano de 2015, acompanhada também por quedas de produção da Índia (-3,6%), Canadá (-2,3%), Japão (-3,9%), e até mesmo da maior produtora mundial China (-3,7%), estima-se que o crescimento da indústria cimenteira se mantenha elevado nos próximos anos, podendo alcançar quase 6 bilhões de toneladas de cimento produzidas em 2050, conforme mostra a Figura 2-4.

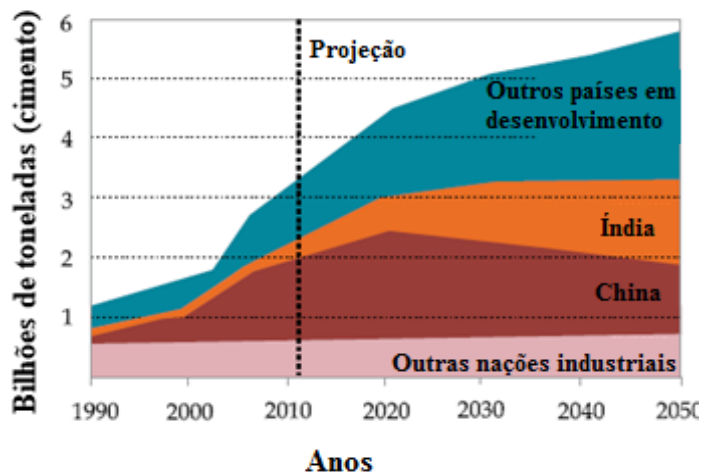


Figura 2-4: Previsão de crescimento do consumo de cimento até 2050 (SCRIVENER, 2014).

Esta previsão que consolida uma elevada produção de cimento, impulsionada por fatores como o crescimento populacional, econômico e das tendências de urbanização mundial, torna-se positiva no âmbito econômico e social. Contudo, apesar de diversos pontos favoráveis, e de ser

um produto indispensável diante das necessidades de infraestrutura e habitação, a alta da produção de cimento no mundo acarreta também consequências negativas quanto à sustentabilidade e preservação do planeta, causadas principalmente pela elevada taxa de emissão de CO₂ proveniente de seu processo produtivo.

2.1 IMPACTO AMBIENTAL DO CIMENTO PORTLAND

O dióxido de carbono (CO₂), é um dos principais e mais abundantes gases presentes na atmosfera pertencentes ao grupo dos Gases de Efeito Estufa (GEE). Estes gases são apontados como a principal causa de uma das maiores problemáticas ambientais atuais, o aquecimento global.

Este é um problema que atrai a atenção mundial de nações e organizações, que estabeleceram, a partir da Conferência Mundial das Nações Unidas Sobre Mudanças Climáticas (COP 21), um consenso comum de que o aumento da temperatura global deve ser mantido abaixo de, pelo menos, 2°C. No entanto, para que esse objetivo seja atingido, são necessárias reduções drásticas no nível de emissões mundiais de GEE, atingindo valores de redução de 41% a 72% até o ano de 2050, e de 78% a 118% até 2100 (ISAKSSON, 2016).

Para que estes valores sejam obtidos, e o planeta possa minimizar os efeitos do aquecimento, é necessário que as principais indústrias emissoras de CO₂ realizem inovações, que reduzam de forma considerável a emissão de gás carbônico em seus processos produtivos. E dentre estas encontra-se a indústria cimenteira, que apesar de indispensável para a economia e desenvolvimento do planeta, deve reavaliar seus processos produtivos para reduzir sua taxa de emissão de CO₂.

A fabricação de cimento sempre foi classificada na lista das principais fontes de emissão de carbono entre as atividades industriais (BENHELAL et al., 2013). De acordo com Van Ruijven et al. (2016), a emissão antropogênica de CO₂ resultante do setor cimenteiro aumentou rapidamente entre os anos de 1980 e 2010, atingindo taxas de crescimento entre 2 e 4% ao ano, segundo Saygin (2012). A China, maior produtora mundial, aumentou seus índices de emissão em cerca de 71%, do ano de 2005 para 2012 (ZHANG, WORRELL e CRIJNS-GRAUS, 2015).

Nos dias atuais, a indústria do cimento de forma global tem grande notoriedade no que tange os aspectos ambientais do planeta. Estima-se que esta seja responsável por 5% das emissões antropogênicas mundiais de CO₂ (IEA, WBCSD, 2009). Já Scrivener (2014) acredita que esta taxa pode atingir até 8%.

Para que as emissões de CO₂ sejam reduzidas de forma relevante, é necessária a implementação de medidas mitigadoras no processo produtivo do cimento, efetuadas a partir de inovações tecnológicas. No entanto, para que estas tenham sua eficiência analisada, é necessário detalhar a origem do dióxido de carbono gerado no processo produtivo do cimento.

2.2 COMPOSIÇÃO E PRODUÇÃO DO CIMENTO PORTLAND

O cimento é constituído essencialmente da mistura de clínquer, material moído em partículas inferiores a 75 µm, e gipsita (CaSO₄·2H₂O), adicionada durante a moagem do primeiro, em quantitativos de aproximadamente 5%, e tem como função principal controlar as reações iniciais de pega.

O clínquer é o principal constituinte do cimento, e tem como matérias-primas basicamente o calcário, argila ou materiais silicosos, e materiais que contenham óxido de ferro e alumínio (NEVILLE e BROOKS, 2013). Seus principais componentes são advindos da extração de rochas calcária e argila, matérias-primas responsáveis pelo fornecimento dos óxidos CaO, SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, sendo estes essenciais para a formação das principais fases anidras do cimento Portland, conhecidos como: Silicato tricálcico (C₃S), Silicato dicálcico (C₂S), Aluminato tricálcico (C₃A), Ferro aluminato tetracálcico (C₄AF).

As rochas calcárias e argilas são as principais matérias-primas para a fabricação do cimento Portland, pois são responsáveis por fornecer cálcio e sílica, que por sua vez, em proporções adequadas, garantem a formação dos silicatos de cálcio (C₃S e C₂S).

De acordo com Mehta e Monteiro (2014), os materiais argilosos contém também alumina (Al₂O₃) e muitas vezes, óxido de ferro (Fe₂O₃), e álcalis. A presença de íons de alumínio, ferro e magnésio, atribuem à mistura, uma maior facilidade na formação de silicato de cálcio a temperaturas mais baixas que aquelas exigidas sem a presença destes. Os minerais de ferro e alumina tornam-se então, relevantes à mistura, logo, quando estes não estão presentes em

quantidade necessária na matéria-prima, os minerais são incorporados a partir da adição de materiais secundários, como o minério de ferro. Como resultado desta incorporação, o clínquer produzido contém, além dos compostos de silicato de cálcio, aluminatos (C_3A), e ferro aluminatos de cálcio (C_4AF).

Na Tabela 2-1 é possível analisar a composição dos óxidos de um cimento Portland típico, e na Tabela 2-2, observa-se a formação de seus principais compostos, calculada a partir das equações de Bogue.

Tabela 2-1: Óxidos e composição dos compostos de um cimento Portland típico (NEVILLE e BROOKS, 2013)

Composição de óxidos típica (%)	
CaO	63
SiO ₂	20
Al ₂ O ₃	6
Fe ₂ O ₃	3
MgO	1,5
SO ₃	2
K ₂ O	1
Na ₂ O	1
Outros	1
Perda ao fogo	2
Resíduo Insolúvel	0,5

Tabela 2-2: Composição dos compostos calculada segundo as fórmulas de Bogue (NEVILLE e BROOKS, 2013).

Composição de compostos (%)	
C ₃ A	10,8
C ₃ S	54,1
C ₂ S	16,6
C ₄ AF	9,1
Compostos secundários	-

Porém, para que os óxidos possam formar os compostos que dão origem ao cimento Portland e garantem suas propriedades, é necessário que as matérias-primas passem por diversos processos fabris, que incluem moagem, aquecimento, arrefecimento e homogeneização dos materiais.

Este processo produtivo do cimento evoluiu ao longo dos anos, e através de novas tecnologias possibilitou-se a obtenção de maior produtividade, menores custos de produção, e consequentemente menores impactos ambientais provenientes, principalmente, da emissão de poluentes. Na Figura 2-5 é possível analisar cada etapa da fabricação do cimento Portland.

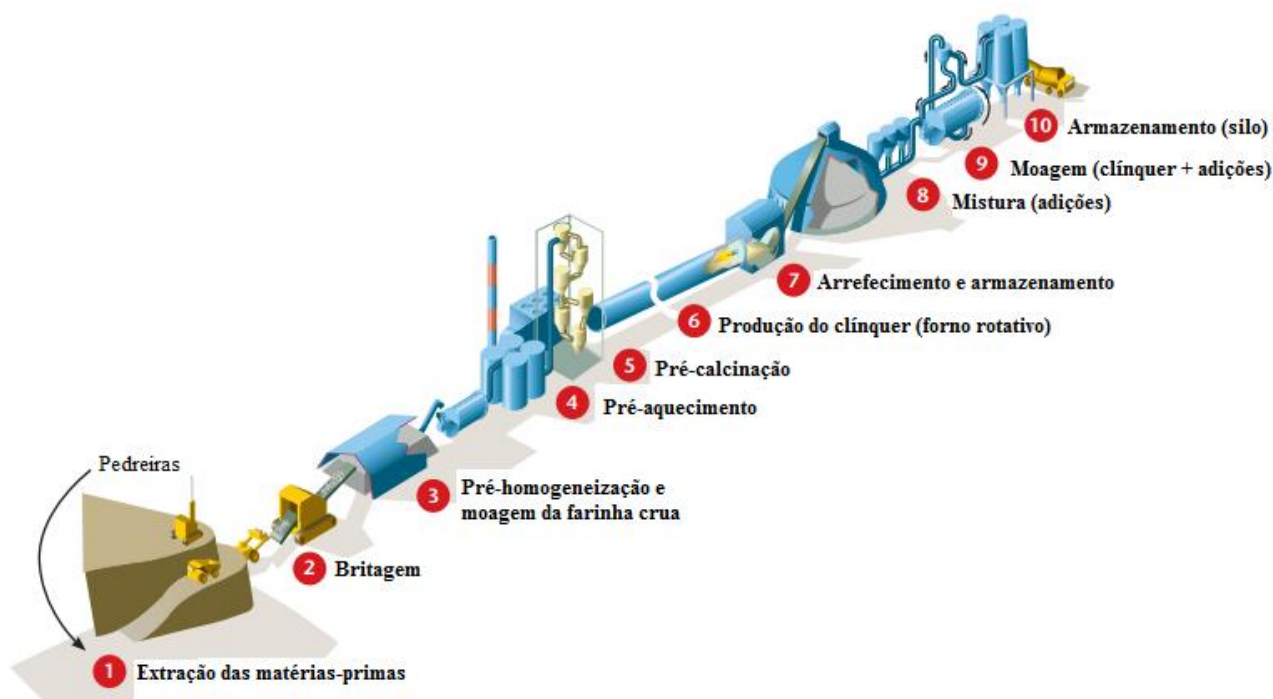


Figura 2-5: Etapas de produção do cimento Portland (IEA, WBCSD, 2009).

A produção tem início a partir da extração das matérias-primas, principalmente do calcário, que constitui de 85 a 95% do clínquer (MARTINS et al., 2007). O calcário é extraído por meio de processos explosivos, e passa posteriormente pelo processo de britagem, e é então transportado para a fábrica.

Posteriormente ao transporte, as matérias-primas passam por diversas etapas para que o produto final possa ser obtido. Já na fábrica ocorre primeiramente a etapa de pré-homogeneização, que

tem por finalidade obter um material mais homogêneo, e analisar os seus teores de cálcio, silício, alumínio e ferro.

A etapa seguinte é realizada no moinho de cru, com a finalidade principal de obter a composição química ideal para a formação do clínquer. Para isso o calcário é moído juntamente com determinada quantidade de argila, matéria-prima rica em sílica, ferro e alumínio, podendo receber também a adição de aditivos específicos, como minério de ferro (DE LIMA, 2011).

Em seguida, ocorre o processo de pré-calцинаção, na chamada torre de ciclone. É então realizado o pré-aquecimento do cru, que facilita o processo final de clínquerização que ocorre no forno rotativo. É no interior da torre de ciclones, que se iniciam as reações químicas, que ocorrem em virtude das elevadas temperaturas, possibilitando que a farinha atinja cerca de 800° C, temperatura de início da pré-calцинаção do CaCO₃. Nesta etapa de pré-calцинаção, pode ocorrer a liberação de 90% do dióxido de carbono presente na mistura crua (descarbonatação), originando a primeira etapa que colabora com um grau de emissão de CO₂ significativo (DE PAULA, 2009).

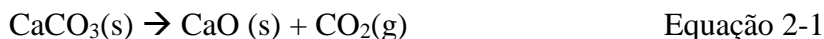
Após a saída da torre de ciclone, a farinha passa para o forno rotativo, que alcança temperaturas internas de aproximadamente 1450° C, resultando na produção do clínquer, em função da fusão parcial e reações químicas entre os seus óxidos. Em seguida o clínquer passa por um processo de resfriamento, no qual a temperatura é reduzida para cerca de 200° C. Por fim, o clínquer é moído, juntamente com adições minerais e algum tipo de sulfato de cálcio, seguindo para as etapas de armazenamento e expedição.

Diante das etapas apresentadas é possível afirmar que algumas destas contribuem de forma mais significativa com a emissão de dióxido de carbono proveniente do processo produtivo.

De acordo com Battagin (2016) a emissão de CO₂ durante as etapas de fabricação do cimento Portland ocorre principalmente na etapa de calcinação, a qual é associada 50% das emissões. A queima dos combustíveis é responsável por 40% das emissões, e os 10% restantes estão distribuídos em algumas outras etapas do processo.

Já de acordo com Scrivener (2014), cerca de 40% destas emissões são provenientes da utilização de combustíveis e eletricidade. No entanto, a grande parcela, representada por 60%

das emissões totais, é originária da decomposição da principal matéria-prima do cimento, o carbonato de cálcio, que se decompõe em óxido de cálcio, liberando o gás carbônico, conforme reação demonstrada na Equação 2-1.



Quando o carbonato de cálcio se decompõe, gera proporções, em termos de massa, de aproximadamente 56% óxido de cálcio (CaO) e 44% de dióxido de carbono (CO₂) (GOMES; PINTO; PINTO, 2013).

De acordo com Hendriks (2004) estima-se que para cada 1 tonelada de clínquer produzido, a quantidade de dióxido de carbono gerada varia, em média, de 500 à 950 kg. Já Valderrama et al. (2012) avalia que a produção de CO₂ seja de aproximadamente 940 a 990 kg.

Quando se fala já do produto final, Damtoft et al. (2008) afirma que são produzidas 0,8-0,9 toneladas de CO₂ para cada tonelada de cimento produzida. Hasanbeigi, Menke e Price (2010) reitera que o processo emite cerca de 900 kg de CO₂ por cada tonelada de cimento produzido.

Vale ressaltar que este teor varia de acordo com o tipo de cimento e processos produtivos, no entanto, observa-se que os teores emitidos são sempre expressivos e prejudiciais do ponto de vista ambiental. Na Figura 2-6 é possível observar que os teores de emissão de CO₂ por tonelada de cimento produzido, variam também de acordo com o país responsável pela produção.

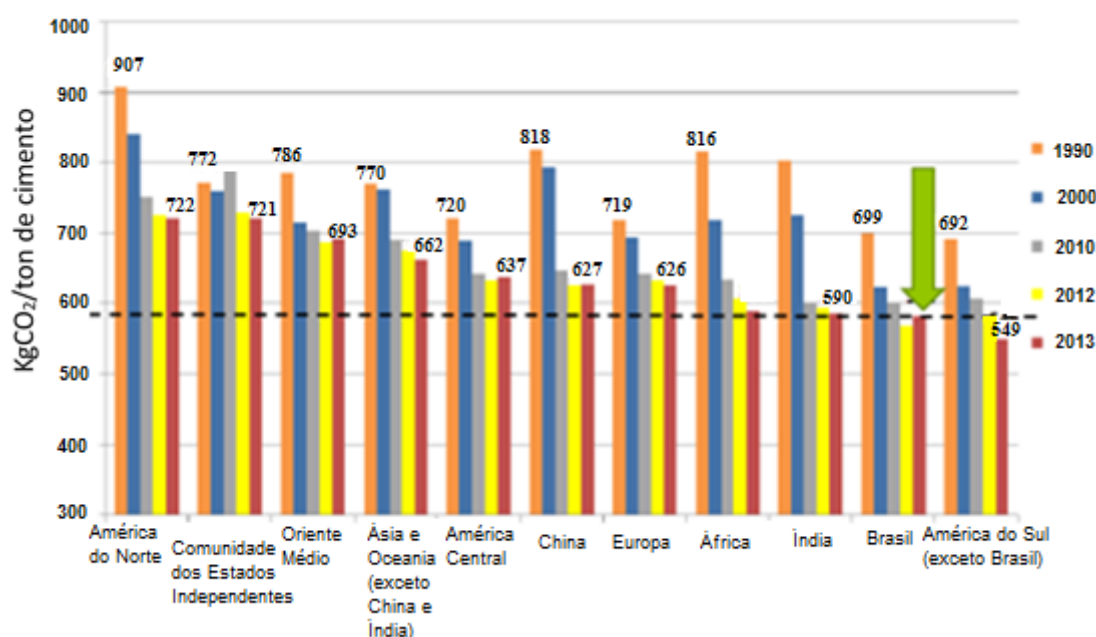


Figura 2-6: Análise comparativa das emissões de CO₂ de diversos países e regiões (WBCSD-CSI, 2009 apud BATTAGIN, 2010).

Nota-se com o passar dos anos uma redução destes teores, todavia, a maior parte dos países ainda mantém níveis elevados de emissão. De acordo com Battagin (2016), no ano de 2013, a maioria das regiões explicitadas não havia atendido o patamar de excelência, representado pela linha tracejada. Porém, é possível analisar uma superioridade brasileira quanto à eficácia no que diz respeito a mitigação das emissões.

Contudo, para que a redução no impacto ambiental global seja significativa, é necessário que as emissões de CO₂ sejam reduzidas nas indústrias cimenteiras de todo o mundo. A Figura 2-7 representa uma projeção da quantidade de CO₂ que será emitida em dois diferentes casos. As denominadas emissões azuis, representam valores de emissão reduzidos, resultado de medidas mitigadoras implantadas nos processos fabris do cimento Portland em escala global. Já as emissões básicas apontam valores preocupantes, que serão atingidos caso não sejam implementadas inovações tecnológicas que auxiliem na redução das emissões (BENHELAL et al. 2013).

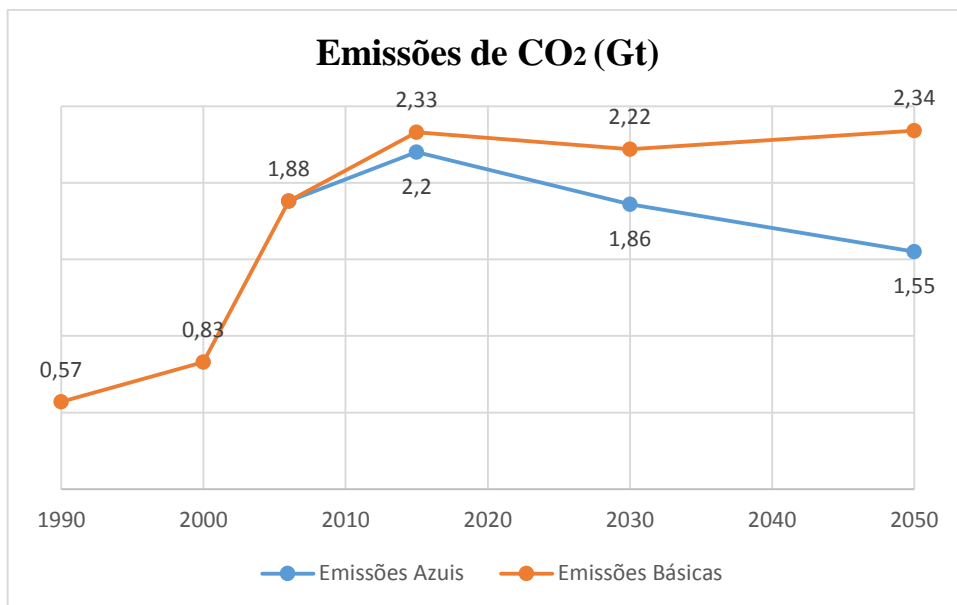


Figura 2-7: Emissões de CO₂ no mundo diante de ações opostas (Adaptado, BENHELAL et al. 2013).

Diante dos dados apresentados no Figura 2-7, torna-se nítida a necessidade de explorar as mais diversas medidas mitigadoras, capazes de contribuir com a redução de CO₂ proveniente dos processos industriais do cimento.

2.3 MEDIDAS MITIGADORAS PARA REDUÇÃO DA EMISSÃO DE CO₂

Para que a indústria cimenteira mundial obtenha o sucesso necessário no que diz respeito à redução da emissão de CO₂, inovações tecnológicas vêm sendo analisadas durante muitos anos. Diversos estudos concentrados no potencial de sustentabilidade da indústria de cimento têm obtido conclusões semelhantes sobre as medidas mais eficientes (IEA, WBCSD, 2009). Segundo IEA (2009) as 4 principais medidas mitigadoras são:

- Captura e armazenamento de carbono;
- Eficiência energética;
- Utilização de combustíveis alternativos;
- Substituição do clínquer.

Para que as medidas mitigadoras de emissão de carbono sejam analisadas de forma individual, serão discutidas a seguir as vantagens, desvantagens e o real poder de instauração e contribuição das medidas na indústria.

2.3.1 CAPTURA DE CARBONO

Diversos processos empregados na produção do cimento Portland podem reduzir a emissão de dióxido de carbono, no entanto, esta nunca conseguirá ser cessada por completo. Por este motivo a possibilidade da captura de carbono é um complemento eficiente e importante para o sucesso na redução do impacto ambiental.

Este procedimento consiste na captura do CO₂, seguida pelo seu transporte para um local de armazenamento, ou visando até mesmo sua utilização em outros processos, como por exemplo a produção de algas como biomassa, a fim de utilizá-las como combustível, matéria-prima para fabricação de solventes, polímeros de carbonatos (bioplásticos), dentre outros (CEMBUREAU, 2013).

De acordo com Cembureau (2013), no que diz respeito à eficiência, os resultados iniciais desta medida mitigadora mostram que com as tecnologias atuais disponíveis, é possível capturar até 90% do CO₂ emitido na indústria, contribuindo de forma ímpar na redução dos índices de emissão de gás carbônico. Diante do grande potencial sustentável, se torna imprescindível a continuidade de estudos que possibilitem a implementação desta tecnologia, no entanto, a captação de carbono enfrenta desafios cruciais que ameaçam sua competitividade.

Hodiernamente, a captação de carbono na indústria de cimento aumentaria os custos de produção em 25 a 100%, incluindo um aumento no consumo de energia de 50 a 120%, além de necessitar de grandes mudanças e modernizações nas plantas industriais de cimento já existentes (CEMBUREAU, 2013). Além disso, problemas que envolvem tipo de transporte e locais adequados para armazenamento do CO₂, tornam a implementação deste processo pouco viável nos dias atuais. Segundo Hills et. al (2015), antes do ano de 2030, poucas fábricas de cimento implementarão esta tecnológica em suas plantas.

2.3.2 EFICIÊNCIA ENERGÉTICA

A fabricação de cimento requer energia elétrica e térmica em diversos estágios da sua produção, desde a extração das matérias-primas, até as etapas finais de embalagem, carregamento e transporte (CEMBUREAU, 2013). A energia elétrica é consumida principalmente nas etapas de moagem, enquanto a energia térmica é utilizada nos processos de queima que ocorrem nos silos pré-calcinadores, e também nos fornos rotativos, a fim de obter o clínquer, e posteriormente o cimento Portland (MARCIANO JUNIOR, 2004).

Em função do consumo energético estar associado as principais etapas produtivas do cimento, o consumo específico de energia é um indicador imprescindível para avaliação da eficiência de uma fábrica, e conseqüentemente do seu desempenho ambiental (MADLOOL et al., 2013). No entanto, a eficiência energética das indústrias cimenteiras depende de diversos fatores, associados principalmente ao tipo de processo utilizado na fabricação do cimento, e aos equipamentos empregados na planta industrial.

De acordo com Benhelal et al. (2013), uma maneira promissora para o aumento da eficiência energética, e conseqüente redução da emissão de dióxido de carbono, é a recuperação de calor proveniente dos processos de aquecimento que ocorrem na indústria, podendo ser utilizado para geração de energia elétrica.

Outros fatores operacionais que podem auxiliar na redução do consumo energético, consistem em medidas que incluem a modernização das plantas industriais, como por exemplo, a utilização de sistemas de transporte mais eficientes das matérias-primas, através de tubos substituindo os processos pneumáticos, a utilização de moinhos de rolo em substituição aos moinhos de bola, implementação de separadores de alta eficiência, a utilização de melhores refratários isolantes para evitar a perda de calor, dentre outras inovações tecnológicas (MADLOOL et al., 2013).

Ainda do ponto de vista operacional, a manutenção regular e a substituição, quando necessária, de equipamentos que fazem parte do funcionamento da indústria, é de suma importância para melhora da eficiência energética das fábricas de cimento (WORRELL, KERMELI, GALITSKY, 2013).

Porém, mesmo diante das contribuições, são encontradas diversas barreiras, no que diz respeito à implantação de medidas que visam reduzir o consumo energético nas fábricas de cimento. A dificuldade ocorre principalmente em função de fatores econômicos, relacionados ao alto investimento de capital para a adoção de novos equipamentos e instalações, além da complexidade que envolve a paralisação do funcionamento das fábricas de cimento para a instalação de novas tecnologias (BENHELAL et al., 2013).

2.3.3 UTILIZAÇÃO DE COMBUSTÍVEIS ALTERNATIVOS

O processo de produção do cimento Portland apresenta um alto consumo de energia térmica, principalmente em decorrência das etapas de produção do clínquer, que passa por processos de secagem, aquecimento, pré-calcinação, clínquerização e resfriamento (RAMOS, 2015).

Para que o processo fabril possa ser realizado e o produto final obtido, são utilizadas grandes quantidades de combustível nas fábricas de cimento, no entanto, as fontes de energia foram sendo modificadas com o passar do tempo. Entre os anos de 1960 e 1970 a indústria cimenteira foi dependente do petróleo cru, posteriormente, principalmente por questões econômicas associadas à crise do petróleo, passaram a ser utilizados o carvão mineral e vegetal (ROCHA, LINS e SANTO, 2011).

Diferentemente de diversas outras indústrias, a indústria de cimento tem a capacidade de utilizar combustíveis obtidos a partir de diversas misturas, incluindo a utilização de combustíveis fósseis, resíduos de materiais, biomassa e subprodutos industriais (CEMBUREAU, 2013). De acordo com Ramos (2015), a técnica de coprocessamento pode incluir a utilização de solventes, pneus, lodo de esgoto, dentre outros.

Na Europa, a indústria cimenteira já substituiu grande parte de seus combustíveis convencionais por biomassa, ou rejeitos provenientes de outros materiais. A utilização de resíduos ou rejeitos agrega benefícios econômicos e principalmente ambientais, tendo em vista que diversos materiais descartados em aterro ou incinerados dão origem a emissão de gases nocivos. Desta forma, quando utilizados como combustíveis alternativos, é possível mitigar os efeitos das emissões destes materiais, relacionadas aos processos de decomposição (CEMBUREAU, 2013).

No entanto, mesmo apresentando diversos pontos positivos, a utilização de combustíveis alternativos enfrenta questões adversas, que podem dificultar sua contribuição sustentável na produção do cimento. Segundo Rocha, Lins e Santo (2011), o combustível utilizado pode influenciar tanto nas propriedades do cimento, como também na saúde ocupacional e ambiental, em função de metais pesados que podem estar contidos nos resíduos utilizados, sendo estes liberados durante sua combustão. Desta forma, torna-se necessário que haja uma análise da viabilidade técnica e ambiental para utilização de determinados materiais.

Além disso, poderão ser encontradas dificuldades econômicas e de disponibilidade. De acordo com Cembureau (2013), a demanda por energia verde será crescente nos próximos anos, gerando uma maior concorrência com outros setores industriais, dificultando o acesso a estes materiais.

2.3.4 SUBSTITUIÇÃO DO CLÍNQUER

Conforme citado anteriormente, cerca de 60% das emissões totais de CO₂ decorrentes da produção de cimento Portland são provenientes da calcinação do carbonato de cálcio, processo também conhecido como “descarbonatação”, que posteriormente dá origem ao clínquer. Diante desta grande parcela de contribuição na emissão de gás carbônico, a redução da proporção clínquer/cimento se torna imprescindível para que o processo produtivo tenha seu impacto ambiental atenuado.

Para que seja possível reduzir a quantidade de clínquer utilizado na fabricação do cimento, sem que sejam perdidas as características de resistência e durabilidade, faz-se necessária a utilização de outros materiais, de modo que estes possam contribuir com a manutenção ou melhora das principais propriedades do cimento Portland comum. Os materiais utilizados que possibilitam esta manutenção de características, associadas a redução da relação clínquer/cimento, são as chamadas adições minerais.

De forma geral, as adições minerais são compostas por material inorgânico, de finura geralmente menor ou igual a do cimento (DUART, 2008). Estas adições podem ser classificadas em dois grupos em função de sua ação físico-química, sendo um o grupo das adições minerais quimicamente ativas, e o segundo grupo composto pelas adições quimicamente inativas ou inertes (TUTIKIAN e DAL MOLIN, 2008).

O primeiro grupo se subdivide entre materiais cimentantes e pozolânicos, sendo o grupo dos cimentantes composto por materiais que não necessitam de hidróxido de cálcio para formar compostos aglomerantes hidratados, como por exemplo a escória de alto-forno. No entanto, a auto-hidratação destes materiais é lenta, formando compostos insuficientes para sua utilização com fins estruturais. Já o grupo dos materiais pozolânicos, inclui materiais que reagem quimicamente com o Ca(OH)_2 na presença de água, formando compostos com características resistentes, como por exemplo a cinza volante e as argilas calcinadas (GOBBI, 2014).

O grupo das adições quimicamente inativas é composto pelo fíler, material capaz de contribuir fisicamente, através do chamado efeito fíler, responsável pelo refinamento dos poros em materiais cimentícios. No entanto, quando adicionado juntamente com outras adições minerais específicas, o fíler calcário pode participar de reações químicas, que contribuem com a resistência mecânica do material formado (SCRIVENER, 2014).

Em todo o mundo, diversos países têm adotado a utilização destas adições alternativas. Na Figura 2-8 é possível analisar a taxa de clínquer/cimento de acordo com regiões, destacando países como China e Brasil. É possível observar um desempenho positivo da produção brasileira, mantendo a relação clínquer/cimento dentro da faixa ideal de aproximadamente 68%, representada pela linha tracejada vermelha. Segundo Battagin (2016), este é o teor máximo para que sejam obtidas reduções significativas das emissões de CO_2 , objetivo ainda distante para a maioria das indústrias cimenteiras alocadas em diferentes continentes do mundo.

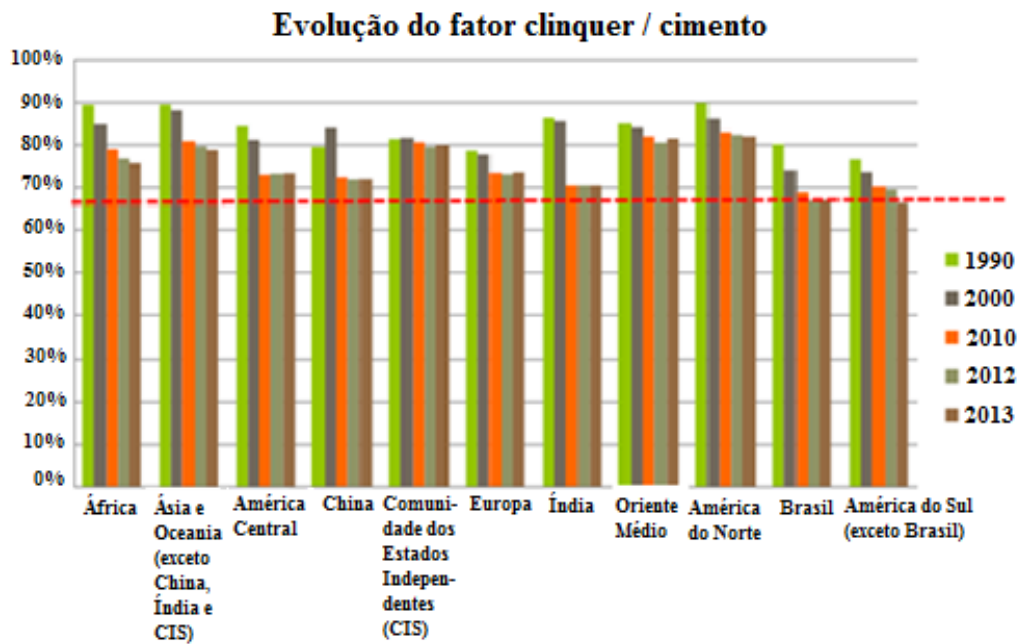


Figura 2-8: Evolução do fator clínquer/cimento do ano de 1990 até 2013 (BATTAGIN, 2016).

De acordo com Hendriks (2004), as emissões de carbono mundiais da indústria cimenteira podem ser reduzidas em cerca de 20% a partir da utilização de adições minerais, porém, a redução da relação clínquer/cimento depende de diversos fatores. Um destes é a adequação das normas que permitem a utilização de adições minerais em cada país, respaldadas por pesquisas que garantam a eficácia dos materiais. Outro fator determinante, e um dos principais desafios enfrentados por esta medida mitigadora, é a disponibilidade de materiais alternativos de qualidade nas regiões produtoras de cimento.

De acordo com Scrivener (2014), as principais adições minerais utilizadas hodiernamente são a escória de alto forno e a cinza volante, porém, estas não estão disponíveis em abundância, e não serão capazes de suprir a demanda da produção de cimento mundial nos próximos anos.

No Brasil, um dos países de melhor desempenho ambiental na produção de cimento Portland, estes materiais são consumidos por completo pela indústria cimenteira, sendo utilizados na fabricação dos cimentos CP II-E, CP II-Z, CP III e CP IV (OLIVEIRA, 2014). Apenas no ano de 2013, foram evitadas 6,2 milhões de toneladas de emissão de CO₂ em função da utilização da escória de alto forno, porém, estima-se que o crescimento deste produto proveniente da produção do aço, será vegetativo até o ano de 2050, tendendo a reduzir a sua capacidade de utilização na indústria cimenteira. Já o uso da cinza volante na produção de cimentos no Brasil,

reduziu em 1,25 milhão de toneladas as emissões de CO₂ no ano de 2013, contudo, em função do baixo investimento previsto para novas termelétricas a carvão, estima-se que não será possível aumentar a taxa de substituição a partir da utilização deste material (BATTAGIN, 2016).

Diante da escassez destes subprodutos advindos de processos industriais, e da necessidade imediata de novas alternativas para suprir a demanda por substitutos do clínquer, outras adições minerais vêm sendo pesquisadas, surgindo como opções para a mitigação de CO₂. No entanto, para que estas apresentem um potencial de substituição global considerável, é necessário que estejam disponíveis em grande escala e distribuídas em toda superfície do planeta. Além disso, é primordial que apresentem certo grau de pozolacividade ou hidraulicidade, contribuindo na formação de hidratos e mantendo o desempenho mecânico final requerido.

Nos últimos anos, as cinzas de casca de arroz vêm sendo analisadas, porém, a quantidade disponível desta adição é relativamente pequena e geograficamente pouco extensa. Também são avaliadas as cinzas vulcânicas, mas muitas vezes apresentam baixa reatividade, e grande variação conforme sua localização. Diante destas problemáticas, de acordo com Scrivener (2014), o único material disponível em quantidade abundante, e tecnicamente capaz de suprir a inópcia das substituições mais utilizadas atualmente, é a argila calcinada.

O Brasil foi pioneiro na utilização de argilas calcinadas em grandes obras de concreto na década de 1960 (GARCIA et al., 2015). De acordo com Battagin (2016), o uso deste material substituto foi capaz de reduzir no Brasil, apenas no ano de 2013, 0,83 milhões de toneladas de CO₂, no entanto, é um material que para desenvolver atividade pozolânica ainda necessita passar por um processo de calcinação controlado. Nos dias atuais a normatização brasileira já permite até 50% de consumo deste material na produção de cimentos Portland CP IV, porém, a sua utilização em teores elevados é limitada, pois pode resultar em problemas de reologia nas misturas. De acordo com Scrivener (2014), a utilização da argila calcinada como pozolana tem a taxa de 30% como teor ótimo de substituição, em função do elevado custo de calcinação.

No entanto, diante de sua grande disponibilidade e propriedades pozolânicas inerentes, diversas pesquisas envolvendo esta adição mineral vem sendo realizadas. Estudos apontaram uma capacidade de potencializar o desempenho mecânico de misturas contendo argila calcinada, a

partir da implementação de outra adição mineral. Damidot et al. (2011), Antoni (2013), Bishnoi et al. (2014), Scrivener (2014), Vizcaíno Andrés et al. (2015), dentre outros, determinaram que quando adicionado fíler calcário à cimentos contendo argila calcinada, ocorre uma reação sinérgica entre as adições, capaz de formar um produto hidratado denominado carboaluminato ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCO}_3\cdot 11\text{H}_2\text{O}$). Este produto de hidratação formado preenche os vazios existentes, colaborando assim com o desempenho e características mecânicas do material final (SCRIVENER, 2014).

Esta mistura ternária, composta por cimento, argila calcinada e fíler calcário, denominada LC³ (*Limestone calcined clay cement*), contempla uma nova possibilidade para cimentos sustentáveis, reduzindo a problemática da insuficiência de outras adições minerais. Diante destes fatores favoráveis no âmbito econômico, técnico e sustentável, a utilização do LC³ tem sido considerada uma promissora medida mitigadora, que tem como objetivo principal a redução da relação clínquer/cimento, e consequentemente da emissão de CO₂.

3 CIMENTOS COM MISTURAS BINÁRIAS E TERNÁRIAS

Pesquisas têm sido realizadas em busca de novos cimentos que utilizem outras adições minerais, de modo que estas apresentem alta disponibilidade por período duradouro, e garantam ao cimento propriedades adequadas quanto à resistência e durabilidade.

Diante das necessidades citadas, o cimento LC³ vem ganhando destaque nos últimos anos, sendo estudado em diversos países, e apresentando resultados satisfatórios a partir da substituição de parte do cimento por fíler calcário e argila calcinada.

Para melhor entendimento das reações sinérgicas de hidratação, e da formação de compostos que ocorrem a partir desta mistura ternária do LC³, será apresentado separadamente, de forma sucinta, a hidratação dos cimentos com adição de argila calcinada e, posteriormente com adição de fíler calcário, bem como a origem destas adições minerais.

3.1 CIMENTOS COM ARGILA CALCINADA

O uso de argilas calcinadas como mistura pozolânica de cimento é conhecido desde o tempo dos romanos (OLIVEIRA e BARBOSA, 2006). Antes do surgimento do cimento Portland, em 1824, argamassas e concretos eram produzidos usando-se uma mistura de materiais pozolânicos e cal. Solos argilosos calcinados, na forma de fragmento de materiais cerâmicos moídos, foram as primeiras pozolanas artificiais e, misturados à cal, constituíram, há cerca de 3600 anos, o primeiro cimento hidráulico produzido pelo homem (FARIAS FILHO, ROLIM e TOLEDO FILHO, 2000). Nos dias atuais, as pozolanas ainda são utilizadas a partir da sua implementação na composição dos cimentos Portland em variadas proporções.

De acordo com a ABNT NBR 12653 (2014), as argilas calcinadas são materiais provenientes de calcinação de certas argilas submetidas a temperaturas, em geral, entre 500°C e 900°C, de modo a garantir a sua reatividade com o hidróxido de cálcio. No entanto, para compreender a contribuição das argilas calcinadas quando implementadas na composição do cimento Portland, a seguir serão detalhadas a sua origem e produção, além da hidratação de cimentos com adição destes materiais.

3.1.1 Argila Calcinada

As argilas são argilominerais originados do intemperismo de silicatos minerais presentes nas rochas, e tem suas partículas constituídas por dezenas ou até mesmo centenas de camadas, com estruturas provenientes de uma combinação de sílica e alumina, conforme Figura 3-1 (ANTONI, 2013). Em função da estruturação destas camadas, as argilas se subdividem em diversas espécies mineralógicas, no entanto, as mais comuns são as caulinitas, ilitas e esmectitas (montmorilonita) (FERNANDEZ LOPEZ, 2009).

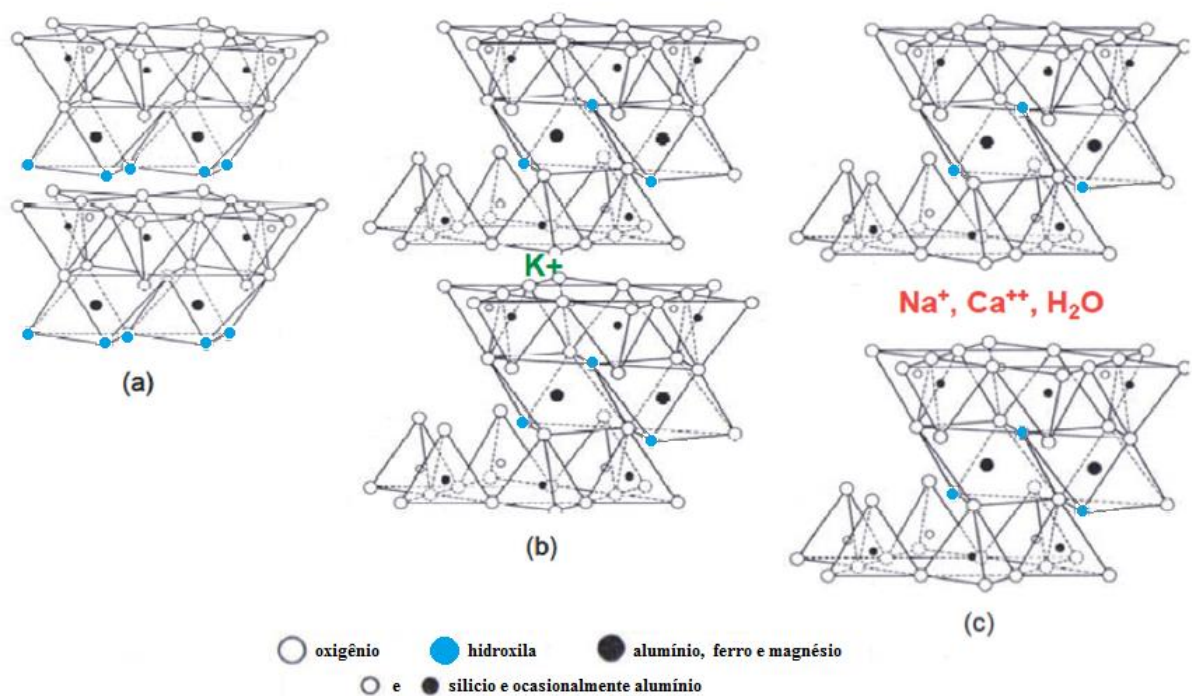


Figura 3-1: Estrutura da caulinita (a), illita (b) e montmorilonita (c) (GRIM, 1962 apud FERNANDEZ LOPEZ, 2009).

De acordo com Tironi et al. (2014), quando ativadas termicamente e moídas, as argilas caulínicas são altamente reativas, e apresentam um elevado potencial pozolânico, afirmação reiterada por Fernandez Lopez (2009). Já as argilas ilitas e esmectitas reagem de forma diferente e mais complexa ao processo de calcinação, necessitando muitas vezes de temperaturas mais elevadas para obter amorficidade (GARCIA et al., 2015). Diante destas características a argila caulínica é a mais utilizada para a produção de pozolanas.

O caulino, também conhecido como argila caulínica, é constituído essencialmente por caulinita $[Al_2Si_2O_5(OH)_4]$, mineral estruturado por justaposição de duas folhas, sendo uma

tetraédrica e outra octaédrica, que se ligam partilhando a sua face octaédrica numa sequência repetitiva (VIEIRA, 2013). Para que esta matéria prima adquira características pozolânicas, que permitam a sua utilização como adição mineral, deve passar por processos de calcinação, nos quais é ativada termicamente, seguido por processos de moagem, que aumentam a reatividade das partículas, a partir do aumento da área superficial de contato.

De acordo com Sabir, Wild e Bai (2001), Garcia et al. (2015), e Freitas e Oliveira (2016), o tratamento térmico ideal capaz de conferir maior amorficidade ao material, no caso das argilas caulínicas, consiste no aquecimento destas a temperaturas que variam aproximadamente de 500 °C à 800 °C. A partir deste aquecimento ocorre um fenômeno conhecido como desidroxilação, que pode ser observado na Figura 3-2. Neste processo são removidas as hidroxilas da estrutura molecular da argila, causando um desarranjo estrutural, e obtendo assim uma fase de aluminossilicato amorfo, também chamada de metacaulinita ($Al_2Si_2O_7$). A metacaulinita apresenta excelente atividade pozolânica (TIRONI et al., 2014), e tem seu processo de formação representado na Figura 3-3.

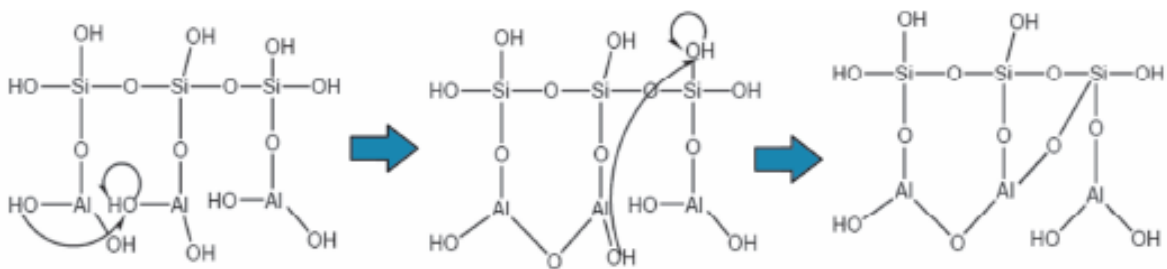


Figura 3-2: Processo de desidroxilação da caulinita (SAN NICOLAS, 2011).

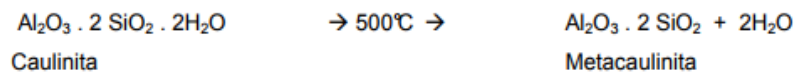


Figura 3-3: Formação da metacaulinita durante o processo de calcinação (CHRISTÓFOLLI, 2010).

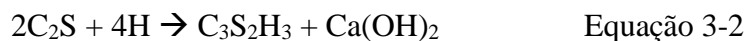
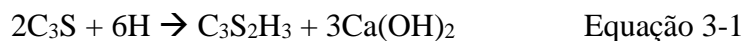
As características físicas da argila calcinada também são ressaltadas por Tironi et al. (2014), que afirmam que a reatividade da adição é maior quando esta é composta por partículas de diâmetros menores, e áreas superficiais específicas maiores.

No entanto, outros fatores além da temperatura de calcinação e moagem do material podem afetar a pozolacidade da adição. Segundo Farias Filho, Rolim e Toledo Filho (2000), o teor de alumina encontrado na argila também é fator determinante para sua capacidade de atividade pozolânica. De acordo com Zampieri (1993), maiores teores de Al_2O_3 indicam quantitativos de caulinita mais elevados, sendo este o argilomineral termicamente ativado na calcinação, e responsável também pelo ganho de pozolanicidade da adição.

3.1.2 Hidratação de cimentos com adição de argila calcinada

De forma geral, a hidratação inicial do cimento Portland, com ou sem adições, ocorre de maneira semelhante. Conforme Neville e Brooks (2013), a partir da hidratação das fases anidras do cimento (C_3S , C_2S , C_3A e C_4AF) diversos produtos são formados, dentre eles os mais importantes são o silicato de cálcio hidratado (C-S-H), hidróxido de cálcio ($Ca(OH)_2$), etringita (AFt) e monossulfato (AFm).

O C-S-H e o $Ca(OH)_2$ são os produtos formados a partir da hidratação dos silicatos de cálcio C_3S e C_2S , conforme Equações 3-1 e 3-2 também apresentadas por Neville e Brooks (2013).



Segundo Taylor (1997), 70% do C_3S reage em até 28 dias, e praticamente todo o restante em 1 ano. Já o C_2S , que reage mais lentamente, nos primeiros 28 dias tem cerca de 30% transformado em C-S-H e hidróxido de cálcio, e aproximadamente 90% em 1 ano. No entanto, de acordo com Mehta e Monteiro (2014), os cálculos estequiométricos apontam que a hidratação do composto C_3S produz cerca de 61% de C-S-H e 39% de hidróxido de cálcio, enquanto o composto C_2S produz cerca de 82% de C-S-H e 18% de $Ca(OH)_2$.

O C-S-H representa um silicato de cálcio amorfo ou pobremente cristalino, composto por $CaO.SiO_2.H_2O$, e é o principal responsável por conferir ao cimento Portland as características de resistência mecânica e durabilidade (TAYLOR, 1997). Já o $Ca(OH)_2$, ou CH, é altamente cristalino e ocorre sob a forma de placas hexagonais, e tem sua concentração entre 15 e 20% no cimento hidratado (FREITAS, 2011). No entanto, o hidróxido de cálcio não contribui de forma

relevante para a resistência mecânica do material (MEHTA E MONTEIRO, 2014). Na Figura 3-4 está representada a morfologia destes dois produtos da hidratação dos silicatos.

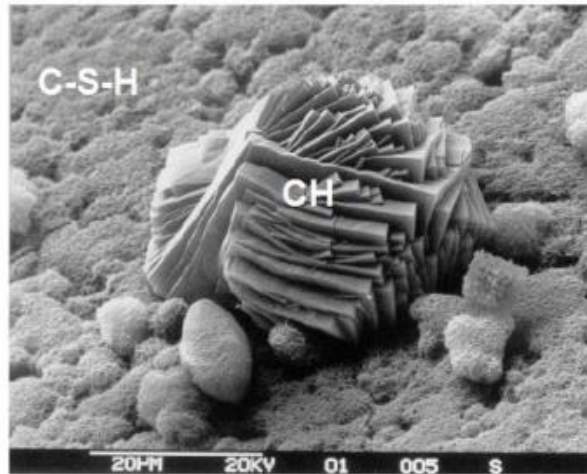


Figura 3-4: Micrografia das fases C-S-H e Ca(OH)₂ (NELSON e GUILLOT, 2006).

Além dos silicatos, os aluminatos e ferroaluminatos, C₃A e C₄AF, também sofrem o processo de hidratação, e formam produtos a partir destas reações, no entanto, estes não contribuem de forma significativa no que diz respeito à resistência mecânica do cimento. O C₃A é o primeiro composto na ordem de hidratação, porém, a reação do aluminato tricálcio puro com a água é bastante rápida, resultando no enrijecimento imediato da pasta, fenômeno conhecido como pega instantânea. (NEVILLE, 2015).

Para que concretos e argamassas mantenham um período de trabalhabilidade, adiciona-se sulfato de cálcio dihidratado (CaSO₄.2H₂O) ao clínquer. O C₃A reage juntamente ao sulfato, formando o trissulfoaluminato de cálcio, também denominado Aft ou etringita (C₆A \bar{S} ₃H₃₂), conforme Equação 3-3, descrita por Taylor (1997), ou Equação 3-4, citada por Mehta e Monteiro (2014).



Na Figura 3-5 é possível observar as agulhas de etringita formadas a partir destas reações.

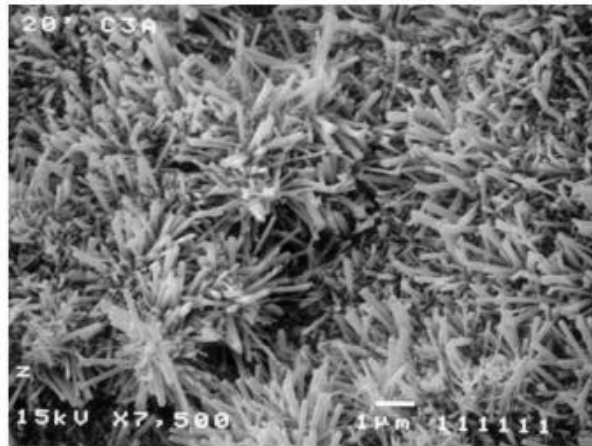


Figura 3-5: Micrografia da etringita (fase AFt) (NELSON e GUILLOT, 2006).

Posteriormente ao consumo do sulfato de cálcio e a formação dos cristais de etringita em forma de agulhas, o C_3A remanescente reage com a fase AFt formada, originando a cristalização de placas hexagonais da fase AFm, também denominada monossulfoaluminato de cálcio hidratado ($3C_4ASH_{12}$), conforme Equação 3-5, apresentada por Taylor (1997).



O sulfato de cálcio dihidratado reage também com o C_4AF , formando sulfoferrito de cálcio e sulfoaluminato de cálcio, e sua presença pode acelerar a hidratação dos silicatos (NEVILLE, 2015).

Estas reações de hidratação ocorrem em todos os tipos de cimento Portland, no entanto, quando o cimento apresenta algum tipo de adição mineral com características pozolânicas, a exemplo da argila calcinada, outras reações passam a ocorrer a partir do hidróxido de cálcio formado. São as chamadas reações pozolânicas.

De acordo com Antoni (2013) as reações pozolânicas ocorrem a partir do ataque dos íons hidroxila às pozolanas, que segundo Zampieri (1993), encontram-se em forte desequilíbrio físico-químico em meio alcalino, conforme equação 3-6. Posteriormente ocorre a combinação com os íons Ca^{2+} presentes na solução do poro, e com os íons OH^- , conforme demonstrado na equação 3-7, proporcionando a precipitação do C-S-H secundário e da Gelenita hidratada, também chamada de Stratilingita.



De forma mais simplificada, pode-se considerar que na presença de água, o hidróxido de cálcio liberado nas reações de hidratação dos silicatos reage com a pozolana, resultando na produção de silicato de cálcio hidratado adicional, conforme representado por Souza (2013) na equação 3-8.



3.1.3 Benefícios incorporados aos cimentos com adição de argila calcinada

De acordo com Soares (2015), a partir da implementação de adições minerais, podem ser observados fatores positivos tanto no estado fresco, como no estado endurecido de pastas, argamassas e concretos. Alguns exemplos destes benefícios são a diminuição da exsudação, a redução do calor de hidratação, redução da porosidade em função do efeito fíler e consequente refinamento dos poros, e melhora nas propriedades mecânicas e de durabilidade.

Melhorias na estrutura interna são observadas e estão associadas à diversos fatores, como por exemplo o refinamento dos poros, ocasionado pelas partículas das adições que agem como ponto de nucleação para os produtos de hidratação; o efeito fíler, que ocorre em função do preenchimento de espaços vazios pelas partículas das adições; o aumento da resistência da matriz na zona de transição, e também a maior densificação da estrutura (DAL MOLIN, 2011).

Mehta e Aïtcin (1990) também afirmam que partículas de pozolana, por apresentarem reatividade inferior à do cimento, formam locais de nucleação para precipitação de produtos de hidratação, proporcionando maior homogeneidade no que diz respeito a distribuição de poros, resultando em um desenvolvimento inicial de resistência.

De acordo Zampieri (1993), a melhora nas propriedades do estado endurecido, ocorrem por mudanças na estrutura que consistem na substituição do $\text{Ca}(\text{OH})_2$, um composto sem características resistentes e facilmente lixiviável, pelo C-S-H, produto com capacidade aglomerante, capaz de colaborar com uma estrutura mais compacta e densa, química e

mecanicamente mais resistente, proporcionando uma maior durabilidade frente a meios agressivos, e maior compacidade e resistência à compressão.

Estas vantagens advindas das reações pozolânicas vem sendo avaliadas há anos, e diversos estudos já comprovaram a eficiência das argilas calcinadas, sendo estas já consagradas na fabricação de cimentos Portland compostos, inclusive no Brasil, como CP II-Z e CP IV. Pesquisas recentes também garantem as vantagens da utilização desta adição mineral, nas quais geralmente são avaliadas as características mecânicas, porosidade e durabilidade. A seguir estão citados de forma sucinta os resultados obtidos em estudos recentes, que puderam averiguar o desempenho de diferentes argilas calcinadas em substituição ao cimento Portland.

Taylor-Lange et al. (2015), obtiveram melhora na resistência mecânica aos 90 dias, a partir da substituição de 15% do cimento, por 3 diferentes tipos de argila calcinada, denominadas K650, KCaB930, KNaB830. As adições utilizadas pelo autor apresentavam composição química diferente, e passaram pelo processo de calcinação em temperaturas distintas. Na Figura 3-6, é possível observar que todas obtiveram resultados melhores quando comparadas ao cimento de referência, e também ao cimento com o mesmo teor de adição de material não reativo.

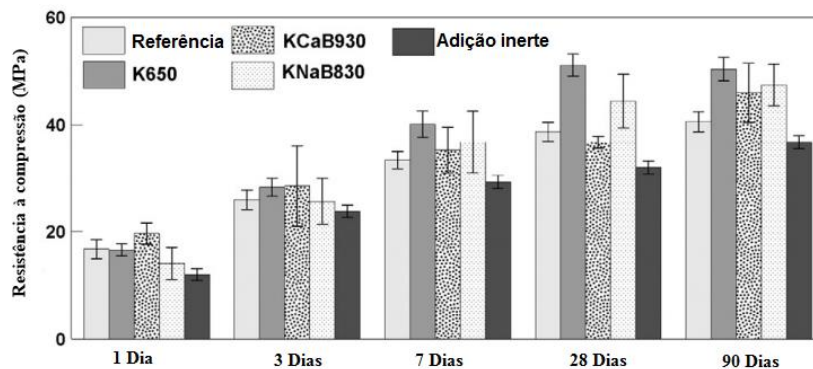


Figura 3-6: Resistência à compressão de argamassas com 3 diferentes tipos de argila calcinada (TAYLOR-LANGE et al., 2015).

Já Tironi et al. (2014) analisaram dois tipos de argila, sendo uma de estrutura ordenada e outra desordenada, realizando substituições de 15% e 30%. Resultados maiores que o de referência foram obtidos com substituição de até 30%, no caso das argilas de estrutura desordenada. Resultado semelhante foi obtido por Oliveira e Barbosa (2006), que obteve valores de resistência maiores que a mistura de referência com até 40% de argila calcinada implementada.

Kuliffayová et al. (2012) analisou a substituição do cimento Portland por um tipo de argila contendo 36% de caulinita em sua composição. Após a calcinação do material, este foi incorporado às misturas substituindo o cimento em teores de 5%, 10% e 15%, denominadas 5MKCC, 10 MKCC, e 15MKCC, respectivamente. Foi então realizada uma análise comparativa entre os resultados destas misturas, e da mistura de referência, denominada 0MKCC. Na idade de 28 dias, conforme maiores os teores de substituição, obtiveram-se resultados de resistência à compressão melhores, superando em todos os casos a mistura de referência, ou seja, aquela que continha apenas cimento como aglomerante. Já aos 91 dias, a argamassa com 10% de substituição obteve o melhor desempenho mecânico. Observou-se também uma redução no teor de hidróxido de cálcio, o que indica a ocorrência de reações pozolânicas no material. Os resultados obtidos pelos autores constam na Figura 3-7.

Argamassas	Resistência à compressão (MPa)	
	28 dias	90 dias
0MKCC	40.6	44.6
5MKCC	38.6	60.8
10MKCC	45.3	65.2
15MKCC	50.2	54.6

Figura 3-7: Resistência à compressão das argamassas contendo argila calcinada nos teores de 5, 10 e 15% de substituição de cimento (KULIFFAYOVÁ et al., 2012).

Outro benefício que vai além da colaboração nas características do produto final proveniente das argilas retiradas das jazidas, consiste na possibilidade de obter estas adições minerais através de resíduos derivados da construção civil, denominados resíduos da cerâmica-vermelha (RCV). De acordo com Garcia et al. (2015), dependendo dos processos de fabricação, estes materiais apresentam propriedades potencialmente similares aos sedimentos calcinados. Medeiros et al. (2016), também obteve resultados que apontam o RCV como material de potencial pozolânico, que disponibiliza sílica e alumina para a interação com a cal. Melhoras significativas de resistência à compressão e redução de porosidade também foram obtidas por Rahhal et al. (2015), através do uso de resíduos cerâmicos.

3.2 CIMENTOS COM FÍLER CALCÁRIO

O cimento com adição de fíler calcário é o mais utilizado na Europa (LOTHENBACH et al., 2008). No Brasil, o material carbonático finamente moído é adicionado em variadas proporções, e em diferentes tipos de cimentos, tendo seu maior teor de adição no cimento tipo CP II, que permite a utilização de até 10% do material. Diante de sua vasta disponibilidade e sua contribuição sustentável, considerando-se que o material não necessita de processos de calcinação para que seja implementado, o comportamento de cimentos com adição de fíler calcário vem sendo cada vez mais analisado.

3.2.1 Fíler Calcário

O fíler calcário é um pó de elevada finura, constituído basicamente por carbonato de cálcio (CaCO_3), originado da moagem de rochas calcárias obtidas por pedreiras. Este material pode ser utilizado como adição mineral substituindo parcialmente o cimento, reduzindo o consumo energético e emissão de CO_2 proveniente de seus processos produtivos (AQEL e PANESAR, 2016).

No entanto, diferente das outras adições minerais citadas nesta pesquisa, o fíler calcário é considerado uma adição inerte. Porém, de acordo com Aquel e Panesar (2016), a utilização deste material carbonático influencia o sistema cimentício, através de mudanças no comportamento físico e químico do material.

Características como o diâmetro das partículas, distribuição granulométrica, e área superficial específica, são fatores preponderantes para a que o fíler possa alterar de forma eficiente a hidratação do cimento (CYR, LAWRENCE e RINGOT, 2005). De acordo com estas características, o fíler inerte é capaz de proporcionar uma nucleação heterogênea, o aumento do grau de hidratação, a melhora da distribuição granulométrica das partículas de aglomerante, e um empacotamento mais satisfatório (BONAVETTI et al., 2003).

De acordo com Hoppe Filho (2008), as melhorias advindas dos efeitos físicos são notadas principalmente nas primeiras idades, onde a contribuição no que diz respeito a cinética da hidratação é mais evidente, em função do aumento do grau de hidratação propiciado pela presença da adição inerte. Esta afirmação corrobora com os resultados obtidos por Lawrence,

Cyr e Ringot (2003), que observaram um aumento do grau de hidratação em misturas contendo adição de materiais suplementares inertes. Os autores avaliaram este incremento nas primeiras 48 horas, a partir de uma mistura de referência, e outras 4 misturas compostas por 25% de fíler, sendo estes de finuras e áreas específicas distintas. Na Tabela 3-8 estão identificadas as adições inertes utilizadas e suas propriedades físicas, e em seguida, na Figura 3-9, é possível observar o gráfico final obtido.

Tabela 3-1: Caracterização física das adições minerais inertes utilizadas na composição das misturas. (LAWRENCE, CYR e RINGOT; 2003).

Mistura	Diâmetro médio (μm)	Área específica (m^2/kg)
Qref	215	23
Q61	61	187
Q24	24	315
Q4	4	1070
Q2	2	2000

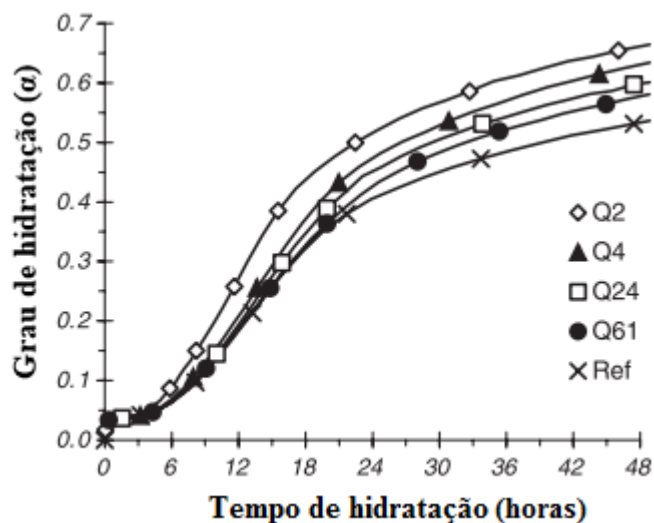


Figura 3-8: Variação do grau de hidratação de acordo com a presença de material inerte (LAWRENCE, CYR e RINGOT; 2003).

Ainda de acordo com Lawrence, Cyr e Ringot (2003), quanto menor o diâmetro da partícula, maior será sua influência na aceleração da hidratação. Este aumento do grau de hidratação ocorre, pois, as superfícies das partículas do material inerte atuam como pontos extras de

nucleação, favorecendo a precipitação dos hidratos sobre a superfície dos grãos de fíler (HOPPE FILHO, 2008). O efeito de nucleação resulta na aceleração das reações químicas do cimento, propiciando resistências mais elevadas em idades iniciais (PÉRA et al., 1999 apud. CAMILETTI, SOLIMAN e NEHDI, 2012).

Porém, diferentemente dos efeitos físicos citados anteriormente, a diluição que ocorre nos sistemas cimetícios devido à adição de fíler calcário, pode apresentar efeitos negativos no que diz respeito à resistência mecânica e durabilidade. A diluição ocorre em função da substituição de um material reativo por um material inerte ou menos reativo (IRASSAR, 2009). Esta redução parcial da quantidade de cimento, provoca conseqüentemente um aumento da relação água/cimento efetiva (IRASSAR et al. 2015). Os efeitos adversos que ocorrem são provenientes da redução dos produtos de hidratação, o que resulta na diminuição da resistência à compressão do material em todas as idades. Este efeito de diluição é capaz de neutralizar as vantagens advindas das demais contribuições físicas, no caso de substituições acima de 5% (AQEL e PANESAR, 2016). Segundo Hawkins (2003), em geral, o uso de fíler calcário como material substituto em teores de até 5%, não afetam a performance do cimento Portland.

Estudos recentes mostram que efeitos químicos também ocorrem a partir da adição de fíler calcário ao cimento, contrariando a classificação de adição inerte dada ao material. Tem sido um fato estabelecido que o material carbonático finamente moído representa, até um certo ponto, um componente ativo durante a hidratação do cimento Portland (IPAVEC et al., 2011).

Para melhor entendimento, a influência química será abordada no item a seguir, que corresponde a hidratação do cimento com adição de fíler calcário.

3.2.2 Hidratação de cimentos com adição de fíler calcário

As reações químicas iniciais que ocorrem em cimentos com adição de fíler calcário são semelhantes às que acontecem em cimentos Portland sem nenhum tipo de adição mineral. No entanto, estudos demonstram a formação de compostos carboaluminatos na presença de material carbonático finamente moído.

Segundo Bonavetti (2003), o efeito químico não ocorre em função de reações pozolânicas, e sim pela reação do fíler calcário (CaCO_3) com as fases alumina do cimento (C_3A), formando uma nova fase, denominada monocarboaluminato hidratado ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCO}_3\cdot 11\text{H}_2\text{O}$).

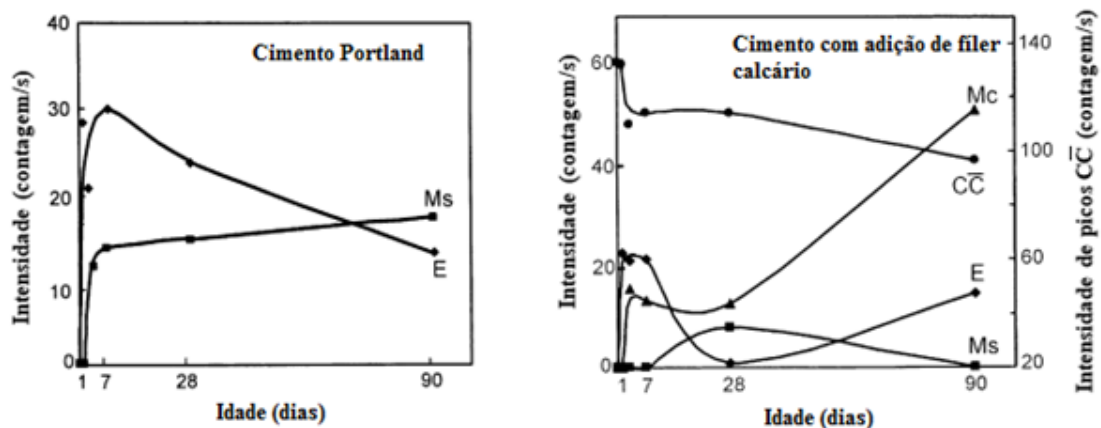
Bentz (2006) cita o favorecimento da formação do monocarboaluminato, denominado AFmc, em relação à fase AFm ($\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$), também chamada de monossulfoaluminato, formada normalmente na hidratação do cimento Portland.

Para melhor entendimento desta cinética de hidratação modificada pela adição de material carbonático, a seguir serão explicitadas, de forma sucinta, as principais mudanças que ocorrem nos sistemas cimentícios hidratados.

A hidratação dos silicatos para formação do C-S-H e do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ocorre de maneira análoga aos demais processos de hidratação de cimentos Portland. Porém, a formação da etringita é acelerada na presença do fíler, e posteriormente, a formação do monossulfoaluminato é adiada ou passa a não ocorrer, em função da elevada quantidade de carbonato cálcio presente no sistema cimentício (RAMACHANDRAN, 1986 apud. BONAVETTI, RAHHAL e IRASSAR 2001). Esta mudança em relação aos cimentos sem adições, ocorre em função de alguns íons sulfato poderem ser substituídos por íons carbonato na hidratação do C_3A (VERNET e NOWORYTA, 1992).

Esta afirmação é reiterada por Battagin e Battagin (2010), que afirmam que o fíler, mesmo sendo considerado um material que influencia de maneira predominantemente física, pode apresentar certa reatividade química ao participar da reação para a formação de carboaluminatos, substituindo a gipsita.

Para compreender melhor as mudanças que ocorrem na cinética de hidratação, Bonavetti, Rahhal e Irassar (2001) optaram por avaliar a formação de compostos em pastas de cimento durante 90 dias, sendo uma sem adição de fíler calcário, e outra com adição de 20% do material. Avaliou-se a evolução da hidratação das pastas através de ensaios de difratometria de raios-X, e os resultados encontram-se expostos na Figura 3-9.



MS = monossulfoaluminato, E = etringita, MC = monocarboaluminato, CC = carbonato de cálcio

Figura 3-9: Formação de compostos a partir da hidratação de cimentos com e sem adição de fíler calcário. (BONAVETTI, RAHHAL e IRASSAR, 2001).

Na pasta de cimento sem adição de fíler formaram-se os produtos de hidratação etringita e hidróxido de cálcio, proveniente da hidratação dos aluminatos e dos silicatos, respectivamente. Aos 3 dias observou-se a conversão de etringita em monossulfoaluminato, que sofreu progressivo aumento, observado até os 90 dias.

Já no cimento com adição de fíler calcário, observa-se que a etringita se mantém estável até os 7 dias, e posteriormente a conversão em monossulfoaluminato ocorre de maneira tardia. Aos 3 dias detecta-se então a presença de monocarboaluminato.

No entanto, apenas a partir da idade de 28 dias, ocorre um aumento relevante de monocarboaluminato, acompanhado por uma redução de monossulfoaluminato. O aumento do composto carboaluminato ocorre, pois, o excesso de íons carbonato fornecidos pelo fíler calcário geram uma conversão de monossulfoaluminato em monocarboaluminato, em função de o último composto ser mais estável. Diante disso, novos íons sulfato resultantes da decomposição do monossulfoaluminato são liberados, transformando o monossulfoaluminato em etringita (BONAVETTI, RAHHAL e IRASSAR 2001).

Lothenbach et al. (2008) também avaliaram a formação de novos compostos através da difração de raios-X, comparando um cimento de referência, denominado “PC”, e outro com a adição de 4% de fíler, chamado de “PC4”. Diante da redução do monossulfoaluminato, acompanhada pelo aumento do monocarbonato quando adicionado fíler calcário ao cimento, conforme

representado na Figura 3-10, Lothenbach et al. (2008) corroboram com as conclusões de Bonavetti, Rahhal e Irassar (2001).

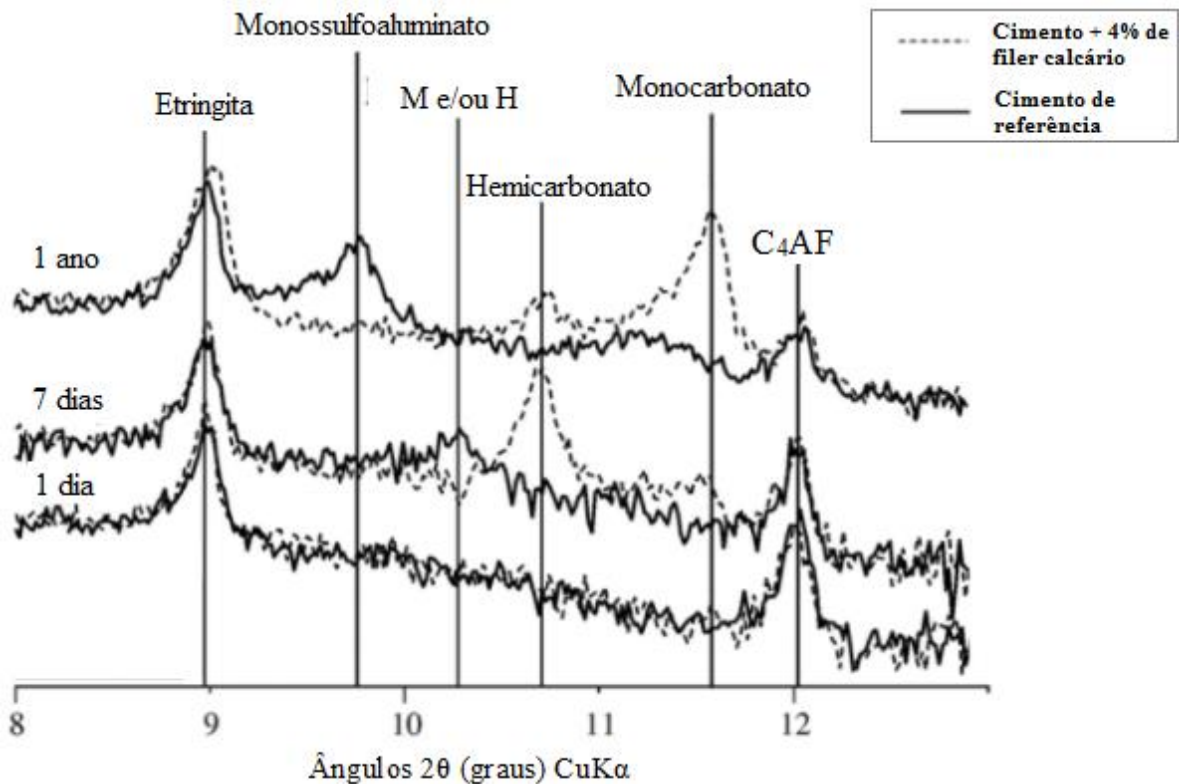


Figura 3-10: Difractometria de raios-X para avaliação dos compostos formados a partir da hidratação de cimentos com e sem adição de filler calcário (LOTHENBACH et al., 2008).

É possível verificar além do monocarboaluminato, a formação do composto denominado hemicarboaluminato ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 0,5\text{CaCO}_3 \cdot 11,5\text{H}_2\text{O}$). De acordo com Antoni (2013), a formação desta outra fase ocorre quando existe um baixo teor de CaCO_3 no sistema. No entanto, segundo Ipavec et al. (2011), este composto se torna instável na presença elevada de CaCO_3 , porém, é possível verificar este composto nas idades iniciais de misturas com teor de calcita elevado, sendo este posteriormente convertido em monocarboaluminato à medida que a hidratação avança.

A formação das fases carboaluminato hidratado são influenciadas por fatores que envolvem a quantidade de alumina presente no sistema cimentício, e a finura do material carbonático. De acordo com Barker e Cory, (1991) a quantidade de monocarbonato aumenta em todas as idades, à medida que é elevado o teor de alumina no cimento. Stark, Freybyrg e Löhmer (1999)

observaram um aumento do potencial reativo em fílers de finuras mais elevadas, resultado notado também por Hawkins, Tennis, Detwiler (2003).

3.2.3 Benefícios incorporados aos cimentos com adição de fíler calcário

Conforme analisado anteriormente, o fíler calcário é capaz de trazer benefícios à concretos e argamassas a partir de seus efeitos físicos, agindo como pontos de nucleação, e implementando uma melhor distribuição das partículas no sistema cimentício. No entanto, a presença do material carbonático também apresenta benefícios em função da sua atuação química, que propicia melhoras no que diz respeito à resistência mecânica e durabilidade, a partir da formação de compostos carboaluminatos.

Os benefícios provenientes dos efeitos químicos não ocorrem apenas pela formação de novos tipos de hidratos, mas também pelo aumento do volume final de produtos hidratados. Esse acréscimo ocorre em função da presença do fíler calcário, que proporciona a formação de monocarboaluminatos, estabilizando indiretamente a etringita, e gerando um aumento correspondente do volume total da fase hidratada, e conseqüentemente uma diminuição da porosidade do sistema cimentício (LOTHENBACH et al., 2008).

Lothenbach et al. (2008) identificaram, através de um modelo termodinâmico, o aumento de volume proveniente do acréscimo de fases hidratadas, através da estabilização da etringita e formação do monocarbonato, que ocorrem a partir da adição de material carbonático ao cimento, conforme é possível analisar na Figura 3-11.

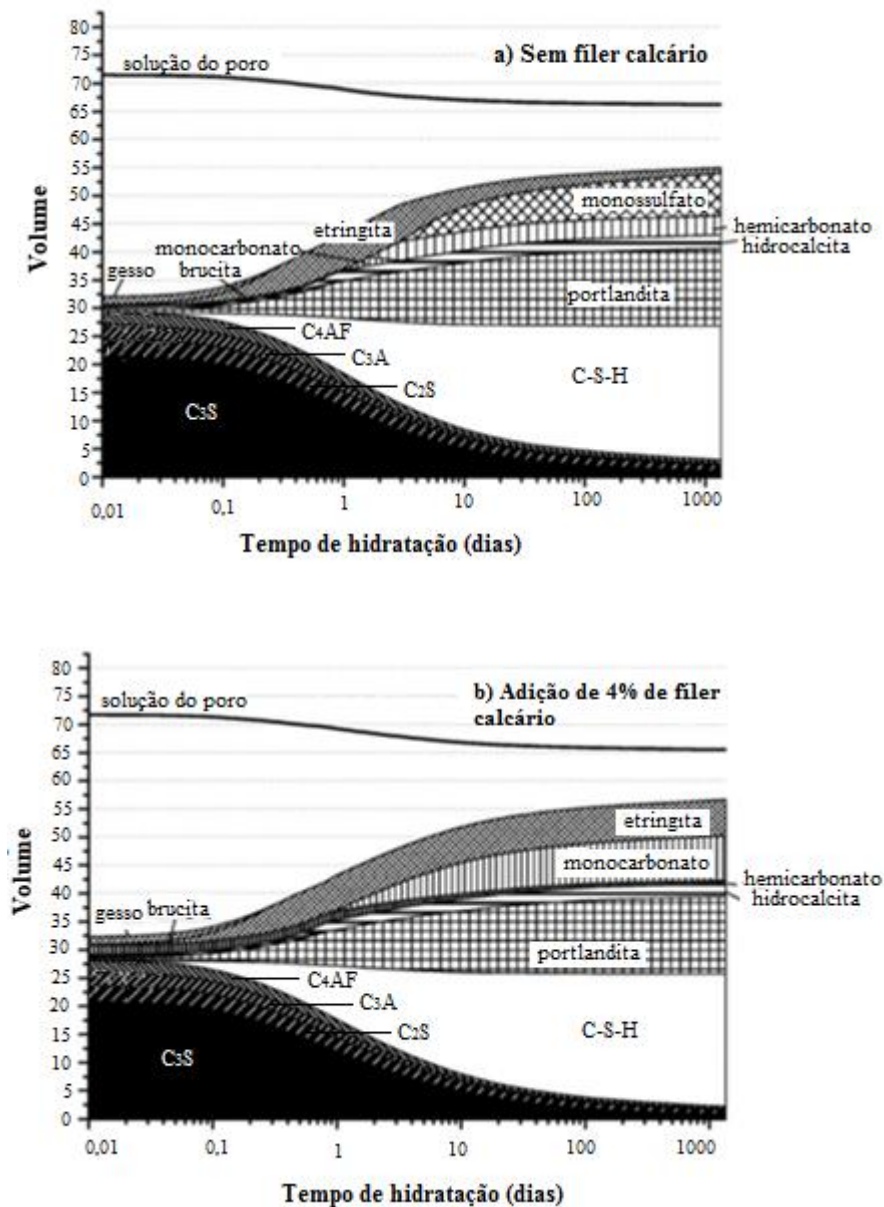


Figura 3-11: Comparativo de volume entre as fases hidratadas formadas por um cimento sem adição de fíler calcário (a), e outro com 4% de adição do material (b) (LOTHENBACH et al., 2008).

De acordo com Lothenbach et al. (2008), a substituição de até 5% de clínquer por fíler calcário, parece ter pouco efeito sobre o desempenho macrocópico de curto e longo prazo. Quanto as propriedades mecânicas, estudos verificam uma resistência à compressão semelhante ou sutilmente maior em cimentos com adição de fíler calcário. No que diz respeito às questões envolvendo durabilidade, a resistência à meios agressivos e patologias também se mantem semelhante. No entanto, efeitos negativos são observados quando a massa de material carbonático excede o teor de 10% à 15%.

Diante da limitação da taxa de substituição de clínquer por fíler calcário avaliada por diversos autores, que classificam o teor de 5% como máximo para que não ocorram efeitos adversos, e da contribuição sustentável proveniente do uso de material carbonático em substituição ao clínquer, pesquisas atuais vem analisando possibilidades que viabilizem um aumento no teor de substituição de clínquer pelo material carbonático. Alguns autores creditam esta possibilidade a um novo tipo de cimento, composto por uma mistura ternária de cimento, argila calcinada e fíler calcário. Acredita-se que este novo tipo de cimento, denominado LC³, pode, a partir de reações sinérgicas entre as adições minerais, obter resultados de resistência mecânica e durabilidade semelhantes a cimentos sem adições.

3.3 CIMENTO LC³

O fíler calcário e a argila calcinada já foram avaliados em pesquisas anteriores, promovendo, separadamente, misturas binárias com o cimento Portland. No Brasil, a argila calcinada tem sua eficiência comprovada na produção de cimentos Portland do tipo CP II-Z, no qual incorpora de 6% à 14% da massa total, e do tipo CP IV, que pode conter de 15% à 50% da adição. A utilização de fíler calcário também ocorre com frequência, porém geralmente em teores inferiores à 10%, sendo considerada uma adição inerte.

Contudo, Antoni (2013), Scrivener (2014), Bishnoi et al. (2014), dentre outros, relatam uma ação potencializada quando se adiciona, simultaneamente, argila calcinada e fíler calcário ao cimento, dando origem ao chamado cimento LC³.

Desde 2005, um esforço colaborativo entre a *Ecole Polytechnique Federal de Lausanne* (EPFL), na Suíça, e a *Universidad Central de las Villas*, em Cuba, levantou a possibilidade da criação deste novo sistema cimentício, baseado na sinergia entre a argila calcinada e o material carbonático finamente moído, que permite a substituição do clínquer em cerca de 50% (MARTIRENA e SCRIVENER, 2012).

A partir da utilização dessa mistura ternária (cimento + argila calcinada + fíler calcário), resultados positivos de resistência mecânica e durabilidade do cimento LC³ têm sido obtidos, e são associados principalmente à reação sinérgica que ocorre entre as adições minerais.

3.3.1 Hidratação e reações sinérgicas do cimento LC³

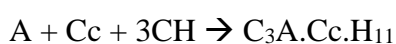
No cimento LC³, a hidratação dos silicatos C₃S e C₂S ocorre de maneira semelhante à dos demais cimentos Portland, formando os produtos de hidratação C-S-H e hidróxido de cálcio, conforme apresentado em itens anteriores. Além disso, em função da reação da argila calcinada e do hidróxido de cálcio, ocorrem ainda as reações pozolânicas, que geram C-S-H secundário para o sistema cimentício.

A partir desta mistura ternária que compõe o LC³, ocorre uma reação sinérgica entre o fíler calcário e a argila calcinada, capaz de contribuir com a resistência mecânica e durabilidade do material no estado endurecido. Isso ocorre a partir da formação do carboaluminato hidratado, que propicia o preenchimento de vazios no sistema cimentício, e reduz a rede porosa do material. Em função da formação do carboaluminato, ocorre também a estabilização da etringita e, conseqüentemente, redução do monossulfoaluminato.

A formação do carboaluminato no cimento LC³, tem sua cinética de hidratação semelhante àquela que ocorre no caso de cimentos com adição exclusiva de fíler calcário. No entanto, neste último caso, a principal fonte de alumina é o C₃A, composto que tem o seu quantitativo limitado na composição dos cimentos Portland por normas técnicas, que visam a redução das manifestações patológicas por ataque de sulfatos. Assim, a formação de carboaluminato se torna limitada, em função da fonte de alumina reduzida.

Diante disso, torna-se essencial uma nova fonte de alumina no sistema cimentício, para que possam ser adicionados maiores teores de fíler calcário, e conseqüentemente, um quantitativo maior de carboaluminato hidratado seja formado.

No caso do cimento LC³, a formação dos novos produtos de hidratação, ocorre principalmente pela reação do aluminato, proveniente da argila calcinada, com o carbonato de cálcio, componente principal do fíler calcário, e o hidróxido de cálcio, formando então o carboaluminato hidratado, conforme demonstrado na Equação 3-9 (SCRIVENER, 2014).



Equação 3-9

Sendo:

A: aluminato

Cc: carbonato de cálcio (fíler calcário)

CH: hidróxido de cálcio

C₃A.Cc.H₁₂: carboaluminato hidratado

Para verificar a formação dos novos compostos provenientes das reações sinérgicas entre as adições, Antoni et al. (2012) analisaram por meio de ensaios de difração de raios-X quatro pastas com diferentes composições de cimento, sendo uma delas uma argamassa fabricada a partir de um cimento Portland de referência, com apenas vestígios de calcário em sua composição. Na Figura 3-12 é possível verificar os perfis difratométricos gerado a partir das argamassas, expostas na Tabela 3-2.

Tabela 3-2: Composição das misturas para análise de difratometria de raios-X (Antoni et al., 2012).

Argamassa	Cimento (%)	Fíler (%)	Metacaulin (%)
OPC (referência)	100	0	0
MK30	70	0	30
LS15	85	15	0
MK-B45	55	15	30

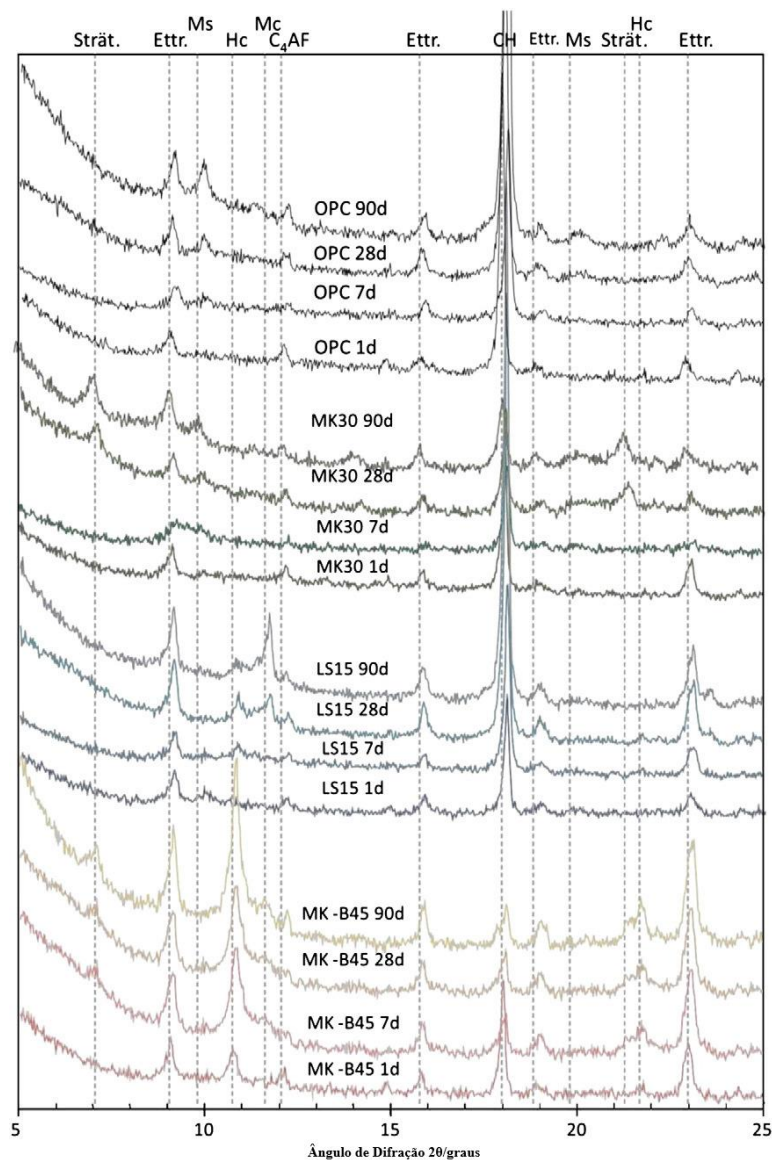


Figura 3-12: Difratomia de raios-X das 4 pastas realizadas, nas idades de 1, 7, 28 e 90 dias. (ANTONI et al., 2012)

*Sendo: Strat = stratilingita; Etrr. = etringita; Ms = monossulfoaluminato; C₄AF = ferro aluminato tetracálcico; CH = hidróxido de cálcio ou portlandita; HC = hemicarboaluminato; MC = monocarboaluminato.

A formação de compostos foi avaliada nas idades de 1, 7, 28 e 90 dias. No caso da mistura de referência utilizando o cimento padrão, ou seja, sem adições minerais, observa-se a formação de etringita, monossulfoaluminato, e uma crescente quantidade de portlandita. No sistema em que se utilizou 30% de substituição por metacaulim, nota-se a formação de etringita, stratilingita, e monossulfoaluminato.

Quando o filer calcário passa a incorporar a composição da pasta, a partir da mistura identificada como LS15, é possível verificar pela primeira vez nesta análise, a formação dos

compostos hemicarboaluminato e monocarboaluminato, sendo o primeiro identificado aos 7 dias, e o segundo a partir dos 28 dias. A formação destes compostos é responsável também por inibir a formação significativa do monossulfoaluminato nesta mistura.

Já o cimento LC³ está representado na mistura MK-B45, na qual percebe-se a presença da etringita de forma mais acentuada, quando comparada a sua formação no cimento Portland comum. A estabilização da etringita também pode ser verificada em função da ausência do monossulfoaluminato no cimento LC³. Além disso, verifica-se um crescimento relevante de hemicarboaluminato já a partir da idade de 1 dia. No entanto, é possível observar no difratograma, que a formação dos compostos hemicarboaluminatos ocorre de maneira mais acentuada a partir dos 28 dias, apresentando assim picos significativamente mais intensos na idade de 90 dias.

Contudo, para a aplicação e utilização do cimento LC³ em escalas de produção, tão importante quanto verificar a formação de novos compostos durante o processo de hidratação, é verificar a contribuição destes nas propriedades do produto final.

3.3.2 Desempenho mecânico do cimento LC³

Um dos principais questionamentos no que diz respeito aos diferentes tipos de cimentos estudados, é o desempenho mecânico de argamassas e concretos produzidos a partir da utilização destes novos produtos.

Vizcaíno Andrés et al. (2015), com o objetivo de verificar a sinergia dos materiais a partir de seus resultados físicos, optaram por analisar a contribuição mecânica do carboaluminato formado. Para isso foram realizadas duas misturas com cimento LC³, composto por 55% de clínquer, 30% de argila calcinada e 15% de fíler calcário, sendo uma com material carbonático mais fino (FFF), e outra com fíler mais grosso (FFC). Além disso, uma terceira mistura foi analisada, e nesta substituiu-se o teor de fíler calcário por quartzo (FFQ), ou seja, material inerte. No entanto, foi possível verificar a partir de ensaios de granulometria à laser, que o quartzo utilizado apresentou características granulométricas mais grossas que o fíler aplicado na mistura FFF. Diante dos ensaios de área superficial específica através do método BET, verificou-se também que o quartzo possui valor inferior àqueles apresentados pelos dois fileres calcários aplicados em FFF e FFC.

A partir de ensaios de resistência à compressão foram obtidos os valores expressos na Figura 3-13.

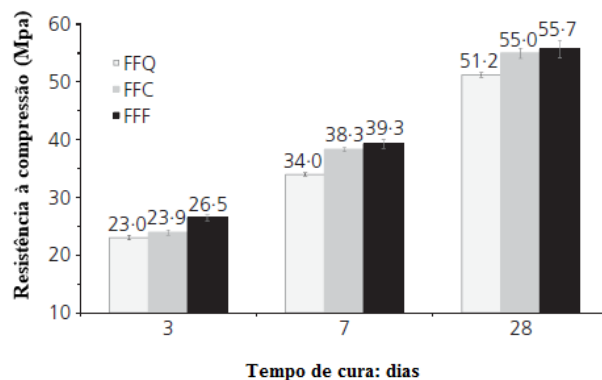


Figura 3-13: Resistência à compressão das argamassas (VIZCAÍNO ANDRÉS et al., 2015).

*Sendo: FFQ (55% clínquer + 30% argila calcinada + 15% quartzo; FFC (55% clínquer + 30% argila calcinada + 15% fíler calcário de granulometria mais grossa; FFF (55% clínquer + 30% argila calcinada + 15% fíler calcário de granulometria mais fina).

Nota-se que os cimentos formados a partir da mistura de clínquer, argila calcinada e fíler calcário, obtiveram resultados significativamente melhores que aquele em que o quartzo passou a compor a mistura ternária, juntamente à argila calcinada e o clínquer. De acordo com Vizcaíno Andrés et al. (2015), diante dos resultados, é possível garantir uma melhora de propriedades em função da reação sinérgica que ocorre entre a argila calcinada e o fíler calcário.

Antoni et al. (2012), também realizaram diversas misturas de argamassa, utilizando diferentes composições de LC³, conforme demonstrado na Tabela 3-3.

Tabela 3-3: Composição do aglomerante das argamassas (ANTONI et al., 2012).

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

Nas argamassas contendo metacaulim e fíler calcário simultaneamente, utilizaram-se os teores de 15%, 30%, 45% e 60% na substituição total do aglomerante. Para efeito comparativo, Antoni

et al. (2012) optaram por realizar uma mistura contendo exclusivamente adição de fíler calcário, e outra apenas com metacaulim, utilizando os teores de 15% e 30% respectivamente.

Antoni et al. (2012) obtiveram, a partir de algumas proporções, resultados de resistência à compressão maiores quando utilizado o cimento LC³, em relação ao cimento Portland de referência. O desempenho dos aglomerantes testados pode ser visualizado na Figura 3-14.

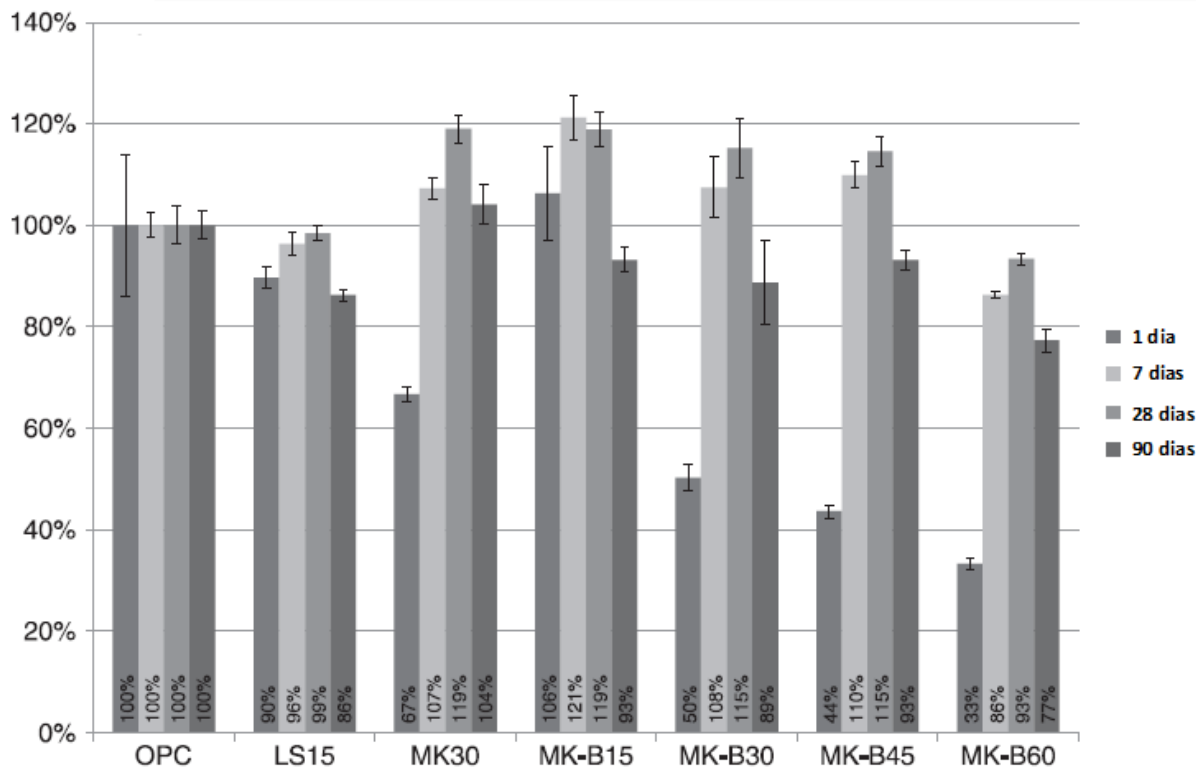


Figura 3-14: Resistência à compressão das misturas (ANTONI et al., 2012)

Nota-se que a mistura MK-B15 obteve resistências maiores nas idades de 1, 7 e 28 dias, quando comparada à mistura de referência. Já as misturas MK-B30 e MK-B45 apresentaram resultados maiores aos 7 e 28 dias de maneira expressiva, em relação à mistura sem adições. Já a amostra B60 não obteve resultados superiores à referência, porém, aos 28 dias, apresentou 93% do valor de resistência à compressão da mistura com 100% cimento Portland, sendo este um valor expressivo, levando-se em consideração o teor de substituição utilizado.

Nas misturas em que foi incorporado o cimento LC³, ou seja, simultaneamente, o fíler calcário e o metacaulim, utilizou-se a proporção de 2:1 (metacaulim:calcário), pois esta foi apontada por Damidot et al. (2011), como a proporção ideal, através de um modelo termodinâmico analisado.

Esta melhor proporção foi confirmada a partir de ensaios realizados por Antoni (2013), conforme Figura 3-15.

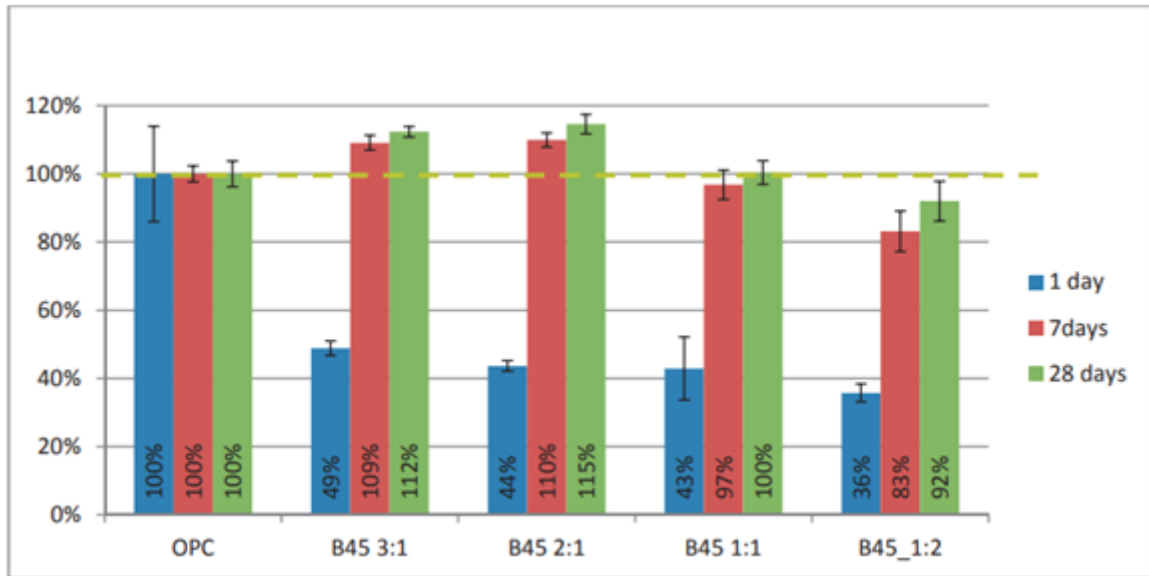


Figura 3-15: Análise do índice de desempenho de diferentes proporções entre argila calcinada e fíler calcário (ANTONI, 2013).

Em seu estudo, Antoni et al. (2012) também avaliaram a resistência à flexão das misturas realizadas, e puderam comprovar que estas mantiveram as mesmas tendências obtidas na resistência à compressão.

Tironi, Scian e Irassar (2015) optaram pela fabricação de 4 argamassas, sendo uma de referência e outras 3 com diferentes teores de substituição, conforme Tabela 3-4.

Tabela 3-4: Composição do aglomerante das argamassas fabricadas (TIRONI, SCIAN e IRASSAR, 2015).

Misturas	Cimento Portland	Fíler Calcário	Argila Calcificada
PC	100%	0%	0%
10F	90%	10%	0%
30CC	70%	0%	30%
5F15CC	80%	5%	15%
10F30CC	60%	10%	30%

A partir destas argamassas, foram realizados ensaios de resistência à compressão, nos quais as misturas fabricadas com cimento LC³, ou seja, as denominadas 5F15CC e 10F30CC, obtiveram resultados equivalentes à argamassa de referência aos 28 dias, conforme é possível observar na Figura 3-16.

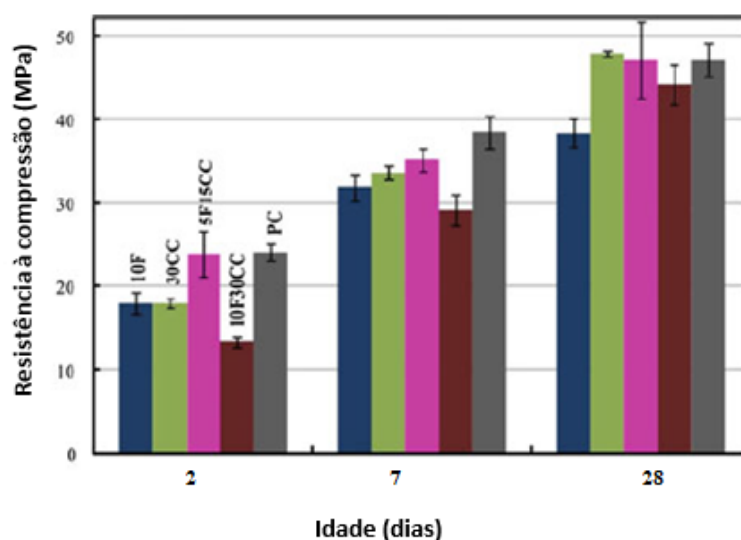


Figura 3-16: Resultados de resistência à compressão das argamassas (TIRONI, SCIAN e IRASSAR, 2015).

Quanto as argamassas nas quais utilizou-se o cimento LC³, observa-se que a mistura denominada 5F15CC, com substituição total de 20%, apresenta, desde as primeiras idades, um desempenho similar à mistura de referência. Já o cimento com maior teor de substituição, ou seja, 40%, utilizando a proporção de 3 partes de argila calcificada para 1 de fíler calcário, aos 28 dias apresentou resultado de resistência à compressão inferior ao obtido na mistura de referência. No entanto, de acordo com os autores, o cimento LC³ utilizado nesta mistura

apresenta um desempenho mecânico aceitável e satisfatório, diante do seu teor de substituição elevado e da grande redução de CO₂ obtida.

Medepalli, Saha e Bishnoi (2017) também analisaram a eficiência do cimento LC³ na Índia, produzido a partir de 45% de substituição de clínquer por 30% de argila calcinada e 15% de fíler calcário. A pesquisa realizou a comparação da resistência à compressão entre três cimentos LC³, um cimento Portland comum, e um cimento Portland pozolânico. Diante dos resultados, os autores consideraram o desempenho mecânico do cimento LC³ quase equivalente ao cimento de referência, em função do elevado teor de substituição aplicado. Em relação ao cimento Portland pozolânico, os resultados obtidos pelos cimentos LC³ foram superiores.

3.3.2.1 Influência das adições minerais no desempenho mecânico do LC³

As proporções de substituição referentes a cada adição mineral são de suma importância para o desempenho mecânico do LC³, contudo, a qualidade destas também é imprescindível para o êxito do produto final. Segundo Scrivener (2014), a composição da argila utilizada é o principal fator para o bom desempenho do LC³, no entanto, a resistência das misturas é menos sensível ao tipo de calcário utilizado, podendo ser aplicado, até mesmo, o calcário dolomítico, que é inapropriado para a produção do clínquer.

De acordo com Scrivener (2014) no caso das argilas utilizadas, o conteúdo de caulinita contido na adição mineral antes da etapa de calcinação é o principal parâmetro determinante para o desenvolvimento da resistência das misturas. Na Figura 3-17 está representado o aumento da resistência à compressão em relação ao teor de caulinita presente em diferentes tipos de argila. Neste comparativo realizado por Scrivener (2014), foram utilizadas misturas a partir do cimento LC³ composto por 50% de clínquer, 5% de gipsita, 15% de fíler calcário e 30% de argila calcinada. Percebe-se que em todas as idades, o aumento da resistência à compressão é diretamente proporcional ao aumento do teor de caulinita das argilas, contudo, o aumento da resistência é mais expressivo em idades mais avançadas.

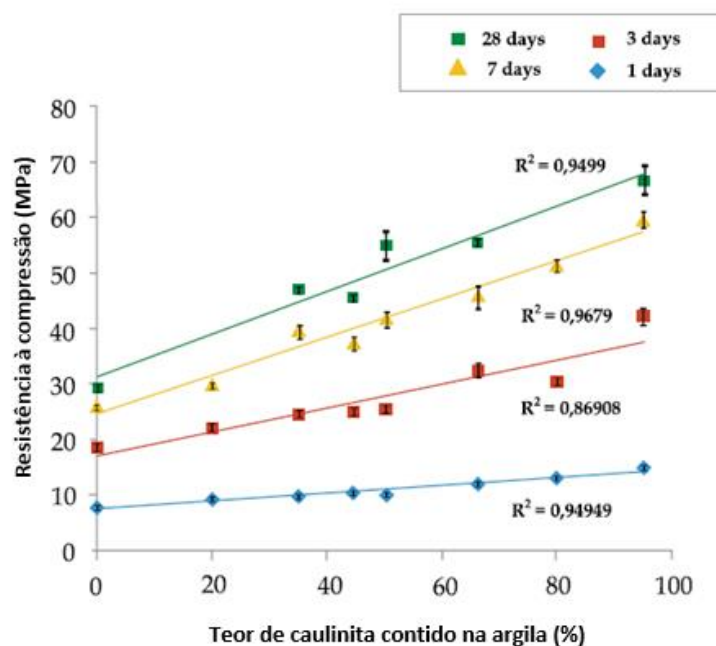


Figura 3-17: Relação entre a proporção de caulinita contida nas argilas e a resistência à compressão (SCRIVENER, 2014).

Antoni (2013) analisou a influência do teor de caulinita das argilas através do uso de 3 adições minerais de diferentes origens, denominadas MK, Ar e Cu. Neste estudo foi também avaliado o teor de substituição apontado por Antoni et al. (2012) como ideal, composto por 30% de argila calcinada e 15% de fíler calcário. A composição das argilas pode ser observada na Tabela 3-5, e o desempenho mecânico das argamassas na Figura 3-18.

Tabela 3-5: Composição química das argilas utilizadas com diferentes teores de caulinita (ANTONI, 2013).

Constituinte Químico	MK	Ar	Cu
Sílica (SiO ₂)	51%	67%	44%
Alumina (Al ₂ O ₃)	47%	21%	25%
Óxido de ferro (Fe ₂ O ₃)	0%	11%	2,5%
Caulinita	100%	40%	28%

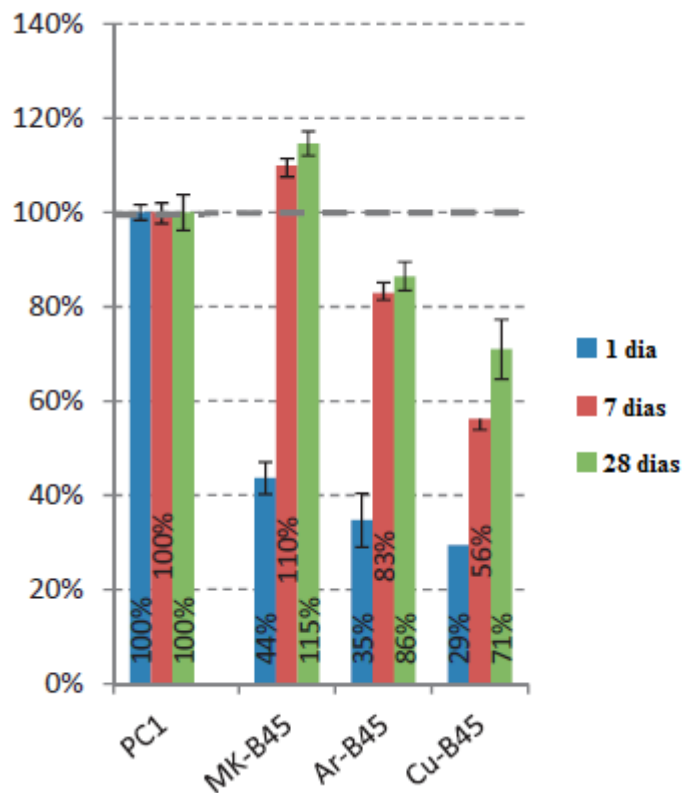


Figura 3-18: Comparativo de resistência à compressão de acordo com o tipo de argila utilizada, considerando um cimento de referência sem adições minerais (ANTONI, 2013).

Diante dos resultados é possível verificar que o desempenho mecânico dos cimentos é diretamente proporcional ao teor de caulinita das argilas, o que corrobora com as afirmações de Scrivener (2014). Esse comportamento pode ocorrer principalmente em decorrência das atividades pozolânicas que ocorrem, a partir do consumo do hidróxido de cálcio presente no sistema cimentício.

Bishnoi et al. (2014) também avaliou dois tipos de argila disponíveis na Índia, sendo a “argila 1” com teor de caulinita entre 70% e 80%, e a “argila 2” com o teor variando de 20% a 30%. A composição química das argilas encontra-se representada na Tabela 3-6, onde é possível observar um quantitativo maior de alumina na argila 1, já citado anteriormente como fator relevante para o teor de caulinita presente.

Tabela 3-6: Composição química das argilas 1 e 2 utilizadas, com variados teores de caulinita (BISHNOI et al., 2014).

Constituinte Químico	Argila 1 (%)	Argila 2 (%)
Sílica (SiO ₂)	43,4	55,78
Alumina (Al ₂ O ₃)	36,35	27,46
Óxido de ferro (Fe ₂ O ₃)	2,56	8,89
Óxido de cálcio (CaO)	0,46	4,84
Perda ao fogo	13,94	9,49

Além da variação das argilas, Bishnoi et al. (2014) optou por também diversificar o fíler, sendo um deles apropriado para utilização na composição do cimento Portland, denominado fíler A, e outro menos indicado, por se tratar de um fíler com um quantitativo de dolomita elevado, identificado como fíler B.

Utilizando as mesmas proporções da mistura ternária de Scrivener (2014), composta por 50% de clínquer, 5% de gipsita, 15% de fíler e 30% de argila calcinada, Bishnoi et al. (2014) produziu 4 argamassas a partir do cimento LC³, conforme representado na Tabela 3-7.

Tabela 3- 7: Composição dos cimentos LC³ fabricados (BISHNOI et al., 2014).

LC ³ A	LC ³ B	LC ³ C	LC ³ D
Argila 1	Argila 1	Argila 2	Argila 2
Fíler A	Fíler B	Fíler A	Fíler B

O desempenho dos cimentos LC³ fabricados foram analisados através de ensaios de resistência à compressão nas argamassas, realizando uma análise comparativa com os cimentos Portland comum (OPC) e pozolânico (PPC). O cimento Portland comum foi produzido a partir do mesmo clínquer utilizado nas misturas ternárias, já o cimento Portland pozolânico foi produzido a partir de uma mistura do OPC e da cinza volante disponível na região.

Na Figura 3-19 estão expostos os resultados de resistência à compressão obtidos.

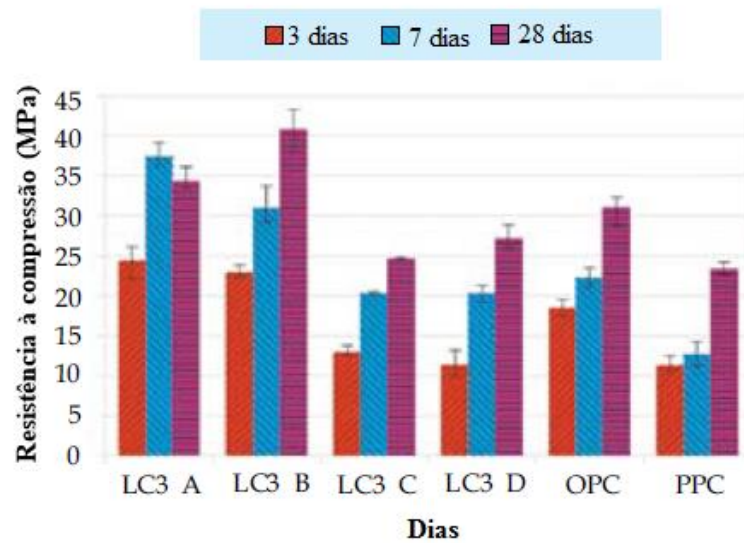


Figura 3-19: Comparativo de resistência à compressão de misturas a partir da utilização de diferentes tipos de cimento LC³, de cimento Portland comum (OPC), e cimento Portland pozolânico (PPC). (BISHNOI et al., 2014).

Diante dos resultados obtidos percebe-se que as argamassas LC³A e LC³B obtiveram resultados melhores que os cimentos de referência em todas as idades. Já as argamassas C e D tiveram resultados menores que o do cimento Portland comum. No entanto, a argila 1 obteve resultados consideravelmente melhores que a argila 2, tornando evidente a influência do teor de caulinita da adição mineral.

Já a variação em virtude do tipo de fíler foi menos consistente e relevante, tendo em vista que nas diferentes idades a superioridade de um dos materiais não se mostrou constante, e ambas as argamassas apresentaram resistências superiores aos cimentos de referência. Mishra, Parashar e Bishnoi (2017), também obtiveram resultados de resistência à compressão semelhantes quando comparam a utilização de um fíler calcário à um fíler dolomítico.

Além da composição química dos materiais, a finura também é um fator que pode influenciar nas propriedades do LC³. Acredita-se que uma finura maior da argila calcinada e do clínquer pode melhorar consideravelmente a resistência mecânica em todas as idades, enquanto no caso do fíler, essa melhora ocorre principalmente em idades primárias (VIZCAÍNO ANDRÉS et al., 2015).

Vizcaíno Andrés et al. (2015) analisaram a influência da finura das adições minerais utilizando dois tipos de argila calcinada e dois tipos de fíler calcário, com diferentes finuras. Observou-se um melhor desempenho do cimento LC³ fabricado a partir da argila calcinada de finura mais elevada, gerando uma resistência à compressão maior em todas as idades, com melhorias de até 33% na idade de 3 dias, e 20% na idade de 28 dias. Notou-se também uma aceleração na taxa de liberação de calor de hidratação e um refinamento dos poros em função do uso da argila de maior finura.

No caso do fíler calcário também houve uma contribuição de resistência relevante nas primeiras idades quanto utilizou-se o fíler mais fino, no entanto, aos 28 dias a diferença se tornou insignificante. O material carbonático mais fino também apresentou uma taxa de calor de hidratação mais elevada, em função da sua participação como pontos de nucleação.

De forma geral, é possível afirmar que a finura mais elevada das adições minerais resulta em uma maior hidratação de clínquer, provavelmente por um efeito de nucleação, podendo também auxiliar na compensação do efeito de diluição, o qual é prejudicial as propriedades mecânicas do cimento LC³ (VIZCAÍNO ANDRÉS et al., 2015).

3.3.3 Durabilidade do LC³

Outro fator importante, que normalmente apresenta relação direta com a resistência mecânica, é a durabilidade. Em virtude do LC³ ser um cimento com tecnologia recente, a literatura técnica atual apresenta resultados limitados no que tange este tema. No entanto, Scrivener (2014) acredita que alguns indícios são relevantes, e fortalecem a ideia de que o material irá apresentar uma boa durabilidade. Estes indícios estão baseados principalmente na semelhança do LC³ com o cimento Portland. As fases formadas pelos dois tipos de cimento são muito semelhantes, além de possuírem como principal produto o silicato de cálcio hidratado (C-S-H). Além disso, o LC³ forma fases conhecidas como monocarboaluminato, hemicarboaluminato e etringita, também formadas pelo cimento Portland usado há anos (SCRIVENER, 2014).

Scrivener (2014), analisou a durabilidade associada à porosidade, através da realização do ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio. Conforme Figura 3-20, é possível perceber que a porosidade total proveniente do uso do cimento LC³ é ligeiramente mais elevada, porém

houve um refinamento da microestrutura, resultando na diminuição do tamanho dos poros, que segundo a pesquisadora, pode ser relacionado também à resistência mecânica superior.

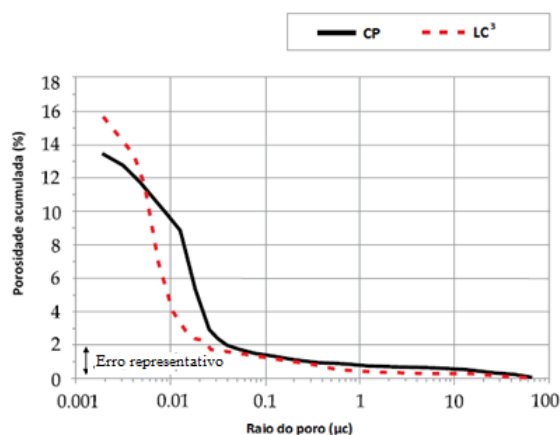


Figura 3-20: Ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio (SCRIVENER, 2014).

Ainda em função da durabilidade, Scrivener (2014) analisou também a resistência à penetração de íons cloreto, obtendo resultado bastante satisfatório. Na Figura 3-21 observa-se que a penetração de íons cloreto ocorreu de forma muito menos agressiva quando foi utilizado o LC³. O novo cimento obteve resultados mais satisfatórios tanto nas camadas externas, onde a concentração de cloretos se manteve inferior, como nas mais internas, nas quais esta concentração reduziu de forma considerável, tendendo a 0%.

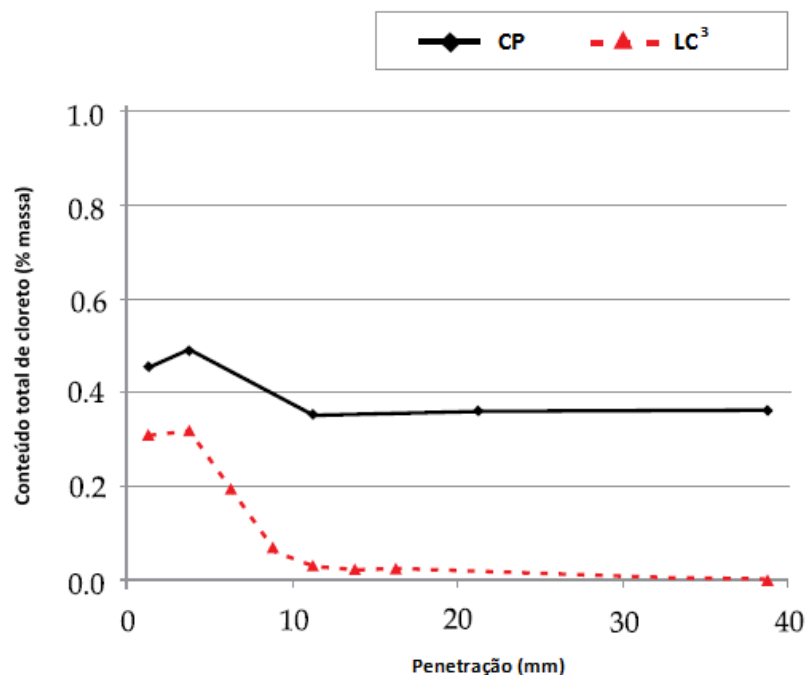


Figura 3-21: Ensaio de penetração à íons cloreto (SCRIVENER, 2014).

Os resultados obtidos por Scrivener (2014) são ratificados por Shi et al. (2015), que analisaram argamassas fabricadas a partir da mistura ternária, obtendo resultados que apontaram uma menor penetração de cloretos e sulfatos, quando comparados ao cimento de referência. Tironi, Scian e Irassar (2015) também obtiveram resultados que apontam o refinamento da estrutura porosa de argamassas a partir da utilização do cimento LC³.

3.3.4 Benefícios do cimento LC³ no âmbito ambiental, produtivo e financeiro

O LC³ desponta na atualidade como uma das mais promissoras opções de cimentos com baixo teor de emissão de carbono. O seu desempenho mecânico já foi assegurado nos itens anteriores que abordaram diversas pesquisas realizadas, no entanto, destacam-se a seguir os benefícios relacionados ao escopo ambiental, produtivo e financeiro.

Uma das premissas deste novo cimento encontra-se no âmbito sustentável, responsável por fomentar à busca por materiais suplementares, que possam reduzir o teor de clínquer utilizado na fabricação do cimento Portland, e conseqüentemente, diminuir a emissão de CO₂.

A eficiência do cimento LC³ neste quesito foi avaliada por Berriel et al. (2015), que analisou a sustentabilidade do novo produto a partir da comparação do ciclo de vida de 3 cimentos produzidos em Cuba. Analisou-se um cimento Portland comum, um cimento pozolânico, e por fim, o LC³, fabricado a partir de 45% de substituição do clínquer por argila calcinada e fíler calcário. Os resultados apontaram uma redução de cerca de 31% das emissões de CO₂ provenientes da fabricação do cimento LC³, em relação ao cimento portland comum. Já o cimento pozolânico utilizado na região também apresenta um desempenho inferior ao LC³ no que diz respeito à sustentabilidade, demonstrando uma redução de apenas 13% em relação ao cimento de referência.

Vizcaíno Andrés et al. (2015), a partir de um estudo realizado considerando a produção deste novo cimento em escala industrial, acreditam que a produção em massa do LC³ pode reduzir em até 25% as emissões de CO₂ resultantes das etapas produtivas do produto.

Na Índia, Maity, Bishnoi e Kumar (2015) avaliaram o ganho sustentável da utilização do cimento LC³ a partir da construção de uma edificação residencial, que pode ser observada na Figura 3-22. De acordo com os autores estima-se uma redução de 0,5 kg de CO₂ por m² de área construída.



Figura 3-22: Edificação residencial construída apenas com produtos fabricados a partir do cimento LC³. (MAITY, BISHNOI e KUMAR, 2015).

Do ponto de vista produtivo, o LC³ apresenta pontos positivos relacionados à sua fabricação. Uma das principais vantagens é a semelhança das plantas industriais necessárias para a fabricação do LC³, com as plantas já utilizadas na produção dos cimentos usuais. Este fator atribui uma grande agilidade e baixos custos para a implementação do novo produto nas fábricas cimenteiras já existentes.

Quanto aos custos, o cimento LC³ também apresenta um bom resultado. Segundo Berriel et al. (2015), a economia na produção deste novo cimento, em relação ao cimento Portland comum, pode variar de 4% à 40%, dependendo dos custos de transporte da argila.

Joseph, Joseph e Bishnoi (2015) avaliaram a viabilidade econômica da produção do LC³ na Índia, o segundo maior consumidor de cimento do mundo. A Figura 3-23 representa a comparação de custos obtidos na pesquisa, na qual considerou-se um cimento Portland comum (OPC), um cimento pozolânico (PPC), composto por 60% de clínquer, 35% de cinza volante e 5% de gipsita, e o cimento LC³, que contou com teores de substituição de 30% de argila calcinada e 15% de fíler.

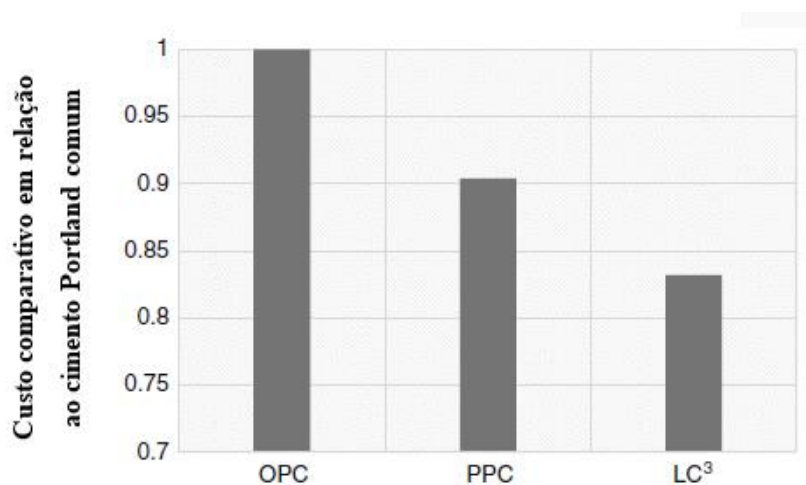


Figura 3-23: Comparação de custos de fabricação (JOSEPH, JOSEPH, BISHNOI, 2015).

Nota-se uma vantagem econômica do cimento LC³ em relação aos demais, isso ocorre principalmente em função do baixo teor de clínquer, além do menor consumo de combustível e eletricidade requerido para a calcinação da argila, sendo este bem menor que o necessário para a produção do clínquer (JOSEPH, JOSEPH e BISHNOI, 2015). No entanto, vale ressaltar que a economia e a viabilidade da produção do LC³, são afetadas diretamente pela disponibilidade das adições minerais presentes em cada região fabril.

3.3.5 LC³ no cenário atual

Alguns testes em grande escala já foram produzidos ao longo das pesquisas. Em Cuba realizou-se uma produção experimental de 130 toneladas de LC³, além de uma produção de 11 mil blocos de concreto utilizando o novo cimento. Também foram produzidos alguns m³ de um concreto

com resistência à compressão característica de 25 MPa. Todos os ensaios em grande escala obtiveram resultados satisfatórios.

Diante dos diversos estudos realizados ao longo dos últimos anos, em setembro de 2016, a Organização Nacional de Normalização de Cuba aprovou o novo padrão para a produção de cimento LC³. Esta normalização abrange a fabricação para o mercado, de um cimento no qual 50% do clínquer poderá ser substituído por calcário e argilas calcinadas, desde que estas atendam aos critérios de desempenho específicos. Desta forma, a fabricação do cimento poderá colaborar com uma redução de 20% à 30% do teor de CO₂ emitido anteriormente na fabricação do cimento Portland. Vizcaíno Andrés et al. (2015) reitera, e certifica que, em escalas industriais, a redução das emissões de CO₂ podem chegar de 25% à 35%.

4 PROGRAMA EXPERIMENTAL

Este capítulo tem por finalidade explicitar o programa experimental, apresentando inicialmente a origem, coleta e estocagem dos principais materiais que serão utilizados, e em seguida, as técnicas realizadas para a sua caracterização. Posteriormente, serão apresentadas as composições das misturas e, por fim, os métodos de preparação e avaliação das propriedades no estado fresco e endurecido das argamassas obtidas.

Na avaliação do estado fresco, será verificado o teor de aditivo superplastificante necessário para que cada uma das argamassas produzidas, a partir dos cimentos com adição mineral, mantenham a mesma trabalhabilidade, e índice de consistência da argamassa de referência.

Contudo, a análise principal deste estudo consiste na avaliação da resistência à compressão do cimento LC³, composto por misturas ternárias de cimento, fíler calcário, argila calcinada ou metacaulim, em variadas proporções. Para a avaliação proposta da resistência à compressão, o presente estudo adotou como base principal as ABNT NBR 5752 (2014) e ABNT NBR 7215 (1996), a fim de verificar o índice de desempenho dos cimentos através da ruptura de corpos de prova cilíndricos de dimensões iguais a 5cm de diâmetro e 10cm de altura.

Além do desempenho mecânico de diferentes composições para formação do LC³, também será avaliada a influência das adições minerais utilizadas, em função de suas diferentes características físicas e/ou químicas.

No que diz respeito ao fíler, será analisada a influência do teor de carbonato de cálcio presente em sua composição no desempenho final do cimento LC³. Para isso, será realizado um estudo comparativo a partir da utilização de 3 diferentes fíleres, sendo o primeiro, denominado “fíler A”, com baixo teor de calcário, e os outros dois, identificados como “fíler G” e “fíler F”, ambos com teor de calcário elevado. No entanto, o fíler G apresenta uma granulometria mais grossa, com partículas de maior diâmetro, enquanto o fíler F apresenta uma granulometria mais fina.

O fíler pobre em material carbonático, por representar a situação menos favorável às reações sinérgicas entre as adições, será utilizado em todas as misturas inicialmente produzidas. Os fíleres G e F irão reproduzir a mistura com 30% de argila calcinada e 15% de fíler calcário, em

função desta proporção ser a mais indicada nos quesitos técnicos, ambientais e financeiros por Antoni (2013), Scrivener (2014), Bishnoi et al. (2014), dentre outros pesquisadores.

No caso da argila calcinada, será avaliada a resistência à compressão conforme o grau de pozolanicidade da adição mineral. Para isso optou-se por utilizar uma argila calcinada obtida na região, além de um produto comercial denominado metacaulim, material que também pertence ao grupo das argilas calcinadas. No entanto, este apresenta um elevado teor de caulinita, e conseqüentemente um maior índice de amorficidade e potencial pozolânico, sendo considerada uma pozolana altamente reativa.

Para uma melhor elucidação das etapas da pesquisa, na Figura 4-1 está apresentado o organograma referente ao programa experimental.

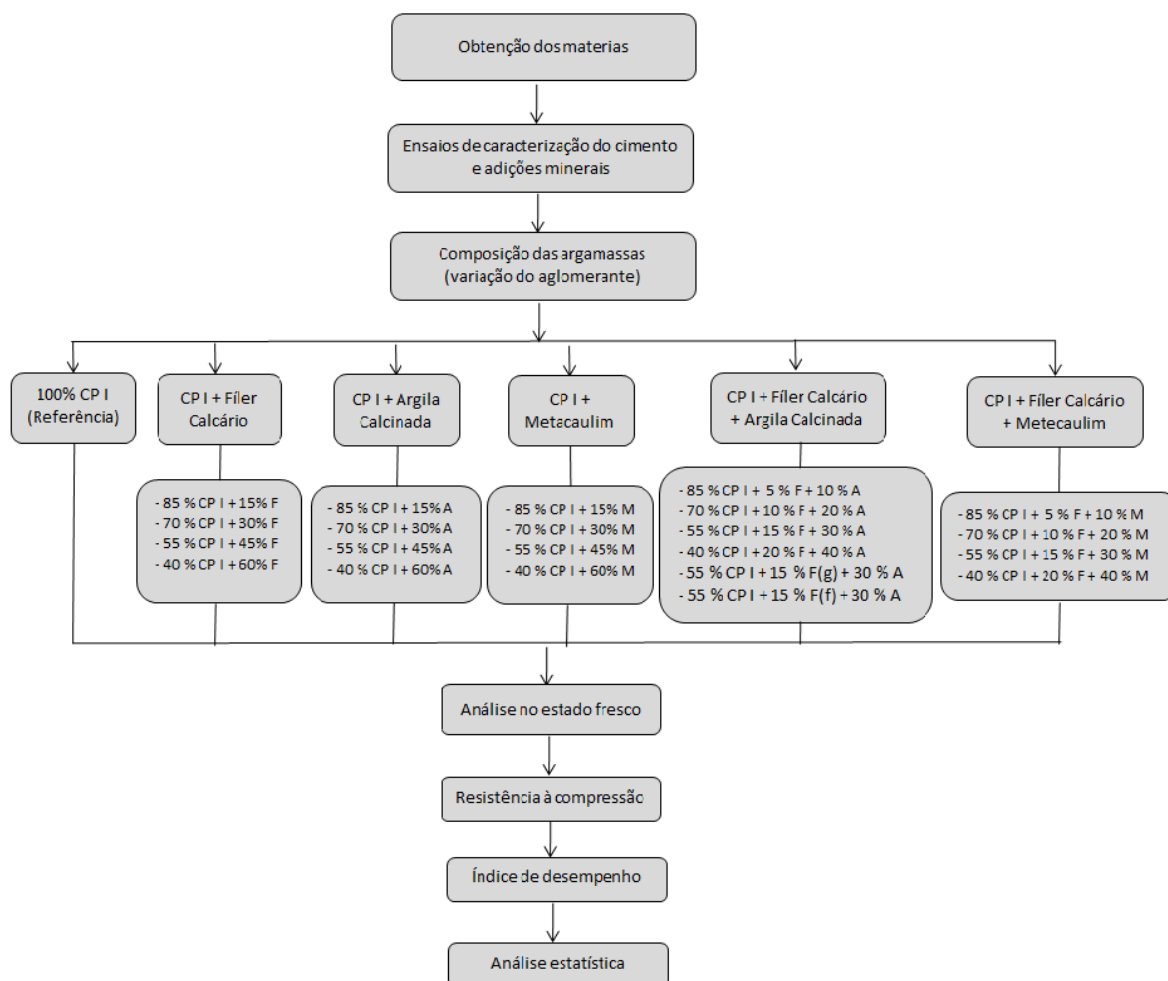


Figura 4-1: Organograma de etapa experimental.

4.1 MATERIAIS UTILIZADOS

Para a realização desta pesquisa os materiais utilizados na produção das argamassas são: cimento Portland CP I, fíler calcário, argila calcinada, metacaulim, areia normal brasileira, aditivo superplastificante e água. Nos tópicos a seguir são apresentadas as formas de obtenção e caracterização destes materiais.

4.1.1 Adições Minerais

Nesta pesquisa os materiais responsáveis por realizar a substituição do cimento Portland são: fíler calcário, argila calcinada e metacaulim.

Foram utilizados três tipos de fíler, identificados como “fíler A”, “fíler G” e “fíler F”. Os fíleres A e F foram doados por uma cimenteira localizada no Distrito Federal, e o fíler G por uma pedreira, também da região. Optou-se por utilizar os materiais com o mesmo padrão de moagem empregado em suas respectivas produções industriais, com objetivo de analisar o desempenho do cimento LC³ a partir de um material já produzido em grande escala.

A argila calcinada de menor amorficidade foi obtida por meio de doação de uma indústria cimenteira, sendo esta adição utilizada na composição do cimento Portland CP IV, produzido para comercialização. Optou-se por utilizar a argila calcinada de modo que esta também apresente as mesmas características de moagem daquela inserida em grande escala. Já a argila calcinada de maior pozolanicidade, denominada comercialmente de Metacaulim, foi disponibilizada por uma empresa fabricante.

Todos os materiais foram armazenados no laboratório de uma central dosadora de concreto, localizada no Distrito Federal, permanecendo em sacos plásticos lacrados, protegidos do contato com água ou umidade.

4.1.2 Cimento Portland

Neste estudo, diferentemente do cimento CPII F-32 indicado pela ABNT NBR 5752 (2014), optou-se pela utilização do cimento Portland CP I, por este ser livre de adições minerais, permitindo, desta forma, que a ação dos materiais suplementares seja analisada de maneira

isolada. O CP I utilizado foi disponibilizado por uma cimenteira localizada na cidade de Xambioá - TO.

4.1.3 Agregado miúdo – areia

Para a realização das misturas foi utilizada areia normal brasileira, atendendo as especificações da ABNT NBR 7214 (2015). A areia normal é um material de referência para realização de ensaios físico-mecânicos de cimento Portland, e tem sua produção e fornecimento atribuídos ao Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo (IPT), sendo fornecida nas quatro frações granulométricas padrão.

4.1.4 Aditivo Superplastificante

Para a realização das misturas foi utilizado um aditivo superplastificante à base de policarboxilato, tipo SP II de acordo com as propriedades estabelecidas na ABNT NBR 11768 (2011). O aditivo aplicado foi o Tec flow 50N, da marca GCP (Grace Construction & Packaging), e foi utilizado com a finalidade de manter o índice de consistência das demais argamassas, semelhante ao índice obtido na argamassa de referência, respeitando a variação máxima de até ± 10 mm, sendo dispensável o seu uso quando a consistência obtida nas demais argamassas forem maiores ou iguais (± 10 mm) à obtida na argamassa de referência.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS CONSTITUINTES

Esta etapa da pesquisa consiste na caracterização dos materiais constituintes das argamassas produzidas, a fim de determinar suas características físicas e químicas mais relevantes, e que possam influenciar de forma significativa o desempenho final das misturas. A Figura 4-2 representa esquematicamente os ensaios realizados neste estudo.

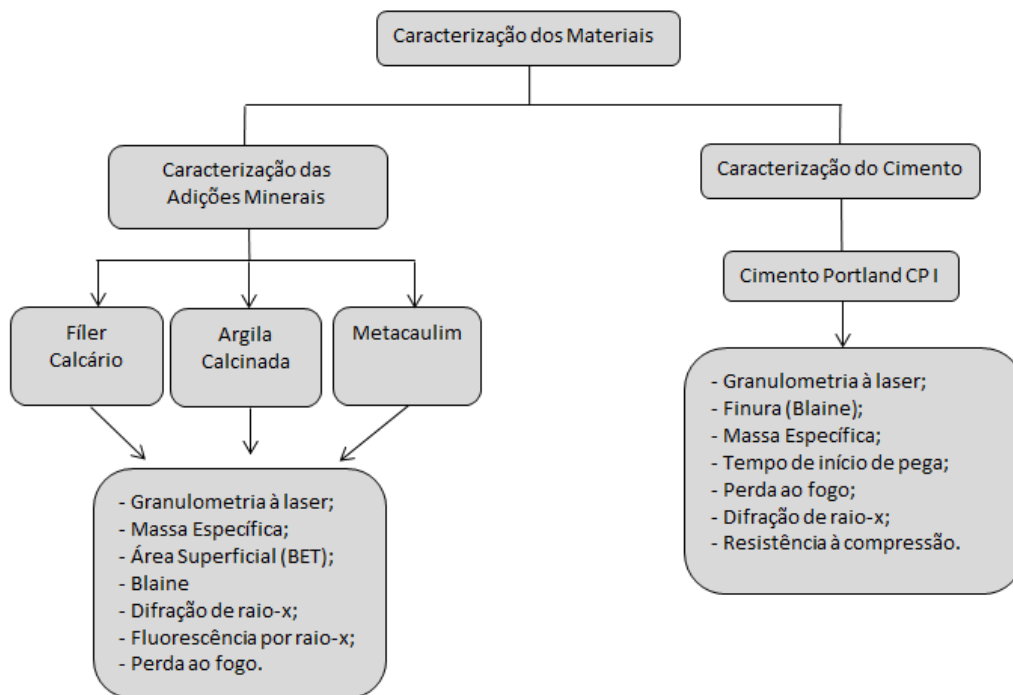


Figura 4-2: Ensaio de caracterização realizados no cimento e adições utilizadas.

4.2.1 Caracterização das Adições Minerais

Para a caracterização dos fíleres, argila calcificada e metacaulim foram realizados os ensaios a seguir.

a) Distribuição granulométrica a laser

A partir da análise da distribuição granulométrica é possível caracterizar os materiais quanto o tamanho e distribuição de suas partículas. Os ensaios de granulometria à laser foram executados no Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER), da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Para isso, foi utilizado um Granulômetro da marca CILAS 1180, que proporcionou a verificação da distribuição granulométrica na faixa de 0,04µm até 2,5mm, utilizando água como dispersante.

Foram realizadas leituras a partir da média das porcentagens passantes acumuladas, dando origem aos gráficos representados na Figura 4-3, no qual estão expostas as curvas

granulométricas da argila calcinada e do metacaulim. Em seguida, na Figura 4-4, constam os resultados obtidos a partir da análise dos 3 fíleres utilizados.

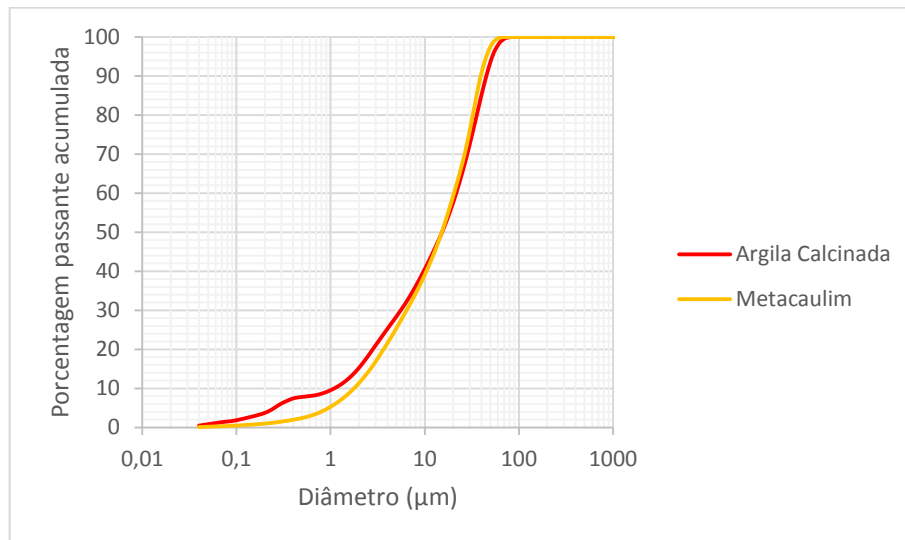


Figura 4-3: Curva granulometria da argila calcificada e do metacaulim.

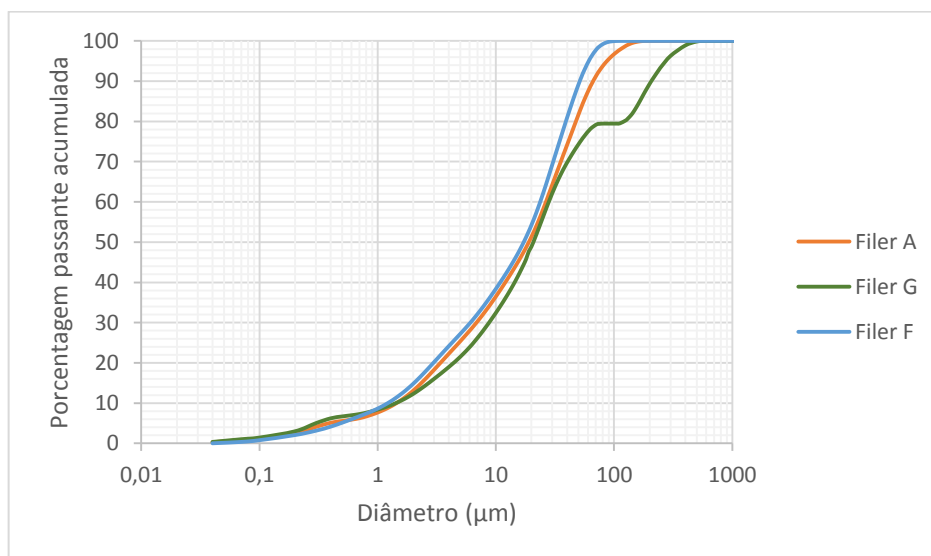


Figura 4-4: Curva granulometria dos fíleres A, G e F.

Na Tabela 4-1, estão representados os diâmetros referentes a análise de 10% da quantidade total passante (D_{10}), seguido pelos quantitativos referentes a análise de 50% (D_{50}), e 90% (D_{90}) do material, e por fim, o valor do diâmetro médio obtido.

Tabela 4-1: Diâmetros referentes a 10%, 50%, 90% do material passante, e diâmetro médio.

Análise granulométrica	Argila calcinada	Metacaulim	Fíler A	Fíler G	Fíler F
Diâmetro a 10% (μm)	1,09	1,77	1,44	1,42	1,22
Diâmetro a 50% (μm)	15,26	15,16	19,00	20,72	17,19
Diâmetro a 90% (μm)	45,08	39,36	66,61	206,57	51,26
Diâmetro médio (μm)	19,61	18,27	27,75	61,66	22,00

Diante das curvas granulométricas e dos valores apresentados na Tabela 4-1, é possível observar que, no que diz respeito à argila calcinada e o metacaulim, os dois materiais apresentam características de distribuição granulométrica próximas, principalmente considerando valores acumulados até D_{50} . Porém, quando é analisado 90% do volume total, e o diâmetro médio, o metacaulim apresenta característica mais fina, a partir do menor diâmetro das partículas.

No que tange o grupo dos fíleres, verifica-se que o fíler F é o material carbonático de finura mais elevada, apresentando partículas de menor diâmetro em todas as quantidades passantes acumuladas (D_{10} , D_{50} e D_{90}). O material também obteve um diâmetro médio de partícula de $22\mu\text{m}$, valor inferior àqueles obtidos pelos demais. O fíler A apresentou características próximas às do fíler F, no entanto, observou-se a partir da análise de D_{90} e do diâmetro médio, uma característica mais grossa do material A. Já o fíler G, apresentou características bem distintas dos anteriores, obtendo um diâmetro médio consideravelmente maior, caracterizando um material carbonático de granulometria mais grossa.

A finura das adições minerais utilizadas, influencia de maneira relevante nas características a serem analisadas no estado fresco. A partir da utilização de adições mais finas, a exigência de aditivo superplastificante pode ocorrer de maneira mais acentuada, a fim de que sejam obtidos índices de consistência semelhantes em diferentes argamassas. Além das características no estado fresco, de acordo com Lawrence, Cyr e Ringot (2003), Dal Molin (2011), Vizcaíno Andrés et al. (2015), dentre outros pesquisadores, a finura das adições poderá influenciar também no desempenho mecânico do produto final, principalmente em idades iniciais, em função dos efeitos de nucleação que podem ser favorecidos por adições minerais de finuras mais elevadas.

b) Massa Específica

Para a avaliação da massa específica, realizou-se o ensaio prescrito na ABNT NM 23 (2001), através do frasco volumétrico de Le Chatelier, e tem seus resultados expostos na Tabela 4-2.

Tabela 4-2: Determinação da massa específica das adições minerais.

Adição Mineral	Massa Específica (g/cm ³)
Argila Calcinada	2,64
Metacaulim	2,62
Fíler A	2,77
Fíler G	2,75
Fíler F	2,75

A partir dos resultados, é possível perceber que a argila calcinada e o metacaulim apresentaram massas específicas próximas, bem como o grupo dos fíleres, que também apresentou valores semelhantes. No entanto, todas as adições minerais apresentaram valores de massa específica inferiores à do cimento, logo, para que seja realizada a substituição para produção do cimento LC³ em grande escala, deve haver uma compensação em função das massas específicas de cada adição, para que, dessa forma, não haja uma imprecisão volumétrica do produto final.

c) Área específica (método de Blaine)

Para determinação da área específica das adições optou-se por realizar o ensaio através do método de permeabilidade ao ar, também conhecido como Método de Blaine. O ensaio foi realizado por um equipamento denominado permeabilímetro, conforme estabelece a ABNT NBR 16372 (2015). Os resultados constam na Tabela 4-3 a seguir.

Tabela 4-3: Determinação da área específica pelo Método de Blaine das adições minerais.

Adição Mineral	Blaine (m ² /kg)
Argila Calcinada	1460,0
Metacaulim	1260,0
Fíler A	504,5
Fíler G	294,7
Fíler F	441,5

A área específica das adições minerais influencia diretamente nas propriedades dos cimentos, podendo refletir no desempenho de concretos e argamassas produzidas, tanto no estado fresco como no estado endurecido.

Na fabricação de argamassas, como é o caso desta pesquisa, adições de área específica mais elevada tendem a aumentar a demanda de superplastificante, para que dessa forma seja obtida a mesma trabalhabilidade de argamassas produzidas a partir de um cimento sem adições minerais. No que diz respeito ao desempenho mecânico, partículas mais finas tendem a apresentar maior capacidade de agir como ponto de nucleação, acelerando as reações de hidratação iniciais. Outra característica importante está associada à reatividade dos materiais, que é diretamente proporcional a sua finura.

De acordo com os resultados obtidos, observa-se uma maior área específica da argila calcinada quando comparada ao metacaulim. No entanto, este resultado não corrobora com os valores de granulometria obtidos. Esta inconsistência pode estar relacionada ao alto índice de forma e a característica lamelar do metacaulim, que causa imprecisão dos resultados obtidos por meio do método de Blaine. Desta forma, para avaliação da área superficial específica do metacaulim, torna-se mais indicado o ensaio por meio do método BET (iniciais de Brunauer, Emmett e Teller).

No caso dos fíleres, é possível verificar que o fíler A possui o maior Blaine, seguido pelo fíler F, e posteriormente pelo fíler G. Contudo, vale salientar que, o material carbonático G apresentou um valor de Blaine bem inferior aos demais, caracterizando-o como um material de finura consideravelmente menor.

d) Área especial específica (BET)

Para melhor avaliação da área de superfície do metacaulim e da argila calcinada, realizou-se o ensaio pelo método de adsorção de BET. A análise foi realizada no Laboratório da Universidade do Rio Grande do Sul, e os valores obtidos estão expostos na Tabela 4-4.

Tabela 4-4: Análise da área de superfície pelo método de BET.

Adição Mineral	Área de superfície (m ² /g)
Argila Calcinada	20,872
Metacaulim	25,088

Diante dos valores obtidos verifica-se que o ensaio de BET apresentou resultados que divergem daqueles indicados pelo método de Blaine. A partir da maior confiabilidade do método de BET para avaliação de materiais como o metacaulim, conforme citado anteriormente, considera-se que o metacaulim possui uma área superficial específica maior que a argila calcinada.

e) Difratomia de raios-X

Foi realizado o ensaio de difração de raios-X (DRX), técnica capaz de qualitativamente as fases cristalinas presentes, auxiliando também na verificação da amorficidade dos materiais, que está intimamente relacionada com a pozolanicidade das adições. O ensaio foi realizado no Instituto de Geociências da Universidade de Brasília, e os parâmetros de medição utilizados foram entre 2° e 80° 2θ, com passo angular de 0,05° 2θ, tempo por passo de 5° por minuto, e potência de 35 Kv / 15 mA.

No difratograma da Figura 4-5, é possível notar que na caracterização da argila calcinada, os compostos que se destacam são o quartzo, a caulinita e a illita, além de picos menos intensos de diferentes formas cristalinas de dióxido de titânio.

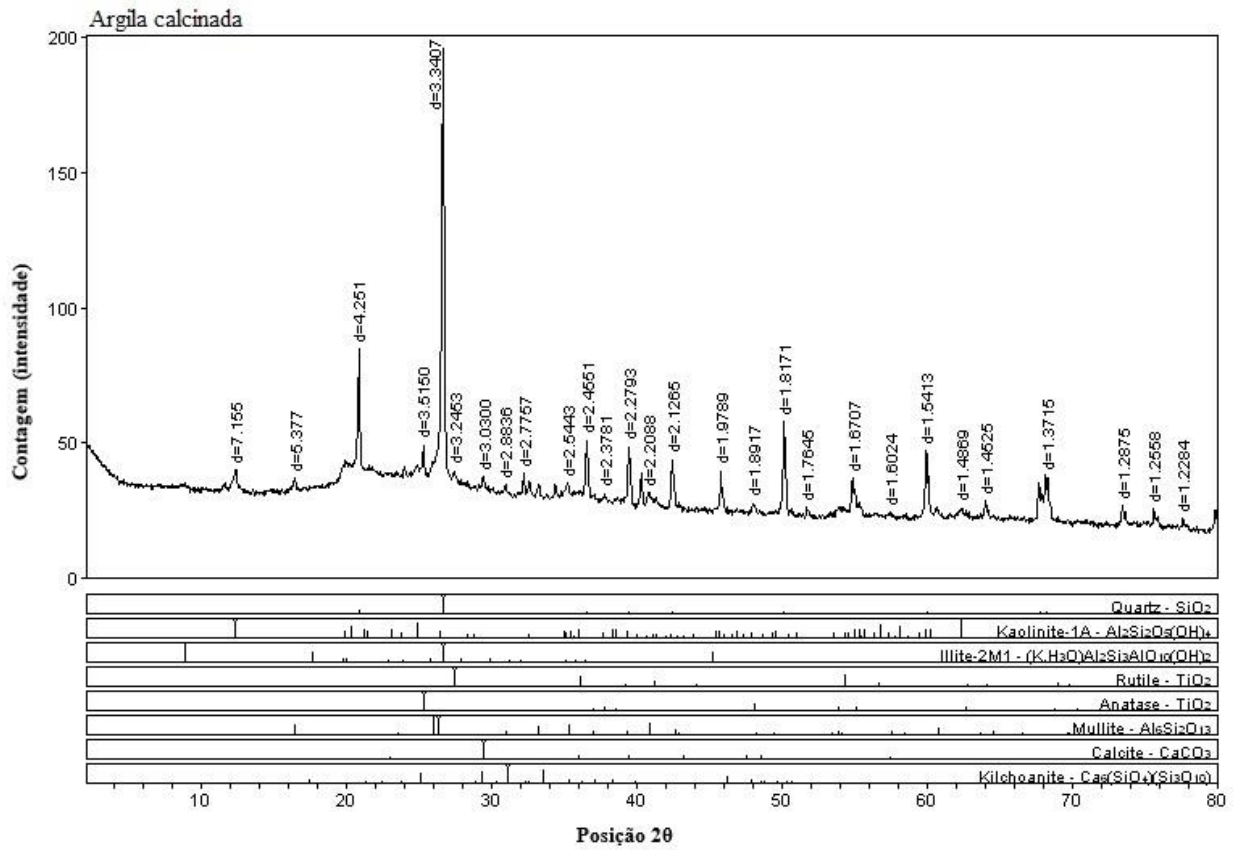


Figura 4-5: Difratoograma da argila calcinada.

Já na Figura 4-6 está representado o difratograma do metacaulim utilizado.

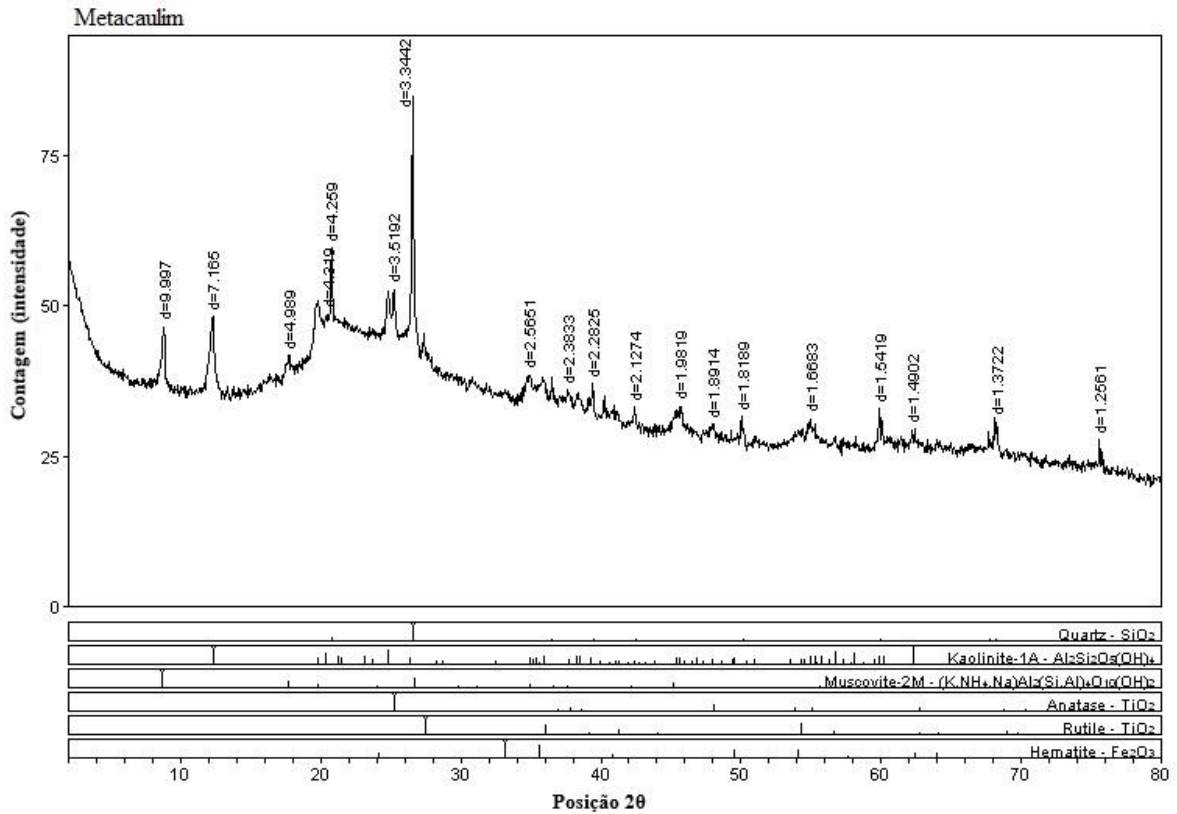


Figura 4- 6: Difratoograma do metacaulim.

Os principais picos evidenciados são semelhantes aqueles destacados por Hoppe Filho et al. (2017), a partir da análise do difratograma de um metacaulim, que pode ser observado na Figura 4-7. Também é possível observar em ambos os difratogramas o potencial reativo das adições, representado pelo halo amorfo presente.

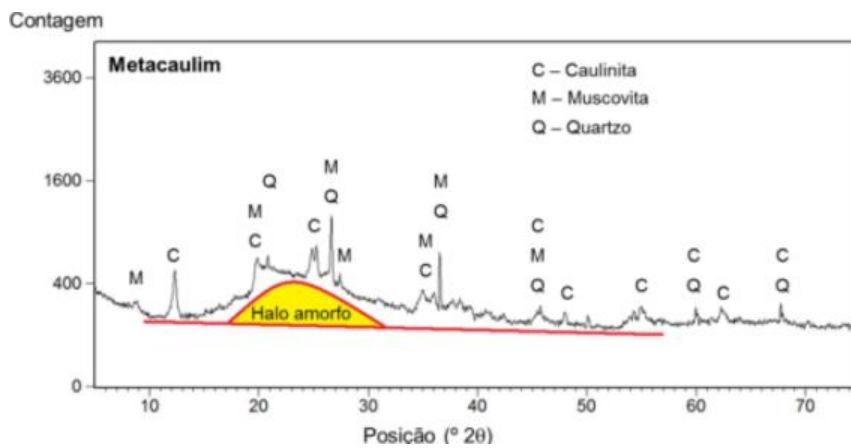


Figura 4-7: Difratoograma da adição mineral Metacaulim (HOPPE FILHO et al., 2017).

Na composição da argila calcinada, o quartzo e a caulinita também são encontrados de maneira acentuada, além de ilita e dióxido de titânio com representatividade reduzida. Contudo, verifica-se um número evidentemente inferior de picos cristalinos na análise do metacaulim, o que indica uma maior amorficidade do material e, conseqüentemente, uma maior reatividade desta adição em comparação com a argila calcinada.

Na Figura 4-8, estão representados os difratogramas referentes aos fíleres utilizados. É possível identificar fases cristalinas semelhantes nos 3 materiais, sendo as principais, carbonato de cálcio, e quartzo. No entanto, no fíler A, é possível verificar uma intensidade menor nos picos de carbonato de cálcio, no qual evidencia-se com maior frequência a presença de quartzo. Já os fíleres G e F apresentam picos de intensidade e fases semelhantes.

Diante dos resultados, caracteriza-se então o fíler A como um fíler de baixo teor de calcário, e os demais, como fíleres com teor de CaCO_3 mais elevado. A partir desta distinção entre os materiais, torna-se possível verificar a influência do teor de calcário no desempenho dos fíleres utilizados na fabricação do cimento LC³.

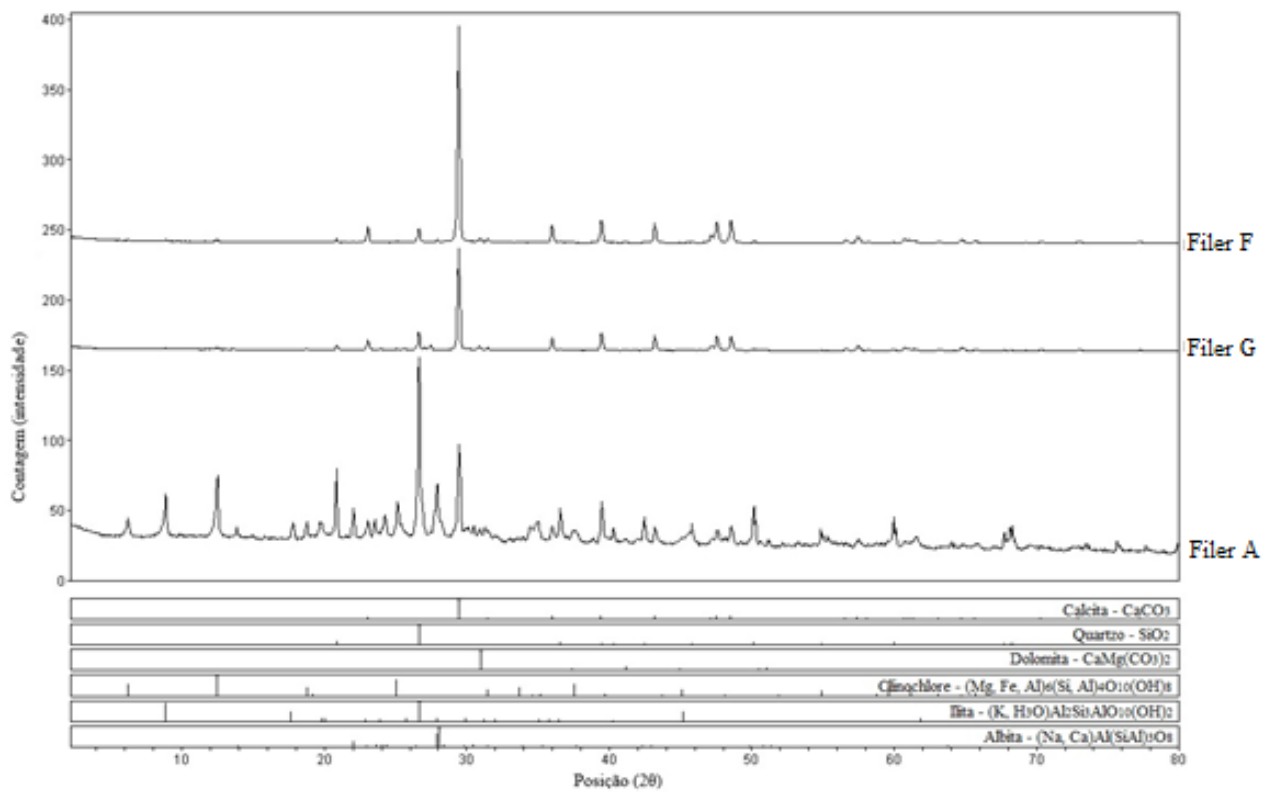


Figura 4-8: Difratoograma dos fíleres A, G e F.

f) Fluorescência por raios-X

Para realizar uma análise quantitativa dos elementos químicos constituintes dos materiais complementares, foi realizado o ensaio de fluorescência por raios-X através da dispersão de energia. O ensaio foi realizado no Laboratório de Geocronologia, pertencente ao Instituto de Geociências, e no Laboratório do Instituto de Química, ambos pertencentes à Universidade de Brasília. Os resultados obtidos estão expostos na Tabela 4-5.

Tabela 4-5: Composição química das adições minerais expressas em porcentagem.

Óxidos	Argila Calcificada	Metacaulim	Fíler A	Fíler G	Fíler F
SiO ₂ (%)	53,56	48,93	65,92	15,22	8,23
Al ₂ O ₃ (%)	34,78	40,93	12,59	2,79	1,5
CaO (%)	2,48	-	2,75	40,19	49,1
Fe ₂ O ₃ (%)	2,02	3,14	5,57	1,13	0,58
TiO ₂ (%)	1,95	1,59	0,8	0,15	0,08
MgO (%)	0,71	0,99	2,38		
K ₂ O (%)	0,47	1,05	2,78	1,84	0,43
SO ₃ (%)	0,47	0,10	-	-	-
BaO (%)	0,35	-	-	-	-
MnO (%)	-	-	0,12	0,03	0,02
P ₂ O ₅ (%)	-	-	0,16	0,03	0,08
SrO (%)	-	-	-	-	-
Na ₂ O (%)	-	-	2,38	0,21	0,3
Outros Óxidos (%)	0,14	0,10	-	-	-
Perda ao fogo (%)	3,1	3,2	4,41	33,97	38,84

A partir dos resultados obtidos é possível inferir que a argila calcificada está de acordo com os parâmetros estabelecidos pela ABNT NBR 12653 (2014). Pode-se verificar a presença majoritária de SiO₂, Al₂O₃ e Fe₂O₃, atendendo a especificação mínima da norma, que estabelece que a soma desses óxidos deve ser igual ou superior a 70%. O teor de SO₃ também está em conformidade com o valor máximo de 4,0%. O valor de 3,1% de perda ao fogo, se manteve distante do máximo estabelecido pela norma, igual a 10%.

Quanto ao metacaulim, os parâmetros que constam na ABNT NBR 15894-1 (2010) também foram atendidos. O limite de SiO₂ se manteve entre a faixa estabelecida de 44% à 65%, obtendo o valor de 48,93%. O teor de Al₂O₃ também respeitou a faixa fixada pela norma de 32% à 46%. O requisito que limita a soma de óxidos de cálcio (CaO) e magnésio (MgO) em 1,5%, também se mostrou conforme, bem como o teor máximo de SO₃, que deve apresentar resultado menor ou igual a 1%.

Ambas as adições atenderam a seus parâmetros específicos de adições pozolânicas apresentados, no entanto, é possível notar diferenças relevantes em suas composições químicas.

De acordo com os valores apresentados na Tabela 4-5, percebe-se um teor maior de Al_2O_3 presente no metacaulim, quando comparado a argila calcinada. De acordo com Zampieri (1993) e Farias Filho, Rolim e Toledo Filho (2000), a pozolanicidade da adição tende a crescer conforme o teor deste óxido aumenta. Dessa forma, o metacaulim, que dispõe de aproximadamente 7% a mais de Al_2O_3 em sua composição, tende a apresentar uma maior atividade pozolânica, o que corrobora com a amorficidade do material identificada no ensaio de difratometria de raios-X.

Quanto aos 3 fíleres analisados, nota-se que o Fíler A apresenta composição distinta dos demais. A diferença mais relevante é observada no teor de óxido de cálcio (CaO), que está diretamente ligada ao teor de calcário presente no material. Sendo assim, é possível verificar que o fíler A apresenta um teor de calcário consideravelmente inferior ao dos outros dois fíleres, o que corrobora com a análise de DRX realizada. Diante do baixo quantitativo de CaO identificado, alguns outros óxidos foram notados em maiores quantidades no fíler A, como SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 e MgO. Os fíleres G e F apresentam características químicas mais semelhantes, no entanto, o fíler F apresenta teor de óxido de cálcio 9% maior, o que indica um quantitativo de calcário mais elevado em sua composição.

4.2.2 Caracterização do cimento Portland

A caracterização do cimento foi realizada de acordo com as normas e parâmetros estabelecidos pela ABNT NBR 5732 (1991), responsável pela especificação das propriedades físicas e químicas do cimento Portland comum. Os resultados de caracterização obtidos estão expostos na Tabela 4-6.

Tabela 4-6: Características físicas e químicas do cimento Portland.

Características	CP I	Parâmetro (ABNT NBR 5732:1991)
Perda ao fogo (%)	3,5	≤ 2
Finura # 0,0075 mm (%)	0,46	≤ 10
Área específica - Blaine (m^2/kg)	355,4	≥ 280
Tempo de início de pega (horas)	$\approx 2,5$	≥ 1
Massa específica (g/cm^3)	3,19	-

Além dos ensaios citados, realizou-se também as análises de difratometria de raios-X, fluorescência por raios-X e o ensaio de resistência à compressão do cimento, que serão detalhados a seguir.

a) Distribuição granulométrica à laser

Realizou-se o ensaio de granulometria à laser, procedimento semelhante aquele apresentado na caracterização das adições minerais. Na Figura 4-9 é possível verificar a curva granulométrica do cimento. Já na Tabela 4-7 verifica-se os diâmetros D_{10} , D_{50} , D_{90} e diâmetro médio.

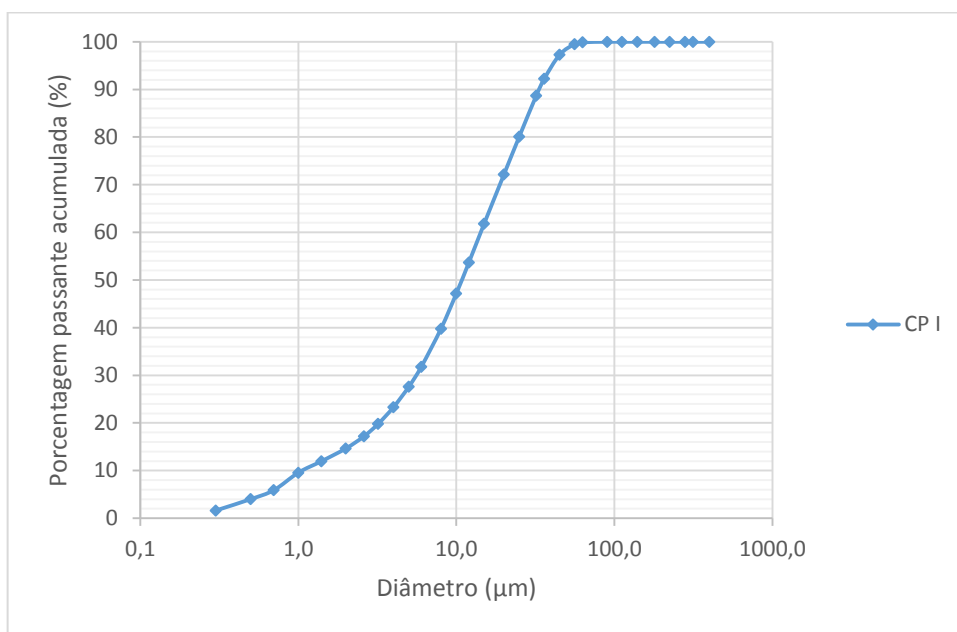


Figura 4-9: Granulometria a laser do cimento Portland.

Tabela 4-7: Diâmetros referentes a 10%, 50%, 90% do material passante, e diâmetro médio.

Análise granulométrica	Cimento Portland CP I
Diâmetro a 10% (μm)	1,06
Diâmetro a 50% (μm)	10,82
Diâmetro a 90% (μm)	33,44
Diâmetro médio (μm)	14,58

A partir da curva granulometria obtida é possível verificar que o cimento possui um diâmetro médio inferior quando comparado às adições minerais analisadas. No entanto, estes resultados

vão de encontro aos valores obtidos a partir dos ensaios de Blaine, que indicam uma maior finura de todas as adições minerais em relação ao cimento CP I, exceto o fíler G. Esta discordância pode estar associada a dificuldade da análise granulométrica de adições de finura elevada, em função da morfologia do material e dificuldade de dispersão de suas partículas.

b) Difração de raios-X

O ensaio de difração de raios-X foi realizado de acordo com os mesmos parâmetros estabelecidos para a análise das adições minerais. O ensaio foi realizado no Instituto de Geociências da UnB, e os parâmetros de medição utilizados foram entre 2° e $80^\circ 2\theta$, com passo angular de $0,05^\circ 2\theta$, e tempo por passo de 5° por minuto.

O difratograma obtido está representado na Figura 4-10, na qual foram identificadas como fases majoritárias o silicato de cálcio (Ca_3SiO_5 ou alita), o mineral Iarnita (Ca_2SiO_4 ou belita), e a gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

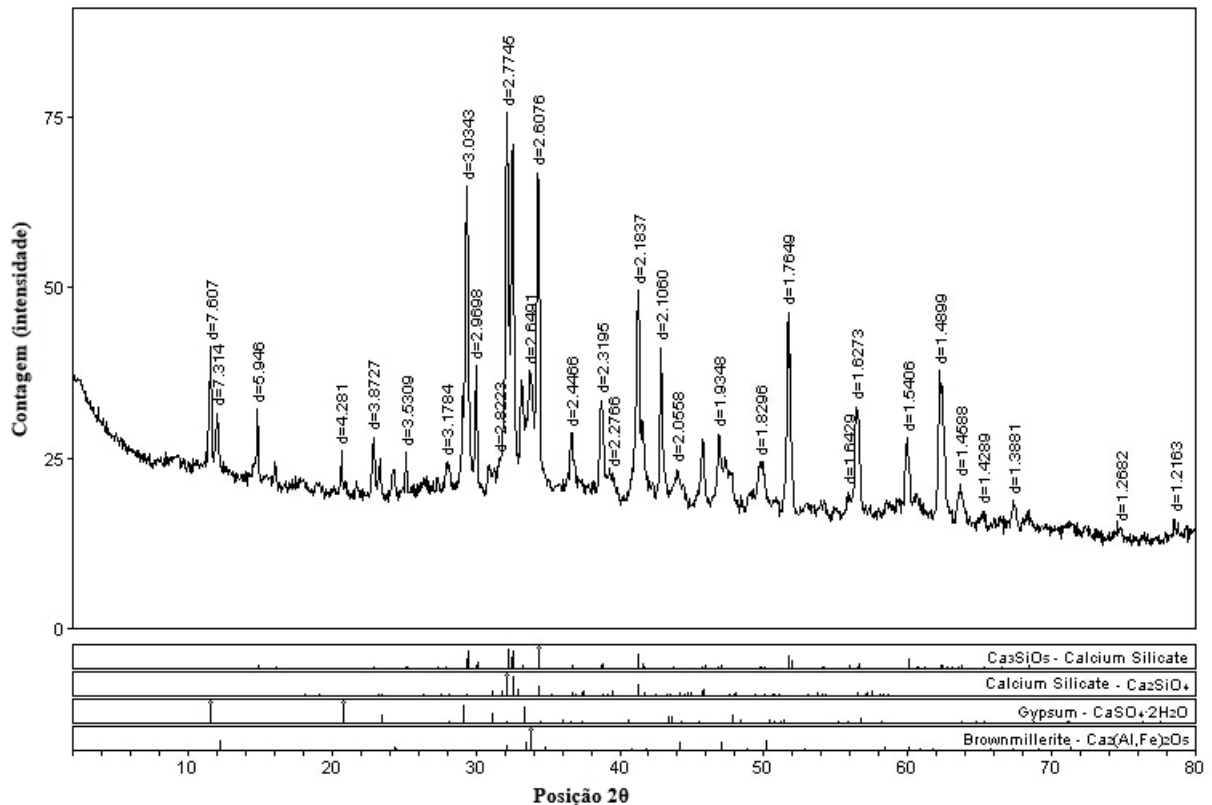


Figura 4-10: Difratograma do cimento Portland CP I.

c) Fluorescência por raios-X

Para análise quantitativa dos elementos químicos constituintes do cimento Portland, utilizou-se o ensaio de fluorescência por raios-X por dispersão de energia. O ensaio foi realizado no Laboratório do Instituto de Química, pertencente à Universidade de Brasília.

A partir dos resultados apresentados na Tabela 4-8, verifica-se que o cimento Portland utilizado está de acordo com os limites de óxido de magnésio ($\leq 6,5$), e trióxido de enxofre ($\leq 4,0$), estabelecidos pela ABNT NBR 5732 (1991).

Tabela 4-8: Óxidos presentes na composição química do cimento expresso em porcentagem.

	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	CaO(%)	Fe ₂ O ₃ (%)	TiO ₂ (%)	MgO(%)	K ₂ O(%)	SO ₃ (%)	SrO(%)	Outros Óxidos(%)
CPI	16,82	3,94	66,04	3,74	0,24	4,25	0,91	3,76	0,21	0,1

d) Resistência à compressão

Além das análises físicas e químicas anteriormente apresentadas, realizou-se também o ensaio de resistência à compressão do cimento Portland CP I, conforme estabelecido pela ABNT NBR 5732 (1991) e ABNT NBR 7215 (1996). A preparação da argamassa, bem como o procedimento do ensaio serão apresentados de forma aprofundada no item 4.3, no qual será abordado o índice de desempenho das argamassas produzidas nesta pesquisa. No entanto, na Tabela 4-9 estão representadas as resistências do cimento CP I, obtidas a partir da produção da argamassa de referência deste trabalho.

Tabela 4-9: Resistência à compressão do cimento Portland CP I.

Idade	Resistência à compressão (MPa)	Resistência à compressão mínima (MPa) - ABNT NBR 5732:1991
1 dia	26,3	$\geq 15,0$
3 dias	33,0	$\geq 25,0$
7 dias	44,2	$\geq 40,0$

Diante dos resultados obtidos, infere-se que o cimento Portland CP I está em conformidade com os requisitos de resistência à compressão estabelecidos pela norma.

4.3 DESEMPENHO MECÂNICO DO CIMENTO LC³

Para a avaliação do comportamento mecânico das argamassas produzidas a partir da utilização do cimento LC³, optou-se por analisar a resistência à compressão das misturas e, conseqüentemente, o índice de desempenho dos respectivos cimentos utilizados. Esta metodologia permite avaliar o comportamento dos novos cimentos produzidos em relação à um cimento de referência, a partir dos resultados de resistência à compressão das argamassas fabricadas, conforme estabelece a ABNT NBR 5752 (2014), com alterações referentes ao tipo de cimento utilizado, teor de substituição e cura dos corpos de prova.

Para isso, inicialmente foram determinadas as diferentes composições de cimento a serem utilizadas na produção das argamassas, baseando-se em variados teores de substituição por adições minerais, contabilizando um total de 23 traços de argamassa, 115 argamassadas, e 460 corpos de prova. Posteriormente foi realizado o ensaio de resistência à compressão nos corpos de prova cilíndricos, nas idades de 1, 3, 7, 28 e 91 dias, determinando assim, o índice de desempenho nas respectivas idades de ruptura.

Com objetivo de avaliar se existem ou não diferenças estatisticamente relevantes nos resultados de resistência à compressão obtidos, realizou-se uma análise de variância (ANOVA), a partir do índice de desempenho referente aos 28 dias de hidratação. Posteriormente, realizou-se um complemento à análise estatística através do teste de Duncan, com objetivo de avaliar a diferença entre as médias de resistência à compressão obtidas aos 28 dias em cada argamassa.

Os procedimentos de preparação das misturas, ensaios de resistência à compressão, e as formas de avaliação do índice de desempenho estão explicitadas a seguir.

4.3.1 Composição das argamassas

As argamassas tiveram sua composição realizada de acordo com os quantitativos de cimento, areia e água, estabelecidos pela ABNT NBR 5752 (2014), conforme explicitado na Tabela 4-10. A proporção de mistura é de 1:3:0,48.

Tabela 4-10: Composição da argamassa de referência.

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

Para a dosagem das argamassas desta pesquisa, optou-se por variar a composição do aglomerante total substituindo parte do cimento por fíler calcário, posteriormente por metacaulim, e por fim, por argila calcinada. Em seguida, foram realizadas novas argamassas, nas quais foram implementadas misturas ternárias para composição do aglomerante, sendo no primeiro momento implementada a utilização de cimento Portland, fíler calcário e argila calcinada, e posteriormente, cimento Portland, fíler calcário e metacaulim. A partir destas misturas ternárias, foram fabricadas as argamassas utilizando o cimento LC³, produto principal a ser analisado neste trabalho.

Para que fosse avaliado o desempenho das adições quanto à sua capacidade de substituição ao cimento Portland, foram escolhidos diferentes teores de substituição, baseados em estudo realizado por Antoni (2013), no qual foram utilizados os teores de 15%, 30%, 45% e 60%.

No caso das misturas ternárias, optou-se pela proporção de duas partes de metacaulim ou argila calcinada, para uma parte de fíler calcário, em virtude de pesquisas realizadas por Damidot et al. (2011), Antoni (2013), e Rocchi e Oliveira (2017), que apontaram melhores resultados desta proporção para compor a porcentagem de substituição do aglomerante total. Para melhor entendimento, segue Tabela 4-11, contendo valores das proporções utilizadas.

Tabela 4-11: Composição dos aglomerantes utilizados na produção das argamassas.

Cimento	CP-I (%)	Substituição Total (%)	Fíler Calcário A (%)	Fíler Calcário G (%)	Fíler Calcário F (%)	Argila Calcificada (%)	Metacaulim (%)
REFERÊNCIA	100	0	0	0	0	0	0
F15	85	15	15	0	0	0	0
F30	70	30	30	0	0	0	0
F45	55	45	45	0	0	0	0
F60	40	60	60	0	0	0	0
A15	85	15	0	0	0	15	0
A30	70	30	0	0	0	30	0
A45	55	45	0	0	0	45	0
A60	40	60	0	0	0	60	0
M15	85	15	0	0	0	0	15
M30	70	30	0	0	0	0	30
M45	55	45	0	0	0	0	45
M60	40	60	0	0	0	0	60
FA15	85	15	5	0	0	10	0
FA30	70	30	10	0	0	20	0
FA45	55	45	15	0	0	30	0
FA60	40	60	20	0	0	40	0
FM15	85	15	5	0	0	0	10
FM30	70	30	10	0	0	0	20
FM45	55	45	15	0	0	0	30
FM60	40	60	20	0	0	0	40
FA45 G	55	45	0	15	0	30	0
FA45 F	55	45	0	0	15	30	0

Sendo:

F: CP-I + Fíler Calcário

A: CP-I + Argila Calcificada

M: CP-I + Metacaulim

FA: CP-I + Fíler Calcário + Argila Calcificada

FM: CP-I + Fíler Calcário + Metacaulim

Para os cimentos apresentados na Tabela 4-11, exceto FA45 G e FA45 F, utilizou-se o fíler A, ou seja, aquele com menor teor de carbonato de cálcio, fator que pode representar a pior situação para que a sinergia entre as adições minerais utilizadas no cimento LC³ seja efetiva. Para melhor identificação, em todas as misturas iniciais o fíler A será identificado apenas pela letra “F”.

Posteriormente, para a análise da influência do fíler calcário utilizado nesse tipo de cimento sustentável, reproduziu-se duas vezes a argamassa denominada “FA45”, composta pela mistura ternária de cimento, fíler e argila calcificada, com substituição de 45%. No entanto, foram

utilizados os fíleres G e F, dando origem as argamassas denominadas “FA45 G” e FA45 F”, respectivamente.

Para melhor entendimento, na Tabela 4-12 encontra-se a composição completa de cada aglomerante, em massa.

Tabela 4-12: Composição do aglomerante em massa (g).

Argamassa	CP-I (g)	Fíler A (g)	Fíler G (g)	Fíler F (g)	Argila (g)	Metacaulim (g)
REFERÊNCIA	624	0	0	0	0	0
F15	530,4	93,6	0	0	0	0
F30	436,8	187,2	0	0	0	0
F45	343,2	280,8	0	0	0	0
F60	249,6	374,4	0	0	0	0
A15	530,4	0	0	0	93,6	0
A30	436,8	0	0	0	187,2	0
A45	343,2	0	0	0	280,8	0
A60	249,6	0	0	0	374,4	0
M15	530,4	0	0	0	0	93,6
M30	436,8	0	0	0	0	187,2
M45	343,2	0	0	0	0	280,8
M60	249,6	0	0	0	0	374,4
FA15	530,4	31,2	0	0	62,4	0
FA30	436,8	62,4	0	0	124,8	0
FA45	343,2	93,6	0	0	187,2	0
FA60	249,6	124,8	0	0	249,6	0
FM15	530,4	31,2	0	0	0	62,4
FM30	436,8	62,4	0	0	0	124,8
FM45	343,2	93,6	0	0	0	187,2
FM60	249,6	124,8	0	0	0	249,6
FA45 G	343,2	0	93,6	0	187,2	0
FA45 F	343,2	0	0	93,6	187,2	0

4.3.2 Preparação das argamassas

A produção e determinação da resistência à compressão das argamassas baseia-se na ABNT NBR 5752 (2014), a qual tem seus procedimentos de mistura dos materiais, moldagem dos corpos de prova, condições de cura e determinação da carga de ruptura, inferidos na ABNT NBR 7215 (1996).

As argamassas foram inicialmente preparadas em um misturador mecânico, conforme pode ser observado na Figura 4-11, respeitando os tempos de mistura estabelecidos pela norma ABNT NBR 7215 (1996).



Figura 4-11: Procedimento de mistura da argamassa.

A primeira argamassa produzida foi a de referência, para que a partir do ensaio de avaliação do índice de consistência realizado, fosse estabelecido um espalhamento padrão a ser obtido pelas demais misturas. O espalhamento foi obtido através da medição de dois diâmetros ortogonais, originários do processo de abatimento e espalhamento do corpo de prova troncônico, auxiliado pela utilização de uma mesa metálica (flow table), conforme Figura 4-12.



Figura 4-12: Ensaio do índice de consistência. (a) Moldagem do corpo de prova troncônico; (b) espalhamento da argamassa.

As demais argamassas passam pelo mesmo processo de fabricação, porém deve ser respeitada uma variação máxima de espalhamento igual a ± 10 mm de diâmetro em relação ao valor obtido na mistura de referência. Para isso, em diversas argamassas, foi necessária a utilização de aditivo superplastificante na mistura, para que fosse obtido um índice de consistência dentro dos limites da norma, sem que houvesse alteração na relação água/aglomerante de 0,48, e prejuízos na análise comparativa das resistências.

Diante do teor necessário de aditivo superplastificante em cada mistura, é possível realizar uma análise do estado fresco das argamassas, e conseqüentemente, avaliar a influência dos materiais aglomerantes utilizados na trabalhabilidade do produto final.

Posteriormente ao processo de mistura e ensaio de espalhamento, as argamassas passaram pela etapa de moldagem, a partir da compactação manual do material em fôrmas cilíndricas, dando origem aos corpos de prova de dimensões iguais a 5 cm de diâmetro e 10 cm de altura, conforme a Figura 4-13. A moldagem foi realizada em 4 camadas com a aplicação de 30 golpes de adensamento por camada.



Figura 4-13: Moldagem dos corpos de prova.

Após 24 horas os cp's foram desmoldados e colocados na cura em água saturada de cal, conforme Figura 4-14, e retirados apenas nas suas respectivas datas de ruptura, ou seja, nas idades de 1, 3, 7, 28 e 91 dias de hidratação.



Figura 4-14: Cura dos corpos de prova.

4.3.3 Análise do índice de desempenho das argamassas

Conforme estabelece a ABNT NBR 5752 (2014), foi realizado o ensaio de resistência à compressão para as argamassas produzidas, a partir da ruptura de 4 corpos de prova, para cada idade explicitada na Tabela 4-13. Já na Figura 4-15 é possível observar a execução do ensaio.

Para que ocorresse a distribuição homogênea do carregamento, e para que as irregularidades da superfície dos corpos de prova não prejudicassem os resultados de resistência à compressão, foram utilizados discos de neoprene confinados em pratos metálicos nas superfícies dos cp's.

Tabela 4-13: Idades de ruptura (Adaptado de ABNT NBR 7215/1996).

Idade de ruptura	Tolerância
24 horas	± 30 minutos
3 dias	± 1 hora
7 dias	± 2 horas
28 dias	± 4 horas
91 dias	± 1 dia



Figura 4-15: Ruptura do corpo de prova.

Para a determinação do índice de desempenho, a ABNT NBR 5752 (2014) estabelece a idade de 28 dias, porém, nesta pesquisa, será analisado o comportamento das diferentes composições

nas cinco idades acima referidas. O índice de desempenho é avaliado conforme a fórmula a seguir.

$$I_{cimento} = \frac{f_{cB}}{f_{cA}} \times 100 \quad (\text{Equação 3-1})$$

No entanto, diante da adaptação da metodologia desta pesquisa em relação à ABNT NBR 5752 (2014), no que diz respeito ao tipo de cimento e das variadas porcentagens de adição utilizadas, encontra-se a seguir os itens da Equação 3-1, nos quais devem ser consideradas as resistências de acordo com as idades requeridas.

I: índice de desempenho com cimento Portland (%),

f_{cB}: resistência média dos corpos de prova moldados a partir da utilização das adições para substituição de parte do aglomerante.

f_{cA}: resistência média dos corpos de prova moldados, sem que haja teor de substituição do cimento Portland por alguma adição mineral, ou seja, para o denominador considera-se a mistura de referência realizada.

4.4 ANÁLISE ESTATÍSTICA

A análise estatística desta pesquisa foi realizada a partir do *software Statistica 10®*, e tem como objetivo principal analisar estatisticamente os resultados de resistência à compressão obtidos por cada argamassa, e conseqüentemente, o desempenho de cada composição aglomerante.

Para isso foram utilizadas a análise de variância (ANOVA), e a representação dos seus resultados através do gráfico de Pareto. A fim de complementar esta análise, realizou-se também o Teste de Duncan. As metodologias aplicadas, bem como os resultados obtidos, encontram-se expostos de maneira detalhada no item 5.3.

5 ANÁLISE DOS RESULTADOS

Neste capítulo estão descritos os resultados obtidos a partir do programa experimental. Primeiramente será realizada uma análise do estado fresco, a partir dos espalhamentos obtidos em cada argamassa e da utilização necessária do aditivo superplastificante. Em seguida, a partir de ensaios de resistência à compressão das argamassas fabricadas, será avaliado o desempenho mecânico dos cimentos produzidos e seus respectivos índices de desempenho, tendo como foco principal o comportamento dos cimentos LC³. Posteriormente serão verificadas as influências dos tipos de argilas e fíleres utilizados. Por fim, será realizada a análise estatística, a fim de averiguar se há diferença significativa entre as médias de resistência à compressão obtidas.

5.1 AVALIAÇÃO NO ESTADO FRESCO

A avaliação das argamassas no estado fresco se deu através da análise da consistência, realizada por meio do espalhamento. Na Tabela 5-1 estão expostos os quantitativos de superplastificante utilizados em cada argamassa produzida, e os respectivos espalhamentos obtidos.

Tabela 5-1: Dosagem de aditivo superplastificante e espalhamentos obtidos.

Argamassa	Espalhamento (mm)	Aditivo Superplastificante
REF	218,5	-
F15	209,5	-
F30	211,5	0,016%
F45	221,5	0,173%
F60	214,0	0,223%
A15	224,0	0,208%
A30	215,5	0,497%
A45	223,5	0,989%
A60	211,0	1,442%
M15	211,5	0,449%
M30	209,0	1,122%
M45	225,0	2,276%
M60	220,5	3,846%
FA15	222,0	0,162%
FA30	216,5	0,321%
FA45	213,5	0,617%
FA60	217,0	0,865%
FM15	220,5	0,300%
FM30	220,0	0,697%
FM45	214,5	1,170%
FM60	213,5	1,683%
FA45 G	227,5	0,612%
FA45 F	225,5	0,615%

Castro e Pandolfelli (2009) alertam para o aumento considerável da demanda de água em misturas contendo adições minerais, e conseqüente redução de resistência mecânica dos sistemas. Esta afirmação corrobora com os ensaios realizados nesta pesquisa, nos quais, foi identificada uma perda de trabalhabilidade em função da implementação das adições minerais. No entanto, para que não houvesse redução da resistência mecânica das argamassas em função do aumento da relação água/aglomerante, foi necessária a utilização do aditivo superplastificante em 95% das misturas produzidas, para que dessa forma, fosse obtido um espalhamento semelhante aquele atingido pela mistura de referência, conforme estabelece a ABNT NBR 5752 (2014).

De acordo com Vizcaíno Andrés et al. (2015), entende-se que a necessidade de aditivo à base de policarboxilato ocorre em função da alta finura e da área superficial específica das adições minerais utilizadas, e também do teor de substituição aplicado em cada mistura. Segundo Senff (2009), quanto menor o diâmetro da partícula, maior será a dosagem de superplastificante para obter uma determinada trabalhabilidade.

Corroborando com as afirmações de Vizcaíno Andrés et al. (2015) e Senff (2009), para as argamassas produzidas neste trabalho, a quantidade de aditivo policarboxilato utilizado teve sua dosagem aumentada, à medida que o teor de substituição se tornou maior. Ainda ratificando a assertiva dos autores, quando foram utilizadas as adições de maior área superficial específica e de finuras mais elevadas, o uso do aditivo também foi superior. É possível analisar a seguir a influência destes fatores na produção das argamassas.

No caso das misturas binárias utilizando o filer calcário, ou seja, a adição que tem a característica de partículas de maior diâmetro, e apresenta o menor blaine, houve uma demanda pequena de aditivo superplastificante, sendo este necessário apenas a partir do teor de 30%.

No que diz respeito a utilização da argila calcinada e do metacaulim, em função da elevada finura e área superficial específica destas adições, a dosagem do aditivo policarboxilato se mostrou necessária em maiores quantidades, ultrapassando, em algumas misturas, a dosagem de 1,2% em relação à massa de cimento, recomendada pelo fabricante do produto. As argamassas que superaram a dosagem máxima estabelecida pelo fabricante foram as seguintes: A60, M45, M60 e FM60. Vale ressaltar, que a dosagem elevada do aditivo pode resultar na

redução da resistência inicial das argamassas, em função do retardo da hidratação que pode ser ocasionado.

No entanto, a demanda de aditivo superplastificante se deu de maneira mais acentuada a partir da utilização do metacaulim, aumentando de 2 a 2,5 vezes a dosagem utilizada nas argamassas com argila calcinada. Isso ocorre em função de sua finura mais elevada e maior área superficial específica, conforme observado na caracterização das adições minerais.

No caso das misturas ternárias, em que o fíler passou a compor o teor total de substituições juntamente com a argila calcinada ou o metacaulim, a exigência de aditivo superplastificante reduziu, se comparada a demanda do produto nas misturas binárias destes respectivos materiais. Esta consequência se dá em função da implementação de um material de granulometria mais grossa e menor área superficial específica, no teor de substituição total.

5.2 AVALIAÇÃO NO ESTADO ENDURECIDO

Para análise no estado endurecido, optou-se por avaliar a propriedade de resistência à compressão das argamassas. A partir destes resultados, foi analisado o índice de desempenho, em diferentes idades, de cada cimento produzido. O índice de desempenho consiste na avaliação da resistência à compressão de um cimento composto por adições minerais, em relação à um cimento de referência.

Contudo, de acordo com a norma ABNT NBR 7215 (1996), primeiramente é necessária uma análise prévia das resistências individuais obtidas em cada uma das argamassas, a fim de excluir valores que se afastem da média em mais de 6%, validando desta forma a média final gerada. É possível verificar no APÊNDICE A, a conformidade obtida a partir da análise dos resultados individuais, e dos respectivos desvios relativos alcançados. Vale ressaltar que das 115 médias geradas, apenas 4 argamassas necessitaram da exclusão de um valor de resistência à compressão, gerando então a média a partir de 3 valores individuais, conforme validado pela ABNT NBR 7215 (1996).

5.2.1 RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO

Após a verificação dos desvios referentes aos resultados individuais de resistência à compressão, foram obtidas as médias de cada uma das argamassas, e o índice de desempenho dos cimentos produzidos, conforme pode ser observado nas Tabelas 5-2 e 5-3.

Tabela 5-2: Média da resistência à compressão das argamassas.

Argamassas	1 dia	3 dias	7 dias	28 dias	91 dias
REF	16,0	26,3	33,0	44,2	47,9
F15	12,5	23,8	30,6	40,6	43,7
F30	9,1	19,3	22,5	30,5	33,3
F45	7,4	16,7	20,6	22,4	22,7
F60	3,9	8,8	11,0	13,7	14,3
A15	16,6	32,2	41,9	52,1	49,2
A30	12,4	27,1	40,3	54,2	50,9
A45	8,5	21,5	33,3	50,2	44,8
A60	6,1	16,7	27,0	47,1	48,2
M15	16,5	34,6	50,9	57,3	65,8
M30	15,0	31,5	51,2	60,6	67,2
M45	10,3	23,1	41,4	67,5	73,9
M60	3,7	11,4	20,6	50,9	59,0
FA15	17,1	32,2	42,4	51,1	54,0
FA30	12,4	27,0	40,0	44,6	51,6
FA45	8,8	22,9	35,0	41,6	46,2
FA60	5,8	17,9	26,5	40,0	47,6
FM15	16,5	31,8	45,6	53,6	59,3
FM30	12,8	29,1	47,4	58,0	61,9
FM45	9,8	24,8	41,9	58,7	61,7
FM60	6,3	20,0	32,9	51,1	58,3
FA45 G	8,0	20,6	34,1	41,3	43,3
FA45 F	6,0	14,9	32,8	40,5	52,1

Tabela 5-3: Índice de desempenho dos cimentos nas idades de 1, 3, 7, 28 e 91 dias.

Argamassas	1 dia	3 dias	7 dias	28 dias	91 dias
REF	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
F15	78,1	90,5	92,5	91,8	91,3
F30	57,0	73,4	68,2	69,1	69,5
F45	46,4	63,5	62,3	50,8	47,4
F60	24,4	33,6	33,2	30,9	29,9
A15	103,9	122,4	126,9	118,0	102,8
A30	77,3	103,0	122,0	122,6	106,3
A45	53,0	81,9	100,8	113,6	93,5
A60	38,3	63,5	81,9	106,6	100,7
M15	103,2	131,6	154,0	129,8	137,4
M30	93,9	119,6	155,0	137,2	140,4
M45	64,2	87,7	125,2	152,9	154,3
M60	23,0	43,4	62,3	115,2	123,2
FA15	106,8	122,3	128,5	115,7	112,8
FA30	77,8	102,7	121,2	100,9	107,8
FA45	55,1	86,9	105,8	94,2	96,5
FA60	36,2	68,2	80,2	90,6	99,4
FM15	103,0	120,9	138,0	121,3	123,8
FM30	79,9	110,7	143,6	131,3	129,3
FM45	61,0	94,4	126,9	132,8	128,9
FM60	39,4	76,1	99,7	115,7	121,8
FA45 G	50,0	78,3	103,2	93,6	90,5
FA45 F	37,3	56,6	99,2	91,6	108,8

Para melhor compreensão, o desempenho mecânico das argamassas, e consequentemente dos cimentos, será avaliado em grupos distintos, conforme os objetivos específicos estabelecidos para esta pesquisa.

Será realizada uma análise individual de todas as misturas em relação à argamassa de referência, visando avaliar a eficiência de acordo com os teores de substituição, e os respectivos materiais substitutos. No entanto, esta etapa terá como principal finalidade, a avaliação do índice de

desempenho dos cimentos LC³, produzidos para a fabricação das argamassas dos grupos denominados FA e FM, e seus diferentes teores de substituição, além de verificar a influência da variação dos tipos de argila calcinada e de fíleres utilizados no desempenho do LC³.

5.2.2.1 Índice de desempenho dos cimentos com adição de fíler calcário

Na Figura 5-1 é possível verificar a evolução da resistência à compressão de todas as argamassas pertencentes ao grupo F, ou seja, aquelas compostas pela mistura binária de cimento Portland e fíler calcário.

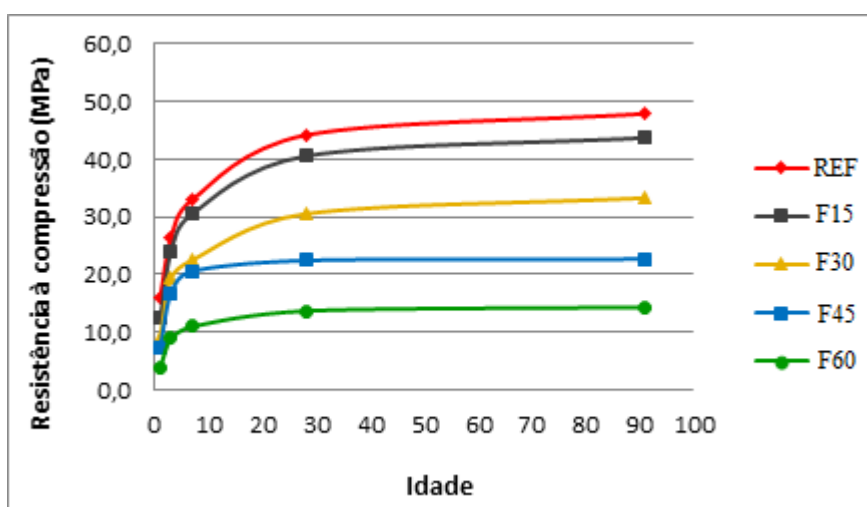


Figura 5-1: Evolução da resistência à compressão das argamassas F15, F30, F45 e F60.

A partir do gráfico infere-se que as argamassas com substituição de cimento por fíler não obtiveram resultados maiores que os de referência em nenhuma das idades, independente do teor de substituição utilizado. Os valores também indicam resultados inversamente proporcionais entre o teor de substituição e a resistência obtida, tendo em vista que à medida que o teor de substituição aumenta, os resultados de resistência à compressão reduzem.

No entanto, é possível verificar através dos resultados de 1 e 3 dias, que a taxa de crescimento da resistência à compressão é maior em todos os cimentos com adição de fíler calcário, se comparados à argamassa de referência. Este comportamento corrobora com as afirmações de Bonavetti (2003), Lawrence, Cyr e Ringot (2003), Hoppe Filho (2008), e Aqel e Panesar (2016), que chamam atenção para o aumento do grau de hidratação proveniente da implementação do fíler, e seu efeito de nucleação heterogênea.

Na Figura 5-2 estão representados os índices de desempenho dos cimentos com adição de fíler, nos diferentes teores estipulados de 15, 30, 45 e 60%.

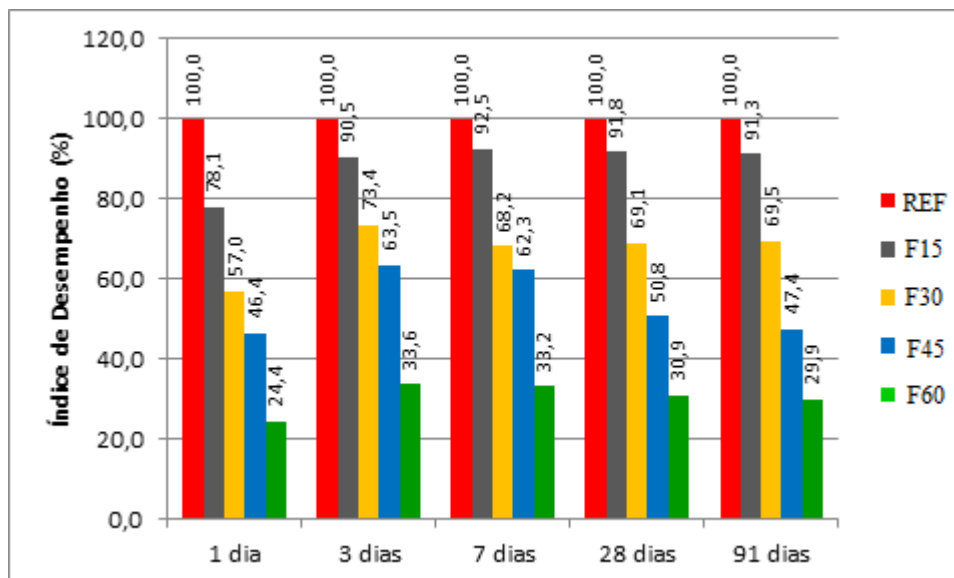


Figura 5-2: Índice de desempenho dos cimentos com adição de fíler calcário.

Na mistura F15 observa-se a partir da idade de 3 dias, uma estabilização do índice de desempenho em cerca de 90%, bem como no caso da argamassa F30, porém, nesta, o índice de desempenho obtido é aproximadamente 70%. Já nas misturas com teores de adição mais elevados, de 45 e 60%, observa-se um índice de desempenho de 50 e 30%, respectivamente, na idade de 28 dias. Os resultados mais baixos podem ser justificados pela substituição elevada de um material reativo por um material inerte. Este comportamento é abordado por Irassar (2009), que alerta para os efeitos de diluição que podem ocorrer, resultando em uma maior relação água/cimento efetiva, e consequentemente na redução de produtos hidratados e decréscimo de resistência mecânica, principalmente para altos teores de substituição.

A partir dos índices de desempenho obtidos pelos cimentos F45 e F60, verifica-se que os resultados corroboram com as afirmações de Hawkins (2003) e Aqel e Panesar (2016), que também alertam para a superioridade dos efeitos de diluição, em relação às vantagens advindas da nucleação heterogênea e do efeito fíler, no caso de substituições de cimento por fíler em teores maiores que 5%. Esta predominância dos efeitos de diluição resulta em impactos negativos de resistência à compressão e durabilidade. Estes impactos puderam ser avaliados nas pesquisas de Antoni et al. (2012) e Tironi, Scian e Irassar (2015).

Antoni et al. (2012) analisaram a substituição de 15% da parte aglomerante por fíler calcário, e assim como nesta pesquisa, não obteve, em nenhuma idade analisada, resultados de resistência à compressão superiores, quando comparados à argamassa de referência.

Tironi, Scian e Irassar (2015) analisaram um índice de substituição ainda menor, com apenas 10% de fíler, no entanto, apresentaram 23% de redução nos resultados de resistência à compressão aos 28 dias.

Contudo, em relação a esta pesquisa, vale ressaltar que, considerando-se a idade de 28 dias, na qual é analisado o índice de desempenho dos cimentos, conforme a ABNT NBR 5752, mesmo utilizando um teor de 15% de fíler como parte aglomerante, a mistura F15 manteve um índice de desempenho de aproximadamente 90% a partir dos 3 dias de idade, resultado expressivo se considerado o ganho sustentável em função da substituição de 15% de cimento por material carbonático.

5.2.2.2 Índice de desempenho dos cimentos com adição de argila calcinada

O segundo conjunto a ser analisado é o de argamassas produzidas a partir de cimentos com adição de argila calcinada. Na Figura 5-3 é possível verificar os resultados de resistência à compressão obtidos.

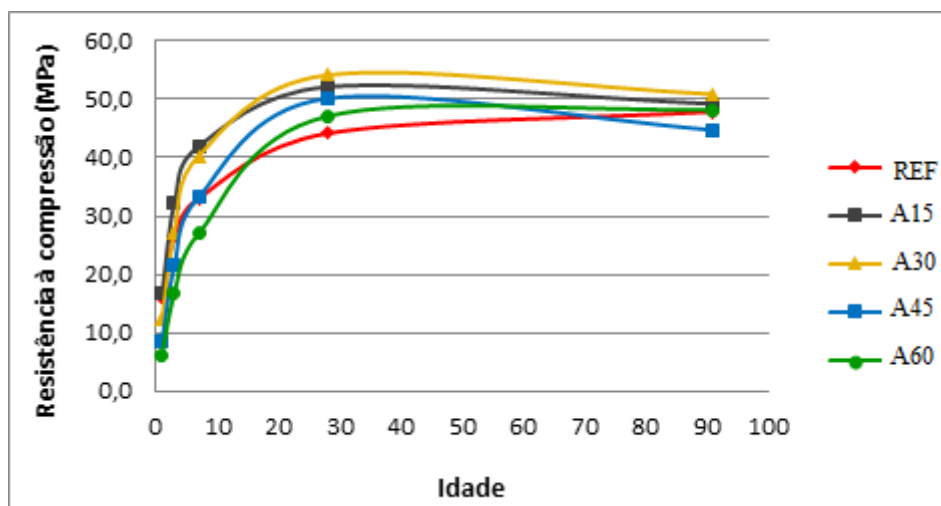


Figura 5-3: Evolução da resistência à compressão das argamassas A15, A30, A45 e A60.

Semelhante ao comportamento ocorrido nos cimentos com adição de fíler calcário, as misturas contendo argila calcinada também obtiveram um maior crescimento de resistência à compressão nas idades iniciais, em relação ao cimento de referência no período compreendido entre 1 e 3 dias. Esta melhora pode ser correlacionada com a presença de uma adição de elevada finura, capaz de aumentar o grau de hidratação do sistema cimentício e proporcionar os efeitos de nucleação heterogênea, corroborando com os benefícios apresentados por Mehta e Aïtcin (1990), e Dal Molin (2011).

Infere-se também que, em todas as idades, conforme o teor de adição foi elevado nas misturas, a taxa de crescimento também aumentou. Este fato pode ser justificado pelas reações pozolânicas, que passam a ocorrer em idades mais tardias, a partir da presença de material pozolânico e do hidróxido de cálcio liberado nas reações de hidratação do C_3S e C_2S .

No entanto, a partir da representação gráfica é possível perceber uma redução da resistência à compressão dos resultados de 91 dias em relação aos de 28 dias, exceto pela mistura A4, que apresentou um acréscimo de aproximadamente 2%. Contudo, não foi possível identificar causa provável que justifique esta redução. Admite-se então que a variabilidade dos ensaios possa ter ocasionado esta inconsistência.

Na Figura 5-4 estão expostos os resultados de índice de desempenho obtidos pelas argamassas do grupo A.

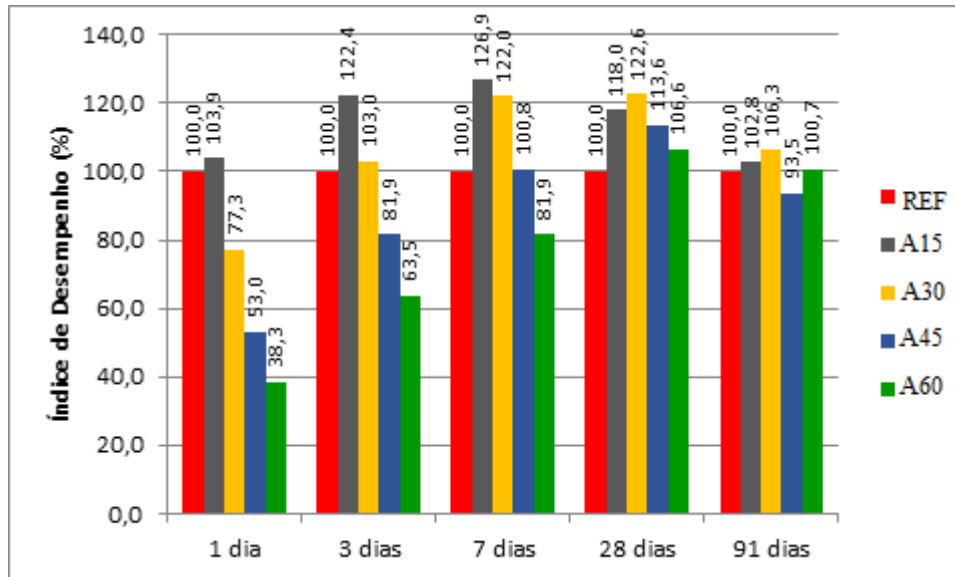


Figura 5-4: Índice de desempenho dos cimentos com adição de argila calcinada.

Observa-se a partir da Figura 5-4 que na idade de 1 dia, apenas a argamassa A15 apresenta resistência superior à de referência. Aos 7 dias já é possível verificar que os cimentos com substituição nos teores de 15, 30 e 45%, já ultrapassam o desempenho do cimento de referência, e aos 28 dias, idade na qual é analisado o índice de desempenho, conforme ABNT NBR 5752, todos os cimentos com adição de argila calcinada superam a resistência do cimento convencional.

Nas primeiras idades, ou seja, 1, 3 e 7 dias, é possível verificar uma diferença expressiva entre os resultados obtidos por cada cimento, ocasionada por uma redução da resistência em função do aumento do teor de argila calcinada. Porém, aos 28 e 91 dias, os cimentos A15, A30, A45 e A60 passam a apresentar valores de índice de desempenho muito mais próximos. Esta aproximação dos resultados pode ser justificada pelas reações pozolânicas que tendem a ocorrer em idades mais avançadas, proporcionando uma taxa de crescimento de resistência maior no caso dos cimentos com maiores teores de substituição.

Considerando os resultados de 28 dias, idade na qual avalia-se o desempenho mecânico dos cimentos, verifica-se que todos os cimentos com adição de argila calcinada obtiveram resultados de resistência à compressão superiores, quando comparados ao resultado do cimento Portland comum. Esta melhora da resistência mecânica observada ratifica os benefícios

provenientes das reações pozolânicas apontados por diversos pesquisadores como Lea (1970), Zampieri (1993), Mehta e Monteiro (2014), dentre outros, que associam este bom desempenho à redução do hidróxido de cálcio, formação de C-S-H secundário, e refinamento dos poros no sistema cimentício.

Taylor-Lange et al. (2015), Tironi et al. (2014), Kuliffayová et al. (2012), Oliveira e Barbosa (2006), avaliaram o incremento de resistência devido à substituição por argila calcinada, e também obtiveram resultados maiores em cimentos de mistura binária quando comparados a cimentos sem nenhum tipo de adição mineral.

Taylor-Lange et al. (2015) analisaram misturas contendo 15% de substituição, e obtiveram, aos 28 dias, ganhos que variaram de 12% a 25%, de acordo com o tipo de argila calcinada utilizada. Kuliffayová et al. (2012) também avaliaram a substituição de 15%, e obtiveram ganhos de 23% em relação ao cimento de referência.

Já Tironi et al. (2014) avaliaram o desempenho a partir da substituição no teor de 30%, e aos 28 dias, atingiu um resultado 27% maior a partir do uso de cimento com adição de argila calcinada, em relação ao cimento de referência.

Em sua pesquisa, Oliveira e Barbosa (2006) utilizaram diversos tipos de argila calcinadas em diferentes temperaturas, e aos 28 dias, alcançaram resultados que superaram o cimento de referência a partir das substituições de 10, 20, 30 e 40% do aglomerante pelo material pozolânico.

5.2.2.3 Índice de desempenho dos cimentos com adição de metacaulim

No terceiro grupo a ser analisado, representado pelas misturas binárias com utilização de metacaulim, observa-se na Figura 5-5, um desempenho mecânico superior ao grupo das misturas binárias com substituição por argila calcinada.

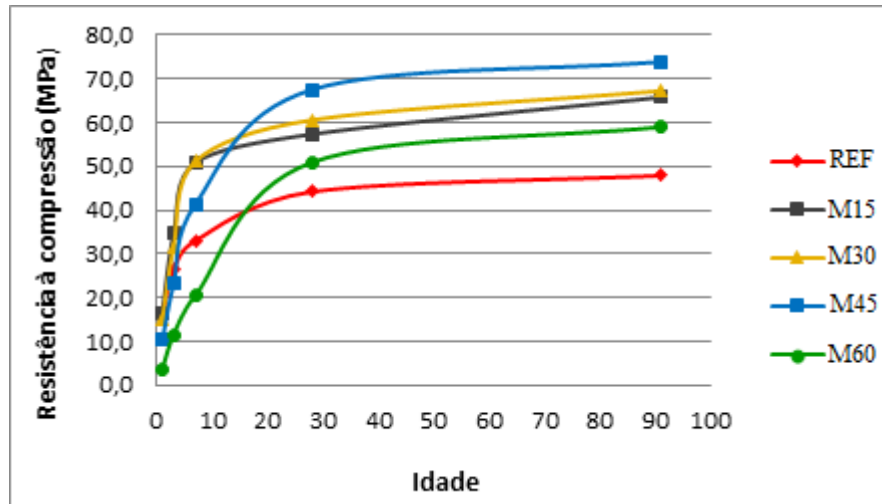


Figura 5-5: Evolução da resistência à compressão das argamassas M15, M30, M45 e M60.

Assim como nas outras misturas binárias analisadas, os cimentos produzidos a partir da utilização de metacaulim, também apresentaram taxas de crescimento maiores nas idades iniciais, quando comparados ao cimento de referência. A causa desse desempenho é justificada de maneira semelhante as descritas para as outras adições minerais, ou seja, pela presença de um material de elevada finura, capaz de proporcionar pontos de nucleação que aceleram a formação dos produtos hidratados nas primeiras idades.

Avaliando separadamente os resultados de resistência à compressão das argamassas, é possível verificar que nas idades de 1 e 3 dias os resultados tendem a apresentar valores menores à medida que o teor de substituição aumenta. No entanto, a partir dos 7 dias verifica-se que os cimentos M45 e M60 apresentam taxas de crescimento ainda muito elevadas, enquanto os demais, apresentam um crescimento de resistência mais discreto. Em função deste maior crescimento de 7 para 28 dias, o cimento com 45% de substituição passa a apresentar o maior resultado de resistência entre os cimentos com adição de metacaulim. Já o cimento com 60% de substituição se aproxima dos demais, no entanto, ainda apresenta o menor resultado de resistência aos 28 dias.

Na Figura 5-6 estão representados os índices de desempenho obtidos pelos cimentos com adição de metacaulim.

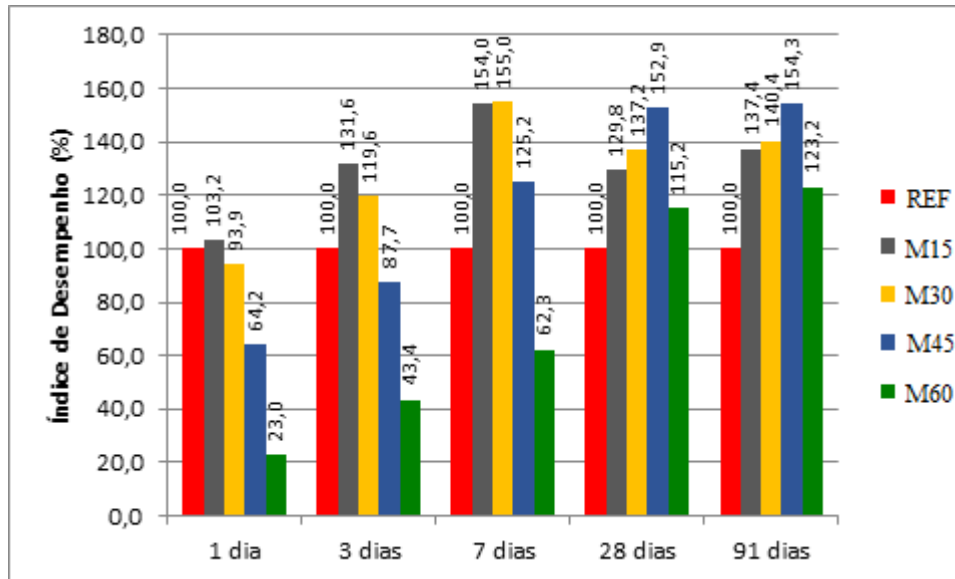


Figura 5- 6: Índice de desempenho dos cimentos com adição de metacaulim.

Semelhante à argila calcinada, a contribuição mecânica do metacaulim ocorre em função das reações pozolânicas que ocorrem no sistema cimentício, logo, é em idades mais avançadas que o índice de desempenho se destaca, e supera com facilidade os valores do cimento de referência.

Verifica-se que na idade de 1 dia, apenas o cimento M15 alcança índice de desempenho superior a 100%. Já aos 3 dias, M30 também ultrapassa a resistência do cimento padrão, e aos 7 dias, M45 obtém índice de desempenho de 125,2%. Aos 28 e 91 dias todos os cimentos com adição de metacaulim apresentam resultado de resistência à compressão superior ao cimento puro.

Aos 28 dias, idade na qual é analisado o índice de desempenho do cimento, aqueles com teores de substituição igual a 15, 30, 45 e 60%, apresentam, respectivamente, um ganho de 29,8%, 37,2%, 52,9% e 15,2%. Diante dos resultados, é possível verificar que conforme o teor de substituição aumenta, o índice de desempenho também se torna crescente, exceto no cimento M60, que apresenta índice de desempenho igual a 115,2%, porém, resistência mecânica menor que os demais.

Mesmo com cinéticas de hidratação semelhantes, é possível observar um melhor índice de desempenho dos cimentos com adição de metacaulim, em relação àqueles com argila calcinada. Aos 28 dias, as misturas M15, M30, M45 e M60, apresentaram respectivamente um incremento

de 10, 14, 34 e 8% no índice de desempenho, em relação aos mesmos teores de substituição realizados a partir do uso da argila calcinada.

Zampieri (1993), e Farias Filho, Rolim e Toledo Filho (2000) afirmam que maiores teores de Al_2O_3 indicam quantitativos de caulinita mais elevados, e conseqüentemente um maior ganho de pozolanicidade. Diante do teor de alumina ser aproximadamente 6% maior no caso do metacaulim em relação à argila calcinada, conforme identificado no ensaio de fluorescência de raios-X, os resultados obtidos corroboram com a afirmação dos autores. Os resultados dos ensaios de difratometria de raios-X também identificaram uma maior quantidade de material amorfo no metacaulim, fator que também justifica a superioridade mecânica proporcionada pela implementação desta adição mineral.

5.2.2.4 Índice de desempenho dos cimentos com adição de fíler e argila calcinada

Neste grupo é possível avaliar o objetivo principal proposto nesta pesquisa, a partir do comparativo entre um cimento de referência e os cimentos LC³ produzidos a partir da adição de fíler e argila calcinada. Também se torna relevante, a análise comparativa entre os resultados obtidos pelos cimentos LC³, e pelos cimentos compostos a partir da mistura binária, com substituição de cimento por argila calcinada. Este comparativo permite analisar o impacto no desempenho a partir da substituição de parte da argila calcinada, adição pozolânica de desempenho já analisado em item anterior, por fíler, material que não apresenta atividade pozolânica.

Na Figura 5-7, são apresentadas as curvas de resistência à compressão obtidas nos cimentos LC³, de acordo com seus diferentes teores de substituição.

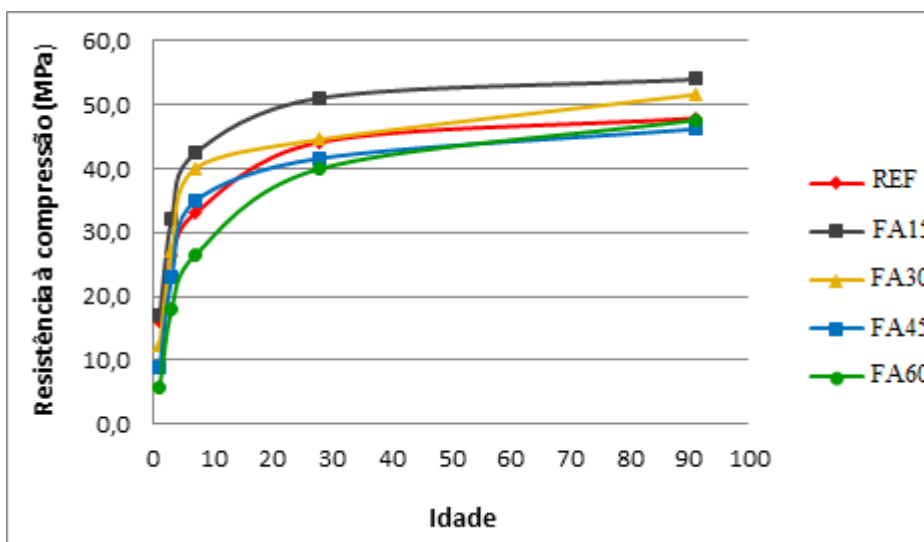


Figura 5-7: Evolução da resistência à compressão das argamassas FA15, FA30, FA45 e FA60.

A partir dos resultados apresentados, verifica-se que o teor de substituição utilizado é inversamente proporcional à resistência à compressão obtida, ou seja, a medida que o teor de substituição aumenta, a resistência diminui. Este comportamento é observado em todas as idades, no entanto, é possível verificar que com o avanço do período de hidratação, a diferença entre os resultados de cada cimento se torna menor.

Esta aproximação entre o desempenho dos cimentos nas idades mais avançadas pode estar correlacionada às reações pozolânicas proporcionadas pela presença da argila calcinada, e também à formação dos compostos carboaluminatos, que segundo pesquisas de Antoni (2013), tendem a serem formados em idades mais tardias.

Na Figura 5-8 é possível verificar os índices de desempenho obtidos em cada um dos cimentos LC³ produzidos.

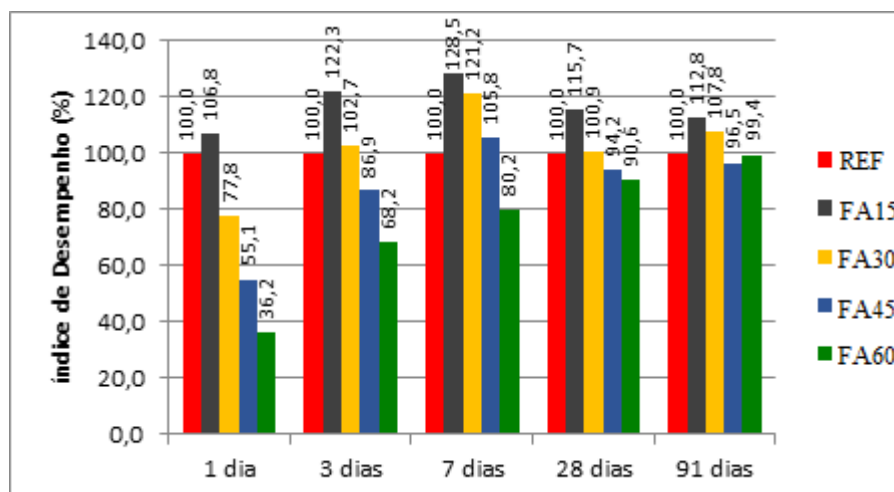


Figura 5- 8: Índice de desempenho dos cimentos LC³ compostos a partir da adição de fíler e argila calcinada.

No que diz respeito ao índice de desempenho do cimento LC³ com adição de fíler e argila calcinada, na idade de 1 dia apenas a mistura FA15, ou seja, aquela com 15% de substituição total, apresentou resultado superior ao cimento de referência. Aos 3 dias, FA15 apresentou um índice de desempenho de 122,3%, e o cimento LC³ com 30% de substituição, também passou a superar os resultados da mistura fabricada com o cimento padrão. Aos 7 dias, os cimentos com 15, 30 e 45% de substituição, apresentam resultados de resistência à compressão maiores que o cimento de referência.

Aos 28 dias, idade na qual é avaliado o índice de desempenho dos cimentos, conforme ABNT NBR 7252 (2014), os cimentos LC³ com 15 e 30% de substituição apresentaram índice de desempenho de 115,7% e 100,9%, respectivamente, superando os resultados de resistência à compressão da argamassa de referência. No entanto, os cimentos com substituição de 45 e 60%, obtiveram um desempenho mecânico inferior, quando comparados ao cimento sem adições minerais, apresentando índice de desempenho igual a 94,2 e 90,6%, respectivamente. Aos 91 dias, os índices passaram a alcançar valores de 96,5%, no caso da argamassa FA45, e 99,4%, para a FA60.

Porém, para a avaliação da eficiência e do desempenho dos cimentos LC³, tão importante quanto a análise comparativa em relação ao cimento de referência, é a análise em relação aos cimentos de mistura binária com adição de argila calcinada. Para melhor entendimento dos

resultados, as Figuras 5-9 destacam os índices de desempenho, comparando os dois grupos de cimento, conforme o teor de substituição aplicado.

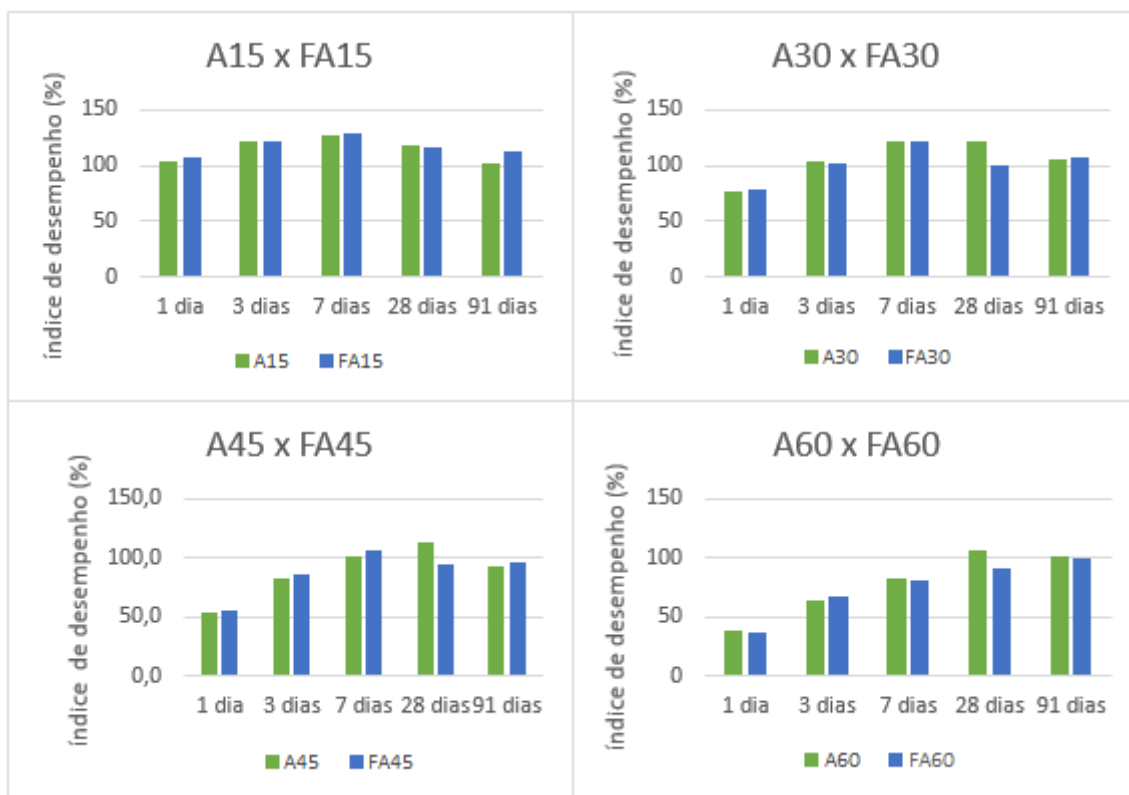


Figura 5- 9: Comparação do índice de desempenho de misturas binárias contendo argila calcinada, e misturas ternárias contendo fíler e argila calcinada.

A partir da análise dos gráficos, verifica-se que nas idades de 1, 3 e 7 dias, considerando os mesmos teores de substituição, o desempenho dos cimentos compostos pela mistura ternária obtiveram resultados semelhantes aqueles alcançados pela mistura binária. Isto é, a substituição de parte da argila calcinada por fíler, não prejudicou a resistência inicial das argamassas. A sinergia entre o fíler e a argila calcinada, e a consequente formação dos compostos hidratados, hemicarboaluminato e monocarboaluminato, registradas por Antoni et al. (2012) nas idades de 1 e 7 dias, através do ensaio de difratometria de raios-X, associado aos benefícios proporcionados pela implementação de adições minerais, como nucleação heterogênea, aumento do grau de hidratação nas primeiras idades, efeito fíler, e consequentemente melhor empacotamento, podem ser possíveis justificativas do comportamento semelhante entre os cimentos LC³, e os cimentos do grupo A nas idades iniciais.

Porém, as reações pozolânicas que ocorrem nos cimentos com adição de argila calcinada são mais expressivas em idades avançadas, logo, aos 28 dias, é possível verificar um desempenho mecânico superior dos cimentos pertencentes ao grupo A, considerando todos os teores de substituição utilizados. Porém, no período compreendido entre 28 e 91 dias, os cimentos LC³ passam a apresentar taxas de crescimento superiores àquelas obtidas pelos cimentos com adição de argila calcinada, e na idade de ruptura de 91 dias, verifica-se que os cimentos FA15, FA30, FA45 e FA60, voltam a apresentar índice de desempenho semelhante, ou até mesmo maior que os das misturas A15, A30, A45 e A60.

A equiparação dos resultados de resistência à compressão dos grupos A e FA aos 91 dias, corrobora com as afirmações de Bonavetti, Rahhal e Irassar (2003) e Antoni (2013), que identificaram que a formação do monocarboaluminato ocorre de maneira mais acentuada a partir dos 28 dias. Esta formação em idades mais avançadas pode ser comprovada também através da análise de difração de raios-X realizada por Antoni et al. (2012), na qual é possível identificar um pico de intensidade consideravelmente maior dos compostos carboaluminatos aos 90 dias.

Desta forma, é possível que a sinergia entre as adições minerais, e a formação mais acentuada dos compostos carboaluminatos neste período, justifiquem a taxa de crescimento mais elevada e o desempenho mecânico semelhante entre os grupos de misturas ternárias e binárias.

Os resultados também estão de acordo com as afirmações e resultados obtidos por Scrivener (2014), Antoni (2013), Bishnoi et al. (2014), Vizcaíno Andrés et al. (2015), e Tironi, Scian e Irassar (2015), que analisaram os cimentos LC³, e comprovaram a colaboração com as propriedades mecânicas em função da reação sinérgica que ocorre entre a argila calcinada e o fíler.

5.2.2.5 Índice de desempenho dos cimentos com adição de fíler e metacaulim

As misturas FM, expressas na Figura 5-10, dão origem a 4 novos tipos de cimento LC³, semelhantes aos anteriormente apresentados, compostos a partir dos mesmos teores de substituição, no entanto, a argila calcinada é substituída pelo metacaulim, e o fíler se mantém o mesmo.

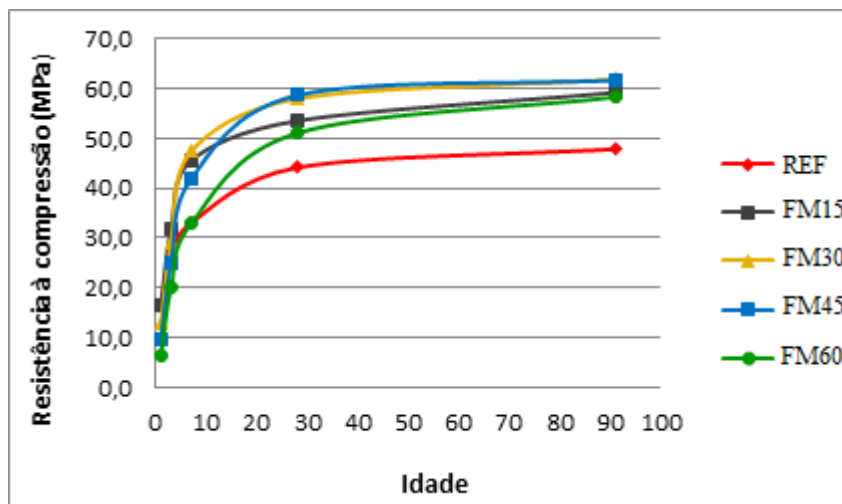


Figura 5- 10: Evolução da resistência à compressão das argamassas FM15, FM30, FM45 e FM60.

Diante dos resultados de resistência à compressão obtidos verifica-se que nas idades de 1 e 3 dias, ocorre uma redução de resistência à medida que o teor de substituição aumenta. No entanto, este comportamento é alterado em idades mais avançadas, e aos 28 e 91 dias é possível verificar que os cimentos com 30 e 45% de substituição apresentam os melhores resultados de resistência à compressão.

Esta mudança do comportamento pode ser atribuída à formação de C-S-H secundário, e também à formação de compostos carboaluminatos, tendo em vista que estes processos acontecem de forma acentuada em idades mais avançadas. Logo, cimentos com maiores teores de substituição tendem a apresentar um maior ganho de resistência à compressão em períodos de hidratação tardios.

No entanto, verifica-se que o cimento FM60, ou seja, aquele com maior teor de substituição, apresenta resultado de resistência à compressão menor que os demais cimentos LC³ produzidos neste grupo. Essa redução de resistência pode ser justificada pela elevada quantidade de adição pozolânica utilizada, e que pode ter permanecido parcialmente inerte no sistema cimentício, em função da extrapolação do teor ideal, gerando então um menor quantitativo de produtos hidratados.

Porém, vale ressaltar, que aos 91 dias as argamassas FM15, FM30, FM45 e FM60 obtiveram resultados de resistência à compressão iguais a 59,3, 61,9, 61,7 e 58,3, respectivamente. Logo,

é possível notar a proximidade dos valores obtidos, mesmo diante da disparidade dos teores de substituição aplicados em cada cimento.

Na Figura 5-11 estão expostos os resultados de índice de desempenho obtidos pelos cimentos LC³.

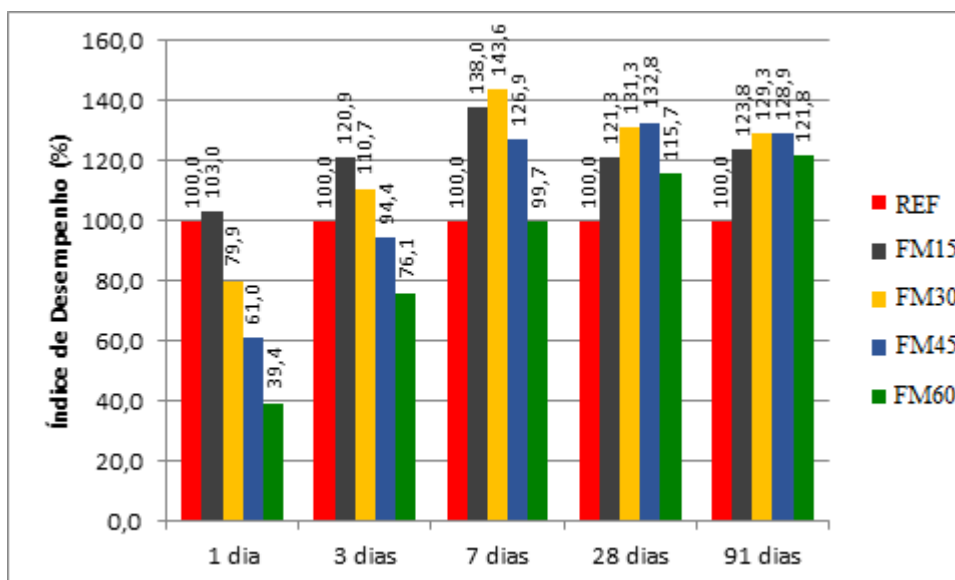


Figura 5-11: Índice de desempenho dos cimentos LC³ compostos a partir da adição de fíler e metacaulim.

No que diz respeito ao índice de desempenho das misturas compostas pelos cimentos LC³ com adição de metacaulim e fíler, é possível notar que com a idade de 1 dia, apenas a substituição de 15% superou a referência, no entanto, com 3 dias, o cimento com teor de substituição total de 30% também ultrapassou o resultado obtido pelo cimento padrão. Já nas idades mais avançadas de 28 e 91 dias, todos os cimentos LC³ fabricados a partir das misturas ternárias “FM”, com diferentes teores de substituição, obtiveram valores de resistência maiores que os alcançados pela argamassa de referência.

A partir da Figura 5-12, obtém-se uma análise comparativa entre o desempenho do cimento com substituição exclusiva de metacaulim, e o cimento LC³, no qual 1/3 do teor de substituição passou a ser composto por fíler.

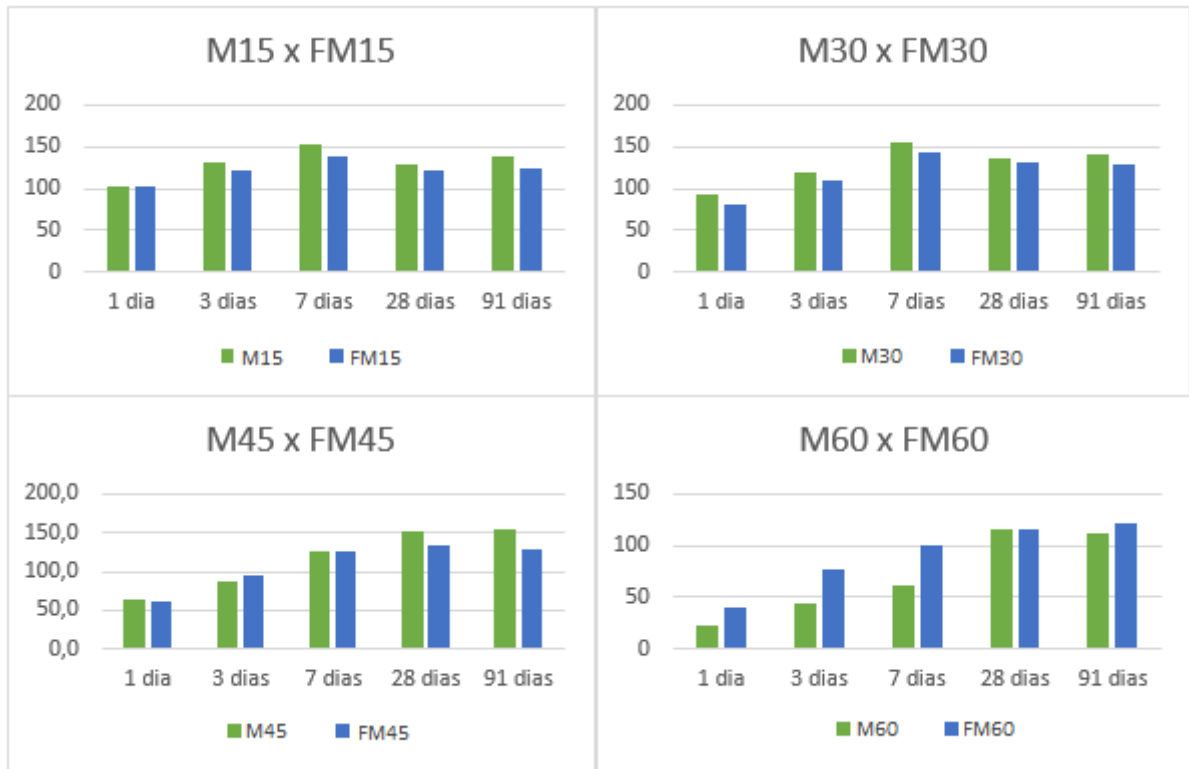


Figura 5- 12: Comparação do índice de desempenho de misturas binárias contendo metacaulim, e misturas ternárias contendo fíler e metacaulim.

De maneira geral, verifica-se que as misturas binárias obtiveram resistências à compressão maiores. No entanto, nas idades iniciais de 1, 3 e 7 dias, no caso das misturas ternárias com 45 e 60% de substituição, é possível notar um desempenho mecânico semelhante ou superior das misturas ternárias. Este acréscimo de resistência mecânica a partir da utilização do fíler, pode ser justificado pela redução da dosagem do aditivo superplastificante destas misturas.

No caso do cimento utilizado na mistura M45, ocorreu uma extrapolação do limite de policarboxilato indicado pelo fabricante em cerca de 90%, já na argamassa M60, esta dosagem foi 3 vezes maior que este limite. Logo, o retardo de pega pode ter ocorrido, resultando em resistências iniciais mais baixas. No entanto, a partir da implementação do fíler como parte do teor de substituição, o cimento FM45 necessitou de 94% a menos de superplastificante, e o FM60, reduziu em mais de 2 vezes a dosagem do policarboxilato.

Em idades mais avançadas é possível verificar resultados maiores de resistência à compressão dos cimentos compostos pela mistura binária a partir da utilização do metacaulim, exceto

quando analisados os cimentos com 60% de substituição total. Os resultados superiores das misturas M15, M30 e M45, podem ser justificados pela elevada amorficidade do metacaulim, identificada nos ensaios de difração de raios-X realizados nesta pesquisa. Porém, no caso da comparação das misturas M60 e FM60, é possível que o melhor desempenho da mistura ternária seja justificado pela dificuldade de dispersão das partículas de metacaulim da mistura M60, em função do elevado teor de substituição.

Contudo, mesmo com a superioridade das misturas binárias em relação às ternárias de forma geral, vale ressaltar, que os cimentos LC³ produzidos, referentes as misturas FM1, FM2, FM3, e FM4, registram índices de desempenho acima de 99% já aos 7 dias, e aos 28 e 91 dias, índices maiores que 115%, considerando todos os teores de substituição aplicados.

Antoni et al. (2012) também verificaram a eficiência da adição de fíler calcário e metacaulim para produção de cimentos LC³. Os autores obtiveram comportamento semelhante ao apresentado nesta pesquisa, no qual os resultados de resistência à compressão dos cimentos LC³ também superaram os resultados alcançados pelo cimento padrão.

5.2.2 INFLUÊNCIA DAS ADIÇÕES MINERAIS NO CIMENTO LC³

5.2.2.1 Influência do tipo de argila calcinada

No item anterior foi possível perceber a notória influência do tipo de argila calcinada utilizada para a produção dos cimentos LC³. Através dos índices de desempenho obtidos, tornou-se evidente o melhor resultado predominante dos cimentos compostos a partir da mistura de metacaulim e fíler calcário, principalmente em idades avançadas. Para melhor visualização, na Figura 5-13 podem ser observados de forma individual o desempenho de cada cimento LC³ produzido, em função do teor total de substituição, e tipo de adição utilizada.

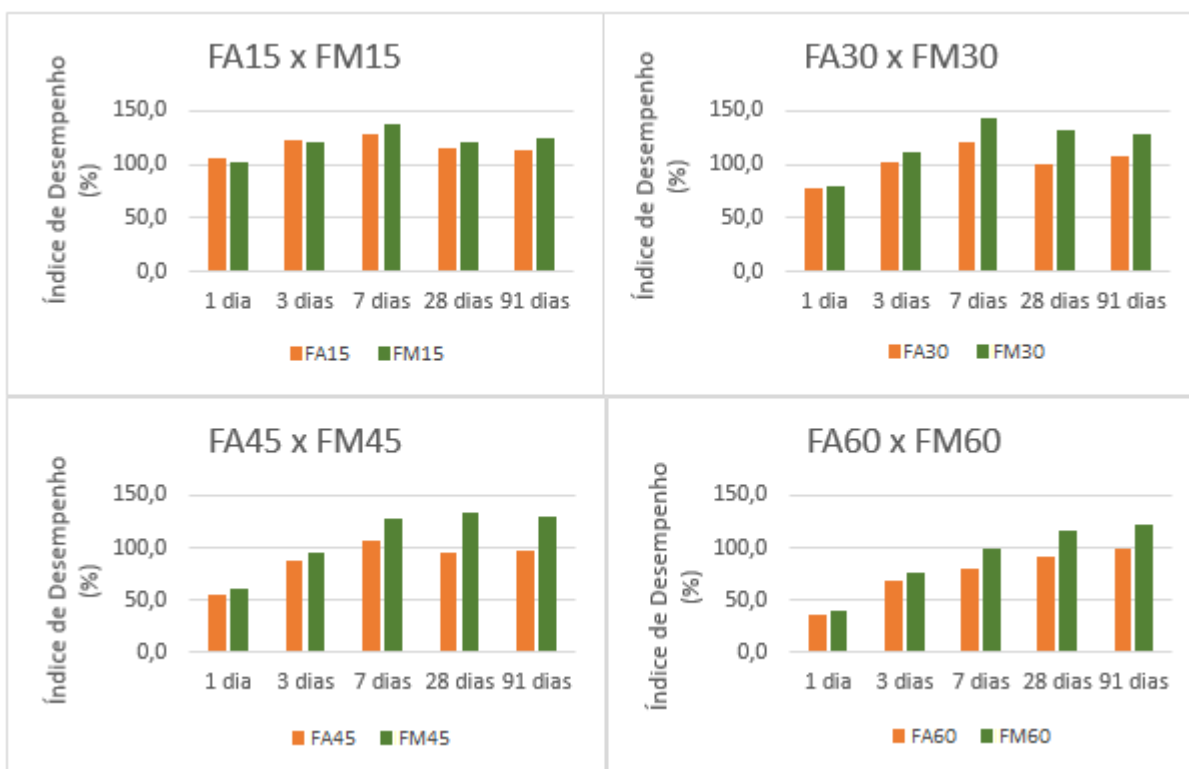


Figura 5- 13: Comparação dos índices de desempenho obtidos a partir da utilização de argila calcinada e metacaulim nas misturas ternárias.

Algumas características físicas e químicas diferenciam de forma acentuada a argila calcinada e o metacaulim. Desta forma, algumas destas distinções podem justificar o comportamento desigual dos cimentos LC³ produzidos a partir destas. A seguir estão listadas algumas possíveis interferências em decorrência destas variações observadas a partir dos ensaios de caracterização das adições minerais, acompanhadas de resultados obtidos em outras pesquisas.

De acordo com Zampieri (1993) e Farias Filho, Rolim e Toledo Filho (2000), o índice de pozolanicidade das argilas está intimamente ligado ao teor de alumina presente na adição. Sendo assim, conforme analisado nos ensaios de fluorescência de raios-X, o fato do metacaulim apresentar um quantitativo maior de alumina em sua composição química, pode ter sido fundamental para o seu melhor desempenho.

Corroborando com os ensaios de fluorescência, os resultados obtidos através da difratometria de raios-X permitem identificar uma amorficidade maior do metacaulim, em função dos poucos

picos evidentes e do halo amorfo identificado, representando-o então como um material mais reativo, se comparado à argila calcinada.

Além das características químicas, a argila calcinada também se mostrou menos reativa do ponto de vista físico. Segundo Vizcaíno Andrés et al. (2015), argilas calcinadas que possuem partículas de menor diâmetro e maior área superficial, tendem a apresentar melhor desempenho mecânico, em função de sua maior reatividade, além de aumentar o grau de hidratação e a capacidade de refinamento dos poros. Diante disso, torna-se mais uma vez evidente, a superioridade mecânica proporcionada pelo metacaulim.

Além das análises obtidas através dos ensaios de caracterização, é sabido que o metacaulim utilizado nesta pesquisa é um produto comercial, produzido a partir da calcinação da caulinita de alta pureza, e conseqüentemente apresenta elevado teor de metacaulinita presente em seu estado final. Diante desta característica, os resultados obtidos nesta pesquisa corroboram com as análises realizadas por Bishnoi et al. (2014) e Antoni (2013), que verificaram variações consideráveis, em até 50%, no desempenho dos cimentos LC³, em função do teor de caulinita das adições.

Diante da notável diferença entre os resultados das misturas ternárias utilizando metacaulim e argila calcinada, confirmam-se as premissas apontadas por Scrivener (2014), que garante que a adição responsável por fornecer alumina para as reações sinérgicas que ocorrem, é a principal responsável pelo desempenho final do LC³.

5.2.2.2 Influência do tipo de fíler calcário

Segundo Scrivener (2014), a origem e composição do fíler calcário utilizado para a produção dos cimentos LC³ influencia de forma pouco significativa no desempenho mecânico final do produto.

Com objetivo de analisar a interferência do tipo de fíler, na Figura 5-14, estão representados os índices de desempenho de 3 cimentos LC³, produzidos a partir dos mesmos teores de substituição, no entanto, utilizando 3 fíleres distintos.

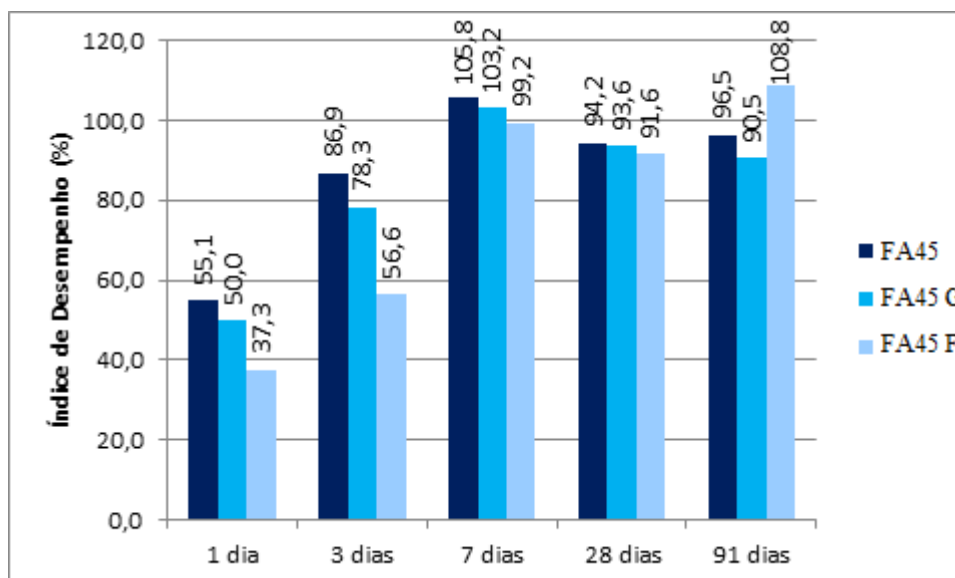


Figura 5-14: Índice de desempenho dos cimentos LC³ compostos a partir da adição de argila calcinada e 3 tipos distintos de fíler calcário.

Nas idades de 1 e 3 dias observa-se um melhor desempenho do cimento utilizado na mistura FA45, na qual o fíler com baixo teor de calcário foi aplicado. Com um desempenho 5% menor, está o cimento no qual utilizou-se o fíler G, e por último, com desempenho significativamente menor, o cimento composto pelo fíler F.

De acordo com os ensaios de difratometria de raios-X realizados por Lothenbach et al. (2008) e Antoni et al. (2012), na idade inicial de 1 dia, não é possível verificar de forma expressiva a formação dos compostos carboaluminatos, sendo assim, a sinergia entre as adições minerais não influencia de maneira significativa na resistência mecânica das primeiras idades. Acredita-se então que nas idades de 1 e 3 dias, os fatores mais influentes são àqueles relacionados as características físicas dos materiais, responsáveis pelo aumento das taxas de hidratação e pelos efeitos de nucleação heterogênea.

A partir dos ensaios de granulometria a laser e Blaine, verifica-se que os fíleres A e F tem características físicas mais próximas, sendo estes materiais de finura mais elevada, quando comparados ao fíler G. Esta afirmação é evidenciada a partir dos valores de diâmetro médio dos fíleres A, G e F, iguais a 27,75µm, 61,66µm, e 22,00µm, respectivamente. Corroborando com os resultados de Blaine obtidos, de 504,5 m²/kg para o fíler A, 294,7 5 m²/kg para o fíler G, e 441,5 5 m²/kg para o fíler F. No entanto, nas idades de 1 e 3 dias não foi possível verificar

um melhor desempenho do cimento FA45 F em relação ao FA45 G, mesmo o fíler F apresentando características que favoreçam a resistência mecânica nas primeiras idades.

No entanto, na idade de 7 verifica-se uma aproximação no que diz respeito ao desempenho mecânico dos 3 cimentos LC³. Isso ocorre em função das taxas de crescimento obtidas por cada um dos cimentos no período compreendido entre 3 e 7 dias. A mistura FA45 apresentou o menor crescimento, sendo este de aproximadamente 19%. Já FA45 G apresentou um acréscimo de cerca de 25%, enquanto FA45 F obteve um aumento ainda mais expressivo, de aproximadamente 42%.

De acordo com Lothenbach et al. (2008), aos 7 dias os compostos carboaluminatos já podem ser notados de maneira mais expressiva. Resultados semelhantes foram obtidos a partir dos difratogramas de Antoni et al. (2012), que verificou picos mais intensos destes mesmos compostos nesta mesma idade. Desta forma, é possível que a sinergia entre as adições tenha ocorrido de maneira mais acentuada no intervalo entre 3 e 7 dias, e assim, os cimentos FA45 G e FA45 F, compostos por fíleres com alto teor de calcário, tenham alcançado taxas de crescimento de resistência à compressão mais elevadas, em relação ao cimento FA45, que possui um fíler com teor de calcário inferior.

A partir dos resultados de índice de desempenho aos 28 dias, é possível verificar resultados ainda mais próximos dos 3 cimentos, porém, aos 91 dias, o cimento composto pelo fíler F, apresenta resultado consideravelmente superior aos demais, garantido pelo crescimento de cerca de 17% no índice de desempenho.

De acordo com ensaios realizados por Bonavetti, Rahhal e Irassar (2001) e Antoni et al. (2012), é possível verificar no período compreendido entre 28 e 90 dias, o crescimento mais expressivo da formação dos compostos carboaluminatos, acompanhado pelos picos mais intensos de monocarboaluminatos e hemicarboaluminatos aos 90 dias. Estes resultados são provenientes da sinergia acentuada que ocorre entre as adições minerais neste intervalo.

Diante destas afirmações, é possível que o cimento composto pelo fíler F, tenha tido sua resistência final beneficiada pelas características químicas e físicas do material carbonático utilizado. A partir dos resultados de DRX e fluorescência, verificou-se que o fíler F possui um teor de calcário mais elevado que os outros 2 fíleres. Sendo assim, a sinergia entre as adições

minerais, que envolve o carbonato de cálcio proveniente do fíler, parece ter ocorrido de maneira acentuada a partir da maior presença de calcário.

No entanto, os cimentos FA45 e FA45 G não apresentaram o mesmo comportamento em relação ao teor de calcário presente nos respectivos fíleres utilizados. A partir dos resultados obtidos pelos ensaios de difratometria e fluorescência, era esperado um desempenho superior do cimento contendo o fíler G, em função do seu elevado teor de calcário, porém, o cimento FA45, contendo o fíler A, apresentou índice de desempenho 6% maior.

É possível que esta divergência esteja associada ao diâmetro das partículas do fíler G, que podem apresentar uma reatividade reduzida nas reações sinérgicas que ocorrem, tendo em vista que este material carbonático possui um diâmetro médio de partículas consideravelmente superior ao fíler A. Vale ressaltar que a caracterização física do fíler G, também aponta um diâmetro de partículas superior ao cimento Portland utilizado para composição das misturas binárias e ternárias desta pesquisa.

5.3 ANÁLISE ESTATÍSTICA

A fim de averiguar a influência do tipo de cimento utilizado, em função das variações do teor de substituição e do tipo de adição mineral existentes na composição de cada um, optou-se por realizar uma análise de variância (ANOVA). Para realização da análise estatística, optou-se por avaliar, aos 28 dias de hidratação, os resultados de resistência à compressão das argamassas, tendo em vista que o índice de desempenho final do cimento é avaliado nesta idade.

Em seguida, de maneira a complementar a análise estatística, realizou-se o teste de Duncan, que tem como objetivo verificar se há diferença significativa entre as médias obtidas, e assim, realizar a divisão de grupos de acordo com as médias consideradas estatisticamente semelhantes.

5.3.1 ANÁLISE DE VARIÂNCIA (ANOVA)

Realizou-se a análise de variância (ANOVA) para que fossem analisados os efeitos das variáveis independentes na variável de resposta. No caso desta pesquisa, considera-se como

variável independente o teor de substituição aplicado, e o tipo de adição mineral utilizada, enquanto a variável de resposta é representada pela resistência à compressão obtida.

Esta análise é realizada através das hipóteses H0 (hipótese nula), e H1 (hipótese alternativa), de forma que se for aceita a hipótese H0, entende-se que a média dos grupos não difere de maneira estatisticamente significativa, logo, as variáveis independentes não tem efeito sobre a variável de resposta. Porém, se a hipótese nula for rejeitada, verifica-se que pelo menos uma média difere das demais, garantindo a influência exercida pelas variáveis independentes.

É possível avaliar a condição das hipóteses através do P-valor, também chamado de probabilidade de significância. Cada hipótese é testada a um nível de significância α , que para este trabalho foi estabelecido em 5%, determinando $\alpha = 0,05$. Desta maneira o nível de confiança do teste realizado é de 95%.

Diante da probabilidade de significância estabelecida, tem-se que para P-valor inferior a 0,05, a hipótese H0 é rejeitada. Já no caso de P-valor igual ou superior a 0,05, não é rejeitada a hipótese nula.

Na Tabela 5-4 estão expostos os resultados da análise de variância realizada, considerando resultados de resistência à compressão das argamassas aos 28 dias.

Tabela 5-4: Resultados de análise de variância (ANOVA) realizada com dados de teor de substituição e tipo de adição mineral.

EFEITO	SQ	C	MQ	F	P	Resultado
TEOR	328,19	1	328,19	5,38926	0,022683	Significativo
TIPO	350,06	1	350,06	5,74839	0,018721	Significativo
TEOR (Q)	9,01	1	9,006	0,14790	0,701526	Não significativo
TIPO (Q)	4621,45	1	4621,449	75,88969	0,000000	Significativo
TEOR x TIPO	1164,85	1	1164,85	19,12823	0,000035	Significativo
ERRO	5115,34	84	60,897			

Onde: SQ = soma dos quadrados; C = número de categorias; MQ = média dos quadrados; F= parâmetro de Fisher; Resultado = resultado da análise, indicando se o efeito é significativo ou não.

Diante da análise verifica-se que o fator quadrático do teor não foi significativo. No entanto, é possível observar que todos os outros efeitos analisados são significativos e influenciam na variável de resposta, ou seja, na resistência à compressão obtida. A visualização da análise de variância pode ser auxiliada pelo gráfico de Pareto, representado pela Figura 5-15. No gráfico é possível verificar os efeitos estatisticamente importantes, que se encontram representados à direita da linha vermelha.

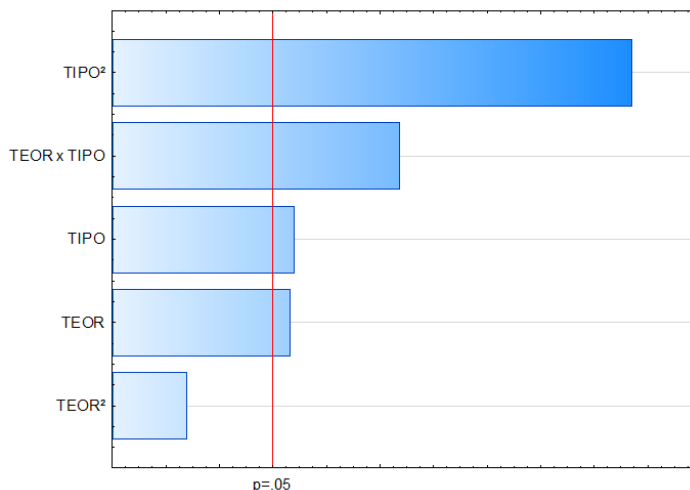


Figura 5-15: Gráfico de Pareto para efeitos de teor e tipo de substituição em relação à resistência à compressão aos 28 dias.

A partir do gráfico de Pareto é possível observar que o teor de substituição e o tipo de adição utilizada exercem influência sobre a resistência à compressão, no entanto, o tipo de adição exerce uma influência ligeiramente superior. Porém, vale ressaltar que a interação entre o teor e o tipo exercem uma maior influência sobre a variável de resposta, se comparada as duas variáveis de maneira isolada.

5.3.2 SUPERFÍCIE DE RESPOSTA

Diante da verificação dos fatores significativos, optou-se pela reprodução de uma superfície de resposta, a fim de representar graficamente a variável de resposta em função das variáveis independentes. Nas Figura 5-16 e 5-17 estão representadas as superfícies de resposta obtidas, a partir dos resultados de resistência à compressão das argamassas aos 28 dias de hidratação.

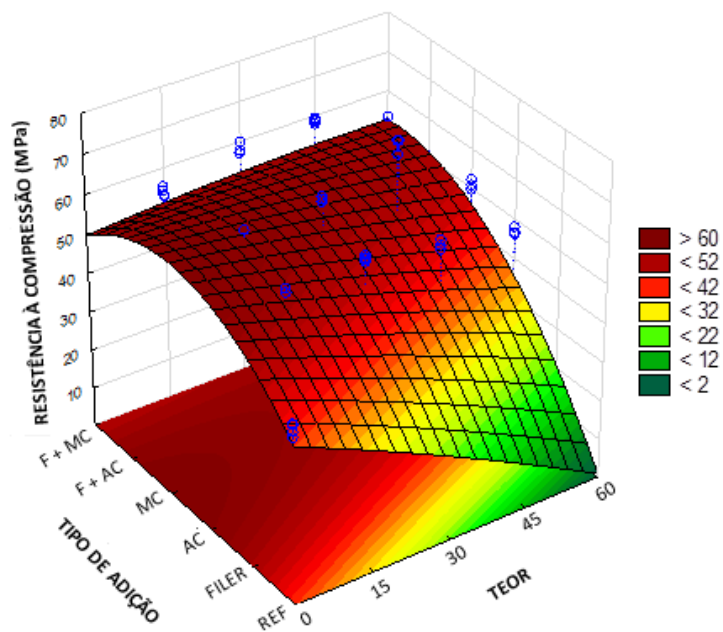


Figura 5-16: Superfície de resposta para resistência à compressão aos 28 dias.

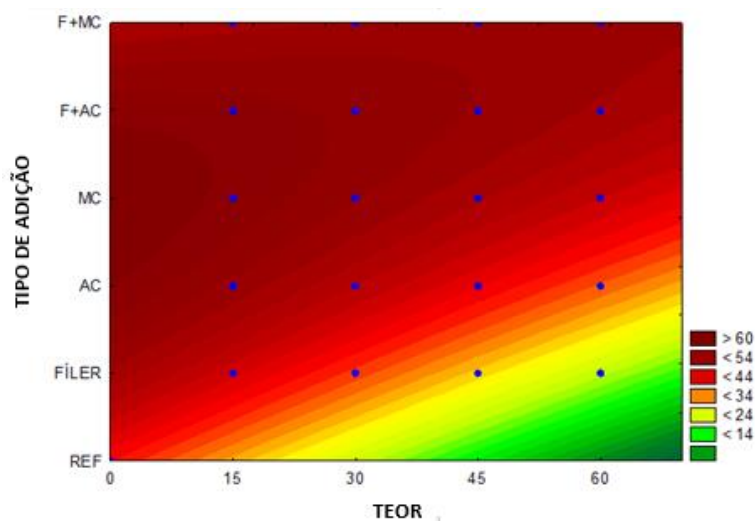


Figura 5-17: Superfície de resposta para resistência à compressão aos 28 dias.

Diante da variação dos valores obtidos, que pode ser notada através da mudança de cores na superfície, é possível verificar uma variação maior quando se caminha no eixo do tipo de adição, se comparado ao eixo do teor de substituição. Esta análise corrobora com a determinação da análise de variância e sua representação no gráfico de Pareto, que demonstram uma maior influência na resistência à compressão em função da variação do tipo de adição.

5.3.3 TESTE DE DUNCAN

Tendo em vista que a análise de variância identificou diferenças significativas entre as resistências à compressão das argamassas produzidas, optou-se por analisar a diferença entre as médias das resistências obtidas, a fim de comparar o desempenho proporcionado por cada tipo de cimento utilizado.

Para isso foi realizado o teste de Duncan, que permite, através da formação de diversos grupos, o agrupamento de médias que sejam estatisticamente semelhantes, e a separação de resultados estatisticamente diferentes.

Na Tabela 5-5 são apresentados os grupos formados através do teste de Duncan.

Tabela 5-5: Grupos de valores de resistência à compressão das argamassas na idade de 28 dias, formados através da comparação múltipla de médias do teste de Duncan.

	GRUPO I	GRUPO II	GRUPO III	GRUPO IV	GRUPO V	GRUPO VI	GRUPO VII	GRUPO VIII	GRUPO IX	GRUPO X	GRUPO XI	GRUPO XII
REF					X							
F15				X								
F30			X									
F45		X										
F60	X											
A15							X	X				
A30									X			
A45							X					
A60						X						
M15										X		
M30											X	
M45												X
M60							X					
FA15							X					
FA30					X							
FA45				X								
FA60				X								
FM15								X	X			
FM30										X		
FM45										X		
FM60							X					
FA45 G				X								
FA45 F				X								

A partir da resistência à compressão obtida por cada argamassa aos 28 dias, formaram-se 12 grupos distintos, de modo que o resultado de resistência à compressão é crescente à medida que o número de identificação do grupo é maior.

Através da divisão efetuada, torna-se possível realizar diversas análises comparativas entre o desempenho dos cimentos utilizados. Porém, vale ressaltar algumas observações pontuais, e estas estão destacadas a seguir.

- Todos os cimentos com adição exclusiva de fíler calcário estão localizados nos primeiros 4 grupos, os quais apresentaram os menores resultados de resistência à compressão. Infere-se também que à medida que o teor de substituição do fíler aumentou, a resistência à compressão diminuiu, ocasionando a separação estatística dos 4 cimentos em 4 grupos distintos.

- Os 4 últimos grupos, ou seja, aqueles que apresentaram as maiores resistências à compressão, são predominantemente compostos por cimentos que contêm metacaulim, seja a partir de misturas binárias ou ternárias.
- O cimento de referência está localizado no grupo V, juntamente com o cimento FA30, que corresponde ao cimento LC³ produzido a partir de 30% de substituição total.
- Os cimentos FA45, FA45 G, e FA45 F estão localizados no grupo IV. Desta maneira, verifica-se que aos 28 dias, não houve distinção estatisticamente relevante entre os resultados de resistência à compressão obtidos a partir do uso de diferentes tipos de fíler.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Considerando o índice de desempenho aos 28 dias dos cimentos LC³ produzidos, observou-se que as misturas ternárias formadas a partir de cimento, fíler e argila calcinada, obtiveram resultados superiores aos do cimento de referência, quando aplicados os teores de substituição de 15 e 30%. Porém, quando o teor de substituição foi elevado para 45 e 60%, foram obtidos resultados de resistência à compressão inferiores aos do cimento padrão, alcançando índices de desempenho de 94,2 e 90,6%, respectivamente. Contudo, vale ressaltar que os resultados obtidos pelos cimentos LC³ com 45 e 60% de adições minerais, são bastante expressivos, tendo em vista o elevado teor de substituição, e conseqüentemente significativa redução da relação clínquer/cimento.

No caso da fabricação do LC³ a partir da mistura ternária composta por cimento, fíler e metacaulim, verificou-se um ganho de resistência em relação à mistura ternária em que se utilizou a argila calcinada. Para os teores de substituição de 15, 30, 45 e 60%, os resultados obtidos foram superiores em 5, 30, 41 e 28%, respectivamente. Este aumento de resistência à compressão resultou em índices de desempenho, aos 28 dias, maiores que 100% em todos os cimentos LC³ produzidos a partir do uso de metacaulim, sendo o melhor resultado referente à substituição de 45% de cimento. Estes resultados evidenciam uma melhor resistência à compressão dos cimentos LC³ produzidos a partir da utilização do metacaulim, em relação àqueles compostos por argila calcinada.

Em relação aos fíleres utilizados, verificou-se que o teor de carbonato de cálcio influencia de maneira significativa na resistência à compressão dos cimentos LC³ em idades avançadas, pois é neste período que ocorre a formação acentuada dos compostos carboaluminatos. Contudo, as características granulométricas das partículas de fíler também se mostraram determinantes, tendo em vista que mesmo possuindo um elevado teor de calcário, o fíler G não obteve acréscimo de resistência nas idades finais, provavelmente em função do maior diâmetro de seus grãos, e conseqüentemente menor reatividade.

Contudo, mesmo com os resultados de resistência à compressão expressivos apresentados pelo cimento LC³, é importante ressaltar que em função do consumo do hidróxido de cálcio a partir das reações pozolânicas e também das reações sinérgicas entre o fíler e a argila calcinada, é

necessário que sejam avaliadas as questões de consumo de hidróxido de cálcio e consequentemente a redução do pH, fatores prejudiciais às questões de durabilidade de concretos.

Logo, conclui-se que, a partir dos materiais utilizados nesta pesquisa:

- A utilização de cimentos LC³ é bastante promissora, uma vez que foi possível obter resultados de resistência à compressão maiores que o cimento de referência em alguns casos. No entanto, em situações de teores elevados de substituição, houveram perdas pouco expressivas de resistência.
- É viável a utilização de cimentos LC³ sem que haja redução de resistência à compressão a partir da substituição de 30% de cimento, por 20% de argila calcinada e 10% de fíler com baixo teor de calcário. No entanto, é importante salientar que resistências à compressão relevantes foram obtidas para cimentos LC³ com 45 e 60% de substituição total.
- É viável a utilização de cimentos LC³ produzidos a partir de metacaulim e fíler com baixo teor de calcário, sem que haja redução de resistência à compressão a partir da substituição de 15, 30, 45 e 60%. No entanto, faz-se necessária uma análise da perda de trabalhabilidade excessiva, ocasionada pelos cimentos LC³ com 45 e 60% de substituição, tendo em vista um aumento relevante da relação água/cimento que pode ocorrer na produção de concretos e argamassas.
- O uso do metacaulim proporcionou resultados de resistência à compressão maiores aos cimentos LC³, se comparado à argila calcinada. No entanto, em função de fatores como a perda de trabalhabilidade excessiva, uso elevado de aditivo superplastificante, o custo oneroso desta adição mineral, e a dificuldade de obtenção de argilas com alto teor de caulinita, o LC³ fabricado a partir do uso de fíler e argila calcinada pode tornar-se economicamente mais viável, e ainda assim, atender aos requisitos de resistência à compressão.
- O desempenho dos cimentos LC³ podem ser influenciados também pelo tipo de fíler utilizado, em função do teor de calcário presente na adição, e da finura do material carbonático.

6.1 SUGESTÕES PARA FUTURAS PESQUISAS

- Analisar novos teores de substituição entre 30 e 45%, a fim de obter um teor ótimo, sem que haja redução da resistência à compressão em relação à um cimento Portland comum.
- Verificar questões de durabilidade de argamassas e concretos produzidos a partir do cimento LC³.
- Avaliar o consumo de hidróxido de cálcio proveniente da cinética de hidratação que ocorre no cimento LC³.
- Avaliar a influência do teor de calcário na formação de compostos carboaluminatos provenientes da hidratação do cimento LC³.
- Analisar de forma mais aprofundada a cinética de hidratação, a formação de compostos e a microestrutura do cimento LC³, considerando as adições minerais disponíveis na região.
- Avaliar o efeito do teor de gipsita no cimento LC³.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR NM 65:**Cimento Portland - Determinação do tempo de pega. Rio de Janeiro, 2003.

_____. **NBR 76:**Cimento Portland - Determinação da finura pelo método de permeabilidade ao ar (Método de Blaine). Rio de Janeiro, 1996.

_____. **NBR 5732:** Cimento Portland comum. Rio de Janeiro, 1991.

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

_____. **NBR 7214:**Areia normal para ensaio de cimento - Especificação. Rio de Janeiro, 2015.

_____. **NBR 7215:** Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão. Rio de Janeiro, 1996.

_____. **NBR 7222:**Concreto e argamassa — Determinação da resistência à tração por compressão diametral de corpos de prova cilíndricos. Rio de Janeiro, 2011.

_____. **NBR 11582:** Cimento Portland - Determinação da expansibilidade Le Chatelier. Rio de Janeiro, 2016.

_____. **NBR 11768:**Aditivos químicos para concreto de cimento Portland – Requisitos. Rio de Janeiro, 2011.

_____. **NBR 12653:**Materiais pozolânicos – Requisitos. Rio de Janeiro, 2014.

_____. **NBR 16372:**Cimento Portland e outros materiais em pó - Determinação da finura pelo método de permeabilidade ao ar (método de Blaine). Rio de Janeiro, 2015.

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

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

ANTONI, M. **Investigation of cement substitution by blends of calcined clays and limestone.** Tese de Doutorado. École Polytechnique Fédérale de Lausanne. Lausanne, 2013. 223 p.

BARKER, A. P.; CORY, H. P. **The Early Hydration of Limestone-Filled Cements.** Blended Cements in Construction, R. N. Swamy, Ed. Elsevier, 1991, p. 107-124.

BATTAGIN, A. F.; BATTAGIN, I. L. S. **O cimento Portland no Brasil. Materiais de construção civil e princípios de ciência e engenharia de materiais,** v. 2, 2010, p. 761-790.

BATTAGIN, A. F. **Uma breve história do cimento Portland.** Associação Brasileira de Cimento Portland. São Paulo. Disponível em: <www.abcp.com.br>. 2009. Acessado em: 17 out. 2016.

BATTAGIN, A. **As adições como substitutos do clínquer no contexto do Projeto Cement Technology Roadmap 2050.** 7º Congresso Brasileiro do Cimento. São Paulo. 2016.

BENHELAL, E. et al. **Global strategies and potentials to curb CO₂ emissions in cement industry.** Journal of cleaner production, v. 51, p. 142-161, 2013.

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

BERRIEL, S. S. et al. **Assessment of Sustainability of Low Carbon Cement in Cuba. Cement Pilot Production and Prospective Case.** In: Calcined Clays for Sustainable Concrete. Springer, Dordrecht, 2015. p. 189-194.

BISHNOI, S. et al. **Pilot scale manufacture of limestone calcined clay cement: the Indian experience.** Indian Concr. J, v. 88, n. 6, p. 22-28, 2014.

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

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

CAMILETTI, J.; SOLIMAN, A. M.; NEHDI, M. L. **Effect of limestone addition on early-age properties of ultra high-performance concrete.** Proceedings of the Institution of Civil Engineers-Construction Materials, v. 167, n. 2, p. 65-78, 2012.

CASTRO, A. L. de; PANDOLFELLI, V. C. **Revisão: Conceitos de dispersão e empacotamento de partículas para a produção de concretos especiais aplicados na construção civil.** Cerâmica, v. 55, n. 333, p. 18-32, 2009.

CEMBUREAU – **THE EUROPEAN CEMENT. Activity Report 2015.** (2015) Disponível em: < http://cembureau.eu/media/1503/2015activityreport_cembureau.pdf>. Acessado em: 30 abr. 2017.

CEMBUREAU – **THE EUROPEAN CEMENT. The role of cement in the 2050 low carbono economy.** (2013) Disponível em: < <http://lowcarboneyconomy.cembureau.eu/uploads/Modules/MCMedias/1380546575335/cembureau---full-report.pdf>>. Acessado em: 30 abr. 2017

CEMENT SUSTAINABILITY INITIATIVE. **CO₂ and Energy Accounting and Reporting Standard for the Cement Industry: the Cement CO₂ and Energy Protocol.** Version3.0.Washington:World Business Council for Sustainable Development, 2011.

CHRISTÓFOLLI, J. L. **Estudo de argilas calcinadas para produção de cimento portland pozolânico na Região de Curitiba, Paraná-Brasil.** 2010. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Construção Civil, Universidade Federal do Paraná. 136 p.

CYR, M.; LAWRENCE, P.; RINGOT, E. **Mineral admixtures in mortars: quantification of the physical effects of inert materials on short-term hydration.** Cement and concrete research, v. 35, n. 4, p. 719-730, 2005.

DAL MOLIN, D. C. C. **Adições minerais.** In: G. C. Isaia, Ed., Concreto: ciência e tecnologia, São Paulo: IBRACON, 2011. p. 261-309.

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

DAMTOFT, J. S. et al. **Sustainable development and climate change initiatives**. Cement and concrete research, v. 38, n. 2, p. 115-127, 2008.

DE LIMA, A. B. **O processo produtivo do cimento Portland**. Minas Gerais: Monografia de Projeto Final de Curso, Especialização em Engenharia de Recursos Minerais, Universidade de Federal de Minas Gerais, 2011.

DE PAULA, L. G. **Análise termoeconômica do processo de produção de cimento Portland com co-processamento de mistura de resíduos**. Minas Gerais: Dissertação de mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Itajubá, 2009. 153 p.

DUART, M. A. **Estudo da Microestrutura do concreto com adição de cinza de casca de arroz residual sem beneficiamento**. Dissertação de mestrado, Programa de Pós-Graduação em Construção Civil, Universidade Federal de Santa Maria, 2008. 126 p.

FARIAS FILHO, J. de; ROLIM, J. S.; TOLEDO FILHO, R. D. **Potencialidades da metacaolinita e do tijolo queimado moído como substitutos parciais do cimento Portland**. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, v. 4, n. 3, p. 437-444, 2000.

FERNANDEZ LOPEZ, R. **Calcined clayey soils as a potential replacement for cement in developing countries**. École Polytechnique Fédérale de Lausanne, v. 4309, p. 178, 2009.

FREITAS, J. J. de. **Efeito de adições poliméricas na aderência de pastas de cimento a tubos metálicos após ciclagem térmica**. Tese de doutorado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade do Rio Grande do Norte, 2011. 173 p.

FREITAS, S. S.; OLIVEIRA, J. S. **Avaliação dos resíduos da indústria de cerâmica vermelha como insumo para a produção de cimento Portland**. Revista Ambiental, v. 2, n. 1, p. 80-87, 2016.

GARCIA, E. et al. **Avaliação da atividade pozolânica dos resíduos de cerâmica vermelha produzidos nos principais polos ceramistas do Estado de S. Paulo.** Cerâmica, São Paulo, v. 61, n. 358, p. 251-258, 2015.

GARTNER, E.; HIRAO, H. **A review of alternative approaches to the reduction of CO₂ emissions associated with the manufacture of the binder phase in concrete.** Cement and Concrete Research, 15 de jun. de 2015. 126–142.

GOBBI, A. **Atividade pozolânica de adições minerais pelas NBR 5751/2012 e NBR 5752/2012: uma análise crítica a partir de métodos complementares.** Dissertação de mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Construção Civil, Universidade Federal do Paraná, 2014. p. 134.

GOMES, A.; PINTO, J.B; PINTO, A.P. **Cimento Portland e adições.** 2013. Disponível em: <<https://fenix.tecnico.ulisboa.pt/downloadFile/1970943312271184/Cimento%20Portland%20e%20Adicoes.pdf>>. Acessado em: 15 out. 2016.

HASANBEIGI, A.; MENKE, C.; PRICE, L. **The CO₂ abatement cost curve for the Thailand cement industry.** Journal of Cleaner Production, v. 18, n. 15, p. 1509-1518, 2010.

HAWKINS, P.; TENNIS, P. D.; DETWILER R. J. **The use of limestone in Portland cement: a state-of-the-art review.** Skokie: Portland Cement Association, 2003.

HENDRIKS, C. A. **Emission Reduction of Greenhouse Gases from the Cement Industry. Green house gas control Technologies conference paper.** California: IEA Green house gas and R&D programme. 2004.

HILLS, T. et al. **Carbon capture in the cement industry: technologies, progress, and retrofitting.** Environmental Science & Technology, v. 50, n. 1, p. 368-377, 2015.

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

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

IEA, WBCSD. **Cement Technology Roadmap 2009–Carbon emissions reductions up to 2050.** 2009.

IRASSAR, E. F. **Sulfate attack on cementitious materials containing limestone filler—A review.** *Cement and Concrete Research*, v. 39, n. 3, p. 241-254, 2009.

IRASSAR, E. F. et al. **Hidratación y propiedades de cemento ternarios con filler calcáreo y escoria.** *Revista ALCONPAT*, v. 5, n. 2, p. 84-96, 2015.

IPAVEC, A. et al. **Carboaluminate Phases Formation During the Hydration of Calcite-Containing Portland Cement.** *Journal of the American Ceramic Society*, v. 94, n. 4, p. 1238-1242, 2011.

ISAKSSON, R. **Process based system models for detecting opportunities and threats—the case of World Cement Production.** *International Journal of Quality and Service Sciences*, v. 8, n. 3, p. 246-262, 2016.

JOSEPH, S.; JOSEPH, A. M.; BISHNOI, S. **Economic implications of limestone clinker calcined clay cement (LC³) in India.** In: *Calcined Clays for Sustainable Concrete*. Springer, Dordrecht, 2015. p. 501-507.

KULIFFAYOVÁ, M. et al. **Thermal behaviour and characterization of cement composites with burnt kaolin sand.** *Journal of thermal analysis and calorimetry*, v. 108, n. 2, p. 425-432, 2012.

LAWRENCE, P.; CYR, M.; RINGOT, E. **Mineral admixtures in mortars: effect of inert materials on short-term hydration.** *Cement and concrete research*, v. 33, n. 12, p. 1939-1947, 2003.

LEA, F. M. **The chemistry of cement and concrete**, 3rd ed. London: Edward Arnold; 1970 p. 177–86.

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

MADLOOL, N. A. et al. **An overview of energy savings measures for cement industries**. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 19, p. 18-29, 2013.

MAITY, S.; BISHNOI, S.; KUMAR, A. **Field Application of Limestone-Calcined Clay Cement in India**. In: Calcined Clays for Sustainable Concrete. Springer, Dordrecht, 2015. p. 435-441.

MARCIANO JUNIOR, E. **Sustainable development and the cement and concrete industries**. Université de Sherbrooke, 2004. Tese de Doutorado.

MARTINS, A. et al., **Apostila de cimento**. Universidade Federal da Fronteira Sul, 2007. Disponível em: <<https://www.unochapeco.edu.br/static/data/portal/downloads/1276.pdf>> Acessado em: 14 out. 2016.

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

MEDEIROS, M. H. F. de et al. **Red-clay waste and limestone filler added in Portland cement composite: effects on sulfate attack and alkali-silica reaction**. Matéria (Rio de Janeiro), v. 21, n. 2, p. 282-300. 2016.

MEDEPALLI, S.; SHAH, V.; BISHNOI, S. **Production of lab scale limestone calcined clay cements using low grade limestone**. 2017

MEHTA, P. K.; AITCIN, P. C. **Microstructural basis of selection of materials and mix proportions for high-strength concrete**. Special Publication, v. 121, p. 265-286, 1990.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto – Microestrutura, Propriedades e Materiais**. 1a Edição. São Paulo, IBRACON 2014.

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

NELSON, E. B., GUILLOT, D., 2006, **Well Cementing**, 2ª ed., U.S.A., Schlumberger.

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

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

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

OLIVEIRA, V. C. H. C., et al. **Strategies for the minimization of CO2 emissions from concrete**. Ambiente Construído 14.4. p. 167-181. 2014.

PÉRA, J.; HUSSON, S.; GUILHOT, B. **Influence of finely ground limestone on cement hydration**. Cement and Concrete Composites, v. 21, n. 2, p. 99-105, 1999.

RAHHAL, V. et al. **Red ceramic wastes: A calcined clay pozzolan**. In: Calcined Clays for Sustainable Concrete. Springer, Dordrecht, 2015. p. 179-187

RAMACHANDRAN, V. S.; ZHANG, C. **Hydration kinetics and microstructural development in the 3CaO. Al2O3-CaSO4. 2H2O-CaCO3-H2O system**. Materials and Structures, v. 19, n. 114, p. 437-444, 1986.

RAMOS, M. D. **Estudo da Formação e Emissão de Poluentes na Atmosfera Originários do Coprocessamento de Resíduos em Fábricas de Cimento**. Tese de Doutorado, Instituto de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Itajubá, 2015. p. 124.

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

ROCHA, S. D. F.; LINS, V. de F. C.; SANTO, B. **Aspectos do coprocessamento de resíduos em fornos de clínquer**. Engenharia Sanitária e Ambiental, v. 16, n. 1, p. 1-10, 2011.

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

SAN NICOLAS, R. **Approche performantielle des bétons avec métakaolins obtenus par calcination flash**. Tese de Doutorado. Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier. p. 329. 2011.

SAYGIN, D. **Assessing industrial energy use and CO2 emissions: Opportunities for energy efficiency, biomass and CCS**. 2012. Tese de Doutorado, Utrecht University. p. 401.

SCRIVENER, K. L. **Options for the future of cement**. *Indian Concrete Journal*, v. 88, n. 7, p. 11-21, 2014.

SEFFF, L. **Efeito da adição de micro e nanossílica no comportamento reológico e propriedades no estado endurecido de argamassas e pastas de cimento**. Tese de doutorado, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina. 2009. p. 183.

SHI, Z. et al. **Durability of Portland cement blends including calcined clay and limestone: interactions with sulfate, chloride and carbonate ions**. In: *Calcined Clays for Sustainable Concrete*. Springer, Dordrecht, 2015. p. 133-141.

SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DO CIMENTO (SNIC). **SNIC 50 anos: História do cimento no Brasil**. Rio de Janeiro, 2003.

SINDUSCON – MG. **O desempenho da construção civil nas duas décadas do Plano Real e desempenho recente**. *Revista Pini Web*, 8 ago. 2014. Disponível em: <<http://construcaomercado.pini.com.br/negocios-incorporacao-construcao/negocios/construcao-civil-cresceu-7425-nos-ultimos-20-anos-revela-estudo-323993-1.aspx>>. Acessado em: 25 ago. 2016.

STACHERA, T. J.; CASAGRANDE, E. **Avaliação de emissões de CO₂ na construção civil: um estudo de caso da habitação de interesse social no Paraná**. IX ENGEMA—Encontro Nacional sobre Gestão e Meio Ambiente, Curitiba, 2007.

STARK, J.; FREYBURG, E.; LÖHMER, K. **Investigations into the influence of limestone additions to portland cement clinker phases on the early phase of hydration.** In: Modern Concrete Materials: Binders, Additions and Admixtures: Proceedings of the International Conference Held at the University of Dundee, Scotland, UK on 8-10 September 1999. Thomas Telford, 1999. p. 69.

SOARES, L. W. O. **Utilização da cinza da casca de arroz em cimentação de poços de petróleo.** 2015. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. p. 86.

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

TAYLOR, H. F. M.; **Cement Chemistry** (2^a ed.), Thomas Telford, London. 1997.

TAYLOR-LANGE, S. C. et al. **Calcined kaolinite–bentonite clay blends as supplementary cementitious materials.** Applied Clay Science, v. 108, p. 84-93, 2015.

TIRONI, A.; SCIAN, A. N.; IRASSAR, E. F. **Ternary blended cement with limestone filler and kaolinitic calcined clay.** In: Calcined Clays for Sustainable Concrete. Springer, Dordrecht, 2015. p. 195-201.

TIRONI, A.; TREZZA M. A.; SCIAN A. N.; IRASSAR E. F. **Thermal analysis to assess pozzolanic activity of calcined kaolinitic clays.** J Therm Anal Colorim. 117:547-556, 2014.

TUTIKIAN, B. F.; DAL MOLIN, D. C. **Concreto auto-adensável.** São Paulo: PINI, 2008.

VALDERRAMA, C. et al. **Implementation of best available techniques in cement manufacturing: a life-cycle assessment study.** Journal of Cleaner Production, v. 25, p. 60-67, 2012.

VAN RUIJVEN, B. J. et al. **Long-term model-based projections of energy use and CO₂ emissions from the global steel and cement industries.** Resources, Conservation and Recycling, v. 112, p. 15-36, 2016.

VERNET, C; NOWORYTA G. **Mechanisms of limestone fillers reactions in the system {C₃A - CSH₂-CH-CC-H}: Competition between calcium monocarbo- and monosulfoaluminate hydrates formation.** In: Proceedings of the 9th International Congress on the Chemistry of Cement, 1992. 1992. p. 430-436.

VIEIRA, A. R. **Estudo sobre as reações pozolânicas de argilas calcinadas: contributo para o desenvolvimento de geomateriais.** Tese de Doutorado, Departamento de Ciências da Terra da Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade de Coimbra, 2013. p. 175.

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

VIZCAÍNO ANDRÉS, L. M. et al. **Industrial trial to produce a low clinker, low carbon cement.** Materiales de Construcción, v. 65, n. 317, p. 045, 2015.

WORRELL, E.; KERMELI, K.; GALITSKY, C. **Energy Efficiency Improvement and Cost Saving Opportunities for Cement Making An ENERGY STAR® Guide for Energy and Plant Managers.** 2013.

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

ZHANG, S.; WORRELL, E.; CRIJNS-GRAUS, W. **Mapping and modeling multiple benefits of energy efficiency and emission mitigation in China's cement industry at the provincial level.** Applied Energy, v. 155, p. 35-58, 2015.

APÊNDICE A

Tabela A-1: Resistência à compressão em corpos de prova cilíndricos na idade de 1 dia.

ARGAMASSAS	1 DIA														
	Resistência à Compressão (MPa)					Desvio Relativo (%)					Desvio Absoluto (MPa)				
	CP 1	CP 2	CP 3	CP 4	Média	CP1	CP2	CP3	CP4	Máx.	CP1	CP2	CP3	CP4	Máx.
REF	15,74	15,97	16,12	16,15	16,0	1,6	0,2	0,8	1,0	1,6	0,3	0,0	0,1	0,2	0,3
F15	12,55	12,66	12,45	12,27	12,5	0,6	1,4	0,3	1,7	1,7	0,1	0,2	0,0	0,2	0,2
F30	9,04	9,29	9,09	9,07	9,1	0,9	1,9	0,3	0,6	1,9	0,1	0,2	0,0	0,1	0,2
F45	7,23	7,79	7,28	7,36	7,4	2,5	5,1	1,8	0,8	5,1	0,2	0,4	0,1	0,1	0,4
F60	4,00	3,85	3,77	4,00	3,9	2,4	1,5	3,4	2,4	3,4	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
A15	16,96	16,68	15,87	16,96	16,6	2,1	0,4	4,5	2,1	4,5	0,3	0,1	0,8	0,3	0,8
A30	12,17	12,55	12,45	12,27	12,4	1,5	1,5	0,7	0,7	1,5	0,2	0,2	0,1	0,1	0,2
A45	8,33	8,45	8,89	8,25	8,5	1,8	0,3	4,8	2,7	4,8	0,2	0,0	0,4	0,2	0,4
A60	6,11	6,21	6,11	6,06	6,1	0,2	1,5	0,2	1,0	1,5	0,0	0,1	0,0	0,1	0,1
M15	16,15	15,81	17,04	17,04	16,5	2,2	4,2	3,2	3,2	4,2	0,4	0,7	0,5	0,5	0,7
M30	15,76	14,34	14,95	15,05	15,0	4,9	4,6	0,5	0,2	4,9	0,7	0,7	0,1	0,0	0,7
M45	10,16	10,34	10,21	10,36	10,3	1,1	0,7	0,6	0,9	1,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
M60	3,72	3,51	3,64	3,82	3,7	1,2	4,3	0,9	4,0	4,3	0,0	0,2	0,0	0,1	0,2
FA15	16,63	16,86	17,42	17,39	17,1	2,6	1,3	2,0	1,9	2,6	0,4	0,2	0,3	0,3	0,4
FA30	12,73	12,22	12,33	12,50	12,4	2,3	1,8	1,0	0,5	2,3	0,3	0,2	0,1	0,1	0,3
FA45	8,81	8,71	8,84	8,86	8,8	0,1	1,1	0,4	0,7	1,1	0,0	0,1	0,0	0,1	0,1
FA60	5,76	5,78	5,83	5,78	5,8	0,6	0,1	0,8	0,1	0,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
FM15	17,21	15,94	16,35	16,37	16,5	4,5	3,2	0,7	0,6	4,5	0,7	0,5	0,1	0,1	0,7
FM30	12,48	12,71	12,94	12,99	12,8	2,3	0,5	1,2	1,6	2,3	0,3	0,1	0,2	0,2	0,3
FM45	9,75	10,01	9,52	9,75	9,8	0,1	2,5	2,4	0,1	2,5	0,0	0,2	0,2	0,0	0,2
FM60	6,29	6,34	6,29	6,29	6,3	0,2	0,6	0,2	0,2	0,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
FA45 G	7,97	8,02	7,92	8,10	8,0	0,4	0,2	1,0	1,2	1,2	0,0	0,0	0,1	0,1	0,1
FA45 F	5,98	6,14	5,93	5,83	6,0	0,2	2,8	0,6	2,3	2,8	0,0	0,2	0,0	0,1	0,2

Tabela A-2: Resistência à compressão em corpos de prova cilíndricos na idade de 3 dias.

ARGAMASSAS	3 DIAS														
	Resistência à Compressão (MPa)					Desvio Relativo (%)					Desvio Absoluto (MPa)				
	CP 1	CP 2	CP 3	CP 4	Média	CP1	CP2	CP3	CP4	Máx.	CP1	CP2	CP3	CP4	Máx.
REF	26,05	26,51	25,87	26,84	26,3	1,0	0,7	1,7	2,0	2,0	0,3	0,2	0,4	0,5	0,5
F15	24,35	23,17	24,27	23,45	23,8	2,2	2,7	1,9	1,5	2,7	0,5	0,6	0,5	0,4	0,6
F30	19,96	18,49	19,02	19,79	19,3	3,4	4,3	1,5	2,4	4,3	0,6	0,8	0,3	0,5	0,8
F45	17,19	17,24	16,09	16,37	16,7	2,8	3,1	3,8	2,1	3,8	0,5	0,5	0,6	0,4	0,6
F60	8,99	8,71	9,01	8,68	8,8	1,6	1,6	1,9	1,9	1,9	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2
A15	33,16	32,52	31,78	31,40	32,2	2,9	0,9	1,3	2,5	2,9	0,9	0,3	0,4	0,8	0,9
A30	28,06	26,61	27,27	26,51	27,1	3,5	1,9	0,6	2,2	3,5	0,9	0,5	0,2	0,6	0,9
A45	21,26	22,63	20,32	21,98	21,5	1,3	5,0	5,7	2,0	5,7	0,3	1,1	1,2	0,4	1,2
A60	16,91	16,30	17,21	16,45	16,7	1,1	2,5	3,0	1,6	3,0	0,2	0,4	0,5	0,3	0,5
M15	34,45	34,84	34,71	34,58	34,6	0,6	0,6	0,2	0,2	0,6	0,2	0,2	0,1	0,1	0,2
M30	30,81	31,48	31,73	31,91	31,5	2,1	0,0	0,8	1,4	2,1	0,7	0,0	0,2	0,4	0,7
M45	22,41	23,63	23,61	22,69	23,1	2,9	2,4	2,3	1,7	2,9	0,7	0,5	0,5	0,4	0,7
M60	10,98	11,38	11,87	11,46	11,4	3,9	0,3	3,9	0,3	3,9	0,4	0,0	0,4	0,0	0,4
FA15	32,26	33,77	31,81	30,92	32,2	0,2	4,9	1,2	4,0	4,9	0,1	1,6	0,4	1,3	1,6
FA30	27,43	26,92	27,30	26,43	27,0	1,5	0,4	1,0	2,2	2,2	0,4	0,1	0,3	0,6	0,6
FA45	22,56	22,54	22,87	23,48	22,9	1,3	1,4	0,0	2,7	2,7	0,3	0,3	0,0	0,6	0,6
FA60	17,65	17,72	17,80	18,62	17,9	1,7	1,2	0,8	3,7	3,7	0,3	0,2	0,1	0,7	0,7
FM15	30,79	33,36	30,74	32,42	31,8	3,3	4,8	3,4	1,9	4,8	1,0	1,5	1,1	0,6	1,5
FM30	28,42	29,18	30,23	28,75	29,1	2,5	0,1	3,7	1,4	3,7	0,7	0,0	1,1	0,4	1,1
FM45	24,75	25,26	24,75	24,60	24,8	0,4	1,7	0,4	1,0	1,7	0,1	0,4	0,1	0,2	0,4
FM60	19,71	19,66	20,47	20,30	20,0	1,6	1,9	2,2	1,3	2,2	0,3	0,4	0,4	0,3	0,4
FA45 G	20,63	20,86	19,86	21,09	20,6	0,1	1,2	3,6	2,3	3,6	0,0	0,2	0,7	0,5	0,7
FA45 F	14,77	15,71	14,95	14,18	14,9	0,9	5,4	0,3	4,8	5,4	0,1	0,8	0,0	0,7	0,8

Tabela A-3: Resistência à compressão em corpos de prova cilíndricos na idade de 7 dias.

ARGAMASSAS	7 DIAS														
	Resistência à Compressão (MPa)					Desvio Relativo (%)					Desvio Absoluto (MPa)				
	CP1	CP2	CP3	CP3	Média	CP1	CP2	CP3	CP4	Máx.	CP1	CP2	CP3	CP4	Máx.
REF	31,70	35,88*	34,58	32,80	33,0	4,0	-	4,7	0,7	4,7	1,3	-	1,6	0,2	1,6
F15	30,38	30,92	30,33	30,58	30,6	0,6	1,2	0,7	0,1	1,2	0,2	0,4	0,2	0,0	0,4
F30	22,66	23,15	22,28	21,98	22,5	0,7	2,8	1,0	2,4	2,8	0,1	0,6	0,2	0,5	0,6
F45	20,42	19,81	20,65	21,44	20,6	0,8	3,7	0,3	4,2	4,2	0,2	0,8	0,1	0,9	0,9
F60	11,31	10,98	10,80	10,80	11,0	3,1	0,1	1,6	1,6	3,1	0,3	0,0	0,2	0,2	0,3
A15	40,85	42,73	40,13	43,98	41,9	2,6	1,9	4,3	4,9	4,9	1,1	0,8	1,8	2,1	2,1
A30	39,24	40,62	41,33	40,01	40,3	2,6	0,8	2,6	0,7	2,6	1,1	0,3	1,0	0,3	1,1
A45	33,46	33,74	31,88	34,05	33,3	0,5	1,4	4,2	2,3	4,2	0,2	0,5	1,4	0,8	1,4
A60	27,07	27,17	27,32	26,59	27,0	0,1	0,5	1,1	1,7	1,7	0,0	0,1	0,3	0,5	0,5
M15	49,40	50,78	52,15	51,08	50,9	2,9	0,2	2,6	0,5	2,9	1,5	0,1	1,3	0,2	1,5
M30	51,24	51,39	50,40	51,75	51,2	0,1	0,4	1,6	1,1	1,6	0,0	0,2	0,8	0,6	0,8
M45	41,72	41,00	41,13	41,61	41,4	0,9	0,9	0,6	0,6	0,9	0,4	0,4	0,2	0,2	0,4
M60	20,68	21,01	20,45	20,17	20,6	0,5	2,1	0,6	2,0	2,1	0,1	0,4	0,1	0,4	0,4
FA15	42,43	44,34	41,56	41,46	42,4	0,0	4,5	2,1	2,3	4,5	0,0	1,9	0,9	1,0	1,9
FA30	39,52	40,90	39,09	40,62	40,0	1,3	2,2	2,4	1,5	2,4	0,5	0,9	0,9	0,6	0,9
FA45	33,41	34,99	34,96	36,47	35,0	4,4	0,1	0,0	4,3	4,4	1,5	0,0	0,0	1,5	1,5
FA60	26,97	26,48	27,10	25,39	26,5	1,8	0,0	2,3	4,1	4,1	0,5	0,0	0,6	1,1	1,1
FM15	43,11	47,06	46,30	45,86	45,6	5,4	3,2	1,6	0,6	5,4	2,5	1,5	0,7	0,3	2,5
FM30	48,36	47,06	47,09	47,16	47,4	2,0	0,8	0,7	0,5	2,0	0,9	0,4	0,3	0,3	0,9
FM45	42,30	41,51	41,79	42,02	41,9	0,9	0,9	0,3	0,3	0,9	0,4	0,4	0,1	0,1	0,4
FM60	32,77	33,46	32,72	32,72	32,9	0,4	1,6	0,6	0,6	1,6	0,1	0,5	0,2	0,2	0,5
FA45 G	33,84	34,23	34,10	34,23	34,1	0,7	0,4	0,0	0,4	0,7	0,3	0,1	0,0	0,1	0,3
FA45 F	31,45	32,34	32,90	34,43	32,8	4,1	1,3	0,4	5,0	5,0	1,3	0,4	0,1	1,6	1,6

NOTA: A NBR 7215:1996 permite eliminação de 1 corpo de prova. Legenda: (*) – corpo de prova eliminado

Tabela A-4: Resistência à compressão em corpos de prova cilíndricos na idade de 7 dias.

ARGAMASSAS	28 DIAS														
	Resistência à Compressão (MPa)					Desvio Relativo (%)					Desvio Absoluto (MPa)				
	CP 1	CP 2	CP 3	CP 4	Média	CP1	CP2	CP3	CP4	Máx.	CP1	CP2	CP3	CP4	Máx.
REF	45,28	45,51	42,35	43,55	44,2	2,5	3,0	4,1	1,4	4,1	1,1	1,3	1,8	0,6	1,8
F15	40,57	40,82	40,21	40,62	40,6	0,0	0,7	0,8	0,2	0,8	0,0	0,3	0,3	0,1	0,3
F30	29,31	30,61	30,86	31,30	30,5	4,0	0,3	1,1	2,5	4,0	1,2	0,1	0,3	0,8	1,2
F45	22,87	21,90	22,84	22,13	22,4	1,9	2,4	1,8	1,4	2,4	0,4	0,5	0,4	0,3	0,5
F60	14,13	13,80	12,89	13,85	13,7	3,4	1,0	5,7	1,4	5,7	0,5	0,1	0,8	0,2	0,8
A15	50,24	52,69	51,75	53,89	52,1	3,6	1,1	0,8	3,3	3,6	1,9	0,5	0,4	1,7	1,9
A30	53,25	54,22	55,16	54,01	54,2	1,7	0,1	1,8	0,3	1,8	0,9	0,1	1,0	0,1	1,0
A45	49,38	51,67	50,22	49,40	50,2	1,6	3,0	0,1	1,5	3,0	0,8	1,5	0,1	0,8	1,5
A60	46,12	47,80	46,65	47,82	47,1	2,1	1,5	0,9	1,5	2,1	1,0	0,7	0,4	0,7	1,0
M15	56,02	62,44*	55,92	60,02	57,3	2,3	-	2,4	4,7	4,7	1,3	-	1,4	2,7	2,7
M30	59,97	61,52	60,15	60,71	60,6	1,0	1,5	0,7	0,2	1,5	0,6	0,9	0,4	0,1	0,9
M45	65,09	68,63	60,58*	68,83	67,5	3,6	1,6	-	1,9	3,6	2,4	1,1	-	1,3	2,4
M60	50,88	50,65	49,68	52,28	50,9	0,0	0,4	2,3	2,8	2,8	0,0	0,2	1,2	1,4	1,4
FA15	53,10	50,04	49,81	51,41	51,1	3,9	2,1	2,5	0,6	3,9	2,0	1,1	1,3	0,3	2,0
FA30	44,26	43,72	43,32	46,98	44,6	0,7	1,9	2,8	5,4	5,4	0,3	0,8	1,3	2,4	2,4
FA45	43,34	41,05	40,41	41,69	41,6	4,1	1,4	2,9	0,2	4,1	1,7	0,6	1,2	0,1	1,7
FA60	38,07	40,49	40,52	40,92	40,0	4,8	1,2	1,3	2,3	4,8	1,9	0,5	0,5	0,9	1,9
FM15	52,84	53,91	55,03	52,46	53,6	1,3	0,7	2,7	2,1	2,7	0,7	0,4	1,5	1,1	1,5
FM30	57,68	59,84	57,50	56,92	58,0	0,5	3,2	0,8	1,8	3,2	0,3	1,9	0,5	1,1	1,9
FM45	57,99	58,88	59,33	58,47	58,7	1,2	0,4	1,1	0,3	1,2	0,7	0,2	0,7	0,2	0,7
FM60	53,10	50,04	49,81	51,41	51,1	3,9	2,1	2,5	0,6	3,9	2,0	1,1	1,3	0,3	2,0
FA45 G	42,53	39,70	41,00	42,17	41,3	2,8	4,0	0,8	2,0	4,0	1,2	1,6	0,4	0,8	1,6
FA45 F	39,60	42,71	40,72	38,81	40,5	2,1	5,6	0,6	4,1	5,6	0,9	2,2	0,3	1,6	2,2

NOTA: A NBR 7215:1996 permite eliminação de 1 corpo de prova. Legenda: (*) – corpo de prova eliminado

Tabela A-5: Resistência à compressão em corpos de prova cilíndricos na idade de 7 dias.

ARGAMASSAS	91 DIAS														
	Resistência à Compressão (MPa)					Desvio Relativo (%)					Desvio Absoluto (MPa)				
	CP 1	CP 2	CP 3	CP 4	Média	CP1	CP2	CP3	CP4	Máx.	CP1	CP2	CP3	CP4	Máx.
REF	47,85	46,60	48,46	48,59	47,9	0,1	2,7	1,2	1,5	2,7	0,0	1,3	0,6	0,7	1,3
F15	42,60	46,12	41,41	44,72	43,7	2,5	5,5	5,3	2,3	5,5	1,1	2,4	2,3	1,0	2,4
F30	33,28	33,77	32,90	33,08	33,3	0,1	1,5	1,1	0,5	1,5	0,0	0,5	0,4	0,2	0,5
F45	22,74	22,46	22,61	22,89	22,7	0,3	1,0	0,3	1,0	1,0	0,1	0,2	0,1	0,2	0,2
F60	14,80	14,13	14,31	14,08	14,3	3,2	1,4	0,1	1,7	3,2	0,5	0,2	0,0	0,2	0,5
A15	50,88	49,17	47,57	49,22	49,2	3,4	0,1	3,3	0,0	3,4	1,7	0,0	1,6	0,0	1,7
A30	49,86	50,88	49,71	53,10	50,9	2,0	0,0	2,3	4,3	4,3	1,0	0,0	1,2	2,2	2,2
A45	44,67	45,69	45,89	42,76	44,8	0,2	2,1	2,5	4,5	4,5	0,1	0,9	1,1	2,0	2,0
A60	48,92	47,93	48,03	48,05	48,2	1,4	0,6	0,4	0,4	1,4	0,7	0,3	0,2	0,2	0,7
M15	64,89	65,80	67,20	65,17	65,8	1,3	0,1	2,2	0,9	2,2	0,9	0,0	1,4	0,6	1,4
M30	68,99	69,16	63,38	67,38	67,2	2,6	2,9	5,7	0,2	5,7	1,8	1,9	3,8	0,2	3,8
M45	75,56	74,59	71,41	65,47*	73,9	2,3	1,0	3,3	-	3,3	1,7	0,7	2,4	-	2,4
M60	60,81	57,58	59,13	58,32	59,0	3,1	2,3	0,3	1,1	3,1	1,9	1,4	0,2	0,6	1,9
FA15	52,79	52,79	56,36	53,99	54,0	2,2	2,2	4,4	0,0	4,4	1,2	1,2	2,4	0,0	2,4
FA30	52,26	51,01	50,83	52,26	51,6	1,3	1,1	1,5	1,3	1,5	0,7	0,6	0,8	0,7	0,8
FA45	46,14	46,37	45,23	47,06	46,2	0,1	0,4	2,1	1,9	2,1	0,1	0,2	1,0	0,9	1,0
FA60	46,45	48,31	47,65	48,03	47,6	2,4	1,5	0,1	0,9	2,4	1,2	0,7	0,0	0,4	1,2
FM15	59,44	59,08	59,74	58,75	59,3	0,3	0,3	0,8	0,8	0,8	0,2	0,2	0,5	0,5	0,5
FM30	61,17	62,49	61,93	62,01	61,9	1,2	1,0	0,1	0,2	1,2	0,7	0,6	0,0	0,1	0,7
FM45	58,88	61,50	64,91	61,55	61,7	4,6	0,3	5,2	0,3	5,2	2,8	0,2	3,2	0,2	3,2
FM60	60,68	55,80	58,49	58,32	58,3	4,0	4,3	0,3	0,0	4,3	2,4	2,5	0,2	0,0	2,5
FA45 G	42,53	43,19	43,72	43,93	43,3	1,9	0,4	0,9	1,4	1,9	0,8	0,2	0,4	0,6	0,8
FA45 F	49,91	52,15	53,78	52,43	52,1	4,1	0,2	3,3	0,7	4,1	2,2	0,1	1,7	0,4	2,2

NOTA: A NBR 7215:1996 permite eliminação de 1 corpo de prova. Legenda: (*) – corpo de prova eliminado