

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

**AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES DA ARGAMASSA  
COM UTILIZAÇÃO DE CIMENTO LC<sup>3</sup>**

**JULIA DE OLIVEIRA SOARES**

**ORIENTADORA: VALDIRENE MARIA S. CAPUZZO**  
**COORIENTADOR: JOÃO HENRIQUE DA S. REGO**

**MONOGRAFIA DE PROJETO FINAL EM ENGENHARIA  
CIVIL**

**BRASÍLIA / DF: JULHO/2018**

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

**AValiação DAS PROPRIEDADES DA ARGAMASSA  
COM UTILIZAÇÃO DE CIMENTO LC<sup>3</sup>**

**JULIA DE OLIVEIRA SOARES**

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

**APROVADA POR:**

---

**PROF.<sup>a</sup> VALDIRENE MARIA S. CAPUZZO, DSc. (UnB)  
(ORIENTADORA)**

---

**PROF. JOÃO HENRIQUE DA S. REGO, DSc. (UnB)  
(COORIENTADOR)**

---

**PROF. RODRIGO DE MELO LAMEIRAS, DSc. (UnB)  
(EXAMINADOR INTERNO)**

---

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

**DATA: BRASÍLIA/DF, 02 de JULHO de 2018.**

## **FICHA CATALOGRÁFICA**

SOARES, JULIA DE OLIVEIRA

Avaliação das propriedades da argamassa com utilização de cimento LC<sup>3</sup> [Distrito Federal] 2018.

ix, 71p., 297 mm (ENC/FT/UnB, Bacharel, Engenharia Civil, 2018)

Monografia de Projeto Final - Universidade de Brasília. Faculdade de Tecnologia. Departamento de Engenharia Civil e Ambiental.

1. Adições minerais

2. Cimento LC<sup>3</sup>

3. Argila calcinada

4. Fíler calcário

5. Resistência à compressão

I. ENC/FT/UnB

II. Título (série)

## **REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA**

SOARES, J.O. (2018). Avaliação das propriedades da argamassa com utilização de cimento LC<sup>3</sup>. Monografia de Projeto Final, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 71 p.

## **CESSÃO DE DIREITOS**

NOME DO AUTOR: Julia de Oliveira Soares

TÍTULO DA MONOGRAFIA DE PROJETO FINAL: Avaliação das propriedades da argamassa com utilização de cimento LC<sup>3</sup>

GRAU / ANO: Bacharel em Engenharia Civil / 2018

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

---

Julia de Oliveira Soares

SHIGS 715, bloco I, casa 32. Asa Sul.

70381-709 - Brasília/DF - Brasil

# SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	1
1.1. IMPORTÂNCIA DO TEMA .....	1
1.2. MOTIVAÇÃO PARA A REALIZAÇÃO DA PESQUISA.....	2
1.3. OBJETIVO.....	3
<b>1.3.1. Objetivo geral</b> .....	3
<b>1.3.2. Objetivos Específicos</b> .....	3
1.4. ESTRUTURA DO TRABALHO .....	3
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	5
2.1. CIMENTO PORTLAND .....	5
2.2. ARGILA CALCINADA .....	8
2.3. METACAULIM.....	11
2.4. FÍLER.....	14
2.5. O CIMENTO LC <sup>3</sup> : “LIMESTONE CALCINED CLAY CEMENT” .....	16
<b>2.5.1. Principais fatores que influenciam as propriedades mecânicas do cimento LC<sup>3</sup></b> ..	20
<b>3. METODOLOGIA</b> .....	29
3.1. MATERIAIS UTILIZADOS .....	31
<b>3.1.1. Clínquer e gesso</b> .....	31
<b>3.1.2. Areia</b> .....	31
<b>3.1.3. Argila calcinada e filer calcário</b> .....	32
<b>3.1.4. Metacaulim</b> .....	32
<b>3.1.5. Aditivo Superplastificante</b> .....	32
3.2. PROCEDIMENTOS .....	32
<b>3.2.1. Caracterização dos materiais</b> .....	33
<b>3.2.2. Argamassas</b> .....	35
<b>3.2.3. Pastas de cimento</b> .....	39
<b>4. ANÁLISE DE RESULTADOS</b> .....	45
4.1. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS.....	45
<b>4.1.1. Massa específica</b> .....	45
<b>4.1.2. Finura dos materiais</b> .....	45
<b>4.1.3. Difração de raios-X</b> .....	46
4.2. ARGAMASSAS .....	50
<b>4.2.1. Consistência das argamassas</b> .....	50
<b>4.2.2. Resistência à compressão</b> .....	51
<b>4.2.3. Absorção de água</b> .....	54

4.3.	PASTAS DE CIMENTO .....	56
4.3.1.	Tempo de pega.....	56
4.3.2.	Difração de Raios-X.....	57
4.3.3.	Análise termogravimétrica (TG/DTG).....	58
4.3.4.	Espectroscopia de infravermelho.....	61
5.	CONCLUSÃO .....	63
6.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	64
	APÊNDICE.....	69

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2. 1 - Teor de hidróxido de cálcio em relação ao tempo após hidratação da pasta. (FERNANDEZ et al, 2010).....	9
Figura 2. 2 - Resistência à compressão aos 28 dias de argamassas com argila calcinada (FERNANDEZ et al, 2010).....	10
Figura 2. 3 - Sorptividade e porosidade capilar das argamassas com adição de argilas calcinadas (FERNANDEZ et al, 2010).....	11
Figura 2. 4 - Resistência à compressão de várias pastas de cimento mistas (OPC-Mk) a diferentes idades após hidratação (água/cimento 0,60) (Khater, 2011).....	12
Figura 2. 5 - Resistência à compressão simples das argamassas de referência e com caulim calcinado (OLIVEIRA et al, 2005).....	13
Figura 2. 6 - Densidade de sólidos de várias pastas de cimento mistas (OPC-Mk) a diferentes idades após hidratação. (KHATER, 2011).....	14
Figura 2. 7 - Mudanças na resistência à compressão do concreto em função do conteúdo de filer calcário na mistura (MARZOUKI, 2016).....	16
Figura 2. 8 - Resultados do experimento de porosimetria por intrusão de mercúrio para o cimento LC3 e a referência de cimento Portland (OPC) (SCRIVENER, 2014).....	17
Figura 2. 9 - Difratoograma contendo cimento Portland (OPC), Cimento com adição de metacaulim (MK30), Cimento com adição de calcário (LS15) e cimento LC <sup>3</sup> (MK-B45) a 1, 7, 28 e 90 dias (ANTONI et al, 2012).....	19
Figura 2. 10 - Resistência à compressão, aos 28 dias, de misturas contendo 70% de cimento e 30% de argila calcinada e filer calcário, como função da relação argila / argila + filer (DAMIDOT et al., 2011).....	21
Figura 2. 11 - Resistências à compressão relativas à referência para 1, 3, 7 e 28 dias (ROCCHI e OLIVEIRA, 2017). Na legenda, lê-se: 01:02: uma parte de argila para duas de filer calcário.....	22
Figura 2. 12 - Resistência à compressão de argamassas a 1,7,28 e 90 dias (ANTONI et al, 2012).....	23
Figura 2. 13 - Resistência à compressão das misturas em relação à resistência da referência de cimento Portland puro (ANTONI et al, 2012).....	24
Figura 2. 14 - Desenvolvimento da resistência à compressão para várias misturas contendo 50% de clínquer, 5% de gipsita, 15% de filer calcário e 30% de argila calcinada. As argilas foram coletadas na Índia, Brasil, Tailândia e Cuba (SCRIVENER, 2014).....	26
Figura 2. 15 - Resistência mecânica de argamassas para determinar influência do tamanho das partículas de clínquer a 3, 7 e 28 dias. CFF: clínquer grosso; FFF: clínquer fino. (VIZCAINO, 2015).....	27
Figura 3. 1 - Organograma do programa experimental.....	33
Figura 4. 1 – Difração de raios-X realizada no clínquer.....	47
Figura 4. 2 - Difração de raios-X realizada na argila calcinada e no metacaulim.....	48
Figura 4. 3 - Difração de raios-X realizada no gesso.....	49
Figura 4. 4 - Difração de raios-X realizada no filer calcário.....	50
Figura 4. 5 - Resistência à compressão simples das argamassas.....	52
Figura 4. 6 - Desempenho relativo das argamassas.....	53
Figura 4. 7 - Porcentagens de absorção de água e índices de vazios das argamassas REF, AC e MET55	
Figura 4. 8 - Difratoograma das pastas de cimento. Etr: Etringita; Hc: Hemicarboaluminatos; Mc: Monocarboaluminatos; CH: Portlandita.....	57
Figura 4. 9 - Resultado da análise de termogravimetria das pastas. (a) REF; (b) MET, (c) AC.....	59
Figura 4. 10 - Espectroscopia de Infravermelho realizada nas pastas de cimento.....	62

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2. 1 - Composições dos principais tipos de Cimento Portland (ABCP, 2016).....	6
Tabela 2. 2 - Formulações das misturas com argila e calcário "B" e das referências com quartzo "Ref" (ANTONI, 2012).....	23
Tabela 3. 1 - Variáveis dependentes e independentes .....	30
Tabela 3. 2 - Traços dos cimentos utilizados na pesquisa.....	35
Tabela 3. 3 - Quantidades dos materiais para fabricação de argamassas. ....	36
Tabela 3. 4 - Quantidade de materiais usada nos ensaios das pastas de cimento.....	40
Tabela 4. 1 - Massas específicas dos materiais .....	45
Tabela 4. 2 – Superfície específica de materiais e cimentos .....	46
Tabela 4. 3 - Consistência das argamassas e teores de superplastificante utilizados .....	51
Tabela 4. 4 - Resultados do ensaio de absorção por imersão realizado nas argamassas.....	54
Tabela 4. 5 - Teores de água/cimento e tempos de início e fim de pega para cada traço de cimento estudado.....	56
Tabela 4. 6 - Massa inicial, perdas de massa e teores de CH, C-S-H e CaCO <sub>3</sub> estimados.....	60

## RESUMO

O cimento é um material consumido em larga escala em todo o planeta. Como o processo de fabricação do clínquer, principal constituinte do cimento, incorre em altas emissões de CO<sub>2</sub> e gastos de energia, torna-se oportuna a busca por alternativas menos poluentes e mais econômicas de cimentos. Pesquisas recentes têm mostrado que é possível se manter boas propriedades do cimento substituindo-se aproximadamente 50% de clínquer por material pozolânico e filer calcário, gerando um novo tipo de cimento, referido na literatura como LC<sup>3</sup>. O objetivo deste trabalho foi investigar as propriedades de dois tipos de cimentos LC<sup>3</sup> e compará-las com as propriedades de um cimento sem adições minerais, identificando como as adições geraram efeitos isoladamente e em conjunto nas propriedades dos cimentos. Ambos os cimentos LC<sup>3</sup> foram feitos com 45% de teor, em massa, de adições minerais: um com 30% de metacaulim e 15% de filer calcário, e o outro com 30% de argila calcinada e 15% de filer calcário. Foram realizados ensaios em argamassas frescas para determinar o espalhamento e em argamassas endurecidas para determinar a resistência à compressão simples e a absorção de água por imersão. Para melhor interpretar os resultados destas análises, foram investigados, em pastas de cimento endurecidas, os produtos de hidratação dos cimentos por meio dos ensaios de espectroscopia de infravermelho, termogravimetria e difração de raios-X. Foi realizado também o ensaio de tempo de pega nas pastas de cimento frescas. Os resultados dos ensaios em argamassas revelaram que os cimentos LC<sup>3</sup> em estado fresco apresentavam alta consistência em relação à referência. No estado endurecido, os cimentos LC<sup>3</sup> apresentaram desempenho superior apenas às idades de 3 e 7 dias na resistência à compressão, enquanto nas demais idades o desempenho foi consideravelmente inferior. Os ensaios de absorção de água retornaram resultados próximos para as três amostras; porém, a argamassa de referência apresentou desempenho ligeiramente superior. A avaliação dos produtos de hidratação retornou resultados que condiziam com o que já se esperava: maiores teores de CH, CaCO<sub>3</sub>, etringita e carboaluminatos nos cimentos LC<sup>3</sup>. Concluiu-se que os efeitos negativos da diluição do clínquer foram mais pronunciados em relação aos efeitos favoráveis resultantes do uso das adições minerais em conjunto, para ambos os traços de cimento LC<sup>3</sup>.

**Palavras-chave:** Adições minerais, cimento LC<sup>3</sup>, argila calcinada, filer calcário, resistência à compressão.



# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1. IMPORTÂNCIA DO TEMA

O cimento é, atualmente, um dos materiais industrializados mais consumidos pelo ser humano no mundo. Seu uso ocorre principalmente na construção civil, onde é empregado na fabricação de concretos e argamassas para a construção de fundações e elementos estruturais, assentamento de blocos, rejuntamento, revestimento, entre outras funções. O uso em larga escala do cimento se deve à sua grande versatilidade, moldabilidade, baixo custo e alta disponibilidade de suas matérias-primas. O cimento utilizado na construção civil é denominado, por convenção, de cimento Portland, e os tipos comercializados no Brasil são padronizados pela Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT (ABCP, 2016).

O cimento Portland é composto por clínquer, gesso e adições minerais. São vários os tipos de adições minerais disponíveis para uso no cimento, e cada uma delas traz diferentes benefícios quando utilizadas dentro de suas margens de proporções ideais. Os tipos e os teores das adições minerais são o que definem os tipos de cimento padronizados pela ABNT. O clínquer é o principal agente aglomerante do cimento, e é por isso o material que aparece em maior quantidade na maioria desses cimentos.

O clínquer é um material obtido pela calcinação de rochas calcárias e argilas a altas temperaturas, da ordem de 1400°C, seguida por moagem. (NEVILLE, 2011) Sabendo-se que é muito grande o volume de clínquer que deve ser fabricado para se atender a alta e contínua demanda mundial por cimento, torna-se compreensível o fato de a produção de clínquer demandar grande quantidade de combustíveis fósseis. A queima de combustíveis e as reações de decomposição do calcário no processo de fabricação do clínquer fazem com que a produção de cimento incorra em altas emissões de CO<sub>2</sub> na atmosfera. A produção de cimento é um processo bastante eficiente do ponto de vista ecológico, e os altos índices de emissão de CO<sub>2</sub> associados à sua produção se devem apenas pelo fato de o cimento ser produzido em volumes enormes pelo mundo inteiro (SCRIVENER, 2014).

O estudo das adições minerais no cimento é realizado com vários objetivos, os quais podem estar relacionados tanto à melhoria do desempenho e da durabilidade do cimento quanto à diminuição dos impactos ambientais causados pela sua fabricação. Do ponto de vista dos impactos ambientais, a substituição de parte do clínquer por materiais alternativos diminui a demanda pelo consumo de combustíveis fósseis e a consequente emissão de gases poluentes

provocados pela fabricação do clínquer. As adições minerais mais utilizadas no cimento são as escórias de alto-forno, as cinzas volantes, as argilas calcinadas e os materiais carbonáticos.

As escórias de alto-forno e as cinzas volantes são os materiais que, adicionados ao cimento, mais geram vantagens do ponto de vista dos benefícios ambientais, uma vez que estes materiais são considerados subprodutos poluidores. Desta forma, além de se encontrar um destino para estes resíduos, ocorre menor consumo de clínquer no cimento. Não se pode, contudo, propor um grau mais elevado de substituição do clínquer por esses materiais, pois a taxa de geração destes é muito menor que a taxa de fabricação de cimento demandada pela construção civil. Já as argilas calcinadas e o filer calcário são amplamente disponíveis pela superfície terrestre, e apresentam por isso alto potencial de utilização como substituintes do clínquer (SCRIVENER, 2014).

O cimento LC<sup>3</sup> (*Limestone Calcined Clay Cement*) é um tipo de cimento composto por clínquer, argila calcinada e filer calcário. Os cimentos LC<sup>3</sup> começaram a ser produzidos inicialmente em Cuba, de forma experimental, e o bom desempenho observado nesse tipo de cimento chamou a atenção de vários pesquisadores no mundo inteiro. Descobriu-se que o bom desempenho do cimento LC<sup>3</sup> foi alcançado devido a interações sinérgicas entre a argila calcinada e o filer calcário, além dos efeitos benéficos característicos de ambos os materiais isolados.

Esta pesquisa investigou a resistência à compressão, a absorção de água e avaliou os produtos de hidratação de cimentos LC<sup>3</sup> cujas proporções de substituição de clínquer foi de 45%, o qual é um teor elevado em relação aos cimentos Portland com presença de materiais pozolânicos ou carbonáticos.

## 1.2. MOTIVAÇÃO PARA A REALIZAÇÃO DA PESQUISA

No âmbito internacional, já existem alguns trabalhos sobre os cimentos LC<sup>3</sup>, como o de Scrivener (2014), Damidot et al (2011), e Antoni et al (2012), os quais investigaram, entre outros aspectos, sua resistência à compressão, sua porosidade, e suas características microscópicas, geralmente em função de diferentes teores de substituição de clínquer ou de variação na qualidade dos materiais utilizados. Os materiais utilizados são provenientes dos países pioneiros na pesquisa. Já em contexto nacional, é muito limitada a literatura disponível sobre este tema, o que indica que pouco se sabe sobre os cimentos LC<sup>3</sup> fabricados com materiais de origem brasileira.

Embora já existam alguns trabalhos tratando da resistência e da durabilidade de cimentos LC<sup>3</sup>, há poucos trabalhos que abordem a absorção de água em argamassas ou concretos com este tipo de cimento. Portanto, mostra-se oportuna uma abordagem desse parâmetro, uma vez que está relacionado à durabilidade de elementos fabricados com cimento LC<sup>3</sup>.

O presente trabalho tem como motivação proporcionar melhor entendimento sobre a estrutura microscópica do cimento LC<sup>3</sup> e as mudanças observadas durante sua hidratação, além de contribuir acrescentando informações referentes à absorção de água em argamassas produzidas com esse cimento.

### 1.3. OBJETIVO

#### 1.3.1. Objetivo geral

Essa pesquisa tem como objetivo geral fazer um estudo comparativo entre os cimentos LC<sup>3</sup> e o cimento Portland sem adições minerais, avaliando os produtos de hidratação e as propriedades mecânicas.

#### 1.3.2. Objetivos Específicos

Este trabalho possui os seguintes objetivos específicos:

- Observar as diferenças na consistência, no desempenho mecânico e na absorção de água entre o cimento Portland e cimentos LC<sup>3</sup> com 45% de substituição do clínquer por fíler calcário e argila calcinada ou metacaulim;
- Observar se a substituição da argila calcinada pelo metacaulim em um cimento LC<sup>3</sup> gera mudanças no desempenho do cimento;
- Identificar as diferenças entre os produtos de hidratação de pastas de cimento das amostras sem adição, da amostra de cimento LC<sup>3</sup> contendo metacaulim, e da amostra de cimento LC<sup>3</sup> contendo argila calcinada.

### 1.4. ESTRUTURA DO TRABALHO

Este trabalho foi organizado em seis capítulos. O primeiro capítulo apresenta uma introdução que explica a importância do tema, a motivação para a pesquisa e os objetivos geral e específicos do trabalho.

O segundo capítulo apresenta uma revisão bibliográfica de vários artigos com assuntos pertinentes a esta pesquisa, contendo as definições de cada um dos materiais envolvidos, os efeitos gerados por estes materiais quando adicionados ao cimento isoladamente, as variáveis que influenciam as ações destes materiais e por fim a definição do cimento LC<sup>3</sup>, seguida pelos resultados já obtidos de outras pesquisas envolvendo este cimento.

O terceiro capítulo contempla a metodologia que foi utilizada no trabalho. Nesta etapa definiram-se os experimentos a serem realizados na caracterização dos materiais, as análises a serem realizadas em argamassas e em pastas de cimento, as formas como os corpos de prova foram preparados e a quantidade de materiais requerida para seu preparo.

O quarto capítulo contém os resultados e a análise. Neste capítulo, é feita a comparação entre os cimentos estudados e a comparação com os resultados de pesquisas já realizadas, as quais são apresentadas na revisão bibliográfica.

O quinto e o sexto capítulo contém a conclusão deste trabalho e sugestões para trabalhos futuros.

A bibliografia utilizada é apresentada após o sexto capítulo.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. CIMENTO PORTLAND

O cimento é definido como um material que possui propriedades aglomerantes, as quais permitem agregar elementos que estão inicialmente isolados em seu interior, constituindo assim uma única massa sólida e compacta com elevada resistência mecânica. É utilizado na indústria para diversos fins, mas seu uso mais expressivo é na construção civil (NEVILLE, 2011). O cimento Portland é o componente aglomerante usado no concreto, que é o segundo material mais largamente produzido e consumido no planeta. Só em 2012, foram produzidos 3,8 bilhões de toneladas de cimento Portland no mundo (SNIC, 2013).

O cimento Portland utilizado na engenharia é um material cerâmico comercializado em forma de um pó fino que, ao entrar em contato com a água, sofre reações químicas que levam à formação de cristais de produtos hidratados que provocam seu endurecimento e consequente ganho de resistência mecânica. É denominado aglomerante hidráulico devido à necessidade de consumo de água nas reações de endurecimento, e ao fato de o produto endurecido ser resistente à ação da água. As matérias primas necessárias para a fabricação do cimento são o carbonato de cálcio, a sílica, o alumínio e o ferro, os quais são extraídos de rocha calcária e argila. Utiliza-se também o gesso (sulfato de cálcio) para ajuste do tempo de pega.

O uso de aglomerantes é feito em larga escala na construção civil há milhares de anos. No Antigo Egito utilizava-se como aglomerante o gesso calcinado. Os gregos e os romanos utilizavam calcário calcinado como aglomerante, e passaram depois a adicionar cal, areia e pedras, formando o primeiro concreto da história (NEVILLE, 2011).

O cimento Portland tem como principal composto o clínquer, que é um material obtido a partir da queima de matérias primas a altas temperaturas (aproximadamente 1450°C). As matérias-primas do clínquer, que são o calcário, a argila, e o minério de ferro, são bastante abundantes no planeta.

Para a fabricação do cimento, primeiramente a rocha calcária é britada, moída e misturada à argila. Essa mistura é em seguida adicionada ao forno, onde a alta temperatura a leva a fundir e se solidificar no formato de pequenas pelotas, as quais constituem o clínquer, e que são depois resfriadas e levadas a um moinho, onde são reduzidas a um pó fino. Na fase de moagem, adiciona-se gesso para se retardar o tempo de pega do cimento. O produto final, que é o clínquer com gesso, é um material altamente reativo que é utilizado como principal composto do cimento Portland, e cuja proporção de adição no cimento varia conforme o tipo

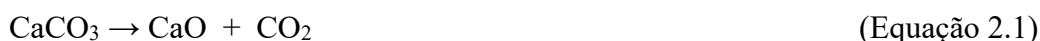
de cimento que se deseja fabricar. Os cimentos CP I e CP V, por exemplo, possuem os mais altos teores de clínquer com gesso (95 a 100%), enquanto os cimentos CP II, CP III e CP IV contêm teores menores, os quais podem variar bastante conforme o tipo de adição utilizado. O CP III é atualmente o cimento em que se consegue atingir menor teor de clínquer, o qual pode chegar a 25%. A tabela 2.1 mostra os principais tipos de cimento padronizados pela Associação Brasileira de Cimento Portland (ABCP, 2016).

Tabela 2. 1 - Composições dos principais tipos de Cimento Portland (ABCP, 2016)

Tipo de Cimento Portland	Sigla	Composição (% em massa)				Norma Brasileira
		Clínquer + gesso	Escória de alto-forno	Material Pozolânico	Material carbonático	
Comum	CP I	100	-	-	-	NBR 5732
	CP I-S	99-95	1-5	-	-	
Composto	CP II-E	94-56	6-34	-	0-10	NBR 11578
	CP II-Z	94-76	-	6-14	0-10	
	CP II-F	94-90	-	-	6-10	
Alto-forno	CP III	65-25	35-70	-	0-5	NBR 5735
Pozolânico	CP IV	85-45	-	15-50	0-5	NBR 5736
Alta Resistência Inicial	CP V -ARI	100-95	-	-	0-5	NBR 5733

A fabricação do clínquer é um processo que resulta em altíssima emissão global de CO<sub>2</sub> na atmosfera, levando-se em conta que sua produção ocorre em alta escala pelo mundo inteiro para atendimento de sua grande demanda, a qual tem crescido muito em países emergentes e em desenvolvimento. A emissão de CO<sub>2</sub> é resultado tanto das reações ocorridas no processo de transformação do calcário em clínquer quanto do uso de combustíveis e eletricidade no processo.

De acordo com Akan et al (2017), a calcinação do calcário é responsável pela maior parte das emissões de CO<sub>2</sub> provenientes da fabricação do cimento, emitindo 0,5 toneladas de gás carbônico para cada tonelada de cal virgem produzida. A decomposição do calcário é a principal reação decorrida da calcinação do calcário, e é um processo fundamental na produção do cimento Portland. Esta reação é mostrada pela equação 2.1.



Sendo:

CaCO<sub>3</sub> – Carbonato de cálcio;

CaO – Cal virgem ou óxido de cálcio;

CO<sub>2</sub> – Dióxido de carbono.

Sabendo-se que a produção de cimento e concreto é responsável por 5% a 8% de toda a emissão humana de CO<sub>2</sub> no mundo, sendo que aproximadamente 40% desta emissão decorre do uso de combustíveis e eletricidade e 60% é originado na reação de decomposição do clínquer (SCRIVENER, 2014), torna-se crescente entre a comunidade acadêmica a busca por alternativas de cimento menos agressivas ao meio ambiente.

Uma forma de se reduzir a poluição e o consumo de combustíveis causados pela fabricação do clínquer é o uso de um cimento com teor reduzido de clínquer, substituindo-se uma parcela deste material por adições minerais. Estão disponíveis no mercado vários cimentos compostos por clínquer e adições, conforme apresentado na tabela 1. Observa-se que o material que pode substituir o clínquer em maior escala é a escória de alto forno. Este material, contudo, não poderia ser mais largamente implementado na fabricação do cimento devido à sua baixa taxa de produção em relação à taxa de fabricação do cimento.

De acordo com Scrivener (2014), são poucas as adições minerais disponíveis em larga escala que poderiam permitir que indústrias no mundo todo aderissem à produção de cimentos mais sustentáveis. A autora destaca a argila e o calcário como exemplos de materiais com boa disponibilidade pelo planeta. Ela ressalta ainda que a argila calcinada, quando utilizada como única adição mineral no cimento, pode trazer vantagens quando substitui até 30% do clínquer no cimento. Neville (2011) afirmou que o filer, em pequenas quantidades, traz efeitos benéficos ao cimento, mas quando a substituição chega a teores entre 10% e 12%, notam-se perdas na resistência à compressão do cimento.

Uma proposta recente para a composição do cimento é o uso de uma mistura de filer calcário e argila calcinada como material suplementar. Antoni et al (2012) investigaram argamassas e pastas de cimento feitas com essa mistura e comprovaram que estes dois materiais suplementares apresentam um efeito sinérgico quando combinados e misturados ao clínquer, resultando em ganhos nas suas propriedades. Espera-se que, devido a este efeito sinérgico entre esses dois materiais, seja possível aumentar a taxa de substituição de clínquer sem que haja perdas nas principais propriedades do cimento, como resistência mecânica e densidade de sólidos (ANTONI et al, 2012). Por se tratarem de materiais bastante abundantes no mundo inteiro, seria possível uma larga implementação desta mistura na fabricação do cimento em escala global.

## 2.2. ARGILA CALCINADA

A argila calcinada é considerada um material pozolânico porque, quando presente em um cimento em fase de hidratação, provoca a chamada reação pozolânica, que consome um produto da reação do clínquer, o hidróxido de cálcio (CH), para formar compostos hidratados, como o silicato de cálcio hidratado (C-S-H), que são responsáveis pelo endurecimento e ganho de resistência do cimento. O produto final da reação pozolânica é semelhante ao produto de hidratação direta do clínquer, o qual permite o ganho de uma resistência mecânica comparável à do clínquer (MEDINA, 2011).

As pozolanas são adições naturais ou artificiais que contêm elevado teor de sílica reativa. Este material, isoladamente, é inerte, mas quando em forma de pó fino e em presença de umidade, reage com o hidróxido de cálcio, formando compostos hidratados com propriedades cimentícias. É importante que a sílica presente nas pozolanas esteja em estado vítreo, ou seja, amorfo, pois isto a torna instável e conseqüentemente altamente reativa, enquanto as sílicas em forma cristalina são mais estáveis e por isso, menos reativas (NEVILLE, 2011). A porção vítrea da amostra pode ser determinada por análises de microestrutura como a difração de raios-X.

De acordo com Medina (2011), a interação das pozolanas com o clínquer, além de favorecer a resistência do produto final, confere propriedades especiais ao cimento. Por se tratar de um material mais fino que o cimento, a pozolana promove uma otimização da distribuição granulométrica da mistura, aumentando a densidade de sólidos na massa (efeito filler). O resultado é uma maior retenção de água, que facilita a hidratação do cimento. Isto resulta também em maior coesão e redução da exsudação e da segregação do cimento, facilitando o acabamento final.

O processo de calcinação da argila tem como objetivo desfazer a estrutura cristalina dos argilominerais presentes na argila, levando-os a atingir um estado vítreo e se tornarem reativos, o que lhes atribui uma maior pozolanicidade. O tipo de argilomineral predominante e a temperatura de calcinação são fatores altamente influentes na reatividade do produto final. De acordo com Fernandez et al (2010), a caulinita é conhecida por ser o argilomineral mais adequado para a fabricação de pozolanas, e há várias pesquisas que confirmam isso. O autor investigou em sua pesquisa a reatividade de três argilominerais diferentes após a calcinação, avaliando o consumo de CH em pastas de cimento com estas argilas após a hidratação. Também foram realizados ensaios à compressão em argamassas com estas argilas, e testes de absorção por capilaridade em argamassas, para comparar suas densidades de sólidos.



O teor de CH das amostras foi obtido por meio das técnicas de termogravimetria (TG/DTA) e análise de imagens fornecidas por elétrons retroespalhados (BSE-IA). O teor de substituição em massa do clínquer por argilas calcinadas foi de 30%. Na figura 2.1, as amostras são identificadas por uma letra, que indica o argilomineral predominante (k, m e i indicam caulinita, montmorilonita e ilita, respectivamente) e um número, que indica a temperatura de calcinação a que foram submetidas. As amostras “filler” e “opc” referem-se às amostras de cimento com fíler e de cimento Portland sem adições, respectivamente. Estas duas amostras são para fins de comparação. De acordo com o autor, a amostra com fíler é a mais adequada para comparação com as amostras com argila, pois caso uma argila não seja reativa, se comportará como um fíler, pois é um material inerte e mais fino que o cimento.

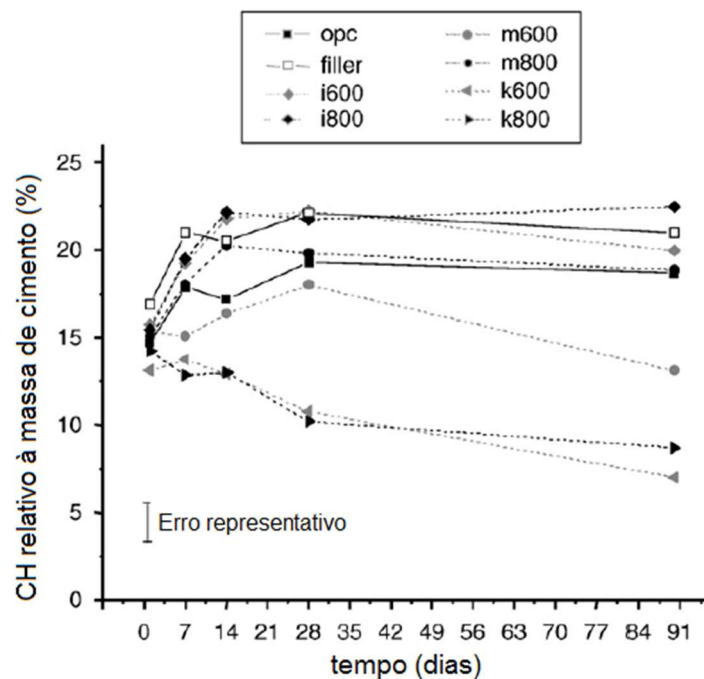


Figura 2. 1 - Teor de hidróxido de cálcio em relação ao tempo após hidratação da pasta. (FERNANDEZ et al, 2010)

Observando-se a figura 2.1, pode-se concluir que a caulinita calcinada foi a mais reativa de todas. A ilita calcinada teve resultados muito parecidos com o fíler, o que indica que este material apresenta reatividade praticamente nula. A montmorilonita calcinada a 600°C apresentou reatividade considerável principalmente após os 28 dias, porém menor que a da caulinita, enquanto a montmorilonita calcinada a 800°C apresentou reatividade muito baixa, o que indica que esse material é bastante sensível à temperatura de calcinação em relação às outras

argilas. O resultado desta análise mostra o quanto a caulinita apresenta um potencial de reatividade superior em relação a outras argilas bastante comuns na superfície terrestre.

Como a reatividade das pozolanas está fortemente relacionada ao ganho de resistência à compressão do cimento, o autor realizou ensaios de resistência à compressão em argamassas feitas com a adição das argilas calcinadas. Na figura 2.2 são apresentados os resultados dos ensaios de resistência à compressão realizados na mesma pesquisa.

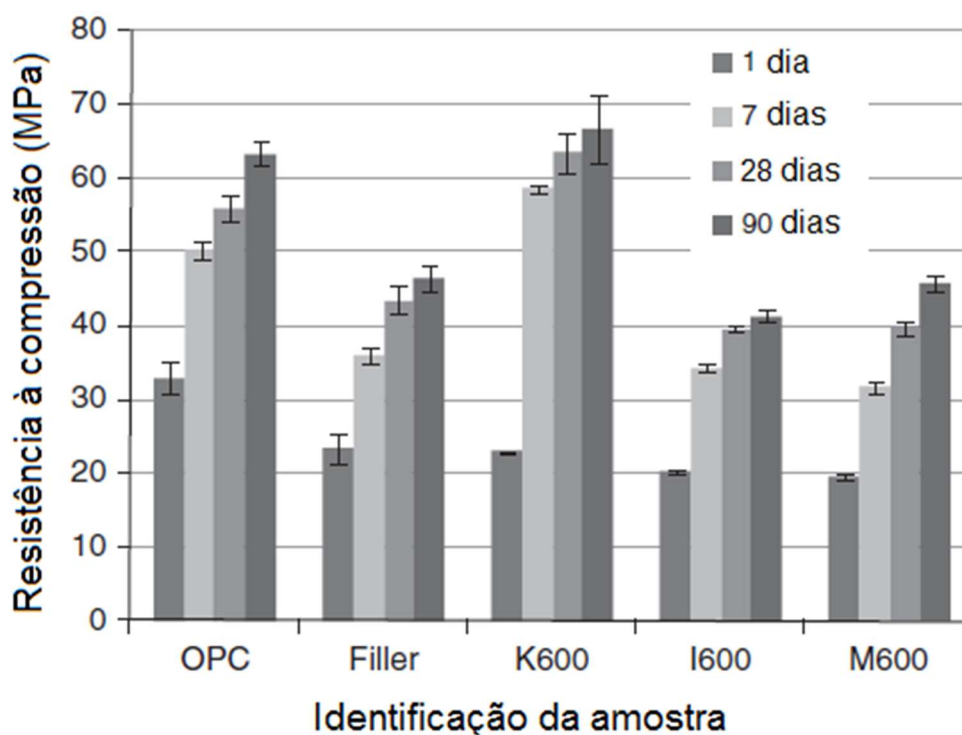


Figura 2. 2 - Resistência à compressão aos 28 dias de argamassas com argila calcinada (FERNANDEZ et al, 2010)

Pode-se observar, na figura 2.2, que a amostra com argila caulínica apresentou desempenho levemente superior ao da referência de cimento Portland e bastante superior ao da amostra com fíler a partir dos 7 dias, o que foi atribuído à alta atividade pozolânica da amostra com caulinita calcinada. Os resultados das amostras com ilita e montmorilonita foram coerentes com o que se observou na análise do consumo de CH. Estes materiais, por terem pozolanicidade fraca ou nula, não proporcionaram ganhos na resistência à compressão das argamassas. O ganho tardio de reatividade observado na amostra M600 (figura 2.1) pareceu não ter gerado efeito considerável na resistência mecânica da argamassa. Os resultados desta análise confirmam que a caulinita é um material com grande potencial de ativação e uso para fabricação de pozolanas.

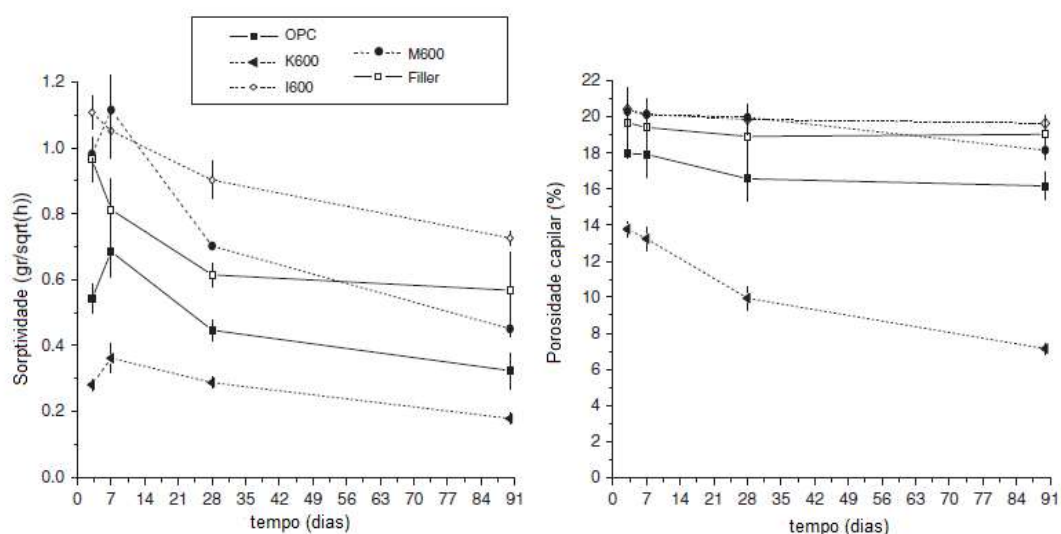


Figura 2. 3 - Sorptividade e porosidade capilar das argamassas com adiao de argilas calcinadas (FERNANDEZ et al, 2010)

Fernandez et al (2010) tambem realizou ensaios para determinaao das propriedades de sorptividade (potencial de absorao de lquidos por capilaridade), a fim de explorar parmetros que influenciassem a durabilidade das argamassas com adiao de argilas calcinadas. Os resultados desta anlise so mostrados na figura 2.3.

Na figura 2.3, pode-se ver que a argila caulinitica trouxe benefcios  argamassa, tornando-a mais compacta e menos porosa, com valores de sorptividade e porosidade capilar inferiores aos do cimento Portland. As outras argilas apresentaram desempenho fraco nesse quesito, com valores dos dois parmetros superiores aos valores da amostra com filler.

Pode-se concluir, com a pesquisa de Fernandez et al (2010), que a argila caulinitica calcinada, quando adicionada ao cimento,  capaz de proporcionar mudanas que, alem de aumentar sua resistncia mecânica, podem trazer benefcios para sua durabilidade. Estes efeitos, contudo, dependem do teor de argila calcinada presente no cimento, da qualidade da argila utilizada, e do tipo de tratamento termico que a argila foi submetida. Estes fatores sero abordados nos proximos itens.

### 2.3. METACAULIM

Como provado no item anterior, as argilas que produzem melhor resultado para uso no cimento so as argilas cauliniticas. As argilas cauliniticas esto disponiveis em abundancia pelo mundo. Estas argilas, quando submetidas a tratamento termico entre 600 e 800°C, sofrem uma reaao de desidroxilaao da sua estrutura cristalina, a qual da origem  metacaulinita, uma

substância com alta atividade pozolânica (ANTONI et al, 2012). O metacaulim é um geopolímero pozolânico constituído basicamente de sílica e alumina na fase amorfa. Este material é obtido a partir da calcinação de argilas mais nobres, que são as argilas com alto teor de caulinita, o que o leva a possuir elevado teor de metacaulinita.

Khater (2011) realizou testes de compressão em cimentos com diferentes teores de metacaulim, com substituição em massa de clínquer variando de 0 a 30%, e pode-se observar que, até 25% de substituição de clínquer por metacaulim, há aumento na resistência à compressão, mas ao se ultrapassar esse teor, a resistência sofre declínio. Os dados são apresentados na figura 2.4.

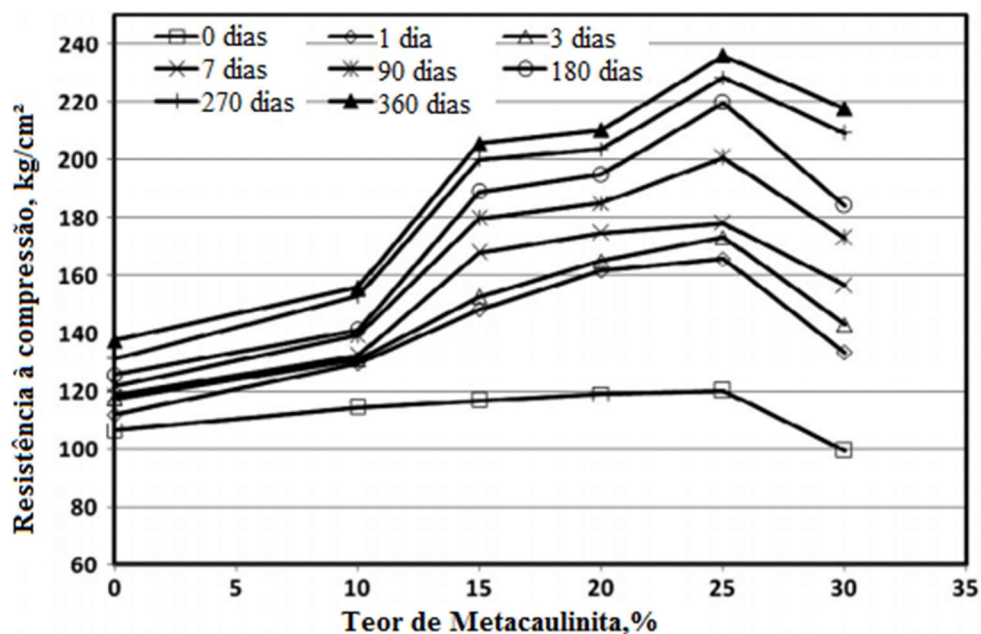


Figura 2. 4 - Resistência à compressão de várias pastas de cimento mistas (OPC-Mk) a diferentes idades após hidratação (água/cimento 0,60) (Khater, 2011).

É importante ressaltar que a proporção de material pozolânico que gera melhores ganhos de resistência depende da qualidade do caulim utilizado, da temperatura e do tempo que foram utilizados na calcinação, e também da finura do composto. Oliveira et al (2005) realizaram ensaios de resistência à compressão em argamassas com caulins calcinados a diferentes temperaturas e com diferentes finuras, e pode-se observar que, utilizando-se um caulim que passa na peneira #200, tratado a temperaturas entre 800 e 900°C, a melhor proporção de substituição foi de 40%. Contudo, se for utilizado um caulim mais fino, que passa na peneira

#325, calcinado a temperaturas iguais, o melhor teor de substituição passa a ser de 30%. Os resultados desta pesquisa são mostrados nos gráficos da figura 2.5.

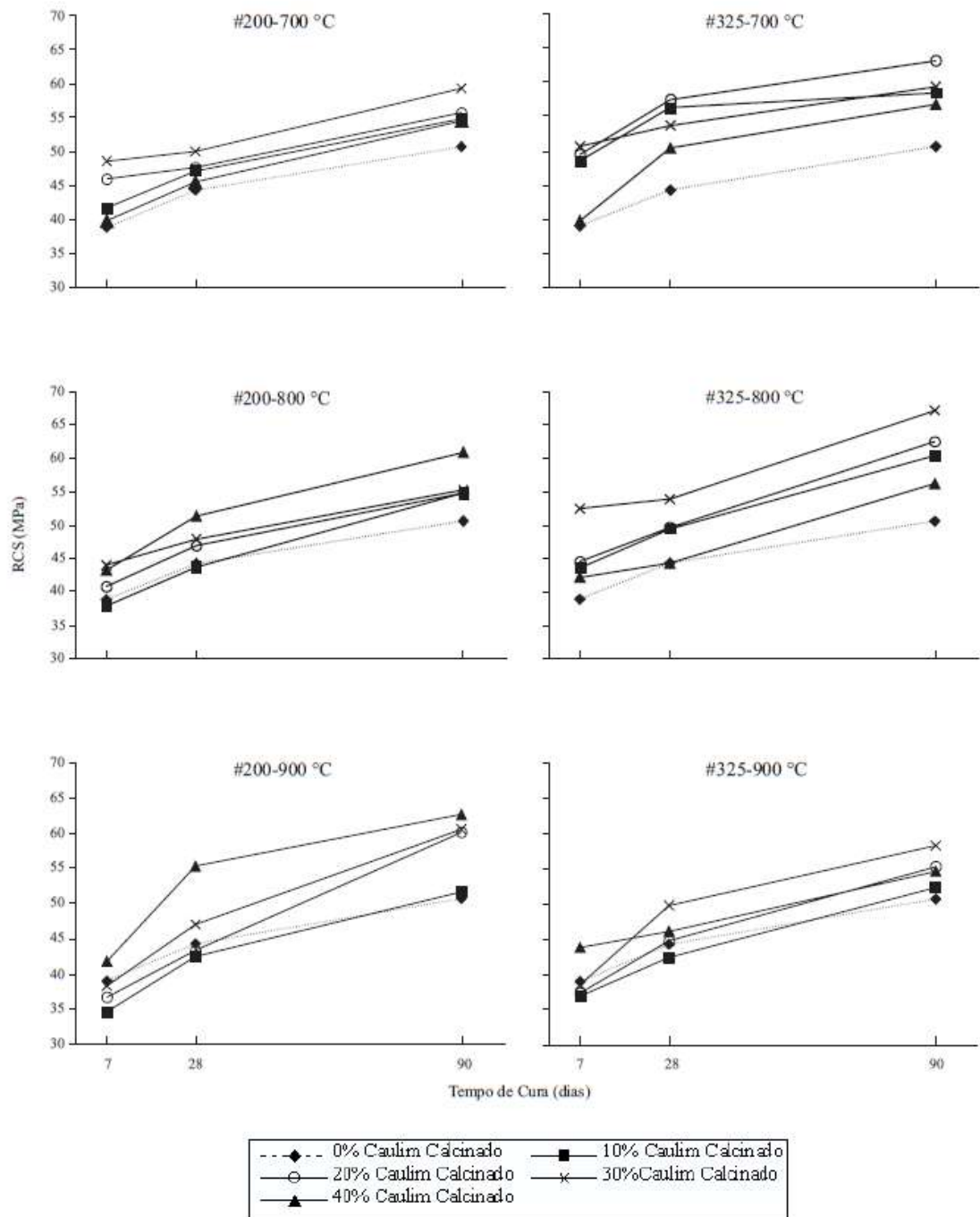


Figura 2. 5 - Resistência à compressão simples das argamassas de referência e com caulim calcinado (OLIVEIRA et al, 2005).

Khater (2011) realizou testes de absorção de água em amostras com teores variados de metacaulim. A tendência observada foi semelhante ao ensaio de compressão, com maiores valores de densidade de sólidos registrados na amostra com 25% de metacaulim. Khater atribuiu

esta elevação da densidade à maior presença de materiais cimentícios e ao aumento da compactação proveniente da estrutura pouco porosa (<0,3µm) da metacaulinita. Já o decréscimo na densidade de sólidos para teores mais elevados da adição mineral foi atribuído à cessão das reações pozolânicas, com conseqüente acúmulo de materiais inertes, resultando em maior presença de poros nas amostras. Os resultados estão expressos na figura 2.6.

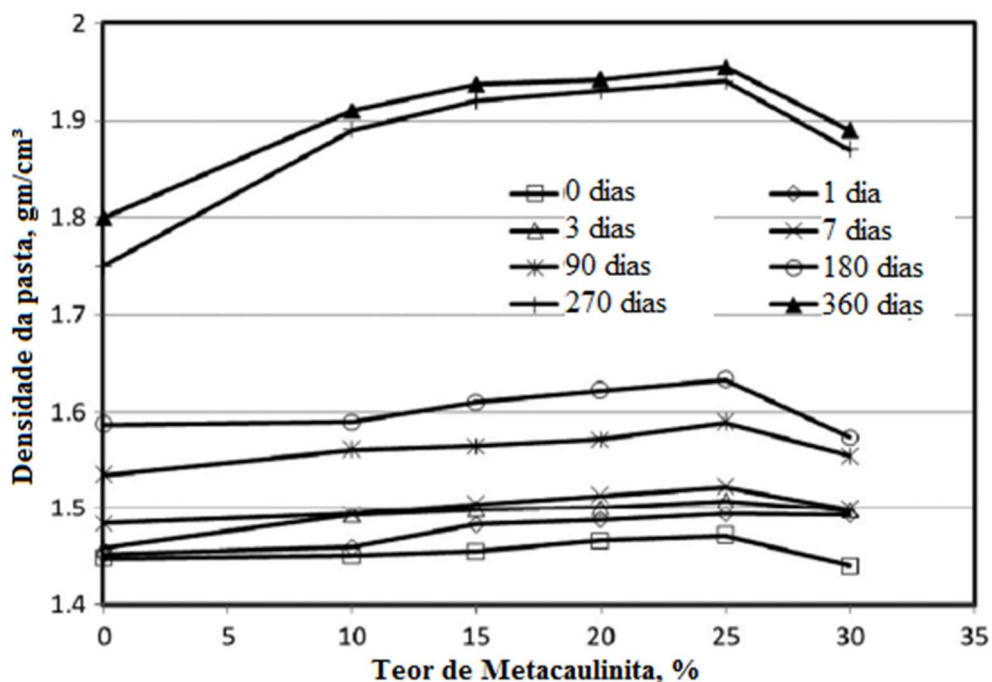


Figura 2. 6 - Densidade de sólidos de várias pastas de cimento mistas (OPC-Mk) a diferentes idades após hidratação. (KHATER, 2011).

Pode-se ver no gráfico que a presença de metacaulim no cimento de fato resultou em aumento em sua densidade de sólidos, principalmente para teores entre 15 e 25% de substituição. Este efeito torna-se mais evidente para amostras de idade avançada. De acordo com o autor, as reações de formação de C-S-H continuavam ocorrendo aos 360 dias de cura. Estas reações contribuem para a diminuição da quantidade de poros, e conseqüentemente diminuição da absorção de água.

#### 2.4. FÍLER

O fíler é definido como qualquer material não cimentício orgânico ou inorgânico, sendo um exemplo o material calcário (NEVILLE, 2011). Quando adicionado ao cimento em pequenas proporções, o fíler reage fisicamente com o cimento, causando algumas mudanças de

propriedade e melhorias. Devido ao tamanho reduzido de suas partículas, o fíler, quando adicionado ao clínquer, melhora a distribuição de partículas do cimento, aumentando o empacotamento de sólidos, e cria pontos de nucleação para precipitação de CH, resultando em um aumento na velocidade de hidratação e melhoria na trabalhabilidade do cimento (MOREIRA, 2016). Este efeito é denominado efeito fíler.

De acordo com Marzouki et al (2016), o fíler calcário se comporta como um clínquer mais finamente moído em relação à compacidade, trabalhabilidade e consistência das argamassas e pastas de cimento. Além disso, o fíler calcário acelera a reação de hidratação e o ganho de resistência inicial do cimento através da criação de pontos de nucleação, diminui o calor liberado na hidratação, e provoca o aparecimento de monocarboaluminato e hemicarboaluminato (MARZOUKI, 2016).

Apesar de não possuir propriedades pozolânicas, o fíler calcário gera mudanças na composição química do cimento. O fíler, ao reagir com o cimento para formar monocarboaluminatos, consome as fases alumina deste cimento, resultando em maior concentração de sulfatos, favorecendo a formação de etringita. A etringita, na presença dos carbonatos, é mais estável e propicia maior volume de sólidos na pasta de cimento após endurecimento. O surgimento de etringita na hidratação do cimento influencia a quantidade de poros do produto endurecido, o que influencia em sua resistência mecânica. Este efeito, contudo, só consegue causar benefícios quando a adição do fíler ocorre em pequenas proporções (MOREIRA, 2016).

Os fíleres têm uma proporção bem limitada de aplicabilidade no cimento para que a substituição seja considerada vantajosa. Sendo o fíler um material geralmente inerte, grandes proporções deste material provocam a diluição dos compostos reativos do cimento, resultando na diminuição da resistência mecânica à compressão e à tração do cimento, além do aumento na porosidade. Estudos como o de Marzouki et al (2016) indicam que, para proporções de fíler calcário acima de 25%, observa-se um decréscimo acentuado no desempenho de resistência do cimento. Os resultados dos testes podem ser visualizados na figura 2.7 a seguir (MARZOUKI, 2016).

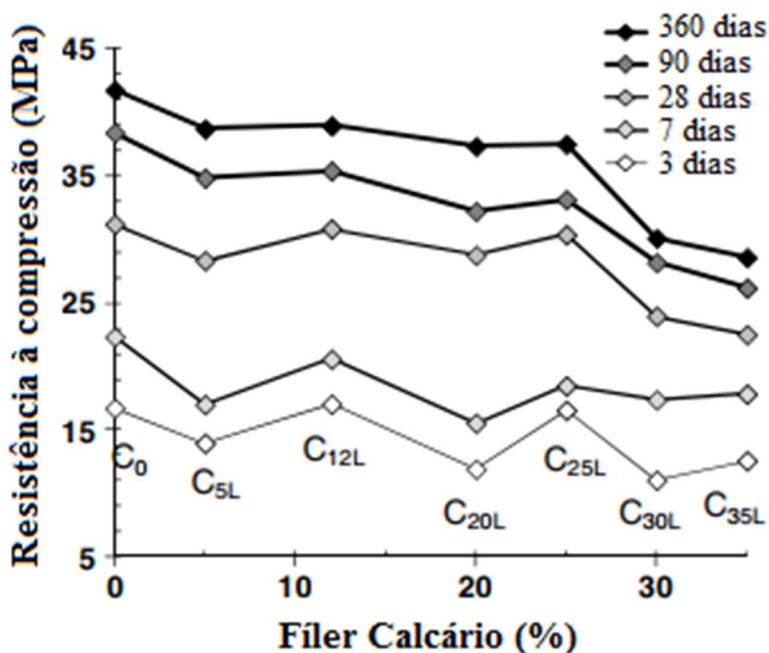


Figura 2. 7 - Mudanças na resistência à compressão do concreto em função do conteúdo de fíler calcário na mistura (MARZOUKI, 2016).

Na figura 2.7, os resultados de uma mesma amostra em diferentes idades são identificados como pontos em alinhamento vertical, sendo que C<sub>20L</sub> significa uma amostra de concreto cujo cimento teve 20% de substituição em massa por calcário. Pode-se ver que, nas primeiras idades, os resultados das resistências são comparáveis ao da referência, até mesmo para amostras com alta substituição de clínquer. Isto ocorre devido ao efeito de aceleração do fíler calcário, que provoca rápido ganho de resistência inicial. Já em idades mais avançadas, as resistências permanecem comparáveis apenas nas amostras com até 25% de substituição de clínquer. Torna-se significativo o decréscimo da resistência para teores mais elevados de substituição, e isto se deve à predominância do efeito de diluição do clínquer.

## 2.5. O CIMENTO LC<sup>3</sup>: “LIMESTONE CALCINED CLAY CEMENT”

Em um cenário onde se tornam cada vez maiores as preocupações com geração de poluição, gasto de energia e emissão de gases do efeito estufa, torna-se cada vez mais importante o estudo de alternativas de processos industriais mais econômicas e menos danosas ao ambiente. A população mundial está em constante crescimento, e com este crescimento cresce também a demanda por diversos bens industrializados. O fato de o cimento Portland ser



um dos produtos industrializados mais consumidos pela humanidade faz com que qualquer alteração nos produtos negativos de sua fabricação gere mudanças notáveis nos atuais padrões de emissão global destes produtos.

O cimento com adição de argila calcinada e filer calcário (LC<sup>3</sup>) surgiu como uma proposta para reduzir o gasto de energia e a emissão de gás carbônico demandados pela fabricação do clínquer. A proposta é tornar possível uma elevada substituição de clínquer no cimento, da ordem de 50%, com o uso destes materiais em conjunto, de forma que os efeitos benéficos de ambos os materiais compensem a perda das propriedades acarretada pela diminuição do teor do principal agente aglomerante do cimento. Este cimento vem sendo chamado de LC<sup>3</sup>, cujo significado vem do inglês *limestone calcined clay cement*.

Antoni et al (2012) relata que a combinação entre o metacaulim e o filer calcário, além de proporcionar benefícios ao cimento isoladamente, resulta em interação sinérgica entre os dois, gerando melhorias nas propriedades mecânicas da mistura. Segundo os autores, os benefícios da interação originam-se da formação de monocarboaluminatos e hemicarboaluminatos no cimento, os quais elevam o teor de sólidos na mistura e influenciam positivamente em sua resistência e porosidade. Scrivener (2014) mostra em seu trabalho estudos da porosidade de uma amostra contendo cimento LC<sup>3</sup> comparada à de uma amostra contendo cimento Portland. A porosidade reduzida da amostra com cimento LC<sup>3</sup> está ligada ao seu maior teor de sólidos em relação à amostra com cimento Portland.

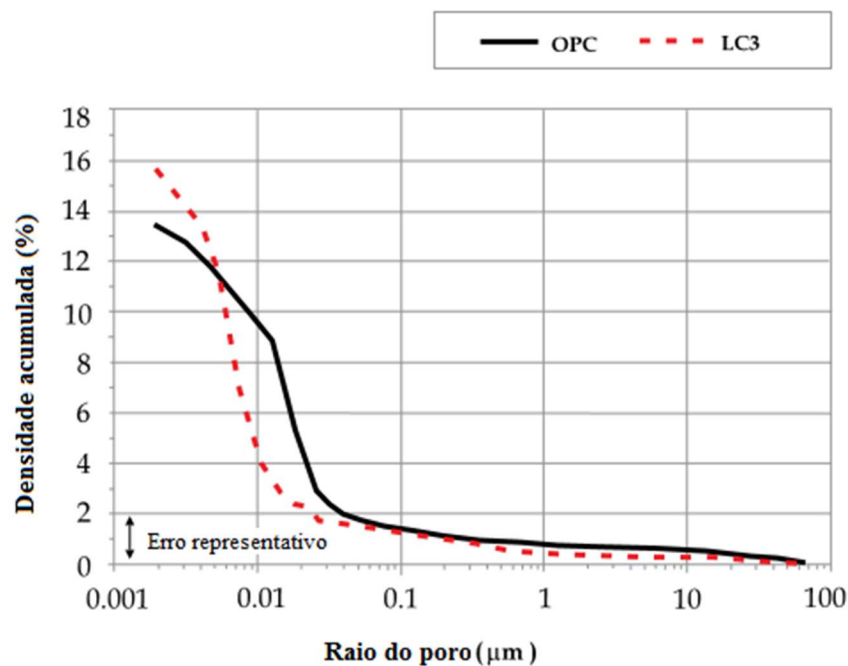
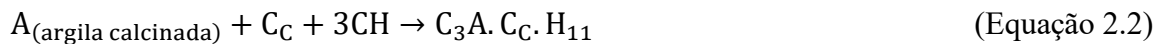


Figura 2. 8 - Resultados do experimento de porosimetria por intrusão de mercúrio para o cimento LC3 e a referência de cimento Portland (OPC) (SCRIVENER, 2014).

As misturas de argilas calcinadas com fíler calcário no cimento já foram estudadas por vários autores, como Antoni et al (2012), Damidot et al (2011) e Scrivener (2014). Essas misturas revelaram-se capazes de substituir o clínquer em altos teores em relação às adições minerais comumente utilizadas nos cimentos comerciais. Foram alcançados bons resultados para substituições próximas a 50%, sem haver perdas significativas nas propriedades do cimento. Isso acontece porque, além da ocorrência de reações pozolânicas devido à presença de argila calcinada, ocorre também a reação entre os aluminatos da argila e o carbonato de cálcio do fíler, produzindo carboaluminatos de cálcio hidratado que aumentam o teor de sólidos e melhoram a resistência mecânica e o sistema de poros do sistema (MOREIRA, 2016). A Equação 2.2 a seguir mostra como acontece a reação de formação dos carboaluminatos, (SCRIVENER, 2014)



Sendo:

A - Alumínio ( $Al_2O_3$ )

$C_c$  – Carbonato de cálcio (presente no fíler). ( $CaCO_3$ )

CH – Hidróxido de cálcio ( $Ca(OH)_2$ )

$C_3A.C_c.H_{11}$  – carboaluminato de cálcio hidratado ( $Al_2O_3.3CaO.CaCO_3.11H_2O$ )

Nas reações pozolânicas, conforme explicado no item 2.2, ocorre o consumo de um produto da hidratação do clínquer, o hidróxido de cálcio (CH, também chamado de portlandita), para a formação de C-S-H adicional, propiciando um ganho adicional de resistência mecânica do cimento. Com a presença do fíler calcário, o aluminato presente na argila reage com o carbonato de cálcio do fíler e com o CH, conforme mostrado na equação acima, formando carboaluminatos de cálcio hidratado, os quais preenchem vazios microscópicos na pasta de cimento.

Antoni et al (2012) realizou diversas análises na estrutura microscópica de pastas de cimento contendo o cimento Portland e o cimento LC<sup>3</sup>. Estas análises, que incluíam difratograma de raios-X e termogravimetria, tornaram possível a visualização de teores de substâncias relacionadas à atividade da argila e do fíler. A figura 2.9 mostra uma análise de difração de raios-X em amostras de pasta de cimento contendo diferentes teores de clínquer e adições minerais.

Strät : stratlingita	Hc: hemicarboaluminato
Ettr: etringita	Mc: monocarboaluminato
Ms: monosulfoaluminato	CH: portlandita

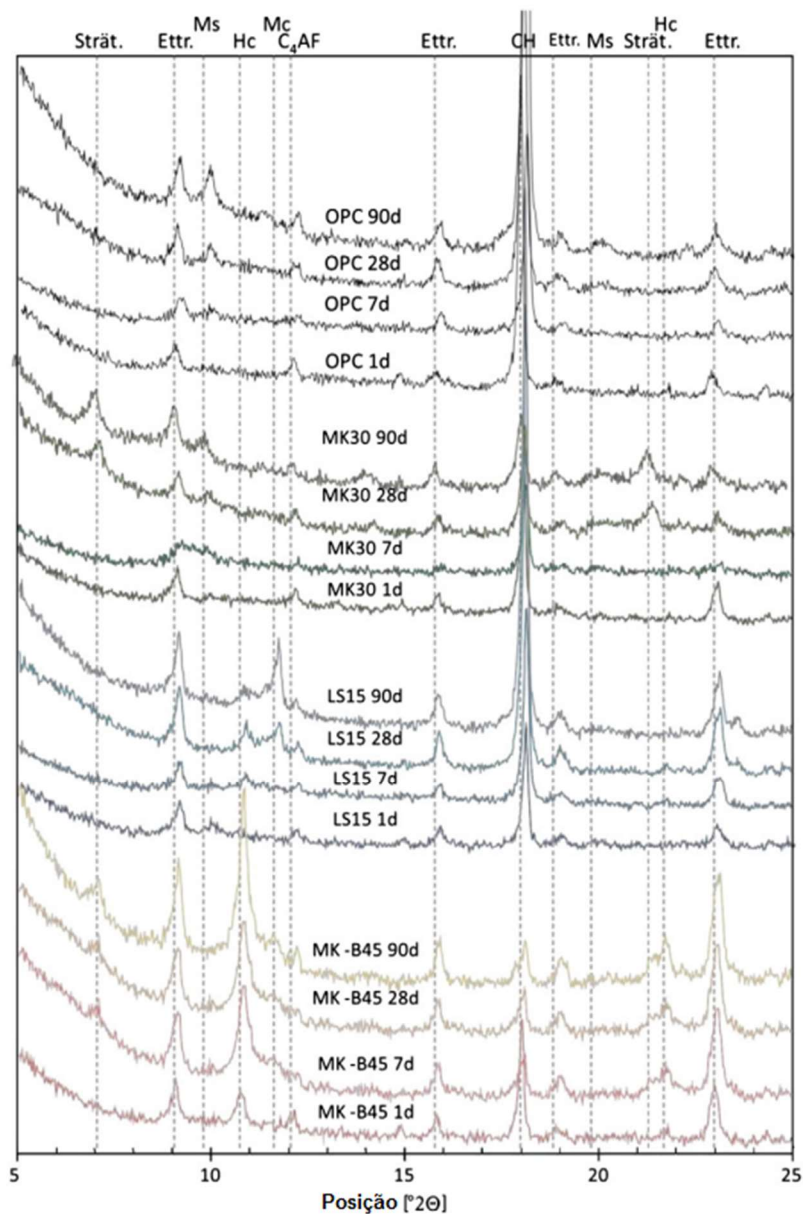


Figura 2. 9 - Difratoograma contendo cimento Portland (OPC), Cimento com adição de metacaulim (MK30), Cimento com adição de calcário (LS15) e cimento LC<sup>3</sup> (MK-B45) a 1, 7, 28 e 90 dias (ANTONI et al, 2012).

O difratograma da figura 2.9 mostra os resultados de quatro amostras submetidas ao teste de difração de raios-X. Pode-se observar que a amostra com metacaulim e fíler calcário apresenta quantidades muito inferiores de CH em relação à referência de cimento Portland. Isso se deve às reações pozolânicas ocorridas devido à presença do metacaulim no cimento. Nota-se também a maior presença de mono e hemicarboaluminatos, que são produtos de reações

envolvendo substâncias presentes no fíler e também no metacaulim, enquanto a quantidade de sulfoaluminatos decresce. A etringita também aparece em quantidade superior nesta amostra, o que também é consequência da ação do fíler e do metacaulim, que a tornou mais estável. Todas estas mudanças são indicadoras do aparecimento de produtos que trazem melhorias na resistência e na durabilidade do cimento.

De acordo com Scrivener (2014), há várias vantagens no uso do cimento LC<sup>3</sup>. O potencial das misturas de argila calcinada e calcário de oferecer boa performance com 50% de substituição do clínquer já havia sido demonstrada em uma pesquisa colaborativa entre os laboratórios LPC (*Laboratory of Physical Chemistry*), na suíça, e CIDEM (*Centro de Investigacion y Desarrollo de Estructuras y Materiales*) em cuba. As matérias primas para a confecção deste cimento são de fácil obtenção, os custos de produção são menores ou iguais aos da produção do cimento Portland, e o uso do LC<sup>3</sup> não requer nenhuma grande mudança na tecnologia do concreto (SCRIVENER, 2014).

Em se tratando de emissão de gases do efeito estufa e gasto de energia, as adições minerais presentes no cimento LC<sup>3</sup> são mais vantajosas que o clínquer pelo fato de a argila calcinada requerer tratamento térmico a menor temperatura e tempo de forno que o clínquer, e o fíler calcário não requerer nenhum tratamento térmico.

### **2.5.1. Principais fatores que influenciam as propriedades mecânicas do cimento LC<sup>3</sup>**

#### *2.5.1.1. Proporção entre argila calcinada e fíler calcário*

Em seu trabalho, Damidot et al (2011) investigaram o aumento na concentração de sólidos em misturas de cimento contendo materiais pozolânicos e fíler calcário. Os autores realizaram testes de compressão em misturas contendo 30% de substituição em massa do clínquer. Foram testadas misturas com diferentes proporções entre metacaulim ou esmectita calcinada e fíler, a fim de encontrar a melhor proporção entre estes dois materiais. A figura 2.10 apresenta um gráfico que contém os resultados deste estudo.

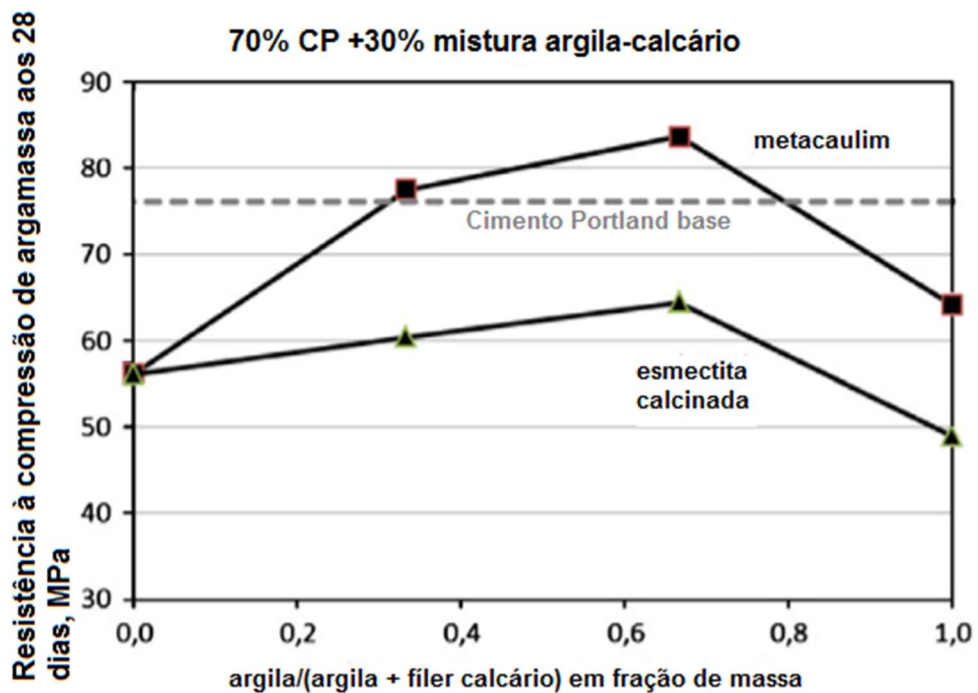


Figura 2. 10 - Resistência à compressão, aos 28 dias, de misturas contendo 70% de cimento e 30% de argila calcinada e fíler calcário, como função da relação argila / argila + fíler (DAMIDOT et al., 2011)

Pode-se ver, pelo gráfico da figura 2.10, que a melhor proporção entre o metacaulim ou a esmectita calcinada e o fíler calcário está em torno de 66%, o que indica uma proporção ideal de 2:1 entre o material pozolânico e o fíler. Esta foi a proporção utilizada por grande parte dos autores que estudaram o cimento LC<sup>3</sup>.

Rocchi e Oliveira (2017) também investigaram as resistências à compressão de argamassas com cimentos LC<sup>3</sup> de diferentes proporções entre argila caulínica calcinada e fíler calcário na Universidade de Brasília. A figura 2.11 apresenta os resultados deste estudo.

A composição do cimento LC<sup>3</sup> utilizada foi de 55% de clínquer com gesso e 45% de adições minerais. As autoras concluíram que a proporção ideal foi a de 2:1 (argila para fíler), pois esta apresentou o melhor desempenho de resistência à compressão. A proporção de 3:1 também se mostrou bastante satisfatória. Elas afirmaram ainda, que, caso tivessem sido utilizadas adições de maior qualidade, seriam alcançados resultados ainda mais positivos, com valores mais altos da resistência à compressão.

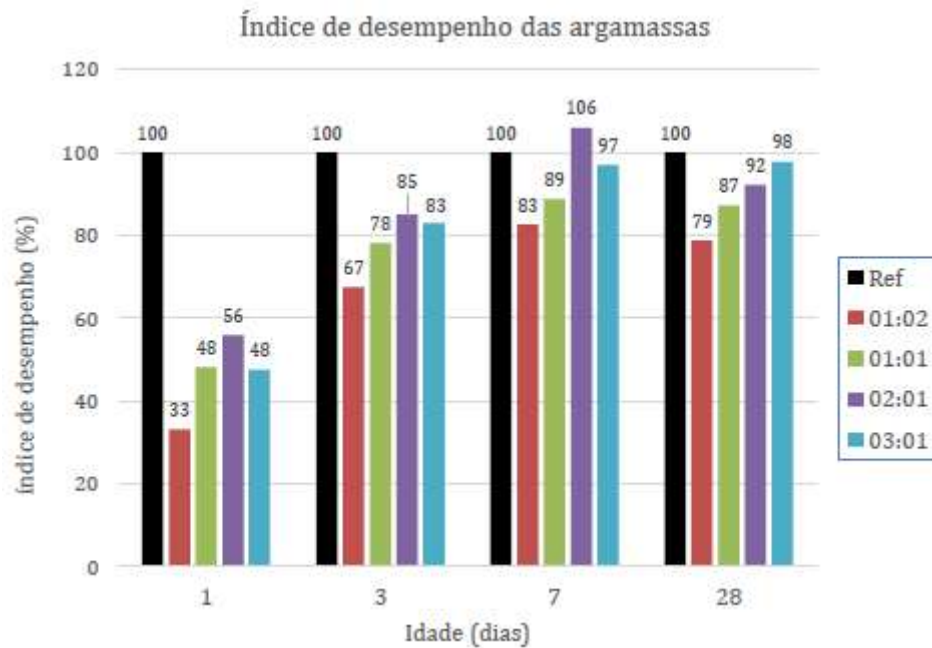


Figura 2. 11 - Resistências à compressão relativas à referência para 1, 3, 7 e 28 dias (ROCCHI e OLIVEIRA, 2017). Na legenda, lê-se: 01:02: uma parte de argila para duas de fíler calcário.

#### 2.5.1.2. Teor de substituição do clínquer

Antoni et al (2012) realizaram ensaios de resistência à compressão em argamassas com diferentes teores de substituição do clínquer por metacaulim e fíler calcário, mantendo a proporção de 2:1 entre o primeiro e o segundo. Os dados referentes a cada composição em estudo são mostrados na tabela 2.2 a seguir.

Tabela 2. 2 - Formulações das misturas com argila e calcário "B" e das referências com quartzo "Ref" (ANTONI et al, 2012).

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

Os autores optaram por testar, além das amostras com misturas de metacaulim e fíler calcário, referências com substituição de cada um destes materiais isoladamente, para fins de comparação. As figuras 2.12 e 2.13 apresentam os resultados dos ensaios a compressão das amostras.

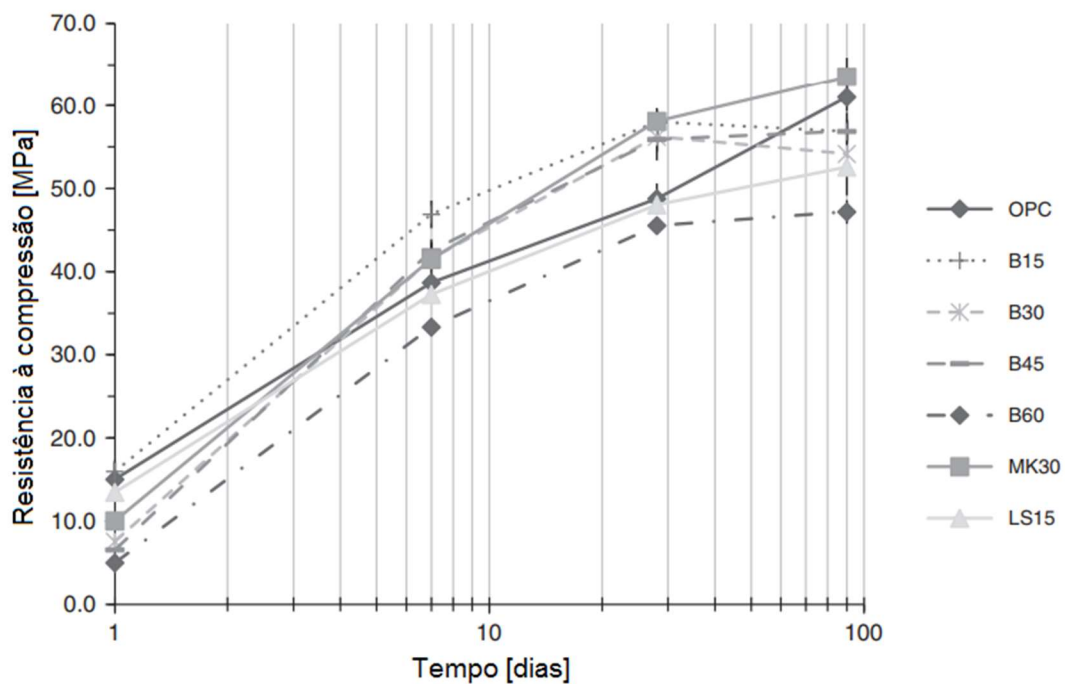


Figura 2. 12 - Resistência à compressão de argamassas a 1,7,28 e 90 dias (ANTONI et al, 2012).

Para a referência, foi utilizado um cimento Portland com alto teor de clínquer, possuindo apenas traços de calcário. Pode-se observar que a mistura B15 apresenta resistência mais elevada que a referência com 100% cimento Portland para todas as idades. Já as demais misturas apresentam menor resistência nas primeiras idades, mas as argamassas com 30% e 45% de substituição atingem resistências maiores em relação à referência após aproximadamente uma semana. Já a argamassa B60, apesar de apresentar resistências inferiores às demais em todas as idades, consegue atingir 93% da resistência da referência aos 28 dias. Os dados neste gráfico confirmam que é possível substituir o teor de clínquer a taxas próximas de 60% sem haver grande declínio da resistência à compressão.

A figura 2.13 apresenta mais claramente as diferenças entre as argamassas de cimentos de diferentes composições nas idades de 1, 7, 28 e 90 dias.

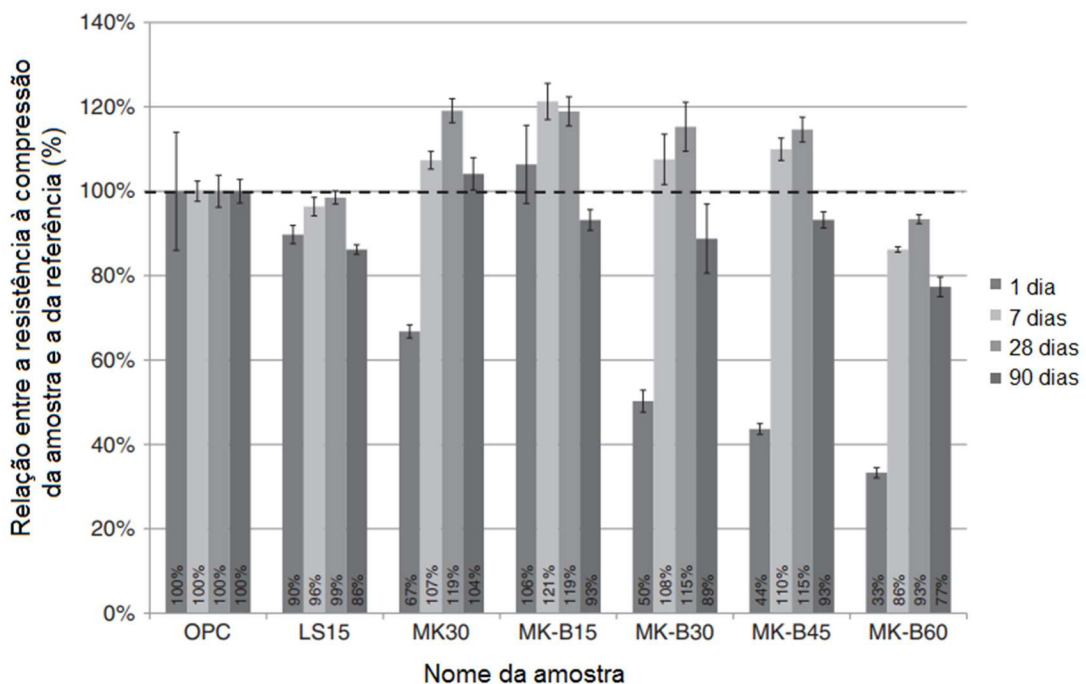


Figura 2. 13 - Resistência à compressão das misturas em relação à resistência da referência de cimento Portland puro (ANTONI et al, 2012).

Neste gráfico, pode-se observar que as adições minerais do cimento LC<sup>3</sup> provocam um pico no ganho de resistência entre 7 e 28 dias, uma leve diminuição na resistência final após 90 dias, e um forte declínio no ganho inicial de resistência aos primeiros dias.

### 2.5.1.3. Teor de caulinita presente na argila



A metacaulinita, que é a substância ativa das argilas calcinadas responsável pelas reações pozolânicas, é obtida por ativação térmica da caulinita, a qual está presente nas argilas caulínicas. Isso significa que, quanto mais rica em caulinita a argila for, mais ela terá produtos reativos após a ativação. Essas argilas mais ricas em caulinita são mais difíceis de se encontrar e são demandadas por outras indústrias além da construção civil, como a indústria de papel e de cerâmica, o que a torna mais procurada e conseqüentemente mais cara.

Scrivener (2014) relata em seu trabalho que o teor de caulinita necessário em misturas para o cimento LC<sup>3</sup> é bem menor do que o demandado pelas outras indústrias, o que significa que a produção industrial deste cimento não enfrentaria concorrência pela utilização de argilas mais “pobres”.

No trabalho de Scrivener constam análises de resistências de várias misturas de cimento LC<sup>3</sup> contendo os mesmos traços, porém com utilização de argilas com diferentes teores de caulinita. A figura 2.14 apresenta os resultados desta análise.

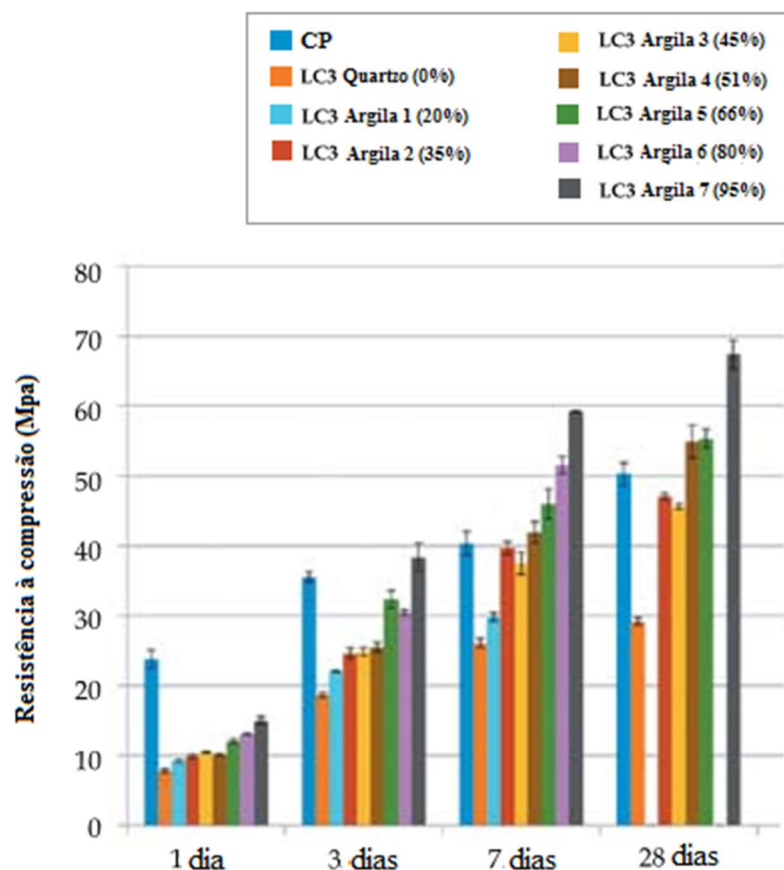


Figura 2. 14 - Desenvolvimento da resistência à compressão para várias misturas contendo 50% de clínquer, 5% de gipsita, 15% de filer calcário e 30% de argila calcinada. As argilas foram coletadas na Índia, Brasil, Tailândia e Cuba (SCRIVENER, 2014).

Com estes experimentos, observa-se que o teor de caulinita é um fator altamente influente na resistência à compressão a se alcançar pela mistura. Pode-se observar, contudo, que argilas com teores de caulinita a partir de 35% já apresentam resultados semelhantes ao da referência (CP) a partir de 7 dias após a hidratação. Aos primeiros dias, o valor da resistência é bastante inferior ao da referência devido ao fato de as reações de formação de compostos hidratados serem mais lentas para cimentos com adições pozolânicas do que para cimentos com maior predominância de clínquer.

#### 2.5.1.4. Finura dos elementos

Vizcaino et al (2015) estudaram o efeito da distribuição de diâmetros das partículas do cimento em características como liberação de calor, resistência mecânica, estrutura dos poros e

formação das diferentes fases na estrutura microscópica. Foi utilizado um cimento contendo 55% de cimento Portland, 30% de argila calcinada e 15% de filer calcário, e a distribuição dos diâmetros de cada amostra foi controlada regulando-se o tempo de moagem delas. Cada material foi moído separadamente em moinhos de aço contendo esferas de aço, e foram utilizados dois tempos de moagem: 30 e 60 minutos, o que resultou na obtenção de um material fino e um material grosso. Os autores fizeram corpos de prova de argamassas com diferentes combinações de finura de cada um dos constituintes do cimento, a fim de analisar o efeito da finura em cada material isoladamente. Os testes foram realizados nas idades de 3, 7 e 28 dias.

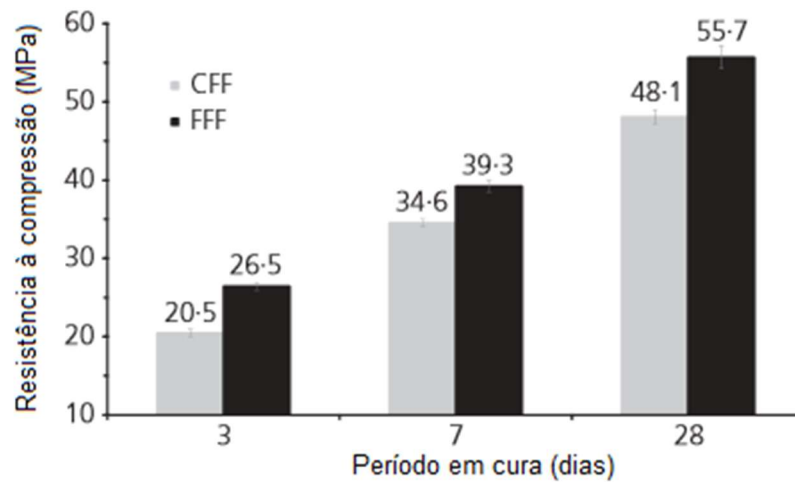


Figura 2. 15 - Resistência mecânica de argamassas para determinar influência do tamanho das partículas de clínquer a 3, 7 e 28 dias. CFF: clínquer grosso; FFF: clínquer fino. (VIZCAINO, 2015).

A conclusão a que chegaram foi que a maior finura do clínquer e da argila tiveram os efeitos mais significativos no ganho de resistência à compressão a todas as idades, o que foi atribuído ao aumento de reatividade decorrente do aumento de superfície específica, e à maior presença de pontos de nucleação para a formação de C-S-H. O aumento na finura do filer propiciou ganhos na resistência apenas nas primeiras idades, o que se deu, provavelmente, pela melhoria na formação de carboaluminatos e pelo aumento na densidade de sólidos. Os ensaios de porosimetria revelaram menor presença e tamanho de poros quando qualquer um dos três materiais era mais fino.

#### 2.5.1.5. Considerações finais sobre a utilização do cimento LC<sup>3</sup>

A revisão bibliográfica realizada permite tirar as seguintes conclusões:

- O cimento LC<sup>3</sup> é uma alternativa de cimento que gera menos poluição, gasto de energia e emissão de CO<sub>2</sub> em relação ao cimento com alta porcentagem de clínquer;
- O teor de caulinita e o calor de calcinação são fatores que influenciam fortemente na qualidade da argila calcinada;
- O fíler calcário e a argila calcinada geram, isoladamente, efeitos positivos no cimento, desde que seus teores estejam dentro de certos limites.;
- Há uma interação sinérgica entre as adições minerais pozolânica e de fíler calcário, que resulta na formação de carboaluminatos que contribuem para melhor resistência e porosidade dos concretos e argamassas;
- Os parâmetros que mais influenciam a qualidade do cimento LC<sup>3</sup> são o teor de substituição do clínquer, o teor de caulinita da argila utilizada, e a proporção entre as adições minerais.

### 3. METODOLOGIA

Este capítulo tem como objetivo apresentar o programa experimental da pesquisa, descrevendo como foi feita a caracterização dos materiais, o levantamento das propriedades mecânicas de argamassas de cimento LC<sup>3</sup>, e a avaliação dos produtos de hidratação de pastas de cimento. Há um organograma neste capítulo que apresenta todos os ensaios que foram realizados tanto para caracterização dos materiais quanto para investigação das propriedades de argamassas e pastas de cimento LC<sup>3</sup>. As metodologias utilizadas neste trabalho são apresentadas, e são indicadas as normas que regem cada ensaio e os equipamentos e materiais que foram utilizados.

As variáveis envolvidas neste estudo podem ser divididas em variáveis independentes, as quais são manipuláveis pelo pesquisador, e as variáveis dependentes, que consistem em valores a serem determinados por meio de ensaios. A tabela 3.1 apresenta a matriz experimental desta pesquisa, contendo as variáveis dependentes e as variáveis independentes estabelecidas.

Tabela 3. 1 - Variáveis dependentes e independentes

Variáveis independentes			Nomenclatura dos cimentos	Variáveis dependentes			
Relação a/c	Tipo de adição	Teor de adição		Estado fresco das pastas	Estado fresco das argamassas	Estado endurecido das pastas	Estado endurecido das argamassas
0,48	Metacaulim	0%	REF	Tempos de início e fim de pega.	Espalhamento das argamassas.	Teores de C-S-H, CH e CaCO <sub>3</sub> . Relação entre teores de etringita e carboaluminatos de cada cimento.	Absorção de água por imersão e índice de vazios aos 28 dias.
	Argila calcinada						
	Fíler calcário						
	Metacaulim	30%	MET				
	Argila calcinada	0 %					
	Fíler calcário	15%					
	Metacaulim	0%	AC				
	Argila calcinada	30%					
	Fíler calcário	15%					
Resistência à compressão simples a 1, 3 7 e 28 dias.							

Inicialmente, foram realizados ensaios de caracterização dos materiais para que se conhecessem suas propriedades e fosse possível investigar a influência destas propriedades nos resultados dos ensaios de investigação de desempenho mecânico e nos produtos de hidratação dos cimentos hidratados.

Na etapa de caracterização das argamassas, foram testados cimentos LC<sup>3</sup> com 45% de teor de adições e um cimento de referência composto apenas por clínquer e gesso. Foram utilizados dois traços de cimento LC<sup>3</sup>, variando-se apenas o material pozzolânico adicionado.

Um dos traços continha metacaulim, que é um material nobre, fabricado a partir de argilas com alto teor de caulinita e considerado uma superpozolana, e o outro continha uma argila calcinada pobre em caulinita, a qual representa um material de menor custo e mais atrativo para uso em larga escala em obras.

Na etapa de investigação dos produtos de hidratação dos cimentos, foram analisadas as mudanças microscópicas decorridas da hidratação do cimento LC<sup>3</sup> e comparadas com as mudanças ocorridas na hidratação do cimento Portland sem adições. Essa análise permitiu comparar os teores de substâncias que conferem resistência mecânica e durabilidade ao cimento entre os diferentes tipos de pasta fabricados, em diferentes idades após hidratação.

Com os resultados das análises, pode ser avaliado o desempenho mecânico do cimento LC<sup>3</sup> em relação ao do cimento Portland e obtidas noções sobre sua microestrutura e sua durabilidade.

### 3.1. MATERIAIS UTILIZADOS

Para a fabricação das amostras necessárias para esta pesquisa, foram utilizados clínquer, areia normal brasileira, argila calcinada, metacaulim, filer calcário, gesso, aditivo superplastificante e água.

#### 3.1.1. Clínquer e gesso

O clínquer foi obtido junto a uma indústria cimenteira sediada no Distrito Federal e moído no laboratório do Instituto de Educação Superior de Brasília (IESB) na mesma finura utilizada pela indústria. A dosagem do gesso adotada foi de 5%, pois este foi o mesmo teor utilizado em algumas outras pesquisas que abordaram propriedades mecânicas do cimento LC<sup>3</sup>, como a de Scrivener (2014), e Krishnan e Bishnoi (2015). Utilizando-se o clínquer puro, foi possível obter boa precisão na dosagem do gesso e das adições.

#### 3.1.2. Areia

Foi utilizada uma areia normal brasileira, para que os ensaios de resistência mecânica seguissem de acordo com o especificado pela norma brasileira NBR 7214 (ABNT,2015). A areia normal brasileira é produzida pelo Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT), e é utilizada como referência pelos laboratórios no Brasil em ensaios de resistência à compressão do cimento.

### **3.1.3. Argila calcinada e filer calcário**

Foi utilizada uma argila “impura”, ou seja, uma argila com menor teor de caulinita em comparação ao metacaulim, que é um material pozolânico mais nobre. A argila e o filer foram caracterizados para que se pudessem saber suas composições. Tanto a argila quanto o filer calcário foram obtidos junto a uma cimenteira sediada no Distrito Federal.

### **3.1.4. Metacaulim**

O metacaulim, material pozolânico obtido pela calcinação de argilas ricas em caulinita, teve seu desempenho comparado ao de uma argila calcinada em laboratório, com teor de caulinita inferior. Este material foi disponibilizado por uma empresa fabricante.

### **3.1.5. Aditivo Superplastificante**

Foi utilizado o aditivo superplastificante da marca Bautech, cuja base química é o policarboxilato. O fabricante sugere que o uso deste aditivo seja feito com teores entre 0,6% e 1,5% em relação à massa de cimento. Este aditivo foi utilizado para se equiparar a trabalhabilidade entre todos os traços estudados em argamassas e pastas de cimento. É comum haver necessidade do seu uso em pesquisas com cimento LC<sup>3</sup>, já que a presença das adições minerais mais finas que o clínquer diminuem a fluidez da pasta e das argamassas . O aditivo foi disponibilizado pela empresa fabricante.

## **3.2. PROCEDIMENTOS**

Os procedimentos estão organizados em três etapas, conforme o organograma da figura 3.1. A primeira etapa consiste na caracterização das matérias primas, a segunda etapa consiste na análise de argamassas de cimento sem adições e cimento LC<sup>3</sup>, e a terceira etapa, na caracterização da microestrutura das pastas de cimento.



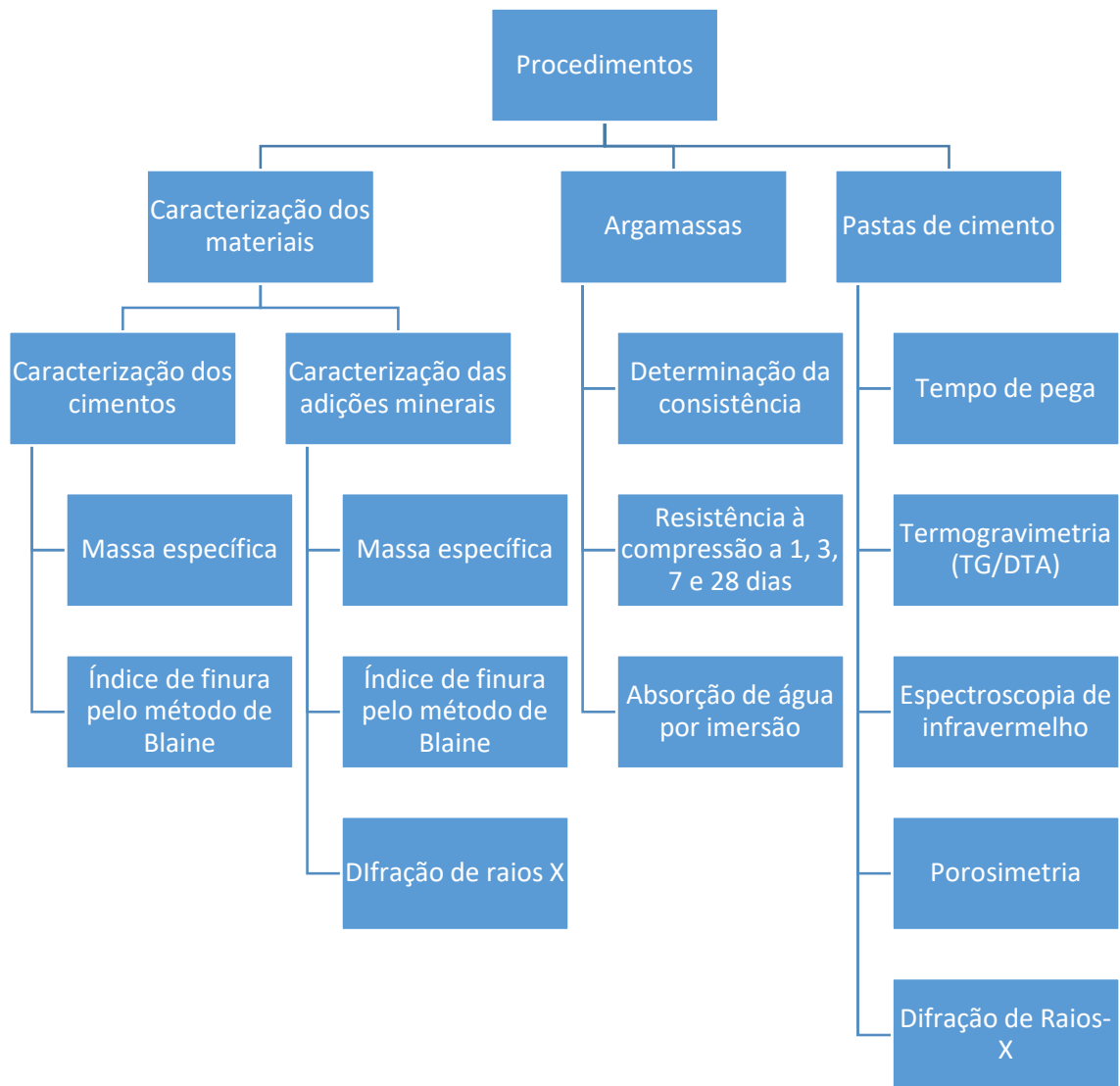


Figura 3. 1 - Organograma do programa experimental

### 3.2.1. Caracterização dos materiais

Os ensaios de caracterização dos materiais são realizados para que se possam conhecer as propriedades dos materiais, o que auxilia a compreensão dos resultados obtidos nas análises dos produtos finais (argamassas e pastas de cimento).

#### 3.2.1.1. Determinação de massa específica

O ensaio de determinação de massa específica foi realizado no clínquer e nas adições minerais, seguindo as diretrizes da norma NBR NM 23 (ABNT, 2001). Esta norma é válida para cimento e outros materiais em pó. A massa específica é obtida determinando-se a quantidade de volume ocupada por uma massa de material com por meio do frasco volumétrico de Le Chatelier. Este ensaio foi realizado no Laboratório de Materiais da Universidade de Brasília (LEM-UnB).

### *3.2.1.2. Determinação do índice de finura pelo método de Blaine*

Este ensaio foi realizado no clínquer e nas adições minerais. A norma que rege este ensaio é a ABNT NBR NM 16372 (2015). O método de Blaine, também chamado de método de permeabilidade ao ar, tem como objetivo determinar a superfície específica de um material em pó, o que é feito através da medição do tempo em que certo volume de ar percola através de uma camada fina compactada do material. O aparelho utilizado chama-se permeabilímetro. Este ensaio foi realizado no laboratório da ABCP.

### *3.2.1.3. Difração de raios X*

A difração de raios-X é uma técnica de análise estrutural e microestrutural não destrutiva empregada principalmente para identificar estruturas cristalográficas em materiais. A preparação das amostras consiste em preencher lâminas de vidro com pequenas quantidades de material finamente moído. Os resultados desta análise mostram gráficos denominados difratogramas, cujo eixo horizontal corresponde ao ângulo  $2\theta$ , relacionado à difração do feixe de ondas que atravessa a amostra e o eixo vertical indica a intensidade dos picos de difração. Para a leitura dos resultados, é necessário se conhecer os valores do ângulo  $2\theta$  para os quais as substâncias apresentam picos. Sabendo-se os valores característicos deste ângulo para cada substância, pode-se identificar a composição das amostras. Os difratogramas revelam vários picos quando a amostra possui boa cristalização. Caso a estrutura seja amorfa, o gráfico não terá picos e revelará uma espécie de ruído. O ensaio de difratometria de raios-X foi realizado no instituto de Geociências da Universidade de Brasília.

### 3.2.2. Argamassas

#### 3.2.2.1. Fabricação das argamassas

Nesta seção são apresentados os traços que foram estudados as quantidades de materiais necessárias para a fabricação das argamassas.

Tendo como base os resultados das pesquisas mostradas na revisão bibliográfica, optou-se pela utilização de um cimento LC<sup>3</sup> com 55% de clínquer e gesso e 45% de adições minerais. Foram feitas duas amostras de LC<sup>3</sup>, uma contendo metacaulim como material pozolânico e a outra contendo uma argila calcinada “impura”, mais pobre em caulinita. Foi preparada também uma referência contendo apenas clínquer e gesso, o que resultou em um cimento com composição parecida com a dos cimentos Portland CP-I ou CP-V. Os traços de cimento utilizados nesta pesquisa são apresentados na tabela 3.2.

Tabela 3. 2 - Traços dos cimentos utilizados na pesquisa

Nº	Nomenclatura	Teores dos materiais					Ensaio	
		Clínquer	Gesso	Argila	Fíler	Met.	Compressão simples	Absorção por imersão
1	REF	95%	5%	-	-	-	1, 3, 7 e 28 dias	28 dias
2	MET	50%	5%	-	15%	30%		
3	AC	50%	5%	30%	15%	-		

Os procedimentos para moldagem dos corpos de prova são descritos na norma NBR 7215 (ABNT, 1997). O uso do aditivo superplastificante foi realizado quando as argamassas com os traços MET e AC não atingiram a mesma consistência da argamassa com o traço REF, a qual foi adotada como referência. Para que a relação água/cimento nas argamassas não fosse alterada pela adição do aditivo superplastificante (o qual possui água em sua composição), o teor de água do aditivo foi obtido por meio das especificações do fabricante e foi calculada a massa de água a se subtrair da quantidade estabelecida inicialmente para cada amassamento (300g). As quantidades dos materiais requeridas para a fabricação dos corpos de prova para ensaios à compressão, em massa, são descritas pela NBR 7215 (ABNT, 1996).

Para o ensaio de resistência à compressão, são necessários quatro corpos de prova para cada idade (NBR 7215, 1997), e para o ensaio de absorção, são necessários três corpos de prova para cada idade (NBR 9778, 2005). Sabendo-se que há quatro idades e que são necessários quatro corpos de prova para o ensaio de compressão, o número total de corpos de prova para cada traço, para este ensaio, é dezesseis. Para o ensaio de absorção, são três corpos de prova

por idade, sendo analisada apenas uma idade, então serão necessários três corpos de prova por traço para este ensaio. O total de corpos de prova que precisam ser fabricados por traço, portanto, é dezenove. Como cada mistura, ou amassamento, rende seis corpos de prova, então são necessários quatro amassamentos por traço. Para três traços, o total de amassamentos é doze.

A tabela 3.3 contém os materiais necessários para cada amassamento, indicados pela NBR 7215 (ABNT, 1997), os teores e as quantidades de aditivo que foram necessários para se obter o espalhamento desejado em cada traço de argamassa, e a quantidade total de material que foi necessária para a realização dos ensaios em argamassa endurecida.

Tabela 3. 3 - Quantidades dos materiais para fabricação de argamassas.

Quantidade de material por amassamento	Identificação da argamassa	REF	MET	AC	
	Cimento	624 g	624 g	624 g	
	Água	300 g	293,26 g	297,67 g	
	Areia Normal Brasileira	1872 g	1872 g	1872 g	
	Teor de aditivo superplastificante (%)	0	1,180%	0,623%	
	Quantidade de aditivo por amassamento (g)	0	11,23 g	3,89 g	
Quantidade de amassamentos requerida	Ensaio de resistência à compressão	3	3	3	
	Ensaio de absorção de água por imersão	1	1	1	<b>TOTAL</b>
Quantidades totais dos materiais	Cimento	2500 g	2500 g	2500 g	7,500 kg
	Água	1200 g	1173,04 g	1190,68 g	3,563 kg
	Areia Normal Brasileira	7480 kg	7480 kg	7480 kg	22,440 kg
	Aditivo Superplastificante	0	44,92 g	15,56 g	60,48 g

### *3.2.2.2. Análise das argamassas*

A análise das argamassas foi realizada por meio de três ensaios: no estado fresco, o ensaio de índice de consistência. No estado endurecido, o ensaio de resistência à compressão e o ensaio de absorção de água por imersão.

Sabe-se que a resistência mecânica é a propriedade mais importante do cimento. Logo, para que o cimento LC<sup>3</sup> possa ser considerado viável, a resistência mecânica das amostras com substituição de clínquer deve atingir valores próximos ao valor da resistência da referência. O objetivo deste ensaio é mostrar se é possível obter um cimento com propriedades comparáveis às do cimento Portland mesmo com uma alta taxa de substituição do clínquer, que é o principal gerador de produtos de hidratação responsáveis pelo endurecimento do cimento.

#### *3.2.2.2.1. Consistência das argamassas*

Este ensaio foi executado seguindo as prescrições da norma NBR 7215 (ABNT, 1997). O ensaio de consistência foi realizado para que se pudesse equiparar a consistências de cada argamassa utilizando-se o uso do aditivo superplastificante e para que se pudesse observar os efeitos das adições minerais na consistência das pastas.

A quantidade de aditivo requerida para cada traço de argamassa está relacionada com a finura do material presente na mistura. A amostra de referência foi escolhida para ser a referência de espalhamento, pois como foi determinada como a amostra menos fina, inferiu-se que o espalhamento desta seria superior ao das outras. Desta forma, seria possível obter o mesmo espalhamento nos outros traços com o uso do aditivo superplastificante. Observando-se os resultados de superfície específica no capítulo 4, pode-se confirmar que, tanto a argila calcinada como o metacaulim são materiais mais finos que o clínquer.

#### *3.2.2.2.2. Ensaio de resistência à compressão*

O método utilizado no ensaio de resistência à compressão foi o indicado pelas normas NBR 7215 (ABNT, 1996) e NBR 5752 (ABNT, 2014).

Conforme recomenda a norma NBR 7215 (1996), o traço das argamassas deve ser de uma parte de cimento para três de areia e relação água/cimento de 0,48. A norma recomenda ainda que sejam moldados 4 corpos de prova para cada idade de ruptura, e os corpos de prova sejam cilindros de diâmetro 50 mm e altura 100mm.

Foi necessário o uso de aditivo superplastificante para que se atingisse boa consistência da argamassa com adições minerais, pois devido ao considerável volume de materiais mais finos que o cimento (argila calcinada, filler), estas argamassas ficaram menos fluidas em relação à argamassa sem adições minerais, não sendo capazes de atingir, sem aditivo superplastificante, o mesmo espalhamento que a argamassa da referência.

O procedimento para este ensaio consiste em preparar os corpos de prova segundo as diretrizes da norma, realizar a cura durante o tempo de espera desejado, e rompê-los nos dias estabelecidos para obter a carga de ruptura em função do tempo de hidratação. A resistência à compressão, em megapascals, é calculada dividindo-se a carga de ruptura pela área da seção do corpo de prova. Deve-se obter a resistência média dos corpos de prova de mesma idade e composição e adotá-la como valor representativo da resistência mecânica para esta idade e composição.

Os ensaios de resistência à compressão foram realizados no Instituto Federal de Goiás, campus de Formosa.

#### *3.2.2.2.3. Ensaio de absorção de água por imersão*

Os corpos de prova para este ensaio foram moldados de acordo com as prescrições da norma NBR 7215 (ABNT, 1997), sendo fabricados três corpos de prova para cada idade e para cada composição de argamassas. Os ensaios de absorção foram realizados nas argamassas aos 28 dias de idade.

O ensaio de absorção em argamassas é prescrito pela norma NBR 9778 (ABNT, 2005). O método deste ensaio consiste em realizar os seguintes procedimentos: armazenar os corpos de prova em estufa a 105°C por 72 horas, obtendo-se em seguida a massa dos corpos de prova secos. Em seguida, deve-se realizar a saturação dos corpos de prova por meio da imersão gradual destes em água por 72 horas da seguinte maneira: mantêm-se as amostras com um terço de seu volume submerso em água nas primeiras 4 horas e dois terços nas 4 horas subsequentes, sendo completamente submerso nas 64 horas restantes. Em seguida, realiza-se a fervura dos corpos de prova, com duração de 5h, e ao final são medidas as massas dos corpos de prova com superfície seca e submersa. Feito isso, é medida a massa das amostras com superfície seca e a massa submersa. Com os dados obtidos, é calculado o valor percentual de absorção de água a partir dos valores das massas seca e saturada dos corpos. Pode-se ainda determinar o índice de vazios, a massa específica seca e a massa específica saturada das argamassas.

Com o resultado dos ensaios de absorção, foi possível inferir sobre a durabilidade do material, já que um material menos permeável está menos exposto a agentes químicos agressivos trazidos pela água, como os sulfatos. Este ensaio foi realizado no Laboratório de Materiais da Universidade de Brasília (LEM-UnB).

### **3.2.3. Pastas de cimento**

#### *3.2.3.1. Fabricação das pastas*

As pastas de cimento foram utilizadas para determinação do tempo de pega e para análise dos produtos de hidratação. Para a determinação do tempo de pega, foram necessárias várias misturas para que se encontrassem as pastas de consistência normal e mais uma mistura para se realizar o ensaio do tempo de pega. As análises dos produtos de hidratação requerem uma quantidade muito pequena de material para análise, geralmente na ordem de miligramas. Sendo assim, todas as amostras necessárias para estes ensaios, para cada traço de cimento, foram retiradas de um único corpo de prova.

Para os ensaios em pasta endurecida, foi moldado um corpo de prova de pasta de cimento para cada um dos três traços mostrados na tabela 3.2 (item 3.2.2.1), com relação de água/cimento de 0,48. O procedimento para preparação da mistura foi o mesmo utilizado em ensaios de determinação de tempo de pega, regidos pela norma NBR NM 65 (ABNT, 2003). Como os ensaios realizados em pasta endurecida utilizam o material em forma de pó, não foi necessária a moldagem das pastas de cimento em corpos de prova com dimensões ou formato específicos. Sendo assim, foram utilizados pequenos recipientes plásticos para moldagem das pastas de cimento, os quais foram dispostos em câmara úmida por 24 horas após serem preenchidos. Após transcorridas estas 24 horas, os corpos de prova foram desenformados e mantidos em cura até que completassem 28 dias de idade, o qual foi o tempo estabelecido para realização de análise de produtos de hidratação.

O aditivo superplastificante foi utilizado nos mesmos teores que os utilizados nas argamassas, os quais são apresentados no item 3.2.2.1. Mantendo-se os teores de água e de superplastificante iguais aos utilizados nas argamassas, espera-se que se obtenham pastas de cimento que tenham comportamento semelhante ao do cimento utilizado nas argamassas utilizadas nos ensaios de resistência à compressão e absorção de água.

Para que se garantisse a realização dos ensaios na pasta na idade desejada, os corpos de prova foram submetidos, aos 28 dias, à paralisação da hidratação por imersão em álcool isopropílico, seguida por secagem em estufa a 40°C.

Para que as pastas de cimento fossem reduzidas a pó, as amostras endurecidas foram quebradas com marreta. Entre os fragmentos obtidos, foram selecionados os que tinham aspecto mais homogêneo e que não tivessem feito parte das bordas dos corpos de prova. Os fragmentos selecionados foram moídos com o uso de almofariz e pistilo de quartzo.

A tabela 3.4 mostra os materiais e suas respectivas quantidades necessárias para a realização dos ensaios nas pastas de cimento.

Tabela 3. 4 - Quantidade de materiais usada nos ensaios das pastas de cimento

		REF	MET	AC	
Quantidade de material por mistura	Cimento	500 g	500 g	500 g	
	Água	240 g	236,46 g	238,13 g	
	Superplastificante	0	5,9 g	3,12 g	
Misturas necessárias	Determinação do tempo de pega	5	5 (sem super.)	5 (sem super.)	
	Ensaio de DRX, TG e Infravermelho	1	1	1	TOTAL
Quantidades totais de material	Cimento	3000 g	3000 g	3000 g	9000 g
	Água	1440 g	1418,76 g	1428,78 g	4287,54 g
	Superplastificante	0	5,9	3,12	9,02 g

O ensaio de difração de raios-X foi realizado no mesmo dia em que as pastas atingiram a idade de 28 dias; logo, não foi necessária a paralisação da hidratação das pastas para esta análise. Para a realização dos demais ensaios, foi necessário se efetuar a paralisação da hidratação das pastas. De acordo com Scrivener et al (2016), a paralisação da hidratação é um procedimento necessário tanto para suprimir o progresso da hidratação do cimento quanto para remover a água livre presente no interior dos poros das amostras. A remoção desta água é necessária antes de se realizar os ensaios de termogravimetria e de espectrometria de infravermelho, pois a presença de água nos poros das amostras pode interferir nos resultados, dificultando a análise. A técnica utilizada para se efetuar esta paralisação foi apresentada por



Scrivener et al (2016), e consistiu na imersão da amostra, quebrada em pequenos grãos, em álcool isopropílico, seguido pela secagem em estufa a uma temperatura próxima de 40°C. Esta é uma técnica de simples execução que preserva as propriedades da microestrutura do cimento hidratado e, se cuidadosamente executado, preserva a água ligada a compostos hidratados do cimento.

### 3.2.3.2. *Análise das pastas*

A análise das pastas de cimento tem como principal objetivo descrever as propriedades do cimento LC<sup>3</sup> em escala microscópica. É nesta etapa que são avaliadas as influências das adições minerais no comportamento das pastas de cimento. Foram realizados os ensaios de termogravimetria (TG/DTG), difração de raios-X e espectroscopia de infravermelho em pastas de cimento endurecidas. Foi realizado o ensaio de determinação de tempo de pega nas pastas frescas.

#### 3.2.3.2.1. *Determinação do tempo de pega*

O ensaio de determinação do tempo de pega foi realizado nas pastas de cimento com cada um dos três traços em estudo, seguindo as diretrizes da norma NBR NM 65 (ABNT, 2003). Este ensaio tem como objetivo determinar os tempos de início e fim de pega dos cimentos utilizando-se o aparelho de Vicat. Os tempos de início e fim de pega são, por definição, os tempos decorridos desde a adição de água ao cimento até o momento em que a agulha penetra a pasta até as profundidades de  $(4 \pm 1)$  mm e 0,5mm, respectivamente. O objetivo desta análise é verificar como as adições minerais influenciam na pega das pastas de cimento frescas.

Primeiramente, deve-se determinar a pasta de consistência normal seguindo as prescrições da norma NBR NM 43 (ABNT, 2003). Após obtido este teor, prossegue-se para a preparação dos moldes, os quais são posicionados no aparelho de Vicat. Há agulhas específicas para a leitura dos tempos de início e fim de pega, que são acopladas no aparelho de acordo com a etapa do ensaio e posicionadas de forma a penetrar na pasta a partir do repouso na superfície da pasta. A norma define as profundidades em que a agulha deve penetrar na pasta para definir início e fim da pega. Ao início da pega, a agulha deve penetrar na pasta até que atinja uma distância de  $(4 \pm 1)$ mm da base do molde; e ao fim da pega, a agulha deve penetrar apenas 0,5mm a partir da superfície. A leitura do início da pega é obtida por interpolação das leituras

realizadas a fim de achar o tempo aproximado em que a agulha deveria atingir a profundidade de 4 mm, e o fim da pega é tomado como o tempo médio entre a última leitura em que a marca dos 0,5mm foi atingida e a leitura em que esta marca não pode mais ser observada.

Este ensaio foi realizado no Laboratório de Materiais da Universidade de Brasília (LEM-UnB).

#### 3.2.3.2.2. *Análise termogravimétrica (TG/DTG)*

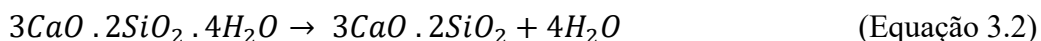
A análise termogravimétrica é uma técnica destrutiva que consiste em submeter a amostra a um aumento gradativo de temperatura enquanto a sua massa é continuamente registrada. Esta análise baseia-se no princípio de que minerais e hidratos podem apresentar várias reações a altas temperaturas, como desidratação, desidroxilação, decarbonatação, oxidação, decomposição, transição de fases ou derretimento. Essas reações estão geralmente associadas a mudanças na massa ou liberação de calor, e a temperatura em que essas reações ocorrem são típicas para cada mineral ou hidrato. Desta forma, sabendo-se a temperatura associada a perdas de massa para cada mineral ou hidrato, pode-se estimar seu teor dentro da amostra. É difícil, contudo, obter uma estimativa precisa no caso de materiais cimentícios, já que nestes materiais há uma grande quantidade de minerais e hidratos presentes, o que resulta em várias sobreposições de efeitos nos gráficos (SCRIVENER et al, 2016).

O aparelho de termogravimetria contém um cadinho que é suportado por uma balança com alta precisão. Durante o teste, a amostra sofre variações graduais de temperatura enquanto a sua massa é monitorada. A preparação das amostras consistiu em colocar uma pequena quantidade (aproximadamente 15mg) de material no cadinho de alumina e inseri-lo na câmara onde é feito o aquecimento, ao lado de um outro cadinho utilizado como referência para medidas de massa.

Essa técnica foi utilizada com o objetivo de se determinar o teor de hidróxido de cálcio, silicato de cálcio hidratado e carbonato de cálcio das pastas de cimento, os quais são importantes para se analisar a interação entre o clínquer e as adições minerais durante o desenvolvimento da hidratação. De acordo com Scrivener et al (2016), o hidróxido de cálcio pode ser identificado por perdas de massa por volta dos 460°C; o silicato de cálcio hidratado apresenta uma ampla faixa de perda de água, compreendendo valores entre 50°C e 600°C; e o carbonato de cálcio apresenta perdas de massa na faixa de 600°C a 800°C com liberação de CO<sub>2</sub>. Os autores ressaltam, ainda, que há muitos fatores que provocam variabilidade nestas temperaturas, tais

como a taxa de aquecimento, a massa de amostra utilizada no ensaio, o fluxo de gás e o procedimento de paralisação da hidratação utilizado. Logo, optou-se por definir os intervalos de perda de massa de cada substância observando-se onde os picos característicos de cada componente foram gerados.

Uma vez definida a perda de massa atribuída a cada componente, a estimativa do teor de cada um é feita a partir de cálculos estequiométricos, conhecendo-se a reação de desidroxilação do CH, a quantidade de água incorporada ao C-S-H, a reação de decomposição do  $\text{CaCO}_3$  e as massas moleculares dos produtos das reações que resultaram em perda de água ou de dióxido de carbono. As reações de desidratação características do CH e do C-S-H e a decomposição do  $\text{CaCO}_3$  são apresentadas pelas equações 3.1, 3.2 e 3.3, respectivamente.



A partir da relação entre a massa molecular da água ou do  $\text{CO}_2$  e a dos respectivos reagentes, conclui-se que a desidratação do CH resulta em uma perda de massa de 24,3%; a desidratação do C-S-H resulta em uma perda de massa de 20%; e a decomposição da calcita resulta em uma perda de massa de 44%. Multiplicando-se o inverso destes valores pelos respectivos teores de massa perdida, obtém-se o teor aproximado de cada um destes componentes em cada pasta de cimento estudada.

Este ensaio foi realizado no Laboratório de Análise Instrumental da UnB, campus do Gama.

#### 3.2.3.2.3. *Difração de raios-X*

Este é o mesmo procedimento apresentado no item 3.2.1.3. O procedimento foi realizado nas pastas de cimento para se medir principalmente as intensidades dos picos de identificação de hidróxido de cálcio, etringita, hemicarboaluminato e monocarboaluminato.

A leitura foi realizada no mesmo dia em que os cimentos atingiram 28 dias de hidratação; logo, não foi realizada a paralisação da hidratação dos cimentos para esta análise. De acordo com Scrivener et al (2016), esta paralisação não é necessária para ensaios de difratometria de raios-X.

Este ensaio foi realizado no Instituto de Geociências da UnB.

#### 3.2.3.2.4. *Espectroscopia de infravermelho*

A técnica de espectroscopia de infravermelho utiliza um equipamento que emite radiação infravermelha em uma pequena quantidade de amostra em forma de pó e obtém um espectro com bandas de absorção desta radiação, o qual fornece informações sobre a composição da estrutura atômica da amostra. Esta técnica baseia-se no princípio de que cada tipo de molécula possui uma frequência natural de vibração, e quando exposta à radiação cuja frequência coincida com esta frequência natural, há absorção desta radiação. A frequência de vibração natural de uma molécula fornece informações sobre sua composição. A análise do espectro de absorção de radiação infravermelha de uma amostra permite identificar a ocorrência de diferentes tipos de ligação química; desta forma, pode-se inferir quais as substâncias presentes na amostra analisada (THEOPHANIDES, 2012).

Nesta pesquisa, o objetivo deste ensaio foi identificar os picos de concentração de etringita e de C-S-H nas pastas de cimento hidratadas. Para esta análise, as pastas de cimento tiveram sua hidratação paralisada aos 28 dias, permanecendo paralisadas por 12 dias.

O gráfico obtido por meio desta análise mostra picos, de cima para baixo, que indicam para quais frequências de onda há absorção de radiação. Quanto mais pura e cristalina for a amostra, mais finos e simétricos serão os picos obtidos, enquanto materiais amorfos retornam picos menos simétricos e mais largos.

O ensaio de espectroscopia de infravermelho foi realizado no Instituto de Química da Universidade de Brasília.

## 4. ANÁLISE DE RESULTADOS

Nesta seção são apresentados os resultados e a análise da caracterização dos materiais e dos ensaios realizados nas argamassas e pastas de cimento.

### 4.1. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

#### 4.1.1. Massa específica

O ensaio para determinação de massa específica foi realizado pelo método do frasco de Le Chatelier, o qual é prescrito pela norma NBR NM 23 (ABNT, 2001). As massas específicas dos materiais e dos cimentos são apresentadas na tabela 4.1.

Tabela 4. 1 - Massas específicas dos materiais

Massa esp. (g/cm <sup>3</sup> )	Adições minerais	Argila calcinada	2,82
		Metacaulim	2,79
		Fíler	2,89
	Cimentos	REF	3,11
		MET	3,08
		AC	3,10

Os resultados obtidos com este ensaio mostram que o fíler é a adição mais densa entre as três, seguida por argila calcinada e metacaulim. Como consequência, o traço de cimento com adição de argila calcinada tornou-se mais denso do que o traço com metacaulim. O traço de cimento de referência é o mais denso de todos. O fato de os cimentos possuírem massa específica superior à das adições e de o cimento REF ser mais denso que os cimentos MET e AC indicam que o clínquer é mais denso que as adições minerais utilizadas.

#### 4.1.2. Finura dos materiais

A finura dos materiais e dos cimentos foi obtida pela determinação da superfície específica por meio do método de Blaine, o qual é prescrito pela norma NBR NM 16372 (ABNT, 2015). A tabela 4.2 apresenta as superfícies específicas das adições minerais e dos cimentos obtidas com o ensaio.

Tabela 4. 2 – Superfície específica de materiais e cimentos

Superfície específica (cm <sup>2</sup> /g)	Adições minerais	Argila calcinada	4787
		Metacaulim	5670
		Fíler	3450
	Cimentos	REF	3060
		MET	3767
		AC	3345

Pode-se observar, pelos valores de superfície específica, que o metacaulim é a adição mineral de maior finura, seguido pela argila calcinada e fíler calcário. Como consequência da adição destes materiais ao cimento, obtiveram-se cimentos mais finos que o da referência, sendo o cimento MET o mais fino, seguido pelo cimento AC.

#### 4.1.3. Difração de raios-X

As figuras 4.1, 4.2, 4.3 e 4.4 apresentam os difratogramas de cada um dos materiais componentes dos cimentos estudados. A argila calcinada e o metacaulim foram agrupados na mesma imagem para facilitar a comparação entre estes materiais.

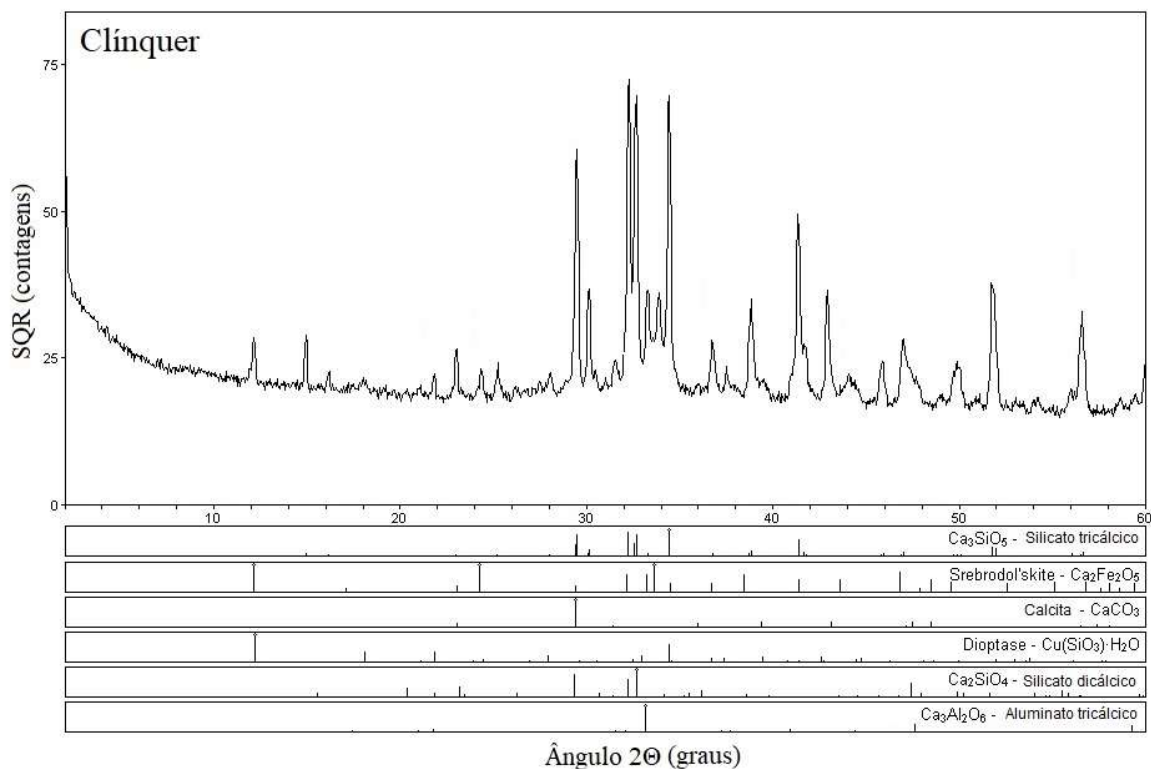


Figura 4. 1 – Difração de raios-X realizada no clínquer

O difratograma do clínquer mostra que a maioria dos picos estão relacionados à presença dos silicatos cálcicos, alita ( $\text{C}_3\text{S}$ ) e belita ( $\text{C}_2\text{S}$ ), que são dois dos quatro principais componentes do clínquer e responsáveis pelo ganho de resistência do cimento. Estão presentes também alguns picos relacionados ao aluminato tricálcico ( $\text{C}_3\text{A}$ ), que, junto com o ferroaluminato tetracálcico ( $\text{C}_4\text{AF}$ ), são os outros dois principais componentes do clínquer. O  $\text{C}_4\text{AF}$  não pode ser detectado nesta análise porque esta substância não estava presente no banco de dados do laboratório.

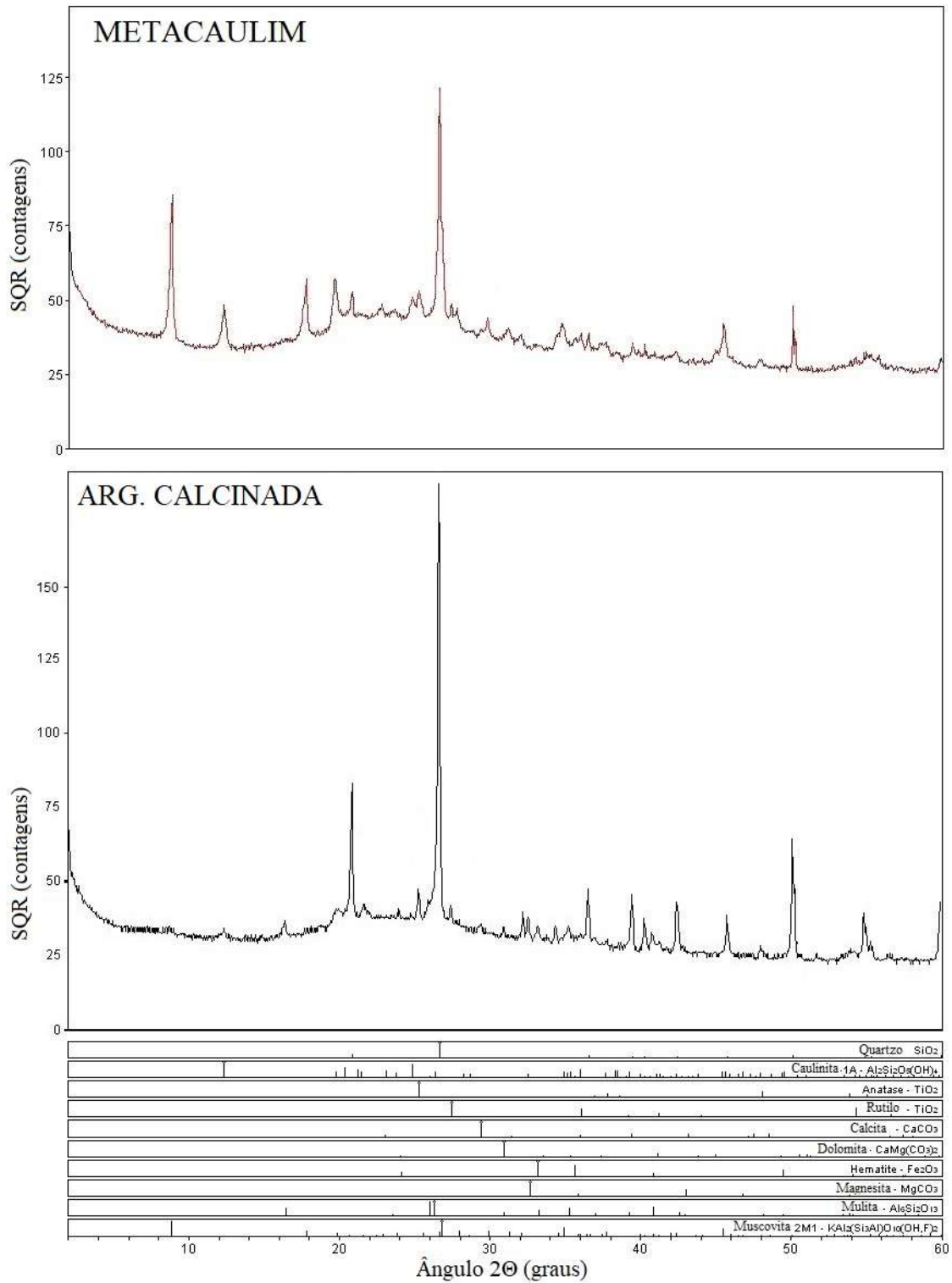


Figura 4. 2 - Difração de raios-X realizada na argila calcinada e no metacaulim

Percebe-se, pelos difratogramas da argila calcinada e do metacaulim, a presença tanto de fases cristalinas quanto de fases amorfas. Os materiais amorfos geram, no gráfico, um desvio



na linha de base de contagens de onde partem os picos, aparecendo como elevações largas resultantes de superposições de vários picos. Estas elevações estão com intensidades bastante parecidas para o metacaulim e para a argila calcinada, o que sugere que os dois materiais tenham teores próximos de material amorfo, o que significa que possuem níveis parecidos de reatividade.

Analisando-se os componentes cristalinos, percebe-se que ambos os materiais possuem picos acentuados relacionados ao quartzo, sendo mais elevados na argila calcinada que no metacaulim. Percebe-se também que, no metacaulim, há maior concentração de muscovita, caulinita e mulita. Para os demais componentes listados, os picos são bastante pequenos e difíceis de se detectar em ambos os materiais.

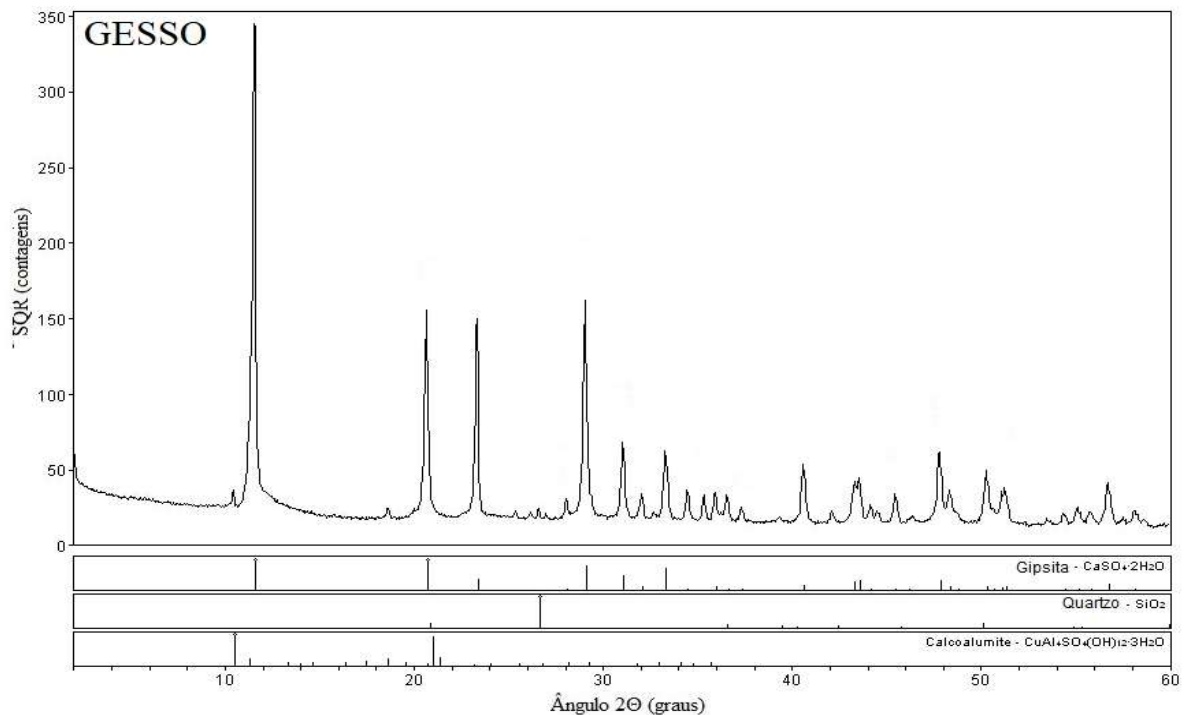


Figura 4. 3 - Difração de raios-X realizada no gesso

No difratograma do gesso, pode-se notar que o principal componente é a gipsita, responsável pela maior parte dos picos surgidos no gráfico. O termo “gesso” é, na verdade, uma forma de se referir ao mineral gipsita (ou ao aglomerante hidráulico resultante de sua calcinação). Pode observar, contudo, que há a presença de algumas impurezas neste material, como o quartzo e o calcoalumite, que aparecem como picos bastante pequenos e de difícil identificação, o que indica que são materiais presentes em pequena quantidade.

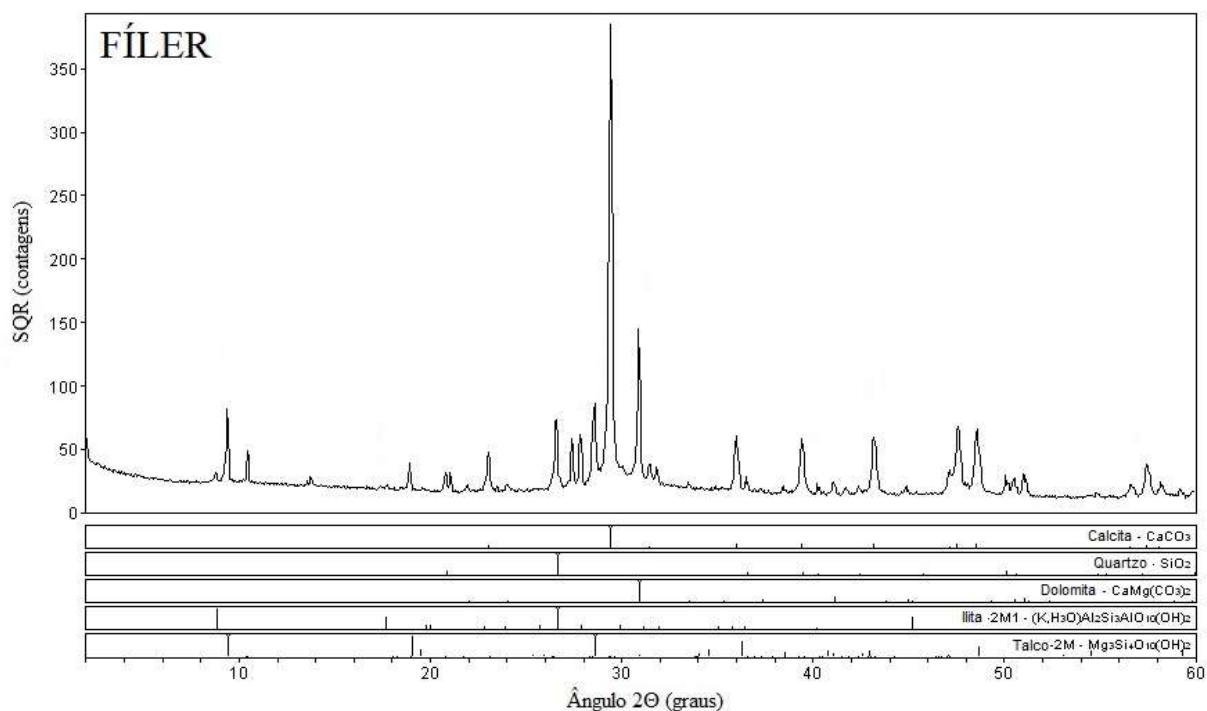


Figura 4. 4 - Difração de raios-X realizada no filer calcário

O difratograma do filer calcário mostra que o principal constituinte deste material é o carbonato de cálcio (CaCO<sub>3</sub>), que é o componente mais importante do filer para esta pesquisa. A calcita é o mineral do filer que reage com o óxido de alumínio e a portlandita presentes no cimento hidratado, resultando na formação dos carboaluminatos. O filer contém vários outros minerais em sua composição; os que apresentaram picos mais acentuados foram o quartzo, a dolomita, a ilita e o talco.

## 4.2. ARGAMASSAS

### 4.2.1. Consistência das argamassas

As consistências utilizadas para cada argamassa são apresentadas na tabela 4.3, junto com os teores de aditivo superplastificante que foram necessários para se atingir essas consistências.

Tabela 4. 3 - Consistência das argamassas e teores de superplastificante utilizados

	REF	MET	AC
Teor de superplastificante atribuído	0%	1,180%	0,623%
Espalhamento obtido	202,5 mm	205,0 mm	202,0 mm

Pode-se ver, pela tabela 4.3, que a quantidade de aditivo demandada pela argamassa com metacaulim foi maior que a quantidade demandada pela argamassa com argila calcinada, o que é justificado pelo fato de o metacaulim possuir finura maior que a argila calcinada (ver tabela 4.2). O fato de os traços MET e AC terem demandado adição de superplastificante é devido ao fato de ambos os traços serem mais finos que o traço da referência.

#### 4.2.2. Resistência à compressão

Foi realizado o ensaio de resistências à compressão simples, conforme a norma NBR 7215, as argamassas com os três cimentos especificados na tabela 3.2. Os resultados estão apresentados no gráfico da figura 4.5.

Foi realizada uma análise estatística com intervalos de confiança de 95%, e, com isto, pode-se concluir que não houve diferença significativa entre as resistências à compressão das argamassas MET e AC em nenhuma idade. Não houve, também, diferença significativa entre os desempenhos das três amostras à idade de 3 dias.

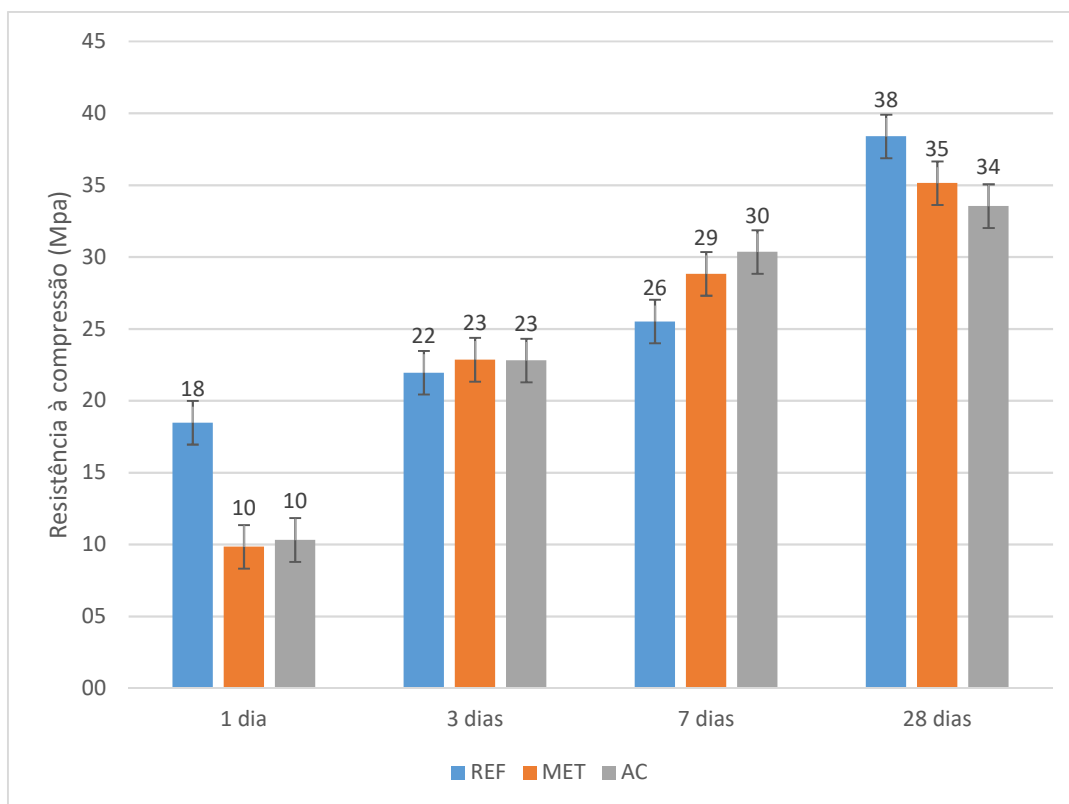


Figura 4. 5 - Resistência à compressão simples das argamassas

O fato de o desempenho da argamassa MET ter sido muito semelhante ao da argamassa AC indica que a argila utilizada possui atividade pozolânica comparável à do metacaulim, o que sugere que estes dois materiais tenham um nível de reatividade próximo. Este resultado condiz com o que foi observado na difração de raios-X, pois os teores de material amorfo não apresentaram diferenças muito perceptíveis.

Ao primeiro dia de hidratação, é evidente o desempenho superior do cimento sem adições. Esta diferença inicial se deve ao fato de a geração de C-S-H ser mais lenta quando decorrida de reação pozolânica em comparação à reação de hidratação dos silicatos de cálcio contidos no clínquer. Na idade de 3 e 7 dias, nota-se que as argamassas com cimento LC<sup>3</sup> apresentam resistências semelhantes ou mais elevadas que a da referência. Esta tendência aos primeiros 7 dias condiz com os estudos realizados por Antoni et al(2012), Lins (2017) e Krishnan e Bishnoi (2015), os quais também investigaram a resistência de argamassas de cimento LC<sup>3</sup> com 45% de substituição do clínquer. Este bom desempenho inicial é atribuído às reações pozolânicas, ao efeito filer e ao efeito sinérgico entre os aluminatos e o filer calcário.

Aos 28 dias, nota-se que as argamassas de cimento LC<sup>3</sup> apresentam resistência à compressão inferior à da referência, o que sugere que as reações de hidratação cessaram mais rapidamente em relação à referência.

Para melhor visualização dos resultados, foi realizada uma análise de índice de desempenho das adições minerais. O conceito de índice de desempenho é estabelecido pela norma NBR 5752 (ABNT, 2014), sendo a relação entre a resistência à compressão dos corpos de prova moldados com cimento com adição de material pozolânico e a resistência à compressão dos corpos de prova moldados com o uso do cimento Portland sem adições. Os resultados podem ser observados na figura 4.6.

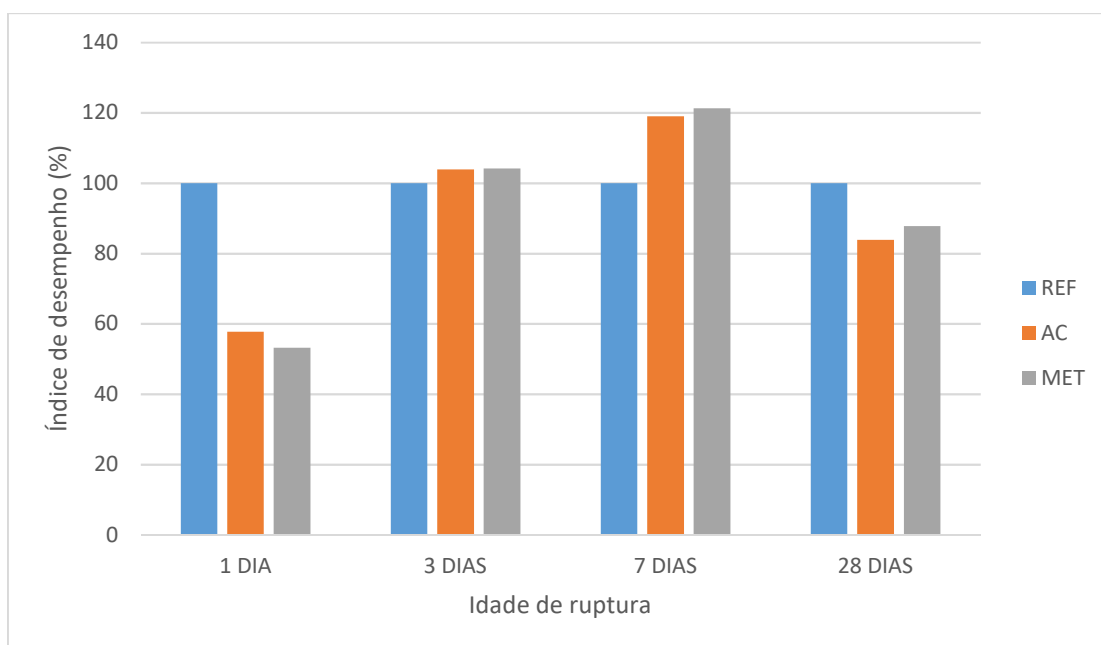


Figura 4. 6 - Desempenho relativo das argamassas

Nota-se que o desempenho relativo dos cimentos LC<sup>3</sup> é inferior ao da referência no primeiro dia, tornando-se superior aos 3 e aos 7 dias, atingindo seu auge aos 7 dias, e aos 28 dias sofre um decréscimo, tornando-se novamente inferior ao da referência. A tendência do desempenho relativo obtida nesses ensaios foi muito semelhante à observada nos estudos de Antoni et al (2012) e Lins (2017), embora em nenhum destes estudos o desempenho do cimento LC<sup>3</sup> aos 28 dias tenha atingido valores menores que o da referência. Nos estudos de Lins (2017), Krishnan e Bishnoi (2015) e Dhandapani et al (2018), os desempenhos das argamassas com LC<sup>3</sup> revelaram-se superiores aos da referência em todas as idades entre 7 e 90 dias. No estudo

de Antoni et al (2012), o desempenho da argamassa de cimento LC<sup>3</sup> tornou-se inferior ao da referência apenas aos 91 dias de idade.

Pode-se constatar, a partir dos resultados obtidos, que as reações de hidratação iniciaram e cessaram mais rapidamente nos cimentos com adições, o que pode ser atribuído a diversos fatores, como a maior finura dos materiais contidos nos traços MET e AC, o baixo teor de clínquer nestes traços, e possivelmente a alta reatividade característica do metacaulim e da argila calcinada.

Nota-se que, à idade de 28 dias, tanto a amostra com argila calcinada quanto a amostra com metacaulim apresentaram desempenho entre 80% e 90% do desempenho do cimento de referência. Houve uma pequena discrepância com resultados de outros estudos, como o de Lins (2017), Krishnan e Bishnoi (2015) e Dhandapani et al (2018), os quais obtiveram resultados mais elevados de resistência à compressão das argamassas de cimento LC<sup>3</sup> aos 28 dias e em idades mais elevadas.

#### 4.2.3. Absorção de água

O ensaio de absorção de água por imersão é prescrito pela norma NBR 9778 (ABNT, 2005), e foi realizado para determinar os seguintes parâmetros de amostras de argamassa ou concreto: percentual de água absorvido pelos corpos de prova após imersão em água, índice de vazios após imersão, massa específica real. Os resultados obtidos com este ensaio permitiram a análise da densidade de sólidos das argamassas preparadas com os diferentes traços de cimento. A tabela 4.4 apresenta os resultados obtidos com este ensaio.

Tabela 4. 4 - Resultados do ensaio de absorção por imersão realizado nas argamassas

	REF	AC	MET
Absorção por imersão (%)	8,4	9,8	9,9
Índice de vazios (%)	17,0	19,9	20,2
Massa específica real (g/cm <sup>3</sup> )	2,445	2,524	2,541

Para melhor visualização e comparação da porcentagem de absorção de água e do índice de vazios, a figura 4.7 apresenta o gráfico com os valores referentes a cada amostra. As barras de erro abrangem um intervalo de confiança de 95% dos valores obtidos para cada corpo de prova.

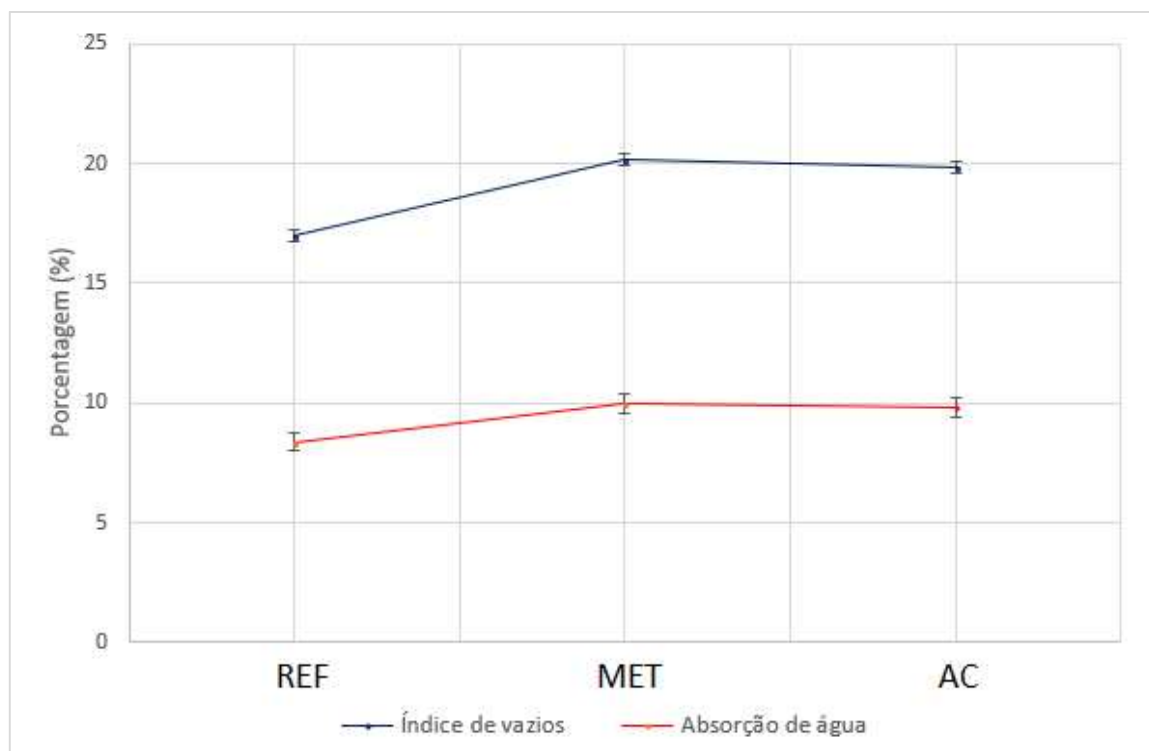


Figura 4. 7 - Porcentagens de absorção de água e índices de vazios das argamassas REF, MET e AC.

Foi realizada uma análise estatística com intervalos de confiança de 95%, e, com isto, pode-se concluir que não houve diferença significativa entre os percentuais de absorção de água e índice de vazios das amostras MET e AC, mas houve diferença significativa entre a amostra de referência e as demais. Pode-se observar, a partir dos resultados do ensaio de absorção, que os cimentos com as adições minerais (AC e MET) tiveram desempenho inferior ao cimento de referência quanto à porcentagem de absorção de água e índice de vazios. As argamassas e concretos que absorvem mais água, de uma forma geral, estão mais vulneráveis à ação danosa de agentes químicos dissolvidos na água, como os sulfatos. Apesar de as amostras com argila calcinada e metacaulim apresentarem maior índice de vazios do que a amostra de referência, pode-se observar que a densidade das argamassas com adições minerais foi superior à densidade da argamassa de referência. O valor mais elevado das massas específicas das argamassas com adições minerais não está, portanto, relacionado ao aumento da compactidade dos sólidos; está relacionado à presença de materiais mais densos na argamassa.

Os resultados obtidos nesta análise estão condizentes com os resultados da resistência à compressão, já que a argamassa de referência, que apresentou menor índice de vazios e absorção de água, teve desempenho notavelmente superior na resistência mecânica aos 28 dias.

As diferenças entre os valores obtidos para as argamassas MET e AC foram muito pequenas e quase imperceptíveis no gráfico, o que sugere que os efeitos da adição de metacaulim e de argila calcinada e suas interações com o filer calcário tenham gerado resultados bastante parecidos no preenchimento de vazios das argamassas.

### 4.3. PASTAS DE CIMENTO

#### 4.3.1. Tempo de pega

Os teores obtidos para as pastas de consistência normal e os tempos de início e fim de pega são apresentados na tabela 4.5. A norma estabelece a margem de erro de 5 minutos para o tempo de início de pega e de 30 minutos para o tempo de fim de pega.

Tabela 4. 5 - Teores de água/cimento e tempos de início e fim de pega para cada traço de cimento estudado

Traço do cimento	REF	MET	AC
Água/cimento na pasta de consistência normal	29,5%	39%	30%
Início de pega (h)	1:23 ± 0:03	0:49 ± 0:03	0:32 ± 0:03
Fim de pega (h)	2:25 ± 0:10	2:50 ± 0:05	1:47 ± 0:05

A quantidade de água demandada por cada tipo de pasta está relacionada com a finura dos elementos do cimento, já que um valor maior de superfície específica incorre em maior adesão de moléculas de água às partículas.

A pega do cimento é um fenômeno provocado pela formação de cristais de etringita decorrida da hidratação dos aluminatos presentes no cimento ( $C_3A$  e  $C_4AF$ ). Pode-se observar que o início da pega nas pastas de cimento com adições ocorreu em um intervalo significativamente mais curto que o da referência. No estudo de Krishnan e Bishnoi (2015), foi obtido um resultado semelhante em pastas de cimento  $LC^3$  com o mesmo teor de material pozolânico e filer que o utilizado neste trabalho. Este resultado pode ser atribuído ao maior teor de aluminatos nos cimentos  $LC^3$  devido à adição do metacaulim e da argila calcinada, sendo que o teor de gesso não foi ajustado para compensar o maior teor dos aluminatos.



### 4.3.2. Difração de Raios-X

O ensaio de difratometria de raios-X, realizado no instituto de Geociências da Universidade de Brasília, foi executado com o intuito de se realizar uma análise qualitativa da composição dos cimentos em estudo. Este ensaio foi realizado assim que as amostras completaram 28 dias, sem realização de paralisação da hidratação. Os resultados das três amostras foram reunidos em uma única figura para facilitar a comparação entre elas. A figura 4.8 apresenta o gráfico com os três difratogramas juntos e identifica as posições características das principais substâncias em estudo, como a portlandita, os carboaluminatos e a etringita.

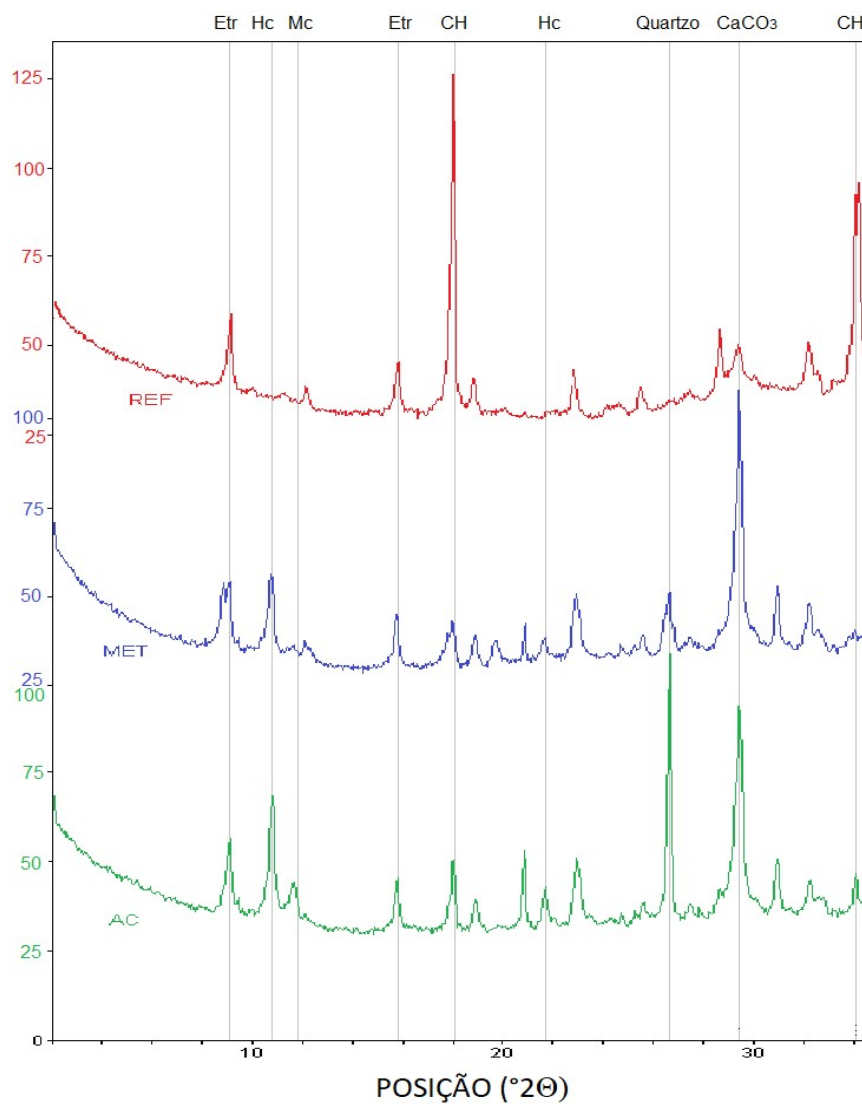


Figura 4. 8 - Difratograma das pastas de cimento. Etr: Etringita; Hc: Hemicarboaluminatos; Mc: Monocarboaluminatos; CH: Portlandita.

Observando-se o gráfico da figura 4.8, é possível notar a diferença entre os padrões de difração de cada amostra. A amostra de referência, em comparação às amostras com adições minerais, apresenta um pico bastante acentuado na portlandita, a qual, por ser uma substância consumida nas reações pozolânicas, torna-se menos presente nos cimentos AC e MET, pois ambos contêm material pozolânico. Nota-se também que as amostras com adições apresentam maior presença de quartzo, o qual é um mineral presente no metacaulim e na argila calcinada (ver caracterização dos materiais), e de carbonato de cálcio, o qual é uma substância presente no filer calcário. Houve um pico acentuado nos hemicarboaluminatos das amostras com adições que foi inexistente na amostra de referência; estes são um dos produtos das interações sinérgicas entre o filer calcário e a argila calcinada ou o metacaulim. Ao contrário do que se observou no estudo de Antoni et al (2012) mostrado no item 2.5., os picos de etringita das três amostras foram muito parecidos, sem diferença significativa.

#### **4.3.3. Análise termogravimétrica (TG/DTG)**

A termogravimetria (TG) foi realizada com o intuito de se estimar o teor de portlandita (CH), silicato de cálcio hidratado (C-S-H), e calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) em cada uma das pastas de cimento estudadas. Os gráficos mostrados na figura 4.9 contêm a análise termogravimétrica das três amostras. A linha sólida indica a porcentagem de massa remanescente em função da temperatura, e a linha pontilhada é a derivada desta função (DTG), a qual tem como finalidade facilitar a identificação de decréscimos mais acentuados na massa.

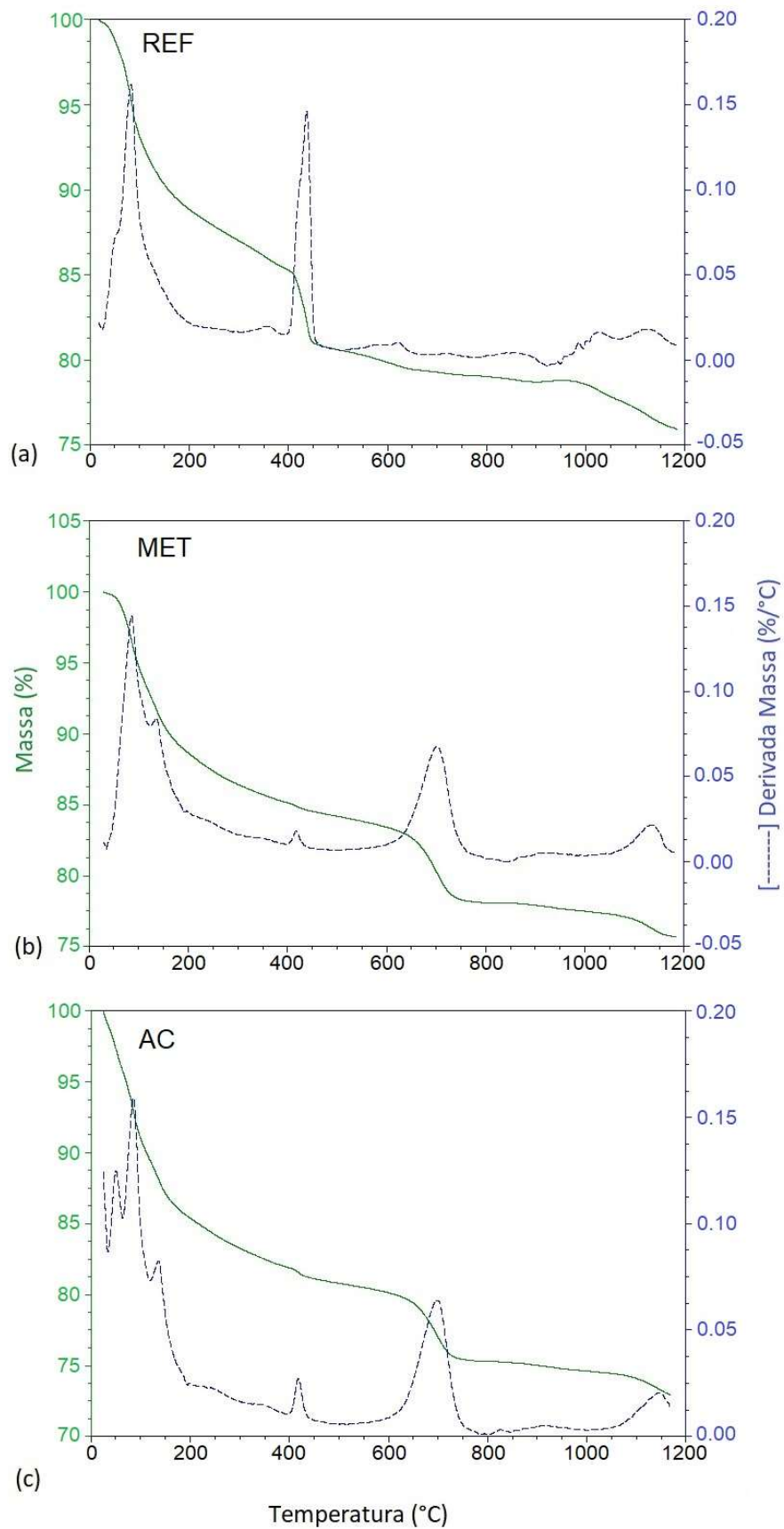


Figura 4. 9 - Resultado da análise de termogravimetria das pastas. (a) REF; (b) MET, (c) AC.

As pastas de cimento foram submetidas à paralisação de hidratação aos 28 dias de idade e permaneceram paralisadas por 14 dias antes desta análise. A taxa de aquecimento utilizada foi de 10°C por minuto.

Para quantificação do teor de portlandita, foram medidas as porcentagens de massa perdida entre os intervalos de 385°C a 465°C, que foi a região que englobou o pico relativo à perda de massa deste componente. Para a quantificação do teor de C-S-H, adotou-se o intervalo de 50°C a 385°C, que se inicia na mesma temperatura proposta por Scrivener et al (2016) e termina onde se inicia o intervalo adotado para a portlandita. Para quantificar o teor de calcita, adotou-se o intervalo de 600°C a 800°C, o qual também foi proposto por Scrivener et al (2016). A tabela 4.6 apresenta os valores obtidos e convertidos em teores de CH, C-S-H e CaCO<sub>3</sub>.

Tabela 4. 6 - Massa inicial, perdas de massa e teores de CH, C-S-H e CaCO<sub>3</sub> estimados.

Traço do cimento utilizado	REF	MET	AC
Massa da amostra	15,34 mg	14,04 mg	15,46 mg
Perda de massa na faixa do C-S-H	13,3%	14,4%	15,3%
Teor de C-S-H	66,5%	72,0%	76,5%
Perda de massa na faixa do CH	4,6%	0,85%	1,0%
Teor de CH	18,9%	3,5%	4,1%
Perda de massa na faixa do CaCO <sub>3</sub>	0,8%	5,3%	4,8%
Teor de CaCO <sub>3</sub>	1,8%	12,0%	10,9%

Pode-se observar que o teor de C-S-H é maior na pasta de cimento com adição de argila calcinada, e menor na pasta de referência. O maior teor do silicato de cálcio hidratado nas pastas que contém adições minerais pode ser atribuído à ocorrência das reações pozolânicas, as quais consomem portlandita e formam C-S-H adicional.

Ao se avaliar o teor de CH presente em cada amostra, percebe-se que o resultado se mostrou coerente com o resultado do teor de C-S-H e também com o resultado da análise de difração de raios-X. Pode-se ver que, nas amostras em que houve maior proporção de C-S-H,

houve menor proporção de CH. O teor de portlandita na amostra de referência é aproximadamente quatro vezes superior ao das amostras com cimento LC<sup>3</sup>. Isto indica que houve consumo deste material nas pastas de traços MET e AC atribuído a reações pozolânicas e às reações de formação de carboaluminatos.

O teor de carbonato de cálcio teve maior valor na amostra com adição de metacaulim e menor valor na amostra de referência. Este resultado é coerente com o observado na difratometria de raios-X, onde se pode notar que os picos relativos ao carbonato de cálcio nas amostras com cimento LC<sup>3</sup> são maiores que na referência. O fato de as pastas de traços MET e AC apresentarem um teor elevado de CaCO<sub>3</sub> em relação à pasta de referência se deve à adição do filer calcário, que é um material com elevado teor desta substância.

#### **4.3.4. Espectroscopia de infravermelho**

A figura 4.10 mostra os resultados da leitura do espectrômetro para as três pastas de cimento em estudo. De acordo com Moreno e Valera (1981), um dos principais compostos do cimento Portland, o C-S-H, é de fácil detecção no gráfico, já que possui alta absorvância na frequência de 975 cm<sup>-1</sup>. A portlandita tem um pico característico aos 3645 cm<sup>-1</sup>, o qual não se encontra detectável no gráfico. A etringita é caracterizada por um pico acentuado em 1120 cm<sup>-1</sup>, um pico menor entre 1600 e 1700cm<sup>-1</sup> e um largo e acentuado próximo a 3400 cm<sup>-1</sup>, os quais, apesar de estarem parcialmente ocultos devido à superposição de efeitos de outros componentes, podem ser visualizados no gráfico.

Sabendo-se os valores característicos de absorção da radiação para os principais componentes em estudo, a análise do gráfico da figura 4.10 sugere que há maior teor de C-S-H na pasta de cimento contendo metacaulim e menor teor na pasta de referência, enquanto a pasta de cimento com argila calcinada tem um valor intermediário. A mesma tendência pode ser observada analisando-se a presença da etringita.

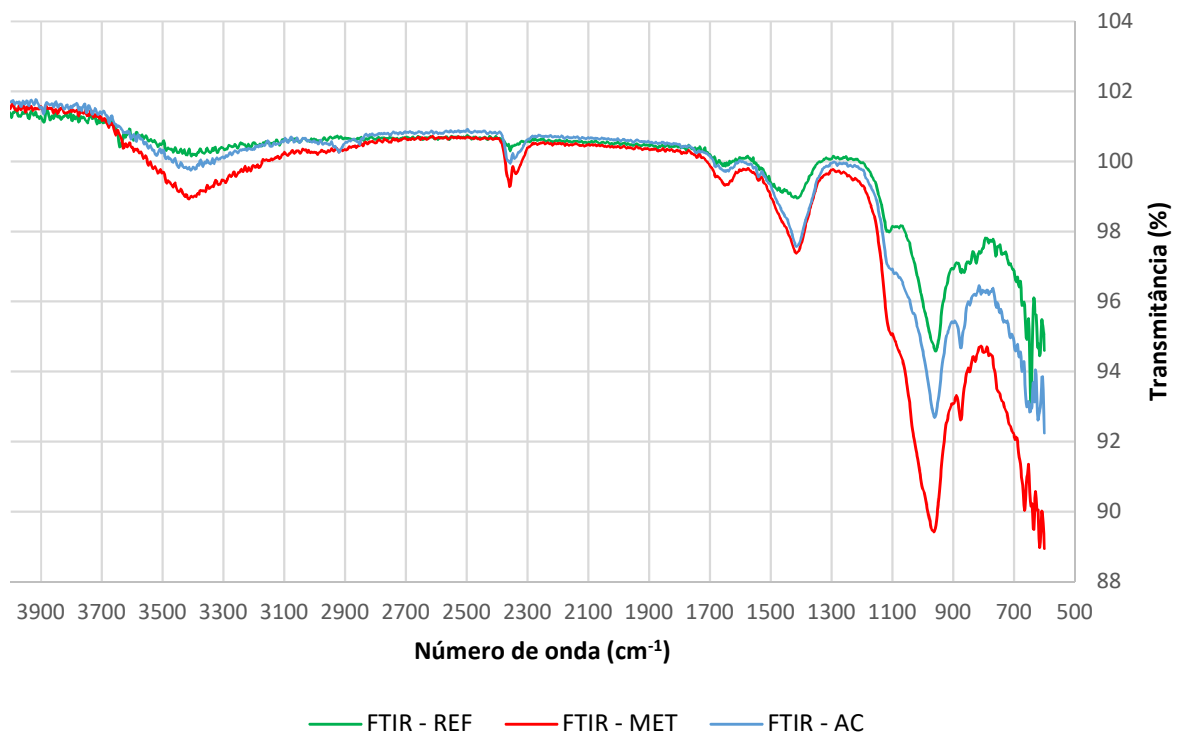


Figura 4. 10 - Espectroscopia de Infravermelho realizada nas pastas de cimento.

Em relação ao teor de silicato de cálcio hidratado, o resultado desta análise é coerente com o resultado da análise de termogravimetria. O teor mais elevado de C-S-H nas pastas contendo adições é decorrente dos efeitos das reações pozolânicas, em que a sílica reativa presente no metacaulim ou na argila calcinada reage com a portlandita formada na hidratação do cimento para formar C-S-H adicional. O teor maior de etringita nas amostras com adições pode ser decorrente dos efeitos das adições minerais, os quais, com a formação de carboaluminatos, tornam o meio mais favorável para a estabilização da etringita.

## 5. CONCLUSÃO

A consistência das argamassas de cimento LC<sup>3</sup> se mostraram mais elevadas que as do cimento de referência, tornando necessário o uso do aditivo superplastificante. O desempenho mecânico e em absorção de água aos 28 dias das argamassas com adições mostraram-se inferiores ao desempenho das argamassas sem adições. No entanto, outros trabalhos como o de Lins (2017), Dhandapani et al (2018) e Krishnan et al (2015) testaram argamassas de LC<sup>3</sup> com os mesmos teores de adições minerais e obtiveram desempenhos superiores aos do cimento de referência em todas as idades. A substituição de argila calcinada por metacaulim nos traços de cimento não gerou muita diferença em desempenho mecânico e em absorção de água, pois a análise das argamassas gerou resultados bastante semelhantes para os dois traços. Os resultados obtidos sugerem que a argila utilizada neste trabalho tenha reatividade semelhante à do metacaulim.

A análise dos produtos de hidratação das argamassas revelou características que já eram esperadas dos traços de cimento utilizados. As pastas com adições apresentaram teor de hidróxido de cálcio bastante reduzido em relação à referência, o que decorre tanto da ocorrência das reações pozolânicas quanto das reações procedentes de interações sinérgicas envolvendo as adições minerais, pois são reações que consomem esta substância. Estas reações resultaram em um maior teor de C-S-H, hemicarboaluminatos e etringita nas amostras com cimentos LC<sup>3</sup> em relação à amostra de referência. Ao passo que a geração destes componentes propicia melhorias no desempenho mecânico das argamassas, a redução no teor de clínquer tende a aumentar o índice de vazios e reduzir o desempenho mecânico. São, portanto, dois efeitos contrários que ocorrem simultaneamente durante a hidratação do cimento LC<sup>3</sup>. Pode-se observar que, neste estudo, houve a predominância do efeito negativo de redução do teor do clínquer, resultando em um desempenho inferior das argamassas aos 28 dias.

Pode-se concluir que os objetivos deste trabalho foram cumpridos, e espera-se que os resultados obtidos possam contribuir com o conhecimento atual sobre os cimentos LC<sup>3</sup> e motivar novas pesquisas, com o intuito de propagar a ideia de se inserir no mercado um cimento menos poluente.

## 6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Repetir os ensaios de resistência à compressão e análise de microestrutura, incluindo ensaios aos 91 dias;
- Repetir os ensaios de resistência à compressão e análise de microestrutura utilizando-se materiais de origens diferentes;
- Verificar a aplicação e o desempenho do cimento LC<sup>3</sup> em elementos estruturais a fim de testar sua aplicabilidade em casos reais;
- Repetir os ensaios utilizando-se cimentos com outros teores de adições minerais;
- Verificar o tempo de pega de diferentes traços de cimento LC<sup>3</sup> com diferentes teores de gesso;
- Verificar a absorção de água em argamassas com diferentes traços de cimentos LC<sup>3</sup>.



## REFERÊNCIAS

AKAN, M.O.A.; DHAVALA, D.G., SARKIS, J. Greenhouse gas emissions in the construction industry: An analysis and evaluation of a concrete supply chain. *Journal of Cleaner Production*, 2017, p. 1195-1207.

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

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND. Boletim técnico – Guia básico de utilização do cimento Portland. 2002. Disponível em: <[http://www.abcp.org.br/cms/wp-content/uploads/2016/05/BT106\\_2003.pdf](http://www.abcp.org.br/cms/wp-content/uploads/2016/05/BT106_2003.pdf)>. Acesso em 25 de outubro de 2017.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 11578: Cimento Portland composto. ABNT, 1991.

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

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

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR NM 23: Cimento Portland e outros materiais em pó – Determinação da massa específica. Rio de Janeiro: ABNT, 2001.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR NM 76: Cimento Portland – Determinação da finura pelo método de permeabilidade ao ar (Método de Blaine). Rio de Janeiro: ABNT, 1998.

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

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 5732: Cimento Portland comum. ABNT, 1991.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 5733: Cimento Portland de alta resistência inicial. ABNT, 1991.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 5735: Cimento Portland de alto-forno. ABNT, 1991.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 5736: Cimento Portland pozolânico. ABNT, 1991.

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

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 9778: Argamassa e concreto endurecidos - Determinação da absorção de água, índice de vazios e massa específica. ABNT, 2005.

DAMIDOT, D., et al., Thermodynamics and cement science. Cement and Concrete Research, 2011.

DHANDAPANI, Y., SANTHANAM, M., SAKTHIVEL, T., GETTU, R., PILLAI, R. Mechanical properties and durability performance of concretes with Limestone Calcined Clay Cement (LC3). Cement and Concrete Research, 2018.

E-Civil, Dicionário da Construção Civil. Metacaulim. Disponível em: <<http://www.ecivilnet.com/dicionario/o-que-e-metacaulim.html>>. Acesso em 2 de outubro de 2017.

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

HABERT, G., BILLARD, C., ROSSI, P., CHEN, C., ROUSSEI, P. Cement production technology improvement compared to factor 4 objectives. *Cement and Concrete Research*, 2010. p.820-826

KHATER, H., M. Influence of Metakaolin on Resistivity of Cement Mortar to Magnesium Chloride Solution. *American Society of Civil Engineers*, 2011.

KRISHNAN, S., BISHNOI, S. High level Clinker Replacement in Ternary Limestone-Calcined Clay-Clinker Cement. *Advances in Structural Engineering*, 2015. p. 1725-1731.

LINS, D. N., Análise da Resistência à Compressão do cimento LC<sup>3</sup> e a influência das adições minerais em seu desempenho. *Dissertação de mestrado, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, DF*, 141 p.

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

MARZOUKI, A., LECOMTE, A. Properties of Concrete Mixed with Portland-Limestone Cement of Different Grinding Qualities. *American Society of Civil Engineers*, 2016.

MEDINA, E. A., Pozolanicidade do metacaulim em sistemas binários com cimento Portland e hidróxido de cálcio. *Dissertação de mestrado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Construção Civil*. 2011. 134 p.

MOREIRA, C. (2017) Efeitos do teor da gipsita na microestrutura das pastas de cimento LC<sup>3</sup>. *Projeto de qualificação de doutorado, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF*, 104 p.

MORENO, T.V., VARELA, M.T.B. Tabla de frecuencias y espectros de absorción infrarroja de compuestos relacionados con la química del cemento. *Materiales de construcción*, 1981, n° 182, p. 31-48.

NEVILLE, A.M. *Properties of Concrete*. 5. ed. Harlow: Pearson, 2011.

OLIVEIRA, M. 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, 2006. p.490–496.

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, Brasília, DF, 80 p.

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

SCRIVENER, K.L., SNELLINGS, R., LOTHENBACH, B. A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials. CRC Press, 2017.

SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DO CIMENTO. Relatório anual de indicadores de cimento 2013. Disponível em: <<http://www.snic.org.br/pdf/RelatorioAnual2013final.pdf>>. Acesso em: 10 de novembro de 2017.

SOARES, L.M.G. (2017). Avaliação das propriedades da argamassa com utilização de sílica ativa densificada e não-densificada. Monografia de Projeto Final, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 45 p.

THEOPHANIDES, T.M., *Infrared Spectroscopy - Materials Science, Engineering and Technology*. InTech, 2012.

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

## APÊNDICE

### I. RESULTADOS COMPLETOS DO ENSAIO DE RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO

Os valores marcados com \* são os que tiveram desvio relativo máximo superior a 6% e houve a necessidade de eliminar um dos valores e calcular uma nova média.

Idade (dias)	Traço	Resistência à compressão (Mpa)					Desvio (%)	Índice de desempenho
		CP 1	CP 2	CP 3	CP 4	MÉDIA		
1	REF	19,15	18,69	20,05	16,01*	18,48	3,90	100,0
	MET	10,05	8,59*	9,98	10,75	10,26	4,78	55,5
	AC	10,06	9,18*	11,38	10,65	10,67	5,90	57,8
3	REF	24,26*	21,21	20,21	22,13	21,18	4,47	100,0
	MET	23,22	23,14	23,38	21,68	22,86	5,14	107,9
	AC	22,73	23,34	22,22	22,91	22,80	2,37	107,6
7	REF	25,07	26,63	24,57	25,78	25,51	4,38	100,0
	MET	30,51	27,52	31,37	25,90	29,80	7,65	116,8
	AC	30,21	31,03	30,07	30,08	30,35	2,25	119,0
28	REF	40,33	37,71	36,39	39,12	38,39	5,06	100,0
	MET	34,24	34,54	36,99	34,77	35,14	5,28	91,5
	AC	35,96	30,12*	34,76	33,31	34,68	3,94	90,3

## II. ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS RESULTADOS DE RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO

### i. Média e desvio padrão

Idade	Traço	Média (Mpa)	desv. Padrão (Mpa)	desv. padrão (%)
1 dia	REF	18,5	1,505	8,1
	MET	9,8	0,783	8,0
	AC	10,3	0,806	7,8
3 dias	REF	22,0	1,495	6,8
	MET	22,9	0,684	3,0
	AC	22,8	0,402	1,8
7 dias	REF	25,5	0,775	3,0
	MET	28,8	2,212	7,7
	AC	30,3	0,398	1,3
28 dias	REF	38,4	1,480	3,9
	MET	35,1	1,087	3,1
	AC	33,5	2,185	6,5

### ii. Níveis de significância

Os valores apresentados em vermelho indicam onde houve diferença significativa entre as amostras comparadas.

	REF, 1 d	REF, 3 d	REF, 7 d	REF, 28 d	MET, 1 d	MET, 3 d	MET, 7 d	MET, 28 d	AC, 1 d	AC, 3 d	AC, 7 d	AC, 28 d
REF, 1 d		0,002413	0,000031	0,000017	0,000063	0,000412	0,000026	0,000017	0,000121	0,000393	0,000022	0,000019
REF, 3 d	0,002413		0,003229	0,000017	0,000053	0,428637	0,000031	0,000019	0,000063	0,428998	0,000026	0,000022
REF, 7 d	0,000031	0,003229		0,000026	0,000022	0,016861	0,003628	0,000031	0,000026	0,019410	0,000138	0,000053
REF, 28 d	0,000017	0,000017	0,000026		0,000012	0,000022	0,000031	0,004190	0,000018	0,000019	0,000053	0,000134
MET, 1 d	0,000063	0,000053	0,000022	0,000012		0,000026	0,000019	0,000018	0,656622	0,000031	0,000017	0,000017
MET, 3 d	0,000412	0,428637	0,016861	0,000022	0,000026		0,000065	0,000026	0,000031	0,958992	0,000053	0,000031
MET, 7 d	0,000026	0,000031	0,003628	0,000031	0,000019	0,000065		0,000054	0,000022	0,000055	0,159331	0,000170
MET, 28 d	0,000017	0,000019	0,000031	0,004190	0,000018	0,000026	0,000054		0,000017	0,000022	0,000149	0,140319
AC, 1 d	0,000121	0,000063	0,000026	0,000018	0,656622	0,000031	0,000022	0,000017		0,000053	0,000019	0,000017
AC, 3 d	0,000393	0,428998	0,019410	0,000019	0,000031	0,958992	0,000055	0,000022	0,000053		0,000031	0,000026
AC, 7 d	0,000022	0,000026	0,000138	0,000053	0,000017	0,000053	0,159331	0,000149	0,000019	0,000031		0,004867
AC, 28 d	0,000019	0,000022	0,000053	0,000134	0,000017	0,000031	0,000170	0,140319	0,000017	0,000026	0,004867	

### III. ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS RESULTADOS DO ENSAIO DE ABSORÇÃO DE ÁGUA POR IMERSÃO

#### i. Médias e desvios padrão

Traço	Média abs.	Média vazios	D. padrão (abs)	D. padrão (vazios)
REF	8,386184	17,01289	0,21	0,33
MET	9,947908	20,1754	0,05	0,11
AC	9,816774	19,85894	0,11	0,20

#### ii. Níveis de significância

Os valores apresentados em vermelho indicam onde houve diferença significativa entre as amostras comparadas.

VAZIOS	REF	MET	AC
REF		0,000132	0,000280
MET	0,000132		0,376964
AC	0,000280	0,376964	

ABSORÇÃO	REF	MET	AC
REF		0,000117	0,000251
MET	0,000117		0,221460
AC	0,000251	0,221460	