

**INTERAÇÃO DE ADITIVOS SUPERPLASTIFICANTES COMERCIAIS COM
CIMENTOS POZOLÂNICOS COM ARGILA CALCINADA**

AMANDA ROSA TEIXEIRA

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ESTRUTURAS E CONSTRUÇÃO CIVIL
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL**

**FACULDADE DE TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA**

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

INTERAÇÃO DE ADITIVOS SUPERPLASTIFICANTES COMERCIAIS COM
CIMENTOS POZOLÂNICOS COM ARGILA CALCINADA

AMANDA ROSA TEIXEIRA

ORIENTADOR: PROF. DR. JOÃO HENRIQUE DA SILVA RÊGO
CO-ORIENTADOR: PROF. DR. FABRÍCIO MACHADO SILVA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM ESTRUTURAS E CONSTRUÇÃO CIVIL

BRASÍLIA/DF – MAIO/2023
AMANDA ROSA TEIXEIRA

INTERAÇÃO DE ADITIVOS SUPERPLASTIFICANTES COMERCIAIS COM
CIMENTOS POZOLÂNICOS COM ARGILA CALCINADA

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

APROVADO POR:

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

Prof. Fabricio Machado Silva, Dr. (IQ-UnB)
(Coorientador)

Prof. Claudio Henrique de Almeida Feitosa Pereira, Dr. (ENC-UnB)
(Avaliador Interno)

Prof^a. Ana Maria Guerrero Bustos, Dr^a. (IETCC-CSIC)
(Avaliador Externo)

BRASÍLIA/DF - MAIO/2023

Dedico este trabalho aos meus pais Enilda e Adão, pelo exemplo que me proporcionam e pelo apoio incondicional em cada uma de minhas decisões.

AGRADECIMENTOS

A Deus pela oportunidade de viver cada dia e aprender com cada novo amanhecer.

Aos meus pais, Enilda e Adão pelo amor e apoio incondicional, por cada lagrima e sorriso compartilhado. Por serem minhas referências de dedicação, trabalho, sucesso e família.

Aos meus irmãos Juliana e Gustavo, que estão ao meu lado nos momentos de alegria e tristeza. Obrigada pela compreensão, companheiros e ajuda em todas as minhas dificuldades e pelos momentos de alegria que conseguimos compartilhar.

Aos meus avós, Zulmerinda e Sebastião que mesmo estando distantes sempre torcem e rezam por mim.

Aos meus avós, Edmundo e Olinda que não conheci, mas sempre terão um lugar especial no meu coração.

Ao meu bisavô José Osório que me ensinou a simplicidade da alegria em simplesmente ser cuidada e lembrada, obrigada por cada momento.

Aos meus tios e primos, pela paciência, colaboração e apoio. Que souberam compreender os momentos de estresse e nervosismo, meus momentos de ausência e me proporcionar momentos de descontração sempre que necessário.

Aos meus amigos que me acompanharam nessa jornada de aprendizagem. Por proporcionar, a companhia e equilíbrio nestes anos tão movimentados.

Ao meu orientador João Henrique, pela dedicação, paciência e cobrança, por compartilhar sua empolgação e amor à pesquisa e à ciência. Obrigada por me ajudar a trilhar esse caminho.

Ao meu coorientador Fabricio Machado Silva, pela colaboração no desenvolvimento desta pesquisa.

Ao Gabriel, por todo o suporte e colaboração para que esse estudo fosse concluído.

A CIPLAN Cimentos SA, pelo apoio e compreensão nestes últimos anos, e por valorizar o conhecimento que é adquirido nesta longa estrada de aprendizado.

A Grace Construction Products, pela doação do aditivo superplastificante.

A MC-BAUCHEMIE, pela doação do aditivo superplastificante.

A MATCHEN, pela doação do aditivo superplastificante

Aos laboratórios da Universidade de Brasília, da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, da CIPLAN Cimentos AS, que contribuíram para a realização de ensaios para o programa experimental.

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

“A maior recompensa para o trabalho do homem não é o que ele ganha com isso, mas o que ele se torna com isso.”

(John Ruskin)

RESUMO

A indústria da construção civil exige a cada ano o desenvolvimento de técnicas e materiais que proporcionem resultados satisfatórios, em períodos mais curtos, com custos finais de produção e manutenção menores. Além disso, é necessário que em seu desenvolvimento exista um olhar mais sustentável e foco no aspecto ambiental. Nesse sentido, a utilização de cimentos com argila calcinada e aditivos superplastificantes proporcionou diversos avanços para a indústria da construção civil, possibilitando ganhos no comportamento reológico e nas propriedades mecânicas. Os cimentos com argila calcinada proporcionam ganhos ambientais com a redução da relação clínquer/cimento e melhora na estrutura interna. Porém sua utilização ainda está restrita devido à dificuldade em sua aplicação por conta do alto consumo de água em relação a um cimento sem adições. Com isso, a busca por aditivos superplastificantes à base de policarboxilatos, que atuem em cimentos com argila calcinada, têm ampla oportunidade de investigação, proporcionando sistemas cimento-adição-aditivo cada vez mais compatíveis e eficientes. Assim, este trabalho busca caracterizar a interação entre três aditivos superplastificantes comerciais à base de éter policarboxilato (PCE) e três cimentos (cimento Portland CPV-ARI puro e dois com substituições por teores de argila calcinada de 20% e 28%). O estudo iniciou-se com a caracterização físico-química dos cimentos e argila calcinada. Os aditivos superplastificantes foram caracterizados pela a determinação do teor de sólido, por FTIR e FT-Raman. A interação entre cimento-adição-aditivo foi verificada com a determinação do teor de saturação de aditivo pelo cone de Marsh e espalhamento pelo *mini-slump*. O teor de saturação foi usado para avaliar a influência na resistência mecânica, e nos mecanismos cinéticos e de hidratação com o auxílio de um calorímetro semi-adiabático. Verificou-se que os testes de fluidez de pastas de matriz cimentícia utilizando o cone de Marsh e *mini-slump* obtiveram resultados próximos entre si, com determinação dos teores de saturação para os aditivos avaliados nesta pesquisa. Verificou-se que os PCEs são muito sensíveis à argila calcinada, evidenciado pelas dosagens mais altas de PCEs necessárias para atingir a mesma fluidez versus o sistema sem argila. Aos 28 dias de hidratação, os cimentos com argila calcinada em conjunto com os aditivos PCEs têm um crescimento percentual maior da resistência à compressão em relação aos cimentos puros.

Palavras-chave: aditivos superplastificantes, éter policarboxilato, cimentos compostos, argila calcinada

ABSTRACT

The civil construction industry requires each year the development of techniques and materials that provide satisfactory results, in shorter periods, with lower final production and maintenance costs. In addition, it is necessary that in its development there is a more sustainable look and focus on the environmental aspect. In this sense, the use of cements with calcined clay and superplasticizing additives provided several advances for the civil construction industry, enabling gains on the rheological behavior and mechanical properties. Cements with calcined clay provide environmental gains by reducing the clinker/cement ratio and improving the internal structure. However, its use is still restricted due to the difficulty in its application due to the high consumption of water in relation to a cement without additions. Thus, the search for superplasticizer additives based on polycarboxylates that act in cements with calcined clay has ample opportunity for investigation, providing cement-addition-additive systems that are increasingly compatible and efficient. Thus, this work seeks to characterize the interaction between three commercial superplasticizer additives based on polycarboxylate ether (PCE) and three cements (pure Portland cement CPV-ARI with calcined clay contents of 20% and 28%). The study began with the physical-chemical characterization of cements and calcined clay. The superplasticizer additives were characterized by determining the solid content, and via FTIR and FT-Raman measurements. The interaction between cement-addition-additive was verified with the determination of the optimum additive content by the Marsh cone and spreading by the mini-slump. The saturation content was used to assess the influence on mechanical strength; and kinetic and hydration mechanisms with a semi-adiabatic calorimeter. It was verified that the fluidity tests of cementitious matrix pastes using the Marsh cone and mini-slump are simple and fast, providing parameters for identifying the optimal levels of superplasticizer additives quickly and at low cost. The PCEs were found to be very sensitive to calcined clay, evidenced by the higher dosages of PCEs needed to achieve the same fluidity versus the clay-free system. At 28 days of hydration, cements with calcined clay together with PCEs additives have a greater increase in compressive strength compared to pure cements.

Keywords: superplasticizing additives, polycarboxylate ether, composite cements, calcined clay

Sumário

1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1 IMPORTÂNCIA DO TEMA.....	1
1.2 MOTIVAÇÃO DA PESQUISA.....	3
1.3 OBJETIVOS.....	4
1.3.1 Objetivo Geral.....	4
1.3.2 Objetivos Específicos.....	4
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1 CIMENTO PORTLAND.....	5
2.1.1 Produção e Impacto Ambiental.....	5
2.1.3 Hidratação do Cimento Portland.....	7
2.2 CIMENTOS COM MISTURAS BINÁRIAS E TERNÁRIAS.....	9
2.2.1 Cimento Portland com Materiais Cimentícios Suplementares.....	9
<i>2.2.1.1 Composição do cimento Portland no Brasil.....</i>	<i>9</i>
<i>2.2.1.2 CP IV - Cimento Portland Pozolânico</i>	<i>11</i>
2.2.2 Material Pozolânico (Argila Calcinada)	12
<i>2.2.2.1 Hidratação do cimento com adição de argila calcinada</i>	<i>14</i>
<i>2.2.2.2 Aplicação do cimento Portland com Argila Calcinada</i>	<i>15</i>
2.2.3 Material Carbonático (Fíler Calcário)	20
<i>2.2.3.1 Hidratação do cimento com adição de fíler calcário</i>	<i>21</i>

2.2.3.2	<i>Aplicação do cimento Portland com Fíler Calcário</i>	22
2.2.4	Cimento LC³ (Argila Calcinada + Fíler Calcário)	24
2.2.4.1	<i>Hidratação do cimento LC³</i>	25
2.2.4.2	<i>Aplicação do cimento LC³</i>	28
2.3	ADITIVOS QUÍMICOS	30
2.3.1	Tipos de aditivos químicos	30
2.3.2	Aditivos Redutores de Água	32
2.3.2.1	<i>Lignossulfonato ou aditivo de primeira geração</i>	33
2.3.2.2	<i>Naftaleno sulfonato ou aditivo de segunda geração</i>	34
2.3.2.3	<i>Policarboxilatos ou aditivo de terceira geração</i>	34
2.3.3	Comportamento Coloidal das Suspensões de Cimento	36
2.3.4	Influência dos Aditivos PCE	37
2.3.4.1	<i>Fatores Associados aos Aditivos</i>	39
2.3.4.1.1	<i>Dosagem</i>	39
2.3.4.1.2	<i>Peso molecular e distribuição dos pesos moleculares</i>	40
2.3.4.1.3	<i>Composição química e estrutura dos aditivos</i>	40
2.3.4.1.4	<i>Natureza do contra-íon</i>	41
2.3.4.2	<i>Fatores Associados ao Cimento</i>	41
2.3.4.2.1	<i>Finura e distribuição de partícula</i>	41
2.3.4.2.2	<i>Composição química (C3A, Sulfatos cálcicos e Sulfatos alcalinos)</i>	42
2.3.4.2.3	<i>Composição química (Materiais Cimentícios Suplementares)</i>	42

2.3.4.3 Fatores Associados as Condições de Ensaio	43
2.3.5 Interação entre PCEs e Argila Calcinada	43
3. MATERIAIS E MÉTODOS	47
3.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	48
3.1.1 Etapa 1 - Caracterização dos aditivos superplastificantes e materiais cimentícios	49
3.1.1.1 Caracterização dos aditivos superplastificantes	49
3.1.1.1.1 Determinação do teor de sólidos	49
3.1.1.1.2 Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)	49
3.1.1.1.3 FT/RAMAN	49
3.1.1.2 Caracterização dos materiais cimentícios	50
3.1.1.2.1 Espectrometria por fluorescência de raio X	50
3.1.1.2.2 Granulometria por raio laser	52
3.1.1.2.3 Superfícies específica BET	53
3.1.1.2.4 Difratometria de raios X	53
3.1.1.2.5 Massa específica	56
3.1.1.2.6 Tempo de pega	57
3.1.1.2.7 Resistência à Compressão	57
3.1.2 Etapa 2 - Avaliação da interação entre os aditivos e os cimentos compostos no estado fresco	58
3.1.2.1 Teor ótimo/Saturação – Cone de Marsh e Mini-slump	58
3.1.2.1.1 Cone de Marsh	59

3.1.2.1.2	<i>Determinação do espalhamento por mini-slump</i>	59
3.1.2.2	<i>Calorimetria Semi-adiabática</i>	59
3.1.3	Etapa 3 - Avaliação da influência dos aditivos no estado endurecido	60
3.1.3.1	<i>Resistência à Compressão</i>	60
3.1.3.1.2	<i>Composição das Argamassas</i>	61
3.1.3.1.3	<i>Preparação das Argamassas</i>	61
3.1.3.1.4	<i>Análise do índice de desempenho das argamassas</i>	62
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	64
4.1	CARACTERIZAÇÃO DOS ADITIVOS	64
4.1.1	Determinação do teor de sólidos	64
4.1.2	Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)	64
4.1.3	Espectroscopia Raman (FT-RAMAN)	66
4.1.4	Comparação espectroscopia no Infravermelho (FTIR) e Raman (FT-RAMAN)	67
4.2	AVALIAÇÃO DA INTERAÇÃO ENTRE OS ADITIVOS E OS CIMENTOS COMPOSTOS NO ESTADO FRESCO	68
4.2.1	Cone de Marsh	68
4.2.2	Determinação do espalhamento por mini-slump	70
4.2.3	Calorimetria Semi-adiabática	75

4.3 AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DOS ADITIVOS NAS PROPRIEDADES DOS CIMENTOS NO ESTADO ENDURECIDO	80
4.3.1 Resistência à Compressão	80
5. CONCLUSÃO	92
5.1 SUGESTÕES PARA FUTURAS PESQUISAS	93
6. REFERÊNCIAS	95

LISTA DE TABELAS

Tabela 2-1: Processos químicos e físicos que ocorrem em cada estágio durante a hidratação de uma pasta	8
Tabela 2-2: Limites de composição do cimento Portland composto	10
Tabela 2-3: Ensaio e Limites para CPIV-40	11
Tabela 2-4: Resistência mínima a compressão CPIV conforme ABNT NBR 16697 (2018)	11
Tabela 2-5: Composição das misturas para análise de difratometria de raios X	26
Tabela 2-6: Relação de aditivos químicos regulados pela ABNT NBR 11768	31
Tabela 3-1 - Óxidos presentes na composição química do cimento expresso em porcentagem	51
Tabela 3-2: Granulometria a laser argila calcinada e cimentos	52
Tabela 3-3: Superfície específica BET da argila calcinada e cimentos	53
Tabela 3-4: Massa específica da argila calcinada e cimentos	56
Tabela 3-5: Tempo de início de pega dos cimentos	57
Tabela 3-6: Resistência à compressão do cimento Portland CP1	58
Tabela 3-7: Composição das argamassas de referência.....	61
Tabela 4-1: Teor de sólidos dos aditivos.superplastificantes PCE	64
Tabela 4-2: Teores de saturação para os aditivos superplastificantes.....	73
Tabela 4-3: Composição das argamassas com o teor de saturação dos aditivos.....	75
Tabela 4-4: Resistência à compressão das argamassas.....	80
Tabela 4-5: Índice de desempenho do cimento	84
Tabela 4-6: Índice de desempenho dos aditivos em relação a cada cimento.....	88

LISTA DE FIGURAS

Figura 2-1: Processo de Fabricação do cimento Portland.....	6
Figura 2-2: Curva de calor de hidratação de uma pasta de cimento, pode-se observar no Período I (Pré-indução); Período II (Indução); Período III (Aceleração); e Período IV (Desaceleração)	8
Figura 2-3: Estrutura da caulinita (a), ilita (b) e montmorilonita (c)	13
Figura 2-4: Processo de calcinação da caulinita, ocorrendo o processo de desidroxilação e consequente formação de um material amorfo devido ao colapso da estrutura. Formação da metacaulinita, estável na faixa de 450-850 °C.....	14
Figura 2-5: Resistência à compressão média do CEM II (esquerda, a/agl = 0,5) e CEM IV (direita, a/ agl = 0,6) comparada aos respectivos cimentos com Metacaulim comercial (Metakaoline) e ao cimento referência	16
Figura 2-6: Resistência à compressão em 7 (esquerda) e 28 (direita) dias de MG-GU, MG-Plg-1, MG-Plg-2, MW-GU, MW-Plg-1 e MW-Plg-2.....	18
Figura 2-7: Fluxo relativo das argamassas com substituição de 10% do cimento por argila natural e calcinada em comparação com o cimento Portland comum.....	19
Figura 2-8: Influência do aumento no teor de argila calcinada na fluidez para uma mesma relação a/aglomerante.....	20
Figura 2-9: Resistência à compressão a compressão de argamassas produzidas com cimentos GU (cimento Portland comum) e HE (cimento de alta resistência inicial) com teores de substituição de 0, 5, 10 e 15% de três filer calcário (diferentes tamanhos de partícula - 17mm, 12mm e 3mm.....	23
Figura 2-10: Resistência à compressão das argamassas nas idades de 1, 2, 7, 28 e 90 dias do cimento Portland comum (NPC) e cimentos com 20% de substituição por filer dolomita (C20D) e filer calcário (C20L)	24
Figura 2-11: Difractometria de raios X das 3 pastas realizadas, nas idades de 1, 7, 28, 56 e 90 dias.....	27

Figura 2-12: Resistência à compressão de LC3-50 em função do teor de caulinita calcinada. As linhas tracejadas indicam os pontos fortes do PC simples.....	29
Figura 2-13: Desenvolvimento resistência à compressão nas idades de 1, 3, 7, 28, 56 e 90 dias para as amostras LC ³ (calcário), DC ³ (dolomita) e QC ³ (quartzo)	30
Figura 2-14: Monômero de um lignossulfonato	34
Figura 2-15: Monômero de um poli-naftaleno sulfonato de sódio linear.....	34
Figura 2-16: Policarboxilato éter de sódio com cadeia principal portando grupos carboxílicos e cadeias laterais não iônicas ligadas	35
Figura 2-17: Determinação do Potencial Zeta.....	37
Figura 2-18: Os grupos carboxílicos, dissociados em água, conferem carga negativa ao esqueleto. O backbone carregado negativamente é responsável pela adsorção do SP nas partículas de cimento carregadas positivamente (esquerda) A capacidade de dispersão dos PCEs vem das cadeias laterais não adsorventes, que são responsáveis pelo efeito de impedimento estérico (direita).....	38
Figura 2-19: Resistência à compressão após os 7 dias para misturas binárias de cimento Portland com materiais cimentícios suplementares: OPC+MK ou OPC+LF com superplastificantes PCE constante de 0,5%	45
Figura 2-20: Apresenta a dosagem ótima em concreto versus dosagem de saturação de superplastificante em pasta de argila calcinada de calcário. a/agl: relação água-aglomerante	46
Figura 3-1: Difratoograma de raios X do (a) Argila Calcinada, (b) CP1, (c) CP2, (d) CP3.....	55
Figura 4-1: Espectro FTIR dos superplastificantes à base de policarboxilato.....	65
Figura 4-2: Espectro FT-Raman dos superplastificantes à base de policarboxilato	66

Figura 4-3: Cone de Marsh para misturas com (a) CP1+ aditivos; (b) CP2 + aditivos; (c) CP3 +aditivos.....	69
Figura 4-4: Mini-slump para misturas com (a) CP1+ aditivos; (b) CP2 + aditivos; (c) CP3 +aditivos	72
Figura 4-5: Mini-slump para o cimento CP3 - a) 0,8%AD3 e b) 1,3%AD3 ponto onde ocorre a exsudação.....	74
Figura 4-6: Calorimetria CP1 + 0,4%AD1 / 0,4%AD2 / 0,7%AD3.....	76
Figura 4-7: Calorimetria CP2 + 0,7%AD1 / 0,7%AD2 / 0,9%AD3.....	77
Figura 4-8: Calorimetria CP3 + 0,9%AD1 / 0,9%AD2 / 1,2%AD3	78
Figura 4-9: Resistência à compressão dos cimentos CP1, CP2 e CP3 sem aditivo superplastificante	81
Figura 4-10: Resistência a compressão para os cimentos com aditivo AD1	81
Figura 4-11: Resistência à compressão para os cimentos com aditivo AD2	82
Figura 4-12: Resistência à compressão para os cimentos com aditivo AD3	82
Figura 4-13: Índice de desempenho dos cimentos a partir da adição de argila calcinada sem aditivo superplastificante	85
Figura 4-14: Índice de desempenho do cimento CP2 com relação ao cimento CP1 com a utilização dos aditivos superplastificantes (AD1, AD2 e AD3)	86
Figura 4-15: Índice de desempenho do cimento CP3 com relação ao cimento CP1 com a utilização dos aditivos superplastificantes (AD1, AD2 e AD3)	86
Figura 4-16: Índice de desempenho dos aditivos superplastificantes (AD1, AD2 e AD3) em relação ao cimento CP1	89
Figura 4-17: Índice de desempenho dos aditivos superplastificantes (AD1, AD2 e AD3) em relação ao cimento CP2	90

Figura 4-18: Índice de desempenho dos aditivos superplastificantes (AD1, AD2 e AD3) em relação ao cimento CP390

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

°C – Graus Celsius

a/c – Relação água/cimento

ABCP – Associação Brasileiro de Cimento Portland

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

ACI – American Concrete Institute

AFm – Monossulfoaluminato (etringita secundária)

AFt – Trissulfoaluminato (etringita)

Al₂O₃ – Alumina

ASTM – American Society for Testing and Materials

BaO – Óxido de bário

C₂S – Silicato dicálcico

C₃A – Aluminato tricálcico

C₃S – Silicato tricálcico

C₄AF – Ferro aluminato tetracálcico

CaCO₃ – Carbonato de Cálcio

CaO – Óxido de cálcio (cal livre)

CH/Ca(OH)₂ – Hidróxido de cálcio

cm² – Centímetro quadrado

CO₂ – Dióxido de carbono (gás carbônico)

CP – Corpo de prova

CP I – Cimento Portland tipo I

C-S-H – Silicato de cálcio hidratado

dm³ – Decímetro cúbico

DRX – Difração de raios X

F₂O₃ – Óxido de ferro

g – Grama

GEE – Gases de efeito estufa

IEA – International Energy Agency

K₂O – Óxido de potássio

kg – Quilograma (10³ g)

LEM – Laboratório de Ensaio de Materiais UnB

LC³ – Limestone Calcined Clay Cement

m – Metro

MgO – Óxido de magnésio (Magnésio livre)

MnO – Óxido de manganês

MPa – Mega Pascal (10⁶ Pa)

NBR – Norma Brasileira Registrada

NBR NM – Norma MERCOSUL

P₂O₅ – Pentaóxido de difósforo

PECC – Programa de Pós-Graduação em Estruturas e Construção Civil

SiO₂ – Óxido de silício

SNIC – Sindicato Nacional da Indústria de Cimento

SO₃ – Óxido sulfúrico

SrO – Óxido de estrôncio

TiO₂ – Dióxido de titânio

UnB – Universidade de Brasília

µm – Micrômetro (10⁻⁶ m)

1. INTRODUÇÃO

O investimento no setor da construção civil é uma decisão estratégica para países emergentes ou que buscam o desenvolvimento econômico e social, pois para que exista crescimento faz-se necessário o investimento no desenvolvimento de novas tecnologias para tornar o setor mais produtivo, com uma maior competitividade entre as empresas (CBIC, 2022). Conseqüentemente, gerando desenvolvimento social e econômico. Assim, para o desenvolvimento tecnológico é preciso pesquisar, inovar, incorporar e desenvolver novos produtos e métodos.

A indústria da construção civil, apesar da pandemia de COVID, no último triênio (2020/2022) cresceu 17,7% enquanto a economia nacional teve um crescimento de 8,2% para o mesmo período. Os números mostram que a atividade no setor encerrou o terceiro trimestre do ano com um crescimento de 16,4% ante o período pré-pandemia, considerando o quarto trimestre de 2019 (CBIC, 2022).

Esse crescimento na indústria da construção civil gera um aumento direto no consumo de cimento, visto que o cimento é um dos produtos mais consumidos por esse setor. A principal aplicação desse material ocorre na produção de concretos para fins estruturais, sendo utilizados desde obras de pequeno porte, como habitações, até grandes obras de infraestrutura. Sua aplicabilidade e versatilidade versus seu baixo custo e bom desempenho aliado a durabilidade, alavancam a utilização do concreto armado.

Porém a produção e utilização de cimento apresenta diversas questões no que tange à sustentabilidade e responsabilidade socioambiental. A taxa de emissão de CO₂ durante a produção do cimento, elemento chave na produção do concreto, é responsável por 7% de todas as emissões globais (GCCA, 2021).

1.1 IMPORTÂNCIA DO TEMA

O processo de fabricação do cimento Portland contribui de forma direta para a emissão de CO₂, um dos gases mais abundantes e preocupantes na temática do aquecimento global. A *International Energy Agency* (2020) concluiu que a produção de cimento aumentou em 0,5% a intensidade direta de CO₂ de 2014 a 2018. Para acompanhar os acordos internacionais se faz necessário um declínio anual de 0,8% até 2030. Sendo assim necessário um maior foco em duas principais áreas: redução do fator clínquer/cimento

(maior utilização de cimentos compostos) e inclusão de tecnologias que possibilitem o desenvolvimento de fontes mais limpas de combustíveis.

Diversas pesquisas, Gartner e Hirao (2015); Van Ruijven et al. (2016), Battagin (2016), Beuntner e Thienel (2017), Gettu et al. 2019; Schulze e Rickert (2019), Zunino e Scrivener (2020) têm buscado obter alternativas para redução dos níveis totais de CO₂ resultantes do processo de fabricação do cimento Portland. A alternativa mais viável apontada até o momento envolve a mistura do clínquer do cimento Portland com níveis cada vez maiores de materiais cimentícios suplementares e otimização dos sistemas cimentícios.

A utilização de argila calcinada em conjunto com filer calcário no desenvolvimento do cimento tem-se mostrado um importante passo na última década. O cimento LC3 tem sido considerado um dos cimentos com baixo teor de CO₂ mais promissores. Ocorrendo a redução do teor de clínquer em até 50%, em contrapartida alcançando resistências equivalentes ao cimento Portland comum (SHARMA, 2021). A incorporação de argila calcinada e filer calcário em cimentos além de diminuir a quantidade de aglomerante, contribuindo para a diminuição da emissão de gás carbônico também contribui diretamente para mudanças nas propriedades mecânicas e na durabilidade do material.

Apesar dos ganhos ambientais e econômicos com o desenvolvimento de cimentos com argila calcinada e filer calcário, a aplicação comercial desse cimento no concreto sofre com diversos obstáculos. O cimento com adição de argila calcinada e filer calcário tem um consumo maior de água por conta da sua finura e superfície específica maior. Assim, apesar de diminuir o fator clínquer/cimento, o consumo maior de água obriga a um consumo maior de cimento para obter as mesmas resistências. Para produção de concretos com menores consumos de cimento se faz necessário o uso de superplastificantes, porém os aditivos desenvolvidos no mercado ainda estão focados nos cimentos tradicionais, gerando na maioria dos casos incompatibilidade entre o cimento composto com argila calcinada e o aditivo superplastificante. A utilização de aditivos dispersantes para produção de matrizes cimentícias proporcionou diversos ganhos para a indústria da construção civil, possibilitando avanços no comportamento reológico e nas propriedades mecânicas da matriz. Os compostos presentes nos aditivos agem na interface sólido-líquido da suspensão coloidal de pastas de cimento, impedindo a aglomeração de partículas. Os mecanismos de dispersão de aditivos superplastificantes à base de

policarboxilatos em cimentos com argila calcinada devem ser avaliados tendo por objetivo obter sistemas cimento-adição-aditivo cada vez mais compatíveis e eficientes.

1.2 MOTIVAÇÃO DA PESQUISA

Em diversas pesquisas realizadas com cimentos utilizando argila calcinada e filer calcário, (LINS, 2017; DIAZ et al. 2017; KRISHNAN e BRISHNOI, 2018; BERNAL et al., 2022) foi analisado o desempenho mecânico, a partir de diferentes teores de substituição. Porém, nesses trabalhos os aditivos superplastificantes tinham um papel secundário de redução de água e melhora na trabalhabilidade. Sem levar em consideração as características dos aditivos superplastificantes e sua interação com o cimento e suas adições. Além disso, quando se trata de materiais cimentícios suplementares, a origem do material tem grande influência nas características químicas e físicas do cimento, o que pode acarretar alterações no desempenho mecânico e trabalhabilidade.

Essa dissertação se enquadra na linha de pesquisa “Tecnologia, Processos, Componentes e Materiais de Construção” do Programa de Pós-graduação em Estruturas e Construção Civil (PECC). Assim, o presente estudo tem como motivação caracterizar a interação entre aditivos à base policarboxilatos com cimentos com incorporação de argila calcinada e filer calcário.

Assim, buscando obter sistemas cimento-adição-aditivo cada vez mais compatíveis e eficientes, visto que uma das maiores dificuldades encontradas na utilização de cimentos com argila calcinada advém da sua maior área superficial quando comparada aos cimentos comuns. A maior área superficial exige uma maior demanda de água, o que resulta em uma resistência menor que a obtida pelo cimento puro. Assim, esse estudo busca entender a influência que os aditivos PCE têm sobre os cimentos com adição de argila calcinada buscando a compatibilização entre aditivo e cimento. Dessa forma, atingindo as características de resistência e reologia necessárias para aplicação do cimento com argila calcinada de forma mais eficiente na indústria da construção civil.

1.3 OBJETIVOS

1.3.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem como objetivo buscar a causa dos efeitos observados na interação de aditivos superplastificantes comerciais à base de éter policarboxilato com cimentos comerciais compostos com e sem argila calcinada e *filler* calcário.

1.3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar e avaliar três aditivos superplastificantes comerciais à base de éter policarboxilato de diferentes fornecedores, buscando compatibilização e eficiência com cimentos com e sem argila calcinada.
- Verificar o teor de saturação para cada aditivo comercial a base de policarboxilato de diferentes fornecedores em relação aos cimentos comerciais com diferentes teores de argila calcinada e filer calcário.
- Verificar a influência do teor de saturação dos três aditivos superplastificantes à base de éter policarboxilato (PCE) nos estados fresco e endurecido de três cimentos comerciais com diferentes teores de argila calcinada e filer calcário.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 CIMENTO PORTLAND

Neville (2010) definiu que o cimento Portland é um material inorgânico finamente moído, onde seus principais componentes são silicato tricálcico (C_3S), silicato dicálcico (C_2S), aluminato tricálcico (C_3A), ferro aluminato tetracálcico (C_4AF) e gipsita ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$). O cimento Portland é um dos principais aglutinantes hidráulicos utilizados, esses são reconhecidos assim porque os produtos formados pelas reações químicas dos componentes com a água têm a capacidade de aglutinar partículas e desenvolver propriedades resistentes à água (CINCOTTO, 2011).

2.1.1 Produção e Impacto Ambiental

O cimento Portland tem sua produção iniciada pela extração das matérias-primas, principalmente rochas calcárias e argila, que são responsáveis pelo fornecimento dos óxidos CaO , SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 . Após a extração das rochas calcárias elas passam pelo processo de britagem e são encaminhadas à Fábrica.

Na Fábrica, o primeiro processo que ocorre é a pré-homogeneização, onde o material é misturado e homogeneizado, para se verificar os teores de cálcio, silício, alumínio e ferro. Posteriormente, no moinho de cru, o calcário é moído com determinada quantidade de argila. Nessa etapa também podem ocorrer a adição de aditivos para correção da composição, um deles sendo o minério de ferro resultando em uma mistura chamada também de farinha (AÏTCIN, 2008). Em seguida, temos o processo de pré-calcinação, na torre de ciclone onde acontece o pré-aquecimento do cru. Essa etapa tem por objetivo facilitar o processo de clinquerização que acontece no forno rotativo. A calcinação do calcário ($CaCO_3$) ocorre entre 800 e 900 °C, essa etapa pode ser responsável por até 90% da liberação de dióxido de carbono (CO_2) presente na mistura. Durante essa etapa, a temperatura é mantida praticamente constante para garantir a condução do processo endotérmico. A farinha, após a torre de ciclone, passa pelo forno rotativo, que alcança temperaturas internas de até 1450 °C, resultando na produção do clínquer, devido à fusão parcial e reações químicas dos óxidos. O processo está exemplificado na Figura 2-1.

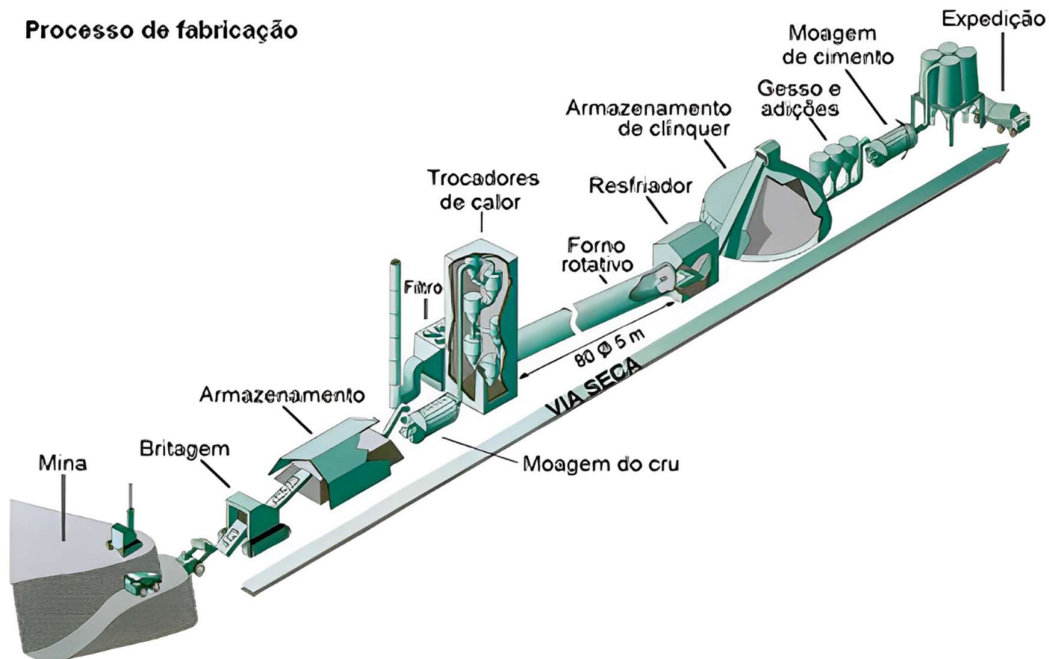
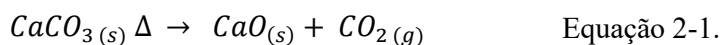


Figura 2-1 – Processo de Fabricação do cimento Portland (CNI, 2012).

Nesse processo, formam-se os silicatos tricálcicos (C_3S), silicato dicálcico (C_2S), aluminato tricálcico (C_3A) e ferro aluminato tetracálcico (C_4AF). O clínquer passa então por um processo de resfriamento até a temperatura de $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, sendo moído juntamente com materiais cimentícios suplementares e gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e posteriormente encaminhado para silos de armazenamento e processos de expedição.

Após análise do processo de fabricação do cimento Portland podemos afirmar que existem etapas que contribuem de forma significativa para a emissão de dióxido de carbono. Sendo que cerca de 40% são provenientes da queima de combustíveis e eletricidade e 60% do processo de decomposição da principal matéria prima do cimento o carbonato de cálcio, que se decompõe em óxido de cálcio, liberando gás carbônico, conforme a Equação 2-1 (SCRIVENER, 2014; BATTAGIN, 2016).



A produção de cimento global se manteve estável nos últimos cinco anos (2018-2023), ficando em cerca de 4,1 Gt. Porém a proporção global de clínquer para cimento aumentou nos últimos anos, sendo que de 2018 a 2021 ocorreu em média um aumento de 1,6% ao

ano, atingindo uma estimativa de 0,7% em 2021. Entre as principais estratégias para mudar esses cenários temos: melhorar a eficiência energética, mudar para combustíveis com baixo teor de carbono, promover a eficiência do material com captura de carbono, reduzir a relação clínquer/cimento e a demanda total, e avançar nas inovações de processo e tecnologia (VISEDIO e PECCHIO, 2019).

2.1.2 Hidratação do Cimento Portland

A hidratação do cimento Portland é um sistema complexo, pois apesar de cada fase presente ter uma reação característica com a água, o teor relativo de cada uma tem efeito sobre a evolução da hidratação como um todo, ou seja, não se pode avaliar a hidratação do cimento por fases do clínquer de forma separada. Pois a reação de hidratação é dinâmica e, até que se complete, a composição dos produtos hidratados vai se modificando até atingir a estrutura mais estável. Portanto, entender os mecanismos que governam tais reações podem oferecer meios para o desenvolvimento de materiais e processos mais eficientes e sustentáveis.

O processo de hidratação do cimento tem início quando existe a mistura com água. Trata-se de uma sequência de reações químicas entre componentes de clínquer, sulfato de cálcio e água. Ocorre o processo de solubilização e os íons formados contribuem para a alcalinidade e atividade iônica da suspensão aquosa. O processo se inicia e continua controlado por diversos fenômenos que atuam em momentos diversos: a dissolução das fases do clínquer, a nucleação dos primeiros produtos hidratados, difusão dos reagentes aos núcleos de reação e o crescimento dos cristais. As reações são simultâneas, mas cada uma com cinética própria e energia liberada.

A partir da hidratação das fases anidras do cimento (C_3S , C_2S , C_3A e C_4AF) diversos produtos são formados, dentre eles os mais importantes são o silicato de cálcio hidratado (C-S-H), hidróxido de cálcio ($Ca(OH)_2$), etringita (AFt) e monossulfato (AFm).

Apesar da evolução da hidratação depender da solubilidade e reatividade das fases e da finura, a Figura 2-2, apresenta uma calorimetria isotérmica típica de cimento CPI, onde podemos verificar os principais estágios e na Tabela 2-1 temos a descrição e reações presentes em cada estágio. O primeiro pico de liberação de calor ocorre nos primeiros minutos, sendo atribuído à molhagem dos grãos e solubilização dos aluminatos. O pico

de formação do C-S-H ao redor de 10 horas, o de formação da etringita entre 15 e 20 horas e o do mono sulfoaluminato entre 20 e 30 horas (RIBEIRO, 2020).

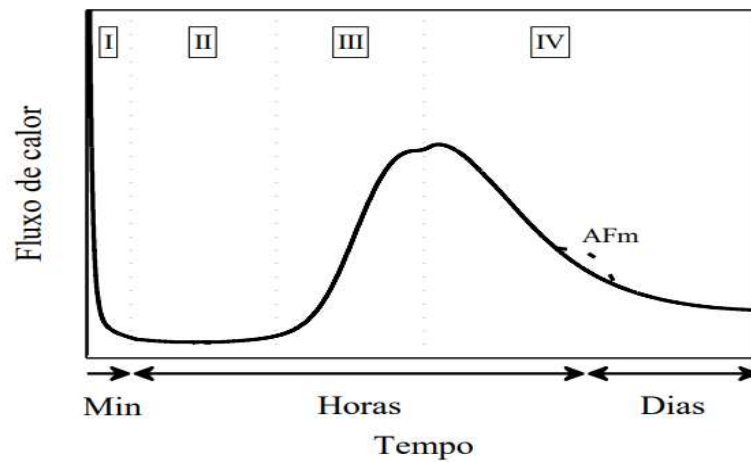


Figura 2-2 - Curva de calor de hidratação de uma pasta de cimento, pode-se observar no Período I (Pré-indução); Período II (Indução); Período III (Aceleração); e Período IV (Desaceleração) (RIBEIRO, 2020).

Tabela 2-1 – Processos químicos e físicos que ocorrem em cada estágio durante a hidratação de uma pasta (SALVADOR et al., 2016).

Período	Designação	Processo químico	Processo físico
I	Período de pré-indução	Rápida dissolução dos sulfatos alcalinos, Gipsita, alita e aluminato. Formação inicial de etringita.	Grande liberação de calor. A formação de hidratos de alumínio influencia a reologia da pasta
II	Período de Indução	Baixa atividade nessa fase. A alita e a gipsita dissolvem-se para equilibrar as concentrações de Ca^{2+} e SO_4^{2-} na fase líquida	Baixa evolução do calor. A formação contínua de etringita aumenta a viscosidade da pasta.
III	Período de Aceleração	A taxa de hidratação da alita aumenta, com a consequente formação de portlandita e C-S-H. (A hidratação de C_3A continua formando etringita, quando sulfatos estão presentes, ou monos sulfoaluminato, na ausência de sulfatos.)	Alta taxa de liberação de calor. A matriz endurece, a resistência mecânica aumenta e a porosidade diminui.
IV	Período de desaceleração	A taxa de hidratação diminui. A hidratação de C_3A consome a etringita, formando monos sulfoaluminato	A resistência mecânica aumenta a taxas mais baixas, diminuindo a porosidade. Retração pode ocorrer

2.2 CIMENTOS COM MISTURAS BINÁRIAS E TERNÁRIAS

2.2.1 Cimento Portland com Materiais Cimentícios Suplementares

A utilização de materiais cimentícios suplementares no cimento para produção de cimentos compostos teve início após a crise do petróleo, em 1970, onde tornou-se necessário uma produção de cimento mais eficiente em questões energéticas. Além de garantir uma destinação de resíduos ou subprodutos gerados por outros processos industriais como filer de calcário, pozolanas (cinzas volantes, sílica ativa e cinzas de casca de arroz) e escória de alto-forno (SCHNEIDER et al., 2011; SHI; JIMÉNEZ; PALOMO, 2011; SIDDIQUE; KHAN, 2011; ANTONI et al., 2012). A incorporação de tais materiais ao cimento proporcionou melhorias na durabilidade, resistência e permeabilidade de concretos. Assim como, ocasionou diminuição no fator clínquer, o que auxiliou na diminuição direta do consumo de energia e emissão de gás carbônico pelas fábricas.

2.2.1.1 Composição do cimento Portland no Brasil

A ABNT NBR 16697 (2018) unificou em 2018 oito normas de especificação em um único documento, ou seja, a ABNT NBR 16697 veio em substituição às normas de Cimento Portland Comum (ABNT NBR 5732); Cimento Portland Composto (ABNT NBR 11578); Cimento Portland de Alto Forno (ABNT NBR 5735); Cimento Portland Pozolânico (ABNT NBR 5736); Cimento Portland de Alta Resistência Inicial (ABNT NBR 5733); Cimento Portland Resistente a Sulfatos (ABNT NBR 5737); Cimento Portland de Baixo Calor de Hidratação (ABNT NBR 13116) e Cimento Portland Branco (ABNT NBR 12989).

Entre suas principais alterações temos o aumento em 5% do teor máximo de filer calcário em todos os tipos de cimento, exceto o CII F, cujo teor passou de 10% para 25% e no teor máximo de escória granulada de alto-forno no CP III, que passou de 70% para 75%, mantendo-se, contudo, o teor mínimo de clínquer em 25%, como previa a norma anterior. As alterações visam um alinhamento com padrões normativos internacionais, como é o caso no México, Argentina, União Europeia e atendem os direcionamentos da Agência Internacional de Energia (IEA) e da Iniciativa pela Sustentabilidade do Cimento (CSI) para diminuição das emissões de CO₂. Com as alterações da norma, os cimentos compostos podem apresentar a composição apresentada na Tabela 2-2.

Tabela 2-2 – Limites de composição do cimento Portland composto (ABNT NBR 16697, 2018).

Designação	Sigla	Clínquer + Sulfato de cálcio (%)	Escória de alto forno (%)	Material pozolânico (%)	Material carbonático (%)
Cimento Portland comum	CPI	95 – 100	0 - 5		
	CPI-S	90 – 94	0	0	6 – 10
Cimento Portland composto com escória de alto forno	CPII-E	51 – 94	6 - 34	0	0 -15
Cimento Portland composto com material pozolânico	CPII-Z	71 – 94	0	6 - 14	0 – 15
Cimento Portland composto com material carbonático	CPII-F	75 – 89	0	0	11 – 25
Cimento Portland de alto forno	CPIII	25 – 65	35 - 75	0	0 – 10
Cimento Portland pozolânico	CPIV	45 – 85	0	15 - 50	0 – 10
Cimento Portland de alta resistência inicial	CPV	90 – 100	0	0	0 – 10
Cimento Portland branco estrutural	CPB	75 – 100	-	-	0 – 25
Cimento Portland branco não estrutural	CPB	50 – 74	-	-	26 – 50

O Brasil, apresenta-se no cenário mundial como um dos países com melhor desempenho ambiental na produção de cimento. A adição de escória de alto forno e cinza volante foram grandes responsáveis por esse cenário. Porém, com a produção e taxa de consumo desses materiais, atualmente, estima-se que não seria possível aumentar os teores de substituição a longo prazo. Assim, para continuar com o cenário positivo a busca por outras substituições se torna necessária, porém elas devem atender a alguns requisitos como disponibilidade, distribuição, grau de pozolanicidade ou hidraulicidade que contribuam de forma a melhorar o desempenho mecânico e durabilidade. Com essas

colocações, segundo Maraghechi (2018) a argila calcinada aparece como um dos principais materiais para atender essa demanda.

2.2.1.2 CP IV - Cimento Portland Pozolânico

O CPIV possui um baixo calor de hidratação, o que torna sua utilização bastante recomendada em casos de grandes volumes e sob temperaturas elevadas. Além disso, o alto teor de pozolona, proporciona estabilidade no uso com agregados reativos e em ambientes de ataque ácido, em especial de ataque por sulfatos. A região do Distrito Federal possui agregados com reatividade aos álcalis presentes no cimento o que pode ser mitigado com a utilização de CPIV. A aplicação do CPIV é altamente eficiente em argamassas de assentamento, concreto magro e armado, pavimentos e solo-cimento.

Na Tabela 2-3 estão relacionados os ensaios e limites especificados para o CPIV na ABNT NBR 16697 (2018). O CPIV se divide em 3 classes de resistência (25 MPa, 32 MPa e 40 MPa), nesse trabalho vamos tratar do CPIV-40 (Tabela 2-4).

Tabela 2-3 – Ensaios e Limites para CPIV-40.

Ensaios Físicos	Limites
Início de pega (min)	≥ 60
Fim de pega (min)	≤ 720
Perda ao fogo (%)	≤ 6,5
Trióxido de enxofre (SO ₃) (%)	≤ 4,5
Resíduo peneira 75µm (%)	≤ 8

Tabela 2-4 – Resistência mínima a compressão CPIV conforme ABNT NBR 16697 (2018).

Resistência à compressão (MPa)				
Classe	1 dia	3 dias	7 dias	28 dias
25	-	8	15	25
32	-	10	20	32
40	-	12	23	40

O Brasil foi pioneiro na utilização de argila calcinada em grandes obras (LINS, 2017). A ABNT NBR 16997 (2018) atualmente permite até 50% de consumo desse material, na produção de CPIV, porém sua utilização em teores elevados é limitada, pois apresentam problemas de reologia nas misturas e desempenho mecânico. Assim, para uso de teores mais elevados faz-se necessário o emprego de aditivos para diminuir o consumo de água e a dispersão das partículas.

2.2.2 Material Pozolânico (Argila Calcinada)

Pozolanas são geralmente classificadas quanto à sua origem: natural, natural processada ou artificial. As pozolanas naturais não precisam de tratamento, apenas moagem para serem utilizadas, como a cinza vulcânica, terras diatomáceas entre outros. A pozolana artificial ou natural processada precisa de algum tratamento externo para adquirir atividade pozolânica, por exemplo pela ativação térmica de argilas caulínicas (PALACIOS, 2022).

As argilas são argilominerais originados do intemperismo de silicatos minerais presentes nas rochas, e tem suas estruturas básicas como folhas tetraédricas e octaédricas. Cada tetraedro consiste em um átomo central que é coordenado com quatro átomos de oxigênio. Anéis de tetraedros são ligados por arestas compartilhadas a outros anéis para formar uma rede hexagonal bidimensional. Os octaedros são colocados em uma face triangular e são unidos por arestas compartilhadas para formar uma treliça com simetria hexagonal, sendo conhecido como folha octaédrica (PALACIOS, 2022). Com base na estruturação dessas camadas, as argilas se subdividem em diversas espécies mineralógicas, sendo as mais comuns as caulinitas, ilitas e esmectitas (montmorilonita). Na Figura 2-3 estão as representações das estruturas das principais espécies.

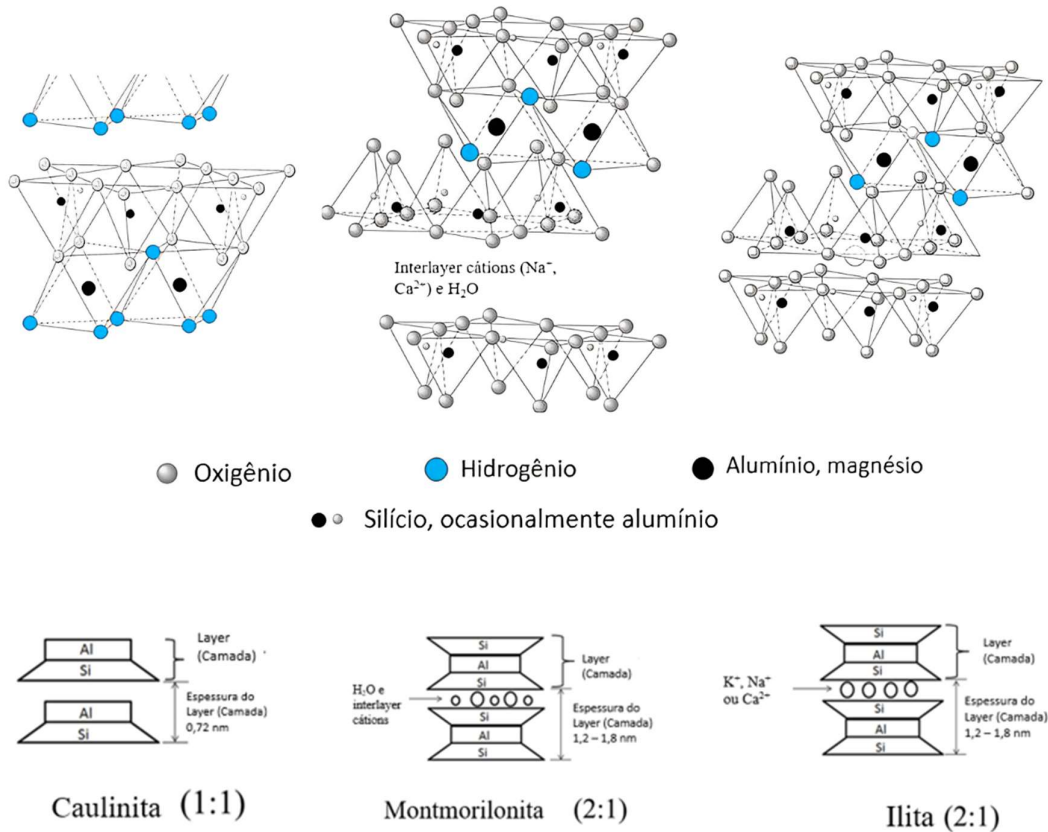


Figura 2-3: Estrutura da caulinita (a), montmorilonita (b) e ilita (c) (PALACIOS et al., 2020).

Para conferir atividade pozolânica das argilas passam por tratamento térmico na faixa entre 500 e 800 °C e posteriormente são moídas. As argilas caulínicas são entre as espécies a que apresenta maior potencial pozolânico e alta reatividade. Em comparação, as argilas ilitas e esmectitas reagem de forma diferente e mais complexa ao processo de calcinação, sendo necessário temperaturas mais elevadas para obtenção das mesmas características observadas na caulínica (BEUNTNER e THIENEL, 2017; KRISHNAN e BRISHNOI, 2018; LI et al. 2021).

O processo de calcinação remove a água do *interlayer* que é seguido por um processo de desidroxilação, conforme Figura 2-4, com o conseqüente colapso da estrutura e a formação de um material amorfo. O tratamento térmico da caulinita leva à metacaulinita, uma fase metaestável na faixa de temperatura de 450-850 °C com quase o mesmo caráter amorfo (SKIBSTED; SNELLINGS, 2019). Tratamentos térmicos em temperaturas

superiores a 800 °C levam a sinterização e acima de 1000 °C forma-se mulita com efeito negativo na reatividade (ZUNINO e SCRIVENER, 2020).

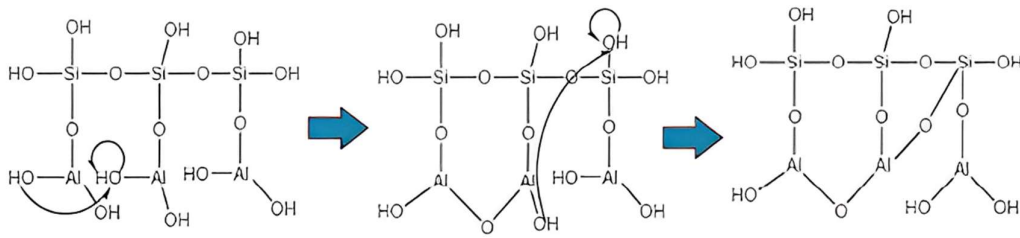


Figura 2-4: Processo de calcinação da caulinita, ocorrendo o processo de desidroxilação e consequente formação de um material amorfo devido ao colapso da estrutura.

Formação da metacaulinita, estável na faixa de 450-850 °C.

Normalmente, a substituição do cimento por pozolanas leva a um aumento na água de mistura, devido a vários fatores: aglomeração das partículas das pozolanas, alta porosidade interna e elevada área superficial específica. Mehta e Monteiro (2014) observaram algumas mudanças nos aspectos reológicos com a substituição do cimento pelas pozolanas, sendo atribuído ao aumento da quantidade de pasta. Tal fato está diretamente relacionado ao menor diâmetro das partículas de pozolanas, pois reduzem o tamanho e volume dos vazios.

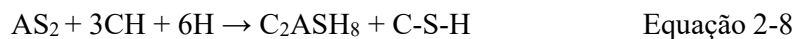
Existe uma tendência que o uso de pozolanas acarretem maiores resultados de resistência à compressão e na durabilidade do concreto por suas ações química e física até determinados teores e misturas dependendo da pozolana. Tais benefícios estão ligados, principalmente, ao processo de refinamento dos poros e na densificação da zona de transição (MEHTA; MONTEIRO, 2014).

2.2.2.1 Hidratação do cimento com adição de argila calcinada

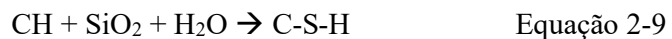
A hidratação inicial do cimento Portland, com ou sem adições, acontece de forma semelhante ao citado no Item 2.1.2. No qual as fases anidras do cimento (C_3S e C_2S) passam por reações exotérmicas resultando em diversos produtos de hidratação. Entre os produtos mais importantes estão o silicato de cálcio hidratado (C-S-H), hidróxido de cálcio ($Ca(OH)_2$). As reações citadas no item 2.1.2 ocorrem para todos os tipos de cimento Portland, no entanto quando o cimento apresenta algum tipo de material cimentício suplementar com características pozolânicas, como exemplo a argila calcinada, outras

reações passam a ocorrer a partir do hidróxido de cálcio formado, essas reações são denominadas reações pozolânicas.

O C-S-H representa um silicato de cálcio amorfo ou pobremente cristalino, composto por $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$, sendo o principal responsável por conferir ao cimento Portland as características de resistência mecânica e durabilidade. Já o $\text{Ca}(\text{OH})_2$, ou CH é altamente cristalino e ocorre sob a forma de placas hexagonais, com uma concentração em torno de 15 a 20% no cimento hidratado. Segundo Zunino e Scrivener (2021) as reações pozolânicas ocorrem a partir do ataque dos íons hidroxila às pozolanas, Equação 2-7 com a posterior combinação dos íons Ca^{2+} com os íons OH^- , conforme Equação 2-8, formando C-S-H secundário e estratilingita.



De forma mais simplificada, pode-se considerar que na presença de água, o hidróxido de cálcio liberado nas reações de hidratação dos silicatos reage com a pozolana, resultando na produção de silicato de cálcio hidratado adicional, conforme representado por Zunino e Scrivener (2021) na equação 2-9.



2.2.2.2 Aplicação do cimento Portland com Argila Calcinada

O uso de argilas calcinadas em sistemas cimentícios é influenciada por três fatores, sendo eles: a carga da argila, a aceleração associada da hidratação do cimento devido a pontos de nucleação nas primeiras 24h que aceleram o processo de hidratação e a reação pozolânica que costuma ocorrer entre 7 e 14 dias (LEMMA et al., 2015). Segundo Shulze e Rickert (2019) a utilização de argilas naturais calcinadas como material cimentício suplementar está se tornando cada vez mais viável para as indústrias cimenteiras. Na literatura temos diversas pesquisas investigando os benefícios da incorporação de argilas calcinadas com uso de argilas caulínicas e ilitas puras.

Na pesquisa desenvolvida por Shulze e Rickert (2019) foram avaliadas 15 diferentes argilas para representar uma gama de depósitos naturais de argila, a fim de avaliar sua capacidade de serem usados na produção de cimentos. Os cimentos da pesquisa foram

desenvolvidos com 20% (CEM II/AQ) e 40% (CEM IV/B) de substituição em massa de cada uma das 15 argilas calcinadas, sendo utilizada uma relação a/c de 0,5 para CEM II e 0,6 para CEM IV a fim de manter o abatimento, demonstrando que o aumento do teor de argila calcinada exige uma maior quantidade de água para o mesmo abatimento. Na Figura 2-5, é possível observar que as resistências do CEM II ficaram entre 21 e 29 MPa aos 2 dias e 48 e 66 MPa aos 28 dias. As resistências do CEM IV estão entre 9 e 13 MPa com 2 dias e 24 e 49 aos 28 dias. Sendo observado que as maiores resistências foram obtidas com argilas caulínicas.

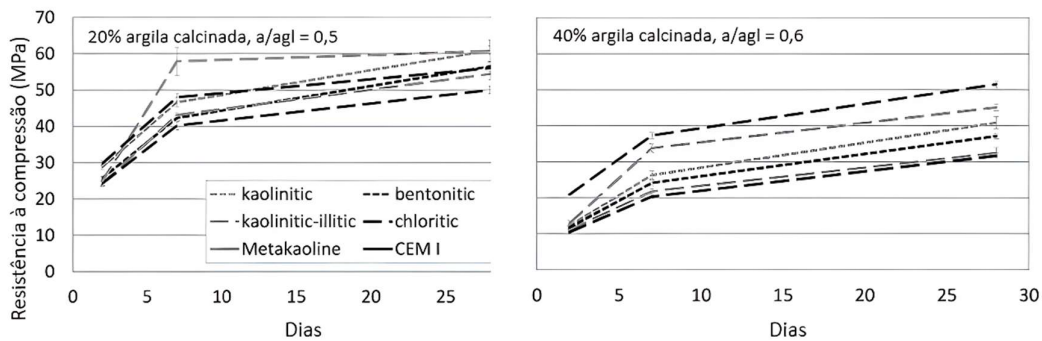


Figura 2-5: Resistência à compressão média do CEM II (esquerda, $a/agl = 0,5$) e CEM IV (direita, $a/agl = 0,6$) comparada aos respectivos cimentos com Metacaulim comercial (Metakaoline) e ao cimento referência (CEM I) (SHULZE e RICKERT, 2019).

Trumer et al. (2014) produziram argila calcinada a partir de uma argila impura usando forno de mufla e o calcinador de fluxo arrastado. Beumer e Thienel (2017) estudaram uma argila calcinada em forno rotativo a 950 °C que foi usada para produção de cimento CEM II/AQ com baixa resistência inicial e resistência equivalente aos 28 dias, conseguindo com substituição de 20% resistências comparáveis ao cimento comercial com Metacaulim.

Irassar et al. (2019) analisaram o desempenho e aplicação de duas argilas ilíticas (LUT - limonita maciça com tonalidades que variam do preto ao cinza; HET - sucessão heterolítica de argila e areia de cor cinza, onde a limonita apareceu laminada e intercalada com deposição maciça de arenitos finos a médios) como argila calcinada. O estudo analisou a resistência à compressão em 3 temperaturas de calcinação (900, 1000 e 1100 °C) para cada argila, com 25% de substituição em relação $a/agl = 0,5$. Para ambas as amostras (LUT e HET) obtiveram resistências médias aos 2 e 7 dias de 19-21,9 MPa e

27,1-30,4 MPa, respectivamente. Valores estes menores que o observado para o cimento de referência (PC) com resistências aos 2 e 7 dias de 27,3 e 37,5 MPa. Aos 28 dias, a resistência à compressão para ambos os cimentos com LUT e HUT foi comparável (39,7 a 42,4 MPa), porém ainda com um desempenho inferior ao observado no cimento referência PC (47,2 MPa), com exceção do LUT calcinado a 1100 °C (45,9 MPa), esse desempenho sendo atribuído ao maior teor de vidro, que ocasionou maior friabilidade e menor percentual retido na peneira 45 nm contribuindo para reação pozolânica precoce. Aos 90 dias todas as argamassas dos cimentos com adição de argila calcinada obtiveram resistências (52,0 a 57,4 MPa) comparáveis a argamassa com cimento referência PC (55,1 MPa) aos 90 dias devido a reação pozolânica.

Poussardin et al. (2023) estudou duas argilas paligorsquitas (Plg-1 e Plg-2) comerciais, com composição química semelhante, compostas em peso, principalmente por SiO₂ (54,1% para Plg-1 e 52,8% para Plg-2), Al₂O₃ (9,4% para Plg-1 e 9,8% para Plg-2), Fe₂O₃ (3,2% para Plg-1 e 3,3% para Plg-2) e CaO (2,9% para Plg-1 e 2,6% para Plg-2). As amostras foram calcinadas a 600, 700, 800 e 900 °C e analisadas quando a atividade pozolânica em cada temperatura. Com base nos resultados da atividade pozolânica, as argilas calcinadas a 800 °C foram escolhidas para serem avaliadas quanto à resistência. Para avaliação da resistência à compressão foram produzidos dois cimentos contendo 80% em peso dos cimentos referência (GU-cinza e GU-branco) com 20% do Plg-1 e Plg-2. As argamassas foram produzidas com relação a/agl = 0,484, sendo moldadas argamassas de referência com 100% de cada cimento (GU-cinza e GU-branco). As amostras foram denominadas MG-GU (Argamassa de cimento Portland referência, 100% de GU-cinza), MG-Plg-1 e MG-Plg-2 (Argamassa de cimento Portland com 20% de Plg-1 e Plg-2, respectivamente) e MW-GU (Argamassa de cimento Portland branco referência) e MW-Plg-1 e MW-Plg-2 (Argamassa de cimento Portland branco com 20% de Plg-1 e Plg-2, respectivamente).

Na Figura 2-6 estão apresentados os resultados obtidos por Poussardin et al. (2023), como pode ser observado, os resultados aos 7 e 28 das argamassas dos cimentos contendo Plg-1 e Plg-2 (40 e 45 MPa aos 7 dias e 49 e 56 MPa aos 28 dias, respectivamente) foram maiores que os apresentados por suas respectivas referências MG-GU e MW-GU (~28 MPa e ~38MPa aos 7 dias e ~39MPa e ~41MPa aos 28 dias, respectivamente).

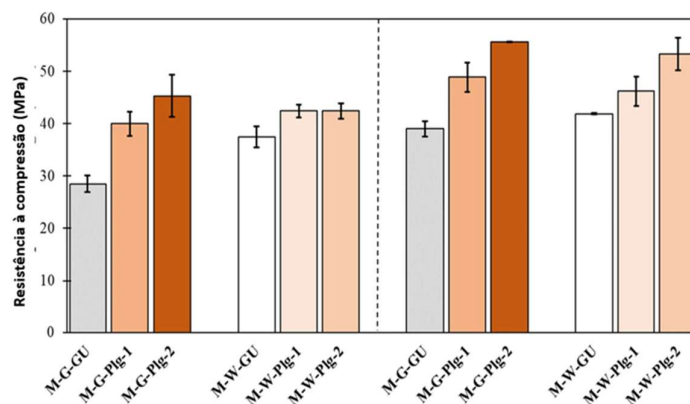


Figura 2-6: Resistência à compressão em 7 (esquerda) e 28 (direita) dias de MG-GU, MG-Plg-1, MG-Plg-2, MW-GU, MW-Plg-1 e MW-Plg-2 (POUSSARDIN et al. 2023).

Os menores valores de resistência para o cimento branco (MW) podem ser explicados pelo baixo teor de álcali que o cimento apresentou em comparação com o cimento cinza. O que segundo Kawabata e Yamada (2015) ocorre por conta da baixa no teor de álcali disponível na solução dos poros o que leva a uma diminuição na taxa de dissolução do material cimentício suplementar calcinado, retardando a reação pozolânica.

Benkeser et al. (2022) avaliou a influência da morfologia da argila calcinada nas propriedades frescas e endurecidas de cimentos com misturas binárias, contendo nanotubos de haloisita, partículas esféricas aglomeradas de haloisita (obtidas por secagem por pulverização) e pelas folhas de metacaulim convencionais. Para esse estudo foram utilizados 3 diferentes tipos de haloisita: (1) haloisita não modificada (UHM), (2) haloisita dispersa com poli(acrilato de sódio) (NaH) e (3) haloisita dispersa com poli(acrilato de amônio) (AmH). Para avaliação do desempenho de espalhamento e resistência foram produzidas 8 argamassas sendo elas: 3 argamassas utilizando argila natural (Denominada RAW); 3 argamassas produzidas com argilas calcinada; 1 argamassa com metacaulim comercial para verificar o desempenho da haloisita como argila calcinada e 1 argamassa de referência com cimento Portland sem adições. As argamassas misturadas foram produzidas com 10% de substituição do cimento e com relação $a/agl = 0,48$. O espalhamento foi determinado em uma *flow table*, com 25 golpes antes de medir o diâmetro. Na Figura 2-7 estão apresentados os resultados dos espalhamentos relativos das argamassas produzidas com substituição em comparação com a mistura de controle contendo cimento puro. Os dados apresentados demonstram

que o espalhamento relativo do metacaulim tem uma redução de 90% em comparação com o cimento de controle. As amostras UHM exibem espalhamentos semelhantes a amostra de controle quando avaliamos no estado natural, porém após a calcinação diminui para cerca de 75% do mesmo espalhamento observado na argamassa de controle. Para as amostras NaH e AmH observamos um espalhamento relativo de 30 a 75% maior que o observado na argamassa de controle.

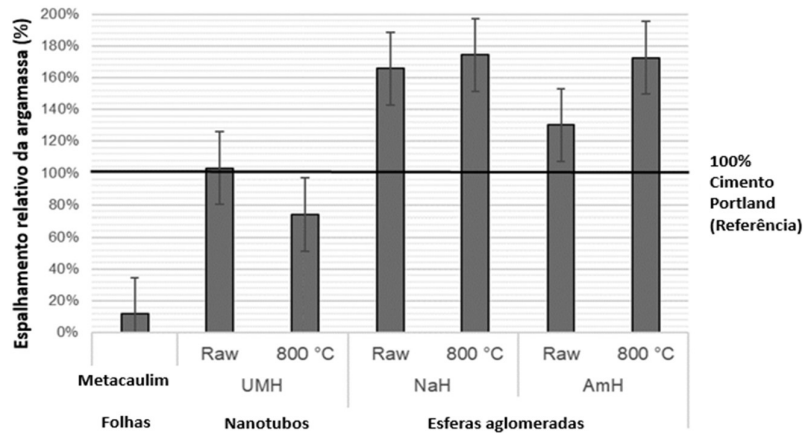


Figura 2-7: Fluxo relativo das argamassas com substituição de 10% do cimento por argila natural e calcinada em comparação com o cimento Portland comum (BENKESER et al., 2022).

Segundo Benkeser et al. (2022) as diferenças nos resultados de trabalhabilidade entre as amostras de metacaulim e heloisita está relacionado às diferenças morfológicas da argila e na distribuição de tamanho de partícula, levando em consideração que as composições químicas de ambas são praticamente idênticas. Visto que a caulinita se forma em camadas e a heloisita em nanotubos e o tamanho médio de partícula do metacaulim foi de 1,44 mm e as argilas de heloisita estavam entre 8,7 e 15 mm. Já a diferença observada entre a UHM e heloisita seca por pulverização (NaH e AmH) é atribuída às aglomerações esféricas formadas durante o processo de secagem por pulverização, pois a forma esférica acaba criando menos atrito interno e contato partícula a partícula, semelhante ao observado nas cinzas volantes. Com base nos resultados os autores, acreditam que o processo de secagem por pulverização pode acarretar um aumento significativo na trabalhabilidade de argilas calcinadas de alta reatividade.

Segundo Cao et al. (2021) o uso de argila calcinada para substituição de parte do cimento reduzirá significativamente a trabalhabilidade e aumentará o tempo de pega devido a absorção de água pela argila calcinada. A argila calcinada da caulinita possui superfície de partícula irregular, diferente da sílica ativa e da cinza volante que possuem superfícies esféricas lisas. O aumento do atrito entre os materiais cimentícios irá diminuir a fluidez e a tixotropia. Assim, faz-se necessário água adicional ou um redutor de água de alto desempenho para alcançar um desempenho de trabalhabilidade e resistência comparável ao cimento sem substituição. Na Figura 2-8 os resultados demonstram que para uma mesma relação a/agl, existe uma diminuição da fluidez da argamassa com o aumento do teor de argila calcinada.

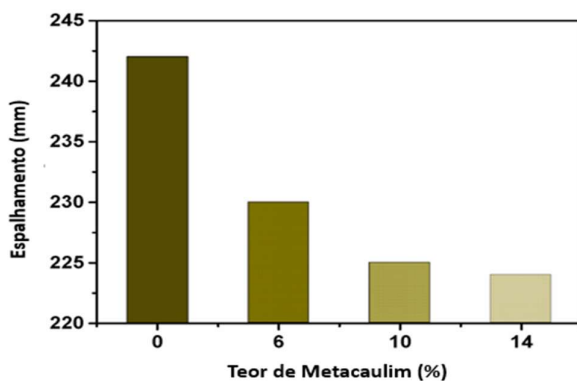


Figura 2-8: Influência do aumento no teor de argila calcinada na fluidez para uma mesma relação a/aglomerante (CAO et al., 2021).

2.2.3 Material Carbonático (Filer Calcário)

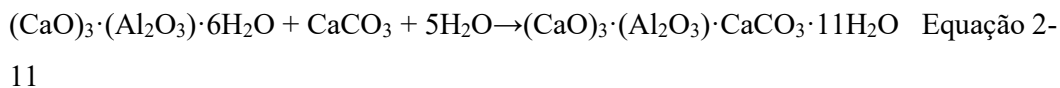
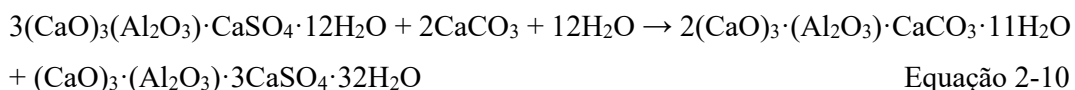
Normalmente, o filer calcário é obtido da moagem de rochas calcíticas em pedreiras, é basicamente formado por carbonato de cálcio (CaCO_3). Por muito tempo esse mineral foi considerado inerte na comunidade científica, porém foi verificado em diversos estudos (BONAVETTI et al., 2003; AQUEL; PANESAR, 2016) que ele participa das reações de hidratação desde o início. Diversos órgãos estão aumentando os limites permitidos de substituição do clínquer por filer calcário, corroborando a utilização de filtro calcário como solução confiável para cimentos compostos. No Brasil, esse material pode ser adicionado em diversos teores em vários tipos de cimento conforme citado na Tabela 2-2. Entre os tipos de cimentos Portland existentes, tirando o cimento branco, o cimento tipo CP II-F é o que permite a utilização do maior teor, 25% de material carbonático.

Esse material tem uma vasta disponibilidade e sua utilização tem como vantagem não depender de um processo de calcinação, assim apresentando um baixo teor de emissão de cerca de 0,008 kg de CO₂ por kg de calcário (DHANDAPANI et al. 2021). Além de não ter um grande gasto energético com moagem e transporte uma vez que se pode utilizar calcários de baixo teor rejeitados no processo de fabricação do próprio clínquer pelas cimenteiras (JHON et al., 2018).

2.2.3.1 Hidratação do cimento com adição de filer calcário

As reações químicas que acontecem em cimentos com adição de filer calcário, seguem os mesmos processos de um cimento Portland sem adição. O diâmetro das partículas, distribuição granulométrica, e área superficial específica podem favorecer a nucleação e crescimento dos cristais de C-S-H, que se adensa com a evolução da hidratação. Sua participação no processo de hidratação do cimento se deve às reações com os aluminatos de cálcio que resulta na formação de compostos carboaluminatos (DHANDAPANI et al., 2021).

O efeito físico é causado por: modificação da distribuição do tamanho das partículas; diluição e nucleação heterogênea. O efeito químico do filer calcário vem principalmente da supressão da hidratação do aluminato tricálcico (C₃A) nas primeiras horas de hidratação que é ocasionada pela reação entre o filer calcário (CaCO₃) com monossulfato ((CaO)₃(Al₂O₃)·CaSO₄·12H₂O) ou aluminato de cálcio hidratado ((CaO)₃(Al₂O₃)·62H₂O) para formar o monocarboaluminato de cálcio (3CaO·Al₂O₃·CaCO₃·11H₂O) (Equações 2-10 e 2-11) (AGEL e PANESAR, 2016).



2.2.3.2 Aplicação do cimento Portland com Filer Calcário

A adição de calcário finamente moído, também conhecido como filer calcário, tem a vantagem inerente de ampla disponibilidade. Porém, para ser verdadeiramente sustentável, a substituição de parte do clínquer por filer calcário, deve alcançar

propriedades mecânicas e durabilidade equivalentes ou superiores aos apresentados pelo cimento Portland comum.

Angel e Panesar (2016) avaliaram o comportamento de dois cimentos (GU - cimento de uso geral e HE - cimento com alta resistência inicial) com substituição por três filer calcário com diferentes tamanhos de partícula (17mm, 12mm e 3mm). Os cimentos tiveram substituição de 0, 5, 10 e 15% do peso por filer calcário, as argamassas foram produzidas com relação $a/agl = 0,37$. Na Figura 2-9 estão os resultados de resistência à compressão das amostras analisadas. Os dados apontam uma melhora na resistência de 12 e 16h para argamassas de cimento HE, enquanto nenhum efeito é observado em argamassas GU em relação às amostras de controle. Já aos 3, 7 e 28 dias, o efeito do filer calcário na resistência à compressão foi diferente quando comparamos as argamassas feitas com GU em relação a produzida com HE. Enquanto no GU existe uma redução na resistência, com o cimento HE ocorreu um aumento na resistência em todas as idades. Para as argamassas com cimento HE, a substituição de 5% não causou efeitos significativos na resistência nas primeiras horas. Quando a substituição aumentou de 5% a 10% no cimento HE, ocorreu um aumento nas resistências em comparação com a amostra de controle. Com o aumento do teor de 10 para 15% a maior resistência à compressão foi alcançada em relação a amostra de controle.

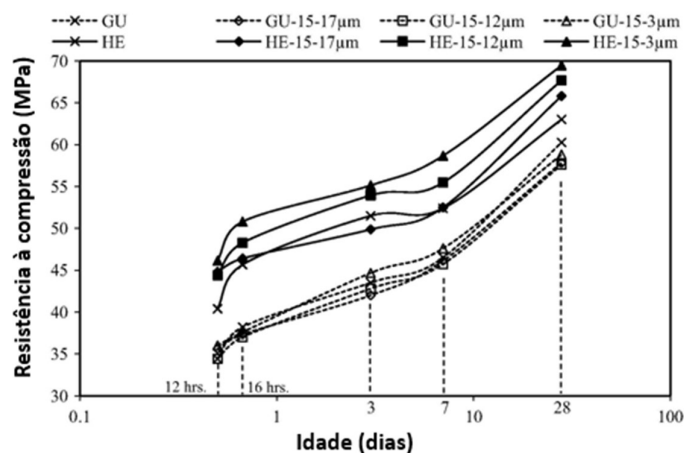
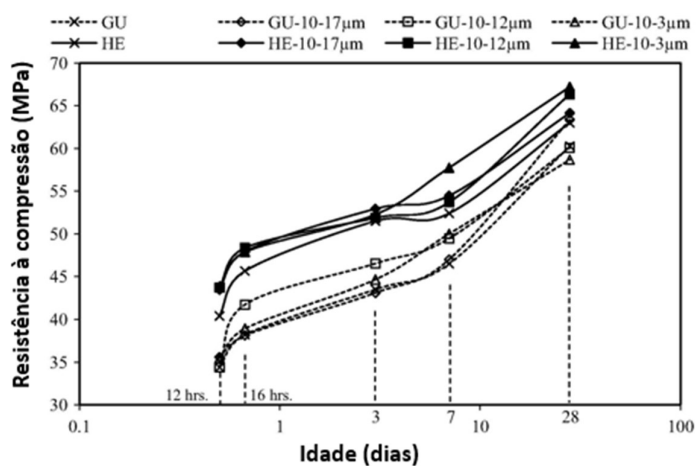
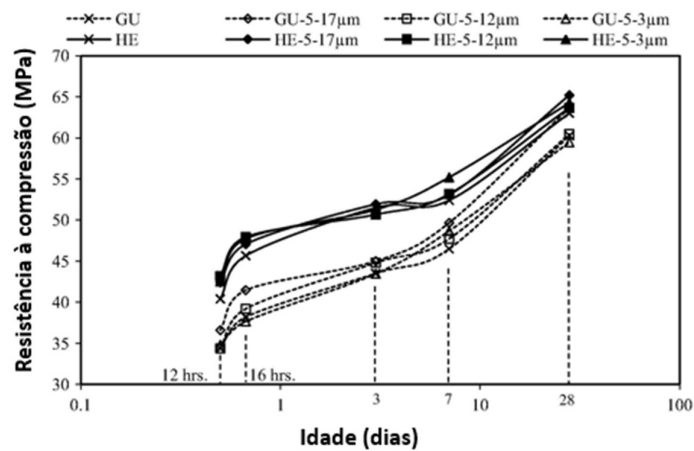


Figura 2-9: Resistência à compressão a compressão de argamassas produzidas com cimentos GU (cimento Portland comum) e HE (cimento de alta resistência inicial) com teores de substituição de 0, 5, 10 e 15% de três filer calcário (diferentes tamanhos de partícula - 17mm, 12mm e 3mm) (AGEL e PANESAR, 2016).

Na Figura 2-10 estão apresentados os resultados de resistência nas idades de 1, 2, 7, 28 e 90 dias obtidos por Barsi et al. (2020). Os resultados de resistência para os cimentos C20D e C20L em todas as idades foram menores que os do cimento NPC. Quando comparado, aos 7 dias, os dois cimentos C20D e C20L, observa-se um ligeiro aumento na resistência do C20L (~28 MPa) em comparação com C20D (~26 MPa). Porém, aos 28 dias, esse resultado se inverte e o C20D apresenta um resultado maior (34 MPa) contra C20L (32 MPa). Por fim, a resistência à compressão aos 90 dias foi inferior ao NPC (46,3 MPa) para C20D (37,0 MPa) e C20L (35,0 MPa).

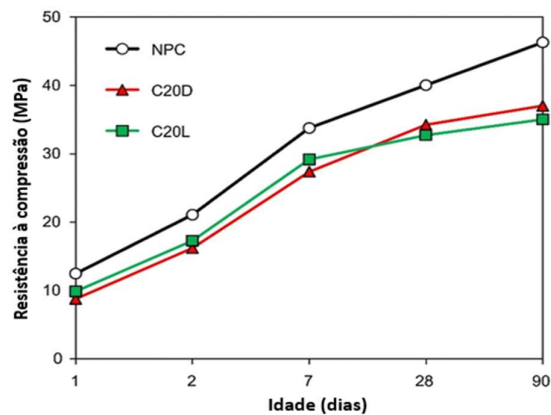


Figura 2-10: Resistência à compressão das argamassas nas idades de 1, 2, 7, 28 e 90 dias do cimento Portland comum (NPC) e cimentos com 20% de substituição por filer dolomita (C20D) e filer calcário (C20L) (BARSÍ et al., 2020).

2.2.4 Cimento LC³ (Argila Calcinada + Fíler Calcário)

Como citado anteriormente diversos são os benefícios do uso de argila calcinada e filer calcário como substitutos do clínquer. Segundo Scrivener (2014) a aplicação de argila calcinada como material de substituição está limitada a 30% como teor ótimo devido ao custo para sua calcinação. Apesar dos efeitos físicos observados na utilização de filer calcário, a efetiva diminuição de um material reativo com sua substituição por um material menos reativo pode ocasionar efeitos negativos quando se avalia a resistência mecânica e a durabilidade. Visto que uma redução na quantidade de cimento, provoca um aumento na relação água/cimento efetiva, o que reduz diretamente as resistências à compressão. Segundo Aqel e Panesar (2016) e Hawkins (2003) o uso de filer em substituições superiores a 5% neutralizam os benefícios advindos desse material, enquanto substituições menores que 5% não afetam a performance.

Uma mistura de clínquer Portland, filer calcário e argila calcinada é conhecido como *Limestone Calcined Clay Cement* (LC³). As formulações de LC³ aproveitam o uso de argilas caulínicas de baixo teor e uma variedade de diferentes fontes de carbonato (calcário, dolomitas e pó de mármore). Diversas pesquisas (SCRIVENER, 2014; VIZCAÍNO ANDRÉS et al., 2015; MARAGHECHI et al., 2018; SCRIVENER et al., 2018; SHARMA, 2021; BERNAL et al., 2022) apontaram que para potencializar a ação da argila calcinada como material cimentício suplementar a utilização de filer calcário apresentou uma reação sinérgica, capaz de formar um produto hidratado denominado carboaluminato ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCO}_3\cdot 11\text{H}_2\text{O}$), que consegue preencher os vazios existentes, auxiliando no desempenho mecânico e na durabilidade. A combinação desses dois materiais para produção de aglomerantes conseguem reduzir em cerca de 30% as emissões de CO₂ em comparação com o cimento Portland comum (GETTU et al., 2019).

2.2.4.1 Hidratação do cimento LC³

A hidratação do cimento LC³ assim como a dos demais cimentos com materiais cimentícios suplementares para os silicatos C₃S e C₂S ocorre de maneira semelhante à dos cimentos Portland comum, formando os produtos de hidratação C-S-H e hidróxido de cálcio, conforme citado nos itens anteriores. O efeito sinérgico observado em cimentos LC³ tem sido investigado por vários pesquisadores (SKIBSTED e SNELLINGS, 2019; ZUNINO e SCRIVENER, 2020; WANG, 2021; SHARMA et al., 2021, BERNAL et al., 2022). A reação pozolânica da argila calcinada produz C-A-S-H adicional. O calcário presente no sistema é capaz de liberar íons carbonato que formam as fases carboaluminato (Equação 2-12). A formação de fases carboaluminato impede a transformação de etringita em monossulfato. A formação de gel C-A-S-H adicional e carboaluminatos, combinados com a estabilização das fases de etringita garantem melhor preenchimento de espaço e um refinamento na estrutura de poros (KRISHNAN e BISHNOI, 2018).



Sendo:

A: aluminato

C_C: carbonato de cálcio (filer calcário)

CH: hidróxido de cálcio

$C_3A \cdot C_2H_{11}$: carboaluminato hidratado

Para verificar a formação dos novos produtos de hidratação provenientes das reações sinérgicas entre duas rochas carbonáticas de ocorrência natural (calcário e dolomita) e argila calcinada (com teor de caulinita de 60%), Krishnan e Bishonoi (2018) analisaram, por meio de difração de raios X, três pastas com diferentes composições de cimento. Na Figura 2-11 estão apresentados os perfis difratométricos gerados a partir das argamassas, expostas na Tabela 2-5.

Tabela 2-5: Composição das misturas para análise de difratometria de raios X (Krishnan e Bishonoi, 2018).

Amostra	Cimento (%)	Argila Calcinada (%)	Calcário (%)	Dolomita (%)	Quartzo (%)	Gesso (%)
LC ³	50	32	15	-	-	4
DC ³	50	32	-	15	-	4
QC ³	50	32	-	-	15	4

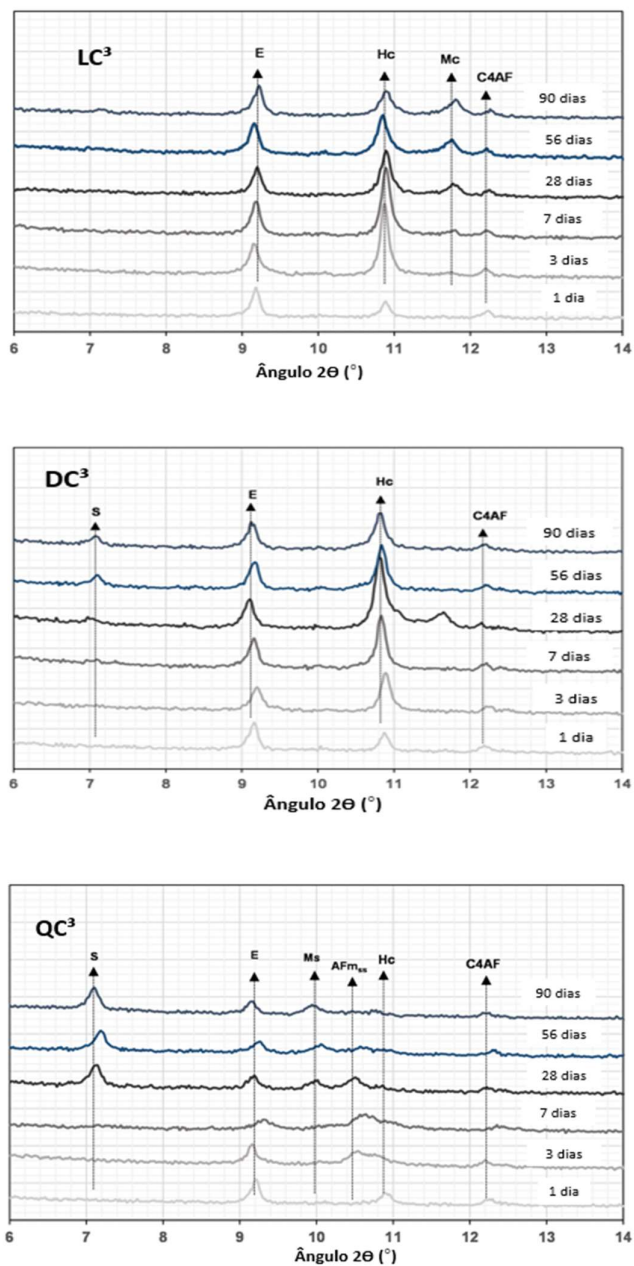


Figura 2-11: Difratoograma de raios X das 3 pastas realizadas, nas idades de 1, 7, 28, 56 e 90 dias (KRISHNAN e BISHNOI, 2018).

*Sendo: Etr. = etringita; Hc = hemicarboaluminato; Mc = monocarboaluminato; C₄AF = ferro aluminato tetracálcico; S - Estratlingita, AFm_{ss} - Solução sólida de SO₃, OH e CO₃AFm.

A formação de compostos foi analisada nas idades de 1, 3, 7, 28, 56 e 90 dias. Nas misturas LC³ e DC³ pode-se observar picos nítidos e distintos de etringita (2θ = 9,1°) são

visíveis em todas as idades avaliadas. No entanto, na amostra QC³, a intensidade do pico de etringita diminui com o tempo. Não ocorrendo mudança significativa na quantidade de etringita presente de 7 a 90 dias para nenhuma das amostras. A formação de carboaluminato é conhecida por impedir a transformação de etringita em monossulfato, devido a maior estabilidade e baixa solubilidade das fases de carboaluminato (TIRONI et al., 2017). O hemicarboaluminato de cálcio ($2\Theta = 10,8^\circ$) foi a principal fase AFm tanto em LC³ quanto em DC³. Na mistura LC³, a fonte de carbonato é o calcário, assim a transformação do hemicarboaluminato em monocarboaluminato inicia-se a partir dos 28 dias com uma clara redução da intensidade do pico do hemicarboaluminato ($10,8^\circ$), combinada com o aumento da intensidade do pico de monocarboaluminato ($2\Theta = 11,7^\circ$), mas quando avaliamos o DC³, cuja fonte de carbonato é a dolomita não é possível observar a formação de monocarboaluminato. A natureza pouco cristalina das fases AFm acaba apresentando uma falta de picos distintos na mistura QC³. Além disso, a estratlingita (C₂ASH₈) foi observada nas misturas DC³ e QC³, tendo sua intensidade maior na ausência de íons carbonato (KRISHNAN e BISHNOI, 2018).

2.2.4.2 Aplicação do cimento LC³

Avet e Scrivener (2018) avaliaram a possibilidade de uso de sete argilas caulinitas com diversas composições de diferentes locais do mundo. As argilas caulinitas brutas foram calcinadas a 800 °C por 1h a fim de obter a reatividade pozolânica ideal. As pastas foram produzidas com o Cimento Portland comum como referência e LC³-50, onde 50% se referem ao teor de clínquer, são usados 30% em peso de argila calcinada e 15 % em peso de calcário. Na Figura 2-12 estão os resultados de 46 argilas calcinadas testadas, a resistência do cimento referência é indicado por linhas tracejadas. As misturas contendo metacaulim relativamente puro obtém resistência semelhante ao cimento referência em 3 dias. Após os 7 dias, a utilização de argilas com cerca de 40% de caulinita resulta em resistências semelhantes ao cimento referência.

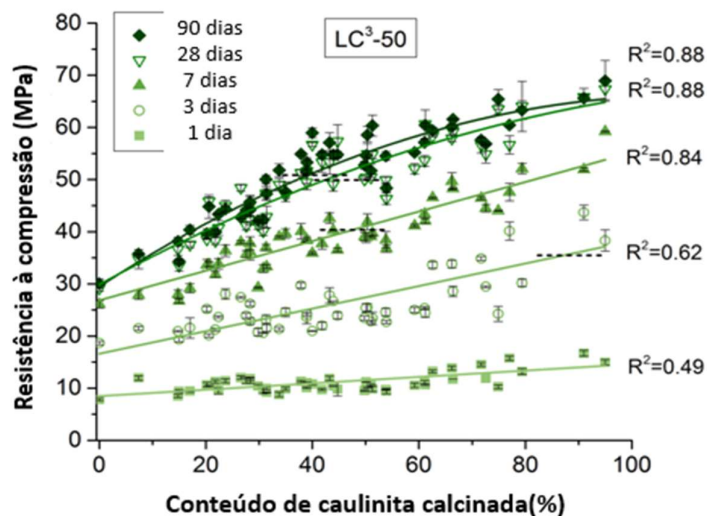


Figura 2-12: Resistência à compressão de LC³ -50 em função do teor de caulinita calcinada. As linhas tracejadas indicam os pontos fortes do PC simples (AVET e SCRIVENER, 2019).

Avet e Scrivener (2018) verificaram que para cimentos LC³ com teor de argila caulinita calcinada maior que 65%, a resistência continua aumentando após 3 dias de hidratação, apesar da desaceleração da hidratação do clínquer. Esse fato pode ser explicado pela reação contínua do metacaulim levando a maior formação de C-A-S-H.

Krishnan e Bishnoi (2018) avaliaram a resistência à compressão das três misturas de cimento com argila calcinada (duas diferentes fontes de carbonato (LC³ - calcário e DC³ - dolomita, assim como uma mistura com quartzo (QC³)). As argamassas foram produzidas com uma relação a/agl = 0,45 com proporção entre as areias de 1:3 em massa, para avaliação da resistência nas idades de 1, 3, 7, 28, 56 e 90 dias. Na Figura 2-13 estão os resultados de resistência obtidos por cada mistura nas idades avaliadas. Às resistências com 1 dia para as três misturas foram semelhantes, corroborando que durante as primeiras 24h de hidratação o ganho de resistência é principalmente resultado da hidratação das fases presentes no clínquer. As amostras DC³ e LC³ aos 3 e 7 dias obtiveram resistência maior que a da amostra QC³. Entre as idades de 28 e 90 dias nos cimentos LC³ e DC³ foi observado um pequeno ganho de resistência, o que segundo Krishnan e Bishnoi (2018) pode sugerir que o tipo de carbonato presente no sistema (dolomita ou calcita) não afeta o desenvolvimento da resistência em sistemas clínquer - argila calcinada - carbonato. Pois tendências semelhantes de ganho de resistência foram observadas entre as duas amostras.

Já para a amostra QC3 foi observado um ganho de resistência de 28 para 90 dias, sendo sugerido que esse fato ocorreu por conta da formação da estratlingita, que é conhecida por melhorar as propriedades mecânicas (SANTACRUZ et al., 2016).

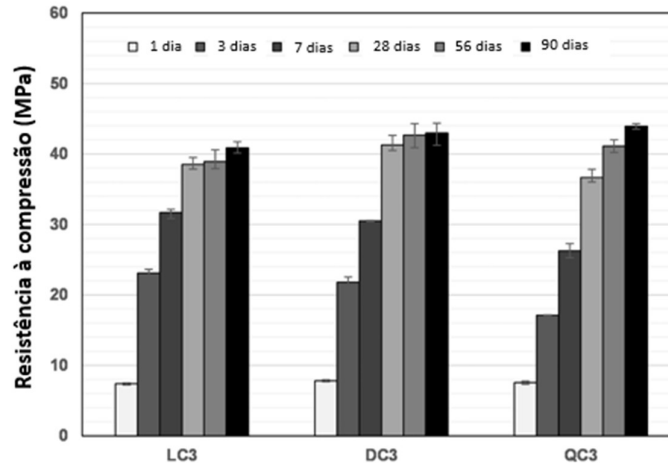


Figura 2-13: Desenvolvimento da resistência à compressão nas idades de 1, 3, 7, 28, 56 e 90 dias para as amostras LC³ (calcario), DC³ (dolomita) e QC³ (quartzo) (KRISHNAN e BISHNOI, 2018).

2.3 ADITIVOS QUÍMICOS

O uso de aditivos tem uma história tão antiga quanto o cimento, estudos apontam que os romanos adicionavam sangue, leite, ovos ou banha aos concretos utilizados para melhorar a trabalhabilidade e resistência do concreto. Porém, seu uso mais expressivo foi observado a partir de 1930, quando aditivos dispersantes à base de polímeros naturais passaram a ser aplicados devido aos benefícios incorporados à trabalhabilidade e durabilidade observados. Em 1960 os aditivos plastificantes, à base de polímeros sintéticos, foram introduzidos por meio de pesquisas no Japão e Alemanha em busca de concretos com maior resistência, trabalhabilidade e durabilidade (LEI e PLANK, 2012).

2.3.1 Tipos de aditivos químicos

Os aditivos químicos são classificados de acordo com os resultados obtidos com sua aplicação (ABNT, 2019). Na Tabela 2-6, temos a relação de aditivos e sua aplicação de acordo com a ABNT NBR 11768 (2019).

Tabela 2-6: Relação de aditivos químicos regulados pela ABNT NBR 11768.

Designação	Sigla	Função
Acelerador de pega	AP	Promove a redução dos tempos de pega do concreto
Acelerador de pega para concreto projetado	APP	Altera imediatamente o comportamento reológico do concreto projetado, promovendo aderência ao substrato. Posteriormente, acelera a hidratação do cimento, aumentando a resistência inicial
Acelerador de resistência	AR	Aumenta a taxa de desenvolvimento das resistências iniciais do concreto, com ou sem modificação do tempo de início de pega
Aditivos para concreto vibroprensado	CVP	Facilita o processo de vibroprensagem do concreto.
Compensador de retração	CR	Produz fases expansivas por reações com cimento e/ou água, compensando as tensões de retração do concreto
Controlador de hidratação	CH	Controla a hidratação do cimento
Incorporador de ar	IA	Incorpora microbolhas de ar intencionalmente no concreto, durante a mistura. As microbolhas são uniformemente distribuídas, não interconectadas, de tamanho controlado, que mantêm sua estabilidade no concreto endurecido
Incorporador de ar para concreto leve	IA-L	Incorpora microbolhas de ar intencionalmente no concreto, durante a mistura. Concretos produzidos com esse aditivo apresentam massa específica inferior a 2000 kg/m ³ .
Modificador de viscosidade – anti-segregação	MV-AS	Reduz a segregação de concretos fluidos ou autoadensáveis, podendo ser empregados para produzir concretos para aplicação subaquática
Modificador de viscosidade - retentor de água	MV-RT	Retém a água dentro do concreto, diminuindo o efeito de exsudação
Redutor de água tipo 1	RA1	proporciona redução no consumo de água de concretos, sem modificar sua consistência. Além disso, pode proporcionar aumento no abatimento e na fluidez do concreto, sem alterar o consumo de água. Aditivos redutores de água podem produzir esses dois efeitos simultaneamente
Redutor de água tipo 1/Acelerador	RA1-A	Combina os efeitos de um aditivo redutor de água tipo 1 (função principal) e os efeitos de um aditivo acelerador de pega (função secundária).

Redutor de água tipo 1/Retardador	RA1-R	Combina os efeitos de um aditivo redutor de água tipo 1 (função principal) e os efeitos de um aditivo retardador de pega (função secundária).
Redutor de água tipo 2	RA2	Proporciona elevada redução no consumo de água de concretos, quando comparado com aditivos redutores de água tipo 1, sem modificar sua consistência. Além disso, pode proporcionar significativo aumento no abatimento e na fluidez do concreto, sem alterar o consumo de água. Aditivos redutores de água podem produzir esses dois efeitos simultaneamente
Redutor de água tipo 2/Acelerado	RA2-A	Combina os efeitos de um aditivo redutor de água tipo 2 (função principal) e os efeitos de um aditivo acelerador de pega (função secundária)
Redutor de água tipo 2/Retardador	RA2-R	Combina os efeitos de um aditivo redutor de água tipo 2 (função principal) e os efeitos de um aditivo retardador de pega (função secundária)
Redutor de absorção capilar	RAC	Diminui a absorção capilar por efeito físico, quando a resistência à água sob pressão é limitada ou inexistente
Redutor de corrosão	RC	Reduz a taxa de corrosão da armadura do concreto
Redutor de permeabilidade	RP	Diminui a permeabilidade por efeito de cristalização, em que os compostos que bloqueiam os poros são suficientemente estáveis para resistir à penetração de água sob pressão.
Redutor de retração	RR	Redução da retração por secagem e da retração autógena, pela diminuição da tensão superficial da água presente no concreto

Apesar dos diferentes tipos de aditivos e suas aplicações, essa pesquisa concentrou-se na avaliação dos aditivos redutores de água, com foco no aditivo redutor de água tipo 2.

2.3.2 Aditivos Redutores de Água

Os aditivos redutores de água conforme citados na Tabela 4, são aqueles que proporcionam a redução de água e podem ou não modificar sua consistência. Sua aplicação muitas vezes é feita com o objetivo de diminuir a relação água/aglomerante sem perda de consistência. Esses aditivos também são conhecidos como aditivos plastificantes (Tipo 1) e superplastificantes (Tipo 2). Nessa pesquisa vamos tratar sobre os aditivos superplastificantes.

Os aditivos superplastificantes são polímeros solúveis em água, obtidos por polimerização. São em sua maioria aniônicos com elevado número de grupos funcionais na cadeia de hidrocarboneto, formando longas moléculas que se adsorvem sobre o cimento e que dispersam as partículas de cimento e melhoram suas propriedades de fluidez com uma menor quantidade de água. Assim obtendo concretos mais resistentes com trabalhabilidade e reologia satisfatórias (JANOWSKA-RENKAS, 2013 ALREFAEI et al. 2019). Aitcin e Flatt (2016), demonstrou que concretos com relação água/aglomerante (a/agl) menor que 0,4 sem uso de aditivos superplastificantes não conseguem atingir um abatimento maior que 100mm, porém com o uso de aditivos superplastificantes é possível produzir concreto autoadensável com relação a/agl menor que 0,35.

Os aditivos superplastificantes podem ser divididos em três grandes grupos e gerações: os condensados de lignossulfonados modificados, ácidos hidroxí-carboxílicos e polímeros hidroxilatos, ou aditivos de primeira geração; os condensados sulfonados de melamina-formaldeídos, condensados sulfonados de naftaleno-formaldeídos e os poliacrilatos, ou aditivos de segunda geração; e os éteres, base policarboxilato, aditivos de terceira geração (AITCIN, 2008).

2.3.2.1 Lignossulfonato ou aditivo de primeira geração

Os aditivos base lignossulfonato são utilizados como redutores de água e em alguns casos como superplastificantes. São obtidos do rejeito líquido do processo de extração da celulose da madeira, esse subproduto contém uma mistura de produtos da lignina entre 20% a 30%, produtos da decomposição da celulose, carboidratos e ácidos sulfurosos livres ou sulfatos (GAMBARATO, 2010).

Um parâmetro importante é a massa molecular do aditivo, servindo como uma indicação da eficiência do aditivo na dispersão das partículas de cimento, assim os aditivos com cadeias mais longas e massa molecular maior são mais eficientes (Figura 2-14).

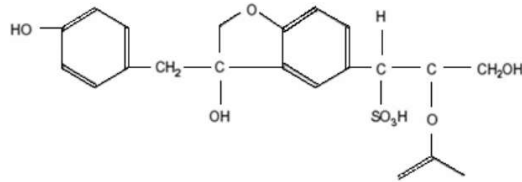


Figura 2-14: Monômero de um lignossulfonato.

O uso desses aditivos pode promover o retardo de pega, causado pelos altos teores de açúcares na sua composição – a lignina, o que pode gerar problemas no processo de pega e incorporação de ar.

2.3.2.2 Naftaleno sulfonato ou aditivo de segunda geração

O naftaleno sulfonato foi uma das primeiras substâncias a serem citadas em literatura técnica como um agente redutor de água em misturas de concreto. Porém sua utilização só foi empregada em 1970 com exclusividade na produção de aditivos superplastificantes. Os aditivos a base de naftaleno são produzidos a partir da sulfonação e consequente polimerização dos semi-produtos (AITCIN, 2008).

A Figura 2-15 apresenta a estrutura molecular do aditivo à base de naftaleno. Esses aditivos permitem uma redução de até 25% da quantidade de água da mistura.

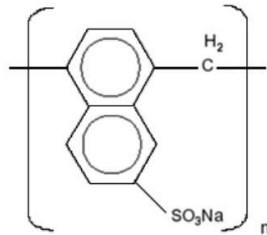


Figura 2-15: Monômero de um poli-naftaleno sulfonato de sódio linear.

2.3.2.3 Policarboxilatos ou aditivo de terceira geração

Os aditivos a base de polímeros sintéticos, como no caso dos policarboxilato (PCE), podem alcançar até 40% de redução de água, mas geralmente têm baixa tolerância a minerais argilosos (AITCIN; FLATT, 2016). Conferem considerável aumento na fluidez, sendo bastante utilizado na produção de concreto autoadensável, pois resulta em elevada

resistência, trabalhabilidade e durabilidade. Esses aditivos poliméricos apresentam larga distribuição de massa molecular e sua caracterização química e processo de produção são complexos.

Os PCEs compartilham uma estrutura ramificada comum que é conhecida por diversos nomes, sendo os mais comuns “*bottle-brush*” ou “*comb-copolymer*” (HSU et al., 2011; ILG e PLANK, 2019). Os efeitos desses aditivos são governados principalmente pelo comprimento de sua cadeia e pela quantidade de repetições dos meros. A cadeia principal é constituída pela polimerização do monômero ácido acrílico ou metacrílico, carregada negativamente pelos grupos carboxílicos presentes. Parte desse grupo funcional é esterificada por poliálcoois, que se constituem nas cadeias laterais de óxido de polietileno. Na síntese do PC, objetivando determinado desempenho, são considerados o comprimento da cadeia principal, o comprimento da cadeia lateral e a relação molar entre as cargas da cadeia principal e o número de cadeias laterais (Figura 2-16). O comprimento das cadeias principais caracteriza o polímero pelo peso molecular e dispersão de peso molecular (AÏTCIN; FLATT, 2016).

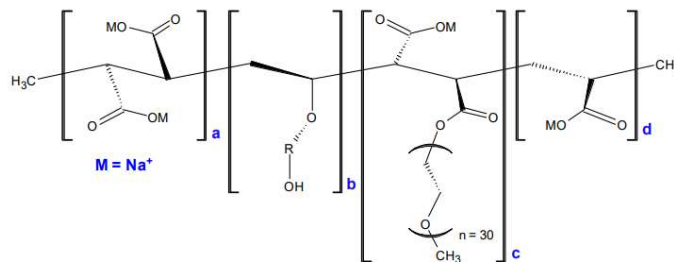


Figura 2-16: Policarboxilato éter de sódio com cadeia principal portando grupos carboxílicos e cadeias laterais não iônicas ligadas (AÏTCIN; FLATT, 2016).

A dispersão das partículas de cimento e a estabilização da suspensão podem ser controladas por meio da mudança de comprimento das cadeias laterais e pela mudança da cadeia central. Em pesquisas sobre os efeitos da estrutura molecular dos superplastificantes à base de policarboxilato na fluidez das pastas de cimento constatou-se que para uma mesma dosagem de aditivo, quanto maior o tamanho da cadeia mais fluida é a mistura e maior o seu tempo de pega (PERLOT et al. 2013; NAIR et al. 2020;

PALACIOS et al. 2022). Assim como, quanto maior a quantidade de grupos sulfônicos e carboxílicos presentes nos polímeros, maior a fluidez do sistema (ALONSO, 2011; AKUBULUT et al. 2017).

Além dos benefícios de dispersão de partículas de cimento, aumentando sua eficiência como ligante o uso de aditivos superplastificantes pode ser uma estratégia para diminuir a emissão de CO₂ por parte da indústria da construção civil, visto que seu uso gera uma diminuição direta no consumo de cimento permitindo manter as especificações de desempenho e durabilidade.

2.3.3 Comportamento Coloidal das Suspensões de Cimento

A mistura de cimento com água produz uma suspensão coloidal, onde as partículas de cimento estão carregadas eletricamente, de forma a produzir forças de repulsão eletrostática entre coloides adjacentes. Assim, se a carga é suficientemente elevada, os coloides permanecem em suspensão, porém se essa carga é reduzida ou eliminada acaba sendo gerado aglomeração ou sedimentação da suspensão (LOPEZ, 2011).

Em razão da composição química do cimento, em água, as cargas são positivas, principalmente, devido aos íons de Ca²⁺ que estão na superfície. Por essa razão, atraem íons de carga oposta que se dispõem ao redor da partícula formando uma capa de contra-íons chamada “Camada de Stern”. Com isso, os íons são distribuídos em níveis distintos de acordo com a carga da partícula, formando uma “Camada Difusa”. As forças de repulsão entre as partículas são determinadas precisamente pela espessura da camada difusa (MORENO, 2005).

Os contra-íons da Camada de Stern e da Camada Difusa constituem o que se denomina camada dupla, cuja espessura depende do tipo e concentração dos íons na dissolução. A atmosfera de carga que envolve o colóide produz um potencial elétrico relativo à dissolução, que possui um valor máximo na superfície e que tende a 0 fora da camada difusa. A carga na superfície e seu potencial não são factíveis de medir, porém é possível medir a diferença de potencial no plano de cisalhamento entre a camada de Stern e a camada Difusa, conforme Figura 2-17. A essa diferença de potencial se dá o nome de Potencial Zeta (ζ), que se trata de uma estimativa da carga da partícula (MORENO, 2005).

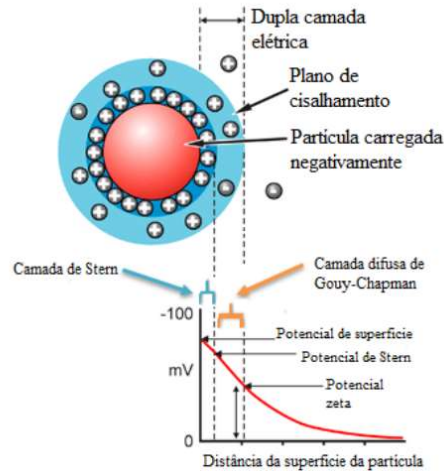


Figura 2-17: Determinação do Potencial Zeta (MORENO, 2005).

2.3.4 Influência dos Aditivos PCE

A utilização de qualquer tipo de aditivo PCE nas pastas de cimento, não só produz mudanças nas propriedades reológicas, como também afeta seus processos de reação e a estrutura e morfologia dos produtos da reação. Assim como, a redução da relação água/cimento e as mudanças na estrutura e morfologia dos produtos de hidratação das pastas tem influência direta nas propriedades mecânicas e durabilidade das argamassas e concretos.

Para entender a interação dos aditivos PCE com os cimentos compostos é importante citar que a maioria das superfícies sólidas na água é carregada. Esse fenômeno ocorre devido à alta permissividade dielétrica da água, pois ela é um solvente para íons. A carga superficial surge da dissociação de grupos de superfície e/ou adsorção específica de íons ou polímeros iônicos.

Os aditivos químicos agem na interface das partículas de cimento, possibilitando alteração na trabalhabilidade, cinética de hidratação, comportamento reológico, resistência mecânica e durabilidade. Segundo Yamada *et al.* (2000) a adsorção nos aditivos PCE sobre os grãos de cimento acontece através dos grupos carboxílicos ($-\text{COO}^- \text{H}^+$) e carboxilatos ($-\text{COO}^- \text{M}^+$) que se encontram totalmente dissociados a pH básicos e são adsorvidas em partículas de cimento através desses grupos ($-\text{COO}^-$). A dispersão entre as partículas de cimento, fundamentalmente, está associada a uma repulsão estérica das largas cadeias laterais dos grupos éteres (Figura 2-18). Ou seja, a molécula do

policarboxilato (PCE) adsorve-se pelos grupos carboxílicos na superfície das partículas do cimento, ou de seus produtos de hidratação, numa interação de origem eletrostática. As cadeias laterais, por sua vez, apresentam grande afinidade pela solução presente nos sistemas cimentícios nas idades iniciais da hidratação, dispersando as partículas por repulsão estérica gerada pelos grupos éter da cadeia lateral (ROJAS e CINCOTTO, 2013; ALREFAEI et al. 2019; ILG e PLANK, 2019; LI et al. 2021)

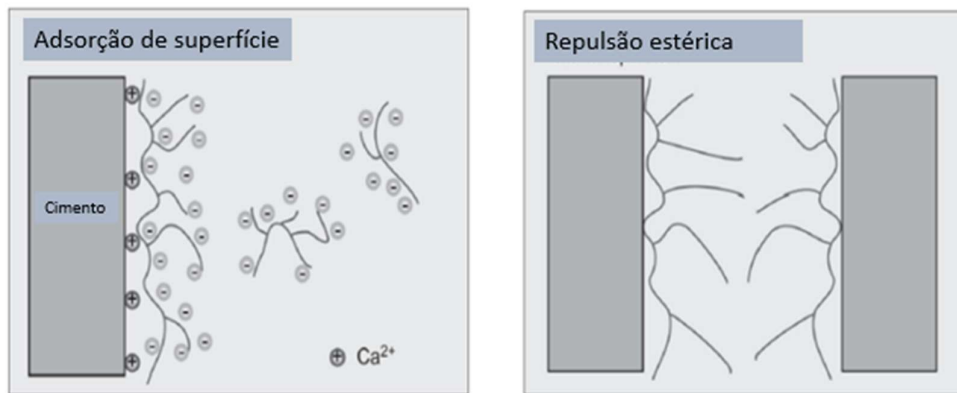


Figura 2-18: Os grupos carboxílicos, dissociados em água, conferem carga negativa ao esqueleto. O *backbone* carregado negativamente é responsável pela adsorção do SP nas partículas de cimento carregadas positivamente (esquerda). A capacidade de dispersão dos PCEs vem das cadeias laterais não adsorventes, que são responsáveis pelo efeito de impedimento estérico (direita) (AİTCIN; FLATT, 2016).

Enquanto a adsorção depende fortemente do número de grupos carboxílicos livres, a estabilização estérica depende da quantidade e comprimento das cadeias laterais do polímero adsorvido.

Apesar de todos os benefícios associados à utilização de aditivos PCE, na prática, a utilização desses aditivos sem estudo prévio pode ocasionar situações com efeitos indesejáveis como desagregação das pastas, baixa trabalhabilidade inicial, perda rápida de abatimento, dificuldade para manuseio e lançamento. Segundo Aitcin e Flatt (2016), a mineralogia das partículas do cimento influencia diretamente a natureza e densidade das cargas elétricas, assim como sua granulometria, ou seja, existem diferenças entre as cargas elétricas para cimentos Tipo 1 e para cimentos compostos. Ou seja, a compatibilidade cimento-adições-aditivo, varia para cada combinação mineralógica do cimento. Portanto, combinações de cimento-adições-aditivos devem ser testados e

verificados caso a caso, para obtenção de maiores detalhes e verificação de suas influências de forma específica. Os fatores que afetam a compatibilidade cimento-aditivo são três:

- Fatores associados aos aditivos
- Fatores associados ao cimento
- Fatores associados às condições de ensaio

Assim, torna-se necessário conhecer a influência de cada fator na compatibilidade e estabelecer as interações cimento-aditivo. Para com isso, conseguir prever o comportamento do sistema e seus efeitos buscando evitar os fenômenos indesejados.

As principais técnicas que permitem avaliar a compatibilidade de um sistema cimento-aditivo são aquelas que podem verificar a fluidez e parâmetros reológicos como o Cone de Marsh, espalhamento e pelo mini-slump (Cone de Kantro), reômetro.

2.3.4.1 Fatores Associados aos Aditivos

Com relação aos fatores associados aos aditivos superplastificantes que são determinantes para seu comportamento e efeito dispersante, temos:

- Dosagem
- Peso molecular e distribuição dos pesos moleculares
- Composição química (Quantidade de grupos carboxilatos e poliéteres)
- Natureza do contra-íon

2.3.4.1.1 Dosagem

O impacto do aditivo superplastificante na fluidez aumenta com a dosagem, desde que a mistura continue a adsorver na superfície das partículas sólidas. A fração adsorvida do superplastificante é especialmente responsável pelo efeito na fluidez. Porém, tem um ponto de saturação, a partir dele o aumento na dosagem não tem influência para aumento na fluidez, esse ponto é conhecido como ponto de saturação/teor ótimo. A partir desse

ponto temos ocorrência de efeitos anormais, que podem resultar na segregação e retardo do início de pega (JANOWSKA-RENKAS, 2013).

2.3.4.1.2 Peso molecular médio e distribuição de peso molecular

Outro fator decisivo para a eficiência do aditivo está em seu peso molecular médio e distribuição dos pesos moleculares. Embora seja difícil estabelecer relações gerais devido à variedade de composições e estruturas químicas disponíveis, algumas características químicas como peso molecular médio e distribuição dos pesos moleculares afetam diretamente sua adsorção (ALONSO e PUERTAS, 2015).

2.3.4.1.3 Composição química e estrutura dos aditivos

Quando se trata de aditivos superplastificantes convencionais, a estrutura e formulação possuem pouca variabilidade e os efeitos que produzem dependem mais do peso molecular do que das características do cimento ou da estrutura.

O estudo da interação dos aditivos de última geração com base em policarboxilato com cimentos compostos ainda está se desenvolvendo, pois os fatores que influenciam na compatibilidade são mais complexos para os aditivos de última geração do que para os convencionais. As características das estruturas dos aditivos PCE influenciam os efeitos no sistema. No mercado existe uma grande variedade de aditivos PCE com diferentes estruturas moleculares, como resultado das possíveis diferenças na longitude da cadeia principal, na longitude e número das cadeias laterais, assim como na densidade. As diferenças agregam, no momento de sua adsorção às partículas de cimento, diferentes comportamentos dispersantes. Assim, a elevada fluidez e duração dessa fluidez conferidas pelos aditivos PCE estão intimamente relacionadas a fatores estruturais e em menor medida ao peso molecular (LOPEZ, 2011).

Além disso, os aditivos PCE tem seu comportamento dependente da relação entre quantidade de grupos carboxilatos e grupos éteres (GC/GE), pois quanto maior a relação maior será a adsorção, visto que a adsorção está diretamente ligada aos grupos carboxilatos. Conseqüentemente, quanto maior a cadeia principal maior a adsorção. Em contrapartida, quanto mais largas e densas as cadeias laterais de poliéteres, responsáveis pelo efeito estérico, maior dispersão obtém-se na suspensão (ALONSO, 2011).

2.3.4.1.4 Natureza do contra-íon

A natureza do contra-íon pode ter influência direta sobre as propriedades dispersantes dos aditivos. Segundo Flatt e Houst (2001) a utilização de íons Na^+ e Ca^{2+} como contra-íons não apresenta problemas de compatibilidade. No entanto, o uso do contra-íon Mg^{2+} , pode precipitar em forma de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ em valores de pH em torno de 11, consumindo grandes quantidades de aditivos de tipo naftaleno, por coprecipitação ou intercalação. Esse efeito negativo, não foi observado em aditivos a base de policarboxilato (LI, 2017).

2.3.4.2 Fatores Associados ao Cimento

Entre os fatores associados ao cimento, que afetam a compatibilidade cimento-aditivo temos:

- Finura e distribuição de tamanho de partícula.
- Composição química, principalmente C_3A e quantidade de sulfatos cálcicos e sulfatos alcalinos.
- Materiais cimentícios suplementares, como cinza volante, escória de alto forno, argila calcinada etc., que modificam a granulometria e reatividade, assim como o processo de hidratação.

2.3.4.2.1 Finura e distribuição de tamanho de partícula

A finura e o tamanho de partícula do cimento têm influência direta na hidratação do cimento Portland. Assim, para efeito dos superplastificantes, quanto maior a superfície específica maior será a quantidade necessária de aditivo para adsorção sobre as partículas do cimento e conferir fluidez ao sistema (NG et al. 2012; LINS, 2017; PALACIOS et al. 2018 e 2022).

2.3.4.2.2 Composição química (C_3A , Sulfatos cálcicos e Sulfatos alcalinos)

Pesquisas relatam que, das fases do cimento, o $\text{C}_3\text{A}/\text{C}_4\text{AF}$ é responsável pela adsorção de uma grande parte do aditivo superplastificante PCE adicionado ao sistema, muito maior que o observado no C_3S e C_2S (YOSHIOKA et al., 2002; FAN et al. 2012; HABBABA et al. 2013; LEI e PLANK, 2012; SOLANKI et al.2023). Segundo Alonso e Puertas (2015) o C_3A é a fase do clínquer com maior afinidade para superplastificantes. Por sua

reatividade, o C_3A tem um impacto decisivo na eficácia do aditivo. Essa fase possui potencial zeta positivo mais alto do que as fases C_3S e C_2S aumentando a tendência do aditivo de adsorver nessa fase. Além disso, os produtos da hidratação do C_3A , C_4AH_{19} e o monossulfato são capazes de adsorver aditivos em suas estruturas laminares.

Solanki et al. (2023) verificaram que os sulfatos influenciam o sistema cimento-aditivo, competindo com o aditivo para serem adsorvidos sobre as partículas do cimento o que leva a uma menor eficácia do aditivo, assim como os íons dos sulfatos contribuem com a força iônica do meio e influenciam o tamanho dos aditivos. Levantando a necessidade de avaliar a compatibilidade de cimentos resistentes aos sulfatos e cimentos brancos com os aditivos superplastificantes PCEs.

2.3.4.2.3 Composição química (Materiais Cimentícios Suplementares)

O uso de materiais cimentícios suplementares (MCS), como cinza volante, escória de alto forno, argila calcinada, metacaulim, sílica ativa entre outros podem afetar diretamente a interação cimento-aditivo. Pois a interação deixa de ser só entre cimento-aditivo e passa a ser uma interação entre cimento-adição-aditivo (NAIR, 2020). A presença das adições no cimento modifica a cinética de hidratação levando ao consumo de produtos e formação de novos produtos de hidratação. Além de alterar o equilíbrio $SO_{42-}/C_3A/Superplastificante$, as adições podem acabar adsorvendo parte do aditivo. Ocasionalmente um aumento na quantidade necessária de aditivo para uma dada fluidez com a mesma relação a/agl (ZHANG et al. 2012).

Com base nas propriedades minerais específicas das argilas (estrutura em camadas e capacidade de inchamento), diferentes tipos de argila podem aumentar a dosagem dos PCEs devido ao consumo do aditivo por intercalação entre as camadas da argila. Levando isso em consideração o que foi explanado anteriormente, a utilização de cimentos com maiores teores de substituição por argila calcinada requer o desenvolvimento de aditivos superplastificantes que possam lidar com a alta área superficial e a estrutura em camadas dos argilominerais, bem como com a alta concentração de íons sulfato na solução dos poros (AKUBULUT et al., 2017). Com esse objetivo em vista, Akubulut et al. (2017) desenvolveram três PCEs modificados que dispersaram as misturas ternárias (cimento, filer calcário e argila calcinada), mesmo com o aumento do teor de argila calcinada e alta concentração de íons sulfato.

2.3.4.3 Fatores Associados as Condições de Ensaio

Fatores como o tempo de incorporação dos aditivos, temperatura podem influenciar a compatibilidade cimento-aditivo.

O tempo de adição dos aditivos superplastificantes às pastas de cimento afeta as propriedades reológicas, em geral, uma adição tardia leva a um melhor desempenho reológico. Adição de aditivos superplastificantes minutos após o início do processo de hidratação, permite que as reações entre o cimento e os sulfatos de gesso ocorram sem interações, forma-se etringita e melhora a trabalhabilidade (HABBABA et al., 2013; LEI e PLANK, 2012; SOLANKI et al., 2023). Portanto, se a formação de etringita for favorecida, a adsorção efetiva do aditivo será facilitada e a fluidez do sistema será melhorada. Além disso, verificaram que a quantidade de aditivo do tipo naftaleno adsorvida pela fase C3A com adição simultânea foi cinco vezes maior do que a adsorvida com adição retardada. No caso dos aditivos do tipo lignossulfonato e PCE, as quantidades adsorvidas foram independentes do tempo de adição.

2.3.5 Interação entre PCEs e Argila Calcinada

A utilização de qualquer tipo de aditivo superplastificante nas matrizes cimentícias, não só produz mudanças na fluidez, como também podem provocar alterações nos processos de hidratação. Diversos estudos foram desenvolvidos para avaliar o efeito dos aditivos sobre a hidratação do cimento Portland (PUERTAS et al., 2005; PLANK et al., 2010; HABBABA et al., 2013; PLACIOS e PUERTAS, 2018; ILG e PLANK, 2019; RIBEIRO, 2020). Assim como, pesquisas avaliaram o impacto de argilas calcinadas e filer calcário na hidratação, microestrutura e durabilidade de cimentos Portland nos últimos anos (ANTONI et al. 2012; MARAGHECHI et al. 2018; ZUNINO e SCRIVENER, 2021).

Porém, uma das questões mais que ainda dificultam a utilização dos cimentos com argila calcinada é o aumento da demanda de água devido à alta finura (causada pela estrutura semelhante a uma folha), distribuição de tamanho de partícula e superfície específica das argilas calcinadas. Ainda são poucos os estudos feitos para entender completamente o comportamento reológico dos sistemas cimento-adição-aditivo, como no caso dos sistemas com cimentos com argila calcinada, filer calcário e PCEs (ZARIBAF et al. 2015; AKUBUKUT et al. 2017; PALACIOS et al. 2022). Janotka et al. (2010) e Ferreira et al. (2017) verificaram que o aumento da substituição do clínquer por argila calcinada diminui

a fluidez dos materiais cimentícios, sendo então necessário a utilização de superplastificantes para conseguir diminuir a relação a/agl e consequentemente diminuir o consumo de cimento para uma mesma resistência.

Segundo Perlot et al. (2013), para obter uma mesma trabalhabilidade de cimentos com adição de argila calcinada e filer calcário em comparação com o cimento Portland comum, a dosagem de aditivo superplastificante na pasta teve que ser aumentada. Como as argilas possuem a capacidade de trocar cátions prontamente para equilibrar as cargas elétricas inerentes à superfície, com a adição de superplastificantes aos sistemas cimentícios, os cátions da argila são prontamente trocados com os materiais orgânicos presentes no aditivo. Com esse fenômeno, temos uma menor dispersão e adsorção dos superplastificantes na superfície das argilas (NAIR et al., 2020). Portanto, grande parte do aditivo adicionado é consumido pelas partículas de argila e são necessárias dosagens maiores para atingir a mesma trabalhabilidade.

Palacios et al. (2022) determinaram que a alta dosagem de superplastificante, tem uma ação direta sobre o custo, além de gerar um maior tempo de início e fim de pega e retardo no ganho de resistência inicial. Quando comparados os superplastificantes policondensados e à base de policarboxilato com relação a capacidade de dispersão, observou-se que os policarboxílicos (PCEs) são mais sensíveis às argilas. A capacidade de dispersão é impedida devido à incorporação dos PCEs na estrutura em camadas da argila por meio de suas cadeias laterais. Segundo Palacios (2022), poucos estudos foram feitos para entender completamente o comportamento reológico de cimentos contendo argilas calcinadas, e como ele é modificado pela adição de superplastificantes, incluindo PCEs. Isso é de grande relevância, pois a reologia desempenha um papel fundamental na aplicação prática e no desempenho do concreto.

Santos et al. (2017) estudaram a reologia da pasta de cimento com adição de 0 a 20% de metacaulim e filer calcário em misturas binárias e ternárias com relação $a/agl = 0,3$ e $0,5\%$ em peso de superplastificante PCE. As propriedades frescas como abatimento e espalhamento, tempo de cone de Marsh, tensão de escoamento e viscosidade plástica, propriedades viscoelásticas e tixotropia foram analisadas. Na Figura 2-19 estão os resultados de resistência à compressão para 7 dias das amostras de cimento com filer calcário (LF) e metacaulim (MK) em misturas binárias. Observou-se que para substituições de até 10% as misturas contendo metacaulim obtiveram resultados de

resistência maiores que os das misturas com filer calcário, quando a substituição passou para 20% pode-se observar uma diminuição na resistência para ambas as substituições, sendo mais pronunciado para a mistura com metacaulim.

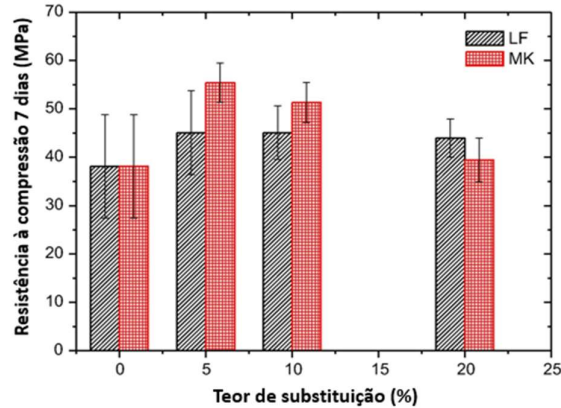


Figura 2-19: Resistência à compressão após os 7 dias para misturas binárias de cimento Portland com materiais cimentícios suplementares: OPC+MK ou OPC+LF com superplastificantes PCE constante de 0,5% (SANTOS et al., 2017)

Sakai et al. (2006) e Plank et al. (2021) observaram que diferentes tipos de PCEs mostraram uma grande sensibilidade à argila e a força de dispersão diminuiu significativamente em sua presença. Esse efeito também está sujeito ao tipo de argila, as argilas montmorilonitas possuem redes em expansão que permitem a intercalação, dilatação e troca de cátions, sendo uma das razões para as argilas cauliníticas serem preferidas, devido a seu efeito menos prejudicial a fluidez dos sistemas.

Nair et al. (2020) conduziu um estudo comparando superplastificantes PCEs comerciais com três cimentos: o cimento Portland comum (OPC), um cimento com substituição de 30% de cinzas volantes e um LC3 (50% de clínquer, 30% argila calcinada e 15% filer calcário e 5% de gesso). Verificou-se que o LC3 teve um consumo maior de superplastificante para o mesmo desempenho quando comparado com o OPC e com o cimento com cinzas volantes. Os resultados na Figura 2-20 demonstram a proporção de superplastificante para cimento obtida usando testes de cone de Marsh após os quais o fluxo não aumenta com base no tempo de fluxo versus a curva de dosagem de superplastificante. Para relações a/agl maiores que 0,4 os resultados tanto em pastas como em concretos obtiveram quase a mesma dosagem de superplastificante e ocorreu um aumento acentuado quando essa relação a/agl ficou abaixo de 0,4.

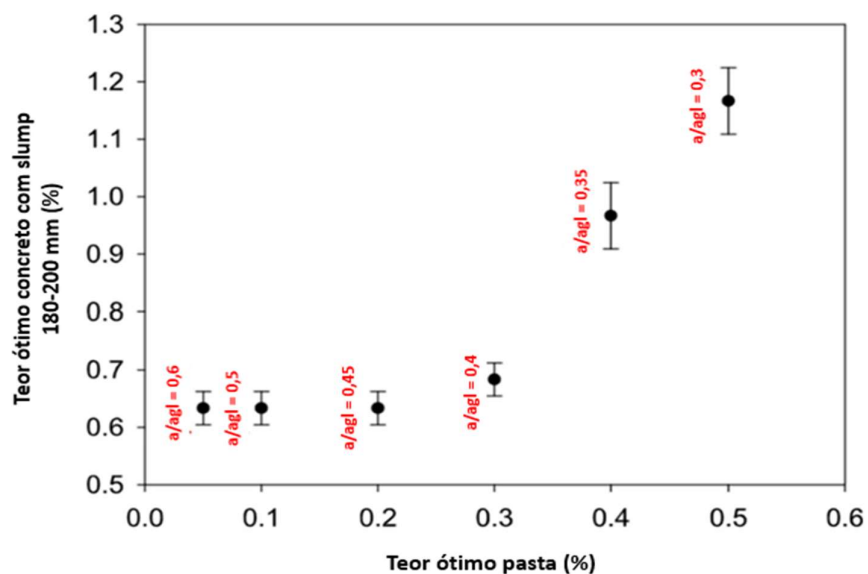


Figura 2-20: Apresenta a dosagem ótima em concreto versus dosagem de saturação de superplastificante em pasta de argila calcinada de calcário. a/agl: relação água-aglomerante (NAIR et al. 2020).

A quantidade de PCE necessária para cimentos compostos com diferentes argilas calcinadas pode variar significativamente com base na sua origem. Schimid et al. (2020) obtiveram consumos de cerca de duas vezes a quantidade de superplastificantes PCE para um cimento com argila calcinada com uma taxa de substituição de 40% em comparação com o OPC, enquanto para outro cimento com uma amostra de argila calcinada esse consumo aumentou em 500 vezes. Sposito et al. (2020) verificaram que levando em consideração a composição da fase mineral da argila bruta, os cimentos com argila calcinada requerem uma quantidade de 0 a 3 vezes maior em comparação com o OPC.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Nos tópicos a seguir são apresentados os procedimentos metodológicos que foram utilizados no desenvolvimento desta pesquisa abordando o material e métodos a serem empregados. O programa experimental desta dissertação foi elaborado com o objetivo de avaliar a interação entre os aditivos superplastificantes comerciais compostos por éter policarboxilato (PCE) em cimentos com adição de filler calcário e argila calcinada.

O programa experimental está dividido em três etapas: (1) Caracterização dos materiais; (2) Avaliação da interação entre os aditivos e os cimentos compostos no estado fresco e (3) Avaliação da interação entre os aditivos e os cimentos compostos no estado endurecido.

Na caracterização dos materiais, serão apresentadas as técnicas realizadas para a caracterização dos materiais. Sendo apresentadas as composições das misturas e métodos de preparação para avaliação das propriedades no estado fresco e endurecido das pastas e argamassas.

A caracterização dos aditivos é uma das análises principais deste estudo, pois busca entender as diferenças ou similaridades que possam explicar os resultados. Na avaliação da interação entre os aditivos e cimentos no estado fresco, será verificado o teor ótimo de aditivo superplastificante para cada tipo de cimento, com o objetivo de que as argamassas com adição de filler calcário e argila calcinada mantenham a trabalhabilidade e consistência da argamassa de controle.

A calorimetria sem-adiabática utilizando o teor ótimo de aditivo superplastificante em sistemas com e sem aditivo para cada cimento nos permite avaliar a influência que os aditivos tem sobre o processo de hidratação dos cimentos com 0, 20 e 28% de argila calcinada e 5% de filler calcário.

A avaliação da resistência à compressão dos cimentos compostos por misturas ternárias de filler calcário e argila calcinada tem como objetivo verificar o índice de desempenho do cimento e aditivo através da ruptura de corpos de prova cilíndricos de 5 cm de diâmetro e 10 cm de altura.

3.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Para a realização deste programa experimental, serão utilizados os materiais listados abaixo.

A escolha dos cimentos teve como critério a utilização de cimentos comerciais da região do Distrito Federal, o cimento Portland CPV ARI foi produzido em moinho de bolas sendo feita a incorporação de argila calcinada em massa, com teores que são utilizados comercialmente. Assim, a pesquisa utilizou três cimentos produzidos para representar o material comercial em oferta da região.

- **CP1** - Cimento Portland V ARI - Filer Calcário 5%;
- **CP2** - Cimento Portland V ARI + Argila Calcinada 20% e Filer Calcário 5%;
- **CP3** - Cimento Portland V ARI + Argila Calcinada 28% e Filer Calcário 5%;
- Água Deionizada;

Aditivos superplastificantes comerciais à base de éter policarboxilato (PCE) de três diferentes fabricantes, que foram solicitados a enviar o produto que eles tinham em linha com base policarboxilato que poderia obter resultados satisfatórios em cimentos compostos. Cada fabricante enviou uma amostra que foi mantida em local adequado até cada uma das avaliações.

- **AD1** - Aditivo 1 - cor amarelo claro, com teor de sólidos segundo o fabricante GCP de 39 a 42%, densidade de 1,06 a 1,11 g/cm³ e pH igual a 5. A dosagem recomendada pelo fabricante é de 0,3 a 1,2% sobre o peso do cimento.
- **AD2** - Aditivo 2 - cor marrom avermelhado, com teor de sólidos segundo o fabricante MC-BAUCHEMIE de 37,5 a 41%, densidade de 1,12 g/cm³ e pH igual a 5,15. A dosagem recomendada pelo fabricante é de 0,2 a 5% sobre o peso do cimento.
- **AD3** - Aditivo 3 - cor laranja, com teor de sólidos segundo o fabricante MATCHEN de 28,5 a 31,5%, densidade de 1,04 a 1,12 g/cm³ e igual pH igual a 6. A dosagem recomendada pelo fabricante é de 0,4 a 1,5% sobre o peso do cimento.

- Agregado miúdo (areia normal segundo a ABNT NBR 7214/2015)
- Água, obtida pela rede de abastecimento de água local (CAESB).

3.1.1 Etapa 1 - Caracterização dos aditivos superplastificantes e materiais cimentícios

Essa etapa consiste na caracterização dos materiais constituintes das pastas e argamassas produzidas, com o objetivo de verificar suas características físicas e químicas que possam influenciar os resultados das misturas.

3.1.1.1 Caracterização dos aditivos superplastificantes

Para caracterização dos aditivos dos aditivos superplastificantes foram realizados os ensaios a seguir. Os resultados da caracterização dos aditivos serão apresentados no capítulo 4 – Resultados.

3.1.1.1.1 Determinação do teor de sólidos

O ensaio para determinar o teor de sólidos aditivos policarboxilato foi executado conforme a ABNT NBR 10908 (2008), no Laboratório de Ensaio em Materiais (LEM/UnB).

3.1.1.1.2 Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)

A técnica de espectroscopia na região do Infravermelho (FTIR) por transformada de Fourier permite identificar os principais grupos funcionais presentes nos aditivos. O espectrômetro utilizado foi um VARIAN 640-IR. Nas determinações empregou-se o método KBr. Para isso, misturou-se 1 mg de amostra sólida com 300 mg de KBr em pistilo de ágata e posteriormente compactado a vácuo até obter um disco transparente que é colocado no FTIR para obtenção dos resultados. As medidas espectroscópicas foram realizadas na região do infravermelho ($4000-400\text{ cm}^{-1}$).

3.1.1.1.3 FT/RAMAN

A espectroscopia Raman (FT-Raman) por transformada de Fourier permite a caracterização estrutural dos aditivos. Os espectros FT-Raman foram registrados num espectrômetro Bruker MultiRAM FT (Bruker Optik GmbH, Ettlingen). Um laser

Nd:YAG de diodo refrigerado a ar, que emite em um comprimento de onda de 633 nm, foi usado como fonte de excitação. A radiação espalhada foi coletada a 180° da fonte. Espectros típicos de 90 a 4000 cm⁻¹ foram registrados com uma resolução de 4 cm⁻¹ e uma potência de laser de 250 mW. Cada espectro foi o resultado da média de 2.700 varreduras.

3.1.1.2 Caracterização dos materiais cimentícios

Esta etapa tem como objetivo caracterizar os materiais cimentícios (CP1, CP2 e CP3) e a argila calcinada utilizados na pesquisa, de modo a obter as características específicas para que futuras análises e comparações possam ser realizadas. Os seguintes ensaios foram realizados:

3.1.1.2.1 Espectrometria por fluorescência de raios X

O ensaio de espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX) foi realizado com o objetivo de identificar e quantificar os elementos químicos presentes na argila calcinada e no cimento Portland CP1, CP2 e CP3. Aliado a isto, foi determinada perda ao fogo desses materiais como complemento às análises de composição química. Ambos os ensaios foram realizados no laboratório de desenvolvimento da CIPLAN no equipamento EDX-720 Shimadzu, os resultados estão apresentados na Tabela 3-1.

Tabela 3-1 - Óxidos presentes na composição química do cimento expresso em porcentagem.

Óxidos (%)	Argila Calcinada	CP1	CP2	CP3
SiO₂	56,82	23,62	29,81	31,47
Al₂O₃	35,12	6,07	9,17	9,76
CaO	-	55,27	43,57	40,61
Fe₂O₃	3,42	2,94	2,88	2,83
MgO	0,31	4,39	4,37	4,28
K₂O	1,13	0,7	0,7	0,69
SO₃	-	3,91	3,66	3,67
Na₂O	-	0,17	0,17	0,17
Outros Óxidos	1,87	0,89	2,01	2,26
PF	3,86	2,04	3,55	4,16

Pelos resultados apresentados na Tabela 3-1, obtidos com a FRX da argila e dos cimentos, pode-se verificar que o percentual de SiO₂ e AlO₂ presente na argila ultrapassa os 90%, o que pela ABNT NBR 12653 (2014) classifica o material como material pozolânico de classe N pois a soma dos óxidos excede a exigência desses óxidos devem ser iguais ou superiores a 70%. O valor de SO₃ e perda ao fogo também estão dentro dos parâmetros exigidos na norma. O limite de SiO₂ se manteve na faixa estabelecida entre 44-65%, com valor de 56,82%. O teor de Al₂O₃ está dentro do determinado na norma, de 32-46%, com valor de 35,12%. Os limites para óxidos de cálcio (CaO), magnésio (MgO) e SO₃ determinados em (CaO+MgO <1,5% e SO₃ <1%).

Pode-se verificar que o aumento no teor de incorporação de argila calcinada ao cimento CP1 resultou do aumento da presença dos óxidos SiO₂ e AlO₂ nos cimentos CP2 e CP3. Verifica-se que o cimento Portland utilizado atende aos limites de óxido de magnésio ($\leq 6,5$) e trióxido de enxofre ($\leq 4,0$), estabelecidos pela ABNT NBR 5732 (2015).

3.1.1.2.2 Granulometria por raio laser

Os ensaios de granulometria à laser foram executados no Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER), da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Para isso, foi utilizado um Granulômetro da marca CILAS 1180, que proporcionou a verificação da distribuição granulométrica na faixa de 0,04 μ m até 2,5mm, utilizando água como dispersante.

Na Tabela 3-2, estão representados os diâmetros referentes a análise de 10% da quantidade total passante (D10), seguido pelos quantitativos referentes a análise de 50% (D50), e 90% (D90) do material, e por fim, o valor do diâmetro médio obtido.

Tabela 3-2 - Granulometria a laser argila calcinada e cimentos.

Diâmetro (μ m)	Argila Calcinada	CP1	CP2	CP3
D10	1,63	1,26	1,70	1,50
D50	15,02	10,27	13,47	13,60
D90	43,71	28,55	35,87	38,27
Diâmetro médio	18,96	12,71	16,43	17,22

Na Tabela 3-2 é possível observar que a argila calcinada apresenta um diâmetro médio de partícula maior. Quanto à incorporação de argila calcinada ao cimento, os cimentos CP2 e CP3 apresentam características de distribuição granulométrica semelhantes, principalmente considerando os valores acumulados até D50. Porém, ao analisar 90% do volume total, e o diâmetro médio, o CP3 apresenta uma característica mais grossa, baseada no maior teor de substituição por argila calcinada (28%), que possui maior diâmetro de partícula. É possível verificar que o cimento CP1 possui um diâmetro médio menor quando comparado aos cimentos CP2 e CP3 que possuem argila calcinada. Isso corrobora a afirmação feita anteriormente de que a argila calcinada tem diâmetro médio maior que o do cimento.

A finura dos materiais cimentícios suplementares conforme verificado por Irassar et al. (2019); Benkeser et al. (2022); Vance et al. (2013) e Angel e Panesar (2016) têm

influência direta nas características a serem analisadas no estado fresco. O uso de adições mais finas pode ocasionar no consumo de mais aditivo superplastificante, para obter o mesmo índice de consistência em diferentes proporções de substituição. Além disso, a influência não se limita ao estado fresco, mas também no desempenho mecânico final, principalmente em idades iniciais, em função dos efeitos de nucleação que são favorecidos com o uso de substituições mais finas.

3.1.1.2.3 Superfícies específica BET

Esta técnica foi utilizada com intuito de avaliar a superfície específica das amostras de cimento Portland CP1, CP2, CP3 e argila calcinada, tendo em vista que este é um parâmetro que está diretamente ligada a reatividade dos materiais cimentícios suplementares (MCSs). A análise foi realizada no Laboratório da Universidade do Rio Grande do Sul, e os valores obtidos estão expostos na Tabela 3-3.

Tabela 3-3 - Superfície específica BET da argila calcinada e cimentos.

	Argila Calcinada	CP1	CP2	CP3
Superfície específica B.E.T. (m ² /g)	17,562	3,817	5,475	6,508

A superfície específica dos materiais cimentícios suplementares influencia as propriedades dos cimentos de forma direta, tanto no estado fresco quanto no estado endurecido. Diante dos valores obtidos, verifica-se que o teste BET apresentou resultados que corroboram o observado por (SCRIVENER et al. 2018; BEUNTNER e THIENEL 2017), a argila calcinada tem uma superfície específica maior que a do cimento CP1, sua incorporação ao cimento CP1 ocasionou o aumento na superfície específica dos cimentos CP2 e CP3. Esse aumento tende a incrementar a demanda de superplastificante nas argamassas para manter a trabalhabilidade e consistência.

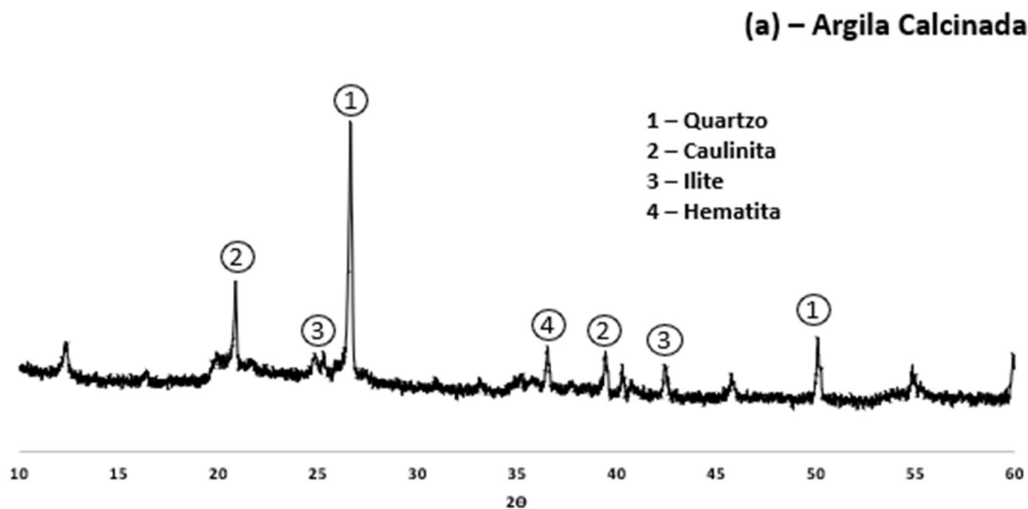
3.1.1.2.4 Difratometria de raios X

A composição mineralógica dos cimentos e argila calcinada apresentada na Figura 5 foi obtida por difração de raios X (DRX). Essa técnica é capaz de avaliar qualitativamente as

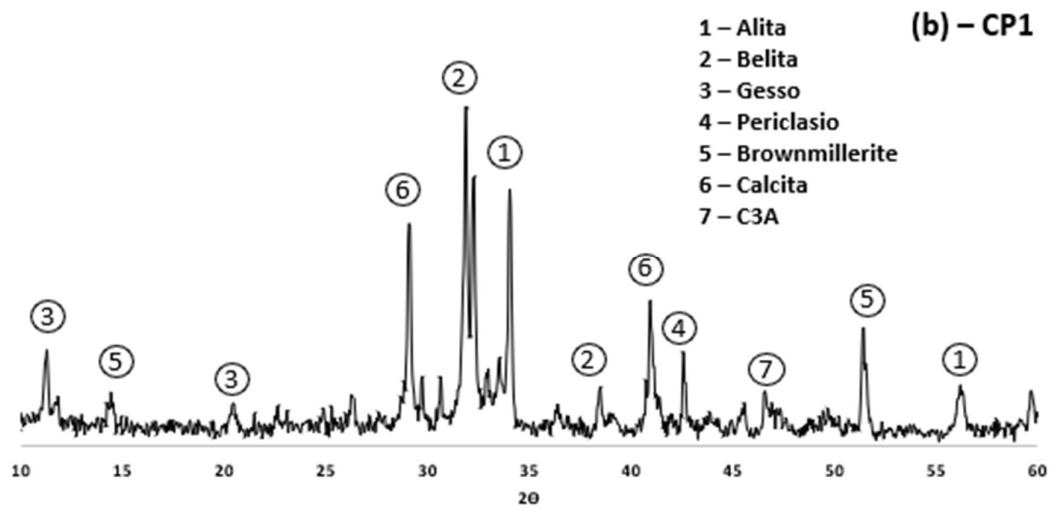
fases cristalinas presentes, auxiliando também na verificação da amorficidade dos materiais, que está intimamente relacionada com a pozolanicidade das adições. A análise foi realizada usando um difratômetro X'Pert MDP (PANalytical, Almelo, Holanda) operando a 45 kV e 40 mA com radiação $\text{CuK } \alpha_{1,2}$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), faixa de varredura de $7\text{--}700$ 2θ e tamanho do passo de $0,0167^\circ$ 2θ .

Os difractogramas de raios X nas Figuras 3-1 a 3-4 mostram a mineralogia dos materiais. Na argila calcinada, Figura 3-1, são detectados picos de caulinita e quartzo, e um halo amorfo pode ser observado entre 15° e 30° . O pico de caulinita refere-se ao teor de caulinita remanescente após a calcinação, enquanto o halo amorfo provavelmente representa a metacaulinita formada na calcinação. Esses picos também foram identificados por Hoppe Filho et al. (2017), na análise de um metacaulim. Pode-se observar um halo amorfo entre 20° e 30° o que indica o potencial reativo dessa adição.

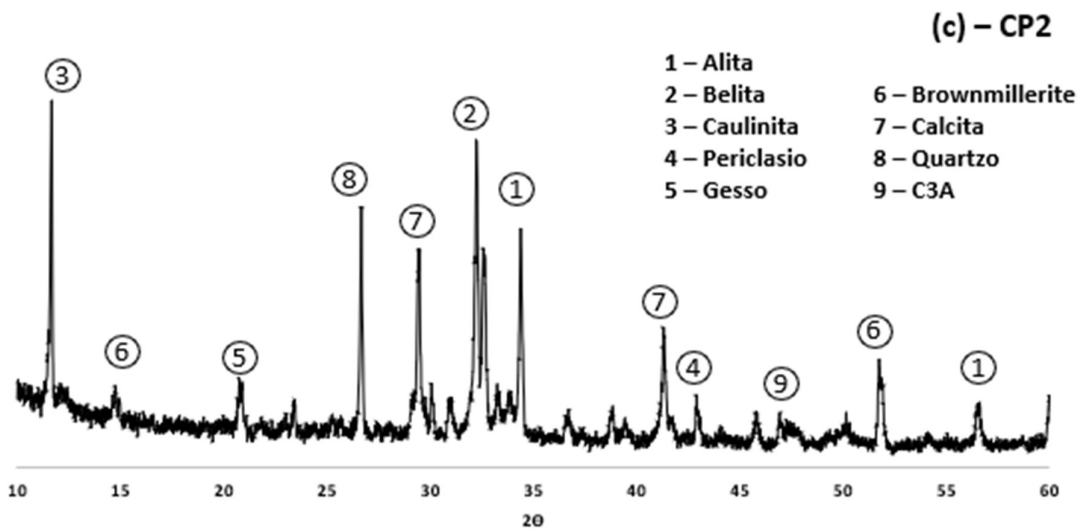
Para o cimento CP1, Figura 3-2, as principais fases alita (Ca_3SiO_5), belita (Ca_2SiO_4), gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), aluminato tricálcico (C_3A), brownmillerita ($\text{Ca}_2(\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_5$), calcita (CaCO_3) e periclásio (MgO) foi identificado. Para CP2 e CP3, Figura 3-3 e 3-4, as principais fases alita (Ca_3SiO_5), belita (Ca_2SiO_4), Caolinita ($\text{Al}_4(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_8$), aluminato tricálcico (C_3A), gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), Brownmillerita ($\text{Ca}_2(\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_5$), calcita (CaCO_3), periclásio (MgO) e quartzo.



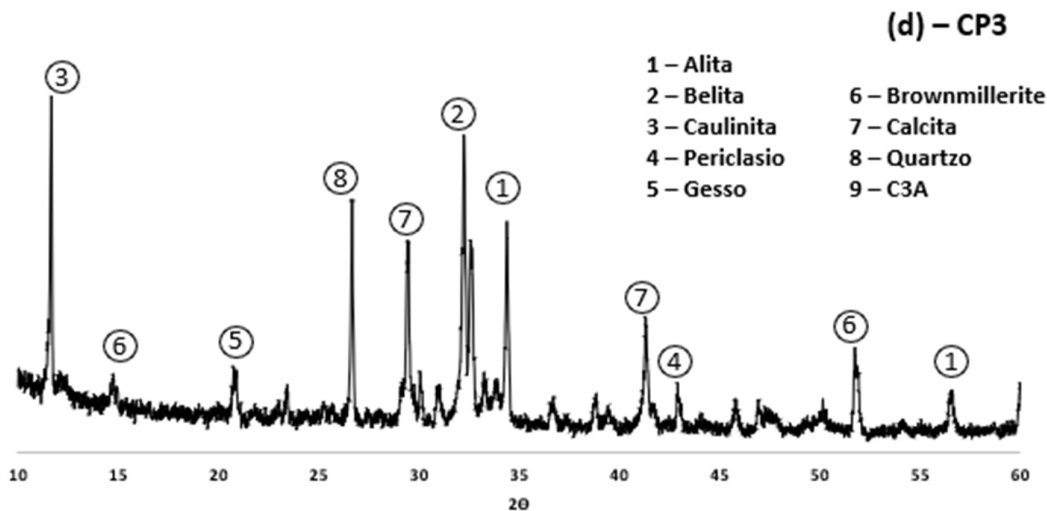
(a) Argila Calcinada



(b) CP1



(c) CP2



(d) CP3

Figura 3-1: Difratoograma de raios X do (a) Argila Calcinada, (b) CP1, (c) CP2, (d) CP3

3.1.1.2.5 Massa específica

O ensaio de massa específica foi realizado no laboratório de P&D da CIPLAN. Os materiais ensaiados, foram secos em estufa a 100 °C por 24 horas antes da realização do ensaio, visto que umidade adsorvida ao pó prejudica a leitura do equipamento. Os resultados estão apresentados na Tabela 3-4.

Tabela 3-4 - Massa específica da argila calcinada e cimentos.

	Argila Calcinada	CP1	CP2	CP3
Massa específica (g)	2,66	3,19	3,15	3,11

A partir dos resultados, é possível perceber que a argila calcinada apresentou valores de massa específica inferior à dos cimentos, sendo evidenciado seu efeito também pela diminuição da massa específica dos cimentos CP2 e CP3 com o aumento do teor de substituição da argila calcinada. Esse fato deve ser levado em consideração na aplicação em grande escala, pois deve haver uma compensação em função das massas específicas de cada adição para não ocorrer diferenças volumétricas no produto final.

3.1.1.2.6 Tempo de pega

Os ensaios de determinação do tempo de início e fim de pega do cimento Portland CP1, CP2 e CP3 foram realizados conforme a ABNT NBR 16607 (2017). Os resultados estão apresentados na Tabela 3-5, sendo que por norma, o tempo de início de pega deve ser \geq 60 min.

Tabela 3-5 - Tempo de início de pega dos cimentos

Tempo (min)	CP1	CP2	CP3
Início	130	145	150
Fim	185	205	225

O conhecimento do tempo de início e fim de pega para os cimentos é de fundamental importância para sua utilização na indústria da construção civil. O tempo mínimo de início de pega foi registrado para o cimento CP1 e o maior para o cimento CP3, isso pode ser atribuído área superficial do cimento CP3 em comparação com o CP1 e CP2 e a diminuição da taxa de hidratação. O aumento no tempo de início de pega para os cimentos CP2 e CP3 em relação ao CP1 pode ser resultado direto de uma diminuição na taxa de hidratação em resposta ao aumento do teor de argila calcinada. SHAH et al. (2020) avaliaram o efeito que uma proporção de 2:1 de argila calcinada e filer calcário têm sobre o tempo inicial e final de pega em cimentos com substituição de 0, 10, 15, 20, 30 e 50% do peso do cimento referência (OPC). Os resultados demonstraram que para teores de substituição de até 15% ocorreu um aumento no tempo de início de pega.

3.1.1.2.7 Resistência à Compressão

Além das análises físicas e químicas anteriormente apresentadas, foi realizado o ensaio de resistência a compressão do cimento Portland V ARI (CP1) de referência conforme estabelecido pela ABNT NBR 16697 (2018) e ABNT NBR 7215 (2019). A preparação da argamassa e o procedimento de ensaio estão apresentados de forma mais detalhada no item 3.1.3, no qual será abordado a influência dos aditivos PCEs no estado endurecido do cimento. Os resultados de resistência do cimento (CP1) estão na Tabela 3-6.

Tabela 3-6 - Resistência à compressão do cimento Portland CP1.

Idade	Resistência à compressão (MPa)	Resistência à compressão mínima (MPa) - ABNT NBR 16697 (2018)
1 dia	21,86	$\geq 14,0$
3 dias	33,15	$\geq 24,0$
7 dias	43,80	$\geq 34,0$
28 dias	54,70	-

A partir dos resultados obtidos, pode-se confirmar que o cimento escolhido como referência desta pesquisa encontra-se em conformidade com os requisitos de resistência estabelecidos pela ABNT NBR 16697 (2018).

3.1.2 Etapa 2 - Avaliação da interação entre os aditivos e os cimentos compostos no estado fresco

Com o objetivo de determinar as dosagens adequadas de cada um dos aditivos, além dos ensaios de caracterização das propriedades químicas e físicas dos aditivos, são necessários ensaios nas pastas de cimento para determinação dos teores críticos e de saturação.

3.1.2.1 Teor Saturação – Cone de Marsh e Mini-slump

A determinação do teor saturação tem por objetivo determinar a quantidade máxima antes que o aditivo não tenha mais efeito significativo sobre o tempo de escoamento e espalhamento da pasta de cimento. Ou seja, definido como o momento em que não ocorre mais alterações significativas nem no tempo de escoamento nem no espalhamento ou que ocorra exsudação da pasta. A metodologia adotada para a confecção da pasta para os ensaios abaixo consiste na mistura do cimento com 90% da água de amassamento, misturados em velocidade baixa durante os dois primeiros minutos. Durante o terceiro minuto foram adicionados os 10% restante da água de amassamento com o teor de aditivo avaliado em velocidade baixa. No quarto minuto a mistura foi homogeneizada em velocidade baixa. No quinto minuto a argamassadeira foi desligada para limpeza da pá e

fundo da cuba com o auxílio de uma espátula. Por fim, no sexto minuto a mistura foi feita em velocidade baixa para garantir a homogeneização final.

3.1.2.1.1 Cone de Marsh

A determinação do teor de saturação dos aditivos superplastificantes por meio do Cone de Marsh seguiu a metodologia adotada por Roncero (2000). O Cone de Marsh consiste em um cone oco de metal invertido, aberto no topo e com abertura no fundo. No interior do cone é colocado um volume de material que em seguida é medido o tempo gasto para esse volume fluir através do orifício inferior. Roncero (2000) propôs o preenchimento do cone de Marsh com 800 ml e medir o tempo de escoamento de 200 ml da pasta ensaiada. O cone empregado neste ensaio, segundo a literatura, deve ter um diâmetro (d) do bocal variando de 5 e 12,5 mm e um volume (V) inicial utilizado com variação de 800 a 2000 ml (GOMES et al. 2001; NUNES, 2004; MELO, 2005). Para os ensaios propostos, utilizou-se de um cone com $d = 10$ mm e $V = 1500$ ml, uma proveta graduada de 1000 ml e o tempo determinado por um cronômetro digital. A determinação foi feita com incrementos de cada aditivo superplastificante para cada um dos três tipos de cimento em 0,1% (percentagem em relação a massa de cimento) e com relação água/cimento de 0,4.

3.1.2.1.2 Determinação do espalhamento por mini-slump

A determinação do teor de saturação pelo método do espalhamento por *mini-slump* conforme ASTM C143 (2015), foi realizado em um tronco de cone, com diâmetro superior mede 20 mm, o inferior 40 mm e a altura é igual a 60 mm. O tronco de cone é colocado sobre uma placa de vidro e preenchido com pasta fresca. A determinação foi feita com incrementos de cada aditivo superplastificante para cada um dos três tipos de cimento em 0,1% (percentagem em relação a massa de cimento) e com relação água/cimento de 0,4. Após o preenchimento, o cone é retirado verticalmente na velocidade de 5 mm/s para minimizar efeitos de inércia (TAN; BERNAL; PROVIS, 2017). O valor médio de dois diâmetros perpendiculares medidos com um paquímetro foi registrado como resultado do teste.

3.1.2.2 Calorimetria Semi-adiabática

A calorimetria fornece informações sobre a influência que os aditivos têm nos processos de reação do cimento (ASTM C1753, 2015). Segundo Hartmann et al. (2021), o calor de

hidratação pode ser avaliado através de testes calorimétricos realizados em um calorímetro semi-adiabático. Porque permite avaliar em condições reais os problemas de desempenho das misturas cimentícias, sendo o principal deles a incompatibilidade entre os materiais.

O monitoramento do fluxo de calor durante a reação de hidratação do cimento e os testes de calorimetria semi-adiabática são realizados usando um calorímetro semi-adiabático de quatro canais. O calorímetro utilizado consiste em um bloco de isolamento térmico, com 4 furos de 10 cm de diâmetro e 12 cm de profundidade. Sensores foram posicionados dentro de cada orifício para registrar as temperaturas obtidas em cada recipiente a cada minuto. O sistema instalado lê e salva os dados que posteriormente são analisados no programa HOBOWare versão 3.7.25 (2002-2020).

O procedimento de preparo da pasta para realização do ensaio consiste em pesar 100g da amostra de cimento a ser analisada; pesar em outro recipiente pesar 40 ml de água; Pesar o teor de saturação de cada aditivo conforme definido pelo cone Marsh e *mini-slump*; Realize a mistura por um tempo de 60 segundos e coloque a mistura no calorímetro; Repita o procedimento para as demais amostras e inicie o teste no programa AdiaLog. Para cada teste, as amostras foram colocadas no calorímetro e confinadas por pelo menos 72 horas em uma sala climatizada com temperatura controlada igual a 23 ± 2 °C (NUNES e PALESELLO, 2022). A calorimetria proporciona informações sobre a influência que os aditivos têm nos processos de reação do cimento. As pastas de cimento serão produzidas com uma relação água/cimento (*a/c*) igual a 0,4 e o teor de saturação de cada aditivo conforme definido pelo cone de Marsh e *mini-slump*.

3.1.3 Etapa 3 - Avaliação da influência dos aditivos no estado endurecido

Para avaliação da influência dos aditivos superplastificantes nas propriedades dos cimentos no estado endurecido foram realizados ensaios em argamassa.

3.1.3.1 Resistência à Compressão

Argamassas para determinação de resistência no estado endurecido com o teor de saturação de cada aditivo para cada cimento foram produzidas com alteração da relação água/cimento definida na ABNT NBR 7215 (2019) de 0,48 para 0,4, mantendo o abatimento em 180 ± 20 mm. Para efeito de comparação, argamassas de referência sem

aditivo foram moldadas para cada cimento com relação água/cimento de 0,48 conforme definido na ABNT NBR 7215 (2019). As argamassas foram moldadas e ensaiadas com relação a resistência à compressão nas idades de 1, 3, 7, 28 dias.

3.1.3.1.2 Composição das Argamassas

As argamassas de referência tiveram suas composições definidas conforme ABNT NBR 7215 (2019), com proporção de 1:3:0,48. A composição da argamassa de referência está apresentada na Tabela 3-7. A composição das argamassas com o teor de saturação será apresentada nos resultados após a análise do Cone de Marsh e Mini-slump.

Tabela 3-7 - Composição das argamassas de referência.

Material (g)	CP1	CP2	CP3
Cimento	624±0,4	624±0,4	624±0,4
Água	300±0,2	300±0,2	300±0,2
Areia Normal (Fração Grossa)	468±0,3	468±0,3	468±0,3
Areia Normal (Fração Média Grossa)	468±0,3	468±0,3	468±0,3
Areia Normal (Fração Média Fina)	468±0,3	468±0,3	468±0,3
Areia Normal (Fração Média Fina)	468±0,3	468±0,3	468±0,3

Para a dosagem das argamassas desta pesquisa e para avaliar a influência dos aditivos no desempenho dos cimentos, optou-se por uma modificação na quantidade de água de 0,48 para 0,4 para manter o abatimento e água padrão conforme utilizado no ensaio de Cone de Marsh, *mini-slump* e calorimetria semi-adiabática. Os teores de saturação definidos pelo Cone de Marsh e *mini-slump* foram utilizados nas argamassas.

3.1.3.1.3 Preparação das Argamassas

A produção e determinação da resistência à compressão das argamassas baseia-se na ABNT NBR 5752 (2014), a qual tem seus procedimentos de mistura dos materiais, moldagem dos corpos de prova, condições de cura e determinação da carga de ruptura, inferidos na ABNT NBR 7215 (2019). As argamassas foram inicialmente preparadas em

um misturador mecânico, respeitando os tempos de mistura estabelecidos pela norma ABNT NBR 7215 (2019).

O índice de consistência padrão foi determinado com base na argamassa de referência, para que a partir dele, fosse estabelecido um espalhamento padrão a ser obtido pelas demais misturas. O espalhamento foi obtido através da medição de dois diâmetros ortogonais, com o auxílio de uma mesa metálica (*flow table*). Posteriormente ao processo de mistura e ensaio de espalhamento, as argamassas foram moldadas, sendo para cada idade moldado 4 corpos de prova, com a compactação manual do material em fôrmas cilíndricas, com dimensões iguais a 5 cm de diâmetro e 10 cm de altura, sendo a moldagem realizada em 4 camadas com a aplicação de 30 golpes por camada. Após 24h da moldagem, os corpos de prova foram armazenados para cura em tanques de água com cal e retirados somente nas idades de ruptura, ou seja, nas idades de 1, 3, 7 e 28 dias.

3.1.3.1.4 Análise do índice de desempenho das argamassas

Para a determinação do índice de desempenho, a ABNT NBR 5752 (2014) estabelece a idade de 28 dias, porém, para essa pesquisa, o comportamento será analisado para cada uma das idades. Com o objetivo de verificar o comportamento no estado endurecido dos cimentos com base no aumento do teor de argila calcinada e na interação com o aditivo. O índice de desempenho é avaliado conforme a Equação 3-1.

$$I = f_{cB}/f_{cA} \times 100 \quad \text{Equação 3-1}$$

I: índice de desempenho com cimento Portland (%)

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

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

Para esta pesquisa, vamos analisar dois índices de desempenho, o desempenho com base no aumento do teor de argila calcinada e o desempenho com base na incorporação de aditivos superplastificantes. Para a análise do desempenho com base no teor de argila calcinada será estabelecido o cimento CP1 como referência tanto sem aditivo como com

aditivos superplastificantes. No caso do desempenho do superplastificantes, será comparado os resultados para cada tipo de cimento, tendo como referência a argamassa sem utilização de qualquer aditivo superplastificante.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos do programa experimental. No primeiro tópico será apresentado a caracterização dos aditivos, pois uma análise das suas características auxilia no entendimento dos resultados obtidos nos ensaios físicos aqui propostos. Em seguida, uma análise no estado fresco com base no tempo de escoamento e espalhamento obtidos para as pastas com superplastificantes, com o objetivo de definir o teor de saturação. A partir dos resultados obtidos, será analisada a calorimetria semi-adiabática das amostras de cimento sem e com o teor de saturação e será avaliado o desempenho mecânico dos cimentos e seus respectivos índices de desempenho, tendo como objetivo avaliar o comportamento de cada cimento e aditivo.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS ADITIVOS

4.1.1 Determinação do teor de sólidos

Os resultados da determinação do teor de sólidos estão apresentados na Tabela 4-1.

Tabela 4-1 - Teor de sólidos dos aditivos superplastificantes PCE.

	AD1	AD2	AD3
Teor de sólidos (%)	41.2	40.61	30.07

A partir dos resultados, é possível perceber que os aditivos AD1 e AD2 apresentaram teor de sólidos próximos. Já o AD3 apresentou valores menores que os demais aditivos. Nair et al. (2020) avaliou o uso de superplastificantes de éter policarboxilato (PCE) e naftaleno formaldeído sulfonado (SNF) em conjunto com o cimento LC₃ (50% de clínquer, 30% argila calcinada e 15% fíler calcário e 5% de gesso) para determinação da dosagem de saturação e compatibilidade de superplastificantes PCE e SNF com pastas preparadas em diferentes relações a/agl. Os aditivos PCE utilizados tinham teor de sólidos na faixa de 32-38%, enquanto o SNF tinha teor de sólidos de 40%. Os aditivos avaliados por Nair et al. (2020) possuem coloração variando de marrom avermelhado, marrom turvo, amarelo claro e amarelado bem parecido com os aditivos avaliados nesta pesquisa. Sendo que em termos de densidade eles estavam próximos de 1,07 a 1,09, tais valores bem próximos dos indicados pelos fornecedores para os aditivos AD1, AD2 e AD3.

4.1.2 Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)

Os resultados da espectroscopia no infravermelho (FTIR) dos aditivos estão apresentados na Figura 4-1.

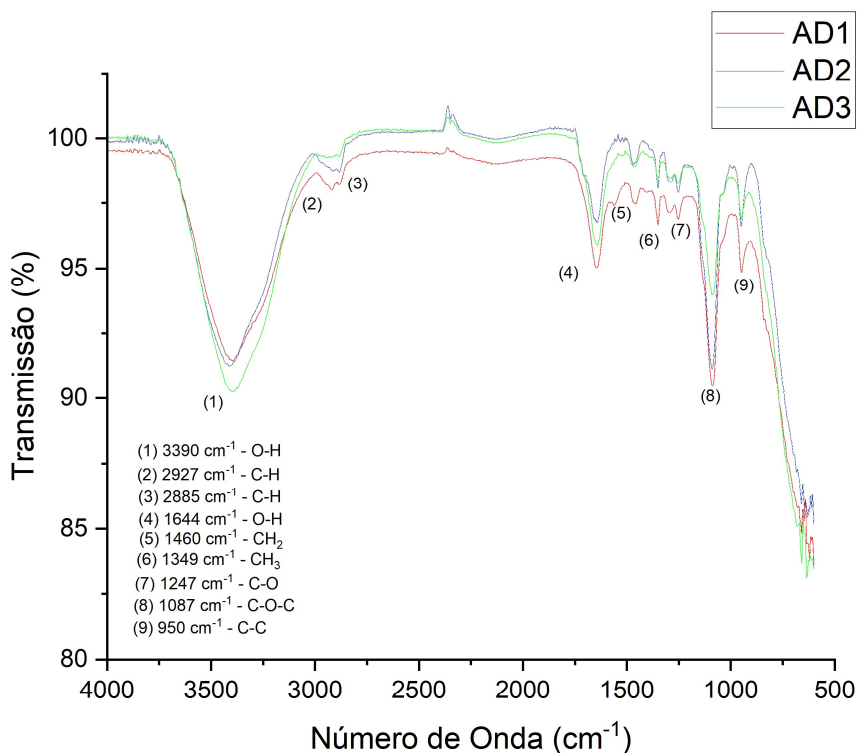


Figura 4-1: Espectro FTIR dos superplastificantes à base de éter poliacrilato.

Os picos de absorção em torno de 3300-3400 e 1644 cm^{-1} são atribuídos à ligação O-H da água (PALACIOS e PUERTAS, 2018). Os picos de absorção em 2927 e 2885 cm^{-1} podem ser atribuídos à vibração de estiramento da ligação C-H de grupos alifáticos (LI et al., 2021). Os picos em 1460, 1349, 1247, 1087 e 950 cm^{-1} estão atrelados aos grupos CH_2 , CH_3 , C-O, C-O-C e C-C, respectivamente (LI et al. 2021; SCHMID et al. 2018).

4.1.3 Espectroscopia Raman (FT-RAMAN)

Na Figura 4-2 podemos observar os espectros Raman obtidos para os aditivos.

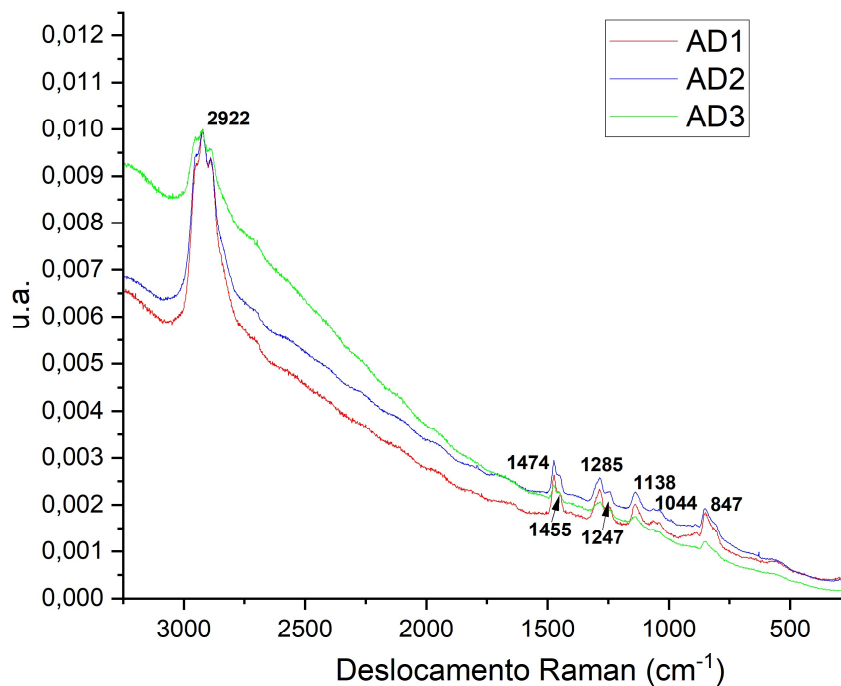


Figura 4-2: Espectro FT-Raman dos superplastificantes à base de éter policarboxilato.

Os espectros obtidos na região do visível mostram as bandas Raman em 2922, 2892, 1474, 1455, 1285, 1247, 1138, 1044 e 847 cm^{-1} . Essas bandas foram consideradas as principais bandas dos superplastificantes. Nenhuma diferença no deslocamento Raman das bandas foi encontrada na faixa de 3000-250 cm^{-1} para nenhum dos aditivos. Nenhuma diferença significativa na intensidade relativa das bandas foi encontrada na faixa de 3000-250 cm^{-1} para os aditivos AD1 e AD2. Entretanto, na região de 3000-250 cm^{-1} a intensidade das bandas do aditivo AD3 diminui relativamente com a energia da linha de excitação.

As principais bandas do Raman PC em 1474 e 1455 cm^{-1} foram atribuídas apenas à flexão no plano CH_2 e CH_3 . Além disso, a maioria das outras bandas do espectro envolveu combinações de vários tipos de deformações CH_2 , CH_3 (tesoura, oscilação, torção e oscilação) com vibrações de outros grupos. Por um lado, a presença de COOH foi determinada pelas bandas em 1247 e 1138 cm^{-1} . Por outro lado, o grupo COO^- foi

caracterizado pela banda em 847 cm^{-1} . As bandas devidas a $n(\text{C}-\text{C})$ estão concentradas nas seguintes regiões: em torno de 1138 e $1062-981\text{ cm}^{-1}$. As cepas $\text{C}-\text{C}-\text{C}$ correspondentes são mostradas em $890-817\text{ cm}^{-1}$. As bandas mostradas abaixo de 500 cm^{-1} são devidas a vibrações de toda a molécula (CANAMARES et al. 2012).

4.1.4 Análise da espectroscopia no Infravermelho (FTIR) e Raman (FT-RAMAN)

Canamares et al. (2012) avaliou um aditivo superplastificante comercial a base de éter policarboxilato em meio aquoso, de cor marrom-amarelado, com densidade de 1,08, pH de 4,5 com teor de sólidos de ~36% através da espectroscopia FT-Raman com variação no pH na faixa de 3 a 13. Os resultados iniciais da pesquisa de Canamares et al. (2012) demonstraram deslocamento Raman bem próximos aos obtidos nessa pesquisa para os aditivos AD1, AD2 e AD3.

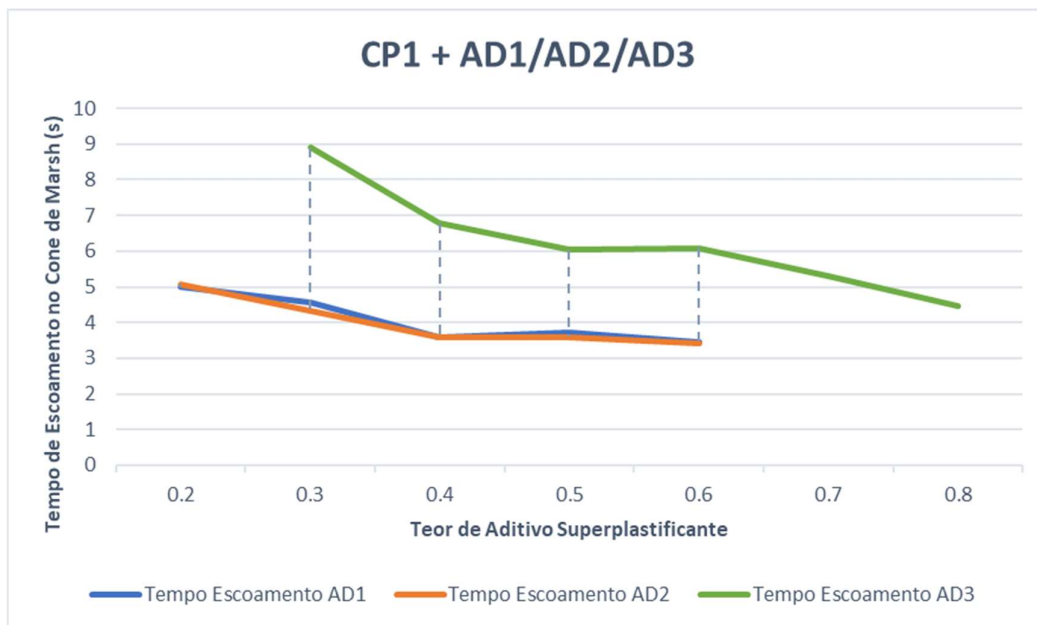
Com a alteração no pH, Canameres et al. (2012), verificaram que as intensidades relativas das bandas aumentam ou diminuem com base no pH. Sendo observado principalmente, um aumento em pH ácido (3 a 5) e diminuição em pH básico (6 a 13). Na pesquisa desenvolvida com os aditivos AD1, AD2 e AD3 não foi avaliado o pH das amostras, mas com base no valor informado pelos fabricantes pode-se verificar que existe uma diferença entre os pH dos aditivos superplastificantes aqui analisados, o que pode justificar a diferença na intensidade.

Nas Figuras 4-1 e 4-2 estão apresentados os espectros no infravermelho (FTIR) e Raman (FT-Raman). Esses picos são característicos de grupos alifáticos, carbonílicos e éter presentes em aditivos superplastificantes (CANAMARES, 2012; SCHMID et al. 2021). Um comportamento semelhante foi encontrado entre todos os aditivos aqui analisados, comprovando que não há diferença na composição no que diz respeito aos grupos funcionais, sendo esses grupos funcionais característicos de superplastificantes à base de policarboxilatos.

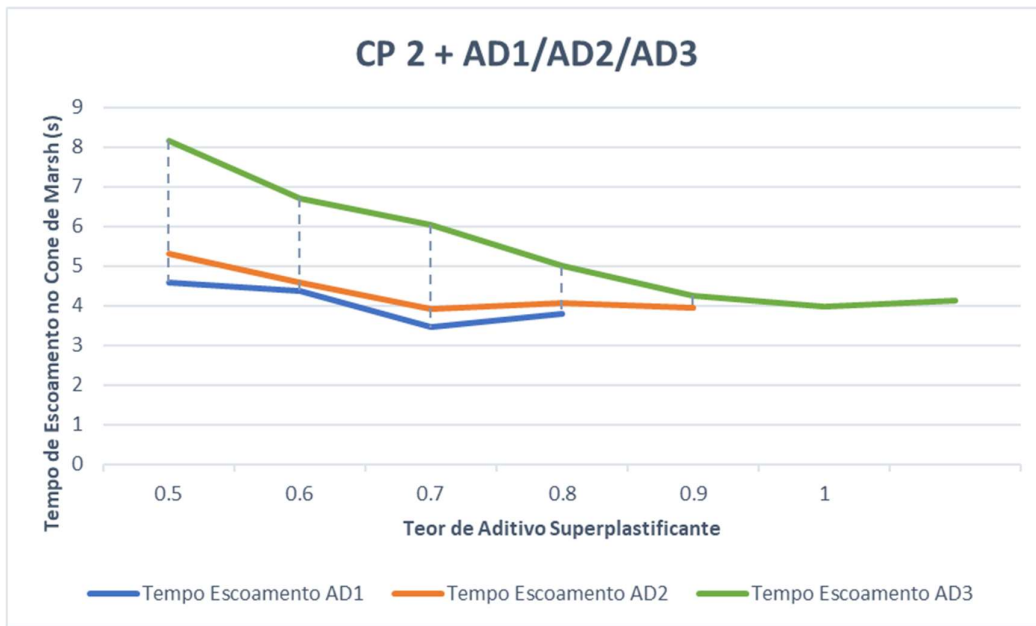
4.2 AVALIAÇÃO DA INTERAÇÃO ENTRE OS ADITIVOS E OS CIMENTOS COMPOSTOS NO ESTADO FRESCO

4.2.1 Cone de Marsh

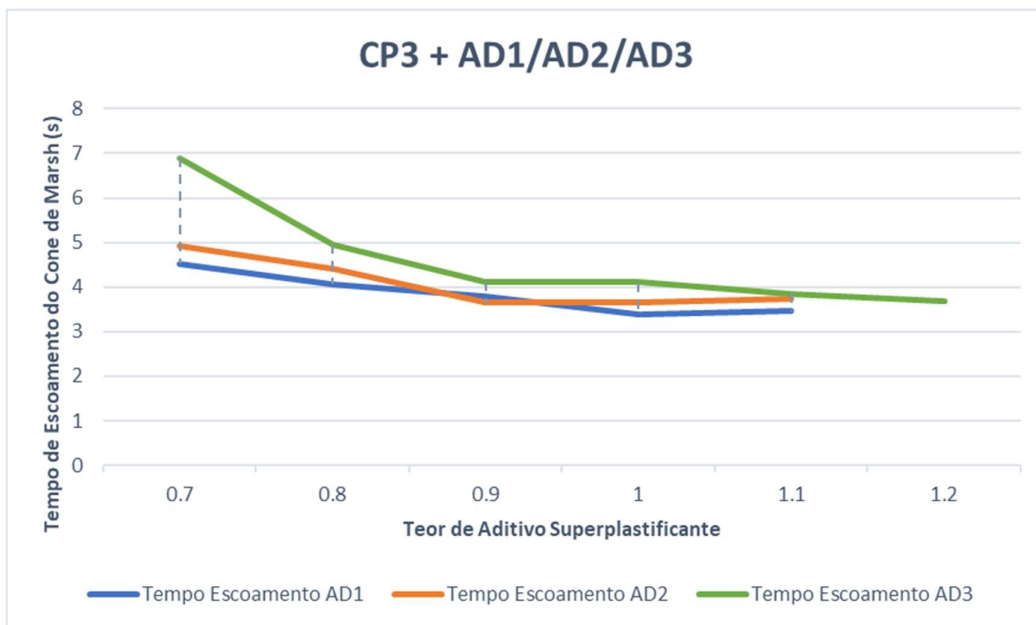
A partir do ensaio realizado no Cone de Marsh, observou-se, de acordo com a Figura 4-3, o comportamento dos três aditivos (AD1, AD2, AD3) com os três cimentos (CP1, CP2, CP3).



(a) CP1 + AD1/AD2/AD3



(b) CP2 + AD1/AD2/AD3



(c) CP3 + AD1/AD2/AD3

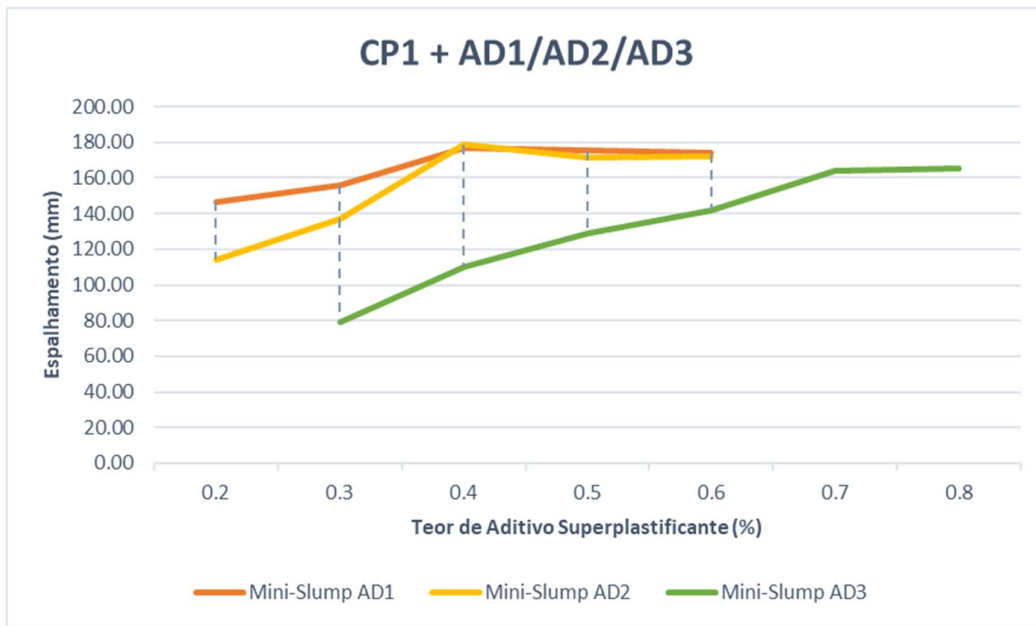
Figura 4-3: Cone de Marsh para misturas com (a) CP1+ aditivos; (b) CP2 + aditivos; (c) CP3 +aditivos

As curvas de tempo de escoamento do cone de Marsh para diferentes tipos de cimento e dosagens de superplastificantes são mostradas na Figura 4-3 para cada tipo de cimento. Os resultados mostram que a fluidez aumenta com o aumento da dosagem de superplastificante até a dosagem de saturação, a partir da qual as curvas permanecem planas. Os AD1 e AD2 apresentaram as menores dosagens de saturação para todos os cimentos avaliados (0,4, 0,7 e 0,9% para CP1, CP2 e CP3, respectivamente). O aditivo AD3 apresentou resultados de tempo de escoamento bem maiores que os dos aditivos AD1 e AD2 para os cimentos CP1 e CP2, porém essa diferença diminuiu bastante quando avaliado para o cimento CP3.

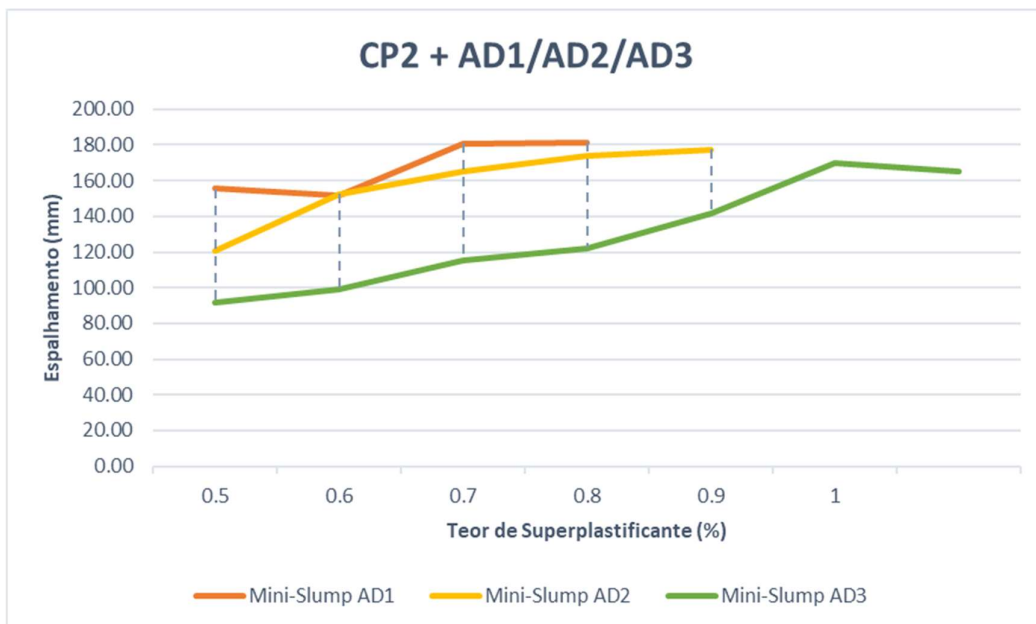
Nair et al. (2020) avaliaram o tempo de escoamento pelo Cone de Marsh para definição da dosagem de saturação para o cimento LC3 (50% clínquer, 30% argila calcinada, 15% filer calcário e 5% de gesso) com diferentes relações de a/agl (0,35, 0,4, 0,45) e teor de sólidos de 32%. Foi observado que para todas as relações a/agl a dosagem de superplastificante era maior quando comparado ao cimento referência. Fato esse também observado nos resultados para os cimentos CP1, CP2 e CP3. Quando comparada a dosagem de superplastificante utilizada no cimento CP1 em comparação com os outros cimentos, concluiu-se que ocorreu um aumento de 75% e 225% dos aditivos AD1 e AD2 para os cimentos CP2 e CP3, respectivamente. Já para o aditivo AD3 o aumento de consumo foi de 28% e 58% para os cimentos CP2 e CP3, respectivamente.

4.2.2 Determinação do espalhamento por mini-slump

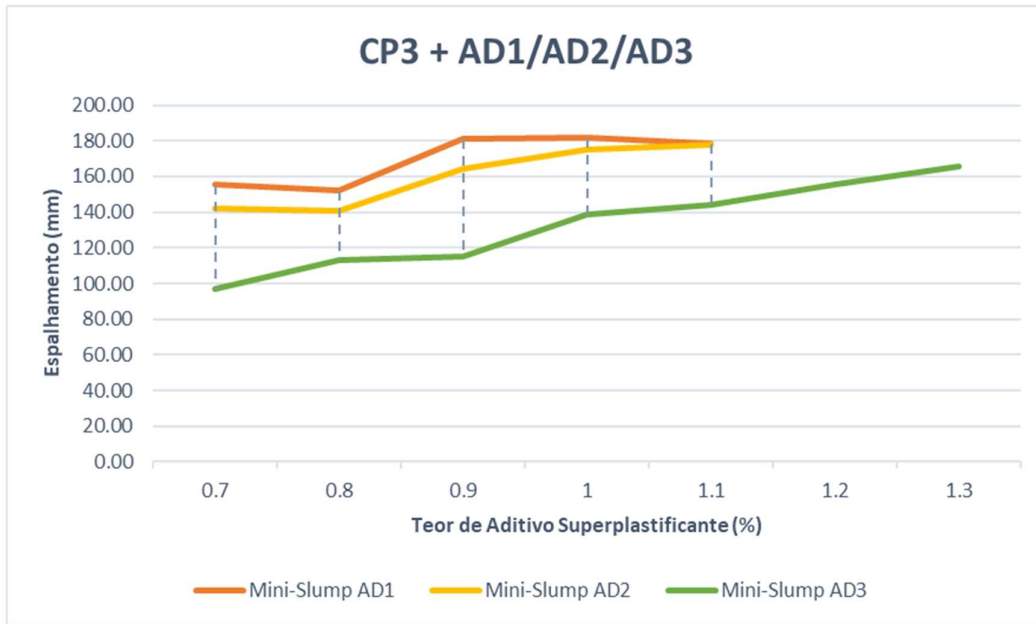
Na Figura 4-4, pode-se verificar os resultados obtidos para as misturas dos aditivos AD1, AD2, AD3 com os três cimentos (CP1, CP2, CP3).



(a) CP1 + AD1/AD2/AD3



(b) CP2 + AD1/AD2/AD3



(b) CP3 + AD1/AD2/AD3

Figura 4-4: *Mini-slump* para misturas com (a) CP1+ aditivos; (b) CP2 + aditivos; (c) CP3 +aditivos

Avaliando, o espalhamento pelo *mini-slump* apresentados na Figura 4-4 e teor de sólidos de cada aditivo, apresentadas na Tabela 4-1, identificou-se desempenho semelhante entre os aditivos AD1 e AD2, em comparação com o aditivo AD3, que obteve um maior teor de saturação em todos os cimentos. O comportamento dos aditivos AD1 e AD2 foi considerado equivalente, pois as curvas de espalhamento apresentaram desenvolvimento semelhante, com valores ótimos de teor no ponto máximo de 0,4% CP1; 0,7% CP2 e 0,9% CP3, quando comparado ao aditivo AD3 em todos os cimentos de 0,7% CP1; 0,9% CP2 e 1,2% CP3. O mesmo comportamento sendo observado no Cone de Marsh, onde alcançaram valores ótimos de teor no ponto máximo de 0,4% CP1; 0,7% CP2 e 0,9% CP3, quando comparado ao aditivo AD3 em todos os cimentos de 0,7% CP1; 0,9% CP2 e 1,1% CP3.

Li e Plank (2020) verificaram que para teores maiores de 20% de argila calcinada os consumos de aditivo superplastificante PCE passam a teores bem maiores que os observados para o cimento puro. Sendo muitas vezes sistemas que não conseguem manter o espalhamento por períodos maiores, nesses casos os aditivos PCEs convencionais acabam tendo sua eficácia reduzida.

Além disso, o nível de espalhamento dos aditivos AD1 e AD2 foi alcançado a partir de teores de sólidos muito semelhantes (aproximadamente 41%). Outro ponto análogo entre os dois aditivos são os valores aproximados de espalhamento máximo com o mesmo teor de aditivo (170+-10mm), que são significativamente superiores aos do aditivo AD3 (150+-10mm).

Os aditivos AD1 e AD2 proporcionaram às misturas de cimento um comportamento mais sensível em seu espalhamento devido ao maior teor de sólidos, em relação ao AD3, pois a diferença no teor de sólidos levou a um aumento acentuado no consumo de aditivo. O aditivo AD3, por possuir menor teor de sólidos, necessita de um teor de aditivo maior para apresentar o mesmo espalhamento dos demais aditivos.

Após análise dos gráficos de tempo de escoamento e espalhamento, assim como do teor de sólidos e avaliação da qualidade das misturas produzidas em termos de espalhamento e exsudação, foram determinados os teores ótimos de aditivos utilizados na produção de pastas e argamassas submetidas a ensaios no estado fresco e endurecido. A determinação dos teores baseou-se em valores que contemplavam o espalhamento realizado e a qualidade desse espalhamento. Desta forma, foram definidos teores que garantem, simultaneamente, o espalhamento máximo para os três aditivos analisados, evitando a ocorrência de exsudação (JANOWSKA-RENKAS, 2013). A Tabela 4-2 apresenta os teores de saturação dos aditivos definidos para cada tipo de cimento de acordo com o objetivo do presente trabalho.

Tabela 4-2 - Teores de saturação para os aditivos superplastificantes.

(%)	AD1	AD2	AD3
CP1	0,4	0,4	0,7
CP2	0,7	0,7	0,9
CP3	0,9	0,9	1,2

Porém, para o aditivo AD3 e cimento CP3, como visto nas Figuras 4-3 e 4-4, há um aumento na quantidade de aditivo utilizado até que haja exsudação na mistura (Figura 4-5). Uma das explicações para esse fato vem dos já mencionados diferentes teores de sólidos dos aditivos, bem como da diferença na área superficial do cimento devido ao

aumento do teor de argila calcinada. Segundo Li et al. (2021), o aumento das taxas de substituição de clínquer por argila resulta em um aumento acentuado nas dosagens de PCE. Este impacto negativo da argila calcinada na dosagem é comparável para todos os polímeros PCE e geralmente leva a um aumento de aproximadamente seis vezes na taxa de adição para a mistura 60:40 em comparação com o OPC puro.

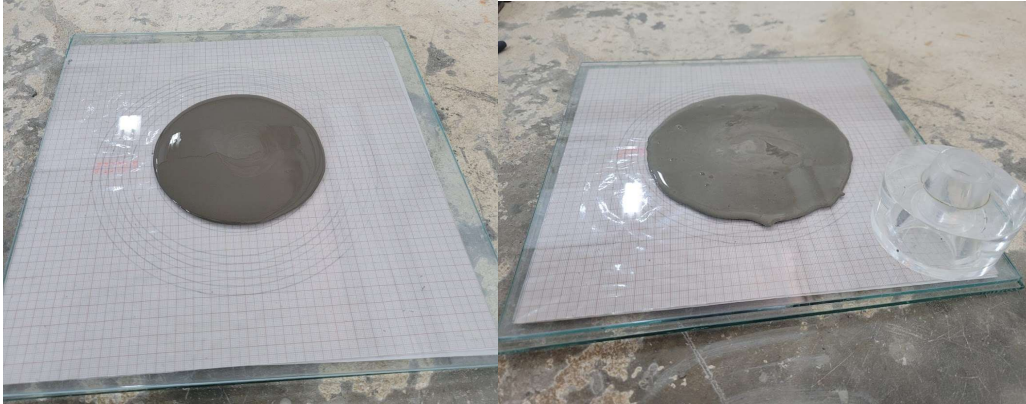


Figura 4-5: *Mini-slump* para o cimento CP3 - a) 0,8%AD3 e b) 1,3%AD3 ponto onde ocorre a exsudação.

Akbulut et al. (2017) relataram que as dosagens de aditivos superplastificantes necessárias para cimentos com incorporação de argila calcinada foram significativamente maiores do que a indústria está acostumada quando comparada ao cimento comum (até 0,7% maior). Plank et al. (2021) observaram que o aumento do percentual de substituição do clínquer por argila calcinada resulta em aumento das dosagens de PCE. Ng et al. (2015) relataram que os PCEs se intercalam entre as camadas remanescentes de argila, tornando-os ineficazes como plastificantes, exigindo uma dosagem duas vezes maior que a normal. Corroborando com as afirmações de Palacios et al. (2022) e SHARMA (2021), para as argamassas produzidas neste trabalho, a quantidade de aditivo policarboxilato utilizada teve sua dosagem aumentada à medida que o teor de substituição de argila calcinada tornou-se maior.

Para melhor entendimento, na Tabela 4-3, estão apresentados os valores das proporções utilizadas na produção das argamassas.

Tabela 4-3 - Composição das argamassas com o teor de saturação dos aditivos.

Material (g)	CP1	CP2	CP3
Cimento	624+-0,4	624+-0,4	624+-0,4
Água	249,6+-0,2	249,6+-0,2	249,6+-0,2
Areia Normal (Fração Grossa)	468+-0,3	468+-0,3	468+-0,3
Areia Normal (Fração Média Grossa)	468+-0,3	468+-0,3	468+-0,3
Areia Normal (Fração Média Fina)	468+-0,3	468+-0,3	468+-0,3
Areia Normal (Fração Média Fina)	468+-0,3	468+-0,3	468+-0,3
AD1 (%)	0,4	0,4	0,7
AD2 (%)	0,7	0,7	0,9
AD3 (%)	0,9	0,9	1,2

4.2.3 Calorimetria Semi-adiabática

As curvas não apresentam um período de pré-indução porque, conforme explicado anteriormente, no calorímetro semi-adiabático há uma perda de calor para o ambiente devido ao preparo da amostra ser feito fora do equipamento, perdendo assim o calor liberado no primeiro contato entre cimento e água. As curvas de elevação de temperatura determinadas pelo método de calorimetria semi-adiabática para os cimentos CP1, CP2 e CP3 são mostradas nas Figuras 4-6, 4-7 e 4-8.

Na Figura 4-6, a calorimetria do cimento CP1 puro e com os aditivos AD1, AD2 e AD3, com teor de 0,4%; 0,4% e 0,7%. Observou-se que CP1 sem aditivo atingiu o pico em menor tempo (7h) e todas as pastas com aditivo apresentaram atraso no pico principal (11h/14h), mas AD1 teve o menor atraso entre os aditivos analisados com CP1 (11h). No entanto, não houve alteração no pico de aluminato e o comportamento das amostras após as primeiras 24 horas foi praticamente o mesmo.

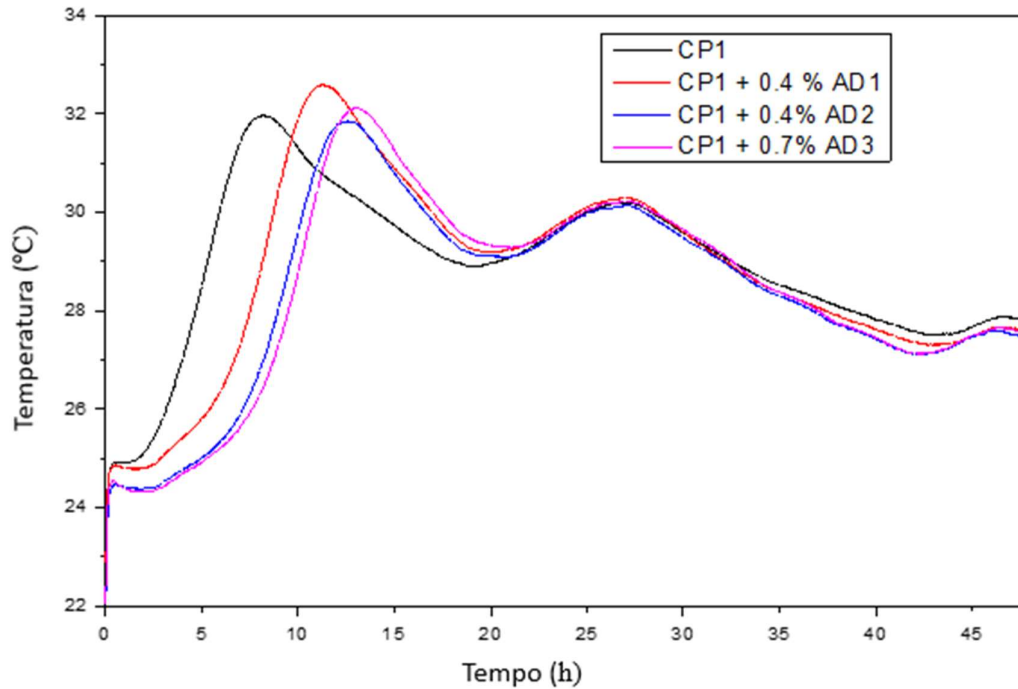


Figura 4-6 – Calorimetria CP1 + 0,4%AD1 / 0,4%AD2 / 0,7%AD3.

Na Figura 4-7, a calorimetria do cimento CP2 puro e com os aditivos AD1, AD2 e AD3, com teor de 0,7%; 0,7% e 0,9%, respectivamente. Observou-se que a pasta CP2 sem aditivo apresentou um atraso em relação à CP1 sem aditivo, com pico entre 8h/9h. As amostras CP2 com aditivo apresentaram atraso no pico principal (11h/14h), mas AD1 teve o menor atraso entre os aditivos analisados com CP2, com pico entre 11h. Apesar da diferença entre os teores de sólidos dos aditivos AD2 e AD3, um comportamento muito semelhante foi observado na curva. No entanto, não houve alteração no pico de aluminato e o comportamento das amostras após as primeiras 24 horas foi praticamente o mesmo.

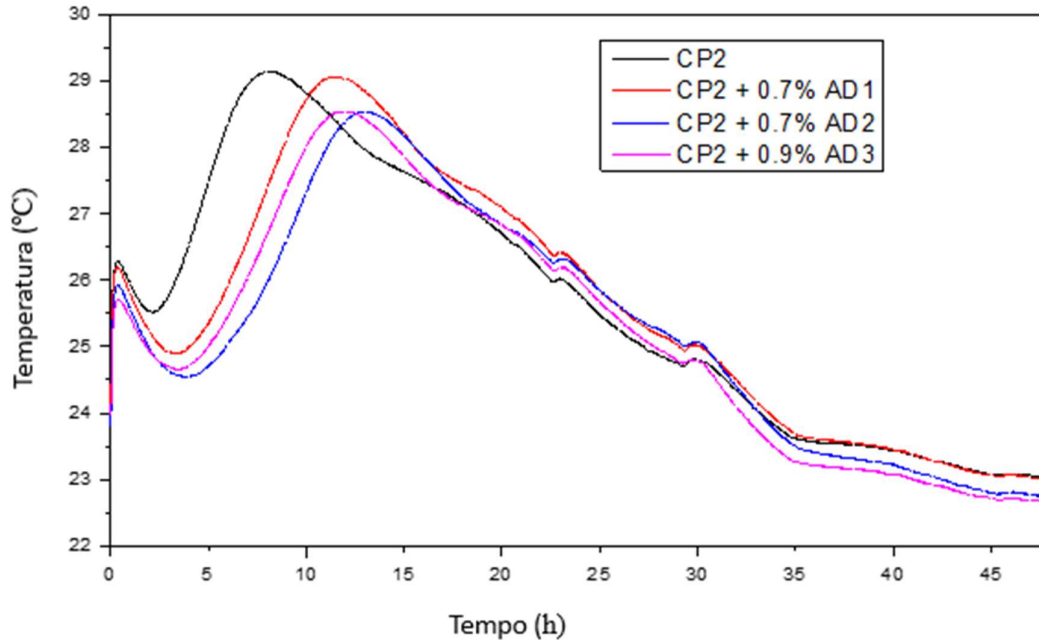


Figura 4-7: Calorimetria CP2 + 0,7%AD1 / 0,7%AD2 / 0,9%AD3.

Na Figura 4-8, a calorimetria do cimento CP3 puro e com aditivos AD1, AD2 e AD3, com teor de 0,9%; 0,9% e 1,2%, respectivamente. Observou-se que a pasta CP3 sem aditivo apresentou um atraso quando comparada a CP1 e CP2 sem aditivo, com pico entre 9h/10h. O comportamento em relação ao pico que estava ocorrendo com os cimentos CP1 e CP2 não ocorreu no CP3.

O aditivo AD1 que apresentou o menor atraso nos demais cimentos neste cimento mudou seu comportamento, igualando-se aos demais aditivos. Além disso, houve alteração no pico dos aluminatos e no comportamento das amostras. Este efeito pode ser atribuído ao maior teor de aditivo necessário devido ao aumento do teor de argila calcinada. Werani et al. (2021) explicam que a presença de um aditivo na pasta cimentícia retarda os tempos de pega, que variam de acordo com a quantidade de aditivo utilizada na mistura.

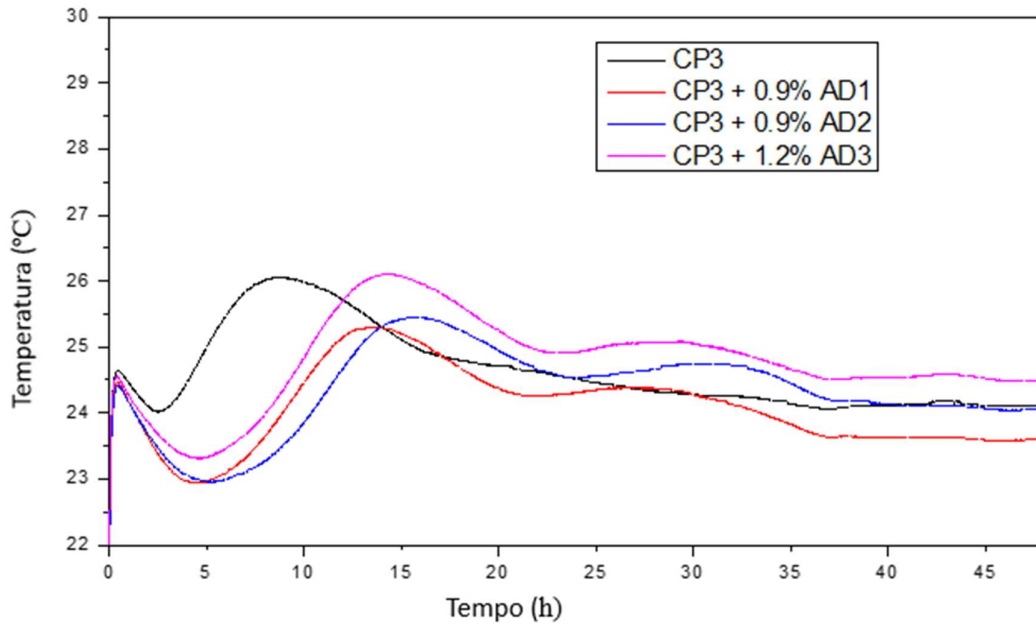


Figura 4-8: Calorimetria CP3 + 0,9%AD1 / 0,9%AD2 / 1,2%AD3.

Com base nas Figuras 4-6 a 4-8, podem ser observados diferentes comportamentos das curvas de evolução da elevação de temperatura para cada tipo de cimento. Ao fazer a análise geral das curvas apresentadas nas Figuras 4-6, 4-7 e 4-8, é possível observar que o calor de hidratação diminui à medida que aumenta a quantidade de argila calcinada incorporada ao cimento. Para CP1 podemos observar o pico girando em torno de 32 °C. Para o cimento CP2 com 20% de argila calcinada já temos valores em torno de 29 °C. CP3 com 28% de argila calcinada já apresenta o pico em torno de 26 °C. Nunes e Polesello (2022) obtiveram nas pastas uma redução de 25% na temperatura máxima entre o cimento CPV em relação ao CPIV.

Schackow et al (2016) explicam que o cimento pozolânico (CPIV) reduz o calor de hidratação do sistema cimentício, com isso a velocidade das reações de hidratação é afetada devido a diminuição de temperatura reação, que passam a ocorrer em tempos mais espaçados. Esse comportamento justifica o aumento no tempo de início e fim de pega observados nos cimentos CP2 e CP3 em relação ao cimento CP1. Wang (2021) observou que a adição de argila calcinada diminui o pico devido à baixa reatividade da argila calcinada em relação ao cimento Portland, pois conforme o teor de substituição aumenta, há uma diminuição no calor de hidratação devido ao efeito de diluição e uma menor extensão das reações da argila calcinada.

Sposito et al. (2021) observaram que a influência da quantidade de superplastificante no retardo da hidratação aumenta não linearmente com o aumento da dosagem de superplastificantes. Assim como, é elevada pela adição de argilas calcinadas pois existem - além da mineralogia de argilas calcinadas - vários outros parâmetros (por exemplo, finura de moagem) que afetam diretamente na cinética de hidratação do cimento.

Nunes e Polesello (2022) avaliaram a compatibilidade entre um superplastificante a base policarboxilato e cimentos CPV e CPIV através da calorimetria semi-adiabática. Obtendo resultados com comportamento bem próximo ao encontrado para os cimentos CP1, CP2 e CP3. Observaram que o aumento no teor do aditivo ocasiona um deslocamento nas curvas para a direita em relação ao cimento sem aditivo. Esse deslocamento indica uma modificação no início de pega, que cresce conforme aumenta-se o teor de aditivo, principalmente sobre o cimento CPIV. Os autores atribuem o comportamento observado nas curvas como efeito da adsorção do aditivo sobre as partículas do cimento. Esse efeito impede a rápida hidratação devido aos efeitos estéricos do aditivo sobre o cimento.

A diferença entre os comportamentos observados nessa pesquisa e na executada por Zabarif et al. (2015) pode estar relacionada tanto às características de estrutura química do aditivo utilizado, visto que o autor não faz nenhum ensaio de caracterização. Mas também resultados da diferença de teor utilizada, neste estudo o teor de saturação foi definido como o momento em que não ocorre mais alterações significativas nem no tempo de escoamento nem no espalhamento ou que ocorresse exsudação da pasta. Já Zabarif et al. (2015) utilizaram um valor fixo de 12 cm como espalhamento para definição do teor de aditivo a ser utilizado na pesquisa desenvolvida. O que pode não ter atingido o teor de saturação de cada um dos aditivos, apresentando com isso picos mais altos para os cimentos com teores de substituição maiores.

Para os mesmos tipos de cimento, as curvas apresentam comportamento diferente dependendo do teor de sólidos e do projeto do fabricante. Como esses aditivos são de origem comercial e não sintetizados puros podem conter alguns outros polímeros para ganho de manutenção, assim como subprodutos, impurezas e produtos de degradação.

4.3 AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DOS ADITIVOS NAS PROPRIEDADES DOS CIMENTOS NO ESTADO ENDURECIDO

4.3.1 Resistência à Compressão

Após a análise dos resultados individuais de resistência à compressão, foram obtidas as médias de cada uma das argamassas, na Tabela 4-4.

Tabela 4-4 - Resistência à compressão das argamassas.

		CP1		
Idade		AD1	AD2	AD3
a/aglo	0,48	0,4		
1 dia	21,9	26,4	25,4	24,9
3 dias	33,1	40,8	39,6	38,5
7 dias	43,8	50,3	49,3	48,7
28 dias	54,7	60,5	59,5	58,9
		CP2		
Idade		AD1	AD2	AD3
a/agl	0,48	0,4		
1 dia	13,6	18,8	17,9	18,5
3 dias	30,1	37,2	35,4	36,8
7 dias	38,2	46,3	44,2	45,1
28 dias	50,4	57,8	55,2	56,4
		CP3		
Idade		AD1	AD2	AD3
a/agl	0,48	0,4		
1 dia	13,8	16,4	17,3	18,5
3 dias	28,5	35,2	36,3	37,2
7 dias	36,7	44,2	46,8	47,2
28 dias	48,5	56,5	57,7	59,7

Na Figura 4-9 é possível verificar as resistências para cada cimento sem aditivo.

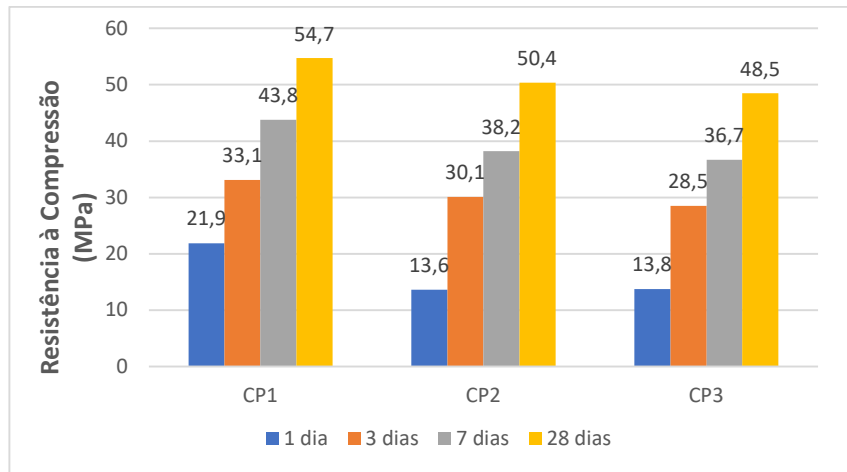


Figura 4-9: Resistência à compressão dos cimentos CP1, CP2 e CP3 sem aditivo superplastificante.

Nas Figuras 4-10 a 4-12 é possível verificar a resistência a compressão para cada um dos cimentos com relação ao aditivo AD1, AD2 e AD3.

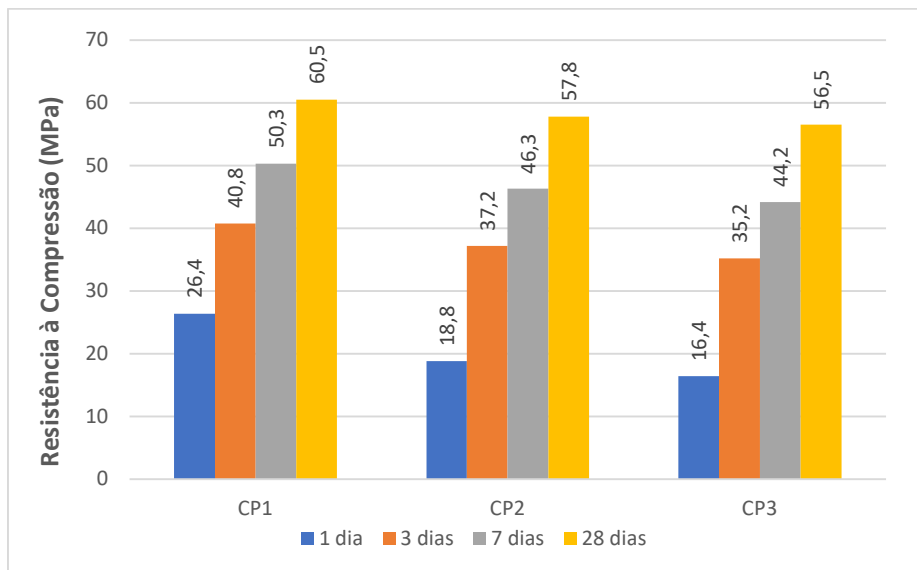


Figura 4-10: Resistência à compressão para os cimentos com aditivo AD1.

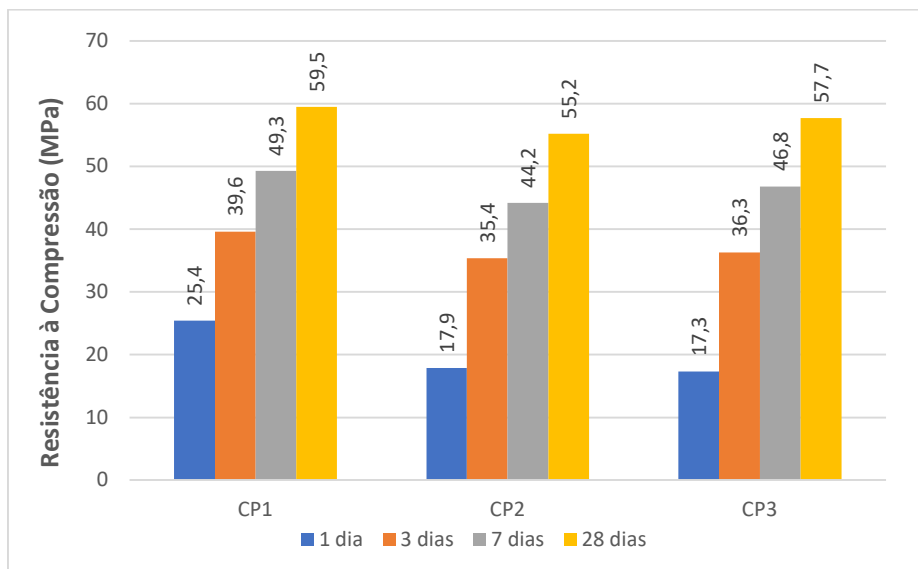


Figura 4-11: Resistência à compressão para os cimentos com aditivo AD2.

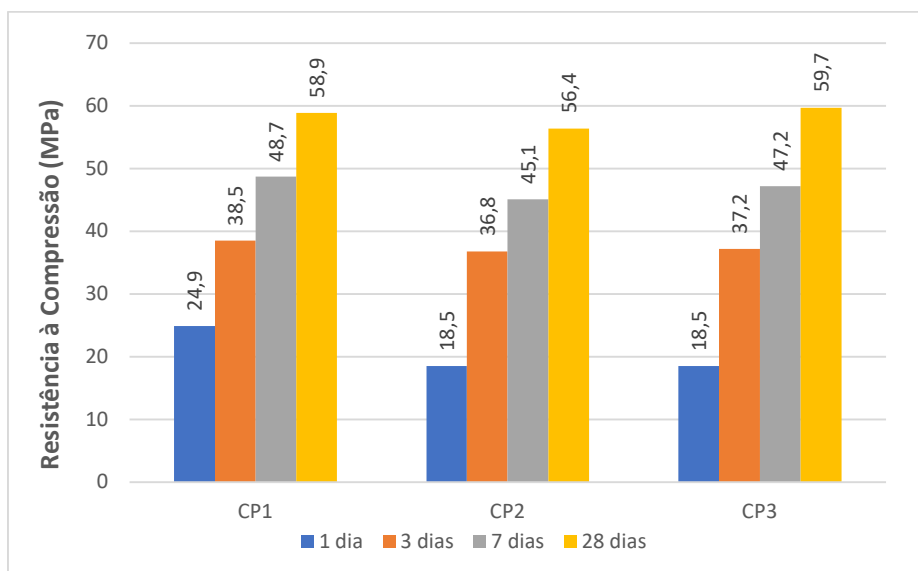


Figura 4-12: Resistência à compressão para os cimentos com aditivo AD3.

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

Esta aproximação entre o desempenho dos cimentos nas idades mais avançadas pode estar correlacionada às reações pozolânicas proporcionadas pela presença da argila calcinada, e também à formação dos compostos carboaluminatos que, segundo pesquisas desenvolvidas por Dhandapani et al. (2021), tendem a serem formados em idades mais tardias.

4.3.2. Índice de desempenho

Nas Tabelas 4-5 e 4-6 estão os índices de desempenho dos cimentos e aditivos, respectivamente. Para uma melhor compreensão, o desempenho mecânico das argamassas e conseqüentemente dos cimentos e aditivos será feito em grupos distintos.

4.3.2.1 Índice de desempenho dos cimentos com adição de argila calcinada

Na Tabela 4-5, foi realizada uma análise dos resultados de resistência à compressão das argamassas com cimentos CP2 e CP3 em relação à argamassa de referência com CP1, visando avaliar o desempenho dos cimentos de acordo com o teor de substituição de argila calcinada e os respectivos aditivos. Buscando avaliar o desempenho do cimento com argila calcinada e aditivo em comparação com o sistema sem argila calcinada.

Tabela 4-5 - Índice de desempenho do cimento.

		CP1		
Idade		AD1	AD2	AD3
a/aglo	0,48	0,4		
1 dia	100,0	100,0	100,0	100,0
3 dias	100,0	100,0	100,0	100,0
7 dias	100,0	100,0	100,0	100,0
28 dias	100,0	100,0	100,0	100,0
		CP2		
Idade		AD1	AD2	AD3
a/agl	0,48	0,4		
1 dia	62,1	71,2	70,5	74,3
3 dias	90,9	91,2	89,4	95,6
7 dias	87,2	92,0	89,7	92,6
28 dias	92,1	95,5	92,8	95,8
		CP3		
Idade		AD1	AD2	AD3
a/agl	0,48	0,4		
1 dia	63,0	62,1	68,1	74,3
3 dias	86,1	86,3	91,7	96,6
7 dias	83,8	87,9	94,9	96,9
28 dias	88,7	93,4	97,0	101,4

Nas Figura 4-13 é possível verificar os índices de desempenho obtidos em cada um dos cimentos com relação ao CP1 sem aditivos superplastificantes.

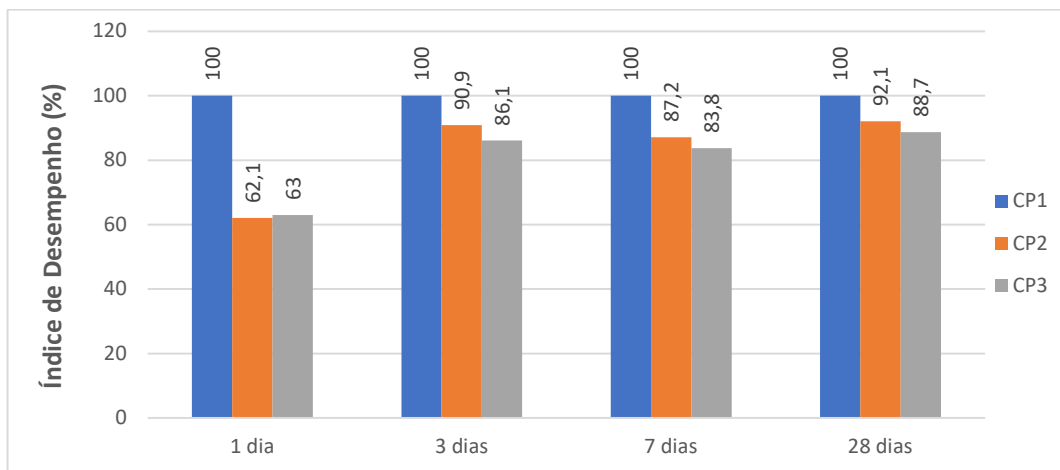


Figura 4-13: Índice de desempenho dos cimentos a partir da adição de argila calcinada sem aditivo superplastificante.

Quando avaliados os resultados de 1 e 28 dias para os cimentos CP1, CP2 e CP3 sem aditivo, nas primeiras idades é possível verificar uma diferença significativa entre os resultados obtidos pelos cimentos CP2 e CP3 em relação ao CP1 em todos os casos, fato causado pela redução da resistência devido à adição e aumento do teor de argila calcinada. Bernal et al. (2022) relataram que na idade de 2 dias, os valores de resistência das argamassas por eles avaliadas (teor de substituição de 30%) foram menores do que a argamassa utilizada como referência (sem adição).

Sharma et al. (2021) observaram que aos 28 dias de hidratação a argamassa com argila calcinada apresentou desempenhos mecânicos semelhantes ou até maiores que os do cimento puro. Zaribaf et al. (2015) obtiveram resultados de resistência à compressão em 1 dia (em amostras com 10 e 30% de metacaulim com a/agl 0,4) 40 a 20% maiores do que os observados na amostra de referência com a/agl 0,5. Já para os 28 dias os resultados foram 25 e 30% maiores que a amostra sem aditivo.

Na Figura 4-14 é possível verificar o índice de desempenho do cimento CP2 em relação ao CP1 com participação de cada um dos aditivos superplastificantes (AD1, AD2 e AD3). O índice de desempenho do cimento CP2 com o uso dos aditivos superplastificantes obteve um aumento de 9,1% para a idade de 1 dia e de 2,6% para a idade de 28 dias quando comparado ao sistema sem aditivo apresentado na Figura 4-13.

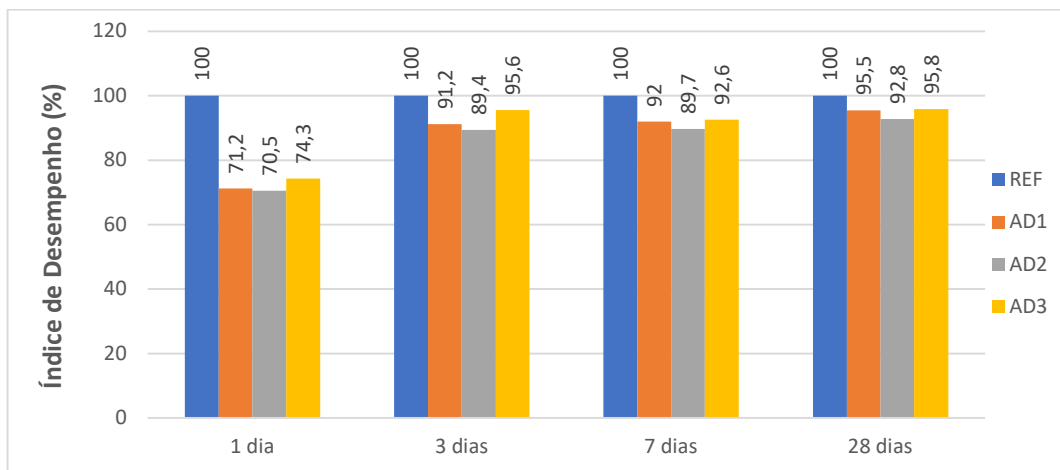


Figura 4-14: Índice de desempenho do cimento CP2 com relação ao cimento CP1 com a utilização dos aditivos superplastificantes (AD1, AD2 e AD3).

Na Figura 4-15 é possível verificar o índice de desempenho do cimento CP3 em relação ao CP1 com participação de cada um dos aditivos superplastificantes (AD1, AD2 e AD3). O índice de desempenho do cimento CP3 com o uso dos aditivos superplastificantes obteve um aumento em média de 5,2% para a idade de 1 dia e de 8,7% para a idade de 28 dias quando comparado ao sistema sem aditivo apresentado na Figura 4-13.

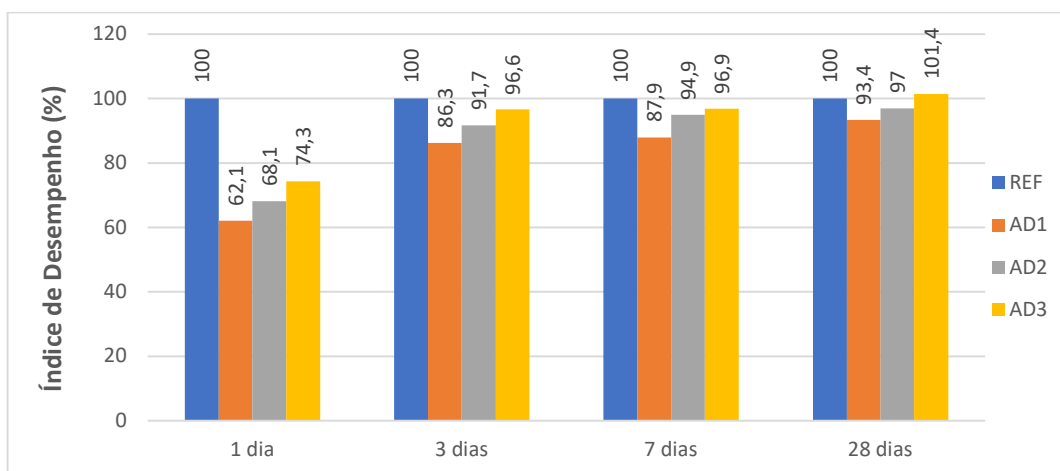


Figura 4-15: Índice de desempenho do cimento CP3 com relação ao cimento CP1 com a utilização dos aditivos superplastificantes (AD1, AD2 e AD3).

Os ganhos de resistência aos 28 dias nos cimentos com argila calcinada conduziram a resultados de desempenho entre os cimentos CP1, CP2 e CP3 muito mais próximos do que os observados nas outras idades. Essa aproximação dos resultados pode ser justificada

pelas reações pozolânicas que tendem a ocorrer em idades mais avançadas, proporcionando maior taxa de crescimento de resistência no caso de cimentos com maiores níveis de substituição. Segundo Akbulut et al. (2017), os benefícios da incorporação de argila calcinada à estrutura interna são observados e estão associados a diversos fatores, como o refinamento dos poros, o efeito *filler*, que ocorre devido ao preenchimento de espaços vazios pelas partículas de adição; o aumento da resistência da matriz na zona de transição, e a maior consolidação da estrutura. Isso explica a resistência mesmo com a diminuição do teor de clínquer no cimento.

Li e Plank (2023) avaliaram cimentos com diferentes argilas calcinadas e aditivo superplastificante PCE. Verificando que todas as amostras apresentaram resistências à compressão em idades iniciais menores que as obtidas para o cimento puro, sendo que com a idade de 1 dia, as pastas por eles analisadas atingiram um índice de desempenho de 49,6-70,6% em relação ao cimento puro. Na idade de 28 dias os resultados de resistência à compressão foram considerados semelhantes, com um índice de desempenho em torno de 93,3-95,2%. Resultados esses bem próximos dos obtidos na pesquisa, onde o índice de desempenho dos cimentos CP2 e CP3 em relação ao sistema puro obteve um índice de 62,1 e 63% e com 28 dias o índice de desempenho ficou em 92,1 e 88,7% nas argamassas sem aditivo. Com a adição do aditivo os cimentos CP2 e CP3 obtiverem em relação ao CP1 índice de desempenho em média com 1 dia de 72 e 68,2% e com 28 dias 94,7 e 97,3%.

4.3.2.1 Índice de desempenho dos aditivos

Na Tabela 4-6, foi realizada uma análise do desempenho de resistência a compressão de cada uma das argamassas com relação ao aditivo. Ou seja, para cada um dos cimentos foi analisada a resistência obtida pela incorporação de cada um dos aditivos superplastificantes em relação ao sistema sem aditivo. Visando avaliar o desempenho que cada aditivo teve diretamente sobre cada tipo de cimento.

Tabela 4-6 - Índice de desempenho dos aditivos em relação a cada cimento.

		CP1		
Idade		AD1	AD2	AD3
a/aglo	0,48	0,4		
1 dia	100	120,5	116,0	113,7
3 dias	100	123,3	119,6	116,3
7 dias	100	114,8	112,6	111,2
28 dias	100	110,6	108,8	107,7
		CP2		
Idade		AD1	AD2	AD3
a/agl	0,48	0,4		
1 dia	100	138,2	131,6	136,0
3 dias	100	123,6	117,6	122,3
7 dias	100	121,2	115,7	118,1
28 dias	100	114,7	109,5	111,9
		CP3		
Idade		AD1	AD2	AD3
a/agl	0,48	0,4		
1 dia	100	118,8	125,4	134,1
3 dias	100	123,5	127,4	130,5
7 dias	100	120,4	127,5	128,6
28 dias	100	116,5	119,0	123,1

Nas Figura 4-16 é possível verificar os índices de desempenho obtido pelos aditivos AD1, AD2 e AD3 em relação ao sistema sem aditivo para o cimento CP1. As pastas com aditivo em relação às pastas sem aditivo obtiveram um resultado médio 16,7% maior na idade de 1 dia, já aos 28 dias houve um aumento de 9% para CP1.

Para todas as idades, 1, 3, 7 e 28 dias o aditivo AD1 apresentou o maior índice de desempenho 120,5%, 123,3%, 114,8% e 110,6%, respectivamente. Sendo considerado o aditivo com melhor desempenho para o cimento CP1.

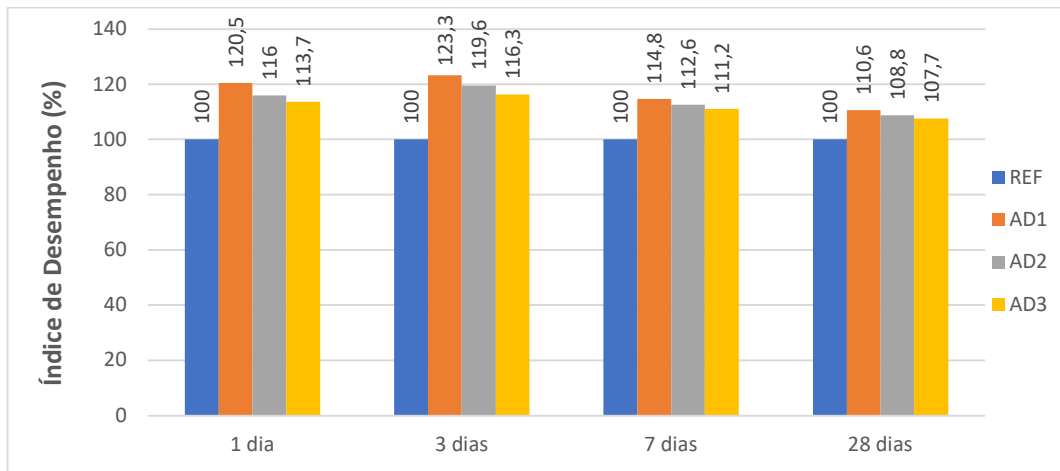


Figura 4-16: Índice de desempenho dos aditivos superplastificantes (AD1, AD2 e AD3) em relação ao cimento CP1.

Nas Figura 4-17 é possível verificar os índices de desempenho obtido pelos aditivos AD1, AD2 e AD3 em relação ao sistema sem aditivo para o cimento CP2. As pastas com aditivo em relação às pastas sem aditivo obtiveram um resultado médio 35,3% maior na idade de 1 dia, já aos 28 dias houve um aumento de 12% para CP2.

Para todas as idades, 1, 3, 7 e 28 dias o aditivo AD1 apresentou o maior índice de desempenho 138,2%, 123,6%, 121,2% e 114,7%, respectivamente. Sendo considerado o aditivo com melhor desempenho para o cimento CP2.

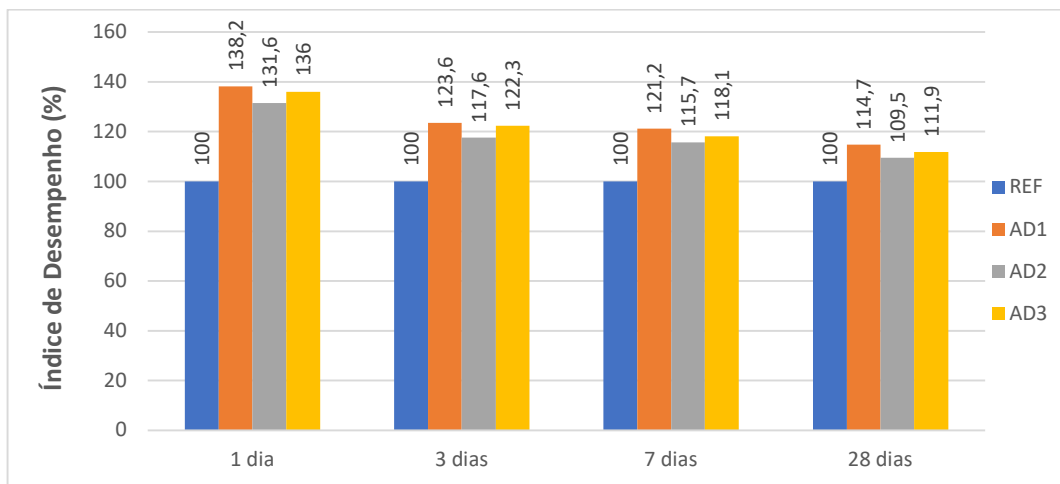


Figura 4-17: Índice de desempenho dos aditivos superplastificantes (AD1, AD2 e AD3) em relação ao cimento CP2.

Na Figura 4-18 é possível verificar os índices de desempenho obtido pelos aditivos AD1, AD2 e AD3 em relação ao sistema sem aditivo para o cimento CP3. As pastas com aditivo em relação às pastas sem aditivo obtiveram um resultado médio 26,2% maior na idade de 1 dia, já aos 28 dias houve um aumento de 19,5% para CP3.

Para todas as idades, 1, 3, 7 e 28 dias o aditivo AD3 apresentou o maior índice de desempenho 134,1%, 130,5%, 128,6% e 123,1%, respectivamente. Sendo considerado o aditivo com melhor desempenho para o cimento CP3.

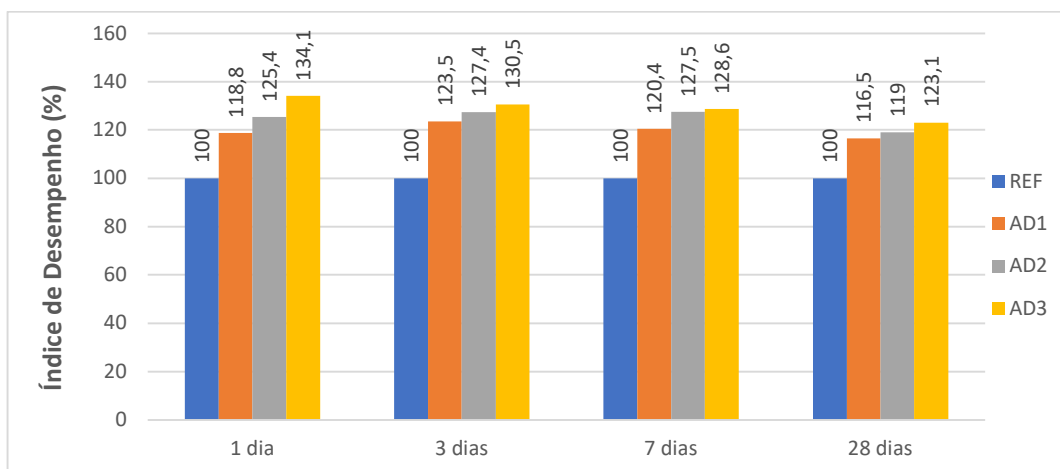


Figura 4-18: Índice de desempenho dos aditivos superplastificantes (AD1, AD2 e AD3) em relação ao cimento CP3.

Com base nos resultados analisados, observou-se que o uso de PCEs em cimentos com incorporação de argila calcinada auxiliou no ganho de resistência. Pois ao analisar os resultados obtidos pelos sistemas sem aditivo, observou-se resultados até 12% menores que os obtidos nos cimentos puros. Os resultados apontam que a aplicação de aditivos superplastificantes auxilia na dispersão das partículas, proporcionando um aumento no ganho de resistência com a diminuição da relação a/agl e na formação de produtos de hidratação do cimento. Essa interação pode ser observada no comportamento do cimento CP3 que apresentou um ganho de resistência aos 28 dias maior que o observado nos outros dois cimentos de 19% contra os 8 e 11% observados em CP1 e CP2.

Os resultados também estão de acordo com as afirmações e resultados obtidos por Akubulut et al. (2017), Gettu et al. (2019), Li et al. (2021) e Li et al. (2023), que analisaram os cimentos com adição de argila calcinada e sua interação com aditivos superplastificantes PCE, comprovaram a colaboração com as propriedades mecânicas em função da reação sinérgica que ocorre entre a argila calcinada e o fíler, assim como a redução na relação água/aglomerante proporcionada pela adição de aditivos superplastificantes.

5. CONCLUSÃO

A influência dos aditivos superplastificantes à base de policarboxilatos PCE sobre os cimentos com combinações de argila calcinada e filer calcário nas características de trabalhabilidade em comparação com o cimento Portland comum foi apresentada e discutida nesta dissertação. As investigações sistemáticas realizadas nesta pesquisa indicaram que:

A caracterização dos aditivos através dos ensaios FTIR, FT-Raman e teor de sólidos permitiu a constatação de que, aparentemente, não há diferença na composição no que diz respeito a presença de grupos funcionais nos três aditivos. Portanto, com base nos resultados obtidos acredita-se que o fator determinante para o comportamento observado nos sistemas cimento-adições-aditivos avaliados está relacionado ao teor de sólidos presentes nas amostras. Assim, faz-se necessário outros ensaios, para avaliação do arranjo estrutural e determinação do peso molecular médio para quantificar e definir a estrutura dos aditivos.

Os resultados do Cone de Marsh e mini-slump demonstraram que a substituição de parte do clínquer por argila calcinada tem impacto direto no consumo do aditivo superplastificante. A adição de 20% e 28% de argila calcinada no cimento CP1 resulta em um maior consumo de aditivos, chegando em até 225% como no caso dos resultados obtidos para AD1 e AD2 em relação ao CP3. Os resultados obtidos podem ser atribuídos a elevada absorção/adsorção de PCE pela argila calcinada, levando a um maior consumo à medida que aumenta o teor de argila calcinada no cimento para um mesmo abatimento.

A partir das curvas de calor de hidratação apresentadas para os cimentos, observou-se que com a incorporação de aditivos à mistura, houve um deslocamento das curvas para a direita, indicando uma mudança no início da pega (retardo) em cada uma das pastas. Além disso, observou-se uma diminuição na temperatura de pico com o aumento do teor de argila calcinada, passando de 32 °C para o cimento CP1 para 29 °C e 26 °C para os cimentos CP2 e CP3 (20 e 28% de argila calcinada, respectivamente). Para os cimentos CP1 e CP2 não houve alteração nos picos após as primeiras 24h, mas no CP3 já são observadas alterações nos picos que pode ser atribuído a maior quantidade de aditivo para obter o teor de saturação, podendo estar depositado nas folhas da argila e permanecer ativo na mistura após as primeiras 24h, fato que carece a ser verificado através de outros

ensaios para avaliação da microestrutura após as primeiras 24h de hidratação dos cimentos.

As argamassas com aditivo em relação às argamassas sem aditivo obtiveram um resultado médio 20% superior na idade de 1 dia, já aos 28 dias houve um aumento de 8% para CP1. Para CP2 foi observado um aumento médio de 35% na idade de 1 dia e aos 28 dias um aumento de 11%. O CP3 teve um resultado médio 25% maior em 1 dia e na idade de 28 dias um aumento de 19% em média. Aos 28 dias de hidratação, os resultados confirmam que os cimentos com argila calcinada (CP2 e CP3) e PCEs podem atingir desempenhos mecânicos semelhantes ou até melhores que os do CP1 puro.

Mais importante, no entanto, é a constatação de que os PCEs que estão atualmente disponíveis no mercado precisam ser aperfeiçoados para lidar com adições de argila calcinada. Pois as dosagens de PCEs aumentaram com incremento no teor de argila calcinada para satisfazer sua maior demanda de água e sua absorção mais pronunciada de PCEs em comparação com cimento sem adição de argila calcinada. Conseqüentemente, algumas das vantagens ecológicas das misturas cimento/argila calcinada são perdidas, porque a produção de matéria-prima, síntese, transporte etc. dos aditivos superplastificantes também vem com alguma emissão de CO₂. Portanto, mesmo com os resultados de resistência à compressão apresentados pelo cimento CP3, é importante ressaltar que levando em consideração o maior consumo de aditivo superplastificante e existe a necessidade de análises aprofundadas de sistemas cimento-adição-aditivo buscando o desenvolvimento de aditivos superplastificantes que viabilizem o uso de maiores teores de argilas calcinadas como materiais cimentícios suplementares em cimentos compostos. Pois a obtenção de sistemas cimento-adição-aditivo cada vez mais compatíveis e ambientalmente eficientes proporciona uma redução no fator clínquer/cimento e consumo de cimento para uma mesma resistência. Além disso, é necessário avaliar como o consumo do hidróxido de cálcio pelas reações pozolânicas e reações sinérgicas do filer calcário e argila calcinada afetam as questões de durabilidade do concreto produzido a partir desses cimentos.

5.1 SUGESTÕES PARA FUTURAS PESQUISAS

Observou-se que na literatura disponível, não existe muito material que trata de analisar o sistema ternário envolvendo argila calcinada, filer calcário e cimento de forma conjunta

com aditivos PCEs. Nas pesquisas, normalmente a utilização do aditivo é para simplesmente obtenção de um determinado abatimento ou trabalhabilidade, muitas vezes sem levar em consideração sua influência na cinética de hidratação inicial e seu efeito sobre a microestrutura. Assim, conclui-se que se faz necessário o avanço nas pesquisas, com o objetivo de desenvolver:

- Aditivos superplastificantes para uso em cimentos com teores superiores a 20% de argila calcinada. O desenvolvimento desses aditivos pode proporcionar sistemas cada vez mais eficientes e com menores emissões de CO₂.
- Analisar novos teores de substituição entre 30 e 40% a fim de obter um teor ótimo de aditivo, sem que ocorra perda de desempenho em relação ao cimento Portland Comum.
- Verificar questões de durabilidade em argamassas e concreto, principalmente com foco na carbonatação. Avaliando o consumo de hidróxido de cálcio no sistema cimento-argila-calcário.
- Avaliar a influência que o aumento do teor de fíler calcário tem sobre a dosagem de saturação dos aditivos PCEs.
- Desenvolvimento de aditivos superplastificantes mais adaptados para a utilização em concretos com cimentos com altos teores de argila calcinada.
- A análise dos aditivos superplastificantes de forma a caracterizar e quantificar. Portanto, além de ser feito análises de FTIR e FT-Raman, sugere-se o uso de RMN para avaliação do arranjo estrutural e GPC para determinação do peso molecular médio.

6. REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 7215: **Cimento Portland** - Determinação da resistência à compressão de corpos de prova cilíndricos. Rio de Janeiro, 2019.

_____. NBR 16697: **Cimento Portland** – Requisitos. Rio de Janeiro, 2018.

AİTCIN, P. C. **Binders for durable and sustainable concrete**. 1. ed. England: Taylor & Francis, 2008.

AITCIN, P. C. FLATT, R. J. **Science and technology of concrete admixtures**. Elsevier, Cambridge. 2016.

AKUBULUT, O. AKHALAGHI, O. AYTAS, T. TATLI, B. SEZER, D. HODAEI, A. FAVIER, A. SCRIVENER, K. MENCELOGLU, Y. Z. **Modified poly(carboxylate ether)-based superplasticizer for enhanced flowability of calcined clay-limestone-gypsum blended Portland cement**. Cement and Concrete Research, 101, p. 114-122, 2017.

ALONSO, M. M. **Comportamiento y compatibilidad de cementos y aditivos superplastificantes basados en policarboxilatos. Efecto de la naturaleza de los cementos y estructura de los aditivos**. Instituto de Ciencias de la Construcción “Eduardo Torroja”, CSIC. Madrid, 2011.

ALONSO, M. M. PUERTAS, F. **Adsorption of PCE and PNS Superplasticisers on Cubic and Orthorhombic C3A**. Effect of Sulfate. Construction and Building Materials 78, p. 324–332, 2015.

ALREFAEI, Y. WANG, Y. S. DAI, J. G. **The effectiveness of different superplasticizers in ambient cured one-part alkali activated pastes**. Cement Concrete and Composite, vol. 97, p. 166–174, 2019.

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

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

ASTM – American Society for Testing Materials. **ASTM C1753**: Standard Practice for Evaluating Early Hydration of Hydraulic Cementitious Mixtures Using Thermal Measurements. In Annual Book of ASTM: 2015.

_____. **C143/C143M-15a**: Standard Test Method for Slump of Hydraulic-Cement Concrete, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2015.

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

BEUNTNER, N. THIENEL, K. C. **Performance and properties of concrete made with calcined clays**. American Concrete Institute, ACI Special Publication, American Concrete Institute, p. 7.1-12, 2017.

BERNAL, I. M. R. ARANDA, M. A.G. SANTACRUZ, I. DE LA TORRE, A. CUESTA, G. **Early-age reactivity of calcined kaolinitic clays in LC3 cements: a multitechnique investigation including pair distribution function analysis**. Journal of Sustainable Cement-Based Materials, 2022.

CANAMARES, M. V. SANCHEZ-CORTES, S. MARTINEZ-RAMIREZ, S. **Structural characterization of a third-generation commercial cement superplasticizer by Raman spectroscopy and DFT) calculations**. Journal of Raman Spectroscopy, 2012, 43, 1623–1629.

CÂMARA BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DA CONSTRUÇÃO (CBIC). **Indústria da construção prevê crescimento de 2,5% em 2023**. (2022) Disponível em: <<https://cbic.org.br/industria-da-construcao-preve-crescimento-de-25-em-2023/#:~:text=Crescimento%20do%20setor,a%20proje%C3%A7%C3%A3o%20anterior%20de%206%25.>>> Acesso em: 25 abr. 2023

CINCOTTO, M. A. **Reações de Hidratação e Pozolânicas**. In: Concreto: Ciência e Tecnologia. 1. ed. São Paulo: [s.n.]. p. 381–413, 2011.

CONFEDERAÇÃO NACIONAL DA INDÚSTRIA (CNI). Associação Brasileira de Cimento Portland. **Indústria brasileira de cimento: base para a construção do desenvolvimento / Confederação Nacional da Indústria. associação brasileira de Cimento Portland.** – Brasília: CNI, 2012.

DHANDAPANI, Y. SANTHANAM, M. KALADHARAN, G. RAMANATHAN, S. **Towards ternary binders involving limestone additions — A review.** Cement and Concrete Research, Volume 143, 2021.

DIAZ, Y. C. BERRIEL, S. S. HEIERLI, U. **Limestone calcined clay cement as a low-carbon solution to meet expanding cement demand in emerging economies.** DevelopmentEngineering, v. 2, p. 82-91, 2017.

FAN, W. STOFFELBACH, F. RIEGER, J. REGNAUD, L. VICHOT, A. BRESSON, B. LEQUEUX, N. **A new class of organosilane-modified polycarboxylate superplasticizers with low sulfate sensitivity.** Cement and Concrete Research, 42, p. 166-172, 2012.

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

FERREIRO, S. HERFORT, D. DAMTOFT, J. S. **Effect of raw clay type, fineness, water-to-cement ratio and fly ash addition on workability and strength performance of calcined clay – Limestone Portland cements.** Cement and Concrete Research, Volume 101, 2017, p. 1-12.

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

GETTU, R. PATEL, A. RATHI, V. PRAKASAN, S. BASAVARAJ, A. S. PALANIAPPAN, S. **Influence of incorporating supplementary Cementitious materials on the sustainability parameters of cements and concrete in the Indian context.** Mater. Struct. 5, 2019.

GLOBAL CEMENT AND CONCRETE ASSOCIATION. **Societal demand for cement and concrete**. (2021) Disponível em: <<https://gccassociation.org/concretetfuture/societal-demand-for-cement-and-concrete/>>. Acesso em: 25 abr. 2023.

GOMES, P. C. C. et al. **Experimental optimization of high-strength self-compacting concrete**. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON SELF-COMPACTING CONCRETE, 2, 2001, Tokyo: Coms Engineering Corporation, 2001, p. 377-386.

HABBABA, A. LANGE, A. PLANK, J. **Synthesis and performance of a modified polycarboxylate dispersant for concrete possessing enhanced cement compatibility**. J. Appl. Polym. Sci., 129, p. 346-353, 2013.

HARTMANN, F. A. PLANK, J. **New insights into the effects of aging on Portland cement hydration and on retarder performance**. Constr. Build. Mater., vol. 274, pp. 122104, 2021.

HSU, H-P. PAUL W, BINDER, K. **Structure of bottle brush polymers on surfaces: weak versus strong adsorption**. J Phys Chem B 115:14116–14126, 2011.

ILG, M. PLANK, J. **Synthesis and properties of a polycarboxylate superplasticizer with a jellyfish-like structure comprising hyperbranched polyglycerols**. Ind Eng Chem Res 58:12913–12926, 2019.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **Tracking cement 2020**. Paris, 2020. Acesso em 12 de jun, 2022. Disponível em: <<https://www.iea.org/reports/tracking-cement-2020>>. Acesso em: 10 de jan 2023.

JANOTKA, I. PUERTAS, F. PALACIOS, M. KULIFFAYOVÁ, M. VARGA, C. **Metakaolin sand-blended-cement pastes: Rheology, hydration process and mechanical properties**. Construction and Building Materials, Volume 24, 2010.

JANOWSKA-RENKAS, E. **The effect of superplasticizers' chemical structure on their efficiency in cement pastes**. Constr. Build. Mater., vol. 38, pp. 1204–1210, 2013.

JHON, V. M. DAMINELI, B. L. QUATTRONE, M. PILEGGI, R. **Fillers in cementitious materials** — Experience, recent advances and future potential. Cement and Concrete Research, Volume 114, 2018.

KAWABATA, Y. YAMADA, K. **Evaluation of alkalinity of pore solution based on the phase composition of cement hydrates with supplementary cementitious materials and its relation to suppressing ASR expansion.** Journal of Advanced Concrete Technology, 13(11), 538–553, 2015.

KRISHNAN, S. BRISHNOI, S. **Understanding the hydration of dolomite in cementitious systems with reactive aluminosilicates such as calcined clay.** Cement and Concrete Research, v. 108, p. 116-128, 2018.

LEI, L. PLANK, J. **A concept for a polycarboxylate superplasticizer possessing enhanced clay tolerance.** Cement and Concrete Research, v. 42, p. 1299-1306, 2012.

LEMMA, R. IRASSAR, E. F. RAHHAL, V. **Argilas ilíticas calcinadas como substitutos do cimento Portland.** Atas do 1º Int. conf. sobre argilas calcinadas para concreto sustentável, Lausanne, p. 269 - 276, 2015.

LI, R. L. L. SUI, T. PLANK, J. **Effectiveness of PCE superplasticizers in calcined clay blended cements.** Cement and Concrete. Research, 141, 2021.

LI, R. L. L. PLANK, J. **Influence of PCE superplasticizers on the fresh properties of low carbon cements containing calcined clays: A comparative study of calcined clays from three different sources.** Cement and Concrete Composites, v. 139, 2023.

LI, S. ZHANG, J. LI, Z. GAO, Y. Gao, LIU, C. **Feasibility study of red mud-blast furnace slag based geopolymeric grouting material: Effect of superplasticizers.** Constr. Build. Mater., vol. 267, p. 120910, 2021.

LINS, D. N. **Análise da Resistência à Compressão do cimento LC³ e a influência das adições minerais em seu desempenho.** Distrito Federal, 2017.

MARAGHECHI, H. AVET, F. WONG, H. HAMYAB, H. SCRIVENER, K. **Performance of limestone calcined clay cement (LC3) with various kaolinite contents with respect to chloride transport.** Materials and Structures, 2018.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto: microestrutura, propriedades e materiais - 2ª Edição.** Ed.: IBRACON. 2014.

- MELO, K. A. **Contribuição à dosagem de concreto auto-adensável com adição de filler calcário**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.
- MORENO, R. B. **Reología de suspensiones cerámicas**. Colección Biblioteca de Ciencias, Ed. CSIC. Madri, 2005.
- NEVILLE, A.M. **Propriedades do Concreto**. Bookman, São Paulo, 2016.
- NG, S. JUSTNES, H. **Influence of dispersing agents on the rheology and early heat of hydration of blended cements with high loading of calcined clay**. Cement and Concrete Composites, 2015.
- NUNES, R. L. **Composição da pasta do concreto autoadensável de alto desempenho**. Relatório final de iniciação científica – PIBIC/CNPq. Bauru, 2004.
- NUNES, J. S. POSELLO, E. **Estudo experimental da compatibilidade entre aditivos químicos e cimento Portland em misturas cimentícias através de calorimetria**. Matéria, vol. 27, 2022.
- PALACIOS, M. PUERTAS, F. **Stability of superplasticizer and shrinkage-reducing admixtures in high basic media**. Mater. Constr., vol. 8, no. 4, p. 683–691, 2018.
- PALACIOS, M. LEI, L. PLANK, J. JEKNAVORIAN, A. **Interaction between polycarboxylate superplasticizers and non-calcined clays and calcined clays: A review**. Cement and Concrete Research, Volume 154, 2022.
- PLANK, J. ZHIMIN, D. KELLER, H. HÖSSLE, F. V. SEIDL, W. **Fundamental mechanisms for polycarboxylate intercalation into C3A hydrate phases and the role of sulfate present in cement**. Cement and Concrete Research 40, p. 45-57, 2010.
- PLANK, J. LI, R. LEI, L. SUI, T. **Effectiveness of PCE superplasticizers in calcined clay blended cements**. Cement and Concrete. Research, 141, 2021.
- POUSSARDIN, V. ROUX, V. WILSON, W. et al. **Calcined Palygorskites as Supplementary Cementitious Materials**. Clays Clay Miner. V. 70, p. 903–915, 2022.

PUERTAS, F. SANTOS, H. PALACIOS, M. MARTÍNEZ-RAMIREZ, S. **Polycarboxylate superplasticiser admixtures: effect on hydration, microstructure and rheological behaviour in cement pastes.** *Advances in Cement Research*, 17 (2) p. 77-89, 2005.

RIBEIRO, A. C. **Caracterização da interação entre aditivos compostos por lignina oxidada e éter de policarboxilato com materiais cimentícios.** São Paulo, 2020.

ROJAS, C. M. CINCOTTO, M. A. Influência da estrutura molecular dos policarboxilatos na hidratação do cimento Portland. *Ambiente Construído*, Porto Alegre, v. 13, n. 3, p. 267-283, jul./set. 2013.

RONCERO, J. **Effect of superplasticizers on the behavior of concrete in the fresh and hardened states: implications for high performance concretes.** Tese de doutorado. Universidade Politécnica de Barcelona, Barcelona, Espanha, 2000.

SALVADOR, R. P. et al. **Early age hydration of cement pastes with alkaline and alkali-free accelerators for sprayed concrete.** *Construction and Building Materials*, v. 111, p. 386–398, 2016.

SANTACRUZ, I. DE LA TORRE, Á. G. ÁLVAREZ-PINAZO, G. CABEZA, A. CUESTA, A. SANZ, J. ARANDA, M. A. G. Structure of stratlingite and effect of hydration methodology on microstructure. *Adv. Cem. Res.* v. 28, p. 13-22, 2016.

SCHACKOW, A. EFFTING, C. GOMES, I.R., et al. **Temperature variation in concrete samples due to cement hydration.** *Applied Thermal Engineering*, v. 103, p. 1362-1369, jun. 2016.

SCHNEIDER, M. et al. **Sustainable cement production-present and future.** *Cement and Concrete Research*, v. 41, n. 7, p. 642–650, 2011.

SCHMID, M. BEUNTNER, K. THIENEL, C. PLANK, J. **Colloid–chemical investigation of the interaction between PCE superplasticizers and a calcined mixed layer clay,** *Calcined Clays for Sustainable Concrete*, Springer, p. 434-439, 2018.

SCHMID, M. BEUNTNER, K. THIENEL, C. PLANK, J. **Amphoteric superplasticizers for cements blended with a calcined clay,** 329, *Special Publication*, 2018.

SCHMID, M. PLANK, J. **Dispersing performance of different kinds of polycarboxylate (PCE) superplasticizers in cement blended with a calcined clay.** Construct. Build. Mater., 258, 2020.

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

SCRIVENER, K. MARTIRENA, F. BISHNOI, S. MAITY, S. **Calcined clay limestone cements (LC3).** Cement Concrete. Research, 2017, 114, p. 49-56.

SHAH, V. PARASHAR, A. MISHRA, G. MEDEPALLI, S. KRISHNAN, S. BISHNOI, S. **Influence of cement replacement by limestone calcined clay pozzolan on the engineering properties of mortar and concrete.** Advances in Cement Research, v. 32, p. 101-111, 2020.

SHARMA, M. BISHONI, S. MARTIRENA, F. SCRIVENER, K. **Limestone calcined clay cement and concrete: A state-of-the-art review.** Cement and Concrete Research, vol. 149, 2021.

SIDDIQUE, R.; KHAN, M. I. **Supplementary cementing materials.** Springer, v. 53. Berlin, 2011.

SKIBSTED, J. SNELLINGS, R. **Reactivity of supplementary cementitious materials (SCMs) in cement blends.** Cement and Concrete Research, Volume 124, 2019.

SCHULZE, S. E. RICKERT, J. **Suitability of natural calcined clays as supplementary cementitious material.** Cement and Concrete Composites, v. 9, p. 92-97, 2019.

SOLANKI, A. SINGH, L. KARADE, S. SHARMA, U. **A review of C3A hydration with admixtures and its role in sulfate attack.** Advances in Civil Engineering Materials 12, n° 1, 2023.

SPOSITO, R. BEUNTNER, N. THIENEL, K.-C. **Characteristics of components in calcined clays and their influence on the efficiency of superplasticizers.** Cem. Concr. Compos., 110, 2020.

SPOSITO, R. BEUNTNER, N. THIENEL, K.-C. **Rheology, setting and hydration of calcined clay blended cements in interaction with PCE-based superplasticisers.** Magazine of Concrete Research, v. 73, p. 785 – 797, 2021.

TAN, Z.; BERNAL, S. A.; PROVIS, J. L. **Reproducible mini-slump test procedure for measuring the yield stress of cementitious pastes.** Materials and Structures, v. 50, n. 6, p. 1–12, 2017.

TIRONI, A.; TREZZA M. A.; SCIAN A. N.; IRASSAR E. F. **Blended Cements With Limestone Filler and Kaolinitic Calcined Clay: Filler and Pozzolanic Effects.** Journal of Materials in Civil Engineering, v. 29, p. 1-8, 2017.

TRUMER, A. LUDWIG, H. M. ROHIOFF, K. **Investigations into the application of calcined clays as composite material in cement.** ZKG Int., 67, p. 52-57, 2014.

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

VISEDO, G. PECCHIO, M. **ROADMAP tecnológico do cimento: potencial de redução das emissões de carbono da indústria do cimento brasileira até 2050.** Rio de Janeiro: SNIC, 2019.

WANG, X. **Evaluation of the properties of cement-calcined Hawangtoh clay-limestone ternary blends using a kinetic hydration model.** Construction and Building Materials, vol. 303, 2021.

WERANI, M. LEI, L. **Influence of side chain length of MPEG – based polycarboxylate superplasticizers on their resistance towards intercalation into clay structures.** Construction and Building Materials, Volume 281, 2021.

YOSHIOKA, K. et al. **Adsorption Characteristics of Superplasticizers on Cement Component Minerals.** Cement and Concrete Research, v. 32, p. 1507-1513, mar. 2002.

ZARIBAF, B. H. UZAL, B. KURTS, K. **Compatibility of superplasticizers with limestone-metakaolin blended cementitious system.** Calcined Clay for Sustainable Concrete, 2015.

ZHANG, L. LU, Q. XU, Z. LIU, Q. ZENG, H. **Effect of polycarboxylate ether comb-type polymer on viscosity and interfacial properties of kaolinite clay suspensions.** J. Colloid Interface Sci., 378, p. 222-231, 2012.

ZUNINO, F. A. SCRIVENER, K. **Limestone calcined clay cements (LC3): raw material processing, sulfate balance and hydration kinetics.** Lausanne, EPFL, 2020.

ZUNINO, F. A. SCRIVENER, K. **The reaction between metakaolin and limestone and its effect in porosity refinement and mechanical properties.** Cement and Concrete Research, Volume 140, 2021.