



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL
ÁREA DE ESTRUTURAS

***ESTUDO DO RESÍDUO DE CAULIM EM ARGAMASSAS
A BASE DE CAL QUANTO ÀS SUAS PROPRIEDADES
FRESCAS, ENDURECIDAS E MICROESTRUTURAS***

por

Aline Figueirêdo Nóbrega de Azerêdo

Tese de doutorado

dezembro de 2012

Universidade Federal de Pernambuco
Centro de Tecnologia e Geociências
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil
Área de Estruturas

***ESTUDO DO RESÍDUO DE CAULIM EM ARGAMASSAS
A BASE DE CAL QUANTO ÀS SUAS PROPRIEDADES
FRESCAS, ENDURECIDAS E MICROESTRUTURAIS***

Tese submetida ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal de Pernambuco, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Doutor.

Aline Figueirêdo Nóbrega de Azerêdo

ORIENTADOR: Prof. Dr. Arnaldo Manoel Pereira Carneiro
CO-ORIENTADOR: Prof. PhD Leslie J. Struble

Recife – PE

dezembro de 2012

Catálogo na fonte
Bibliotecária Valdicêa Alves, CRB-4 / 1260

A993e Azerêdo, Aline Figueirêdo Nóbrega de.
Estudo do resíduo de caulim em argamassas a base de cal quanto às suas propriedades frescas, endurecidas e microestruturais / Aline Figueirêdo Nóbrega de Azerêdo. - Recife: O Autor, 2012.
229folhas, il., e tabs.

Orientador: Prof.º Dr.º Arnaldo Manoel Pereira Carneiro.
Coorientador: Prof.º PhD Leslie J. Struble.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, 2012.
Inclui Referências e Apêndice.

1.Engenharia Civil. 2. Argamassa. 3. Metacaulim . 4. Resíduos de caulim. 5. Cal. I. Carneiro, Arnaldo Manoel Pereira. (Orientador) II. Struble, Leslie J.(Coorientador). III. Título.

UFPE

624 CDD (22. ed.) BCTG/2013-128



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL

A comissão examinadora da Defesa de Tese de Doutorado

**ESTUDO DO RESÍDUO DE CAULIM EM ARGAMASSAS A BASE DE CAL QUANTO ÀS
SUAS PROPRIEDADES FRESCAS, ENDURECIDAS E MICROESTRUTURAIS**

defendida por

Aline Figueirêdo Nóbrega de Azerêdo

Considera a candidata APROVADA

Recife, 18 de dezembro de 2012

Prof. Dr. Arnaldo Manoel Pereira Carneiro
Orientador

Prof. Dr. Valderci Ângelo Quarcioni – IPT-SP
Examinador externo

Prof. Dr. Wellington Longuini Reppete - UFSC
Examinador externo

Prof. Dr. Normando Perazzo Barbosa - UFPB
Examinador Externo

Prof. Dr. Antônio Acácio de Melo Neto – UFPE
Examinador interno

*Ao meu esposo Givanildo Azeredo,
pelo amor, compreensão e grande incentivo.*

*À minha Família, em especial aos meus pais
Nelson e Tereza, por todo apoio e incentivo.*

*A todos meus amigos que acompanharam esta
minha conquista.*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço aos órgãos financiadores deste trabalho:

*Ao **CNPq** pela bolsa de doutorado concedida a mim através do programa de **Pós Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal de Pernambuco**;*

*À **CAPES** pelo financiamento de parte desta pesquisa no exterior (EUA).*

*Ao **Prof. Dr. Arnaldo Manoel Pereira Carneiro** pelo apoio, confiança e orientação neste trabalho.*

*À **Profa. PhD Leslie Struble e a University of Illinois at Urbana-Champaign** pelo acolhimento e colaboração no desenvolvimento desta pesquisa.*

*Ao meu esposo, **prof. PhD Givanildo Alves de Azevedo**, que foi meu grande companheiro e, conselheiro para a realização deste doutorado, tanto no Brasil como também no exterior.*

*Ao **Prof. PhD. Normando Perazzo Barbosa** por ceder espaço no **Laboratório de Ensaios de Materiais e Estruturas – LABEME da Universidade Federal da Paraíba**, para a realização deste trabalho.*

*Aos funcionários do **LABEME**, **Delby Fernandes**, **Cláudio Mathias**, **Zito**, **Sebastião** e em especial **Ricardo**, que ajudaram na realização desta pesquisa.*

*À indústria de caulim, **Caulisa**, localizada na região de Junco do Seridó-Paraíba, que forneceu os resíduos para a realização desta pesquisa.*

*Aos **Professores PhD. Jackson**, **Dr. Heber** e ao **funcionário André**, pela autorização e ajuda na realização dos ensaios mecânicos no laboratório de mecânica da Universidade Federal da Paraíba.*

*Aos professores e funcionários do curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal de Pernambuco, em especial a secretária **Andrea Negromonte**, pelo seu eficiente trabalho na coordenação, em especial com sua atenção aos alunos.*

*Aos alunos, de mestrado e doutorado deste programa de pós, **Alex Juscileno**, **Marília Lopes**, **Elaine**, **Juliana**, **Fuad**, **Jaime**, **Marcondes**, que compartilharam, viveram alegrias e angústias comigo durante esse doutorado assim como também me ajudaram com os trabalhos.*

*À minha grande amiga **Alyne** pela presença e incentivo durante o curso.*

Enfim, a todos aqueles que contribuíram direta ou indiretamente para a realização e conclusão desta tese.

RESUMO

O estudo sobre argamassas de cal-pozolana tem ganhado destaque recentemente. Dentre as diversas pozolanas existentes, o metacaulim tem se destacado como o material pozolânico mais promissor nesse tipo de argamassa. Ao mesmo tempo, algumas pesquisas têm mostrado que os resíduos provenientes da indústria de beneficiamento do caulim apresentam grande potencial pozolânico para uso em argamassas e concretos de cimento Portland. Diante deste cenário, este trabalho se propôs a estudar o uso de resíduos caulínicos em pastas e argamassas de cal. O resíduo foi estudado de duas formas: uma parte *in natura*, que foi usada como agregado miúdo nas argamassas e a outra parte como pozolana, após passar por peneiramento e calcinação, obtendo então o metacaulim (MC). Neste trabalho foram estudadas pastas contendo o resíduo como pozolana (MC) e argamassas, cujo aglomerante foi composto por cal+MC e o agregado pelo resíduo *in natura*+areia de rio. Propriedades no estado fresco e endurecido foram avaliadas nas pastas e argamassas. No estado endurecido duas condições de cura (úmida e seca) e três idades de cura (28, 90 e 180 dias) foram consideradas. Para as pastas, foram avaliadas duas misturas cal:MC (1:1 e 1:2 proporção em massa) e uma contendo apenas cal. As pastas foram estudadas no seu estado fresco quanto às suas características reológicas medidas através de um reômetro. E no seu estado endurecido se investigou suas características microestruturais através das técnicas de DRX, TG/DTG e MEV. Nas argamassas se usou as mesmas misturas das pastas, adicionando o agregado, o qual foi composto por areia+resíduo *in natura* nas seguintes proporções 0%, 10%, 30% e 50% de resíduo *in natura*. As argamassas foram avaliadas no seu estado fresco quanto à sua consistência através do teste da mesa de abatimento. No seu estado endurecido, foram estudadas propriedades como resistência mecânica, absorção de água, variação de massa e densidade de massa considerando cada tipo e tempo de cura. Os resultados mostraram que as pastas, no estado fresco, apresentaram curvas de fluxo com comportamento reológico semelhante ao modelo de Herschel-Bulckley. A adição de MC na pasta de cal causou diminuição da tensão inicial de escoamento. E quanto à microestrutura, viu-se que na cura úmida, as pastas apresentaram como principal produto hidratado a stratlingita (C_2ASH_8), enquanto que na cura ao ar foi o monocarboaluminato ($C_4A\bar{C}H_{11}$). O hidróxido de cálcio também foi encontrado, para todas as pastas. O consumo do hidróxido de cálcio foi mais rápido para as misturas contendo maior teor de MC e curadas em ambiente úmido. Para as argamassas, se observou que quando se substituiu parcialmente a areia de rio pelo resíduo *in natura*, a resistência mecânica diminuiu (em até cerca de 50%) comparando com a mistura contendo somente areia como agregado miúdo (0% de resíduo). As misturas contendo os resíduos *in natura* e com menor teor de MC em cura úmida apresentaram melhor desempenho no que diz respeito às propriedades endurecidas avaliadas. Na cura úmida, a maior resistência à compressão foi de 12,20 MPa aos 90 dias, enquanto que na cura ao ar esse valor foi de 6,60 MPa. Nas argamassas curadas ao ar, houve pouca variação nos resultados de suas características no estado endurecido em função da substituição parcial da areia pelo resíduo como também em função do tempo de cura. Com base nos resultados deste trabalho pode-se dizer que esses resíduos de caulim têm potencial para serem usados em argamassas de cal, tanto *in natura*, como também na forma de material pozolânico.

Palavras chaves: argamassa, metacaulim, resíduos de caulim, cal

ABSTRACT

Studies about lime-pozzolan mortars in order to restore historical buildings have been developed lately. Metakaolin has appeared as one of the best pozzolanic material for using in this kind of mortar. At same time, few reasearches have shown that wastes coming from kaolin industry presented high pozzolanic potencial for using in Portland mortars and concretes. So, taking account this situation, this work aims to study the usage of kaolin wastes in lime based mortars. These wastes were studied in two ways: one part of it was investigated as pozzolanic material (metakaolin-MC), after it was treated by sieving and calcinations and the other part was studied *in natura* as aggregate for mortars. In this work, pastes made with lime+MC and mortars made with lime+MC+aggregate, where the aggregate was made by river sand+kaolin waste *in natura*, were studied. Fresh and hardened properties of mortars and pastes were studied. For hardened properties, it has taken account two curing conditions environment (dry and moist) and three ages of curing (28, 90 and 180 days). Two mixes of pastes (1:1 and 1:2 – cal:MC) were investigated. In the fresh state, the pastes were studies considering rheological properties measured by a rheometer. In hardened state, microstructural characteristics were assessed by XRD, TG/DTG and SEM. For the mortars the same ratio of pastes were considering and the aggregate was made using 0%, 10%, 30% and 50% of kaolin waste *in natura*. In the fresh state, the workability of mortars was investigated using the flow table. And for the hardened state of mortars, properties like strength, capillarity absorption, mass variation and mass density were assessed. The results showed that pastes presented heological behavior similar to Herschel-Bulckley model. When the MK was added to lime paste the yield stress dropped down. Concern their microstructure, the results showed that in moist cruing the main phase found was stratlingita (C_2ASH_8) and in dry one was monocarboaluminate (C_4ACH_{11}). Calcium hydroxide (CH) also was found in all pastes. CH was more rapidly consumed in pastes contained higher MK content and in moist curing. The results pointed out that, mortars with lower MK content and in moist curing presented better performance. However mortars in dry curing showed more stability with time and kaolin wastes *in natura* content variation. In moist curing the higher compressive strength reached was 12,20 MPa at 90 days of curing, while in dry one this value was 6,60 MPa. The mechanical strength of mortars diminished with higher kaolin wastes *in natura* content. The results of this research suggested that the kaolin waste both *in natura* and calcined present potencial for using in lime mortars.

Key Words: mortar, metakolin, kaolin wastes, lime

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2.1 – BENEFICIAMENTO DO CAULIM POR VIA ÚMIDA	29
FIGURA 2.2 – RESÍDUO E CAULIM GROSSO (BIRRA).....	30
FIGURA 2.3 – RESÍDUO E CAULIM FINO (BORRA)	30
FIGURA 2.4 – RESÍDUO DE CAULIM PRÓXIMOS A FÁBRICA	31
FIGURA 2.5 – RESÍDUO DE CAULIM PRÓXIMOS ÀS RESIDÊNCIAS	31
FIGURA 2.6 – IMAGEM MICROSCÓPICA DA CAULINITA	34
FIGURA 2.7 – IMAGEM MICROSCÓPICA DA CAULINITA	34
FIGURA 2.8 – DISTRIBUIÇÃO TÍPICA DE PARTÍCULAS DE CAULIM DA GEÓRGIA (LINHA PONTILHADA) E DO BRASIL (LINHA SÓLIDA)	35
FIGURA 2.9 – IMAGEM DE PARTÍCULAS DE METACAULIM OBTIDA POR MICROSCÓPIO ELETRÔNICO.....	37
FIGURA 2.10 – CURVAS DO COMPORTAMENTO TÉRMICO DO CAULIM (TG/DTA).....	37
FIGURA 2.11 – DIFRATOGRAMAS DO CAULIM (A) E DO METACAULIM (B)	41
FIGURA 2.12 – PARTÍCULAS (A) DISPERSAS E (B) FLOCULADAS.....	45
FIGURA 2.13 – PARTÍCULAS CAULÍNÍCAS MONODISPERSAS EM DUAS CONCENTRAÇÕES	46
FIGURA 2.14 – INFLUÊNCIA DA VISCOSIDADE PARA DIFERENTES FORMATOS DE PARTÍCULA EM UMA CONCENTRAÇÃO A UMA TAXA DE CISLHAMENTO DE 300 s-1	47
FIGURA 2.15 – CURVAS DE ALGUNS TIPO DE FLUXO	49
FIGURA 2.16 – CURVAS DE G' E G'' EM FUNÇÃO DA TENSÃO CISALHANTE DE UMA PASTA DE CIMENTO COM A/C =0,5	53
FIGURA 2.17 – TENSÃO APLICADA (A) E REPOSTA IDEAL DE FLUÊNCIA E RELAXAÇÃO (B-E) DE VÁRIOS TIPOS DE FLUIDO	55
FIGURA 2.18 – CURVAS DE FLUÊNCIA E RELAXAÇÃO DE PASTAS DE CIMENTO PORTLAND COM METACAULIM	56
FIGURA 2.19 – DIFRATOGRAMA DE PASTAS DE CAL-MC PARA TEMPOS DE CURA DIFERENTES ..	59
FIGURA 2.20 – CRISTALIZAÇÃO DA STRATLINGITA NOS POROS DE UMA PASTA DE CIMENTO PORTLAND-MC (50%-50%)	61
FIGURA 2.21 – DRX DE PASTAS DE CAL-METAULIM: (A) MC05, (B) MC1 E (C) MC2, ONDE P=PORTLANDIDA E CC=CALCITA	62
FIGURA 2.22 – DRX DE PASTAS DE CAL-MC (50%-50%) AO LONGO DO TEMPO.....	63
FIGURA 2.23 – DRX DE PASTAS DE CAL-MC (95%-5%) AO LONGO DO TEMPO.....	64

FIGURA 2.24 – EFEITO DA QUANTIDADE E DO TAMANHO DAS PARTÍCULAS NA EFICIÊNCIA DE EMPACOTAMENTO	70
FIGURA 2.25 – RELAÇÃO QUALITATIVA EXISTENTE ENTRE A DENSIDADE RELATIVA E O ARREDONDAMENTO RELATIVO PARA EMPACOTAMENTO MONODISPERSOS ALEATÓRIOS DE PARTÍCULAS	71
FIGURA 2.26 – DEPENDÊNCIA DA DENSIDADE RELATIVA DE EMPACOTAMENTO EM FUNÇÃO DA COMPOSIÇÃO, PARA MISTURAS DE FORMATO ESFÉRICO E IRREGULAR	71
FIGURA 2.27 – RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DE ARGAMASSAS DE CAL, DE CIMENTO E DE CAL- MC.....	72
FIGURA 2.28 – RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DE ARGAMASSAS DE CAL-MC PARA AS IDADES DE 1, 3, 6 E 12 MESES.....	73
FIGURA 2.29 – DENSIDADE DE MASSA DE ARGAMASSAS DE CIMENTO PORTLAND CONTENDO RESÍDUOS DE CAULIM	75
FIGURA 2.30 – ABSORÇÃO POR CAPILARIDADE DE ARGAMASSAS DE CIMENTO (I) E DE CAL- METACAULIM COM VÁRIOS TEORES DE MC (II, III, IV, V).....	77
FIGURA 2.31 – ABSORÇÃO DE ÁGUA DE VÁRIAS ARGAMASSAS DE CAL-POZOLANA.....	78
FIGURA 2.32 – ABSORÇÃO DE ÁGUA POR CAPILARIDADE DE ARGAMASSAS DE CAL-METACAULIM	79
FIGURA 2.33 – CAPILARIDADE DE ARGAMASSAS DE CAL-POZOLANA	79
FIGURA 2.34 – VARIAÇÃO DE MASSA DE ARGAMASSAS DE CAL-MC	81
FIGURA 3.1 – FLUXOGRAMA DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	85
FIGURA 3.2 - GRANULOMETRIA DO RESÍDUO DE CAULIM IN NATURA (RC) E DO AGREGADO MIÚDO	90
FIGURA 3.3 - IMAGEM DAS FRAÇÕES DA AREIA RETIDAS NAS PENEIRAS	91
FIGURA 3.4 - IMAGEM DAS FRAÇÕES DO RESÍDUO DE CAULIM RETIDAS NAS PENEIRAS.....	91
FIGURA 3.5 - CURVA GRANULOMÉTRICA DOS MATERIAIS FINOS: RCF, MC E CH I.....	92
FIGURA 3.6 - VOLUME DAS PARTÍCULAS DO RCF, MC E CH I.....	92
FIGURA 3.7 - TG E DTG DA CAL CH I.....	95
FIGURA 3.8 - ATD DA CAL CH I.....	95
FIGURA 3.9 - TG E DTG DO RESÍDUO DE CAULIM FINO (RCF)	96
FIGURA 3.10 - ATD DO RESÍDUO DE CAULIM FINO (RCF).....	96
FIGURA 3.11 - TG E DTG DO RESÍDUO DE CAULIM FINO APÓS CALCINAÇÃO (MC)	97
FIGURA 3.12 - ATD DO RESÍDUO DE CAULIM FINO APÓS CALCINAÇÃO (MC).....	98
FIGURA 3.13 - DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DA CAL CH I	99

FIGURA 3.14 - DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DO RESÍDUO DE CAULIM (RC)	99
FIGURA 3.15 - DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DO RESÍDUO DE CAULIM FINO (RCF) E DO METACAULIM (MC)	100
FIGURA 3.16 – ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO DO RCF E MC	101
FIGURA 3.17 –IMAGENS OBTIDAS NO MEV DA CAL, RCG, RCF E MC.	102
FIGURA 3.18 –REÔMETRO UTILIZADO ILUSTRANDO COMO A AMOSTRA ERA COBERTA DURANTE O TESTE.....	107
FIGURA 3.19 –DETALHE ESQUEMÁTICO DOS CILINDRO COAXIAIS.	107
FIGURA 3.20 –MOLDES UTILIZADOS PARA MOLDAGEM DAS PASTAS.	109
FIGURA 3.21 – AMOSTRAS MANTIDAS DENTRO DO DESSECADOR.	110
FIGURA 4.1 - CURVAS DE FLUXO DAS PASTAS	114
FIGURA 4.2 – DETALHE DO GRÁFICO ANTERIOR EM ESCALA AMPLIADA MOSTRANDO OS VALORES DE TENSÃO DE ESCOAMENTO INICIAL.....	114
FIGURA 4.3 - CURVAS DE VISCOSIDADE DAS PASTAS	115
FIGURA 4.4 - CURVAS DE VISCOSIDADE <i>VERSUS</i> TEMPO	115
FIGURA 4.5 – CURVAS OBTIDAS DAS PASTAS ESTUDADAS NESTE TRABALHO COM O MODELO DE HB	118
FIGURA 4.6 – CURVAS OBTIDAS DO TESTE DINÂMICO MOSTRANDO OS MÓDULOS ELÁSTICO E O VISCOSO <i>VERSUS</i> TAXA DE CISLHAMENTO	120
FIGURA 4.7 – CURVAS DE FLUÊNCIA E RELAXAÇÃO DAS PASTAS	121
FIGURA 4.8 – DIFRATOGRAMA DA PASTA DE CAL AOS 28, 90 E 180 DIAS.....	123
FIGURA 4.9 – DIFRATOGRAMA DA MISTURA C:MC 1 NOS TIPOS DE CURA PARA 28, 90 E 180 DIAS.....	124
FIGURA 4.10 – DIFRATOGRAMA DA MISTURA C:MC 2 NOS DOIS TIPOS DE CURA PARA 28, 90 E 180 DIAS	124
FIGURA 4.11 – COMPARAÇÃO DA INTENSIDADE DO PICO DE PORTLANDITA A $18^{\circ} 2\theta$ PARA CADA MISTURA NA CURA AO AR.....	127
FIGURA 4.12 – CURVAS DE TG DA PASTA DE CAL PARA 28, 90 E 180 DIAS DE CURA AO AR	128
FIGURA 4.13 – DTG DA PASTA DE CAL AOS 28, 90 E 180 DIAS	129
FIGURA 4.14 – CURVAS DE TG DA PASTA C:MC 1 PARA 28, 90 E 180 DIAS DE CURA AO AR E ÚMIDA	129
FIGURA 4.15 – DTG DA PASTA DE C:MC 1 AOS 28, 90 E 180 DIAS EM CURA AO AR E ÚMIDA .	130
FIGURA 4.16 – CURVAS DE TG DA PASTA C:MC 1 PARA 28, 90 E 180 DIAS DE CURA AO AR E ÚMIDA	130

FIGURA 4.17 – DTG DA PASTA C:MC 2 AO 28, 90 E 180 DIAS EM CURA AO AR E ÚMIDA.....	131
FIGURA 4.18 – CONSUMO DE HIDRÓXIDO DE CÁLCIO (HC) NAS PASTAS AO LONGO DO TEMPO	134
FIGURA 4.19 – TEOR DE CaCO_3 NAS PASTAS AO LONGO DO TEMPO.....	134
FIGURA 4.20 – IMAGENS DO MEV DAS AMOSTRAS C:MC 1 E 2 EM CURA ÚMIDA.....	136
FIGURA 4.21 – IMAGENS DO MEV DAS AMOSTRAS C:MC 1 E 2 EM CURA AO AR.....	136
FIGURA 4.22 – IMAGENS DE MEV DE UMA AMOSTRA CONTENDO METACAULIM E ÓXIDO DE CÁLCIO CURADA A UMA TEMPERATURA AMBIENTE	137
FIGURA 4.23 – IMAGENS DO MEV DA FORMA ARAGONITA PRECIPITADA NA AUSÊNCIA DE UMA	137
FIGURA 4.24 – IMAGEM DE UMA PASTA DE CAL-MC AOS 28 DIAS CURA ÚMIDA OBTIDA NO MEV	139
FIGURA 4.25 – IMAGENS DO MEV DA AMOSTRA C:MC 1 AOS 28 DIAS EM CURA ÚMIDA.....	140
FIGURA 4.26 – CURVAS GRANULOMÉTRICAS DA AREIA, DO RCG E DAS MISTURAS DE AREIA +RCG.....	142
FIGURA 4.27 – MASSA UNITÁRIA DA AREIA E DAS MISTURAS DE AREIA+RCG.....	142
FIGURA 4.28 – CURVA DE ESPALHAMENTO <i>VERSUS</i> RELAÇÃO A/S PARA A ARGAMASSA DE CAL COM SUBSTITUIÇÃO PARCIAL DA AREIA PELO RCG	144
FIGURA 4.29 – CURVA ESPALHAMENTO <i>VERSUS</i> RELAÇÃO A/S DA ARGAMASSA CONTENDO MC COM SUBSTITUIÇÃO PARCIAL DA AREIA PELO RCG	144
FIGURA 4.30 –RELAÇÃO A/S EM FUNÇÃO DO TEOR DE RCG PARA CADA TIPO DE ARGAMASSA	145
FIGURA 4.31 –VARIAÇÃO DA DENSIDADE FRESCA EM FUNÇÃO DO TEOR DE RCG DAS ARGAMASSAS	146
FIGURA 4.32 – ABSORÇÃO POR CAPILARIDADE DE ARGAMASSAS DE CAL CONTENDO 0% E 10% DE RCG	148
FIGURA 4.33 – ABSORÇÃO POR CAPILARIDADE DE ARGAMASSAS DE CAL CONTENDO 30% E 50% DE RCG	148
FIGURA 4.34 – ABSORÇÃO POR CAPILARIDADE DE ARGAMASSAS C:MC CONTENDO 0% DE RCG	149
FIGURA 4.35 – ABSORÇÃO POR CAPILARIDADE DE ARGAMASSAS C:MC CONTENDO 10% DE RCG	150
FIGURA 4.36 – ABSORÇÃO POR CAPILARIDADE DE ARGAMASSAS C:MC CONTENDO 30% DE RCG.....	150

FIGURA 4.37 – ABSORÇÃO POR CAPILARIDADE DE ARGAMASSAS C:MC CONTENDO 5% DE RCG	151
FIGURA 4.38 – VARIAÇÃO DE MASSA DAS ARGAMASSAS DE CAL AO LONGO DO TEMPO.....	154
FIGURA 4.39 – VARIAÇÃO DE MASSA DAS ARGAMASSAS DE CAL-MC (1:1) AO LONGO DO TEMPO	155
FIGURA 4.40 – VARIAÇÃO DE MASSA DAS ARGAMASSAS DE CAL-MC (1:2) AO LONGO DO TEMPO	155
FIGURA 4.41 – DENSIDADE DE MASSA ENDURECIDA DAS ARGAMASSAS DE CAL	157
FIGURA 4.42 – DENSIDADE DE MASSA ENDURECIDA DAS ARGAMASSAS DE CAL-MC (1:1).....	158
FIGURA 4.43 – DENSIDADE DE MASSA ENDURECIDA DAS ARGAMASSAS DE CAL-MC (1:2).....	158
FIGURA 4.44 – RESISTÊNCIA À FLEXÃO DAS ARGAMASSAS DE CAL	160
FIGURA 4.45 – RESISTÊNCIA À FLEXÃO DAS ARGAMASSAS DE CAL-MC (1:1).....	160
FIGURA 4.46 – RESISTÊNCIA À FLEXÃO DAS ARGAMASSAS DE CAL-MC (1:2).....	161
FIGURA 4.47 – RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DAS ARGAMASSAS DE CAL	162
FIGURA 4.48 – RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DAS ARGAMASSAS DE CAL-MC (1:1).....	163
FIGURA 4.49 – RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DAS ARGAMASSAS DE CAL-MC (1:2).....	163
FIGURA 4.50 – ABSORÇÃO DE ÁGUA <i>VERSUS</i> RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO PARA AS ARGAMASSAS DE CAL.....	166
FIGURA 4.51 – ABSORÇÃO DE ÁGUA <i>VERSUS</i> RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO PARA AS ARGAMASSAS C:MC	167
FIGURA 4.52 – DENSIDADE DE MASSA ENDURECIDA <i>VERSUS</i> RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DAS ARGAMASSAS DE CAL	167
FIGURA 4.53 – DENSIDADE DE MASSA ENDURECIDA <i>VERSUS</i> RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DAS ARGAMASSAS C:MC.....	168
FIGURA 4.54 – VARIAÇÃO DE MASSA <i>VERSUS</i> RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DAS ARGAMASSAS DE CAL.....	168
FIGURA 4.55 – VARIAÇÃO DE MASSA <i>VERSUS</i> RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DAS ARGAMASSAS DE C:MC	169

LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1 PRODUÇÃO MUNDIAL DE CAULIM	27
TABELA 2.2 VALORES DE MÁXIMO EMPACOTAMENTO DE FRAÇÕES DE VÁRIOS ARRANJOS DE ESFERAS MONODISPERSAS.....	46
TABELA 2.3 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE DIFERENTES CAULINS.....	41
TABELA 2.4 VALORES DE FINURAS DE VÁRIOS METACAULINS	43
TABELA 2.5 RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO E FLEXÃO DE ARGAMASSAS A BASE DE CAL-MC AOS 28 DIAS	73
TABELA 3.1 - ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO	88
TABELA 3.2- CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DOS MATERIAIS UTILIZADOS	89
TABELA 3.3 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X (% EM MASSA) DO RCF, MC E CH I	93
TABELA 3.4 – PROPORÇÕES DE CAL-POZOLANA ESTUDADAS POR OUTROS AUTORES.....	103
TABELA 3.5 – PROPORÇÕES EM MASSA DAS PASTAS ESTUDADAS	104
TABELA 3.6 – MISTURAS COMPOSTAS PELO RESÍDUO RCG E AREIA DE RIO.....	105
TABELA 4.1 – DADOS DAS MISTURAS DE ARGAMASSAS ESTUDADAS	145
TABELA 4.2 – ANOVA PARA A RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DAS ARGAMASSAS DE CAL	172
TABELA 4.3 – INTERAÇÃO ENTRE O <i>FATOR 1</i> E <i>FATOR 2</i> PELO TESTE DE TUKEY.....	173
TABELA 4.4 – ANOVA PARA A RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO ARGAMASSAS DE CAL-MC <i>CURA</i> <i>AO AR</i>	174
TABELA 4.5 – ANOVA PARA A RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO ARGAMASSAS DE CAL-MC <i>CURA</i> <i>ÚMIDA</i>	174
TABELA 4.6 –INTERAÇÃO ENTRE O <i>FATOR 1</i> E O <i>FATOR 2</i> PELO TESTE DE TUKEY –ARG. CAL-MC <i>AO AR</i>	175
TABELA 4.7 –INTERAÇÃO ENTRE O <i>FATOR 1</i> E O <i>FATOR 2</i> PELO TESTE DE TUKEY –ARG. CAL-MC <i>ÚMIDA</i>	176
TABELA 4.8 –INTERAÇÃO ENTRE O <i>FATOR 1</i> E O <i>FATOR 3</i> PELO TESTE DE TUKEY –ARG. CAL-MC <i>AO AR</i>	176
TABELA 4.9 –INTERAÇÃO ENTRE O <i>FATOR 1</i> E O <i>FATOR 3</i> PELO TESTE DE TUKEY –ARG. CAL-MC <i>ÚMIDA</i>	176

TABELA 4.10 –INTERAÇÃO ENTRE O <i>FATOR 2</i> E O <i>FATOR 3</i> PELO TESTE DE TUKEY –ARG. CAL- MC AO AR	177
TABELA 4.11 –INTERAÇÃO ENTRE O <i>FATOR 2</i> E O <i>FATOR 3</i> PELO TESTE DE TUKEY –ARG. CAL- MC ÚMIDA	178
TABELA 4.12 – ANOVA PARA A DENSIDADE DE MASSA DAS ARGAMASSAS DE CAL	178
TABELA 4.13 – ANOVA PARA A DENSIDADE DE MASSA DAS ARGAMASSAS DE CAL-MC AO AR	179
TABELA 4.14 – ANOVA PARA A DENSIDADE DE MASSA DAS ARGAMASSAS DE CAL-MC ÚMIDA	180
TABELA 4.15 –INTERAÇÃO ENTRE O <i>FATOR 1</i> E O <i>FATOR 2</i> PELO TESTE DE TUKEY –ARG. CAL- MC AO AR	181
TABELA 4.16 –INTERAÇÃO ENTRE O <i>FATOR 1</i> E O <i>FATOR 2</i> PELO TESTE DE TUKEY –ARG. CAL- MC ÚMIDA	181
TABELA 4.17 –INTERAÇÃO ENTRE O <i>FATOR 1</i> E O <i>FATOR 3</i> PELO TESTE DE TUKEY –ARG. CAL- MC AO AR	182
TABELA 4.18 –INTERAÇÃO ENTRE O <i>FATOR 2</i> E O <i>FATOR 3</i> PELO TESTE DE TUKEY –ARG. CAL- MC AO AR	182
TABELA 19 – PROPORÇÕES DAS MISTURAS DE RESÍDUO E AREIA.....	203
TABELA 20 – MISTURA DAS ARGAMASSAS	204
TABELA 21 – COMPOSIÇÃO DAS PASTAS ESTUDADAS PARA O TEMPO DE PEGA.....	205
TABELA 22 – DENSIDADE DE MASSA FRESCA.....	209
TABELA 23 – VALORES DE DENSIDADE DE MASSA ENDURECIDA AOS 28 DIAS.....	210

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
1.1	JUSTIFICATIVA	19
1.2	OBJETIVOS E HIPÓTESES	20
1.2.1	OBJETIVO GERAL	20
1.2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	20
1.2.3	HIPÓTESES	21
1.2.4	ESTRUTURA DA TESE	21
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	23
2.1	ARGAMASSAS A BASE DE CAL E POZOLANA	23
2.2	CAULIM	26
2.2.1	RESERVAS MUNDIAIS E INDUSTRIALIZAÇÃO DO CAULIM NO BRASIL	27
2.2.2	RESÍDUOS DE CAULIM	29
2.2.3	CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS, FÍSICAS E MINERALÓGICAS DO CAULIM	33
2.2.4	METACAULIM	36
2.3	PROPRIEDADES DE PASTAS CIMENTÍCIAS	44
2.3.1	PROPRIEDADES REOLÓGICAS DE SISTEMAS COLOIDAIIS	44
2.3.2	PROPRIEDADES REOLÓGICAS DE PASTAS CIMENTÍCIAS NO ESTADO FRESCO	47
	<i>Reologia de Fluxo</i>	48
	<i>Reologia Dinâmica ou Oscilatória</i>	51
	<i>Fluência e Relaxação</i>	54
2.3.3	PROPRIEDADES MICROESTRUTURAIS DE PASTAS CIMENTÍCIAS NO ESTADO ENDURECIDO	56
2.3.3.1	Reações Pozolânicas e Produtos de Hidratação	57
2.4	PROPRIEDADES DAS ARGAMASSAS	66
2.4.1	ESTADO FRESCO	66
2.4.2	ESTADO ENDURECIDO	69
2.5	SÍNTESE DA FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	82
3	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	84

3.1 INTRODUÇÃO	84
3.2 MATERIAIS UTILIZADOS, BENEFICIAMENTO DO RESÍDUO E ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO	86
3.2.1 MATERIAIS	86
3.2.2 BENEFICIAMENTO DO RESÍDUO DE CAULIM	86
3.2.3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	87
3.2.3.1 Características físicas	88
3.2.3.2 Características químicas	93
3.2.3.3 Caracterização mineralógica	94
3.3 COMPOSIÇÃO DAS MISTURAS DE PASTAS E ARGAMASSAS	103
3.3.1 PASTAS	103
3.3.2 ARGAMASSAS	104
3.4 MÉTODOS E ENSAIOS	106
3.4.1 PASTAS	106
3.4.1.1 Estado fresco	106
3.4.1.2 Estado endurecido	108
3.4.2 ARGAMASSAS	110
3.4.2.1 Estado Fresco	110
3.4.2.2 Estado Endurecido	111
<u>4 RESULTADOS E DISCUSSÕES</u>	<u>113</u>
4.1 PASTAS	114
4.1.1 ESTADO FRESCO	114
4.1.2 ESTADO ENDURECIDO	123
4.1.2.1 DRX	123
4.1.2.2 TG/DTG	128
4.1.2.3 MEV	135
4.2 ARGAMASSAS	141
4.2.1 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA E MASSA UNITÁRIA DO AGREGADO MIÚDO	141
4.2.2 ESTADO FRESCO	143
4.2.2.1 Espalhamento (mesa de consistência)	143
4.2.2.2 Densidade de massa fresca	146
4.2.3 ESTADO ENDURECIDO	147

4.2.3.1	Absorção por capilaridade	147
4.2.3.2	Variação de massa	154
4.2.3.3	Densidade de massa aparente	157
4.2.3.4	Resistências mecânicas	159
4.2.3.5	Análise conjunta dos dados das argamassas no estado endurecido	166
4.3	ANÁLISE ESTATÍSTICA	171
<u>5</u>	<u>CONCLUSÕES</u>	<u>183</u>
<u>6</u>	<u>REFERÊNCIAS</u>	<u>188</u>
	<u>APÊNDICE A- ESTUDO PRELIMINAR</u>	<u>202</u>
	<u>APÊNDICE B – ANÁLISE ESTATÍSTICA POR ANOVA COM APLICAÇÃO DO TESTE DE TUKEY</u>	<u>212</u>

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, questões relacionadas ao impacto ambiental, causado por diversas fontes poluidoras, têm sido discutidas em todo o mundo. A geração de resíduos urbanos e industriais é um problema ambiental, pois eles podem ocupar grandes espaços, tanto no meio urbano como também no meio rural, prejudicando o meio ambiente.

O aproveitamento dos resíduos na indústria da construção tem sido tema de muitas pesquisas. E vários trabalhos têm mostrado que muitos desses resíduos apresentam potencial para serem usados como materiais de construção no campo da engenharia civil sejam eles como agregados, fíler ou como aglomerante. Dentre esses resíduos, o que é gerado pela indústria de caulim já vem sendo tema de estudo de vários trabalhos científicos na área da engenharia civil. A atividade minerária do caulim no Brasil é de grande importância sócio-econômica. No processo de beneficiamento desse material, são geradas grandes quantidades de resíduos. Estudos, já realizados sobre esses resíduos, mostram que eles após passarem por um processo de beneficiamento se apresentam como uma pozolana com qualidade para ser usada no cimento Portland para fabricação de concretos e argamassas (BARATA e DAL MOLIN, 2002; SOUZA, P., 2003; REZENDE et al., 2006; NÓBREGA, 2007; DIAS, 2010; DINIZ, 2010).

Na literatura já é bem difundido que o uso de materiais pozolânicos pode melhorar as propriedades de concretos e argamassas de cimento Portland, reduzindo a porosidade, aumentando as resistências mecânicas, a resistência aos ataques químicos, etc. Outros trabalhos, como em Aggekapoulou et al. (2011); Veiga et al. (2009); Velosa (2006); Moropoulou et al. (2005); mostram as vantagens do uso de pozolanas em argamassas à base de cal.

O estudo sobre argamassas de cal e pozolana para uso em restaurações de construções históricas vem ganhando destaque nos trabalhos científicos. Dentre os vários materiais pozolânicos existentes, o que tem se mostrado mais promissor para uso nessas argamassas é o metacaulim. Neste trabalho, o resíduo de caulim será estudado tanto *in natura* e quanto calcinado nas propriedades de argamassas à base cal. Para isso, argamassas compostas pelo resíduo de caulim terão suas propriedades no estado fresco e endurecido e sua microestrutura investigadas. Com isso espera-se mostrar a viabilidade do uso desses resíduos (*in natura* e calcinado) nesse tipo de argamassa, através das contribuições que serão abordados neste trabalho.

1.1 JUSTIFICATIVA

Os resíduos de caulim não têm importância, do ponto de vista econômico, para as empresas de beneficiamento de caulim. Por isso essas empresas tentam reduzir ao máximo os custos com transporte desses resíduos, descartando-os o mais próximo possível da própria usina que o gera, ficando então depositados, em sua maioria de forma irregular, no meio ambiente, ocupando grandes áreas.

O caulim é um material usado principalmente nas indústrias de papel, tintas, refratários, cerâmica e borracha. Em 2011, o Brasil foi o quinto maior produtor de caulim, com aproximadamente 2,05 milhões de toneladas (MINERAL COMMODITY SUMMARIES, 2012). Estados Unidos, Uzbequistão, Alemanha, República Tcheca, Brasil e Reino Unido são responsáveis por 66,5% da produção de caulim no mundo. Apenas o Brasil disponibiliza o minério já beneficiado para o mercado interno e externo para ser utilizado na indústria de papel, o qual responde por 7% da produção mundial (MINERAL COMMODITY SUMMARIES, 2012, SUMÁRIO MINERAL, 2011).

O caulim produzido no Brasil é proveniente de vários estados como Amapá, Pará, São Paulo, Minas Gerais e Rio Grande do Sul, que são os responsáveis por mais de 99,0% do caulim beneficiado. O estado da Paraíba aparece na 15^a posição com relação às reservas brasileiras de caulim (OLIVEIRA, 2004). Mas, apesar das reservas relativamente reduzidas, os caulins da Paraíba são de elevado rendimento, alvura e refletância (SANTOS, 1992). Nos principais municípios produtores de caulim do estado da Paraíba, Junco do Seridó e Juazeirinho, os resíduos acabam ficando próximo às habitações urbanas. Este fato constitui um problema para os municípios produtores, pois além de precisar de grandes áreas para seu depósito, os finos são transportados pela ação do vento poluindo o ambiente em que vivem as populações vizinhas. Os produtores de caulim nessa região estimam que, no processo de beneficiamento do caulim bruto, cerca de 50% é transformado no caulim comercializado e os outros 50% são considerados resíduos (NÓBREGA, 2007). Então, diante dessa situação se propõe com este trabalho contribuir com mais uma alternativa de aproveitamento desse resíduo, fazendo com que ele possa ter algum valor econômico para a empresa que o gera.

Muitos estudos indicam o potencial que os resíduos caulínicos apresentam para uso em argamassas e concretos de cimento Portland, principalmente como adição pozolânica (COSTA, 2006; NÓBREGA, 2007; ROCHA et al., 2008; MENEZES et al., 2009; DIAS, 2010). Entretanto, são incipientes os estudos que abordam o uso desse resíduo em argamassas

de cal. Esse tipo de argamassa já era usado desde a antiguidade. Mas com o aparecimento do cimento Portland as argamassas à base de cal e pozolana deixaram de ser usadas. Uma das razões é o fato de que essas argamassas endurecem lentamente, podem levar mais de 3 dias para isso. Já no caso das argamassas de cimento Portland seu endurecimento ocorre em menos de 24h.

Com o crescente interesse por parte dos órgãos governamentais e privados em recuperar obras históricas, nos últimos anos, o estudo sobre argamassas à base de cal e pozolana tem ganhado destaque no meio científico. As argamassas de cimento Portland não são compatíveis com as argamassas existentes nas construções históricas, por serem mais rígidas, ou seja, ter maior módulo de elasticidade que as originais, e isso tem sido um dos motivos do aparecimento de diversas patologias nas restaurações desse tipo de construção.

Estudos sobre o uso do resíduo de caulim no desempenho de argamassas à base de cal ainda são pouco explorados no Brasil. Na literatura internacional já existem alguns trabalhos que tratam desse tema, onde é mostrado o desempenho dessas argamassas quanto às suas propriedades no estado endurecido, os quais abordam questões a cerca de sua microestrutura, do efeito da carbonatação, da proporção cal-pozolana e da relação aglomerante/areia. Contudo ainda não há na literatura estudos que tratem do comportamento dessas argamassas no que se refere ao seu estado fresco, como por exemplo a determinação de parâmetros reológicos.

1.2 OBJETIVOS E HIPÓTESES

1.2.1 Objetivo Geral

Este trabalho tem como principal objetivo estudar o uso do resíduo de caulim *in natura* e calcinado em argamassas à base de cal quanto às suas propriedades no estado fresco e endurecido e também sua microestrutura.

1.2.2 Objetivos específicos

- 1) Caracterizar os materiais utilizados quanto às propriedades físicas, químicas e mineralógicas;

- 2) Estudar as pastas de cal contendo o resíduo de caulim calcinado como pozolana quanto às propriedades:
 - 2.1) no estado fresco, quanto aos parâmetros reológicos;
 - 2.2) no estado endurecido, quanto à formação dos produtos de hidratação na sua microestrutura em função do tipo de cura e teor de metacaulim.
- 3) Avaliar o comportamento das argamassas usando o resíduo calcinado e *in natura* quanto às suas propriedades no estado fresco e endurecido.

1.2.3 Hipóteses

A partir dos objetivos e da justificativa desse trabalho as seguintes hipóteses são apresentadas:

- 1) A fração do resíduo passante na peneira #0,075 mm após calcinação tem potencial para ser considerado material pozolânico.
- 2) O uso do resíduo de caulim tanto *in natura* na produção de argamassas a base de cal pode ser viável apresentando um bom desempenho como agregado miúdo e promovendo talvez um efeito filer.
- 3) O comportamento reológico de pastas de cal-metacaulim pode se ajustar a algum modelo reológico de fluidos não newtonianos, como o de Bingham ou de Herschel-Bulkley, que são comuns em pastas cimentícias.
- 4) O tipo de cura influenciará de forma mais significativa a formação dos produtos de hidratação que o teor de metacaulim, pelo fato de que a cura contribuirá para a formação de certos tipos de produtos hidratados.

1.2.4 Estrutura da tese

Este trabalho se encontra dividido em 5 partes, as quais estão listadas a seguir:

Parte 1 - CAPÍTULO 1 INTRODUÇÃO: Este item aborda uma introdução geral do trabalho, a justificativa da pesquisa, os objetivos e as hipóteses.

Parte 2 – CAPÍTULO 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA: Neste capítulo é mostrado um levantamento bibliográfico sobre os trabalhos que têm sido desenvolvidos sobre argamassas de cal e pozolanas, abrangendo aspectos quanto às suas características microestruturais e propriedades no estado fresco e endurecido.

Parte 3 – CAPÍTULO 3 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL: A metodologia da pesquisa e a caracterização dos materiais utilizados são descritas neste capítulo.

Parte 4 – CAPÍTULO 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES: Este capítulo apresenta todos os resultados obtidos nesta pesquisa utilizando os materiais e a metodologia de estudo adotada no capítulo 3. Também são apresentadas as discussões referentes a estes resultados e com base na literatura revisada. Além disso, um subitem com uma análise estatística de algumas das características endurecidas das argamassas é apresentada neste capítulo.

Parte 5 – CAPÍTULO 5 CONCLUSÕES: As conclusões gerais sobre a pesquisa são apresentadas nesta parte do trabalho.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 ARGAMASSAS A BASE DE CAL E POZOLANA

Na antiguidade, a cal foi o aglomerante mais usado pelo homem antes do aparecimento do cimento Portland. Segundo Guimarães (2002): “O homem conheceu a cal provavelmente nos primórdios da idade da pedra”. Mas ela só ganhou mais destaque com o registro de seu uso nas construções das grandes pirâmides.

Desde a antiguidade o homem empregava materiais que tivessem a finalidade de unir elementos de vários tipos nas construções de edificações. Há relatos que no antigo Egito um aglomerante natural oriundo das minas de cobre que existiam no monte Sinai, era misturado com outro aglomerante constituído por gesso impuro calcinado e então eles foram usados para a fabricação dos imensos blocos que construíram as pirâmides, que na realidade eram blocos de argamassa fundidos no local (RACENA, 2008).

Em Guimarães (2002) é citado que uma análise feita no material que vedava as câmaras da pirâmide de Quéops revelou o uso de argamassas, e que nas juntas dos blocos de calcário e granito havia cal. Também é mencionado que em 2000 a.C. no palácio de Knossos, em Creta, na Grécia, foram encontrados locais revestidos com duas camadas de argamassa com cal e fibras de cabelo para melhor consolidação.

Os Gregos sabiam usar bem a cal para diversas aplicações, mas foram os Romanos que aprimoraram o uso desse aglomerante misturando com agregados graúdos, areias e fragmentos de cerâmica vermelha para a fabricação de concretos rudimentares (RACENA, 2008). Em 200 a.C. é revelada a maneira como os romanos empregavam materiais ligantes-cal, pó de tijolos, pó de mármore e cinzas vulcânicas (GUIMARÃES, 2002). A fim de melhorar as propriedades dessas argamassas quanto à umidade, os romanos passaram a incorporar as cinzas vulcânicas obtidas na região de Pozzuoli, de onde se origina o nome pozolana. Essa mistura, de cal e pozolana é considerada como sendo o primeiro ligante com propriedades hidráulicas com o qual foram realizadas muitas construções que se mantêm até os dias de hoje.

O uso predominante desse tipo de ligante em argamassas perdurou até a descoberta do cimento Portland. Este último, por ter seu endurecimento muito mais rápido que o da cal-pozolana ganhou destaque rapidamente no mercado da construção, fazendo então com que se deixasse de usar aquele como sendo o primeiro ligante hidráulico.

Hoje, então, há uma problemática com relação à manutenção das construções antigas, onde a cal era o principal aglomerante usado. Os produtos obtidos com o uso da cal como aglomerante têm sua resistência mecânica muito inferior àqueles com uso do cimento Portland. Essa característica faz com que os produtos com a cal tenham menor módulo de elasticidade com relação aos que usam o cimento Portland (CINCOTTO et al., 1995). As argamassas de cal são menos rígidas e mais permeáveis ao vapor de água, comparadas com aquelas de cimento Portland. Além disso, aquelas de cimento Portland podem conter sais solúveis, advindos dos álcalis contidos normalmente no cimento Portland, que podem produzir eflorescências e produtos de cristalização expansíveis (CALLEBAUT et al., 2001) e, conseqüentemente não são compatíveis com as originais das construções históricas.

Diante disso, para um melhor entendimento sobre o desempenho das argamassas de cal, muitos estudos têm sido realizados sobre o uso de material pozolânico nessas argamassas. O uso de pozolanas nessas argamassas aumenta a durabilidade e a resistência mecânica (FORTES-REVILLA et al., 2006). A melhora dessas características técnicas ocorre em função da reação entre a cal (básica) e os óxidos (ácidos) da pozolana. No processo de endurecimento essa reação envolve a formação de silicato de cálcio hidratado (CSH), similar ao produzido pela hidratação dos silicatos de cálcio do cimento Portland. Além disso, ocorre também o processo de carbonatação, o qual se dá pela reação entre a Portlandita (Ca(OH)_2) e o CO_2 , formando um carbonato de cálcio, que é a calcita (CaCO_3) ou em casos menos usuais nas formas cristalinas de vaterita e aragonita (LAWRENCE et al., 2006). Na literatura, tem sido sugerido que esse processo pode levar séculos para acontecer completamente na argamassa.

No trabalho realizado por Velosa (2006) várias adições minerais como o metacaulim, as cinzas vulcânicas, e a sílica ativa foram avaliadas em argamassas para aplicação em construções históricas. Os resultados indicaram que as argamassas apresentavam bom comportamento quando aplicadas nas edificações antigas. Em outro trabalho do mesmo autor (VELOSA et al., 2009a) é mostrado que as resistências mecânicas das argamassas à base de cal e metcaulim foram bem inferiores àquela contendo cimento Portland. O valores máximos alcançados foram na ordem de 0,40 MPa, para flexão, e 1,5 MPa, para compressão, enquanto que para a de cimento Portland esses valores foram de 0,85 MPa (flexão) e 3,5 MPa. Ainda neste trabalho foi mostrado o comportamento das argamassas contendo cal e pozolana quanto à capilaridade. Essas apresentaram menores coeficientes de capilaridade, comparando com a

argamassa que continha apenas cal aérea. Este fato comprovou a eficiência da reação pozolânica, que deixou essas argamassas menos porosas.

Moropoulou et al. (2005) verificou que as argamassas com cal em pó e pozolana artificial obtiveram melhor desempenho mecânico. O trabalho também apontou que a relação entre resistência à flexão e compressão (f_t/f_c) foi baixa, sugerindo que as argamassas poderiam ser caracterizadas com um comportamento elástico, o qual seria compatível com as argamassas históricas. O autor usou como base para esta conclusão o estudo de Briccoli e Rovero (1997) que mostra que essa relação f_t/f_c é proporcional ao módulo de elasticidade.

Veiga et. al. (2009) também estudou argamassas de cal com diferentes pozolanas em revestimento de construções antigas. Essas argamassas foram aplicadas nas paredes de um antigo forte próximo à costa de Lisboa, Portugal. Dos resultados verificou-se que as misturas contendo metacaulim e outra pozolana do Cabo Verde apresentaram maiores resistências de adesão. Já no trabalho de Bonilla et al. (2010) avaliou a aplicação de argamassas de revestimento contendo metacaulim em um prédio antigo localizado no centro da cidade de Recife. Os dados obtidos mostraram que houve muito problema com relação à retração por secagem rápida por causa do clima quente quando se aplicou as mesmas nas paredes externas do edifício. Já nas paredes internas o desempenho das argamassas foi considerado satisfatório.

Nóbrega et al. (2010) estudou dois tipos de metacaulim, provenientes de diferentes fabricantes no Brasil, em argamassas com cal hidratada. O estudo mostrou que o tipo de caulim utilizado teve influência nas propriedades no estado endurecido e na microestrutura das mesmas. As resistências mecânicas máximas alcançadas nesse trabalho foram um pouco maiores que em Velosa et al., (2009a), 1,30 MPa (tração) e 6,5 MPa (compressão). Quanto à capilaridade as argamassas apresentaram valores diferentes em função do tipo de metacaulim utilizado, assim como também para a variação de massa. Já para a densidade de massa não houve diferença significativa entre os valores obtidos.

Em outro estudo (PINTO et al., 2010), a cinza da casca de arroz foi testada como material pozolânico em argamassas a base de cal hidratada. O uso dessa cinza propiciou argamassas com altos valores de resistências (máximo de 4,0 MPa aos 28 dias) mesmo para pequenas proporções dessa cinza e para um traço de 1:2:8 em massa (cal:cinza:areia) comparadas com uma argamassa contendo apenas cal, cuja resistência máxima foi de 0,50 MPa. Porém nesse estudo a relação ligante:areia foi muito maior nas argamassas com cal que naquelas contendo a cinza.

No trabalho realizado por Vejemelková et al. (2012) uma argila calcinada da República Tcheca foi testada em argamassas de cal e comparada com aquelas de cal-metacaulim. Os resultados mostraram que com o uso dessa argila calcinada foi possível obter resistências maiores que nas argamassas com metacaulim, e que também as resistências ao congelamento foram significativamente melhores.

Portanto com base nos trabalhos citados aqui, observa-se que o material pozolânico que mais tem sido explorado nesse tipo de argamassa é o metacaulim. Isto porque muitos estudos tem mostrado ser uma pozolana muito promissora para ser usada nesse tipo de argamassa. Além disso, uma das vantagens do seu uso é que geralmente pode ser encontrado na cor branca, o que facilita adequar a cor da argamassa com a original do edifício histórico. Então neste trabalho o material pozolânico a ser explorado também será o metacaulim.

2.2 CAULIM

O caulim é um material formado essencialmente pelo mineral caulinita e que se apresenta em geral na cor branca ou quase branca. É um material encontrado na natureza originado das rochas sedimentares, composto principalmente por sílica (SiO_2) e alumina (Al_2O_3). Seu principal mineral (a caulinita) tem sua fórmula estrutural definida como $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$, a qual é composta por cerca de 46% de SiO_2 , 39% de Al_2O_3 e 14% de H_2O (MURRAY, 2007). Esse mineral é provavelmente um dos 6 mais abundantes na crosta terrestre.

O caulim tem muitas aplicações industriais e novos usos estão constantemente sendo pesquisados e desenvolvidos. É um mineral industrial de custo mais baixo que a maioria dos materiais concorrentes (BALANÇO MINERAL, 2001). Segundo o mesmo documento, suas principais aplicações atualmente são como agentes de enchimento (filler) no preparo de papel; como agente de cobertura (coating) para papel “couché” e na composição das pastas cerâmicas; e ainda em menor escala é usado na fabricação de materiais refratários, plásticos, borrachas, tintas, produtos farmacêuticos, etc. Além desses usos, ele também tem se popularizado no ramo da construção como adição pozolânica.

O uso de argilas calcinadas como materiais cimentícios já é uma prática bem antiga, assim como também é bastante difundido e discutido na literatura na aplicação de concretos e argamassas. Segundo Santos (1992) as argilas mais utilizadas como material pozolânico são as cauliniticas, as montmorilonitas e as illitas. O uso dessas argilas em concretos e argamassas

de cimento Portland vem se popularizado nos últimos anos (SHVARZMAN et al., 2003; SIDIQUE E KLAUS, 2009). Sabir et al. (2001) ainda comentam que a facilidade de encontrar esse material e o melhoramento que ele promove nas características de argamassas e concretos, como redução da porosidade e aumento de resistências, são as principais razões para seu uso ter ganhado destaque recentemente.

2.2.1 Reservas mundiais e industrialização do caulim no Brasil

As reservas mundiais de caulim são bastante abundantes e de ampla distribuição geográfica, mas apenas seis países concentram a maior parte de sua produção. Segundo o Sumário Mineral (2011) as reservas de caulim no Brasil se destacam tanto pela quantidade como pela qualidade.

O caulim no Brasil é principalmente usado como cargas e em cobertura na indústria de papel. Em 2010 as reservas brasileiras somaram cerca de 7,3 bilhões de toneladas (SUMÁRIO MINERAL, 2011). No mundo a produção de caulim (média de 66% ou 15 bilhões de toneladas), tem se concentrado nos últimos anos nos EUA, Uzbequistão, Alemanha, República Tcheca, Brasil e Reino Unido (MINERAL COMMODITY SUMMARIES, 2012). O Brasil responde por 6,8% dessa produção ocupando a 5ª posição (Tabela 2.1). Além disso, só Brasil fornece grandes quantidades do caulim (98%) já beneficiado tanto para o mercado externo como para o interno.

Tabela 2.1 Produção mundial de caulim

Países	Produção	
	em 2010 (10 ³ toneladas)	%
EUA	5700	17,7%
Uzbequistão	5500	17,7%
Alemanha	3250	10,1%
República Tcheca	2950	9,1%
Brasil	2200	6,8%
Reino Unido	1850	5,7%

Fonte: Sumário mineral, 2011, p. 25.

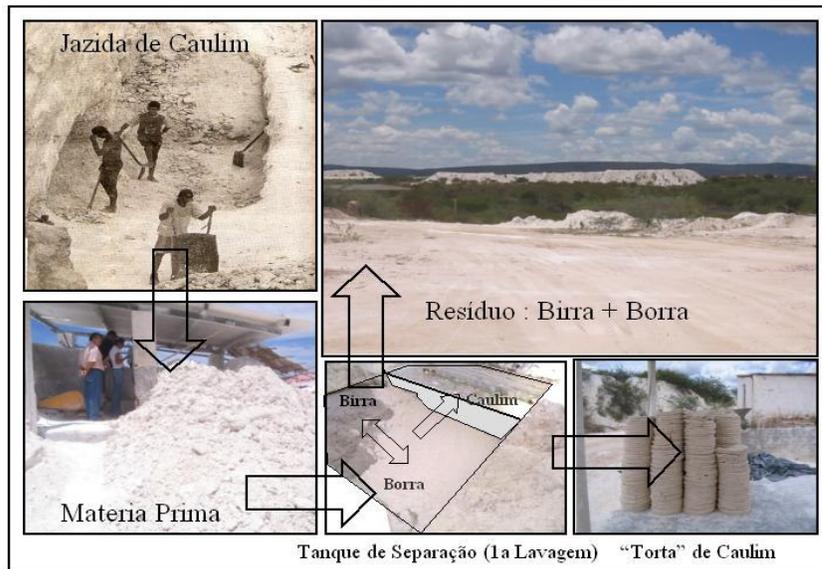
O caulim produzido no Brasil é proveniente de vários estados como Amapá, Pará, Amazonas, São Paulo, Minas Gerais e Rio Grande do Sul, os quais são os responsáveis por mais de 99,0% do caulim beneficiado (SUMÁRIO MINERAL, 2011). O estado da Paraíba aparece na 15^a posição com relação às reservas brasileiras de caulim, com cerca de 200 toneladas (OLIVEIRA, 2004). Mas, apesar das reservas relativamente reduzidas, os caulins da Paraíba são de elevado rendimento, alvura e refletância (SANTOS, 1992).

A industrialização do caulim envolve os processos de lavra e beneficiamento. A lavra pode ser feita de duas maneiras: descoberta e subterrânea. A lavra subterrânea é mais praticada nos locais de topografia acidentada sendo a preferida pelos garimpeiros, por evitar a operação de capeamento, ou seja, a remoção da camada superficial do solo (LUZ e CHAVES, 2000).

Os processos utilizados no beneficiamento do caulim variam de acordo com o uso a que se destina. Existem dois processos: via seca e via úmida. No processo a seco ou de separação ao ar, o caulim bruto é levado à usina de beneficiamento em grandes pedaços, onde é fragmentado em moinhos de rolos desintegradores e em seguida alimenta um moinho de bolas com um separador de ar tipo ciclone. As partículas finas são recolhidas em um coletor e ensacadas enquanto que as mais grossas voltam ao moinho (LUZ e CHAVES, 2000).

Na Paraíba é utilizado o processo por via úmida. Nóbrega (2007) em seu trabalho explica que o caulim bruto é desintegrado em batedor onde é adicionada água para a lavagem dos minerais acessórios de modo a retirar a fração de caulim agregada. Em seguida, o material passa por tanques para separar o caulim de uma fração mais grossa com aparência arenosa e depois segue para tanques de sedimentação onde os flocos são precipitados. Daí o caulim precipitado é bombeado para os filtros-prensa, nos quais é retirada a água em excesso, resultando em uma torta de caulim. A torta é seca ao ar ou em fornos-de-teto-quente no período chuvoso. E por fim essas tortas são quebradas em vários pedaços, os quais passam por um processo de moagem, para em seguida serem ensacados e comercializados. Um esquema resumido desse processo está ilustrado na Figura 2.1.

Figura 2.1 – Beneficiamento do caulim por via úmida



2.2.2 Resíduos de caulim

Como resultado do processo de beneficiamento do caulim, a indústria produz uma elevada quantidade de resíduos. Além disso, algumas substâncias químicas usadas para melhorar as qualidades do caulim podem ser contaminar o solo, o ar e a água, dependendo da concentração dessas substâncias no resíduo ou na lavagem do minério bruto, a exemplo do sulfato de alumínio (agente flocculante), e hexametáfosfato de sódio, usado na dispersão (SOUSA, 1997). Para o branqueamento, em alguns países, é usado o ditionito de sódio ou hidrossulfito de zinco em pH ácido, mas este tratamento não é normalmente usado no Brasil (SANTOS, 1992).

Segundo Nóbrega (2007) os resíduos de caulim na Paraíba podem conter até cerca de 50% de caulinita. Em seu de beneficiamento, são comumente gerados dois tipos de resíduos diferentes, após o processo de desareamento, sendo um de aparência grossa, e o outro de aparência fina. Esses resíduos são chamados popularmente na região de Junco de Seridó de birra (Figura 2.2) e borra (Figura 2.3), respectivamente. Neste trabalho o material de estudo é o resíduo fino (borra).

Figura 2.2 – Resíduo e caulim grosso (birra)



Fonte: Nóbrega, 2007, p. 49

Figura 2.3 – Resíduo e caulim fino (borra)



Fonte: Nóbrega, 2007, p. 50.

Esses resíduos caulínticos, ainda não têm valor econômico no mercado atual e nem destino de reutilização, por isso tenta-se reduzir os custos do seu manejo com transporte, pelo descarte mais próximo possível da usina de beneficiamento que acaba ficando cercada de grandes montes de material não aproveitado. Então esses resíduos constituem um problema para os municípios produtores e o meio ambiente. Além de precisar de grandes áreas para seu depósito, seus finos são transportados, pela ação do vento, a grandes distâncias, contaminando as populações vizinhas (NÓBREGA, 2007). Nas Figuras 2.4 e 2.5 são mostrados exemplos da disposição desse resíduo na região de Junco do Seridó, no estado da Paraíba.

Figura 2.4 – Resíduo de caulim próximos a fábrica



Figura 2.5 – Resíduo de caulim próximos às residências



Diante dessa problemática, muitos trabalhos vêm sendo desenvolvidos a respeito do estudo do seu aproveitamento no ramo da construção civil, seja como material pozolânico para concretos e argamassas de cimento Portland (BARATA e DAL MOLIN, 2002; SOUZA, P. 2003; QUEIROZ et al., 2005; REZENDE et al., 2006; NÓBREGA, 2007; ROCHA et al., 2008; GARCIA et al., 2008; DIAS, 2010, DINIZ, 2010), como material cerâmico para blocos, telhas e porcelanatos (ROLIM, 2003; MORAES, 2007; MENEZES et al., 2007; SOUZA, L. 2007), ou ainda em solo-cimento e concretos asfálticos (COSTA, 2006; CASTRO, 2008; ANJOS, 2011). Porém, pouco se sabe sobre o estudo desses resíduos em argamassas de cal, tanto como pozolana ou como material inerte.

Barata (1998), Pera e Amrouz (1998) e Souza, P. (2003) estudaram o resíduo de caulim mais fino. Eles mostraram que após o resíduo ser moído e calcinado foi possível se obter uma pozolana de alta reatividade para concretos e argamassas de cimento Portland.

No estudo realizado por Queiroz et al.(2005) o resíduo de caulim foi estudado *in natura* como agregado miúdo em argamassas de cimento Portland. Nóbrega (2007) estudou os dois tipos de resíduo gerado na Paraíba em argamassas de cimento Portland. O resíduo mais fino foi estudado tanto *in natura* como também beneficiado. Foi verificado o potencial pozolânico com cimento Portland (conforme NBR 5752, 1992) do resíduo mais fino após beneficiamento (moagem e calcinação) e na sua forma *in natura* foi utilizado como plastificante para argamassas mistas de cimento Portland (substituindo parte ou totalmente a cal hidratada). O resíduo mais grosso foi estudado com agregado miúdo nessas argamassas. O estudo mostrou que as argamassas contendo o resíduo tanto como plastificante como agregado miúdo obtiveram resistência mínimas satisfatórias (2 MPa) para uso em argamassas de assentamento e revestimento de alvenaria. Também foi mostrado que essas argamassas apresentaram com maior estabilidade no que se diz respeito à fissuras quando foram submetidas a temperaturas de até 400⁰C em um forno do tipo mufla.

Dias (2010) também estudou o uso dos dois tipos de resíduo (fino e grosso) no desempenho mecânico de argamassas convencionais. Os resíduos fino e grosso foram misturados em diferentes proporções e depois calcinados a 600⁰C, 700⁰C e 800⁰C em um forno elétrico durante um período de duas horas. Avaliou-se o índice de atividade pozolânica com o cimento Portland (NBR 5752, 1992) e com cal (NBR 5751, 1992) para cada temperatura de queima e substituiu-se parte da cal na argamassa por esses resíduos. O trabalho mostrou que as argamassas contendo os resíduos calcinados a 700⁰C e 800⁰C

apresentaram desempenho mecânico superior aos requisitos das normas brasileira e americana.

Rocha et al. (2008) também se estudou o resíduo mais fino *in natura* como plastificante em argamassas de cimento Portland. Já em Menezes et al. (2009) se verificou um bom desempenho de argamassas com o uso do resíduo de caulim mais fino como material pozolânico substituindo parte do cimento Portland. Nesse estudo, o resíduo foi beneficiado em três etapas: moagem, peneiramento e calcinação.

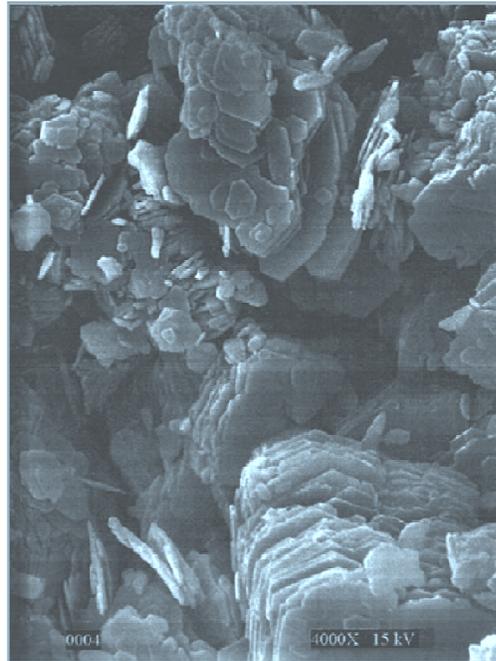
A maioria dos estudos acerca desses resíduos citados nesta revisão aborda o uso do resíduo mais fino em argamassas e concretos de cimento Portland, após passar por um processo de beneficiamento (peneiramento e/ou moagem e calcinação). Em quase todos os trabalhos esse processo de beneficiamento sempre envolve o processo de moagem, o que costuma ser uma etapa considerada de alto custo, conforme comentários de alguns pesquisadores. Portanto neste trabalho tentou-se fazer ativação pozolânica desse resíduo sem o uso de moagem.

Além disso, na pesquisa bibliográfica realizada nos sites mais usuais de divulgação de trabalhos científicos (SciELO, periódicos capes, Scopus, Science Direct etc.) não foram encontrados estudos no Brasil que tratem do uso desse resíduo tanto como material inerte como também material pozolânico em argamassas à base de cal e pozolana.

2.2.3 Características químicas, físicas e mineralógicas do caulim

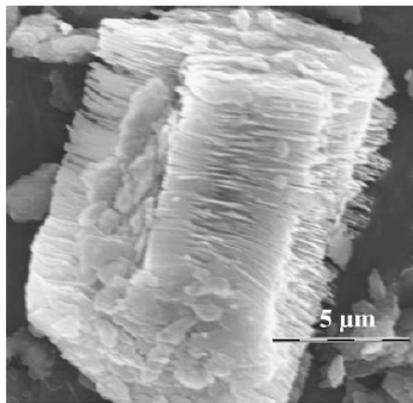
O caulim é uma argila constituída majoritariamente pelo argilomineral caulinita. A caulinita tem sua microestrutura formada por finas placas (folhelhos), em formato hexagonal, que são compostas por sílica tetraédrica e alumina octaédrica, dispostas em várias camadas empilhadas umas sobre as outras (DEER et al., 1964). Nas Figuras 2.6 e 2.7 são mostradas imagens da forma das partículas de caulinita obtidas através de microscópio eletrônico de varredura. O tamanho das partículas de caulinita é geralmente cerca de 1 μm de diâmetro e 0,1 μm de espessura (SANTOS, 1992; MURRAY, 2007). Conforme citado em Murray (2007), as partículas cauliniticas apresentam baixa área de superfície, em torno de 8-15 m^2/g e exibem uma larga faixa de distribuição granulométrica, como ilustrado da Figura 2.8.

Figura 2.6 – Imagem microscópica da caulinita



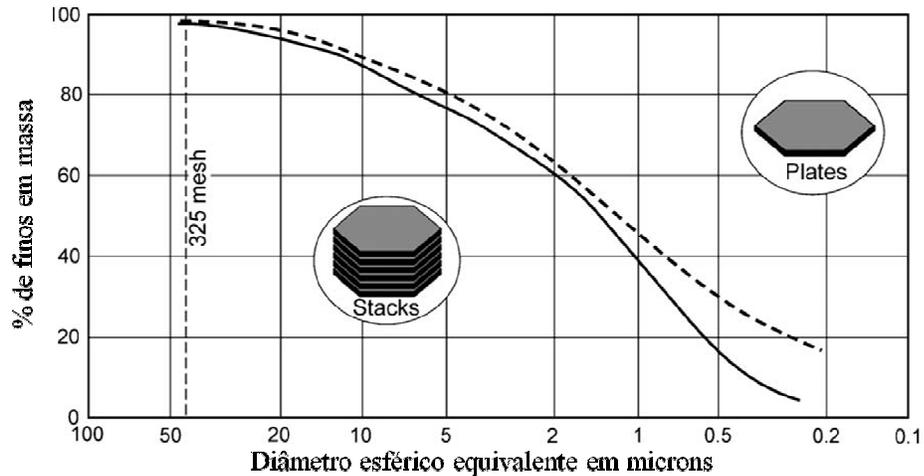
Fonte: Murray, 2007, p. 11.

Figura 2.7 – Imagem microscópica da caulinita



Fonte: Konan et al., 2009, p. 105.

Figura 2.8 – Distribuição típica de partículas de caulim da Geórgia (linha pontilhada) e do Brasil (linha sólida)



Fonte: Murray, 2007, p. 24.

De acordo a Figura 2.8, as partículas de caulim variam entre 0,20 e 50 μm . Em frações maiores que 1 μm , quartzo, feldspato e mica são mais abundantes, conforme citado por Joseph (1984) apud Bergaya et al. (2006).

O caulim tem várias características importantes para uso na indústria, dentre elas pode-se destacar as seguintes, conforme Murray (2007): material não abrasivo, pode ser refratário, queima com alto módulo de ruptura, tem baixa condutividade térmica e elétrica, é hidrofílico (atrai mais água), se dispersa rapidamente na água, exibe bom escoamento em soluções com alta concentrações de sólidos (isto ocorre devido ao fato das partículas de caulinita apresentarem pouco ou nenhum defeito de carga em sua estrutura) e também podem ser tratados termicamente para produzir produtos de excente qualidade, principalmente para a indústria cerâmica.

Essas duas últimas características são também muito importantes na indústria da construção. O caulim após passar por um tratamento térmico se transforma em um material pozolânico de ótima qualidade, o qual é chamado de metacaulim, e que tem sido bastante utilizado como adição mineral em argamassas e concretos de cimento Portland. Com relação às propriedades de escoamento, estas influenciam diretamente nas propriedades frescas dessas misturas. A forma, o tamanho e as propriedades químicas das partículas são alguns dos fatores que afetam o comportamento reológico de pastas cimentícias.

As propriedades químicas que estão relacionadas com o comportamento reológico desse tipo de mistura são afetadas pelas características das forças interpartículas que ocorre

na superfície das mesmas. São essas forças, que podem ser de atração ou de repulsão e também devido ao movimento Browniano (que corresponde ao movimento rápido e irregular de pequenas partículas), que controlam o movimento das partículas em um meio na qual estão dispersas. O movimento Browniano evita que essas partículas precipitem, mesmo sendo mais densas que o meio no qual elas estão dispersas (BARNES et al., 1989; SANTOS, 1992; TRADOR, 2010). Se as partículas se dissolvem em um fluido o que se obtém é uma solução. Mas quando as partículas permanecem sólidas a mistura é chamada de suspensão (BARNES et al., 1989; TRADOR, 2010). Partículas muito pequenas (menor que $1\mu\text{m}$) são capazes de permanecer em suspensão e as partículas maiores (maior que $1\mu\text{m}$) tendem a precipitar devido a gravidade. Na engenharia, pastas cimentícias e asfálticas são exemplos de suspensões ou misturas coloidais. Os colóides se definem como pequenas partículas ($< 1\mu\text{m}$) que ficam suspensas em algum meio (SANTOS, 1992; BARNES et al., 1989). Uma breve discussão sobre o comportamento reológico desse tipo de sistema é apresentado a seguir.

2.2.4 Metacaulim

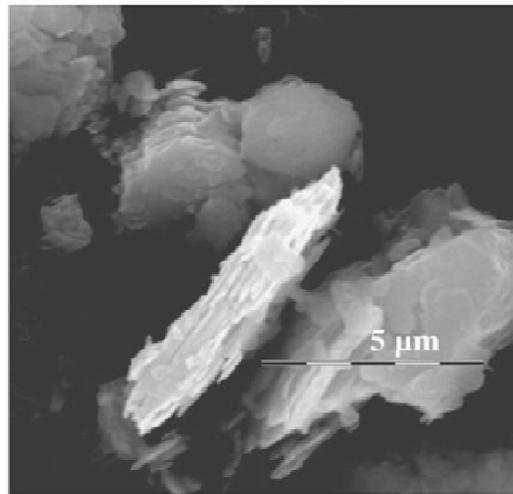
O metacaulim é uma pozolana originada da calcinação de uma argila caulinitica ou simplesmente caulim que é constituída essencialmente por sílica (SiO_2) e alumina (Al_2O_3). Ele é considerado um material pozolânico de alta reatividade para uso na construção civil. Sua composição rica em sílica e alumina favorece a obtenção de um material com excelente atividade pozolânica (SANTOS, 1992).

Quando a caulinita, principal mineral presente no caulim, é aquecida a uma faixa de temperatura compreendida entre 500°C e 900°C , esse mineral se transforma em metacaulinita (DEER et. al, 1975, SANTOS, 1992; MURRAY, 2007). No processo de calcinação todas as moléculas de água e os íons OH^- começam a ser eliminados numa faixa de temperatura compreendida entre 400°C e 525°C . Nesse momento ocorre a desidroxilação da caulinita a qual passa de um estado cristalino para um estado amorfo. Esse processo é então completado em cerca de 800°C e o produto gerado é chamado de matecaulinita. Quando o aquecimento ultrapassa os 800°C ocorre uma quebra na estrutura das moléculas, que não pode ser reconstruída por rehidratação, gerando então a mulita e cristobalita (DEER et al., 1964; SANTOS, 1992).

Na Figura 2.13 é apresentada uma curva típica obtida por meio de análises térmicas (termogravimetria-TG e análise térmica diferencial-DTA) do comportamento da argila caulinitica submetida a um aquecimento de mais de 1000°C . O pico em torno de 550°C

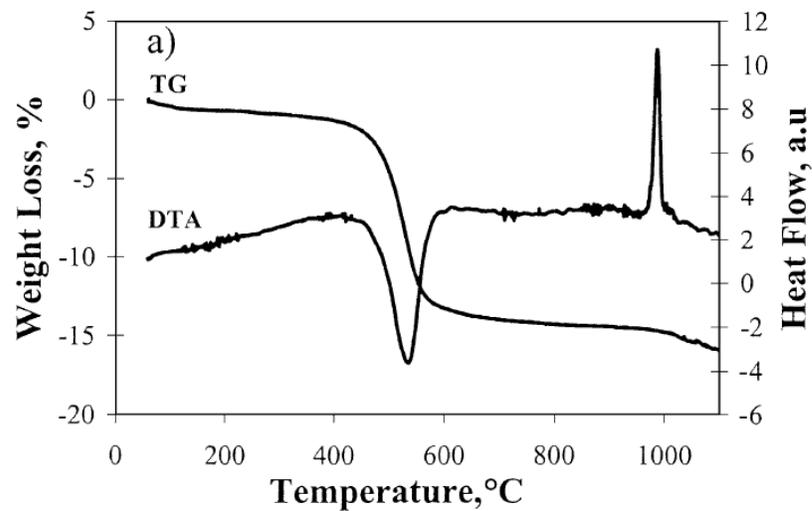
corresponde a desidroxilação dos íons OH^- e o pico próximo a 1000°C corresponde à formação da mulita. Após esse processo de calcinação as finas placas (folhelhos), empilhadas, que formam a caulinita, se separam uma das outras e se apresentam de forma desordenada como poder ser visto um exemplo na Figura 2.12.

Figura 2.9 – Imagem de partículas de metacaulim obtida por microscópio eletrônico



Fonte: Konan et al., 2009, p. 105

Figura 2.10 – Curvas do comportamento térmico do caulim (TG/DTA)



Fonte: Shvarzman et al., 2003, p. 408.

O tratamento térmico da caulinita para obtenção de uma pozolana tem sido tema de vários trabalhos que mostram os efeitos da temperatura de calcinação, como também da sua composição química e mineralógica na desidroxilação/amorfização da caulinita (PÉRA e AMROUZ, 1998; BARATA, 1998; KAKALI et al., 2001; SHVARZMAN et al., 2003; OLIVEIRA e BARBOSA, 2005; ILIĆ et al., 2010; LARGO et al., 2011).

Para verificação de que o processo de tratamento térmico é eficiente na produção da pozolana, é feita uma análise do potencial pozolânico do material, que é a capacidade do material de reagir com o hidróxido de cálcio. Quanto maior a quantidade de hidróxido de cálcio consumido maior é a atividade pozolânica da pozolana (MASSAZA, 1998). Através de ensaios como, difração de raios-x (DRX), termogravimetria (TG), método Chapelle e através a evolução da resistência mecânica ao longo do tempo, conforme cita Nita (2006), esse potencial pozolânico pode ser avaliado.

De acordo com Nita (2006), as análises por DRX, TG e o método Chapelle são técnicas que avaliam a evolução dos produtos hidratados formados numa mistura contendo material pozolânico e são métodos diretos de medição da atividade pozolânica. Pelo DRX é possível identificar as fases cristalinas presentes em um material; e para verificar a atividade pozolânica observa-se a evolução da intensidade do pico de portlandita, ou seja, observa-se se o hidróxido de cálcio está sendo consumido ou não. A redução na intensidade desse pico indica o consumo do hidróxido de cálcio. No caso da TG, verificam-se as transformações de massa das substâncias na amostra, provocadas por um aquecimento, e a partir de uma faixa de temperatura identificada é possível saber onde começam as reações de desidratação, oxidação etc. (IONASHIRO, 2004). Então, conhecendo qual evento térmico ocorre nessa faixa de temperatura, se pode estimar a quantidade de certo composto químico se fazendo uso de cálculo estequiométrico. A decomposição do hidróxido de cálcio ocorre em torno de 500°C, e a verificação da atividade pozolânica se dá pela diminuição do pico correspondente a essa faixa de temperatura. No método de Chapelle se verifica a atividade pozolânica através do consumo de hidróxido de cálcio para uma suspensão contendo 1g de CaO puro e 1g de pozolana em 250 ml de água. A mistura é colocada em um erlenmeyer em banho-maria a 90°C com agitação mecânica durante 16 horas. Após o resfriamento da amostra coloca-se uma solução de sacarose, depois adiciona-se fenolftaleína e por fim faz-se uma titulação de HCl 0,1N. Com os dados obtém-se o resultado através de uma equação (ver NITA, 2006 – pág. 12) em mg Ca(OH)₂/g ou mg CaO/g. Os resultados para o metacaulim se encontram geralmente entre valores de 550 mg a 820 mg Ca(OH)₂/g (ILIĆ et al., 2010).

Com relação à verificação da atividade pozolânica através da resistência mecânica ao longo do tempo existem normas brasileiras e internacionais. No Brasil as normas NBR 5751 e 5752 (1992) tratam da avaliação da evolução da resistência ao longo do tempo em misturas contendo cal ou cimento Portland e a pozolana a ser estudada. De acordo com a NBR 12653 (2012) para que o material pozolânico seja considerado de qualidade os resultados de atividade pozolânica devem obedecer aos seguintes requisitos: resistência aos 28 dias da mistura maior que 75% em relação a uma amostra contendo apenas cimento Portland e de 6,0 MPa para uma amostra com cal e pozolana para a idade de 7 dias. Muitos trabalhos, que estão apresentados a seguir, têm mostrado resultados sobre a atividade pozolânica de diversos tipos de metacaulim.

Péra e Amrouz (1998), através das técnicas de TG e resistência mecânica (conforme norma francesa), mostraram que os resíduos da indústria de papel quando calcinados entre 700⁰C e 750⁰C se transformam em uma metacaulim de alta reatividade e que para 850⁰C essa reatividade diminuiu. Barata (1998) verificou que calcinando os resíduos da mineração do caulim em temperaturas entre 700⁰C e 800⁰C foi possível obter um metacaulim de ótima qualidade, verificando a atividade pozolânica através da resistência mecânica de acordo com a norma brasileira.

Kakali et al. (2001) estudou vários tipos de caulim com composições químicas diferentes calcinados a 650⁰C e verificou o efeito da atividade pozolânica através do DRX e TG. O autor concluiu que a atividade pozolânica da metacaulinita é fortemente influenciada pela cristalinidade do caulim de origem. Uma caulinita muito bem ordenada se transforma em uma metacaulinita de menor reatividade.

Shvarzman et al., (2003) estudou o efeito do grau de desidroxilação/amorfização (D_{TG}), na atividade pozolânica da caulinita através da análise por TG, DRX e resistência mecânica. O autor tomou como base para seu estudo o trabalho de Rahier et al. (2000) e propôs um método de cálculo estimativo para a determinação quantitativa do grau de amorfização usando os dados de DTA/TGA e DRX combinados. O valor desse grau varia entre 0 e 1, onde 1 corresponde ao grau máximo de amorfização. Temperaturas de calcinação entre 400⁰C e 700⁰C foram avaliadas. Neste trabalho se verificou o grau de amorfização da pozolana para temperaturas de calcinação diferentes. Então em seu trabalho é mostrado que para temperaturas abaixo de 450⁰C o caulim apresentou baixo nível de grau de amorfização (menos que 0,18). Entre 450⁰C e 570⁰C esse grau aumentou consideravelmente (0,95) e para o intervalo de 570⁰C e 700⁰C a caulinita foi completamente desidroxilada apresentando grau

de amorfização entre 0,95 e 1,0. No estudo de Ilić et al. (2010) foi mostrado que um metacaulim, obtido da queima de uma argila caulínica, pode alcançar um grau de desidroxilação de 0,97 a uma temperatura de 650⁰C com tempo de aquecimento de 90 minutos. Ainda em seu trabalho o autor mostrou que esse metacaulim tem reatividade pozolânica de 0,65g de Ca(OH)₂ / g de metacaulim determinado através do método de Chapelle.

Em Oliveira e Barbosa (2005) a atividade pozolânica de um caulim calcinado foi estudada para três temperaturas diferentes (700⁰C, 800⁰C e 900⁰C) e duas finuras (passante na peneira n^o 200 e 325). O trabalho mostrou que temperaturas entre 700⁰C e 800⁰C foram suficientes para obtenção de um metacaulim com bom desempenho quanto substituído parcialmente pelo cimento Portland e que o mais fino foi o melhor. Os índices de atividade pozolânico com cal e com cimento Portland atingiram valores acima daqueles exigidos pela norma brasileira.

Largo et al. (2011) estudou a ativação térmica de resíduos a base de argila caulínica e verificou que as condições ótimas do tratamento térmico para obtenção do metacaulim ocorreu a uma temperatura de 650⁰C durante um período de aquecimento de 2 horas. Com esse tratamento térmico foi possível reduzir a compactação da metacaulinita, prevenir a descarbonatação da calcita e destruir qualquer material orgânico presente no resíduo.

De forma geral esses trabalhos citados mostram que independente da origem do caulim é possível obter uma metacaulim de boa qualidade usando um tratamento adequado, como moagem e calcinação com temperaturas entre 700⁰C e 900⁰C. Entretanto segundo Santos (1992) um caulim com alto teor de SiO₂ terá sua reatividade comprometida, enquanto que um maior teor de Al₂O₃ fornecerá uma maior atividade pozolânica ao metacaulim. Na Tabela 2.2, apresentada a seguir, é mostrada a composição química de cinco caulins estudados nos trabalhos citados anteriormente para a produção do metacaulim.

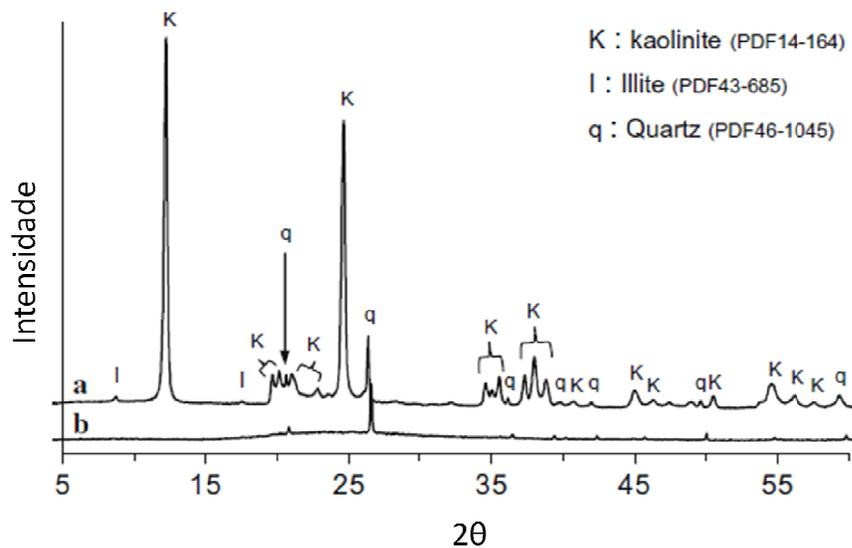
Quanto à composição mineralógica do caulim as principais fases cristalinas que podem ser encontradas são caulinita, quartzo, ilita, feldspato, anatase e hematita (SANTOS, 1992; SHVARZMAN et al., 2003; MURRAY, 2007; KONAN et al., 2009). A principal diferença do caulim e do metacaulim quanto a sua mineralogia, é que os picos referentes à caulinita, identificados no difratograma de raios-X, desaparecem indicando sua amorfização. Na Figura 2.11 são apresentados os difratogramas típicos de caulim e metacaulim.

Tabela 2.2 Composição química de diferentes caulins

Caulim*	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O
1	47,41	38,00	traços	traços	0,40	0,50	0,08
2	56,17	41,67	-	-	0	-	-
3	65,92	22,56	0,36	-	-	0,57	-
4	47,85	38,20	0,32	-	0,30	0,27	-
5	48,00	31,75	1,00	0,48	4,38	1,50	0,16

*Fonte de onde foram retirados os dados de cada de tipo de caulim: 1 e 2= Oliveira e Barbosa (2005); 3=Nóbrega (2007); 4=Konan et al. (2009); Sharvzman et al. (2003).

Figura 2.11 – Difratomogramas do caulim (a) e do metacaulim (b)



Fonte: Konan et al., 2009, p. 105.

Como base no parágrafo anterior é possível observar que o caulim 3 é que pode produzir uma pozolana com menor reatividade devido ao seu alto teor de sílica (SiO₂). E comparando o teor de Al₂O₃ vê-se que o caulim 2 é o que apresenta maior teor, o que contribui para obtenção de metacaulim de boa atividade pozolânica.

Essas características químicas e mineralógicas do metacaulim influenciam diretamente na sua capacidade de reação pozolânica. De modo geral as adições minerais reagem quimicamente com o hidróxido de cálcio [Ca(OH)₂] formado durante a hidratação do cimento Portland. Essa reação pode ser lenta ou rápida dependendo dessas características. Mas além das características químicas e mineralógicas do metacaulim terem influência na sua

reatividade outra importante característica é a sua finura. A finura influencia de forma física na reação pozolânica. Partículas mais finas podem contribuir para um aumento da reatividade.

Da literatura é bem conhecido que a finura das adições minerais influencia também diretamente nas propriedades de argamassas e concretos no estado fresco e endurecido. Os principais efeitos causados pela finura no estado endurecido de um modo geral são (METHA e MONTEIRO, 2008; DAL MOLIN, 2005):

- Efeito fíler: aumento da densidade da mistura resultante do preenchimento dos vazios pelas minúsculas partículas, cujo diâmetro médio é semelhante ou menor que as do cimento;

- Refinamento da estrutura dos poros e dos produtos de hidratação do cimento: as pequenas partículas podem agir como pontos de nucleação para os produtos hidratação.

- Alteração da microestrutura da zona da transição: ocorre uma interferência na movimentação das partículas de água em relação aos sólidos os da mistura reduzindo ou eliminando o acúmulo de água livre que fica retido sob os agregados.

No estado fresco, uma das primeiras propriedades a sofrer alterações devido às essas adições é a trabalhabilidade. No trabalho realizado por Lacerda e Helene (2005) os concretos estudados com adição mineral apresentaram um melhora da trabalhabilidade comparados com um de referência. O autor explica que essa melhora pode ser atribuída a presença de um material muito fino em quantidade adequada e as propriedades intrínsecas referentes a cada tipo de adição. No trabalho em questão o autor estudou o efeito da sílica ativa e do metacaulim nessa propriedade. Ele relatou então a seguinte situação:

- para a sílica ativa há um efeito de rolamento provocado pelo formato esférico das partículas da sílica facilitando assim a movimentação dos agregados na pasta.

- no caso do metacaulim esse efeito é, possivelmente, outro que não o rolamento já que a forma de suas partículas não é esférica, e sim lamelar como já discutido anteriormente. Então, nesse caso, pode ser levado em conta que há um efeito de deslizamento, onde a placas minúsculas deslizam uma sobre as outras. Segundo o mesmo autor (apud VAN VLACK, 1989) esse deslizamento ocorre com facilidade devido ao fato que as finas placas estarem fracamente ligadas entre si e a absorção de água na superfície das camadas dos cristais acentua o escorregamento, funcionando como um lubrificante.

Por fim o autor constatou que o concreto com metacaulim apresentou melhor trabalhabilidade comparado com aquele com a sílica ativa, visto que com a sílica o concreto se apresentou muito coeso dificultando o seu manuseio.

A finura do metacaulim é muito variável em função do seu processo de refinamento. Alguns valores de finura mostrados com base em alguns trabalhos são colocados na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 Valores de finuras de vários metacaulins

Caulim	Área específica (m²/g)	Método	Dados
1	2,09	Blaine	Oliveira e Barbosa (2005)
2	1,93	Blaine	Oliveira e Barbosa (2005)
3	1,21	Blaine	Nóbrega (2007)
4	11,10	BET	Konan et al. (2009)
5	15,90	BET	Shvarzman et al. (2003)

De acordo com os dados da Tabela 2.3 comparando os valores de finuras dos caulins 1, 2 e 3 vê-se que o caulim 1 é o mais fino entre eles. Já entre os caulins 4 e 5, o número 5 é o mais fino. Diante desses dados, é possível presumir que o caulim 1 e o 5 promoveriam melhores efeitos em uma argamassa quanto a trabalhabilidade e propriedades endurecidas conforme as justificativas já comentadas.

Esses efeitos tanto no estado fresco como endurecidos são regidos principalmente pelas características da pasta (STRUBLE E LEI, 1995; BANFILL, 1994; FERRARIS et al., 2001). As modificações causadas na trabalhabilidade de uma argamassa, por exemplo, está relacionada diretamente com as características microestruturais de sua pasta fresca, o qual envolve o conceito de propriedades reológicas de misturas coloidais. As interações microestruturais envolvem as ligações que acontecem entre as partículas e que influenciam no escoamento da mistura, e esta pode ser floculada ou dispersa devido às interações interpartículas.

Em resumo

O conteúdo abordado até aqui mostra as características do caulim e as possibilidades de seu uso na indústria da construção civil, assim como também as vantagens e potencial do uso

dos seus resíduos, provenientes do seu processo de industrialização, como material de construção.

Os estudos sobre uso desses resíduos, em sua maioria, têm sido mais voltados para aplicação como material pozolânico, após passar por um processo de tratamento (peneiramento e/ou moagem e calcinação). Poucos trabalhos têm abordado o aproveitamento desse resíduo através de um tratamento que não envolva a moagem, visto que esta etapa é considerada de alto custo. Também estudos que envolvam seu potencial de utilização *in natura* na construção, têm sido pouco explorados, especialmente no que diz respeito às argamassas de cal. Então diante disto, este trabalho estudará o resíduo como material pozolânico, obtido apenas pelo peneiramento e calcinação, assim como também seu uso *in natura* no desempenho das propriedades frescas e endurecidas de argamassas de cal. Para isto serão investigadas as propriedades de pasta de cal contendo o resíduo calcinado e também de argamassas no qual será incluído o uso do resíduo *in natura* como material inerte (agregado miúdo). Portanto nos próximos itens será feita uma abordagem através da revisão de literatura sobre as características de pastas cimentícias e de argamassas, tanto no estado fresco como no estado endurecido.

2.3 PROPRIEDADES DE PASTAS CIMENTÍCIAS

O estudo das propriedades de pastas cimentícias envolve verificações tanto no estado fresco como também no estado endurecido. No estado fresco o comportamento destas pastas pode ser avaliado através dos parâmetros reológicos que regem sua trabalhabilidade. No estado endurecido informações quanto à resistência mecânica, porosidade e reação dos produtos de hidratação podem ser obtidas.

No meio científico é frequentemente assumido que através do conhecimento das propriedades de pastas é possível entender melhor o comportamento de argamassas e concretos tanto no seu estado fresco como no estado endurecido.

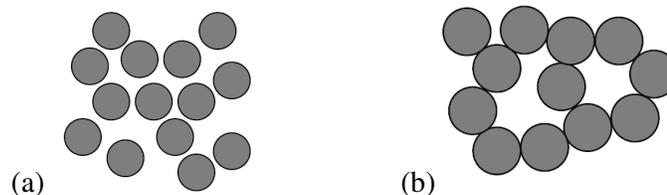
2.3.1 Propriedades reológicas de sistemas coloidais

As superfícies dos colóides frequentemente têm uma leve carga positiva ou negativa. Esta carga é devida à sua composição química e à estrutura do cristal. A superfície se encontra incompleta e os íons nela não estão balanceados, então a carga é produzida. Daí as

partículas podem sofrer forças de repulsão ou de atração. Quando as partículas coloidais se aproximam uma da outra e acontece a repulsão entre elas, ou seja, elas não se aglomeram, e isso é devido às forças eletrostáticas. Se elas conseguem ficar muito próximas uma das outras, isto é, aglomerar-se, então essa atração é devido às forças de van der Waals. Essas forças têm influência no comportamento reológico de suspensões, as quais podem ser dispersas ou floculadas.

De acordo com as referências já citadas anteriormente sobre este tema, numa suspensão dispersa as partículas tem um arranjo randômico em um meio dispersante. Elas ficam em constante movimento devido ao movimento Browniano e, portanto podem entrar em contato umas com as outras, mas as forças eletrostáticas fazem com que essas partículas não se aglomerem. Já numa suspensão floculada, as partículas se aglomeram formando uma estrutura de rede tridimensional. As suspensões dispersas são mais fluidas, mais fáceis de misturar e escoar que as floculadas. Na Figura 2.9 é mostrado um desenho esquemático de exemplos de partículas dispersas e floculadas.

Figura 2.12 – Partículas (a) dispersas e (b) floculadas



Fonte: Struble, 2009, p. 12.

A reologia de suspensões depende do equilíbrio de três principais forças: (1) difusão Browniana, (2) interações hidrodinâmicas e (3) das forças interpartículas. E estas forças principais dependem de fatores tais como: volume de partículas no meio dispersante, da forma e distribuição dos tamanhos das partículas e das forças de interações entre elas (BARNES et al., 1989; SANTOS; 1992; TRADOR, 2010). Esta última já discutida nos parágrafos anteriores.

Conforme as mesmas referências citadas no parágrafo anterior, o volume de partículas numa suspensão influencia diretamente na viscosidade do fluido. Quanto maior a concentração de partículas maior viscosidade. Este efeito é causado pelo empacotamento máximo das partículas que é influenciado pela forma e arranjo dessas partículas. Na Tabela 2.4 são ilustrados exemplos de empacotamento máximo de várias frações. No caso das

partículas não esféricas, o empacotamento é pobre devido ao mau preenchimento dos espaços vazios, o que leva a uma diminuição da viscosidade.

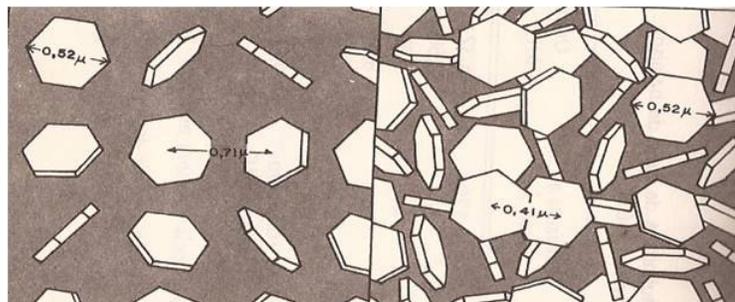
Tabela 2.4 Valores de máximo empacotamento de frações de vários arranjos de esferas monodispersas

Arranjo	Máximo empacotamento
Cubo simples	0,50
Empacotamento de Folhas hexagonais	0,605
Empacotamento randômico	0,637
Empacotamento de cubo de corpo centrado	0,68
Empacotamento de cubo de face centrada	0,74

Fonte: traduzido de Barnes et al., 1989, p. 120.

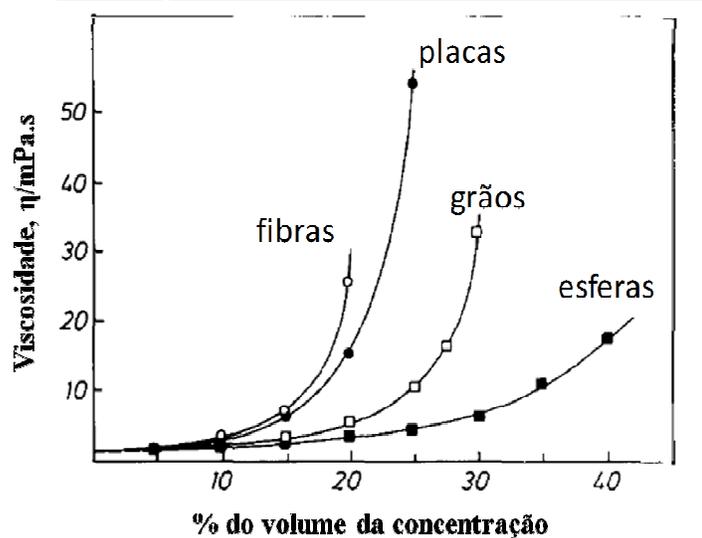
Entretanto em suspensões com alto volume de partículas não esféricas concentradas, a viscosidade aumenta. As partículas poderão estabelecer ligações entre si formando um reticulado mais ou menos rígido que prenderá a água e aumentará a viscosidade (BARNES et al., 1989; SANTOS, 1992). Na Figura 2.10 é mostrada uma ilustração de partículas monodispersas para dois tipos de concentração. E na Figura 2.11 é apresentado o comportamento da variação da viscosidade em função do volume de concentração para vários formatos de partículas.

Figura 2.13 – Partículas cauliniticas monodispersas em duas concentrações



Fonte: Santos, 1992, p. 118

Figura 2.14 – Influência da viscosidade para diferentes formatos de partícula em uma concentração a uma taxa de cisalhamento de 300 s-1



Fonte: Barnes et al., 1989, p. 124

Partículas assimétricas tem um forte efeito na viscosidade intrínseca e no empacotamento máximo, conseqüentemente na relação concentração/viscosidade. Da Figura 2.11 é possível ver que quanto menos esférica é a partícula maior é a viscosidade para um mesmo volume de fase.

O conteúdo apresentado aqui sobre os colóides é apenas um conhecimento breve sobre os fatores microestruturais que influenciam na reologia de suspensões. Um estudo mais profundo sobre esses fatores, como por exemplo, a influência das forças interpartículas (repulsão ou atração) que provocam a aglomeração ou floculação de uma suspensão é avaliado através de medidas eletrocinéticas que não faz parte do escopo deste trabalho.

2.3.2 Propriedades reológicas de pastas cimentícias no estado fresco

A avaliação das pastas no seu estado fresco está diretamente ligada ao estudo de uma simulação das solicitações que essa pasta pode sofrer durante sua mistura, transporte e aplicação. Os materiais constituintes e a relação água/ligante têm um papel fundamental nas propriedades da pasta. Alguns fatores relacionados a esses materiais podem afetar diretamente a trabalhabilidade da pasta, como por exemplo: a finura do aglomerante, a forma da partícula e a origem mineralógica da mesma, como já discutido anteriormente.

Para entender esse comportamento é necessário conhecer os parâmetros reológicos do material através do estudo da sua reologia. Reologia é a ciência que estuda a deformação e o fluxo de um material. A deformação de um corpo pode ser dividida em dois tipos: espontânea e reversível, conhecida como elasticidade, e irreversível, chamada de escoamento.

Para o entendimento do comportamento reológico das pastas cimentícias, várias técnicas podem ser utilizadas tais como: reometria de fluxo e oscilação, o método do espalhamento pelo mini-cone, escoamento pelo Funil de Marsh, método do Squeeze flow (sendo este menos usual em pastas) e através do Vane test. Todos esses métodos, com exceção da reometria, fornecem dados a cerca das características reológicas, como tensão de escoamento e consistência de forma indireta. Só por meio da reometria de fluxo e oscilação é possível obter as características reológicas de um material de forma mais direta e completa. Neste trabalho a avaliação do comportamento reológico das pastas de cal-metacaulim será avaliada através da reometria de fluxo e oscilatória.

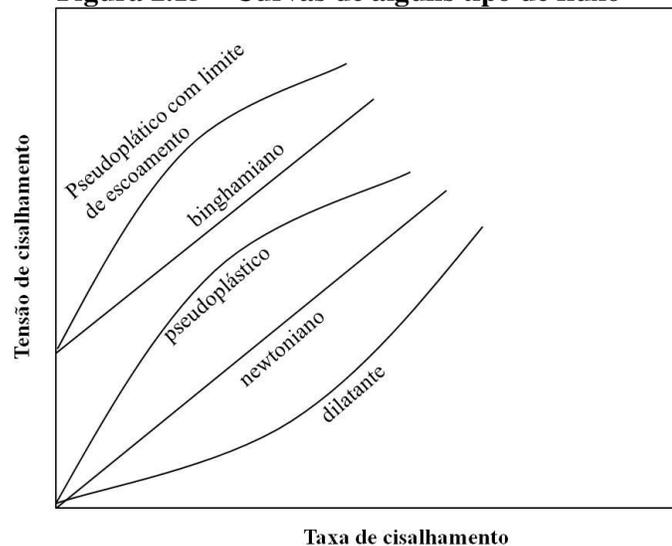
Reologia de Fluxo

O fluxo de materiais na engenharia se refere a dois tipos: laminar e turbulento (MACHADO, 2002). Ainda conforme o mesmo autor, fluxo laminar é aquele onde as camadas do fluido se deslocam em linha reta ou curva, paralelas a direção do escoamento. Já o fluxo turbulento se caracteriza pelo deslocamento de pequenas massas de fluidos ao longo do canal de fluxo.

De modo geral os materiais se classificam como sólido, líquidos e gasosos. Mas, a maioria dos corpos reais não se comporta nem como sólidos e nem como líquidos ideais. Um grande número de líquidos utilizados na atualidade no mercado apresenta comportamento reológico entre o líquido e o sólido ideal, ou seja, são parcialmente viscosos e elásticos, chamados de viscoelásticos (MACHADO, 2002). Os materiais a base de cimento têm comportamento viscoelástico conforme Struble e Lei (1995).

Da literatura é conhecido que os fluidos se classificam em não-Newtoniano e Newtonianos. Os fluidos não-Newtonianos se classificam como Binghamiano, pseudoplásticos e dilatantes. O comportamento destes é definido pela relação entre tensão de cisalhamento e taxa de cisalhamento. A representação gráfica dessas duas variáveis fornece a curva de fluxo, a qual pode ser vista na Figura 2.15, onde para cada tipo de fluido é mostrada sua curva de fluxo.

Figura 2.15 – Curvas de alguns tipo de fluxo



Os fluidos Newtonianos são fluidos onde a relação entre tensão cisalhante e a taxa de cisalhamento é constante e sua curva começa na origem do gráfico, ou seja, sua viscosidade é única, constante. A equação que rege esse tipo de fluido é dada por:

$$\tau = \mu \dot{\gamma} \quad (\text{Equação 2.1})$$

onde, τ é a tensão de cisalhamento, μ é a viscosidade e $\dot{\gamma}$ a taxa de cisalhamento.

As argamassas e concretos são classificados como fluidos não-Newtonianos. Vários estudos sobre reologia de materiais cimentícios têm indicado que o comportamento dessas misturas segue de forma aproximada ao modelo Bingham (TARTTESSAL, 1976 apud AZEREDO, 2008; BANFILL, 1994, STRUBLE E LEI, 1995). O modelo de Bingham define o fluido através de dois parâmetros, a tensão de escoamento inicial (τ_0) e a viscosidade:

$$\tau = \tau_0 + \mu \dot{\gamma} \quad (\text{Equação 2.2})$$

De acordo com Ferraris et al. (2001) para a determinação dos parâmetros de Bingham há duas possibilidades:

- (1) A tensão aplicada ao material é aumentada lentamente e a taxa de cisalhamento é medida. Quando a tensão atinge um valor alto suficiente para fazer a mistura escoar, então o ponto em que isso acontece é a tensão de escoamento e a inclinação da reta acima desse ponto é a viscosidade.

- (2) A mistura é cisalhada a uma alta taxa e cisalhamento antes do teste, e daí essa taxa é diminuída gradualmente e a tensão é medida. A relação entre a tensão e a taxa é plotada e o ponto de interseção onde a taxa é zero é a tensão de escoamento e inclinação da curva acima deste ponto é a viscosidade.

Além do modelo de Bingham, Ferraris et al. (2001) cita em seu trabalho que para o concreto auto adensável (CAA), por exemplo, o modelo que melhor descreve o comportamento reológico desse concreto é o de Herschel Bulkley (HB). Este modelo também é conhecido como fluido de potência com limite de escoamento e é definido por três parâmetros. Na Figura 2.12 ele está representado pela curva que indica um comportamento de um fluido pseudoplástico com limite de escoamento. A equação que o define é:

$$\tau = \tau_0 + k(\dot{\gamma})^n \quad (\text{Equação 2.3})$$

k e n são as constantes que definem a viscosidade do fluido, neste caso ela não pode ser calculada diretamente como no modelo de Bingham.

Da literatura é conhecido que o comportamento reológico de concretos e argamassas é muito influenciado pela sua pasta no estado fresco. Com isso vários estudos vêm sendo realizados a cerca da determinação dos parâmetros reológicos dessas pastas a fim de entender melhor o comportamento dos concretos e argamassas no estado fresco.

Nos estudos de Banfill e Frías (2007), Banfill et al. (2009), Janotka et al. (2009) Mansour et al. (2010) e Safi et al. (2011) têm mostrado o comportamento reológico de pastas cimentícias contendo adições pozolânicas, e em todos eles as curvas de fluxo obtidas se ajustaram melhor ao modelo de Herschel Bulkley.

No trabalho de Banfill e Frías (2007), pastas de cimento Portland contendo resíduo da indústria de papel foram comparadas com o desempenho de pastas cimentícias contendo metacaulim comercial, o qual concluiu que o resíduo apresentou efeito similar ao do metacaulim comercial. No trabalho de Janotka et al., (2009) pastas de cimento Portland contendo até 40% de metacaulim foram avaliadas no estado fresco e os resultados do comportamento reológico indicaram que como aumento do teor de MC a tensão de escoamento também aumentou. O estudo de Safi et al., (2009) avaliou o comportamento de CAA onde foram incorporadas adições de silte calcinado e/ou escória de alto forno. Os resultados apontaram que o concreto com a escória de alto forno apresentou melhor

comportamento reológico que as misturas que não o continha, ou seja, neste caso melhor capacidade de escoamento. Também no trabalho realizado por Mansour et. al. (2010) as pastas de cimento Portland contendo metacaulim apresentaram curvas de escoamento semelhantes ao modelo de HB.

O conteúdo abordado até aqui sobre reologia tratou dos conceitos mais gerais e dos parâmetros de definição da lei reológica de um fluido numa visão da viscosimetria, assim como também os trabalhos citados como referência trataram desta mesma temática. Os testes realizados nos trabalhos de referência para determinação de parâmetros como viscosidade e tensão de escoamento foram com base na análise do fluxo através da aplicação de uma força ou deformação medindo então a resistência desse material ao esforço aplicado. Segundo Quarçione (2008) este tipo de estudo em pastas cimentícias é de grande valia quando se quer avaliar o comportamento desse material durante seu manuseio e aplicação. Porém, ainda segundo o mesmo autor, quando se pretende avaliar a cinética das reações, a consolidação da estrutura ou a influência de adições o melhor é se estudar esses materiais através de ensaios reológicos oscilatórios ou dinâmicos. Estes ensaios envolvem o método do cisalhamento oscilatório, onde uma tensão é aplicada e em seguida retirada abruptamente, verificando então a fluência e relaxação.

Reologia Dinâmica ou Oscilatória

Para se determinar os parâmetros reológicos dos modelos viscoelásticos é necessário aplicar tensões ou deformações oscilatórias (MACHADO, 2002). O cisalhamento oscilatório é um método dinâmico na qual a tensão é oscilada de acordo com uma função senoidal (SHULTZ e STRUBLE, 1993). Ainda segundo Shultz e Struble (1993) pela limitação de deformação para pequenas amplitudes (< 1%), as partículas ficam em contato mais próximo entre si e são capazes de se recuperarem elasticamente, de forma que a microestrutura não seja perturbada e a pasta se comporte como um sólido.

Em testes oscilatórios a resposta do material à tensão aplicada fornece os parâmetros diretamente proporcionais ao seu módulo complexo (G^*), o qual representa a sua resistência total a uma deformação aplicada. Esse módulo é definido matematicamente pela seguinte equação:

$$G^* = G' + iG'' \quad (\text{Equação 2.4})$$

Onde G' corresponde ao módulo elástico, G'' é o módulo viscoso e i é um número complexo. O G' está relacionado ao armazenamento de energia elástica durante a deformação e sua liberação após a retirada da sollicitação. Já o G'' está associado à dissipação de energia como calor durante a deformação do material. Quando G'' é maior que G' durante todo o processo de ensaio diz-se que o material responde como um líquido e na situação contrária o material é considerado sólido (SHULTZ E STRUBLE, 1993). As equações matemáticas que definem esses dois módulos são:

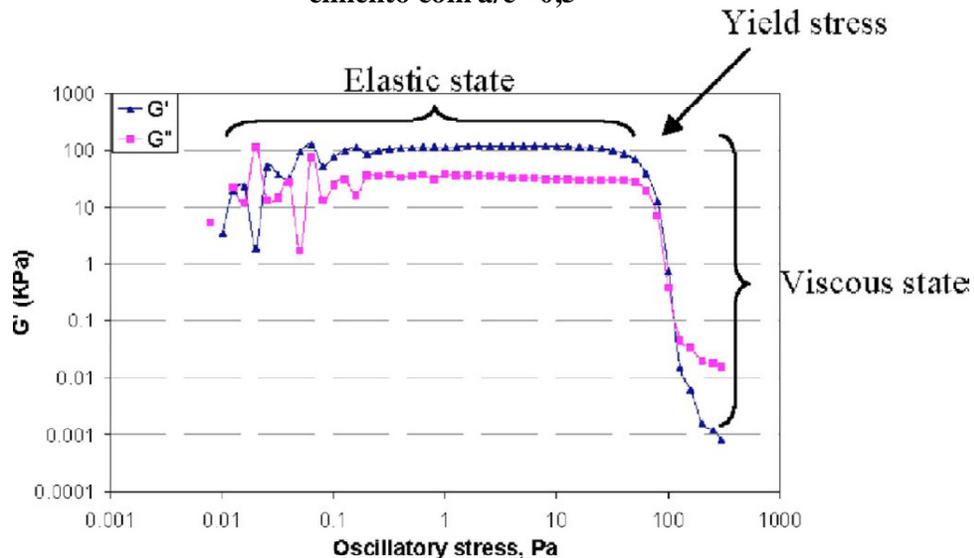
$$G' = G^* \cos \delta \quad (\text{Equação 2.5})$$

$$G'' = G^* \sin \delta \quad (\text{Equação 2.6})$$

Quando um material é puramente viscoso seu ângulo de mudança de fase é de 90° e consequentemente seu módulo de viscoso é igual a zero, e então $G^*=G'$. Por outro lado se o material é puramente elástico o ângulo de fase é zero e $G''=0$, logo $G^*=G''$.

Estudos usando esses testes oscilatórios na reologia de materiais cimentícios ainda são pouco difundidos. Essa técnica vem sendo mais explorada completamente em polímeros e suspensões, desde então o método tem sido aplicado em misturas de polímeros mais cimento Portland, mas bem pouco tem sido explorado em pastas contendo só o cimento. O trabalho desenvolvido por Shultz e Struble (1993) mostra que essa técnica é totalmente viável para avaliar misturas a base de cimento Portland. Desde então alguns poucos trabalhos têm estudado esse tipo de pasta através desse método (PAPO E CAUFIN, 1991; STRUBLE et al., 2000; CHEN et al., 2006; NEHDI E AL MARTINI, 2007; MIKANOVIC E JOLICEOUR, 2008; MANSOUR et al., 2010). Na Figura 2.16 é mostrado um gráfico da tensão oscilatória em função dos valores de G' e G'' de uma pasta de cimento Portland com relação água/cimento 0,50, onde “yield stress” indica a tensão de escoamento dessa pasta. Esse gráfico representa um comportamento típico de pastas cimentícias no que diz respeito a reologia dinâmica.

Figura 2.16 – Curvas de G' e G'' em função da tensão cisalhante de uma pasta de cimento com $a/c=0,5$



Fonte: Nedhi e Al Martini, 2007, p. 1094

Dentre as referências citadas no parágrafo anterior apenas dois deles realizaram estudos em pastas de cimento Portland contendo adições minerais. O trabalho de Mikanovic e Joliceour (2008) estudou pastas de cimento Portland contendo fíler calcário e aditivo superplastificante. Os resultados sugeriram que em sistemas cimentícios há uma relação entre a reologia inicial do sistema e sua estabilidade quanto à exsudação e sedimentação. Mansour et al. (2010) estudou a influência do metacaulim na pasta de cimento usando a técnica dos testes oscilatórios. Os resultados mostraram que as pastas só de cimento Portland apresentaram comportamento elástico enquanto aquelas com metacaulim se mostraram como fluidos viscoelásticos.

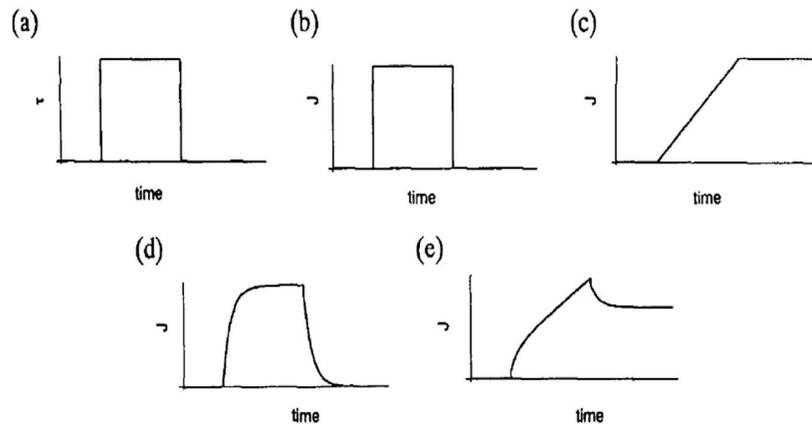
Como relação às pastas contendo somente cal ou cal+adição pozolânica não há ainda estudos que mostrem o comportamento desse material quando submetidos a ensaios dinâmicos. Diante disso, testes de reologia dinâmica neste tipo de pasta, serão explorados nesse trabalho para uma caracterização mais completa dos parâmetros reológicos dessas pastas. Também a fim de se verificar se há semelhança do comportamento dessas pastas com aquelas contendo cimento Portland e se apresenta boa trabalhabilidade conforme esses parâmetros.

Fluência e Relaxação

De acordo com Struble e Shultz (1993) quando uma tensão é repentinamente e abruptamente imposta, mantida controlada por certo intervalo de tempo e depois liberada (Figura 2.17a) os materiais sujeitos a isso são esperado se comportar como:

- (1) Um sólido elástico ideal, que responde a uma tensão imposta com uma deformação instantânea característica. A deformação é recuperada assim que a tensão é aliviada (Figura 2.17b);
- (2) Para um líquido viscoso ideal não há nenhuma deformação instantânea em resposta a uma tensão imposta. Nenhuma deformação é recuperada quando a tensão é liberada (Figura 2.17c).
- (3) Um sólido viscoelástico (Figura 2.17d) responde a uma tensão aplicada com uma deformação característica, mas essa resposta é dependente do tempo. A recuperação da deformação, quando a carga é aliviada, ocorre instantaneamente para uma parte dessa deformação, a outra parte restante sofre uma recuperação dependente do tempo, uma recuperação elástica retardada;
- (4) Do mesmo modo, um líquido viscoelástico (Figura 2.17e) apresenta um comportamento intermediário entre um sólido elástico e um líquido viscoso. Ele responde a uma tensão imposta com uma deformação instantânea característica e uma deformação elástica retardada. Quando a tensão é removida há a recuperação de uma parte rápida e da outra parte retardada, mas a deformação total não é recuperada completamente.

Figura 2.17 – Tensão aplicada (a) e resposta ideal de fluência e relaxação (b-e) de vários tipos de fluido

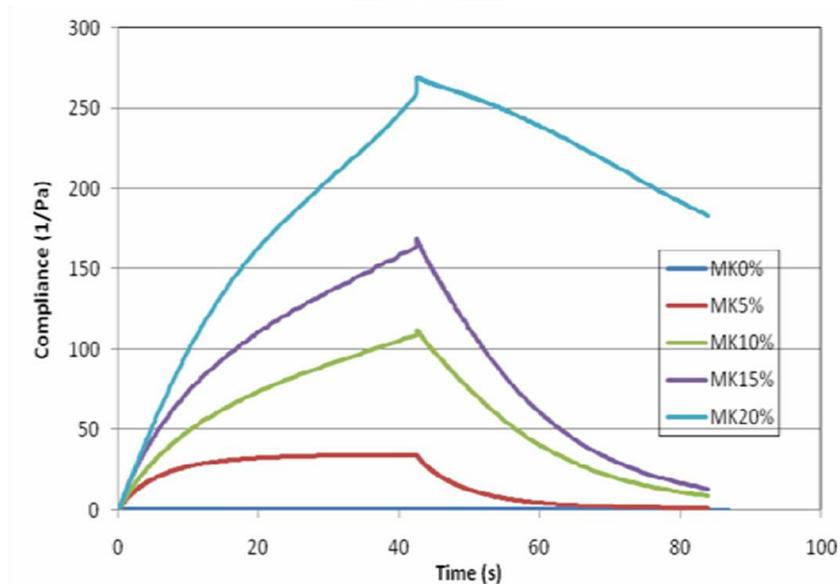


Fonte: Struble e Shultz, 1993, p. 1371.

Os experimentos usando a fluência, para materiais viscoelásticos, mostra a natureza básica de sua resposta permitindo determinar se ele é um sólido com uma parte viscosa ou um líquido com uma parte elástica em seu comportamento. Alguns poucos trabalhos têm explorado essa característica em pastas cimentícias (STRUBLE E LEI, 1995; STRUBLE E SHULTZ, 1993; MANSOUR et. al, 2010). Dentre os trabalhos de referência, aquele realizado por Mansour et. al (2010) foi o único encontrado até então que mostra o comportamento de pastas cimentícias contendo metacaulim quanto aos testes de fluência e relaxação (Figura 2.18). Na Figura 2.18 é mostrado que o comportamento de todas as pastas é tipicamente de fluidos viscoelásticos (conforme Figura 2.16e). A deformação foi maior com o aumento do teor de metacaulim nas pastas. A mistura descrita como MK 0% representa a pasta contendo apenas cimento Portland.

Assim como para os testes de reologia oscilatória, também não há registros de testes de fluência e relaxação envolvendo pastas de cal ou mesmo de cal+adição pozolânica. Então visando dá uma contribuição à literatura quanto às características desse tipo de pasta e verificar qual é seu comportamento dentro daqueles tipos mostrados na Figura 2.17, este trabalho também avaliará as pastas quanto aos testes de fluência e relaxação.

Figura 2.18 – Curvas de fluência e relaxação de pastas de cimento Portland com metacaulim



Fonte: Masur et. al., 2010, p. 450.

Com base no exposto aqui sobre o estudo da reologia de pastas cimentícias, observa-se que a maioria dos trabalhos trata do comportamento reológico de pastas de cimento Portland com ou sem adições minerais. Estudos acerca das pastas de cal-pozolana ainda não foram encontrados, seja quanto a reologia de fluxo como também para oscilatória.

Então com o objetivo de avaliar o comportamento das pastas a base cal no estado fresco, este trabalho se propõe a estudar as características reológicas de pastas de cal e de cal-metacaulim.

2.3.3 Propriedades microestruturais de pastas cimentícias no estado endurecido

A fim de buscar um melhor entendimento do desempenho de argamassas no estado endurecido, como por exemplo, a relação das resistências mecânicas, absorção de água por capilaridade com sua microestrutura, pastas endurecidas foram avaliadas através de algumas técnicas de análises microestruturais. Essas técnicas envolveram a difração de raios-x, as análises térmicas e a microscopia eletrônica de varredura. Através delas foi possível acompanhar a formação e evolução dos produtos de hidratação ao longo do tempo nessas pastas, observando então o processo de reação pozolânica ao longo do tempo.

2.3.3.1 Reações Pozolânicas e Produtos de Hidratação

A pozolana é um material silicoso ou silcoaluminoso que por si só possui pouco ou nenhum poder aglomerante, mas que quando finamente dividido e misturado com água, reage com o hidróxido de cálcio $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ formando compostos de propriedades cimentícias (NBR 12653, 1992; SABIR et al., 2001). Esse processo é conhecido por reação pozolânica.

O uso de adições minerais, como as pozolanas, na indústria da construção tem ganhado cada vez mais destaque por trazer vantagens na produção de aglomerantes. Seu uso substituindo parcialmente o clínquer ou o cimento pode reduzir o consumo de energia gasta para a fabricação do material, já que algumas dessas adições não precisam ser calcinadas. Também contribui para uma redução na emissão de CO_2 no meio ambiente no processo de produção de cimento Portland, já que para cada tonelada de clínquer é gerada uma tonelada de CO_2 (JOHN, 200). Além disso, a incorporação dessas adições promove melhora nas características técnicas de argamassas e concretos, pois ajuda a reduzir a porosidade, que consequentemente contribui para maiores resistências e durabilidade. E ainda reduz o calor de hidratação, evitando as fissuras de origem térmicas (MEHTA e MONTEIRO, 2008).

Dentre as adições que vêm sendo utilizadas e estudadas o metacaulim tem recebido considerável interesse nos últimos anos. Muito desse interesse é focado no consumo do $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$, o qual é formado na hidratação do cimento Portland e responsável pela pobre durabilidade do material (SABIR et al. 2001). O metacaulim reage com esse HC, diminuindo sua quantidade na pasta e também formando outros produtos cimentícios, e então melhorando as propriedades de argamassas e concretos quanto ao ataque a sulfatos, a reação álcali-sílica e também aumentando sua resistência mecânica. Mas vale ressaltar que as propriedades físicas, como finura, e químicas, como o teor de material amorfo do metacaulim, irão influenciar nesse consumo de HC.

Os principais produtos de hidratação formados entre os materiais pozolânicos e o hidróxido de cálcio, de acordo com a literatura (MURAT, 1983; SERRY et al., 1984; TAYLOR, 1997; AMBROISE et al. 1994; BAKOLAS et al., 2006; CABRERA E ROJAS, 2001), são:

- 1) Silicato de cálcio hidratado (CSH)
- 2) Stratlingita ou gellenita hidratada (C_2ASH_8)
- 3) Aluminatos de cálcio hidratado (C_3AH_6 , C_4AH_{13})
- 4) Carboaluminatos ($\text{C}_3\text{A}\bar{\text{C}}\text{H}_{11}$, $\text{C}_4\text{A}\bar{\text{C}}\text{H}_{11}$, $\text{C}_4\text{A}\bar{\text{C}}\text{H}_{12}$)

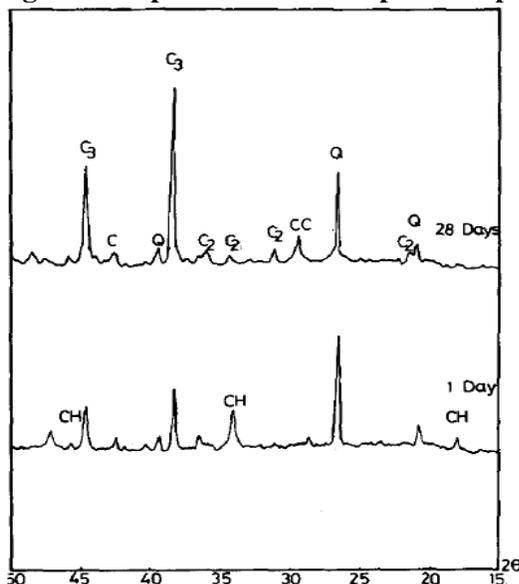
As fases citadas não são formadas de uma só vez e nem em todo tipo de mistura contendo MC. Vários fatores podem influenciar na formação dos produtos de hidratação. Os principais fatores são: composição química e mineralógica do MC, condições de cura como temperatura, umidade relativa (UR) do ambiente, tempo de cura, a relação MC/hidróxido de cálcio etc. (MURAT, 1983; AMBROISE et al., 1994; TAYLOR, 1997; SABIR et al., 2001). Alguns trabalhos sobre as reações pozolânicas em misturas contendo MC são enumerados a seguir. Os principais pontos desses estudos em relação à formação dos produtos de hidratação nestas misturas são destacados.

Vários trabalhos já foram feitos sobre a investigação dos produtos formados entre metacaulim e hidróxido de cálcio. Murat (1983) investigou o processo de hidratação até 28 dias de uma mistura de hidróxido cálcio, MC e água, onde as relações MC/hidróxido de cálcio foi igual a 1 e água/mistura sólida igual a 0,75. As amostras foram curadas em ambiente úmido em uma temperatura de 20⁰C. E os principais produtos formados foram a stratlingita, o CSH e alguma quantidade de C₄AH₁₃. Ainda neste estudo o autor constatou que a adição de areia à mistura e o aumento do teor de água diminuíram as resistências aos 28 dias. Entretanto quando se estudou só a pasta, a resistência aumentou para um maior de teor de MC.

Em Serry et al. (1984) quatro misturas com diferentes relação MC/HC foram avaliadas. Cada mistura foi submetida a cura úmida sob temperatura ambiente até 28 dias. Os resultados apontaram a stratlingita como o principal produto hidratado e que sua quantidade aumenta com o tempo de cura. Também a hidroganada (C₃AH₆) foi detectada em misturas com baixo teor de cal e aumentou com o tempo de cura. O CSH também foi detectado, mas apenas através das análises térmicas (TG/DTA), pois devido a sua pobre cristalinidade não foi possível detectá-lo pela difração de raios-X (DRX). O HC foi consumido quase completamente para períodos de cura de 28 dias para a mistura com maior teor de MC. Na Figura 2.19 é apresentado o difratograma obtido por este autor da mistura com maior teor de MC onde pode ser visto que o HC foi consumido aos 28 dias.

É interessante notar que ambos os trabalhos avaliaram a reação pozolânica sob cura úmida e praticamente sob a mesma condição de temperatura. No primeiro estudo a fase C₄AH₁₃ foi encontrada, enquanto que no segundo encontrou-se C₃AH₆. Este fato se deve à proporção química entre AS₂/HC na mistura, que é influenciada pelo grau de amorfização do MC, segundo justifica Murat (1983).

Figura 2.19 – Difratoograma de pastas de cal-MC para tempos de cura diferentes



CC-CaCO₃; C₂-C₂ASH₈; C₃-C₃AH₆; Q-quartzo e CH-hidróxido de cálcio.

Fonte: Serry et. al, 1983, p. 106

No trabalho de Silva e Glasser (1993) também diferentes misturas contendo MC e HC foram estudadas. Diferente dos dois trabalhos citados anteriormente, neste as amostras foram submetidas a diferentes temperaturas de cura, variando de 25^oC a 85^oC e avaliadas até a idade de 180 dias. C₂ASH₈, CSH e C₄AH₁₃ apareceram como as principais fases formadas nas misturas curadas a 25^oC, enquanto que a hidrogenada (C₃AH₆) só apareceu naquelas curadas a partir de 50^oC. O autor conclui que há uma extensiva formação de uma série de elementos contendo sílica e possivelmente hidrogenadas deficientes em alumina, como o desenvolvimento do C-A-S-H e por fim uma cristalização da gismondina (CAS₂H₄) que ocorre a 85^oC. Além disso, se comprova que em temperaturas mais elevadas a reação pozolânica é acelerada. É interessante notar que no trabalho de Serry et. al (1983) a hidrogenada também é detectada apesar das diferentes condições de cura em relação ao estudo de Silva e Glasser (1993), o que mostra que os resultados desses autores não corroboram neste aspecto.

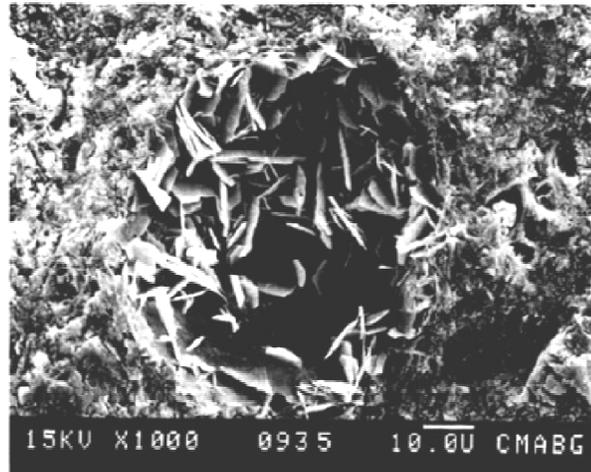
Já no caso do estudo realizado por Cabrera e Rojas (2001) em pastas de cal-metacaulim (relação 1:1 em massa) a hidrogenada também foi encontrada. As amostras foram envolvidas em sacos plásticos lacrados e colocadas numa banheira térmica a uma temperatura de 60^oC. O autor verificou a formação dos produtos hidratados para vários intervalos de tempo, em horas, até 9 dias. O CSH foi detectado com até 6 horas de hidratação, a stratlingita

e o C_4AH_{13} apareceram a partir de 12 horas. Em outro trabalho dos mesmos autores (ROJAS E CABRERA, 2002) é feita uma comparação da velocidade de hidratação no mesmo tipo de pasta quando curadas a $20^{\circ}C$ e a $60^{\circ}C$. Na cura a $60^{\circ}C$, o consumo de cal foi em torno de 82% enquanto que para $20^{\circ}C$, essa taxa foi de 18%. Para este último o HC foi consumido completamente aos 180 dias de cura. Porém até 123 dias as amostras a $60^{\circ}C$ mostraram cerca de 6% de cal livre. Para as primeiras o CSH foi a principal fase formada, depois surgiram a stratlingita e C_4AH_{13} , e finalmente a hidrogenada, a qual foi a principal fase para as amostras curadas em temperatura mais elevada.

Em todos os trabalhos citados até este momento neste item, as fases enumeradas de 1 a 3 foram os principais produtos de hidratação encontrados nos sistemas cal-MC-água. No estudo realizado por Frías Rojas e Sánchez Rojas (2003) os produtos formados nas pastas de cal-MC e cimento portland-MC, com até 25% de MC curados em ambiente a uma temperatura de $60^{\circ}C$, foram comparados. Como destaque desse estudo, os resultados indicaram o surgimento da fase $C_4A\bar{C}H_{11}$ para a mistura cimento-10% com MC e a ausência da hidrogenada nessas pastas. O aparecimento de $C_4A\bar{C}H_{11}$ foi atribuído à presença de CO_2 na pasta vindo provavelmente de duas fontes diferentes: da presença do gás atmosférico durante a preparação da mistura ou uma pequena quantidade de CO_2 pode ter sido dissolvida na água de amassamento durante a mistura. A stratlingita também aparece como a principal fase hidratada para os dois tipos de pastas. Ambroise et al. (1994) relata em seu estudo que a stratlingita precipita quando o teor de MC é maior que 30% (Figura 2.20), porém ele não relaciona esta fase com a diminuição de resistência que ocorreu nas misturas com teores de MC maiores que 30%. O autor atribuiu a menor resistência dessas misturas devido à presença de partículas de MC não reagidas.

Outro ponto em comum nos trabalhos até aqui citados, é que a stratlingita sempre aparece como uma das principais fases formadas proveniente da reação pozolânica, seja com o cimento Portland ou a cal. Além disso, a forma como ela aparece numa mistura de cal-pozolana também não tem sido evidenciada na maioria dos trabalhos relacionados à hidratação dessas pastas bem como sua relação com a resistência mecânica. Alguns poucos trabalhos que presumem a influência dessa fase nas resistências de argamassas, por exemplo, divergem de seus pontos de vista, como será discutido adiante.

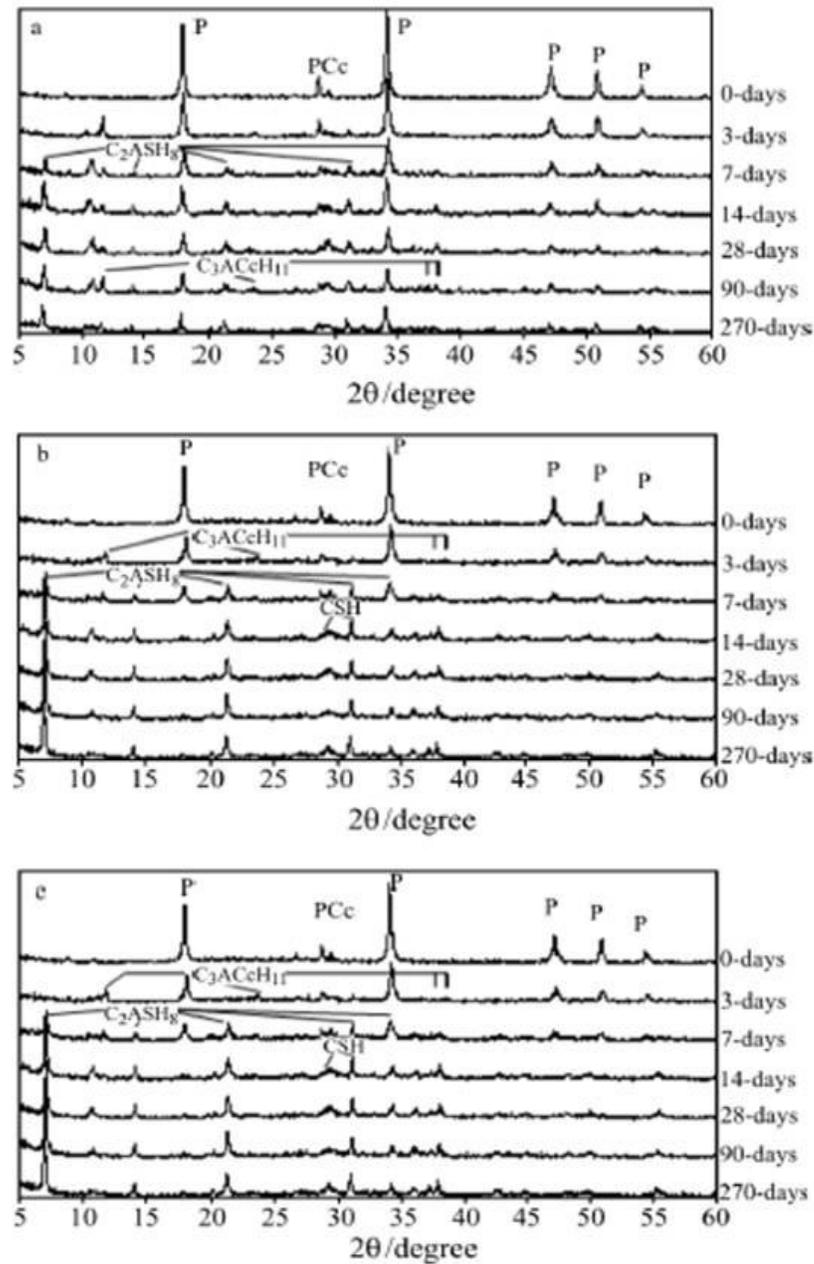
Figura 2.20 – Cristalização da stratlingita nos poros de uma pasta de cimento Portland-MC (50%-50%)



Fonte: Ambroise et al., 1998, p. 166

Em outro estudo (BAKOLAS et al., 2006) a fase $C_4A\bar{C}H_{11}$, além da stratlingita, também foi detectada, e a fase C_4AH_{13} não foi formada até 270 dias de cura. Neste trabalho três relações MC/HC (0,5; 1 e 2) foram avaliadas para um período de cura de até 270 dias. A cura foi a $20^{\circ}C$ em ambiente com umidade relativa $99\% \pm 1$. O autor atribui o aparecimento de $C_4A\bar{C}H_{11}$ a presença de $CaCO_3$ na cal utilizada para preparação das misturas. Ainda no mesmo trabalho são mostrados os resultados para resistências mecânica dessas pastas, onde se concluiu que a mistura com relação 1:1-MC/HC apresentou maiores resistências, na ordem de 14 MPa aos 90 dias e que para as misturas com relação 1:2-MC/HC houve maior consumo da portlandita. Nas Figuras 2.21 são mostrados os difratogramas das pastas estudadas ao longo do tempo de cura.

Figura 2.21 – DRX de pastas de cal-metaulim: (a) MC05, (b) MC1 e (c) MC2, onde P=Portlandita e Cc=Calcita



Fonte: Bakolas et al., 2006, p.161

Também no trabalho realizado por Gameiro et al., (2012) na hidratação de misturas contendo vários teores de MC, variando de 5 a 50%, para uma relação 1:1 - cal:MC em amostras curadas a 20°C em cura úmida (UR > 95%) até 180 dias, o $C_4A\bar{C}H_{11}$ também apareceu como produto hidratado. É colocado como em destaque que as principais fases formadas foram a stratlingita, monocarboaluminato, C_4AH_{13} , portlandita e calcita. Em seu

trabalho o autor constata que a stratlingita aumenta com o tempo de cura e também em função do maior teor de MC, e o $C_4A\bar{C}H_{11}$ diminui ao longo do tempo. O mesmo ainda comenta que a stratlingita é suposta como sendo um produto que contribui para a resistência mecânica já que esta aumenta em função do teor de MC. Outro ponto interessante é que a hidroganada também é detectada e é mencionada como sendo uma fase responsável pela diminuição de resistência mecânica de pastas e argamassas. O estudo ainda aponta que uma mistura com 50% de MC apresentou maior atividade pozolânica até os 180 dias. Nas Figuras 2.21 e 2.22 são mostrados os difratogramas das amostras com 50% e 5% de MC, respectivamente. Observa-se que para 50%-50% de cal-MC o pico referente ao hidróxido e cálcio já não é visto em nenhuma das idades de cura comparando com aquela mistura de 50%-5%.

Figura 2.22 – DRX de pastas de cal-MC (50% -50%) ao longo do tempo

St: stratlingita; Q:quartzo; C:calcite; P:portlandita; M:monocarboaluminate; A: C_4AH_{13} ; S:CSH e $D:Ca_7Al(OH)_7 \cdot 6.5H_2O$

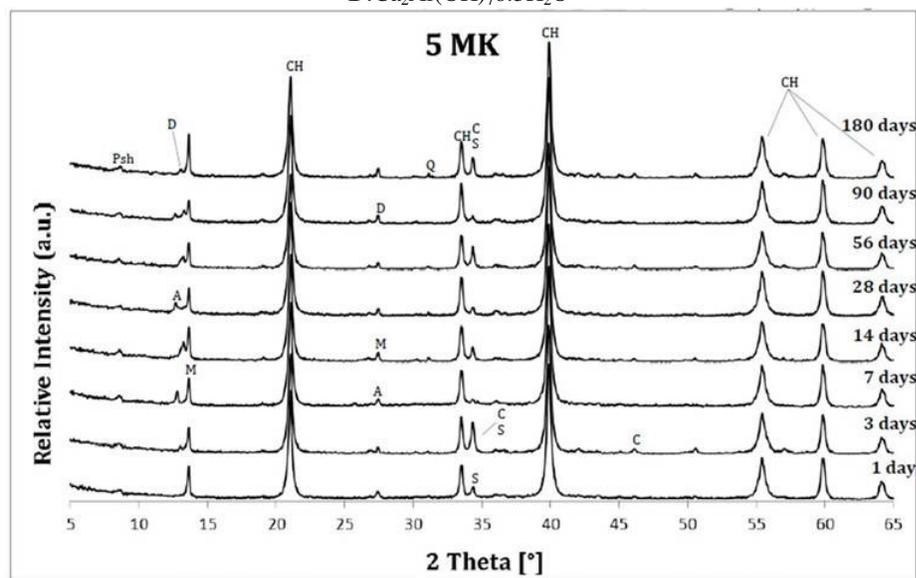


Fig. 2 – XRD patterns of 5MK paste. Q - Quartz, A - C_4AH_{13}
M - Monocarboaluminate ; C - Calcite; S – CSH, CH - Portlandite
D – $Ca_7Al(OH)_7 \cdot 6.5H_2O$; Psh – Peak attributed to the sample holder.

Fonte: Gameiro et al., 2012, p. 38.

Em resumo, os seguintes pontos sobre a formação dos produtos hidratados misturas contendo cal-MC podem ser destacados com base nos trabalhos citados:

- (1) As pastas foram avaliadas em quase todos os trabalhos em condição de cura úmida;
- (2) A formação das fases C_3AH_6 e C_4AH_{13} nas pastas e cal-MC não aparecem ao mesmo tempo e elas dependem do grau de amorfização do MC;
- (3) A hidroganada (C_3AH_6) foi destacada como uma fase comum quando as pastas form curadas em ambientes com temperaturas acima de $50^{\circ}C$. Porém alguns estudos a encontraram também quando a cura ocorreu em temperatura ambiente e algumas vezes ela nem foi formada.
- (4) O $C_4A\bar{C}H_{11}$ têm sido encontrada nesse tipo de mistura, onde se atribui seu aparecimento à presença de CO_2 durante a cura ou devido à presença de $CaCO_3$ livre na cal utilizada para a mistura.
- (5) A stratlingita foi encontrada em todos os estudos destacados nesta seção quando a cura foi úmida. Esta fase foi destacada como a responsável pelo ganho ou perda de resistência mecânica em argamassas. Mas esse ponto não ficou bem esclarecido nesses estudos.

Ainda pode-se destacar que em todos os estudos citados até o momento, o metacaulim utilizado sempre foi comercial ou oriundo da calcinação do caulim obtido no mercado local. Entretanto alguns estudos também têm investigado o resíduo de caulim como material pozolânico, e verificado os produtos de hidratação formados quando estes reagem com cal e o seu grau de atividade pozolânica. Dentre esses vários estudos, aquele realizado por Pera e Amrouz (1998) aparece como um dos pioneiros no que diz respeito o uso de resíduo caulínico. Em seu trabalho, os autores avaliaram a atividade pozolânica do resíduo da indústria de papel calcinado a $700^{\circ}C$, $750^{\circ}C$ e $800^{\circ}C$ em misturas com 50%-50% resíduo-cal. Os principais produtos hidratados encontrados foram o CSH, $C_4A\bar{C}H_{11}$ e $Ca(OH)_2$ até 28 dias de cura úmida a uma temperatura ambiente. O autor cita que a formação do $C_4A\bar{C}H_{11}$ foi devido à presença do carbonato de cálcio presente no resíduo mesmo depois de calcinado. Os autores ainda destacam que esse resíduo apresentou maior pozolanicidade que os metacaulins comercialmente disponíveis, apesar de um menor teor de caulinita. Isto é atribuída a presença

de defeitos superficiais nas partículas do resíduo ocorrido durante o processo de queima, o qual favorece a atividade pozolânica.

Ainda em outro trabalho (García et al., 2009) foram estudadas as fases formadas num sistema pozolana/cal/água, onde a pozolana utilizada era proveniente dos resíduos de uma indústria que recicla papel. O resíduo foi queimado a 700⁰C, depois foi moído e peneirado na malha 45 µm. As amostras foram curadas em um dissolução saturada de CaO e foram colocadas em um forno elétrico a 40⁰C até 360 dias. O estudo apontou que os produtos de hidratação foram o CSH gel, a tobermorita, a stratlingita, os compostos de hidrotalcita e aluminatos de cálcio hidratado.

Diante do conteúdo exposto aqui e das lacunas sobre as propriedades de pastas/argamassas no estado fresco e endurecido, este trabalho pretende tentar esclarecer algumas dessas lacunas encontradas na literatura revista.

Uma revisão sobre os conceitos gerais das propriedades de argamassas fresca e endurecida é abordada a seguir, assim como também alguns dos principais trabalhos realizados sobre argamassas de cal-pozolana existentes na literatura.

2.4 PROPRIEDADES DAS ARGAMASSAS

Assim como nas pastas, as propriedades das argamassas também serão estudadas tanto no seu estado fresco como endurecido. Agora, na mistura além da interferência dos aglomerantes nessas propriedades também se terá a influência do agregado miúdo.

A influência do agregado nas propriedades da argamassa será discutida nos dois próximos subitens, assim como também os ensaios utilizados nesse trabalho para o estudo das mesmas.

2.4.1 Estado fresco

As propriedades das argamassas em seu estado fresco estão diretamente ligadas a sua trabalhabilidade, manuseio e aplicação enquanto esta ainda não começou a endurecer. Uma correta adequação de suas características reológicas às diversas solicitações envolvidas no momento da sua aplicação contribui para obtenção das máximas propriedades finais determinadas pelas características de formulação (CARDOSO et. al., 2010).

As características reológicas de uma argamassa são muito complexas. Esses parâmetros geralmente são avaliados através de métodos simples como o da mesa de escoamento, do cone de Abrams ou do penetrômetro. Além desses ainda existem outros métodos tais como o do “Squeeze-flow”, usado principalmente no estudo do comportamento de argamassas industrializadas de cimento Portland, e que indica o tempo além do qual a argamassa não deveria ser mais trabalhada; o Vane test mede a tensão limite de escoamento, determinando de forma indireta a consistência. Vários trabalhos, no Brasil, têm utilizado o “Squeeze Flow”, como em Cardoso et. al. (2005), Silva et al. (2005), Cardoso et al. (2009), Betioli et al. (2009) etc., assim como também o Vane test (ALVES, 2002; DO Ó, 2004; BAUER et al., 2007). Através desses métodos só é possível obter apenas um parâmetro, seja relacionado à viscosidade ou a tensão de cisalhamento, os outros são obtidos de forma indireta.

Para uma análise mais precisa e direta desse comportamento reológico são necessários ao menos dois parâmetros: a tensão de cisalhamento inicial e a viscosidade (BANFILL, 1994; TATTERSALL, 1976 apud AZEREDO, 2008). E isso só é possível através do uso de um reômetro. No Brasil o estudo envolvendo o uso de reômetros para argamassas e pastas ainda é incipiente. O uso de reômetros tem sido mais frequente no estudo de pastas cimentícias. Um dos motivos seria o fato da não disponibilidade desse tipo de equipamento para estudo em argamassas.

Neste trabalho as argamassas no estado fresco foram estudadas através da sua consistência pelo método da mesa conforme NBR 13276 (2005) e também pela sua densidade de massa fresca de acordo com a NBR 13278 (2005).

Segundo Cincotto et al. (1995) a consistência é a propriedade pela qual a argamassa no estado fresco tende a resistir à deformação, não existindo uma unidade definida que a quantifique. No entanto, vários autores classificam as argamassas segundo esta propriedade, em argamassas secas, plásticas ou fluidas (CINCOTTO et al., 1995). A consistência é diretamente determinada pelo conteúdo de água, sendo influenciada pelos seguintes fatores: relação água/aglomerante, relação aglomerante/areia, granulometria da areia, natureza e qualidade do aglomerante (SILVA, 2006).

A consistência pode ser influenciada pelo tipo, forma e características texturais do agregado, apesar de não haver trabalhos conclusivos que quantifiquem tal influência (ARAÚJO, 2001 apud SILVA, 2006). Segundo Carneiro (1999) a areia não contribui com as reações químicas do endurecimento da argamassa, mas influencia no estado fresco pela

composição granulométrica; o formato dos grãos interfere na trabalhabilidade e na retenção de água; nas resistências mecânicas, na capacidade de deformação, na permeabilidade.

As características granulométricas, segundo Tristão (1995) e Carneiro (1999), influenciam nos volumes de vazios máximos e mínimos, causando uma variação na quantidade de aglomerante requerida na mistura. Quanto maior a continuidade na distribuição granulométrica do agregado, menor será o volume de vazio e menor é a necessidade de pasta para uma dada consistência. Carneiro (1999) em seu estudo coloca que a massa unitária e o índice de vazios calculado são “indicadores relevantes” para a avaliação da compacidade das areias, ressaltando que em conjunto com o coeficiente de uniformidade, deve-se analisar também o perfil da curva granulométrica. No entanto, estas considerações foram feitas para materiais monofásicos ou com pouca variação mineralógica nas frações, o que não é o caso do resíduo de caulim.

A densidade de massa fresca está relacionada com a quantidade de ar presente na argamassa fresca e que tem influência em sua massa fresca assim como também na densidade de massa endurecida (NAKAKURA, 2003). Ainda conforme o mesmo autor, o ar possui densidade menor que a argamassas e ocupa uma fração de seu volume.

A argamassa incorpora ar durante o período de mistura e atinge no máximo cerca de 3 a 4% do volume da mistura conforme Nakakura (2003). Esse teor de ar pode ser aumentado com o uso de aditivos incorporadores de ar. O teor de ar também influencia em características como as resistências mecânicas. Segundo Alves e Do Ó (2005) a incorporação de ar nas argamassas traz benefícios para algumas de suas propriedades tais como:

→Módulo de deformação que é normalmente reduzido, o aumenta a capacidade de deformação da argamassa;

→Retração que também é normalmente reduzida;

→Exsudação, também diminui;

→Massa específica que é reduzida.

Dentre alguns estudos realizados sobre as argamassas a base cal e de cal-pozolana no estado fresco, pode-se destacar aqueles realizados por Seabra et al. (2007); Seabra et al. (2009); Izaguirre et al. (2011) e Nóbrega et al. (2010). Os três primeiros tratam do estudo do comportamento de argamassas contendo apenas cal como ligante em função da adição de aditivos químicos, o qual não está no escopo deste trabalho. Em Nóbrega et al. (2010) a

trabalhabilidade de argamassas de cal-metacaulim é estudada através da mesa de consistência. Nesse estudo é mostrada a influência de dois tipos de metacaulim comercial nas propriedades frescas e endurecidas de argamassa de cal. Os resultados apontaram que quando o teor de MC foi menor em relação ao teor de cal, a trabalhabilidade das argamassas foi semelhante para os dois tipos de MC, enquanto que para um maior teor de MC houve influência nessa propriedade. Essa influência foi devido a diferença de finura entre os dois tipos de MC.

Estudos sobre as propriedades de argamassas frescas à base de cal têm sido pouco explorados. E de acordo com a literatura revisada são aqueles envolvendo cal-pozolana como ligante são ainda mais escassos. Portanto neste trabalho a influência do resíduo de caulim, tanto como aglomerante e como material inerte nas propriedades das argamassas frescas a base de cal, serão avaliada através das duas características descritas anteriormente.

2.4.2 Estado endurecido

As propriedades das argamassas no estado endurecido estão relacionadas diretamente com seu desempenho já depois de aplicadas, tais como, resistir aos esforços e deformações ao qual estão sujeitas, assim como também resistir às intempéries. As principais características estudadas no estado endurecido são: resistência à compressão, à flexão, de aderência, densidade de massa endurecida, absorção de água, módulo de deformação.

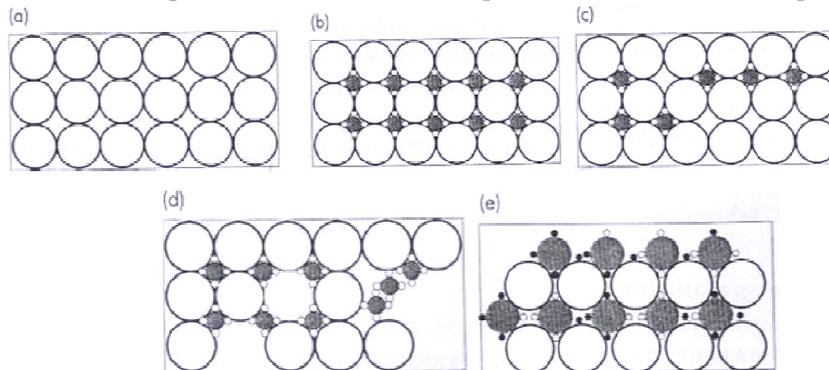
Todas essas características são afetadas pelo tipo de aglomerante e proporção do mesmo como também pelo tipo de agregado miúdo e sua granulometria, e pela relação água/aglomerante.

A relação água/aglomerante é determinante na resistência de argamassas. A lei de Abrams mostra que a resistência é inversamente proporcional ao valor dessa relação. O aumento da quantidade de água na mistura aumenta a porosidade, causando um enfraquecimento da matriz e conseqüentemente diminuindo a resistência (MEHTA e MONTEIRO, 2008). O resíduo de caulim por apresentar em sua constituição teores de argila, tem bastante influência sobre esta propriedade, já que seus grãos atraem mais água.

A forma, textura, origem mineralógica e composição granulométrica do agregado são fatores que contribuem para o bom desempenho de uma argamassa no seu estado endurecido. Tristão (1995) e Carneiro (1999) verificaram que a continuidade da curva de distribuição granulométrica aumenta a resistência à compressão, devido ao melhor empacotamento dos grãos do agregado. O estudo de empacotamento de partículas explica que a correta seleção da

proporção e do tamanho adequado dos materiais particulados é em função de se preencher os vazios maiores com partículas menores, cujos vazios serão preenchidos com partículas ainda menores e assim sucessivamente (OLIVEIRA et al., 2000 apud Nóbrega, 2007). Um esquema sobre isso está ilustrado na Figura 2.24.

Figura 2.24 – Efeito da quantidade e do tamanho das partículas na eficiência de empacotamento

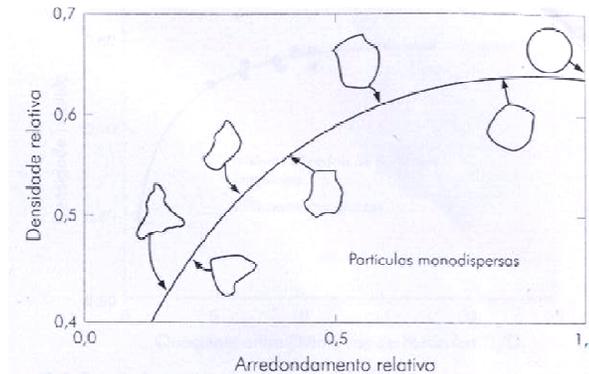


(a) sistema com único tamanho de partículas (monodisperso); (b) máxima densidade de empacotamento; (c) deficiência de partículas pequenas; (d) deficiência de partículas grandes; (e) distribuição inadequada de tamanhos de partículas.

Fonte: Oliveira et al., 2000 (apud Nóbrega, 2007), p. 35

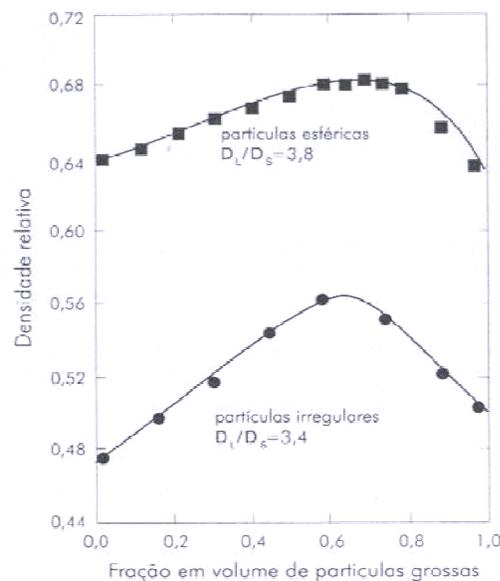
Outros fatores que afetam o empacotamento de partículas são a morfologia, porosidade e densidade das mesmas. Se seu formato tender a ser menos esférico, menor será a densidade de empacotamento de uma distribuição granulométrica. (Figura 2.25). Através do controle da distribuição granulométrica é possível otimizar a densidade de empacotamento em sistemas compostos por partículas não esféricas. Geralmente a densidade se eleva com o valor do quociente entre os tamanhos (diâmetros) das partículas maiores e das menores (Figura 2.26) (OLIVEIRA et al. 2000 apud NÓBREGA, 2007).

Figura 2.25 – Relação qualitativa existente entre a densidade relativa e o arredondamento relativo para empacotamento monodispersos aleatórios de partículas



Fonte: Oliveira et al., 2000 (apud Nóbrega, 2007), p. 36

Figura 2.26 – Dependência da densidade relativa de empacotamento em função da composição, para misturas de formato esférico e irregular



D_L = maior diâmetro da partícula e D_s = menor diâmetro da partícula

Fonte: Oliveira et al., 2000 (apud Nóbrega, 2007), p. 36

Devido à elevada quantidade possível de formatos de partículas e, da infinidade de combinações possíveis, é muito difícil desenvolver um sistema que possa prever o comportamento de misturas de partículas não esféricas. A única previsão é que à medida que as partículas tornam-se não esféricas, ocorrerá um decréscimo na densidade de empacotamento e de outras propriedades correlatas (OLIVEIRA et al., 2000 apud NÓBREGA, 2007)

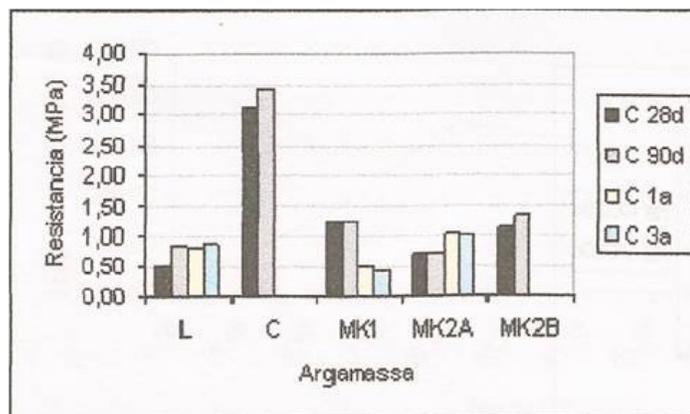
Dentre as características no estado endurecido citadas no primeiro parágrafo deste subitem, o presente estudo abordará a resistência à compressão e flexão, a densidade de massa endurecida, absorção de água e a variação de massa.

Resistência mecânica

A resistência mecânica das argamassas está relacionada à sua capacidade de resistir a esforços de tração, compressão ou cisalhamento, decorrentes de cargas estáticas ou dinâmicas atuantes nas edificações, ou decorrentes de efeitos das condições ambientais (NAKAKURA, 2003). A mais comumente determinada é a resistência de compressão, tanto em argamassas de revestimento e assentamento. Da literatura é conhecido que os principais fatores que influenciam a resistência mecânica são: o tipo de aglomerante, o agregado e a relação água/aglomerante.

Nos trabalhos realizados por Velosa et al. (2009); Nóbrega et al. (2010) e Aggelakopoulou et al. (2011), argamassas de cal-metacaulim foram estudadas para idades de cura de até 3 anos. A cura em todos os trabalhos se deu a uma temperatura ambiente com umidade relativa na ordem de 65%. Em Velosa et al. (2009), para um traço de 1:0,5:2,5-em volume (cal:MC:areia) a resistência compressão alcançou cerca de 1,5 MPa aos 90 dias (Figura 2.27).

Figura 2.27 – Resistência à compressão de argamassas de cal, de cimento e de cal-MC



L- argamassa de cal; C-argamassa de cimento Portland; MK- designa as argamassas contendo cal-MC, sendo a numeração 1 e 2 correspondente ao tipo de MC, e as letras correspondente ao tipo de traço

Fonte: Velosa et al., 2009, p. 5.

Já no estudo realizado por Nóbrega et al. (2010) a resistência das argamassas de cal-MC atingiu cerca de 7,5 MPa aos 28 dias para uma proporção em massa de 1:1:4 (cal:MC:areia) – ver resultado na Tabela 2.5.

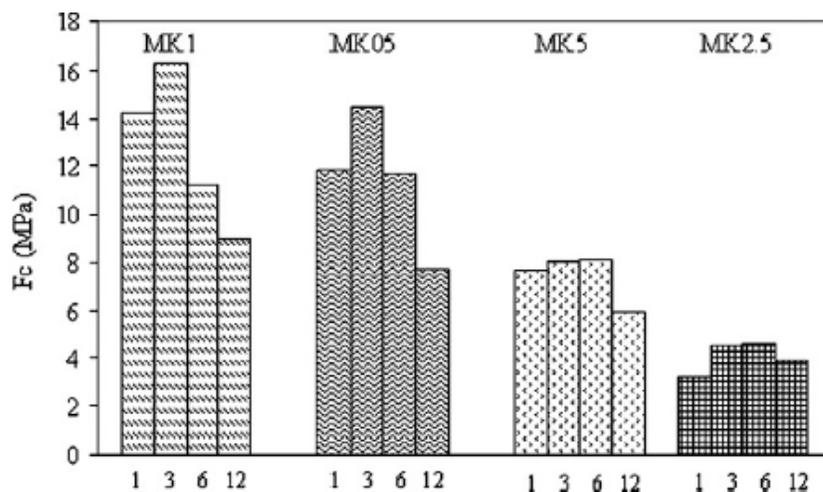
Tabela 2.5 Resistência à compressão e flexão de argamassas a base de cal-MC aos 28 dias

Argamassa	28 dias			1 ano		
	Tração (MPa)	Compressão (MPa)	Densidade de massa (kg/m ³)	Tração (MPa)	Compressão (MPa)	Densidade de massa (kg/m ³)
1:1:4 – MC1	1,30	6,60	1615	0,99	4,30	1597
1:1:4- MC2	1,29	7,40	1688	0,89	4,10	1600
1:0,5:4 – MC1	0,70	3,00	1650	0,67	1,83	1670
1:0,5:4- MC2	1,14	6,30	1655	0,63	3,20	1673

Fonte: Nóbrega et al., 2010, p. 7

Em Aggelakopoulou et al. (2011) essa mesma resistência atingiu valores de até 16 MPa aos 90 dias para um traço com 30% de aglomerante e 70% de agregado sendo o aglomerante composto por 50% de cal e 50% de metacaulim (MK1-ver Figura 2.28). As designações MK05, MK5 e MK2.5 correspondem as misturas com variação dos teores de cal-MC no alglomerante de 66%-34%; 84%-16% e 92%-8%, respectivamente.

Figura 2.28 – Resistência à compressão de argamassas de cal-MC para as idades de 1, 3, 6 e 12 meses



Fonte: Aggelakopoulou et al., 2011, p. 18

Comparando os resultados desses trabalhos, observa-se que em todos eles as resistências das argamassas apresentaram tendência de queda para idades a partir de 1 ano de cura, com exceção da argamassa MK2A, que teve sua resistência aumentada. O motivo para esse aumento de resistência nessa argamassa no estudo de Velosa et al. (2009) não foi esclarecido pelo autor. Também as razões para a queda de resistência ao longo do tempo não foram justificadas nem por Velosa et al. (2009) e nem pelos outros autores. Entretanto Nóbrega et al. (2010) sugere que essa queda se deve ao aparecimento de microfissuras causadas pela formação do carbonato de cálcio nas argamassas ao longo do tempo e Aggekapoulou et al. (2011) comenta sobre o efeito de microfissuras devido à retração. Além disso, o fato da cura ter sido ao ar também pode ter contribuído para que isto ocorresse.

Essa diminuição da resistência ao longo do tempo nesse tipo de argamassa ainda não tem sido totalmente explicada na literatura. Além disso, poucos são os trabalhos que mostram o comportamento dessas argamassas no que diz respeito às resistências mecânica para tempos de cura longos (maiores que 1 ano). Portanto este trabalho tentará contribuir para um melhor entendimento da ocorrência desse fato nessas argamassas.

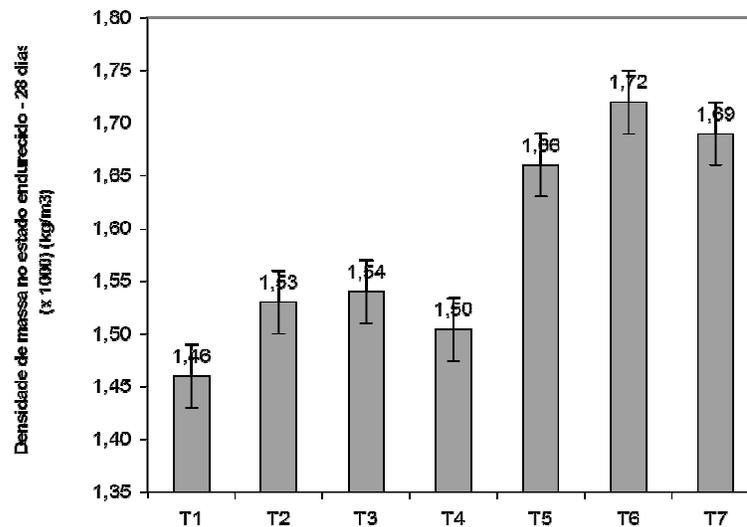
Densidade de Massa Endurecida

A densidade de massa no estado endurecido corresponde à relação entre a massa e o volume aparente da argamassa. Esta propriedade é um indicativo da compacidade, que vai resultar da proporção de agregado em relação ao aglomerante e também da distribuição granulométrica da mistura (NAKAKURA, 2003).

Com o valor da densidade de massa no estado endurecido pode-se determinar indiretamente o volume de vazios da argamassa. A NBR 13280 (2005) prescreve os procedimentos para a determinação desta propriedade.

Nóbrega (2007) verificou a densidade de argamassas de cimento Portland e cal contendo resíduos de caulim grosso (birra) e fino (borra) como material inerte comparando com uma argamassa industrializada e outra convencional (cimento:cal:areia) – ver Figura 2.29.

Figura 2.29 – Densidade de massa de argamassas de cimento Portland contendo resíduos de caulim



Fonte: Nóbrega, 2007, p. 90.

As argamassas T1, T2, T3 T4 e T5 são aquelas que contêm os resíduos em sua composição, enquanto que T6 e T7 representam a convencional e a industrializada, respectivamente. T2 e T3 contém o resíduo fino *in natura* (borra), T1 apenas a birra (o mais grosso) e T4 além da birra e da borra também há aditivo. O autor atribui a melhora da densidade de massa de T2 e T3 à presença dos finos da borra e birra, que provocou uma melhora da compacidade dessas argamassas. Observa-se também que as argamassas contendo os resíduos apresentaram valores de densidade entre 1400 a 1600 kg/m³, enquanto que as outras duas ficaram na ordem de 1700 kg/m³. Isso leva a presumir que para maiores valores de densidade maiores serão as resistências mecânicas, o qual foi mostrado pelo autor em eu trabalho.

Em outro estudo, Nóbrega et al. (2010), avaliou as densidades de massa de argamassas a base de cal-MC, onde dois tipos de MC comerciais foram utilizados. Os dados obtidos neste estudo estão apresentados na Tabela 2.5 apresentada anteriormente. Observa-se que para essas argamassas os valores de densidade se apresentaram muito semelhantes entre si, mesmo para diferentes tipos e teores de MC nas argamassas. Apesar dessa semelhança nos valores de densidade, as resistências à compressão tiveram variação significativa, o que leva crer que não há uma correspondência tão direta dessa propriedade em relação à resistência para argamassas sem cimento. O autor não explica essa relação em seu trabalho. Esse fato pode ser possivelmente explicado pela razão de que as argamassas podem ter uma

compacidade semelhante, mas essa compacidade pode ser devido ao empacotamento das partículas assim como também a formação dos produtos hidratados, o que influencia diretamente nas resistências.

Comparando os trabalhos, é interessante notar que como no primeiro estudo as argamassas continham cimento Portland como ligante, o autor verificou uma relação mais direta da densidade com a resistência. Já no caso das argamassas de cal-MC investigadas no segundo trabalho essa mesma relação não ocorreu. Tentando entender melhor esse comportamento, as densidades de massa das argamassas de cal-MC e cal também foram avaliadas neste trabalho.

Absorção de água por capilaridade

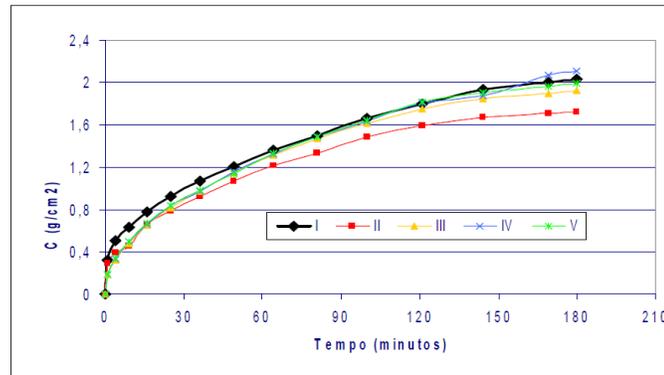
Os poros capilares de dimensões maiores que 50nm e as bolhas de ar incorporado de até 3 mm têm influência na permeabilidade. Os capilares são os espaços que ainda não foram preenchidos pelos compostos endurecidos do aglomerante (CARNEIRO, 1999). Então isto implica que quanto mais idade tiver a argamassa, ou seja, mais endurecida, a permeabilidade será menor. Carneiro (1999) ainda cita que o tempo de amassamento, se prolongado, incorpora ar, e a continuidade da composição granulométrica, que favorece o empacotamento da argamassa, podem afetar essa propriedade.

Em Nakakura (2003) se explica que a existência de poros interligados ou não de diferentes diâmetros, faz que alguns contribuam para a permeabilidade e outros não. Se a porosidade for elevada e os poros estiverem interligados, eles contribuem para o deslocamento de fluidos, de modo que a permeabilidade também pode ser alta. Por outro lado, se os poros forem descontínuos ou, de outro modo, ineficazes para o deslocamento de fluidos, a permeabilidade será baixa, mesmo com porosidade alta. Esta propriedade é avaliada pelo coeficiente de permeabilidade por capilaridade. O ensaio de capilaridade relaciona-se à permeabilidade enquanto o ensaio de absorção de água está ligado ao volume de vazios (poros). A norma brasileira que trata da determinação dessa propriedade é a NBR 9778 (ABNT 2005), que foi a utilizada nesse trabalho.

No trabalho realizado por Barbosa et al. (2006) argamassas de cal contendo vários teores de MC foram estudadas e comparadas com um argamassas de cimento Portland e cal (ver Figura 2.30). No que diz respeito a absorção de água as argamassas de cal-MC apresentaram comportamento semelhante com aquela de cimento Portland. O autor atribui

este fato ao melhor empacotamento na argamassa devido à presença do MC. Entretanto o mesmo autor não investigou o comportamento dessas argamassas ao longo do tempo de cura, ou seja, para idades superiores a 28 dias.

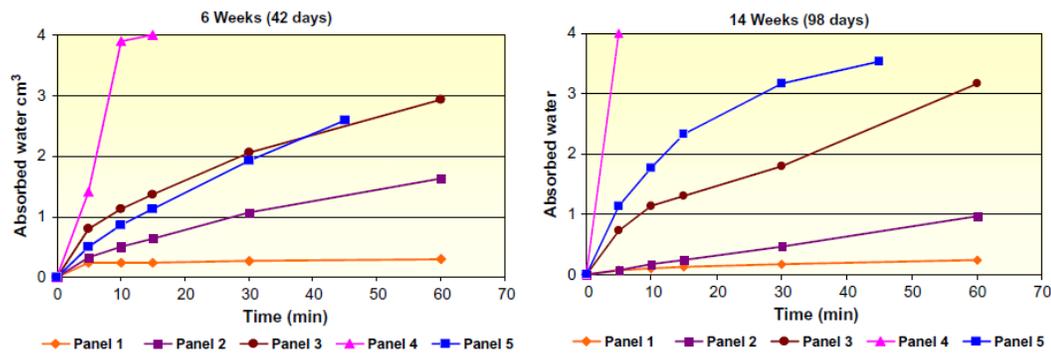
Figura 2.30 – Absorção por capilaridade de argamassas de cimento (I) e de cal-metacaulim com vários teores de MC (II, III, IV, V)



Fonte: Barbosa et al., 2006, p. 3973.

Em Veiga et al. (2009) argamassas com vários tipos de pozolana foram testadas em paredes de um forte da costa de Lisboa e o teor de água absorvido nelas foi verificado. Neste estudo o comportamento das argamassas foi avaliado ao longo do tempo de cura, 42 e 98 dias. De acordo com os dados obtidos pelo autor, aquela contendo cal+sílica ativa obteve maior teor de água enquanto que aquelas com cal+cal hidráulica e cal+cimento branco apresentaram menores teores, como mostrado na Figura 2.30. O autor explica que na argamassa de cal+sílica uma evaporação mais lenta tenha ocorrido devido a uma redução dos poros de permeabilidade. Ainda observa-se que houve alteração dessa absorção em função da idade de cura. As argamassas de cal+MC e cal+poz. Cabo Verde absorveram mais água aos 98 dias, enquanto que aquelas com cimento branco (panel 2) diminuiu e com cal hidráulica (panel 1) se manteve constante. O motivo para este fato ter ocorrido não foi explicado pelo autor, o que leva a crer que isso ainda não conseguiu ser bem esclarecido pela literatura.

Figura 2.31 – Absorção de água de várias argamassas de cal-pozolana



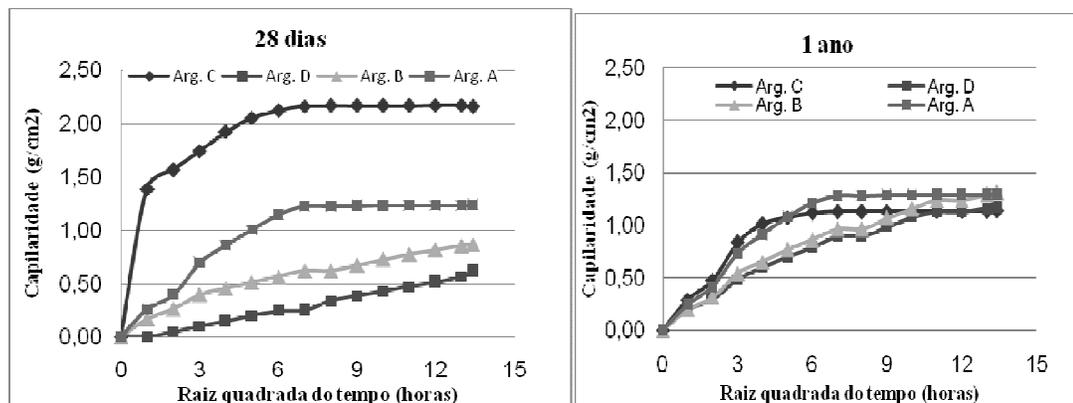
(panel 1-cal+cal hidráulica; panel 2-cal+cimento branco; panel 3-cal+pozolana do Cabo Verde; panel 4-cal+sílica ativa e panel 5-cal+metacaulim).

Fonte: Veiga et al., 2009, p. 324

Em Nóbrega et al. 2010, argamassas de cal contendo dois tipos de MC também foram avaliadas quanto a absorção de água por capilaridade (Figura 2.32). Neste estudo essa propriedade foi investigada para duas idades de cura, 28 e 360 dias (1 ano). As argamassas A e B têm maior teor de MC, o que contribuiu para um melhor empacotamento da mesma, fazendo então com que a absorção de água fosse menor na idade de 28 dias. Para 1 ano de cura todas as argamassas apresentaram absorção de água semelhante. Sendo que, naquelas com menor teor de MC (C e D) a quantidade de água absorvida foi menor nesta idade que aos 28 dias. Enquanto que nas outras duas houve um leve aumento. O autor atribui este comportamento a formação de produtos hidratados, que contribuiu para um melhor fechamento dos poros. Essa contribuição, provavelmente se deu principalmente devido ao carbonato de cálcio, presente em maior teor nas argamassas com menor teor de MC. É interessante notar que mesmo com a diminuição da absorção de água na idade de 1 ano, as argamassas não apresentaram aumento de resistência, fato que não foi explicado pelo autor.

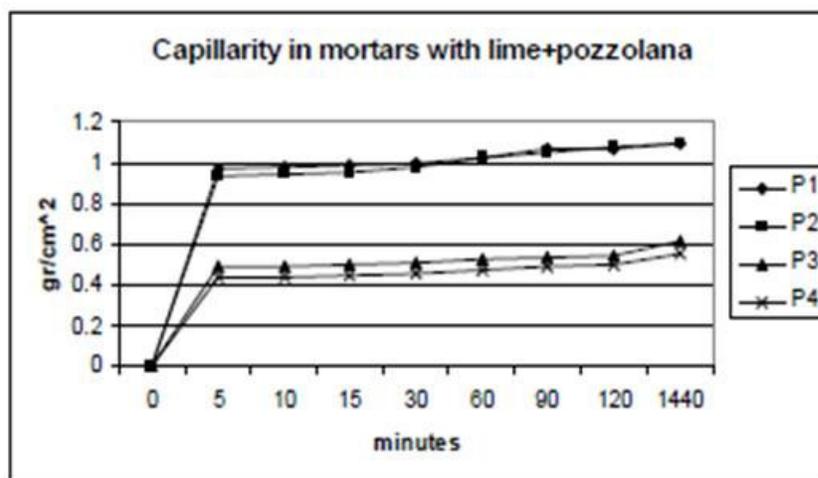
No trabalho realizado por Papayianni et al. (2010) as argamassas de cal-MC com diferentes tipos de areia foram estudadas aos 28 dias. Aquelas contendo agregado com alto teor de finos (P3 e P4) apresentaram menor absorção de água (Figura 2.33). O traço aglomerante:areia foi de 1:1,5, porém o autor não menciona se foi em massa ou volume. Provavelmente devido à proporção dos materiais dessas argamassas, eles tenham apresentado valores tão baixos de absorção comparando com os resultados obtidos nos outros trabalhos. Também neste estudo não se verificou o comportamento dessas argamassas ao longo do tempo

Figura 2.32 – Absorção de água por capilaridade de argamassas de cal-metacaulim



Fonte: Nóbrega et al., 2010, p. 9

Figura 2.33 – Capilaridade de argamassas de cal-pozzolana



Fonte: Papayianni et al., 2010, p. 1143.

Dos resultados obtidos nesses trabalhos, observa-se que naqueles em que a absorção de água foi estudada para idades de cura maior que 28 dias, não foi possível explicar o real motivo para a mudança de comportamento nessas argamassas. Além disso, nos trabalhos de Barbosa et al. (2006) e Nóbrega et al. (2010) o valor máximo de absorção foi da mesma ordem de grandeza aos 28 dias, considerando que em Nóbrega et al. (2010) se estudou apenas argamassas de cal-MC, ou seja sem cimento. Já no trabalho de Papayianni et al. (2010) esses valores foram bem menores, provavelmente devido ao menor teor de agregado nas argamassas comparando com os outros trabalhos. No trabalho de Veiga et al. (2009) uma

comparação desses valores não é possível devido a ordem de grandeza adotada para as medições dessa propriedade.

Com base no que foi exposto observa-se que alguns fatores ainda não conseguiram ser esclarecidos no que diz respeito a absorção de água, inclusive sua relação com as resistências mecânicas nesse tipo de argamassa.

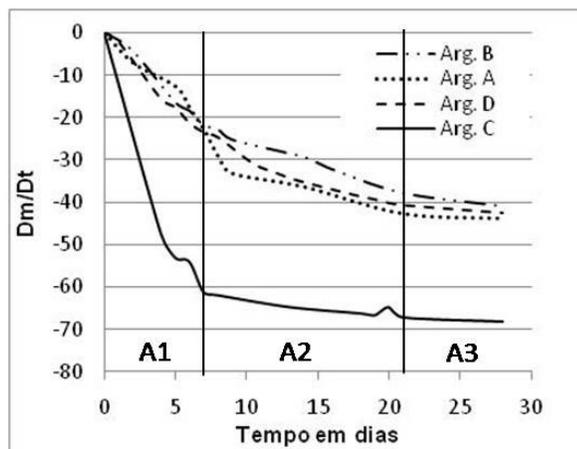
Variação de massa

O endurecimento da argamassa é um fenômeno físico-químico, marcado por uma variação de massa (perda e ganho) e dimensional (retração) (CARNEIRO, 1999).

A variação de massa ocorre inicialmente pela evaporação de água de amassamento, o qual é um fenômeno físico. Esse fenômeno ocorre de forma mais intensa nos primeiros dias de cura se estabilizando com o tempo. Simultaneamente a esse fenômeno ocorre também o endurecimento devido às reações de hidratação de hidratação, tanto devido aos silicatos e aluminatos, como também ao processo de carbonatação do hidróxido de cálcio pela reação do anidrido carbônico do ar.

No trabalho de Nóbrega et al. (2010) argamassas a base de cal e de metacaulim comercial obtido no mercado local de Recife, para um traço 1:3-aglomerante:areia foram estudadas. Diferentes proporções em massa de aglomerante e dois tipos de metacaulim foram testados. As argamassas denominadas A e B contém 50%-50% cal-metacaulim, cada um com um tipo de metacaulim. E as denominadas C e D têm 66%-34% cal-metacaulim. As amostras foram curadas ao ar com temperatura média de $22^{\circ}\text{C} \pm 2$ e umidade relativa de $65\% \pm 5$. No gráfico (Figura 2.34) vê-se que a perda de massa foi bem acentuada até 7 dias. Após essa idade elas ainda continuaram perdendo, entretanto menos intensamente até próximo de 21 dias. Depois desse tempo a variação de massa seguiu uma tendência de estabilização.

Figura 2.34 – Variação de massa de argamassas de cal-MC



Dm/Dt – taxa de variação de massa

Fonte: Nóbrega et al., 2010, p. 10.

A argamassa C foi a que apresentou maior variação de massa até os 28 dias. O autor atribui isso ao fato de que esta argamassa é constituída por um MC menos fino que em D e também têm um teor menor de MC em relação às argamassas A e B, o que então não contribuiria para um melhor empacotamento da mesma. Com relação ao teor de água nessa argamassa ela foi a que necessitou de menos água de amassamento em relação às outras, provando então que essa variação não se deu pelo fato da argamassa ter sido moldada com um maior teor de água.

A influência dos materiais constituintes e dos produtos de hidratação na variação de massa dessas argamassas ainda não tem sido bem explorada na literatura. Poucos trabalhos mostram algo sobre o comportamento de argamassas no que diz respeito a variação de massa.

Em resumo (itens 2.3 e 2.4)

Todos os trabalhos citados até aqui acerca das pastas e argamassas à base de cal e pozolana tiveram como objetivo principal avaliar o seu comportamento no estado endurecido, seja do através dos mecanismos de hidratação, potencial pozolânico, resistências mecânicas, capilaridade, porosidade etc. Porém, estudos sobre o comportamento dessas pastas ou argamassas no estado fresco, como por exemplo, a determinação dos seus parâmetros reológicos, é incipiente na literatura. Além disso, o tipo de cura adotado em quase todos esses trabalhos foi sempre o mesmo, a cura úmida, mesmo para temperaturas mais elevadas. A

stratlingita foi identificada como sendo a principal fase formada entre MC e cal e também em misturas com o cimento Portland. Entretanto a influência dessa fase com o ganho ou perda de resistência mecânica nas argamassas é um ponto que não está tão bem esclarecido na literatura, assim como também uma correlação da resistência com as outras propriedades endurecidas tais como, capilaridade, densidade de massa e variação de massa.

Portanto diante das lacunas encontradas na literatura revisada aqui, este trabalho pretende verificar as propriedades de pastas no estado fresco e endurecido assim como também das argamassas. E, além disso, tentar entender melhor a influência dos materiais constituintes, da cura e da formação produtos hidratados na evolução da resistência e de outras propriedades endurecidas ao longo do tempo.

2.5 SÍNTESE DA FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

As argamassas de cal e pozolana têm ganhado destaque nos últimos anos, principalmente devido à maior atenção que se tem dado ao uso de materiais adequados para restauração de construções históricas. Dentre as diversas pozolanas disponíveis, o metacaulim se apresenta como uma alternativa para produção de argamassas que sejam compatíveis com aquelas de edifícios históricos.

Com o aumento do consumo de caulim, o resíduo proveniente tanto da indústria de papel ou do seu processo de beneficiamento tem causado alguns transtornos ao meio ambiente. Este fato é principalmente devido à falta de espaço adequado para seu descarte. Diante disso, muitos estudos têm focado no aproveitamento desses resíduos como material pozolânico. Na revisão de literatura, vários trabalhos como os de Queiroz et al. (2005), Nóbrega (2007), Rocha et al. (2008), Menezes et al. (2009) mostram o potencial desse resíduo tanto como adição mineral e como material inerte para uso em argamassas de cimento Portland, depois de ser tratado em laboratório através de peneiramento, moagem e calcinação.

Com relação às argamassas de cal e pozolana, pouco há na literatura sobre o uso desses resíduos nesse tipo de argamassa. Argamassas de cal e metacaulim, obtido comercialmente, já vêm sendo explorado em muitos trabalhos, principalmente no que se refere aos aspectos microestruturais envolvendo a formação de seus produtos de hidratação. Porém quanto às propriedades no estado endurecido e sua relação com os produtos de hidratados ainda há pouco na literatura. E mais escasso ainda são estudos envolvendo misturas de cal e metacaulim quantos às suas características reológicas de pasta no estado fresco.

Outro ponto importante é o processo pelo qual esses resíduos passam para serem usados como material pozolânico. A maioria dos estudos beneficia o resíduo através de peneiramento e moagem ou apenas moagem e por fim ele é calcinado à temperaturas em torno de 600⁰C a 800⁰C. Em todos eles a etapa de moagem acontece, a qual costuma ter um custo elevado nesse processo. Não existe um consenso de qual metodologia é mais adequada para transformar esse resíduo em material pozolânico, até mesmo por que pelo fato de ser um resíduo, cada um apresenta suas particularidades.

Então, diante desse contexto, esse trabalho tentará investigar as características no estado fresco e endurecido tanto de pasta como também de argamassas a base de cal e metacaulim (sendo este proveniente de um resíduo). O resíduo será tratado em laboratório através do peneiramento e calcinação, ou seja, sem moagem. Além disso, se buscará dar alguma contribuição quanto alguns aspectos não esclarecidos ou não bem investigados ainda pela literatura sobre essas argamassas. Dentre esses aspectos têm-se: o comportamento reológico de pastas de cal-metacaulim, a evolução dos produtos de hidratação em função do tipo de cura e sua influência nas propriedades endurecidas, assim como também a influência do uso do resíduo *in natura* como material inerte nas argamassas.

3 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

3.1 INTRODUÇÃO

Para a realização desta pesquisa envolvendo o uso dos resíduos de caulim, tanto *in natura* e calcinado, em pastas e argamassas a base de cal, um programa experimental foi estabelecido com base em estudo preliminar (ver apêndice A). A partir dos resultados obtidos nesse estudo preliminar, se definiu o arranjo experimental para avaliação das pastas e argamassas.

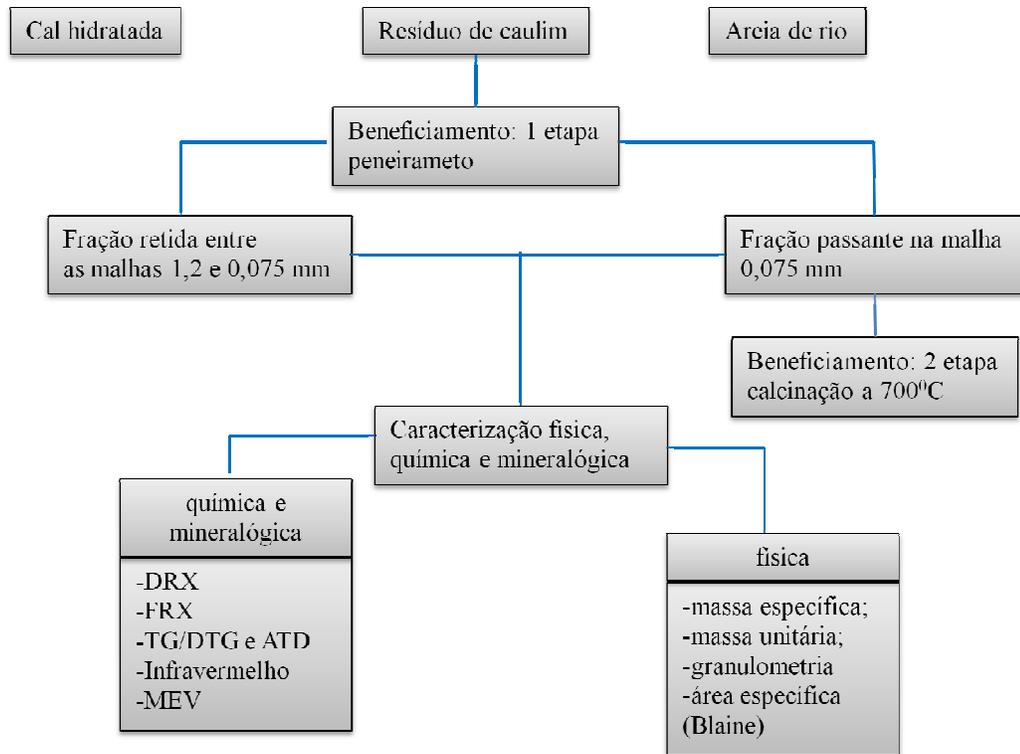
Três composições de pastas foram estudadas. Uma delas contendo apenas cal, como referência para comparação, e as outras contendo cal e o resíduo de caulim calcinado (cal-MC). As proporções das pastas de cal-MC foram definidas com base na literatura e as propriedades no estado fresco e endurecido foram investigadas.

Dando sequência a pesquisa, o resíduo *in natura* foi incorporado às pastas para a composição das argamassas, onde o traço adotado em massa foi de 1:3 – aglomerante:agregado. Daí diferentes proporções desse resíduo foram incorporadas nas argamassas, e suas propriedades no estado fresco e endurecido foram avaliadas.

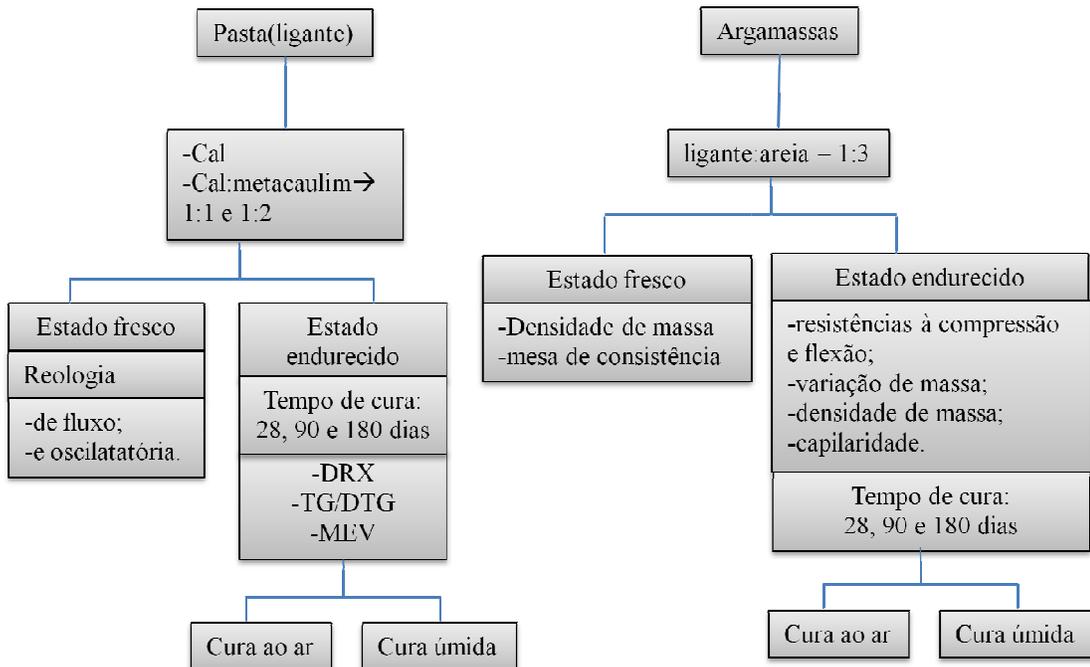
Neste capítulo será apresentada a metodologia adotada para os testes realizados nas pastas e argamassas e também a composição das misturas avaliadas. Além disso, também é apresentada a descrição detalhada dos materiais utilizados, os resultados obtidos da caracterização dos mesmos, bem como os métodos utilizados para caracterizá-los. Um fluxograma mostrado na Figura 3.1 ilustra de forma resumida as etapas seguidas para a realização deste trabalho.

Figura 3.1 – Fluxograma do planejamento experimental

Materiais e Caracterização



Misturas e Ensaios



3.2 MATERIAIS UTILIZADOS, BENEFICIAMENTO DO RESÍDUO E ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO

Neste subitem são apresentados os materiais utilizados, suas características, o procedimento para o beneficiamento do resíduo de caulim e as técnicas de caracterização usadas.

3.2.1 Materiais

a) Cal

A cal utilizada na pesquisa foi hidratada do tipo CH I conforme classificação da NBR 7175 (2003). Ela foi obtida no comércio da cidade de João Pessoa, no estado da Paraíba.

b) Agregado miúdo

O agregado miúdo usado foi uma areia de rio comumente utilizada nas construções em João Pessoa e municípios vizinhos. Ela é proveniente da região chamada de Caxitú, localizada nos arredores do município do Conde, no estado da Paraíba.

c) Resíduos de caulim (RC)

Os resíduos de caulim foram coletados da indústria de caulim Caulisa S.A. localizada no município de Juazeirinho, no estado da Paraíba. A reserva de caulim dessa região é pequena comparada com outros estados brasileiros. Entretanto esse caulim é de alto rendimento, alvura e refletância (SANTOS, 1992).

Para a realização desta pesquisa esses resíduos passaram por um processo de beneficiamento que é descrito no item a seguir.

3.2.2 Beneficiamento do Resíduo de Caulim

Da literatura é conhecido que técnicas de tratamento como peneiramento, moagem e calcinação são usadas para a ativação pozolânica de argilas naturais. Nos trabalhos de Barata

E Dal Molin (2002), Vieira (2005), Nóbrega et al. (2005), Nóbrega (2007), o material a ser ativado foi um resíduo e ao menos duas dessas técnicas de tratamento foram utilizadas em conjunto para a ativação pozolânica do resíduo.

Neste trabalho, o tratamento dado ao resíduo de caulim (RC) foi feito em duas etapas: peneiramento e calcinação. O peneiramento foi feito usando as peneiras de abertura de malha 4,80mm; 2,40mm; 1,20mm; 0,60mm; 0,30mm; 0,15mm e 0,075mm com base na norma NBR NM 248 (2003). A fração passante na peneira de malha 0,075mm (nº200) foi separada das outras frações e armazenada, a qual foi denominada neste trabalho de resíduo de caulim fino (RCF). Após esta etapa, o RCF seguiu para a segunda etapa do tratamento, que foi a calcinação. A calcinação ocorreu em um forno do tipo mufla, o qual foi aquecido até a temperatura de 700⁰C e permaneceu nesta por 2 horas. O tempo de calcinação e de residência escolhidos foram baseados nos trabalhos de Oliveira (2004) e Nóbrega (2007). Após a calcinação, esperou-se o resfriamento do forno de forma gradual e então o material foi retirado e armazenado em recipiente fechado. Daí por diante esse resíduo calcinado passou a ser denominado de metacaulim (MC).

Para o material restante (aquele retido acima da peneira n^o 200), a fração retida acima da peneira de abertura 2,40mm foi descartada visto que a quantidade retida era mínima e apresentava muitas impurezas. E as frações retidas entre as peneiras 2,40mm e 0,075mm foram armazenadas para serem usadas como agregado miúdo nas argamassas substituindo parcialmente a areia de rio e foi denominada neste trabalho de resíduo de caulim grosso (RCG).

3.2.3 Caracterização dos materiais

Os materiais estudados neste trabalho foram caracterizados quanto aos aspectos físicos, químicos e mineralógicos. Na Tabela 3.1 estão listadas as técnicas de caracterização utilizadas. A seguir são descritos os procedimentos realizados para execução dos ensaios, assim como as características desses materiais.

Tabela 3.1 - Ensaios de caracterização

Tipo de caracterização	Ensaios
Física	Massa específica
	Massa unitária
	Superfície específica (Blaine)
	Granulometria por peneiramento e a laser
Química	Fluorescência de raios-x (FRX)
Mineralógica	Análises térmicas (TG/DTG)
	Difração de raios-x (DRX)
	Microestrutura eletrônica de Varredura (MEV)
	Espectroscopia de Infra-vermelho

3.2.3.1 Características físicas

A caracterização física foi realizada através de ensaios de massa específica, massa unitária, área específica e granulometria. Também se verificou o índice de atividade pozolânica do resíduo de caulim fino após processo de peneiramento e calcinação em laboratório.

Para a determinação da massa específica foram adotados os procedimentos descritos na NBR NM 23 (2001). A massa unitária foi determinada no estado solto utilizando um recipiente de massa e volume conhecidos, no qual se fez três leituras para cada material e as médias dessas leituras foi o valor considerado. A área específica foi determinada através do método de Blaine (NBR NM 76, 1998). Na Tabela 3.2 são apresentados os dados referentes a essas características dos materiais.

A análise granulométrica foi realizada por peneiramento com base na NBR NM 248 (2003) e através de um granulômetro a laser. A granulometria a laser foi realizado no laboratório de materiais da Universidade Federal de Campina Grande. Para a análise granulométrica a laser a amostra foi dispersa em 250 ml de água destilada misturada em um agitador mecânico por 20 minutos. Após isso, 15 ml dessa mistura foi separada e dispersa em um banho ultrassônico e por fim colocada em um equipamento do tipo CILAS modelo 1064 para a determinação da granulometria. Os resultados obtidos dessas curvas granulométricas

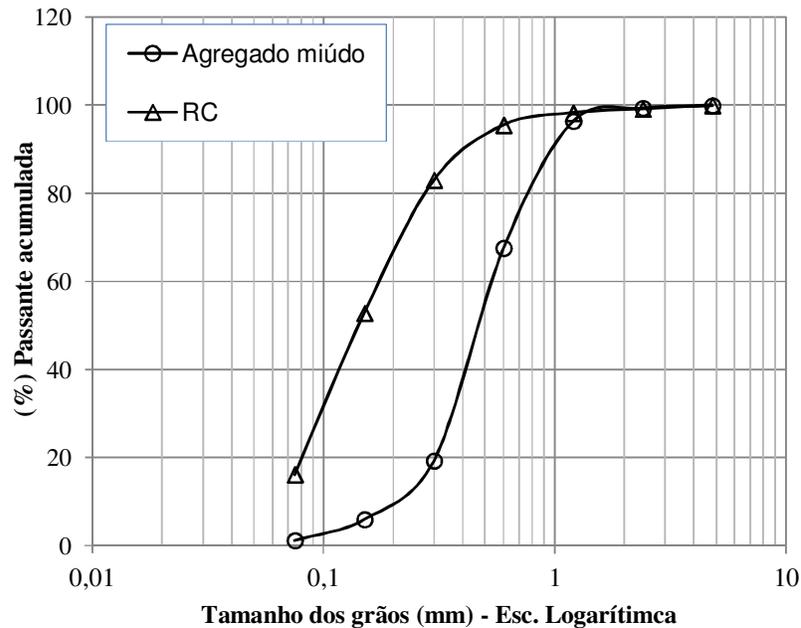
são apresentados nas Figuras 3.2, 3.5 e 3.6. Nas Figuras 3.3 e 3.4 são mostradas imagens das frações granulométricas da areia de rio e do RC.

O índice de atividade pozolânica foi verificado com a cal de acordo com os procedimentos da NBR 5751 (1992). Três corpos de provas foram moldados para a determinação da resistência média à compressão. A quantidade de água usada foi para atingir uma consistência de 22 cm (± 1) conforme a norma. Após a moldagem as amostras foram cobertas dentro dos moldes com papel alumínio para evitar a evaporação da água e ficaram em cura na temperatura ambiente nas primeiras 24 horas após moldagem. Depois disso foram colocados em uma câmara climática com temperatura de 55⁰C até a idade de 7 dias. O resultado desse ensaio é a resistência à compressão na idade de 7 dias de cura, cujo valor médio determinado foi de 5,10 MPa. De acordo com a NBR 12653 (2012) a resistência mínima para o material ser considerado pozolânico deve ser de 6,0 MPa. Logo o MC produzido aqui nesta pesquisa não tem pozolanicidade suficiente para atender esta norma. Entretanto, isso não quer dizer que este material não possa ser usado como tal. Através de outras técnicas é possível comprovar que esse resíduo tem potencial pozolânico, como será discutido mais adiante.

Tabela 3.2- Características físicas dos materiais utilizados

Material	Massa específica (g/cm³)	Massa unitária (g/cm³)	Área específica (Blaine) (cm²/g)
Cal CH I	2,27	0,43	13.531,00
Resíduo de caulim grosso (RCG)	2,60	0,70	-
Resíduo de caulim fino (RCF)	2,58	0,66	8.242,00
Metacaulim (MC)	2,55	0,66	8.291,00
Areia	2,65	1,90	-

Figura 3.2 - Granulometria do resíduo de caulim in natura (RC) e do agregado miúdo



Dos dados da Tabela 3.2 vê-se que a massa específica da areia de rio, do RC, RCF e MC são similares. Já com relação à massa unitária isso não ocorre. O RC apresenta massa unitária inferior a da areia. Como as partículas do RC apresentam uma forma lamelar, como já é conhecida na literatura (SUDO et al., 1981, SANTOS, 1992; BERGAYA et al., 2006; MURRAY, 2007), então uma explicação para isso é que devido ao arranjo das mesmas, ocorrem mais espaços vazios entre elas. Ainda com base nos resultados da mesma tabela, vê-se é que o MC produzido para este estudo apresentou área específica menor que a da cal utilizada.

Com relação às curvas granulométricas apresentadas na Figura 3.1, vê-se que para o intervalo entre 0,1 e 1 mm o RC apresenta uma maior quantidade dessas partículas. Essa diferença é maior para as frações de 0,30 e 0,15 mm, onde esse valor é cerca de 40% a mais para o RC.

Figura 3.3 - Imagem das frações da areia retidas nas peneiras

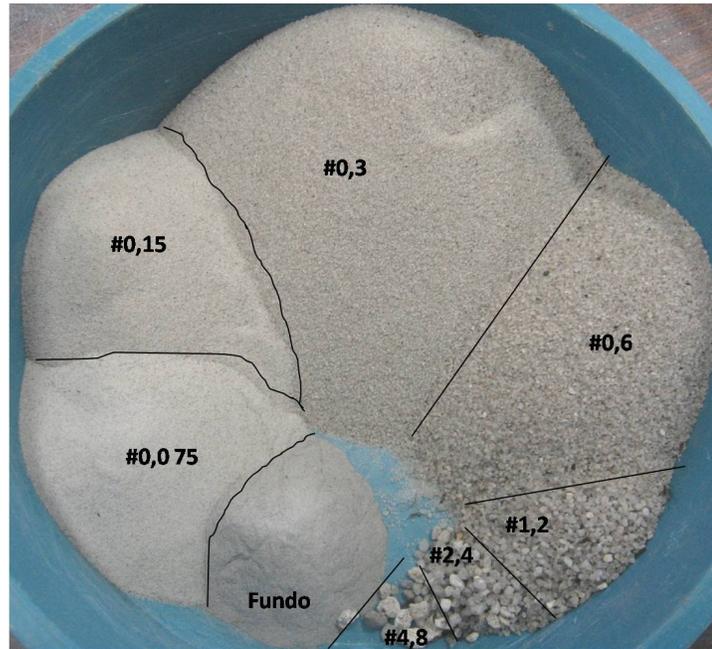
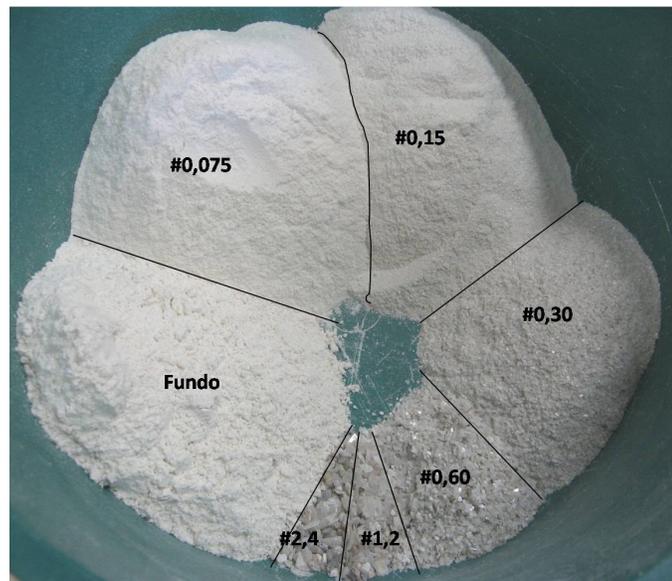


Figura 3.4 - Imagem das frações do resíduo de caulim retidas nas peneiras



Nas imagens mostradas pelas Figuras 3.2 e 3.3 é possível ver a diferença entre as frações retidas de cada material. Note que em cada uma delas, a fração de 0,30 mm é a de maior quantidade na areia, enquanto que para o RC é aquela de 0,075mm e o fundo.

Figura 3.5 - Curva granulométrica dos materiais finos: RCF, MC e CH I.

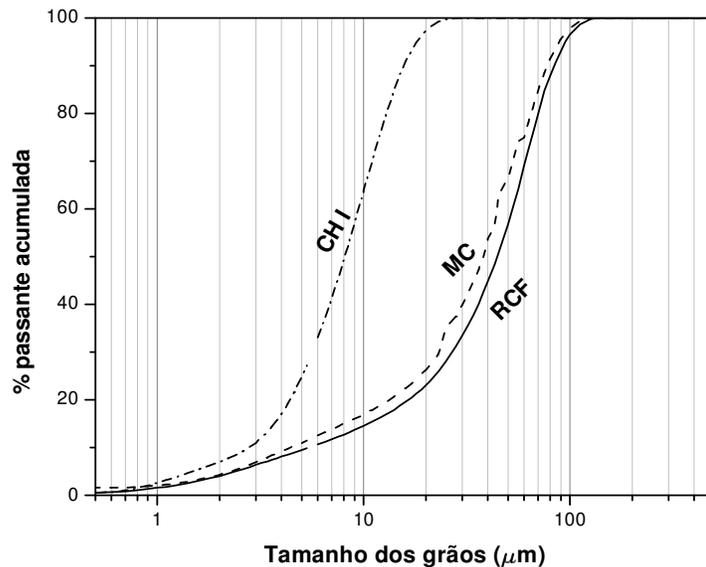
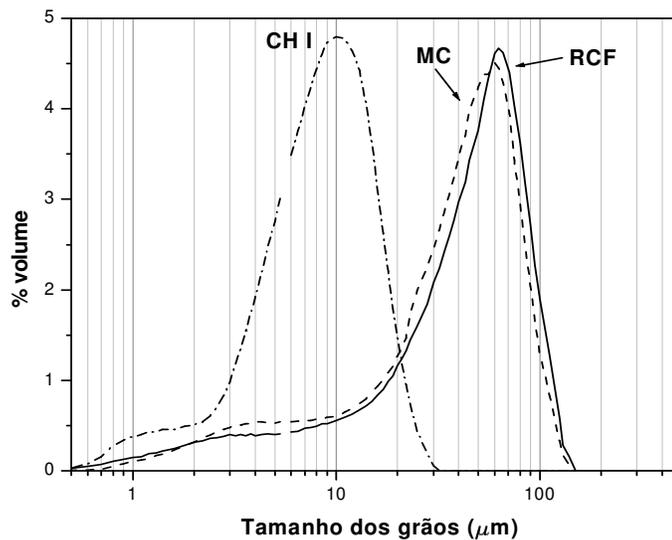


Figura 3.6 - Volume das partículas do RCF, MC e CH I



Das curvas granulométricas da cal, do RCF e MC, obtidas num granulômetro a laser, observa-se que a cal apresenta grãos de menor tamanho, chegando a um máximo de mais ou menos 20 μm . As partículas de RCF e MC apresentaram um tamanho máximo de 100 μm . Cerca de 80% das partículas tanto do RCF como de MC estão compreendidas entre 10 μm e 100 μm . O MC apresentou tamanhos de grãos semelhantes ao do RC. Este fato indica que a queima não teve influência na granulometria do mesmo. Esses dados comprovam o que já tinha sido apresentado na Tabela 3.2.

Com relação ao volume de partículas, a cal apresentou maior volume para os grãos com tamanhos de cerca de 10 µm e o RC e MC em cerca de 60 µm.

De acordo com a NBR 12653 (2012), o MC não apresentou granulometria satisfatória para ser considerado um material pozolânico, visto que é exigido um máximo de 34% de material retido na malha 45 µm. De acordo com a Figura 3.5 40% dos grãos de MC correspondem à fração retida acumulada na malha 45 µm. Mas vale salientar que neste estudo o resíduo foi apenas peneirado e calcinação, não foi moído. Entretanto outras características como composição química e atividade pozolânica podem evidenciar seu potencial pozolânico.

3.2.3.2 Características químicas

A composição química da cal, do RCF e MC foi determinada de forma semi-quantitativa por espectrômetro de fluorescência de raios-x em um equipamento Rigaku modelo RIX 3000. Na Tabela 3.3 são apresentados os dados obtidos dessa análise química.

Tabela 3.3 – Composição química por fluorescência de raios-x (% em massa) do RCF, MC e CH I.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	MnO	TiO ₂	outros
CH I	1,25	0,47	0,35	93,10	4,57	0,06	0,03	0,02	-	0,12
RCF	61,66	33,66	0,48	0,12	0,25	3,6	-	0,03	0,05	0,09
MC	54,44	41,82	0,43	0,06	0,21	2,95	-	-	0,04	0,02

Conforme os resultados da Tabela 3.3, a cal hidratada é constituída por 93% de óxido de cálcio (CaO) e cerca de 4,5% de óxido de magnésio (MgO). A soma da porcentagem desses dois óxidos resulta em um valor maior que 95%, o que implica dizer que essa cal, no que diz respeito à sua composição química, obedece aos critérios da NBR 7175 (2002) e pode ser classificada como CH I.

A composição química do resíduo de caulim antes e após calcinação mostra que o resíduo é composto majoritariamente por dióxido de silício (SiO₂), 50%-60%, e óxido de alumínio (Al₂O₃) na ordem de 30 a 40%. Os teores desses constituintes se apresentam semelhantes ao de argilas tipicamente cauliníticas (SANTOS, 1992; SOUZA, P. 2003; LIMA, 2004). Também estão de acordo com outros resíduos provenientes do beneficiamento

de caulim estudados em outros trabalhos (PERA e AMROUZ, 1998; BARATA E DAL MOLIN, 2002). Isso é um indicativo de que durante o processo de beneficiamento não há um bom aproveitamento do caulim. Esses dados do MC mostram que em relação à sua composição química ele pode ser considerado material pozolânico pela NBR 12653 (2012) pelo fato da soma dos teores de SiO_2 e Al_2O_3 ser maior que 70%.

3.2.3.3 Caracterização mineralógica

As características mineralógicas foram determinadas através das técnicas de análises térmicas TG/DTG e ADT, difração de raios-x (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para o DRX e TG/DTG e ATD as amostras foram destorroadas e peneiradas na peneira de malha 0,075mm e analisadas na forma de pó. Enquanto que para a caracterização microscópica os materiais foram analisados em seu estado *in natura*.

a) Análises Térmicas

As transformações de massa que ocorrem nas substâncias quando submetidas a um aquecimento podem ser fornecidas através de análises térmicas. Através dessas análises é possível saber em qual faixa de temperatura começa a decomposição das substâncias, assim como também o andamento das reações de desidratação, oxidação etc. (IONASHIRO, 2004).

Para a caracterização das amostras no que diz respeito às análises térmicas foi usado um equipamento modelo RB 3020BP e com as seguintes condições de ensaio: as amostras foram aquecidas numa faixa de temperatura variando de cerca de 25°C até 1000°C a uma taxa de 10°/min em ambiente com atmosfera controlada, com gás nitrogênio, fluxo de 50ml/min. As seguintes técnicas de análises térmicas foram utilizadas para a caracterização: a termogravimetria (TG), termogrametria derivada (DTG) e a análise térmica diferencial (ATD). Nas Figuras 3.7, 3.8, 3.9, 3.10, 3.11 e 3.12 são apresentados os resultados obtidos dessa análise da cal hidratada (CH I), do resíduo de caulim fino (RCF) antes da calcinação e após a calcinação (MC) e os eventos térmicos associados a cada um deles.

Figura 3.7 - TG e DTG da cal CH I

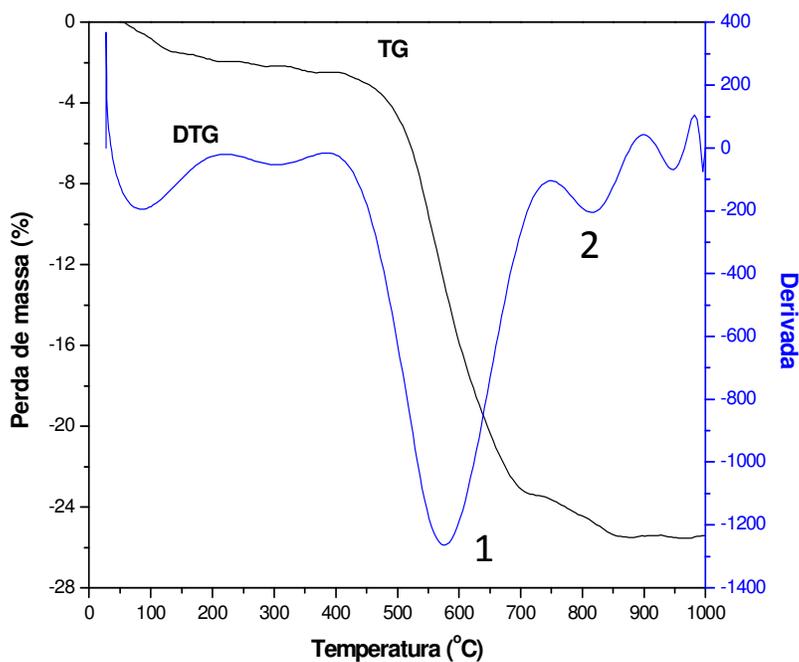
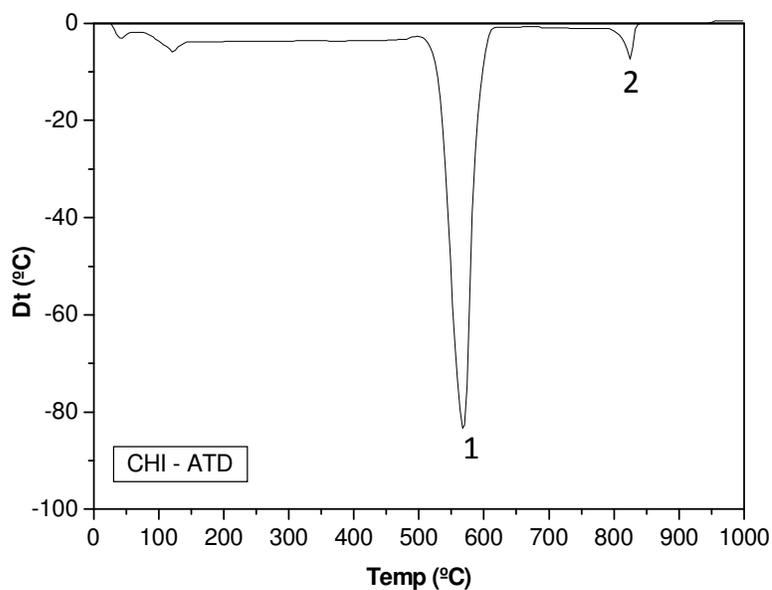
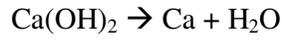


Figura 3.8 - ATD da cal CH I



Os eventos térmicos associados à cal hidratada CH I de acordo com as Figuras 3.7 e 3.8 são:

(1) Decomposição do hidróxido de cálcio (CaOH_2) entre 500°C e 600°C , presente na cal hidratada e representada pela seguinte reação química:



(2) Decomposição do carbonato de cálcio (CaCO_3) que ocorre entre 550°C e 800°C presente também na cal hidratada:



Figura 3.9 - TG e DTG do resíduo de caulim fino (RCF)

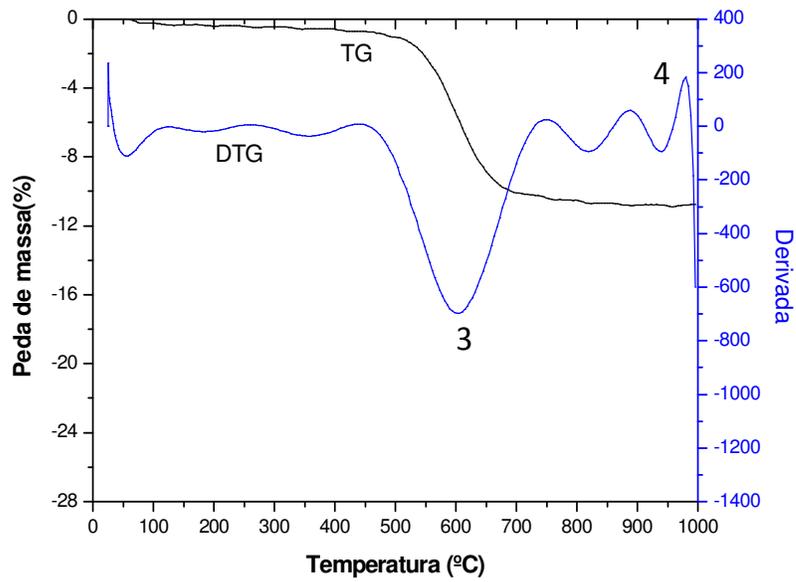
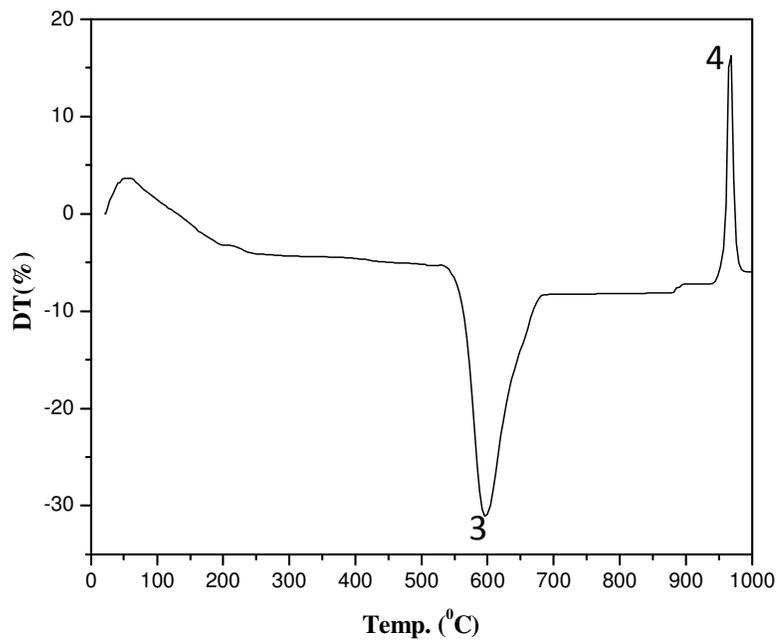
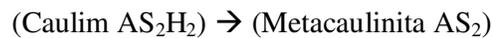
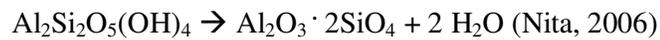


Figura 3.10 - ATD do resíduo de caulim fino (RCF)



Para o resíduo de caulim fino (RCF) os seguintes eventos térmicos estão associados conformes resultado dos gráficos de TG/DTG e ATD (Figuras 3.9 e 3.10):

- (3) Desidratação da hidroxila (OH), ou seja, a perda constitucional de OH, que acontece entre 650⁰C a 800⁰C transformando a caulinita em metacaulinita.



- (4) Recristalização da metacaulinita transformando-a em mulita que ocorre para temperaturas maiores que 800⁰C.

Figura 3.11 - TG e DTG do resíduo de caulim fino após calcinação (MC)

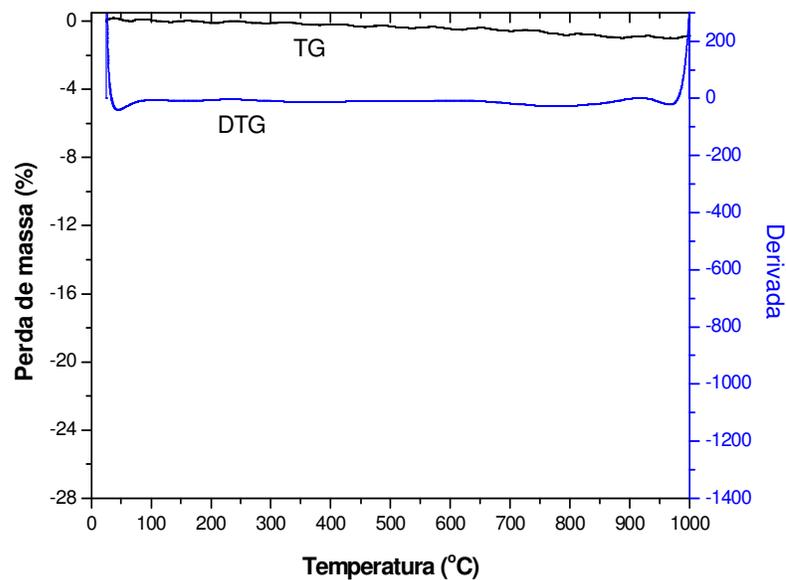
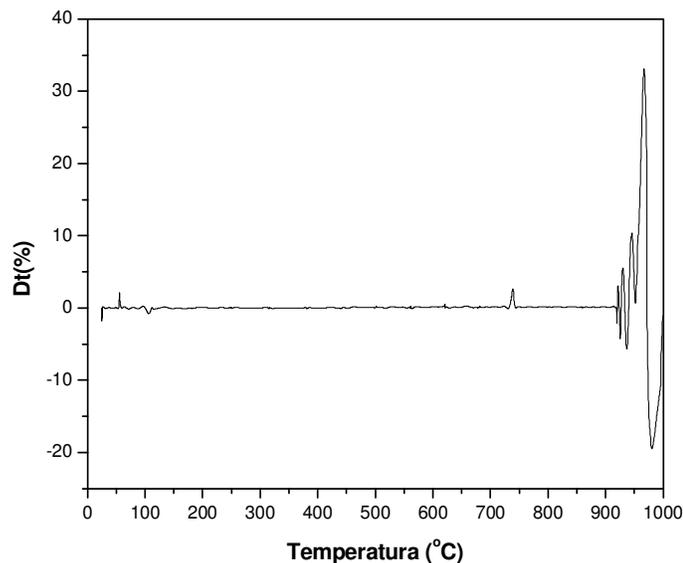


Figura 3.12 - ATD do resíduo de caulim fino após calcinação (MC)



Para o resíduo calcinado (MC) apenas o evento relacionado com a recristalização da metacaulinita foi detectado na ordem de 900⁰C, como esperado, já que a maioria da caulinita já tinha sido convertida em metacaulinita entre 600⁰C e 800⁰C.

Com esses dados algumas informações importantes podem ser obtidas. No caso da cal os dados dos eventos térmicos são úteis para a verificação do consumo do Ca(OH)₂ nas pastas de cal e cal-metacaulim, assim como também a formação de CaCO₃ nas mesmas.

Quanto ao RCF, os resultados de TG/DTG e ATD mostram que o processo de conversão da caulinita em metacaulinita começa a ocorrer em 550⁰C finalizando em cerca de 650⁰C, indicando então que a calcinação a uma temperatura de 700⁰C foi adequada para este material.

b) Difração de raios-x

A caracterização por difração de raios-x foi realizada num equipamento Siemens Bruker modelo D5000 sob as seguintes condições de ensaio: radiação CuK α de comprimento de onda $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ com raios-x em 40kv e 30mA, velocidade de leitura de 1⁰/min num intervalo de 5⁰ a 65⁰ 2 θ a um passo angular de 0,02⁰ 2 θ . A indentificação dos picos foi feita pelo uso do software MDI JADE 5.0. Nas Figuras 3.13, 3.14 e 3.15 são mostrados os difratogramas da cal hidratada, do RC, e do RCF e MC, respectivamente.

Figura 3.13 - Difração de raios-x da cal CH I

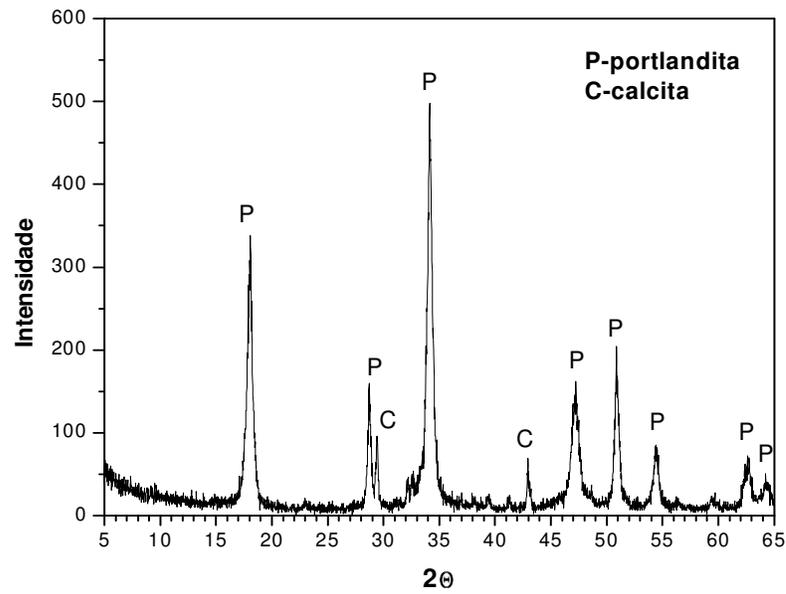


Figura 3.14 - Difração de raios-x do resíduo de caulim (RC)

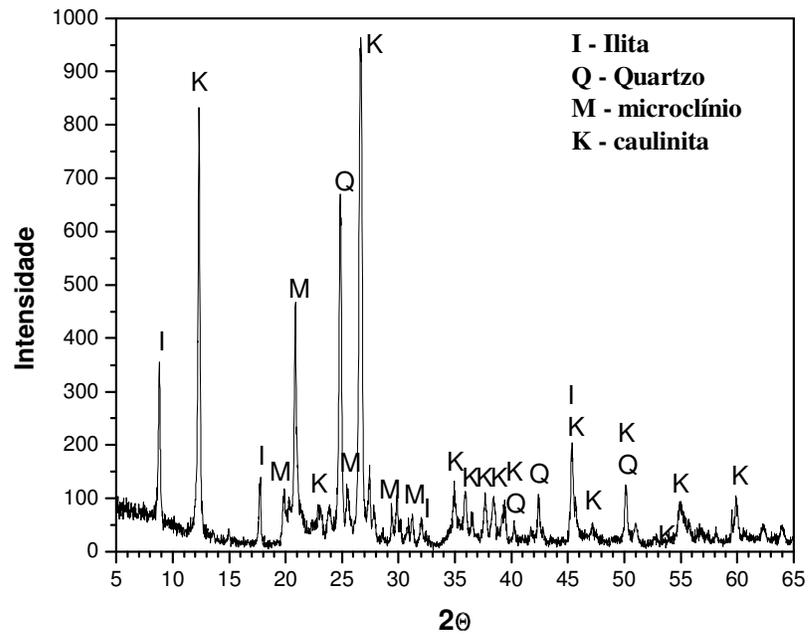
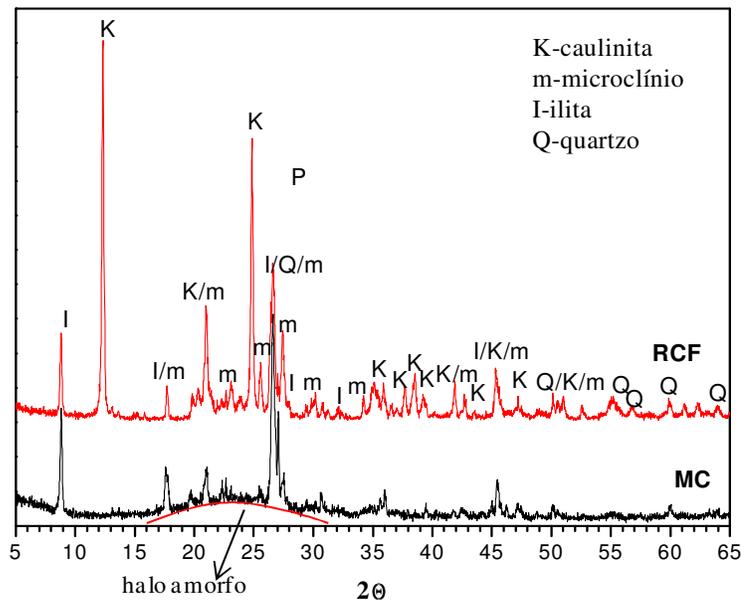


Figura 3.15 - Difração de raios-x do resíduo de caulim fino (RCF) e do metacaulim (MC).



No difratograma da cal hidratada as principais fases constituintes são a portlandita (CaOH_2) e a calcita (CaCO_3). O resíduo de caulim é composto majoritariamente por caulinita. Outras fases como quartzo, ilita e microclina (feldspato) também foram detectadas pelo DRX. O resíduo de caulim fino apresenta as mesmas fases do RC, como esperado, já que é originado do tratamento do RC. Após a calcinação os picos de caulinita desapareceram. Um halo entre 20 e 30° (2θ) pode ser visto no DRX do resíduo de caulim calcinado (MC) indicando certa amorficidade do material. As fases como quartzo, ilita e microlina permaneceram após a calcinação.

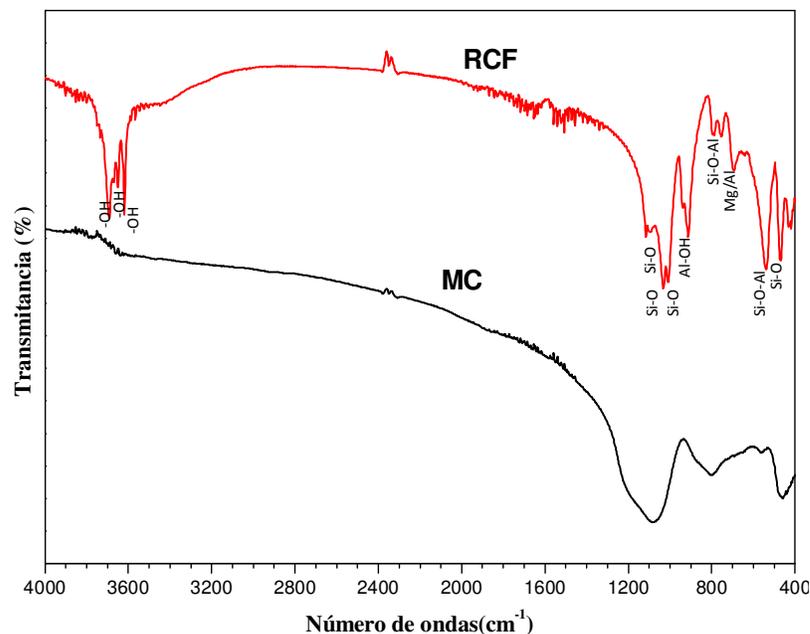
c) Espectroscopia de infravermelho (EI)

Ainda para reforçar a caracterização do resíduo de caulim fino antes e depois da calcinação, a técnica por espectroscopia por infravermelho foi utilizada. Essa técnica já vem sendo bastante explorada na caracterização química de argilo-minerais, a qual permite a investigação das estruturas e ligações químicas (MADEJEOVÁ, 2003). Ela se baseia na medição de absorção da energia de vibração e frequência específicas estimadas para as ligações químicas através de um espectro eletromagnético na região de infravermelho, geralmente compreendida entre 4000 a 400 cm^{-1} . Então com o resultado obtido foi possível

verificar as modificações na estrutura químicas do resíduo de caulim fino ocorridas após a calcinação.

As análises foram realizadas em um espectômetro da marca Shimadzu modelo IR Prestige-21, com transformada de Fourier. As amostras foram misturadas com Kbr num relação de 1/100 – amostra/Kbr e foram prensadas a uma carga de 80 kN. As medições foram feitas com resolução de 4 cm^{-1} na região de $4000\text{ a }400\text{ cm}^{-1}$ em transmitância. Na Figura 3.16 são apresentadas as curvas de EI das amostras analisadas.

Figura 3.16 – Espectroscopia de infravermelho do RCF e MC



As ligações químicas identificadas estão em acordo com mesmos resultados encontrados em outras argilas cauliníticas estudadas em outros trabalhos (MADEJOVÁ, 2003; PINTO, 2004; VIZCAYNO, et al, 2010; TIRONE et al. 2012). A argila caulinítica apresenta quatro bandas de absorção na região de estiramento de OH. Após a calcinação as bandas características dos grupos OH, Al-OH e Si-O-Al desapareceram. Na região entre 1600 a 400 as bandas características de Si-O se modificam, as quais no MC se apresentam como mais alargadas, indicando a sílica amorfa (TIRONI et al, 2010). De forma geral as mudanças nas bandas de estiramento de Si-O e o desaparecimento de Si-O-Al sugerem a distorção das camadas tetraédrica e octaédrica da caulinita (VIZCAYNO, et al, 2010). Este resultado se encontra de acordo com os trabalhos de Chakchouk et al (2009) e Tironi et al (2012). Os

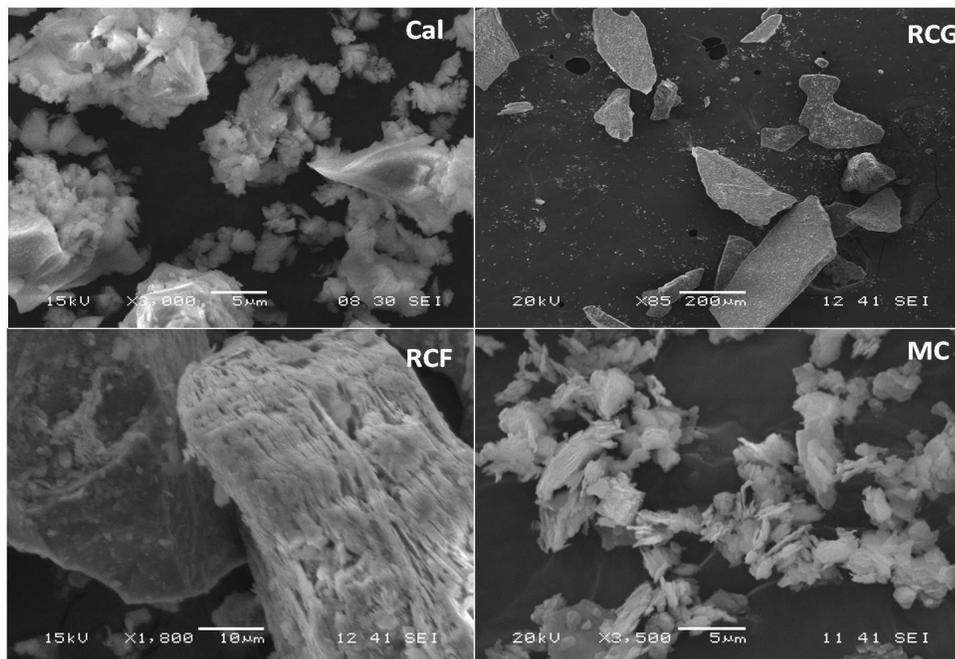
resultados de espectroscopia obtidos concordam com os aqueles obtidos no DRX e análises térmicas.

d) Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Um microscópio eletrônico de varredura JOEL 6060LV pertencente ao Materials Research Laboratory (MRL) da University of Illinois at Urbana-Champaign foi utilizado para observação da morfologia microestrutural dos materiais. Imagens de elétrons secundários foram obtidas usando uma voltagem de 15 a 20 Kv.

Na Figura 3.17 são mostradas as imagens obtidas da cal hidratada e dos resíduos de caulim RCG, RCF e MC. Observa-se que na imagem da cal as partículas aparecem aglomeradas e que não é possível ver formas hexagonais correspondentes ao hidróxido de cálcio. Isto ocorre provavelmente devido ao teor de umidade nessa cal proveniente do seu processo de fabricação. Quanto ao RCG vê-se que os grãos apresentam formato alongado e irregular. Na imagem do RCF é possível ver uma grande partícula de caulinita com suas finas camadas empilhadas umas sobre as outras como descrito na literatura. O MC também aparece com as mesmas características descritas da revisão, ou seja, com as partículas desordenadas, onde as camadas estão dispersas em relação uma das outras.

Figura 3.17 –Imagens obtidas no MEV da cal, RCG, RCF e MC.



3.3 COMPOSIÇÃO DAS MISTURAS DE PASTAS E ARGAMASSAS

3.3.1 Pastas

Para a composição das pastas foram feitas misturas contendo cal e metacaulim e também apenas cal, onde a relação água/aglomerante (a/agl.) adotada foi fixa e igual a 1,0 em todas elas. A relação a/agl. e as composições dessas pastas foram escolhidas tomando como base as proporções em massa de cal-MC estudados em alguns trabalhos da literatura (ver Tabela 3.4).

Tabela 3.4 – Proporções de cal-pozolana estudadas por outros autores

Autores	Proporção cal-pozolana estudada
Fortes-Revilla et al. (2006)	1:1; 1:2
Cerný et. al (2006)	1:1
Cara et al (2006)	1:1
Bakolas et. al (2006)	1:1; 1:2
Papayianni, (2006)	1:1
Velosa et. al. (2009)	1:1
Spulcre-Aguílar e Hernández-Olivares (2010)	1:1
Nóbrega et al. (2010)	1:1; 1:0,5

A razão pela qual essas proporções de cal-pozolana foram escolhidas por esses autores não é explicada. Provavelmente estas escolhas se devem ao fato de que se o teor de MC for menor que o teor de cal o efeito da reação pozolânica não será tão eficiente, já que uma menor quantidade de hidróxido será consumida. Se o teor de MC for em excesso, a mistura necessitará de uma maior quantidade de água o que não será bom para desempenho da resistência mecânica. E, além disso, uma maior quantidade de partículas de MC pode aparecer como não reagidas na mistura podendo ocasionar a queda de resistência mecânica conforme cita Ambroise et al. (1994) em seu trabalho. O autor ainda menciona que apenas um parte desse MC vai agir como fíler, ou seja, apenas preenchendo os vazios da mistura aumentando então sua compacidade.

Neste trabalho resolveu-se adotar as seguintes proporções de cal-MC, 1:1 e 1:2, a fim de se comparar com os resultados existentes na literatura. Na Tabela 3.5 é apresentado um resumo com as proporções das pastas estudadas e suas respectivas designações que serão usadas ao longo de toda a pesquisa.

Tabela 3.5 – Proporções em massa das pastas estudadas.

Nome	Cal:metacaulim
C:MC 1	1:1
C:MC 2	1:2
PC	pasta de cal

Então, além do teor de água nessas pastas ser fixo, outros dois fatores também foram mantidos constantes durante o estudo:

- (1) *Um único tipo de cal*, CH I conforme classificação da NBR 7175 (2003) foi utilizada durante todo o trabalho em todas as pastas;
- (2) *A temperatura de calcinação* do resíduo para a produção do material pozolânico foi sempre de 700°C. Este valor foi estabelecido com base na literatura revisada. Shvarzman et al. (2003) mostra em seu estudo que temperaturas entre 570 e 700°C, a caulinita é completamente ativada, isto é, ocorre a completa desidroxilação, sendo então possível obter um metacaulim de ótima qualidade. Para esse resíduo esse intervalo também foi constatado de acordo com os resultados de análises térmicas.

3.3.2 Argamassas

Para definição das misturas de argamassas, primeiramente se estabeleceu a proporção aglomerante:agregado de 1:3 em massa, a qual é bem conhecida e adotada de forma geral em diversos trabalhos sobre argamassas por se basear na recomendação da norma NBR 7215 (1997). Como aglomerante dessas argamassas, as mesmas proporções e materiais já definidos para a pasta foram utilizados. Em seguida, incorporou a esse ligante um agregado miúdo

(areia quartzosa) que foi misturado com o resíduo de caulim *in natura*. O teor de água dessas argamassas foi adotado em função do *índice de consistência* (NBR 13276, 2005).

Portanto para a definição das misturas das argamassas a serem estudadas ao longo de toda a pesquisa se estabeleceu o seguinte:

- (1) *Três teores de resíduos de caulim in natura (RCG)* como material inerte, fixados em 10%, 30% e 50% (em massa) substituindo parcialmente o agregado miúdo, além de uma mistura somente com areia (0% de resíduo) – ver Tabela 3.6. Esses valores foram definidos após os resultados de um estudo preliminar da curva granulométrica dessas misturas (ver apêndice A). Pelas curvas foi possível estabelecer esses valores como considerando um valor mínimo, médio e máximo de substituição parcial da areia pelo resíduo de caulim.
- (2) *Índice de consistência fixado em 250 mm ± 1*. Esse valor é considerado de referência para se conseguir uma argamassa com adequada trabalhabilidade conforme diversos trabalhos sobre argamassas assim como também citado pela NBR 13280 (2005).

Para cada mistura de agregado miúdo com o RCG se determinou as suas curvas granulométricas e massas unitária. A composição granulométrica foi determinada usando a série de peneiras descritas na NBR NM 248 (2003) em um agitador mecânico no Laboratório de Ensaio de Materiais e Estruturas (LABEME), no Centro de Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba (UFPB). A massa unitária foi determinada como descrito no subitem 3.2.3.1 deste capítulo.

Tabela 3.6 – Misturas compostas pelo resíduo RCG e areia de rio.

(%) de RCG	(%) de Areia de rio
0	100
10	90
30	70
50	50

3.4 MÉTODOS E ENSAIOS

Neste item serão apresentados os equipamentos utilizados, bem como uma descrição da metodologia e dos ensaios adotado para a realização do estudo das pastas em seu estado fresco e endurecido, e em seguida o mesmo é mostrado para as argamassas.

3.4.1 Pastas

3.4.1.1 Estado fresco

As propriedades no estado fresco das pastas foram estudadas através de ensaios de reometria. Os parâmetros reológicos foram avaliados através de testes de escoamento (fluxo), dinâmicos e também de testes de fluência e relaxação.

a) Preparação da pasta

Na preparação da pasta para a realização dos ensaios no estado fresco, foi pesada uma quantidade total de material seco de 10 gramas. Em seguida a água era adicionada e a pasta misturada manualmente até se obter um mistura homogênea. Logo após a mistura a pasta já era diretamente transferida para equipamento em que o teste seria realizado.

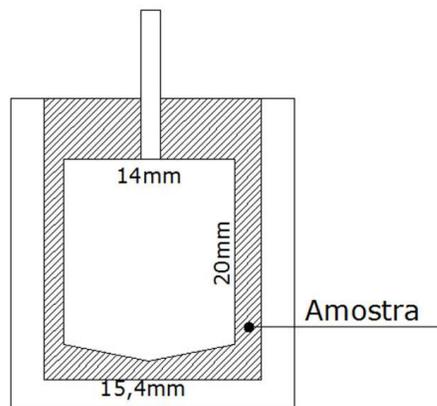
b) Equipamento

Os testes para obtenção dos parâmetros reológico dessas pastas foram realizados em um reômetro modelo C-VOR da Bholin Instruments no Colloidal Laboratory Research da University of Illinois at Urbana-Chanpaign (Figura 3.18). Os ensaios foram realizados usando cilindros coaxiais de dimensões 14 mm de diâmetro e 20 mm de comprimento em um recipiente com diâmetro de 15,4 mm (ver detalhe esquemático na Figura 3.19) sob uma temperatura controlada (22°C).

Figura 3.18 –Reômetro utilizado ilustrando como a amostra era coberta durante o teste.



Figura 3.19 –Detalhe esquemático dos cilindro coaxiais.



c) Condições de ensaios

Para a execução dos ensaios de reometria nas pastas, alguns parâmetros foram adotados tomando como base alguns dados dos trabalhos da revisão bibliográfica sobre reologia de pastas cimentícias (STRUBLE e SCHULTZ, 1993; STRUBLE e SCHULTZ, 1993; STRUBLE e LEI, 1995). Então, antes do início de cada teste, uma tensão de 50 Pa durante 45s foi aplicada a fim de se eliminar quaisquer tensões e deformações residuais. Após essa etapa a pasta ficou em repouso por 10min até o início do teste. Durante o período em repouso e também durante a realização das medições a amostra ficou coberta, como mostrado

na Figura 3.18, para evitar a perda de água por evaporação. A seguir uma descrição de como foi realizado cada teste em função dos parâmetros reológicos a serem obtidos.

Viscosidade e tensão de cisalhamento

Para a obtenção desses dados considerou-se os mesmos parâmetros utilizados no estudo de por Izaguirre et al. (2011). O ensaio de reologia de fluxo foi então realizado considerando uma taxa de cisalhamento variável de 1,5 a 510s⁻¹ durante 5,5 min para todas as pastas. E também se avaliou as pastas para um valor constante de 5s⁻¹ durante 20 minutos. A partir daí foi possível obter informações sobre a tensão de cisalhamento, deformação e viscosidade da pasta.

Módulo Elástico e Viscoso

Para a obtenção desses dados os parâmetros adotados no teste foram em função tanto do intervalo de capacidade de medição do equipamento como também com base nos trabalhos de Schultz e Struble (1993); Zhang (2001) e Azeredo et al. (2012).

O teste dinâmico foi realizado com uma varredura de oscilação com deformação de 10⁻⁴ e frequência de 1 Hertz. A partir desse teste se obteve as componentes elástica (G') e viscosa (G'') em função do tempo e do teor de metacaulim.

Fluência e relaxação

Para as medidas de fluência e relaxação uma tensão constante de 0,5 Pa foi aplicada durante 30 segundos (fluência), depois a tensão foi removida e então a deformação foi medida por mais 30 segundos (relaxação). O tempo de aplicação dessa tensão foi adotado com base no trabalho de Struble e Lei (1995). E o valor da tensão aplicada foi baseado nos resultados obtidos para reologia de fluxo, a qual tem que ser abaixo da tensão crítica, ou seja, a tensão de escoamento da pasta.

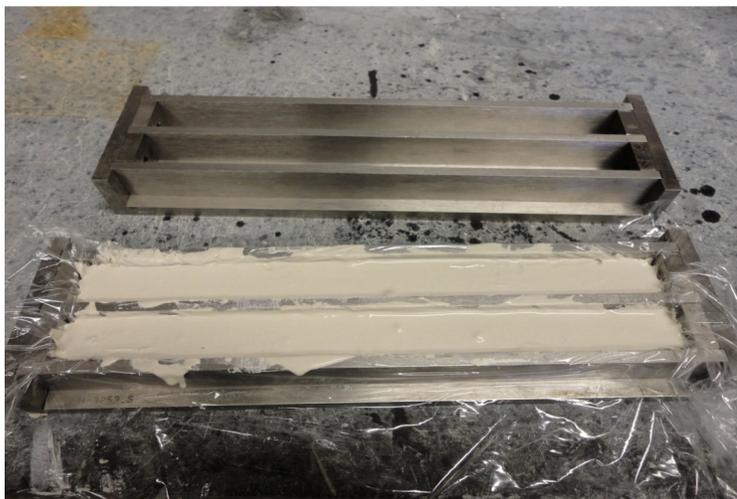
3.4.1.2 Estado endurecido

O estudo das pastas no estado endurecido foi avaliado quanto ao aspecto microestrutural através das técnicas de DRX, TG/DTG e MEV.

a) *Preparação das amostras*

Para obtenção das amostras para análise de microestrutura, foram preparadas as mesmas misturas de pastas descritas anteriormente as quais foram misturadas em um misturador mecânico. Depois elas foram colocadas em moldes prismáticos de 5 x 5 x 25 cm até seu endurecimento. Para evitar a perda de água pelas frestas dos moldes um filme plástico foi colocado forrando a forma. Após a colocação da pasta na forma, a mesma foi envolvida com esse mesmo filme a fim de se evitar a perda de água por evaporação (Figura 3.20). Após seu endurecimento, que levou cerca de 3 a 5 dias, os corpos de prova foram submetidos a duas condições de cura: ao ar e úmida. A cura ao ar se deu sob as condições ambientais do laboratório, com uma temperatura ambiente média de $22^{\circ}\text{C} \pm 3$. Para a cura úmida as amostras foram colocadas dentro de sacos plásticos juntamente com uma toalha molhada e esses foram fechados de tal forma a eliminar o máximo possível o ar de dentro e assim minimizar o efeito da carbonatação. Os sacos com as amostras ficaram sob as mesmas condições de temperatura que as amostras curadas ao ar. Os períodos de cura estudado nas pastas foram de 28, 90 e 180 dias. A condição de cura úmida só foi aplicada para as pastas de contendo MC. Para a pasta de cal o endurecimento foi em contato com ar, ou seja, ela não foi envolvida com o papel filme até endurecer completamente e a cura foi somente ao ar.

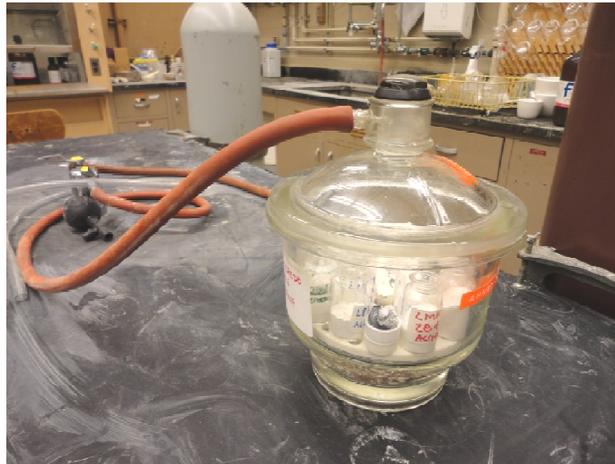
Figura 3.20 –Moldes utilizados para moldagem das pastas.



Após cada período de cura as análises de microestrutura foram feitas. Para isto, as amostras foram destorroadas em pequenos pedaços juntamente com uma quantidade de

acetona com o objetivo de parar o processo de hidratação nas mesmas. Um pequeno pedaço de poucos milímetros foi coletado para ser analisado no microscópio eletrônico. Para as análises por difração de raios-x e térmicas, o restante da amostra foi destorroado usando um pistilo e almofariz até virar um pó fino. Esse pó foi passado numa peneira de malha 0,075 mm e armazenado em pequenos frascos de vidro que foram mantidos em um dessecador com vácuo até o momento do ensaio (Figura 3.21).

Figura 3.21 – Amostras mantidas dentro do dessecador.



b) *Equipamentos e condições dos ensaios*

As análises de difração de raios-x e de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas nos mesmos equipamentos e sob as mesmas condições descritas no subitem 3.2.3.3 deste capítulo. Os ensaios de análises térmicas foram realizados num equipamento Netszch 490 a uma taxa de $10^0/\text{min}$ até uma temperatura de 1000^0C , sob atmosfera controlada de nitrogênio (N_2) com fluxo de $50\text{ml}/\text{min}$. A amostra utilizada como referência foi de alumina.

3.4.2 Argamassas

3.4.2.1 Estado Fresco

Para o estudo do comportamento dessas argamassas no estado fresco foram realizados os seguintes ensaios:

a) Teste na mesa de consistência

Foi realizado conforme NBR 13276 (ABNT 2005). Este ensaio teve como objetivo avaliar a trabalhabilidade da argamassa de modo a se obter a relação água/ligante e água/sólidos adequadas para as misturas. O espalhamento das argamassas na mesa de consistência foi fixado 250 mm tomando como base os trabalhos de Barbosa et al. (2006) e Nóbrega et al. (2010). Este valor é tido como referência para uma boa trabalhabilidade e manuseio de argamassas de assentamento e revestimento na prática.

Para a determinação do valor da água correspondente ao espalhamento de 250 mm uma curva de espalhamento *versus* relação água/ sólidos (a/s) foi construída para misturas contendo apenas cal e também cal-metcaulim (1:1).

b) Densidade de massa fresca

A densidade de massa fresca corresponde à relação entre volume e massa da argamassa fresca. Esta característica está diretamente ligada com o rendimento da mesma, depois de misturada com água, ou seja, que volume ela rende para aplicação. Uma argamassa com maior rendimento é mais econômica. A determinação dessas características foi feita com base na norma da NBR 13278 (2005). Os valores de densidades de cada mistura de argamassa foram determinados através de um recipiente de massa e volume conhecidos. Para cada argamassa foram realizadas três medições das quais se calculou a média.

3.4.2.2 Estado Endurecido

Para o estudo do desempenho das argamassas no estado endurecido as amostras foram submetidas a dois tipos de cura. Suas propriedades foram avaliadas ao longo do tempo para idades de 28, 90 e 180 dias através dos ensaios descritos a seguir nos itens a, b, c e d.

a) Resistência Mecânica

A resistência mecânica é a principal propriedade a ser considerada no desempenho dos materiais de construção. Para as argamassas esta característica está relacionada à sua capacidade de resistir a esforços de tração, compressão ou cisalhamento, decorrentes de cargas estáticas ou dinâmicas atuantes nas edificações, ou decorrentes de efeitos das condições ambientais (NAKAKURA, 2003). Para o estudo desta propriedade foram avaliadas as resistências à compressão e à tração por flexão conforme a NBR 13279 (2005), para cada idade e condição de cura das argamassas. Os testes foram realizados em prensas do tipo Shimadzu AG-X AUTOGRHAPH 10 kN e Shimadzu SERVOPULSER 50 kN. O ensaio de flexão foi realizado com velocidade de carregamento de 0,01 mm/s e o de compressão com velocidade de 50kN/s. Os resultados obtidos correspondem a uma média de três corpos de prova (cp's) para flexão e de 4 a 6 cp's para compressão.

b) Densidade de massa aparente no estado endurecido

Esta propriedade é um indicativo da compactação, que vai resultar da proporção de agregado em relação ao aglomerante e também da distribuição granulométrica da mistura (NAKAKURA, 2003). Afim de, se verificar essa densidade este ensaio foi realizado com base na NBR 13280 (2005). Para cada idade se pesava as amostras e também se obtinha o volume da mesma através de medições da largura, altura e comprimento, realizadas com auxílio de um paquímetro. A razão entre a massa e o volume da amostra fornecia a densidade da mesma.

c) Absorção por capilaridade

A capilaridade está relacionada diretamente com a porosidade da argamassa. A porosidade é definida como o volume total de espaços abertos dentro da argamassa, que incluem poros e fissuras. Fatores como condições de cura, idade e relação água/ligante têm influência na porosidade, principalmente em argamassas a base de cal-pozolana, cujo endurecimento envolve dois tipos mecanismos, reação pozolânica e carbonatação. Essa propriedade influencia diretamente nas resistências mecânicas. Este ensaio foi realizado com base na norma NBR 15259 (2005). Três corpos de prova (cp's) prismáticos com dimensões

de 4 x 4 x 16 cm para cada mistura foram utilizados para a obtenção dos dados. Observou-se o comportamento dos cp's quanto à absorção de água por um período de cerca de três horas. A primeira medição foi realizada após 1 minuto em contato com a água. Como a representação dos resultados é dada em função da raiz quadrada do tempo, as demais leituras foram feitas em tempos equivalentes a números quadrados perfeitos.

d) Variação de massa

O endurecimento da argamassa é um fenômeno físico-químico, marcado por uma variação de massa (perda e ganho) e dimensional (retração). Ao mesmo tempo, que ocorre a perda excessiva de água nos dois primeiros dias, também se inicia o endurecimento devido a uma sucessão de reações de hidratação e ao processo de carbonatação (CARNEIRO, 1999). Para a avaliação desta propriedade as massas das argamassas foram medidas quase que diariamente (com exceção de dias feriados e fins de semana) até 180 dias. O valor da massa inicial considerado era aquele logo após a desmoldagem da amostra e este era usado como referência para a obtenção da diferença de massa para todas as outras medições ao longo do tempo.

Após a realização desses testes e da obtenção dos resultados no estado endurecido das argamassas, uma análise estatística foi realizada para verificação do efeito das variáveis de estudo nas propriedades de resistência à compressão e densidade de massa. Os detalhes sobre esta análise se encontram mais adiante, no próximo capítulo no item 4.3.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os itens a seguir mostram os resultados obtidos e suas respectivas discussões na seguinte sequência: o item 4.1 aborda as características da pasta no estado fresco e endurecido, o item 4.2 trata dos resultados e análises das argamassas frescas e endurecidas, e por fim o item 4.3 mostra uma análise estatística que foi aplicada para os dados das argamassas no estado endurecido.

4.1 PASTAS

4.1.1 Estado fresco

Nas Figuras a seguir são mostrados os resultados obtidos nos testes reológicos das pastas. As características em função do escoamento e da viscosidade dessas pastas são mostradas nas Figuras 4.1, 4.2, 4.3 e 4.4.

Figura 4.1 - Curvas de fluxo das pastas

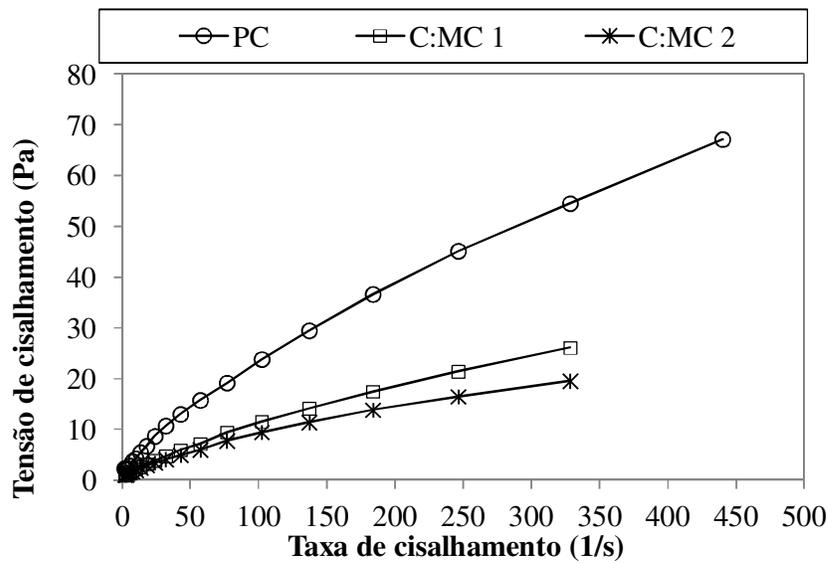


Figura 4.2 – Detalhe do gráfico anterior em escala ampliada mostrando os valores de tensão de escoamento inicial

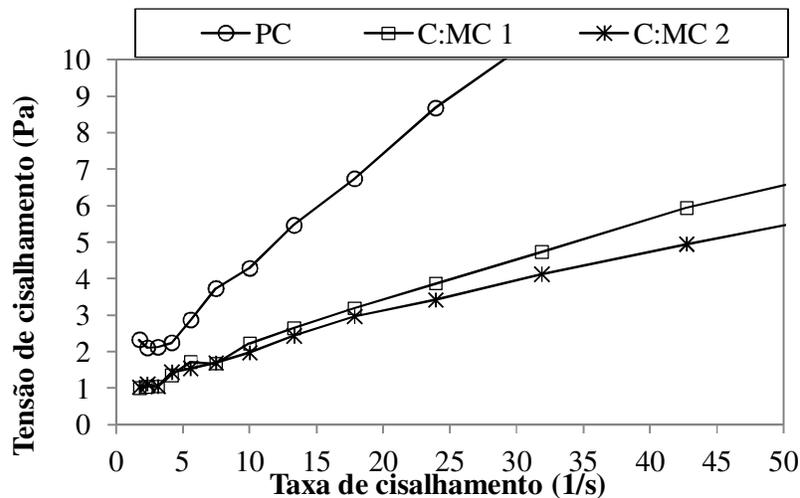


Figura 4.3 - Curvas de viscosidade das pastas

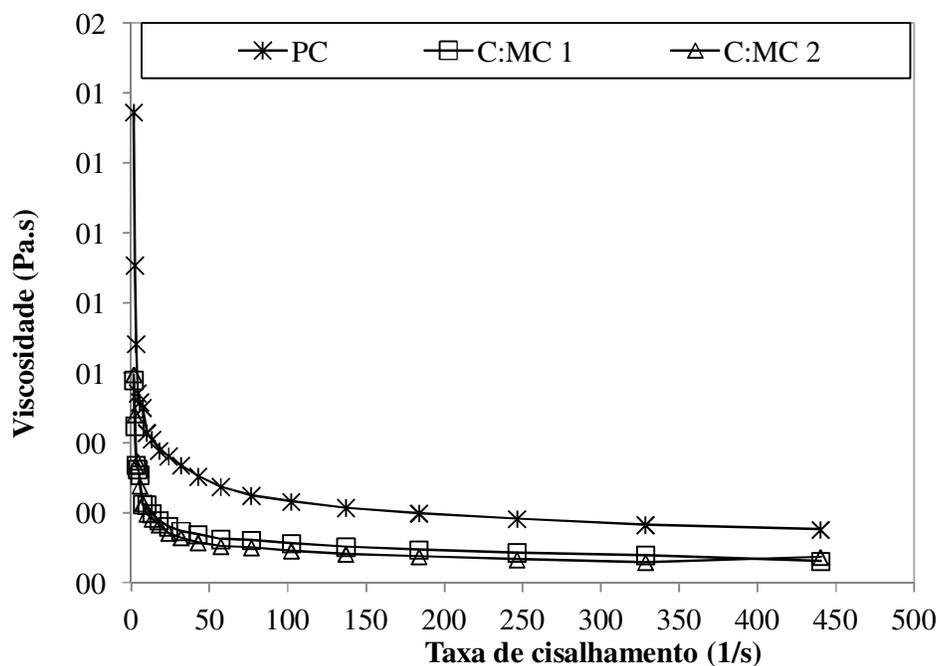
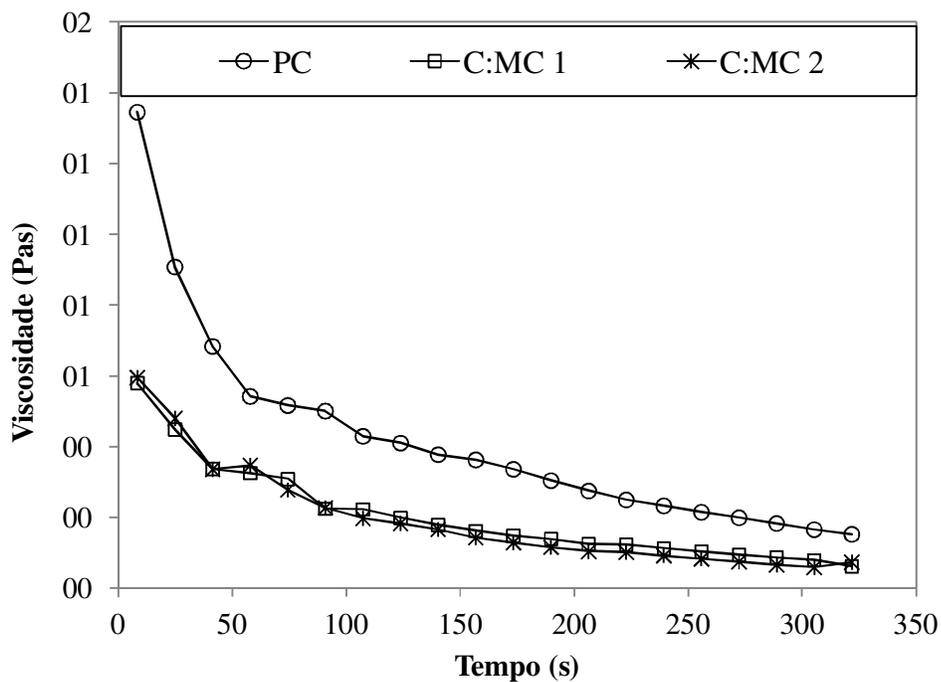


Figura 4.4 - Curvas de viscosidade versus tempo



As curvas apresentadas na Figura 4.1 apresentam comportamento similar aos fluidos não-Newtonianos, ou seja, a relação entre tensão e taxa de cisalhamento não é constante. A

adição de MC na pasta de cal influenciou na tensão inicial das pastas e na viscosidade do escoamento. A pasta de cal apresentou maior viscosidade que as pastas contendo MC. Já no caso das pastas contendo MC, a viscosidade de C:MC 1 e C:MC 2 se apresentaram semelhantes entre si, mesmo C:MC 2 tendo maior teor de MC.

Na Figura 4.1 não é possível precisar os valores da tensão de escoamento inicial para cada pasta então na Figura 4.2 é apresentada uma ampliação da Figura 4.1 mostrando esses valores. As pastas contendo C:MC apresentaram mesmo valor de tensão inicial, cerca de 1 Pa. Enquanto que na pasta de cal esse valor foi o dobro (2 Pa). Este fato demonstra que a adição de MC na pasta de cal provocou uma diminuição na tensão inicial de escoamento. Essa diminuição pode ser justificada devido à forma lamelar dos grãos do MC, que causaram um efeito de lubrificação na mistura fazendo com que as partículas escorregassem mais facilmente entre si, como discutido na revisão de literatura (item 2.3.1) (VAN VLACK, 1970 apud LACERDA E HELENE, 2005).

Na Figura 4.3 observa-se que a viscosidade inicial também diminuiu em função da adição de MC na pasta de cal. Essa viscosidade foi muito mais alta para valores mais baixos de taxa de cisalhamento. Com o aumento da taxa de cisalhamento a viscosidade diminuiu em todas as misturas. A pasta de cal apresentou maior viscosidade que as pastas contendo MC. As curvas de viscosidade das pastas contendo MC apresentaram mesmo comportamento. Também a viscosidade diminuiu em função do tempo para todas as pastas como mostrado na Figura 4.4.

O efeito da diminuição da viscosidade está diretamente relacionado com concentração de partículas dispersas na solução. Quanto maior essa concentração maior a viscosidade (BARNES et al., 1989; SANTOS, 1992; MACHADO, 2002; TRADOR, 2010). Como as partículas do metacaulim caulim são mais grossas que a da cal, nas misturas contendo MC a concentração de partículas foi menor, causando então essa diminuição da viscosidade. Outra razão pode ser atribuída às forças interpartículas da cal e do metacaulim. Essas forças podem ser de repulsão (eletroestáticas) ou atração (van der Waals). À medida que a taxa de cisalhamento aumenta, a viscosidade diminui, isto significa que a mistura vai ficando mais fluida. Este comportamento é típico de uma mistura dispersa. Em misturas dispersas as partículas apesar de estarem em contato umas com as outras não se aglomeram devido às forças de repulsão (BARNES et al., 1989; TRADOR, 2010).

O comportamento reológico de pastas de cal contendo metacaulim ainda não tem sido avaliado até o presente momento. Há na literatura alguns trabalhos que mostram a influência

do metacaulim no comportamento reológico de pastas de cimento Portland com ou sem aditivos químicos (CURCIO e DeANGELIS, 1998; BANFILL E FRÍAS, 2007; JANOTKA et al., 2009; MANSOUR et al., 2010).

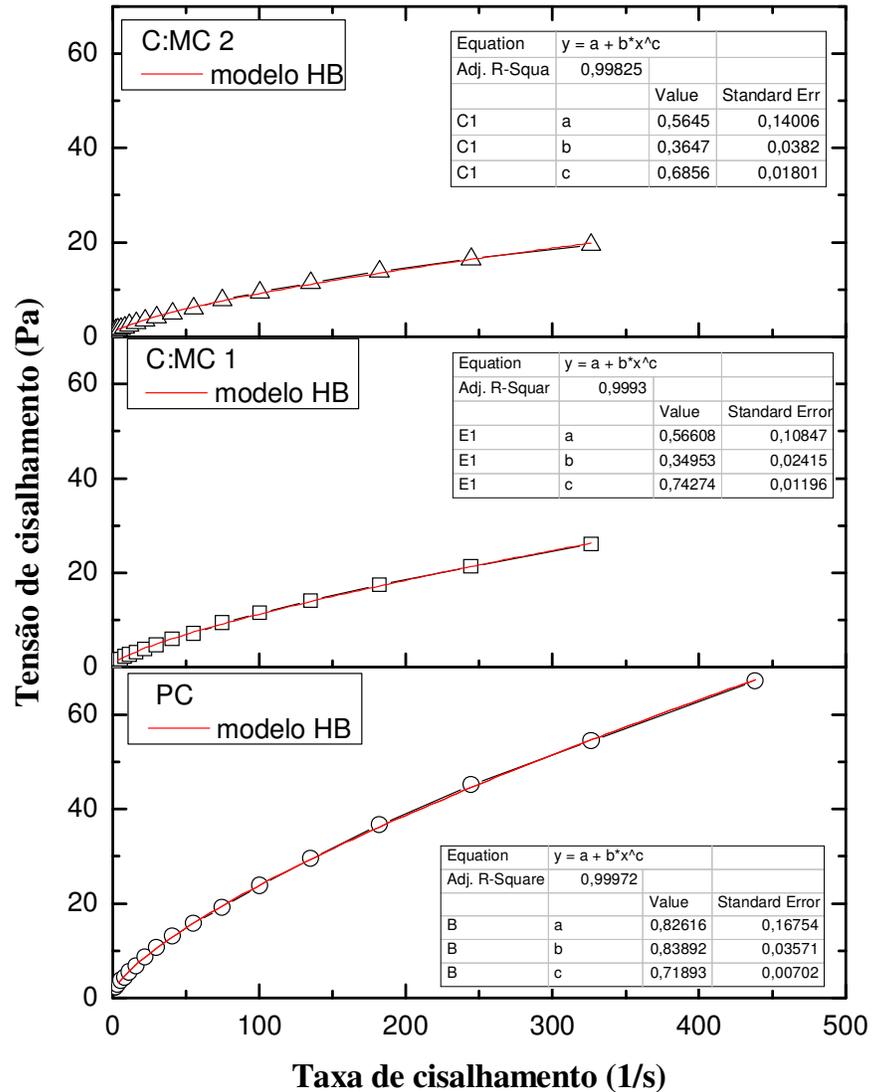
De um modo geral, as pastas, argamassas e concretos de cimento Portland se comportam como fluidos não-Newtonianos, podendo se apresentar de acordo com o modelo Bingham ou de Herschel-Bulkley (HB). Ferraris et al. (2001) relata que para concretos auto-adensáveis o modelo de HB é o que melhor descreve o comportamento desse tipo de mistura. Nos trabalhos citados como referências no parágrafo anterior todas as curvas de fluxo obtidas apresentaram a forma do modelo de HB.

As curvas de fluxo das pastas estudadas aqui apresentam uma forma não linear. Na Figura 4.5 são mostradas as curvas obtidas experimentalmente e a curva obtida pelo modelo matemático com sua respectiva equação. O processo de ajuste das curvas foi realizado num modelo de ajuste não linear obtido no programa computacional Origin 8.0. O resultado desse ajuste mostra que as curvas das pastas estudadas seguem o modelo quase perfeitamente de fluidos de HB, ou seja, onde a viscosidade não pode ser obtida diretamente como no modelo de Bingham. Porém um ajuste aproximado seguindo o modelo de Bingham também pode ser considerado. A viscosidade não se mantém constante ao longo da curva como no caso do modelo de Bingham. Nesse caso a viscosidade é dependente de duas constantes como apresentado na equação 2.3 no capítulo 2:

$$\tau = \tau_0 + K(\dot{\gamma})^n \quad (\text{equação 2.3})$$

onde **K** corresponde ao índice de consistência e **n** ao índice do comportamento do fluido, onde para valores de $n=1$ o fluido é newtoniano, $n<1$ pseudoplástico e $n>1$ dilatante. Nas equações mostradas na Figura 4.5 esses índices estão representados pelas letras “b” e “c”, respectivamente. E o valor de **n** está entre 0 e 1 para todas as pastas, ou seja elas têm comportamento pseudoplásticas.

Figura 4.5 – Curvas obtidas das pastas estudadas neste trabalho com o modelo de HB



No trabalho de Curcio e DeAngelis (1998) se estudou a reologia de pastas de cimento Portland contendo metacaulim ou cinza volante e superplastificante. As pastas contendo metacaulim apresentaram comportamento dilatante, ao contrário das estudadas aqui. As explicações abordadas pelos autores para esse tipo de comportamento são: o atrito entre as partículas sólidas quando a mistura é cisalhada, o aumentado do volume de sólidos na mistura e a forma não esférica da partícula de MC. Mas outro ponto importante neste trabalho é que se fez uso de aditivo superplastificante, que também teve influência nesse tipo de comportamento. Para as pastas estudadas aqui, uma das prováveis razões para o

comportamento pseudoplástico é devido ao não uso de aditivo. O uso de aditivo provoca uma alta dispersão entre as partículas podendo então levar ao comportamento dilatante.

Banfill e Frías (2007) estudaram o comportamento reológico de pastas de cimento Portland contendo resíduo da indústria de papel calcinado ou metacaulim e aditivo superplastificante. As curvas obtidas por esses autores também seguem ao modelo de HB. No caso das misturas estudadas por esses autores aquelas contendo metacaulim apresentaram tensão de escoamento inicial menor que aquelas contendo o resíduo de papel, mesmo o metacaulim sendo mais fino que o cimento Portland. A razão para isto é atribuída à forma da partícula do metacaulim, que é lamelar. O mesmo efeito também ocorreu para as pastas de cal e MC.

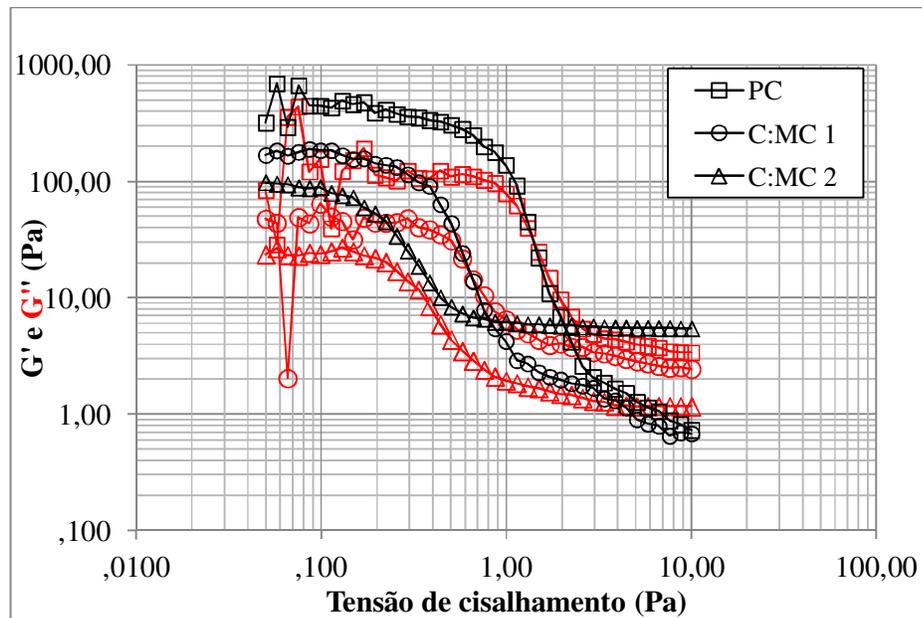
Nas pastas C:MC avaliadas no presente trabalho a tensão de escoamento foi a metade do que foi obtido para a pasta contendo apenas cal. Entretanto o MC estudado aqui apresentou área específica menor que a da cal, ou seja é menos fino que a cal, conforme dados da Tabela 3.2. Então no caso das pastas estudadas aqui tanto a forma da partícula como também a finura do MC contribuíram para essa queda de tensão. De acordo com Larcerda e Helene (2005), um deslizamento entre as placas que formam a partícula da argila caulinítica contribuem para esse efeito, pois a ligação entre elas é fraca, embora as ligações ao longo das placas sejam fortes. Com relação à finura dos materiais, possivelmente o volume de sólidos foi menor, contribuindo então para um escoamento mais fácil da mistura. As partículas de forma não esféricas levam a um pobre preenchimento dos vazios entre as mesmas (BARNES et al., 1989) o que promove esse efeito.

Janotka et al. (2009) estudou pastas cimento Portland contendo um metacaulim oriundo de uma “areia caulinítica” cujas misturas também apresentaram curvas semelhantes ao modelo de HB. Nas pastas estudadas por esses autores a tensão de escoamento aumentou para maiores quantidades de metacaulim (40%). Isso foi atribuído uma alta área específica do metacaulim produzido no estudo, o que acarretou num maior volume de sólidos também, deixando assim a mistura mais seca.

Quanto à tensão de escoamento e a viscosidade das pastas estudadas pelos autores citados anteriormente, de uma forma geral, a adição de metacaulim provocou nas pastas menores valores de tensão de escoamento e também a viscosidade diminuiu.

Na Figura 4.6 são apresentados os parâmetros viscoelásticos (G' e G'') das pastas estudadas. O módulo elástico (G') é representado pelas curvas de cor preta enquanto que o módulo viscoso (G'') é representado pelas curvas de cor vermelha.

Figura 4.6 – Curvas obtidas do teste dinâmico mostrando os módulos elástico e o viscoso versus taxa de cisalhamento



As curvas tanto do módulo viscoso como do módulo elástico apresentam um *platô* quando a tensão oscilatória é aplicada abaixo da tensão de escoamento. Quando a tensão aumenta, os valores de G' e G'' diminuem. Esse fato quer dizer que partir deste ponto a mistura começa a escoar. Considerando a parte do platô das curvas, aquela correspondente à PC apresentou maior valor quando comparada com as pastas contendo MC. Para PC esse valor foi da ordem de 500 Pa, enquanto para C:MC 1 e 2 foi na ordem de 200 e 100 Pa, respectivamente. Isto indica que o MC causou uma diminuição na rigidez das pastas. Essa diminuição ocorreu porque as misturas C:MC se tornaram mais dispersas, em relação à PC. O fato dessas misturas se tornarem mais dispersas, do ponto de vista microestrutural, está provavelmente relacionado com as forças de ligação entre as partículas, que podem ter ficado mais fracas.

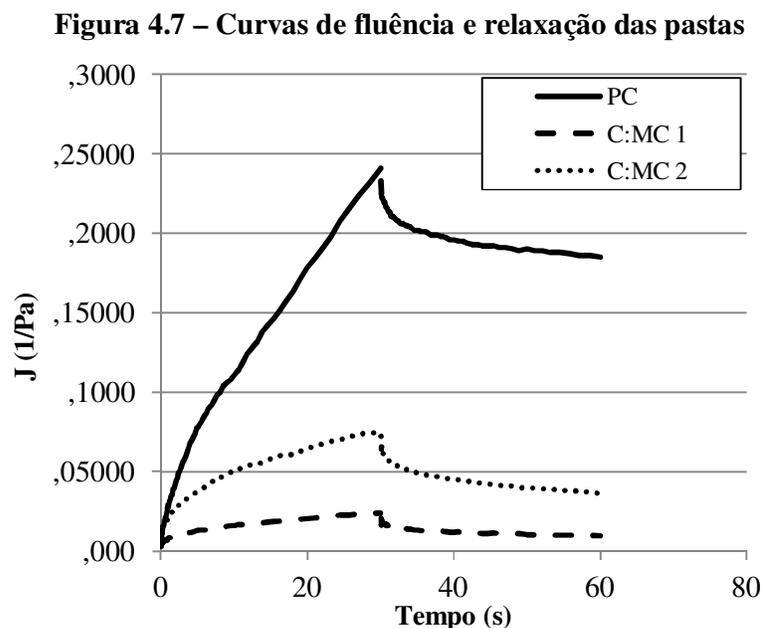
Outra explicação pode estar relacionado com o que é mencionado no trabalho de Azeredo et al. (2012), onde o mesmo efeito também ocorreu nas pastas de cimento Portland para diferentes teores do mesmo MC. Os autores atribuem esse efeito à maior área específica

do MC, pois as partículas de MC preenchem os espaços vazios entre as partículas de cimento Portland e, portanto mitigando a fricção e reduzindo a rigidez das pastas. No caso das pastas aqui estudadas, ocorre o contrário. As partículas da cal é que tendem a ocupar os espaços vazios entre as partículas de MC, já que estas últimas são maiores que as da cal.

Outro ponto importante destes dados é o módulo viscoso (G'') representado pelas curvas em cor vermelha. Para todas as pastas as curvas de G'' se apresentam sempre abaixo das curvas de G' . Este fato que indica que o comportamento elástico é predominante nas pastas.

No início de algumas dessas curvas pode ser observado que ocorre uma certa instabilidade para valores muito baixos de tensão. Este mesmo comportamento também foi verificado por outros autores em estudos de pastas contendo cimento Portland (STRUBLE et al. 2000; CHEN, et al., 2006; NEHDI e AL MARTINI, 2007; AZEREDO et al. 2012), e não é bem entendido o que acontece. Segundo Nehdi e Al Martini (2007) isso indica que para valores de tensão muito baixos as leituras dos módulos são instáveis, se tornando estáveis com o aumento dessa tensão.

Ainda para completar esta parte do estudo no estado fresco das pastas, o comportamento das mesmas também foi verificado através dos testes de fluência e relaxação, os quais são mostrados na Figura 4.7.



As curvas mostradas na Figura 4.7 representam a evolução do comportamento de flexibilidade de cada pasta em função do tempo. A parte ascendente da curva representa o comportamento de fluência e a segunda parte (descendente) representa a relaxação.

Todas as pastas apresentam uma curva típica de materiais viscoelástico líquido, conforme os tipos citados na revisão da literatura. Nesse tipo de material ocorre que enquanto há uma tensão aplicada uma deformação viscosa também acontece, e quando essa tensão deixa de ser aplicada há uma recuperação instantânea e retardada da tensão elástica. Mas nem toda deformação é recuperada.

Comparando os três tipos de pastas observa-se que as pastas de C:MC têm um comportamento menos elástico que PC. E que para uma maior quantidade de MC na pasta, menos elástica ela se torna. O aumento dessa deformação é característico de fracas interações das forças ligações entre as partículas.

Resumo desta seção

Considerando os resultados obtidos para a reologia de fluxo tem-se que: as pastas de cal, e de cal-MC apresentaram curvas de fluxo que se ajustam ao modelo de Herschel-Bulkley. A tensão de escoamento inicial foi maior para a pasta de cal. Quando o MC foi adicionado a cal, as pastas apresentaram menor valor de tensão inicial de escoamento, mas mesmo valor para diferentes teores de MC. As pastas de cal-MC se apresentaram menos viscosas que aquela contendo apenas cal.

Quanto aos resultados da reologia dinâmica, a adição de MC resultou em pastas menos rígidas. Todas as pastas apresentaram um comportamento predominantemente elástico ($G'' < G'$). e conforme os dados de fluência e relaxação as curvas mostram que as pastas são como um fluido viscoelástico líquido, sendo que as pastas de cal-MC se apresentaram mais elásticas que a de cal.

De um modo geral pode-se observar que a presença MC nas pastas de cal teve influência no comportamento reológico das pastas. Esse comportamento foi fortemente influenciado pela forma das partículas e área específica de MC, assim como também pelo volume de partículas sólidas da mistura e provavelmente pelas forças interpartículas.

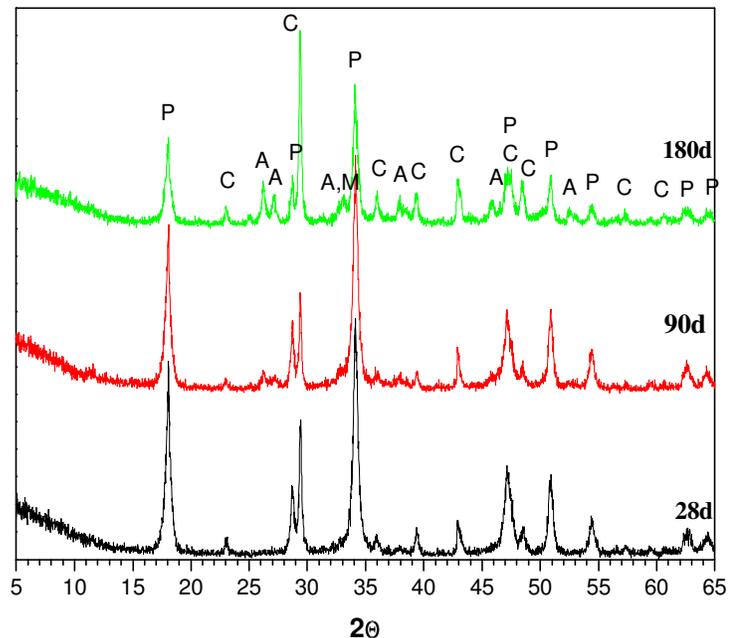
4.1.2 Estado Endurecido

Os resultados do estudo das pastas no seu estado endurecido são apresentados em função do tempo de cura e tipo de cura quanto às suas características microestruturais. As diferentes técnicas de análise (DRX, DTG e SEM) foram usadas para a identificação das fases de hidratação ao longo do tempo de cura das misturas de cal-MC nas proporções de 1:1 e 1:2. Nos difratogramas dessas pastas é mostrada a evolução da hidratação em função do tipo cura, para 3 idades de cura 28, 90 e 180 dias de curae também em função do tipo de mistura (1:1 cal-MC, 1:2-cal-MC).

4.1.2.1 DRX

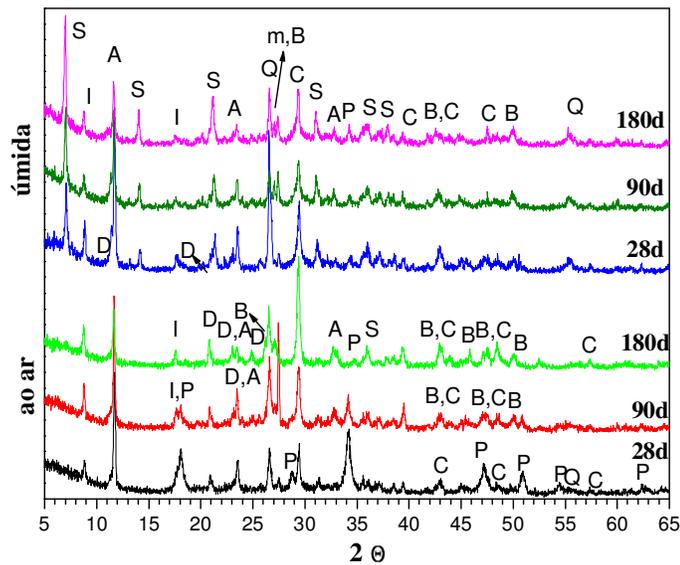
Nas Figuras 4.7, 4.8 e 4.9 são apresentados os difratogramas ao longo do tempo das pastas de cal (cura ao ar) e das pastas C:MC 1 e C:MC 2, para os dois tipos de cura. E em seguida os comentários a cerca desses resultados.

Figura 4.8 – Difratograma da pasta de cal aos 28, 90 e 180 dias



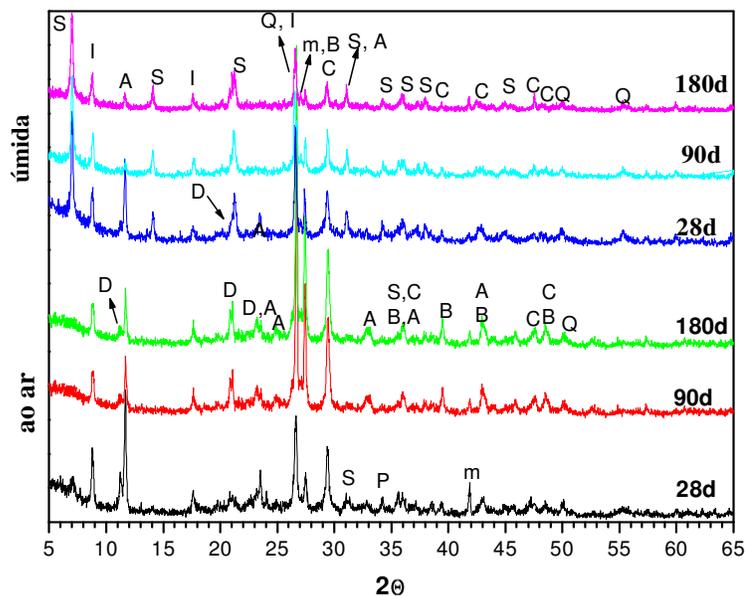
A- aragonita; C- calcita; P-portlandita e M-brucita

Figura 4.9 – Difratoograma da mistura C:MC 1 nos tipos de cura para 28, 90 e 180 dias



S-stratlingita; I-ilita; A-carboaluminato; Q-quartzo; m-microclínio; B-aragonita; C- calcita; P- portlandita e D- $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_7 \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$

Figura 4.10 – Difratoograma da mistura C:MC 2 nos dois tipos de cura para 28, 90 e 180 dias



S-stratlingita; I-ilita; A-carboaluminato; Q-quartzo; m-microclínio; B-aragonita; C- calcita; P- portlandita e D- $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_7 \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$

No difratogramas da pasta de cal (Figura 4.8) foram encontradas as seguintes fase: calcita (CaCO_3), portlandita e aragonita, a qual esta última é um polimorfo de CaCO_3 .

Nas pastas C:MC foram encontradas stratlingita (C_2ASH_8) e monocarboaluminato ($C_4A\bar{C}H_{11}$) como as sendo principais. Portlandita ($CaOH_2$) e calcita também foram vistas nesse tipo de pasta. Além dessas, outras como quartzo, ilita, feldspato (microclina) e $Ca_2Al(OH)_7.5H_2O$ também estavam presentes nos difratogramas das misturas de C:MC.

Nas pastas C:MC as fases consideradas como as principais também têm sido encontradas em outros trabalhos como sendo os principais produtos formados para este tipo de mistura, cal-metacaulim, independente do metacaulim ser proveniente ou não de resíduo (MURAT, 1983; SERRY et al., 1984; SILVA e GLASSER, 1993; AMBROISE et al., 1994; CABRERA e ROJAS, 2000; MARAPOULOU et al., 2004; LARGO et al., 2011; GAMEIRO et al., 2012).

Considerando o tipo de cura na qual as pastas C:MC foram submetidas, observa-se que a stratlingita e o monocarboaluminato são as fases predominantes quando a cura foi úmida. Enquanto que o monocarboaluminato apareceu como fase dominante nas pastas curadas ao ar. A stratlingita e os aluminatos de cálcio hidratados (C_4AH_{13} or $C_4A\bar{C}H_{11}$) sempre têm sido detectados pelo DRX neste tipo de mistura como fases principais quando as amostras contendo MC e hidróxido de cálcio são curadas em ambiente com umidade relativa (UR) maior que 90% a uma temperatura ambiente, cerca de $22^0 (\pm 3)$ (MURAT, 1983; SERRY et al., 1984; PERA e AMROUZ, 1998; UBBRÍACO e TASSELLI, 1998; MARAPOULOU et al., 2004; BAKOLAS et al., 2006; GAMEIRO et al., 2012). Outro produto de hidratação já bem conhecido para este tipo de mistura é a hidroganada (C_3ASH_6). Essa fase é geralmente formada em cura úmida onde a temperatura ambiente é acima de 50^0C , como mostrada nos trabalhos de Silva e Glasser (1993) e de Frías Rojas e Sanchez Rojas (2003). Como as amostras aqui em estudo foram curadas apenas em temperatura ambiente, esta fase não foi formada.

Comparando as pastas C:MC 1 e 2, observa-se que o pico de stratlingita aumentou ao longo do tempo em C:MC 1, enquanto que em C:MC 2 houve uma leve diminuição desse pico.

Este mesmo fato também ocorreu nos trabalhos de Silva e Glasser (1993) e Aggelakopoulou et al. (2011). Conforme Serry et al. (1984), este fato pode ter ocorrido devido à quantidade de cal presente na mistura. Em seu estudo ele diz que quando o teor de cal aumenta mais ions de Ca^+ ficam disponíveis aumentando o pH e daí ions de SiO_4^{4-} entram na solução contribuindo para a formação da stratlingita. No estudo realizado por Ozlem (2009) é mencionado que a stratlingita aparece em função da interação do CSH com a alumina presente no MC, causando

então a diminuição do CSH na mistura. Do modo geral, os trabalhos citados neste parágrafo relatam que a formação de stratlingita diminui quando o teor de MC aumenta. Por outro lado Ozlem (2009) e Gameiro et al. (2012) relatam uma tendência contrária em seu estudo.

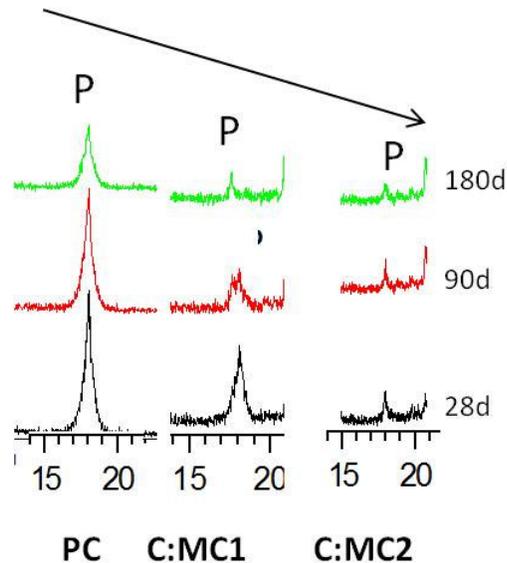
O pico de monocarboaluminato pode ser visto em todas as pastas do tipo C:MC. Outros autores também encontram essa mesma fase em seus estudos (BAKOLAS et al., 2006; FRÍAS ROJAS e SÁNCHEZ DE ROJAS, 2003; OZLEM, 2009; GAMEIRA et al., 2012). Conforme Ozlem (2009) seu aparecimento é provavelmente devido à presença de CaCO_3 na cal hidratada que reage com as fases C-A-H, ou ainda segundo Pera e Amrouz (1998) é formado pela reação entre a metacaulinita e o CaCO_3 preservado na calcinação. Em Frías Rojas & Sánchez de Rojas (2002) a presença desta fase é atribuída ao contato com CO_2 , mesmo em cura úmida. Os autores justificam que este contato pode ter ocorrido de duas fontes: pelo gás carbônico dissolvido na água usada durante o processo de mistura da pasta; e/ou do ambiente na qual as amostras foram curadas, considerando que o fechamento dos sacos plástico não foi perfeito. E daí as amostras não ficaram isoladas completamente do ambiente externo. Ambos os motivos justificados pelos autores podem ter contribuído para a formação dessa fase nas misturas estudadas neste trabalho. Pois a cal contém pico de calcita e também o fechamento dos sacos plásticos podem não ter sido perfeitos, principalmente considerando longos períodos de cura.

O pico de monocarboaluminato sofreu uma grande diminuição ao longo do tempo nas pastas C:MC 2 em cura úmida, quando comparado com C:MC 1 nas mesmas condições de cura. Isto pode ter ocorrido devido ao fato que C:MC 2 tem uma maior quantidade de MC e conseqüentemente um menor teor de cal que C:MC 1. Um maior teor de cal, em C:MC 1, contribuiu para a formação dessa fase, já que um mínimo de carbonatação pode ter ocorrido nessas amostras visto que em longos tempos de cura é difícil evitar esse processo (SILVA e GLASSER, 1993).

No que diz respeito à portlandita, picos dessa fase podem ser vistos em todas as pastas, sendo em menor intensidade nas pastas do tipo C:MC. Nas pastas curadas ao ar os picos em 18° e $34^\circ 2\theta$ dessa fase aparecem com mais evidência que naquelas em cura úmida principalmente aos 28 dias. C:MC 1 curada ao ar é a que apresenta um pico de maior intensidade dessa fase nessas posições. Este fato evidencia que aos 28 dias nessa pasta, a portlandita não foi consumida completamente. Em C:MC 2 ao ar os picos referentes a portlandita são menores, ou seja, a portlandita foi consumida quase que completamente aos 28 dias. Para C:MC 1 ao ar isso ocorreu aos 90 dias. Na Figura 4.11 é apresentada uma

comparação da intensidade do pico a $18^\circ 2\theta$ em função do tipo de mistura. Quanto maior o teor de MC menor intensidade desse pico.

Figura 4.11 – Comparação da intensidade do pico de portlandita a $18^\circ 2\theta$ para cada mistura na cura ao ar



Já nas pastas em cura úmida a portlandita já desapareceu aos 28 dias de cura. Na literatura já é bem conhecido que o teor de MC e as condições de cura têm influência no consumo da portlandita (SERRY et al., 1984; SILVA e GLASSER, 1993; SABIR et al. 2001; MARAPOULOU et al., 2004). Para misturas com maior teor de MC, mais rápido a portlandita é consumida, assim como também em ambientes com maior UR. Para C:MC 1, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ foi consumido completamente em 180 dias na cura ao ar, enquanto que na cura úmida o mesmo ocorreu aos 28 dias.

Calcita e aragonita são as outras fases presentes nas pastas aqui estudadas, tanto PC como C:MC em ambas condições de cura. A aragonita só surge a partir dos 90 dias em todas as pastas. Em PC o pico de calcita aumentou ao longo do tempo, enquanto que o de portlandita diminuiu. Nas pastas do tipo C:MC essas fases aparecem em pequenos picos e são mais evidentes naquelas curadas ao ar. Isto é por causa do efeito da carbonatação. Nas pastas em cura úmida ainda é possível ver alguns picos dessas fases porque provavelmente o efeito da carbonatação não foi totalmente evitado pelo método de cura das amostras adotado aqui.

O silicato de cálcio hidratado (CSH) também outro produto de hidratação muito comum nas reações pozolânicas não foi detectado pelo DRX. O fato de essa fase ser muito

amorfa dificulta sua identificação através do DRX. Este fato está de acordo com a maioria dos trabalhos da literatura citados aqui sobre esse tema.

4.1.2.2 TG/DTG

Os resultados das análises termogravimétricas são mostradas nas Figuras de 4.12 a 4.19. Na Figura 4.12 é mostrada a variação de massa (TG) das pastas de cal em função do tempo de cura e na Figura 4.12 sua derivada (DTG). Nas Figuras de 4.13 a 4.15 são mostrados o resultados de TG e DTG das pastas de cal-metacaulim C:MC 1 em ambas condições de cura e para cada tempo de cura. E nas Figuras de 4.16 a 4.18 os resultados das pastas C:MC 2.

Figura 4.12 – Curvas de TG da pasta de cal para 28, 90 e 180 dias de cura ao ar

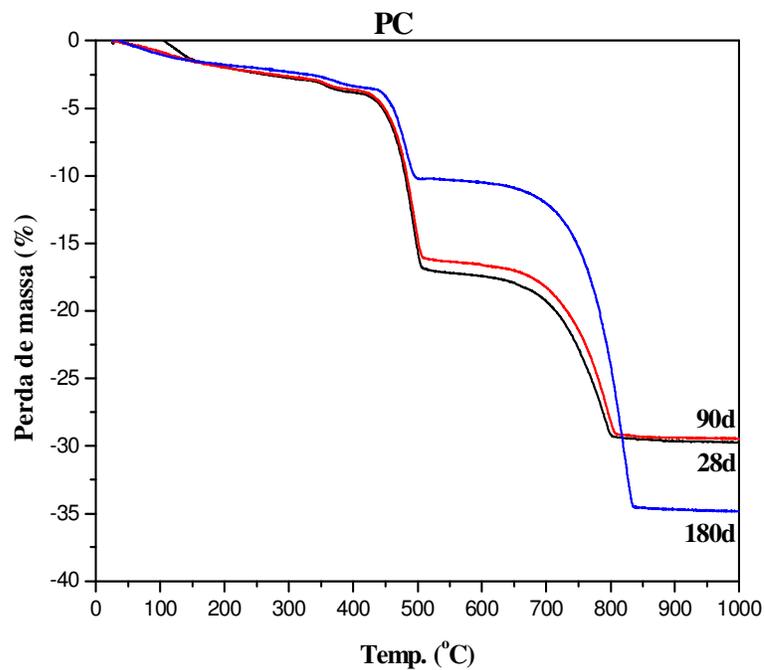


Figura 4.13 – DTG da pasta de cal aos 28, 90 e 180 dias

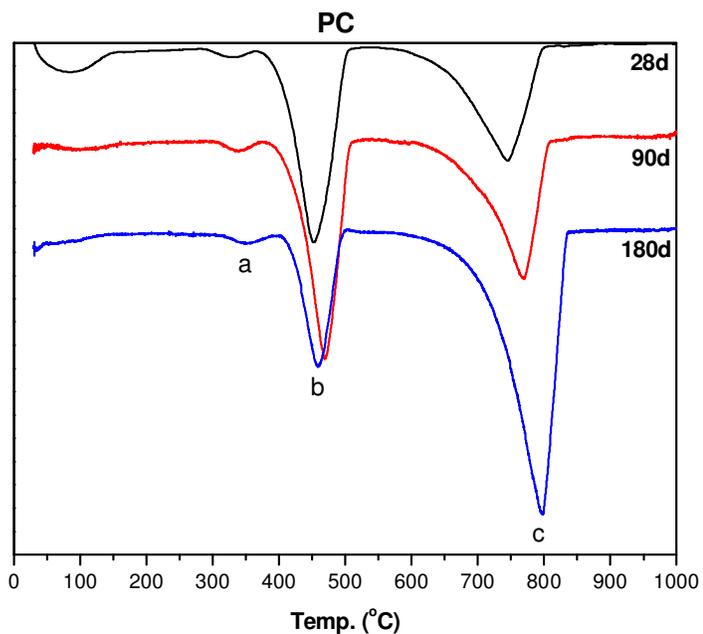


Figura 4.14 – Curvas de TG da pasta C:MC 1 para 28, 90 e 180 dias de cura ao ar e úmida

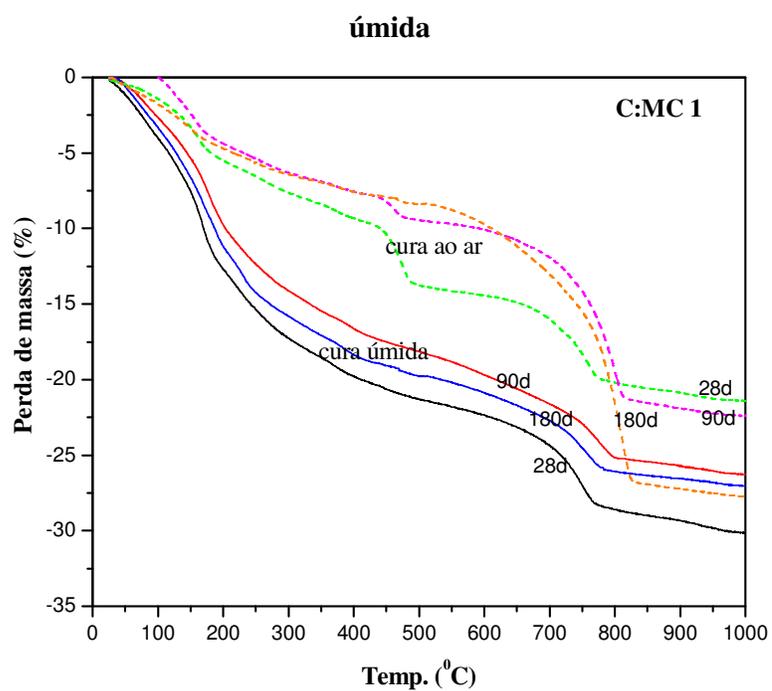


Figura 4.15 – DTG da pasta de C:MC 1 aos 28, 90 e 180 dias em cura ao ar e úmida

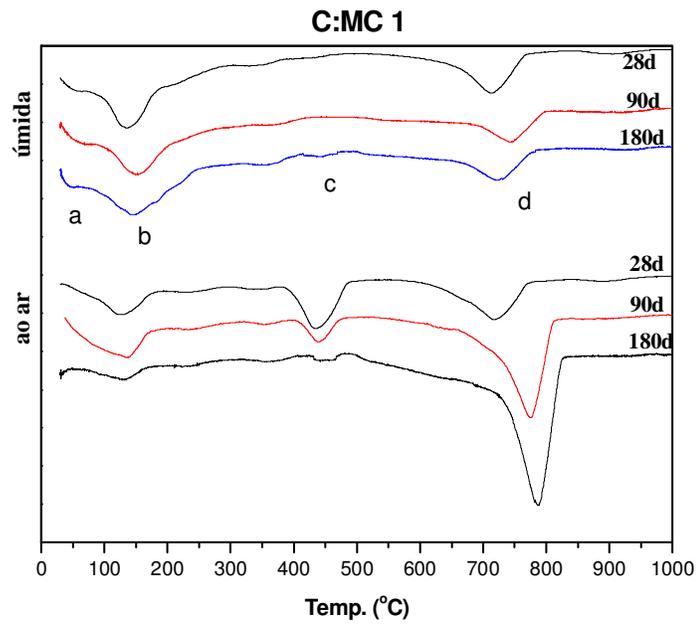


Figura 4.16 – Curvas de TG da pasta C:MC 1 para 28, 90 e 180 dias de cura ao ar e úmida

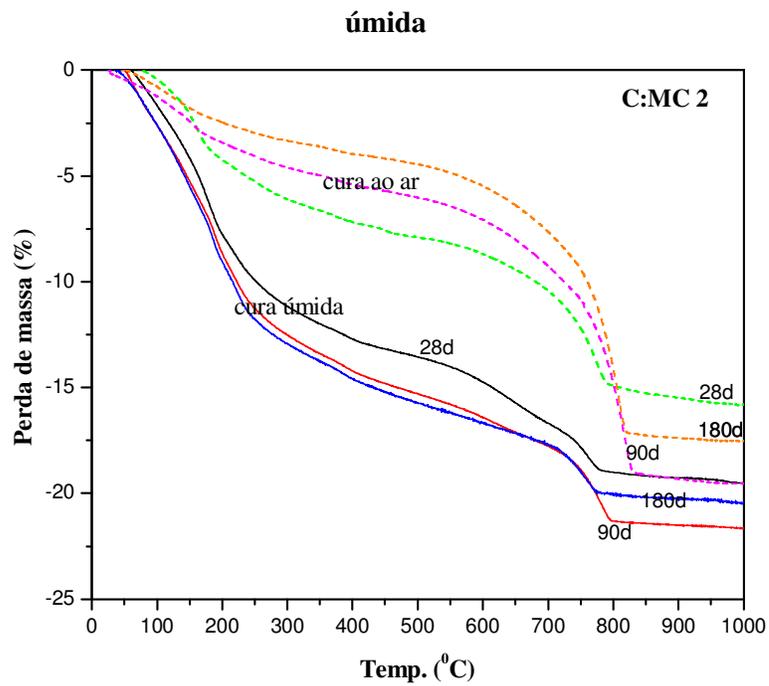
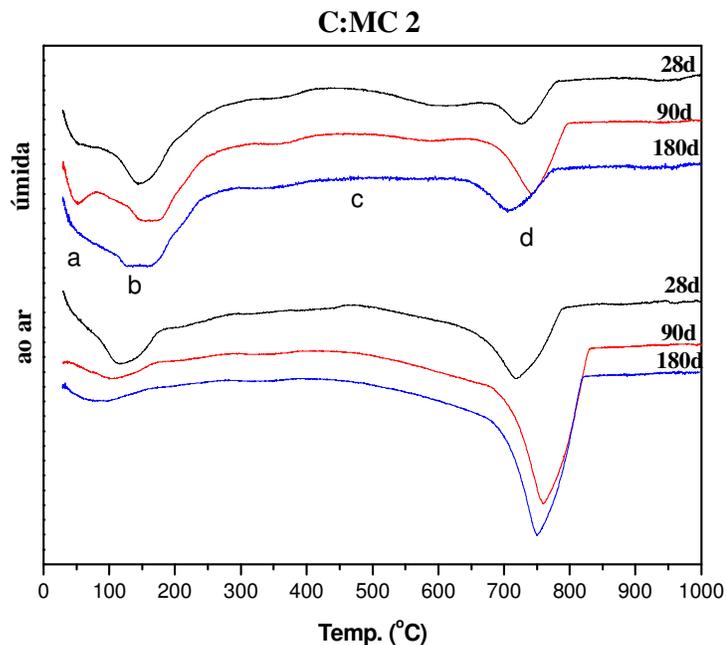


Figura 4.17 – DTG da pasta C:MC 2 ao 28, 90 e 180 dias em cura ao ar e úmida



Nas curvas de TG da pasta de cal e das misturas de cal-MC em cura ao ar (Figuras 4.12, 4.14 e 4.16) observa-se que a perda de massa aos 180 dias de cura foi na ordem de 30% e para a cura úmida foi em torno de 25%. Para as misturas de cal-MC é possível observar que há uma diferença evidente da perda de massa entre as amostras curadas ao ar e aquelas curadas em ambiente úmido. Para o intervalo de temperatura entre 150⁰C e 800⁰C essa diferença foi da ordem de 10%.

Nas pastas de cal (Figuras 4.12 e 4.13) há três principais picos endotérmicos os quais estão identificados pelas letras a, b e c. O primeiro pico (a), correspondente a faixa de temperatura de 300⁰C a 390⁰C, é atribuído a desidratação do hidróxido de magnésio (MgOH), embora esta fase não tenha sido observada no resultado de DRX. O segundo pico (b), entre 390⁰C a 500⁰C é atribuído a desidratação do hidróxido de cálcio (Ca(OH)₂). E por fim o terceiro pico (c), entre 550⁰C e 840⁰C, é atribuído a decomposição do carbonato de cálcio. Este último é o maior pico endotérmico correspondendo à região com maior perda de massa na Figura 4.12. Ao longo do tempo esse pico vai aumentando, como esperado devido ao efeito de carbonatação (Figura 4.12). O pico de Ca(OH)₂ teve uma diminuição com o tempo de cura. Este fato está mais evidente na Figura 4.12, que corresponde à perda de massa ocorrida em torno de 500⁰C aproximadamente.

Nas pastas contendo MC (C:MC 1 e 2), podem ser visto 4 picos endotérmicos denominados por a, b, c e d. O primeiro (a) na faixa entre a temperatura ambiente até 100⁰C, corresponde a uma perda de água livre que tenha restado na amostra, e também possivelmente a desidratação de parte da stratlingita, conforme Kwan et al. (1995). O segundo pico (b), entre 100⁰C e 250⁰C, é atribuído a desidratação do silicato de cálcio hidratado (CSH) e dos aluminatos de cálcio hidratados e, no caso, da outra parte da stratlingita (SERRY et al. 1984; TAYLOR, 1992; CABRERA e ROJAS, 2001; BAKOLAS et al, 2006). Dentre esses produtos de hidratação, apenas o CSH não foi encontrado no DRX. Segundo os autores Serry et al., (1984) Cabrera e Rojas (2001); Bakolas et al. (2006) e Gameira et al. (2012) a evidência da presença de CSH só foi detectada através das análises térmicas (TG/DTG e ATD) e algumas vezes por imagens do MEV. O pico (c), entre 390⁰C a 500⁰C, corresponde à desidratação do Ca(OH)₂. E por fim o quarto pico (d), entre 640⁰C a 840⁰C, corresponde à decomposição do carbonato de cálcio.

De modo geral os seguintes pontos podem ser destacados quanto aos produtos de hidratação formados ao longo do tempo e também em função do tipo de cura:

- 1- O carbonato de cálcio aumentou para as pastas de cal. Este fato já era esperado ocorrer nestas amostras, considerando que a cura se deu completamente ao ar. Nas pastas C:MC houve um aumento do CaCO₃ nas amostras curadas ao ar e naquelas sob cura úmida se manteve constante. Este fato concorda com os resultados de DRX, onde poucos picos de carbonato de cálcio podem ser vistos nas amostras em cura úmida. A razão para isto é, provavelmente, devido a não perfeição do sistema para evitar a carbonatação para tempos de cura muito longos, como já discutido anteriormente.
- 2- O hidróxido de cálcio diminuiu nas pastas de cal-MC e se manteve praticamente constante na pasta de cal. Para C:MC ele foi consumido completamente até 28 dias na pasta contendo maior teor de MC (C:MC 2) em ambas condições de cura e na pasta C:MC 1 em cura úmida. Para C:MC 1 sob cura ao ar ele foi consumido até 180 dias. Então, pode-se dizer que tanto o teor de MC como as condições de cura tiveram forte influência no consumo do hidróxido de cálcio. Quando o teor de MC foi maior, houve um consumo mais rápido do Ca(OH)₂, assim como também quando a cura foi úmida. Essas condições favorecem as reações pozolânicas, como já é conhecido na literatura (MURAT, 1983; AMBROISE et al., 1994)

3- Como a stratlingita não é vista no DRX como produto de hidratação formado nas pastas C:MC curadas ao ar, então presume-se que o pico “b” identificado no gráfico de DTG corresponde apenas aos aluminatos de cálcio hidratado e CSH. Com os dados obtidos neste estudo, é possível dizer que apenas a condição de cura teve influência na formação da stratlingita. A stratlingita tem sido sempre encontrada como um dos principais produtos de hidratação formado nas reações em misturas de MC-hidróxido de cálcio como também para MC-cimento Portland (FRÍAS ROJAS e SÁNCHEZ DE ROJAS, 2002). Esse produto é formado geralmente em ambiente úmido e tanto em temperatura ambiente como acima de 55^oC, como mostrados nos trabalhos de Murat (1983) e Silva e Glasser (1993). Gameiro et al. (2012) comenta que a stratlingita pode ter influência na resistências de argamassas a base de cal e MC. Neste trabalho foram realizados alguns testes em argamassas onde se tentou verificar a relação desta fase com propriedades no estado endurecido das argamassas.

A partir dos resultados de TG fez-se o cálculo das porcentagens do consumo de Ca(OH)₂ e da formação de CaCO₃ em função do tempo e condição de cura para cada tipo de pasta. Para a determinação dessas porcentagens foram utilizadas as equações apresentadas no trabalho de Gameiro et al. (2012), que são apresentadas a seguir. Nas Figuras 4.18 e 4.19 são mostrados os resultados obtidos através dessas equações:

$$Ca(OH)_{2(l)} (\%) = PM_{(390-500)^{\circ}C} \times MM(Ca(OH)_2) / MM(H_2O) \text{ (Eq. 1)}$$

$$\% \text{ Consumida de } Ca(OH)_2 = 1 - Ca(OH)_{2(l)} (\%) \text{ (Eq. 2)}$$

$$\text{Teor de } CaCO_3 (\%) = PM_{(550-840)^{\circ}C} \times MM(CaCO_3) / MM(CO_2) \text{ (Eq. 3)}$$

Onde:

- Ca(OH)_{2(l)} corresponde ao teor de portlandita livre
- MM = massa molar
- PM = perda de massa obtida entre a faixa de temperatura especificada

Figura 4.18 – Consumo de hidróxido de cálcio (HC) nas pastas ao longo do tempo

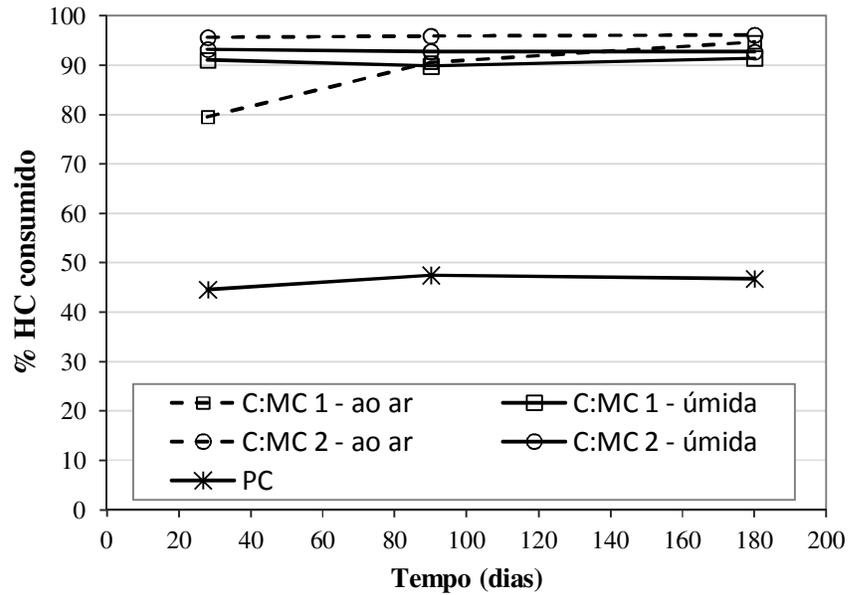
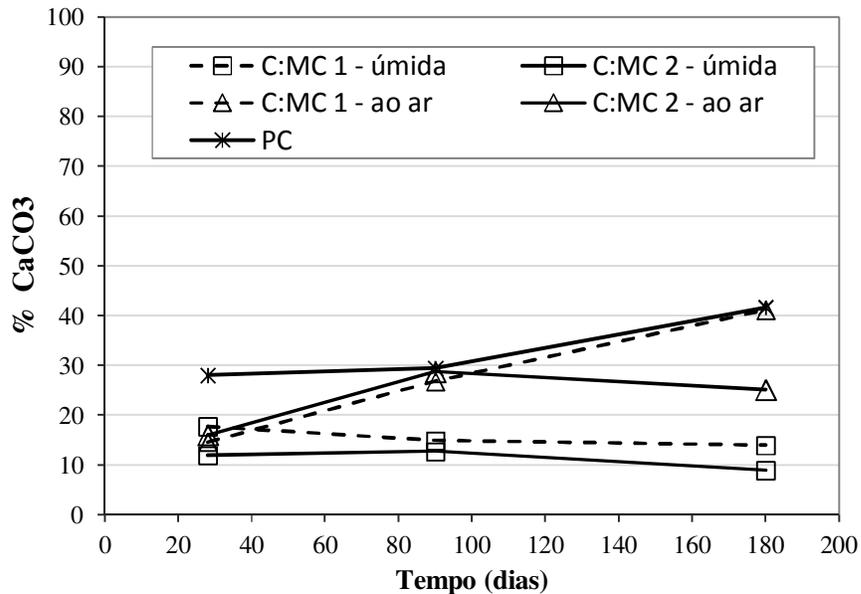


Figura 4.19 – Teor de CaCO_3 nas pastas ao longo do tempo



De acordo com os resultados mostrados nos gráficos (Figuras 4.18 e 4.19) pode-se observar que o consumo de hidróxido de cálcio, foi em torno de 45% nas pastas de cal, o qual permaneceu praticamente constante até a idade de 180 dias. E para as amostras C:MC esse consumo foi de cerca de 90% aos 28 dias para C:MC 1 sob cura ao ar e úmida e também para C:MC 2 cura úmida. Para C:MC 2 cura ao ar foi por volta de 80% para a mesma idade.

Nas amostras em cura úmida é notado que o consumo de portlandita foi similar para as misturas com diferentes teores de MC. Entretanto naquelas curadas ao ar houve maior consumo de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ aos 28 dias quando o teor de MC foi maior. Este fato já era esperado como discutido anteriormente. É conhecido que o hidróxido de cálcio é consumido mais rapidamente em misturas com maiores teor de MC.

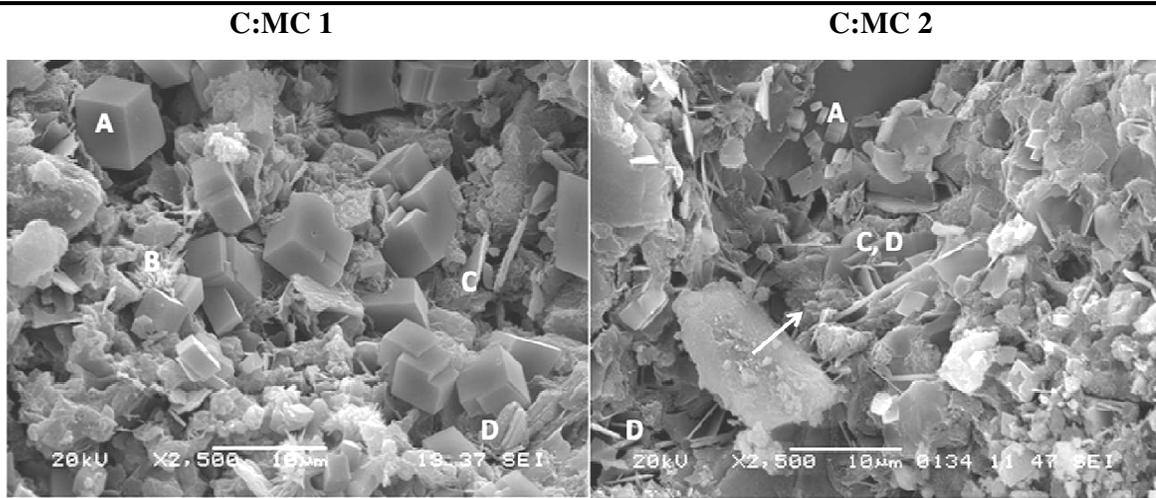
A porcentagem de CaCO_3 formado foi cerca de 40% nas pastas de cal. No caso das pastas C:MC, o cálculo dessa porcentagem é uma estimativa, já que nessas pastas houve a formação de outro carbonato ($\text{C}_4\text{A}\bar{\text{C}}\text{H}_{11}$) ao longo do tempo de cura. Então nestas pastas pode-se dizer que a porcentagem formada devido à carbonatação foi de cerca de 10% a 40% de 28 a 180 dias. As pastas contendo maior teor de MC formou menos CaCO_3 assim como também quando a cura foi úmida. As amostras sob cura úmida apresentaram aproximadamente 15% de carbonato de cálcio, enquanto que aquelas sob cura ao ar foi em torno de 25% e 40% para C:MC 1 e C:MC 2, respectivamente. Uma maior porcentagem de CaCO_3 é formada nas misturas que foram curadas ao ar. Isso já era esperado pelo fato de que essas amostras tiveram contato direto com CO_2 da atmosfera do ambiente. As amostras que foram submetidas à cura úmida apresentaram baixa porcentagem de CaCO_3 ao longo do tempo, que no caso não se esperava ter nenhum teor desse produto. Isso ocorreu provavelmente devido a dificuldade de evitar o efeito da carbonatação por longos períodos de cura como mencionado por Silva e Glasser (1993), ou devido às razões já aqui discutidas anteriormente.

4.1.2.3 MEV

Nas Figuras 4.20 e 4.21 imagens de elétrons secundários obtidas no MEV das pastas C:MC 1 e C:MC 2 são mostradas para a idade de 90 dias para as duas condições de cura. As principais fases identificadas através do DRX estão marcadas com as letras A, B, C e D.

Figura 4.20 – Imagens do MEV das amostras C:MC 1 e 2 em cura úmida

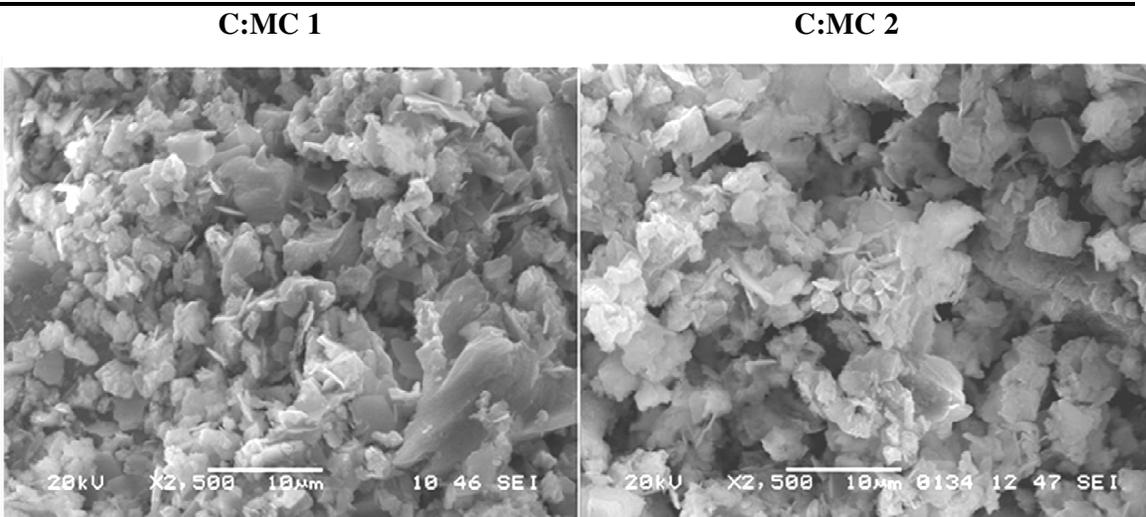
Amostras em cura úmida aos 90 dias



A-calcita; B-aragonita; C-stratlingita e D-monocarboaluminato

Figura 4.21 – Imagens do MEV das amostras C:MC 1 e 2 em cura ao ar

Amostras em cura ao ar aos 90 dias



Nas imagens das amostras em cura úmida as principais fases identificadas são calcita (A), aragonita (B), stratlingita (C) e o monocarboaluminato (D). É possível ver que, a morfologia das fases presentes nessas pastas, se apresenta com forma bem definida. No caso das amostras curadas ao ar o mesmo não ocorre.

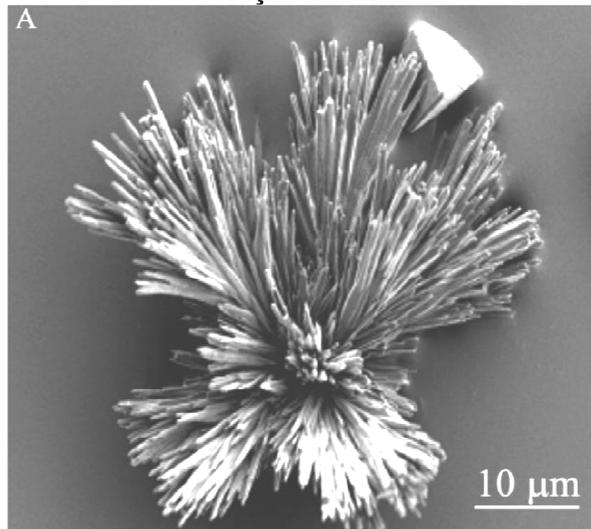
A calcita se apresenta na forma romboédrica, o que já se é bem conhecido na literatura (DEER et al., 1975; KLEIN, 2002). A stratlingita ocorre como na forma de finos folhelhos, como descrito por Kwan et al. (1995) – ver Figura 4.22. Já no caso da forma do monocarboaluminato, Taylor (1992) descreve que é como finas placas hexagonais. E a aragonita se apresenta como um aglomerado de agulhas distribuídas de forma radial, conforme Voinescu et al. (2007) – ver Figura 4.23.

Figura 4.22 – Imagens de MEV de uma amostra contendo metacaulim e óxido de cálcio curada a uma temperatura ambiente



Fonte: Kwan et al., 1995, p. 1923.

Figura 4.23 – Imagens do MEV da forma aragonita precipitada na ausência de uma solução de sílica



Fonte: Voinescu et al., 2008, p. 1517.

A forma romboédrica da calcita aparece muito mais bem definida nas amostras em cura úmida que naquelas curadas ao ar. Além disso, pode ser visto mais calcita em C:MC 1 que em C:MC 2. Essa forma romboédrica de precipitação da calcita é influenciada pela concentração de íons Ca^{2+} e CO_3^{2-} nos poros a qual é controlada pela quantidade água contida nos poros da pasta (CIZER, 2009). De acordo com Jung et al. (2000), Garcia-Carmona et al. (2003) uma condição estequiométrica em que a relação $[\text{Ca}^{2+}] / [\text{CO}_3^{2-}] \approx 1$ favorece o crescimento de cristais de calcita romboédricos. Na condição de cura úmida, a dissolução de CO_2 ocorre na água contida nos poros levando então a um decréscimo do pH e um aumento da concentração de íons CO_3^{2-} em relação aos íons Ca^{2+} . Com isto a concentração dos íons alcança a condição estequiométrica necessária para o crescimento desses cristais romboédricos. No caso da cura ao ar, a evaporação limita a dissolução de CO_2 na água dos poros levando a uma maior concentração de íons Ca^{2+} em relação aos íons CO_3^{2-} e a condição estequiométrica de $[\text{Ca}^{2+}] / [\text{CO}_3^{2-}] \approx 1$ não é alcançada. Esse tipo de condição leva a precipitação da calcita em forma escalenoédrica.

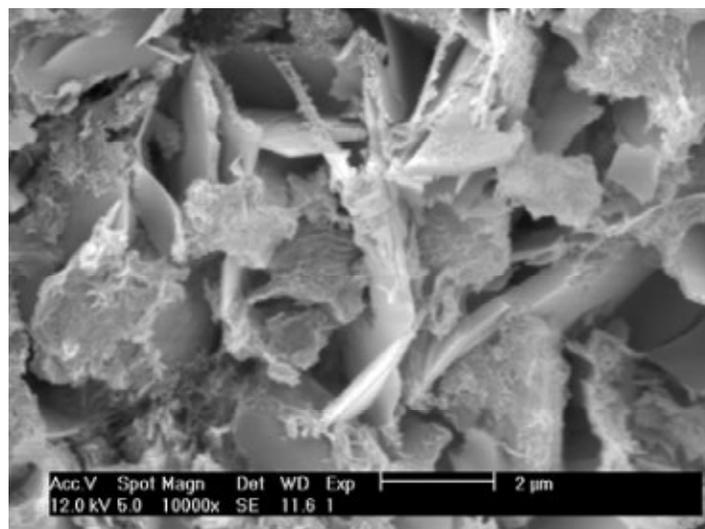
Outra razão para estas formas diferentes nas pastas está relacionada com a taxa de carbonatação. Cizer et al. (2006) cita em seu trabalho que a calcita apareceu com formato escalenoédrico compreendendo uma estrutura em cadeia quando as amostras foram curadas em ambiente com carbonatação ao natural. E que a forma romboédrica ocorreu quando a cura se deu por carbonatação acelerada. Nas imagens obtidas nesse trabalho fica evidente a forma romboédrica da calcita encontrada nas pastas em cura úmida. Entretanto para pastas curadas ao ar não é possível identificá-la nas outras formas (escalenoédrica ou trigonal) citadas pela literatura. Este fato leva a assumir que outros fatores podem influenciar na forma da calcita.

Com relação à aragonita, esta só pode ser vista e bem definida nas amostras sob cura úmida. Este dado está de acordo com o resultado do DRX mostrado anteriormente, onde apenas uns poucos picos podem ser vistos no difratograma aos 90 dias. Sobre a presença da aragonita, Voinescu et al. (2007) diz em seu trabalho que um ausência de sílica resulta na formação de carbonato de cálcio tanto na forma romboédrica como também na forma de agulhas aglomeradas. Com base nisso, neste trabalho presume-se que na mistura com menor teor de MC há consequentemente menos sílica presente proveniente do MC, que então contribuiu para o aparecimento da aragonita.

Com relação à formação do CSH, não foi possível identificá-lo nessas imagens, tanto para cura úmida como na cura ao ar. A maioria dos trabalhos citados aqui sobre este tema

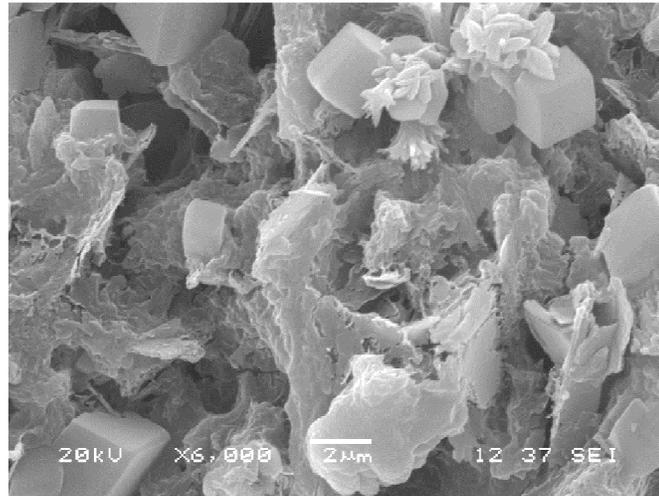
também não tem relatado a presença do CSH através de imagens do MEV. Alguns poucos estudos mostram a evidência do CSH através de imagens do MEV (GARCIA et al., 2009; VELOSA et al., 2009; CIZER, 2009). Garcia et al. (2009) identifica o CSH gel em seu trabalho, o qual é muito similar a forma que está marcada por uma seta na Figura 4.21 (C:MC 2). Essa dificuldade de identificar o CSH tanto por DRX como também pelas imagens do MEV pode estar relacionado com o fato de que o CSH interage com as fases C-A-H conforme mencionado anteriormente. Considerando que essa interação vai progredindo com o tempo, a quantidade de CSH então vai diminuindo. Cizer (2009) em seu trabalho identifica o CSH como uma estrutura reticular intimamente ligada entre os cristais hexagonais de aluminato de cálcio hidratado para uma mistura de cal-MC aos 28 dias em cura úmida. Na Figura 4.24 é mostrada a imagem obtida no trabalho de Cizer (2009) dessa mistura de cal-MC, e na Figura 4.25 a imagem obtida da pasta C:MC 1 aos 28 dias em cura úmida. Comparando as imagens, apesar da escala diferente, vê-se que há certa semelhança nessa estrutura reticulada entre as placas hexagonais da Figura 4.24, com a da Figura 4.25, onde além das placas, a estrutura se encontra ligada com a calcita e aragonita. Outra suposição para justificar essa dificuldade de se encontrar o CSH é que este pode não existir como produto de hidratação nessas misturas.

Figura 4.24 – Imagem de uma pasta de cal-MC aos 28 dias cura úmida obtida no MEV



Fonte: Cizer, 2009, p. 179.

Figura 4.25 – Imagens do MEV da amostra C:MC 1 aos 28 dias em cura úmida



Resumo desta seção

Em resumo os seguintes pontos podem ser destacados:

(1) Na pasta de cal as principais fases detectadas foram calcita, portlandita e aragonita, sendo esta última começando a surgir aos 90 dias de cura. O teor de CaCO_3 aumentou ao longo do tempo, enquanto que o Ca(OH)_2 se manteve constante até 180 dias de cura. Este fato já era esperado visto que o principal processo de hidratação dessas pastas ocorre pela carbonatação.

(2) Nas pastas de cal-MC as fases encontradas referentes aos produtos de hidratação foram calcita, aragonita, monocarboaluminato, $\text{Ca}_2\text{Al(OH)}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, portlandita e stratlingita. Esta última detectada como fase predominante nas pastas curadas em ambiente úmido e livre de CO_2 . No caso das pastas curadas ao ar, a fase dominante foi o monocarboaluminato. As condições de cura influenciaram fortemente na formação dos produtos de hidratação. A stratlingita só foi formada no ambiente com cura úmida. O teor de MC nessas pastas e o tempo de cura não provocaram mudanças significativas para esta fase. No caso do monocarboaluminato, seu aparecimento ocorreu para as duas condições de cura. Na cura úmida seu aparecimento pode ter sido por causa da presença de CaCO_3 presente na cal ou por causa do sistema usado para evitar a entrada de CO_2 , que não isolou as amostras perfeitamente. Quando o teor de MC foi maior, esta fase diminuiu ao longo do tempo em ambas as condições de cura. Entretanto apenas na cura úmida e na pasta com maior teor de

MC (C:MC 2) é que esta fase quase desapareceu ao longo do tempo. Este fato leva realmente a crer que seu surgimento se deu por causa da presença do CaCO_3 na cal hidratada, já que na cura úmida a presença de CO_2 é mínima e na pasta C:MC 1 em cura úmida ela permaneceu até os 180 dias, o que não ocorreu na pasta C:MC 2 nas mesmas condições.

Quanto ao consumo da portlandita, este foi influenciado tanto pelo tipo de cura como também pelo teor de MC. A cura úmida e o maior teor de MC contribuíram para um maior consumo desta fase em menor tempo de cura (28 dias). A calcita aumentou ao longo do tempo para a pasta com menor teor de MC em cura ao ar. Enquanto que para C:MC 2 na mesma condição de cura houve um aumento até 90 dias, se manteve praticamente constante após esse tempo. Já nas pastas em cura úmida o teor de calcita teve leve diminuição até 180 dias.

4.2 ARGAMASSAS

Esta seção está subdivida em três subitens os quais incluem as características do agregado miúdo (areia e mistura areia+RCG) quanto sua granulometria e massa unitária; e as propriedades no estado fresco e endurecido das argamassas estudadas usando os ligantes analisados na seção de pastas (item 3.2) misturados com esse agregado contendo RCG.

4.2.1 Análise granulométrica e massa unitária do agregado miúdo

Nas Figuras 4.26 e 4.27 são mostradas as curvas granulométricas e as massas unitárias de todas as misturas de agregado miúdo, respectivamente. Em seguida os comentários sobre esses dados.

Figura 4.26 – Curvas granulométricas da areia, do RCG e das misturas de areia +RCG

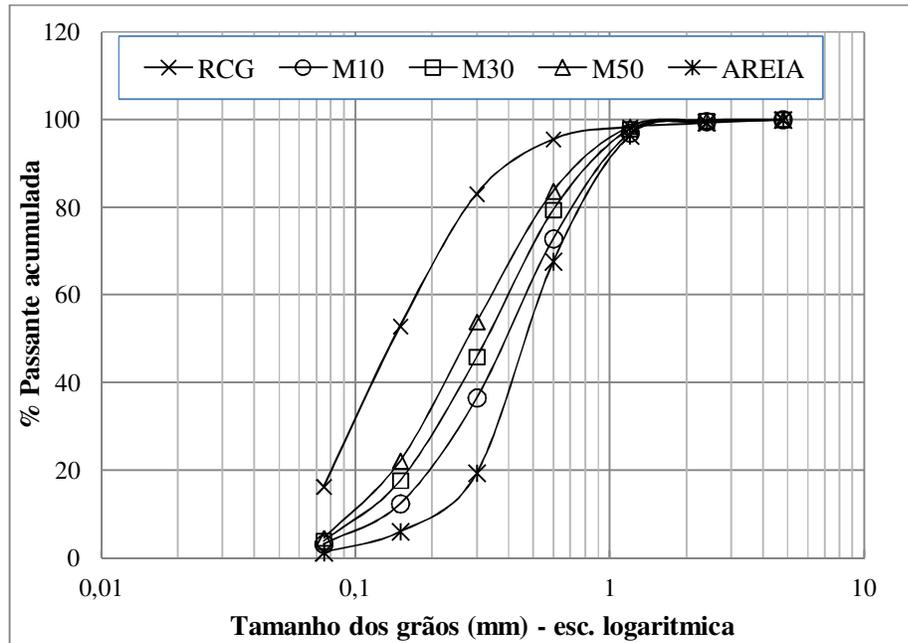
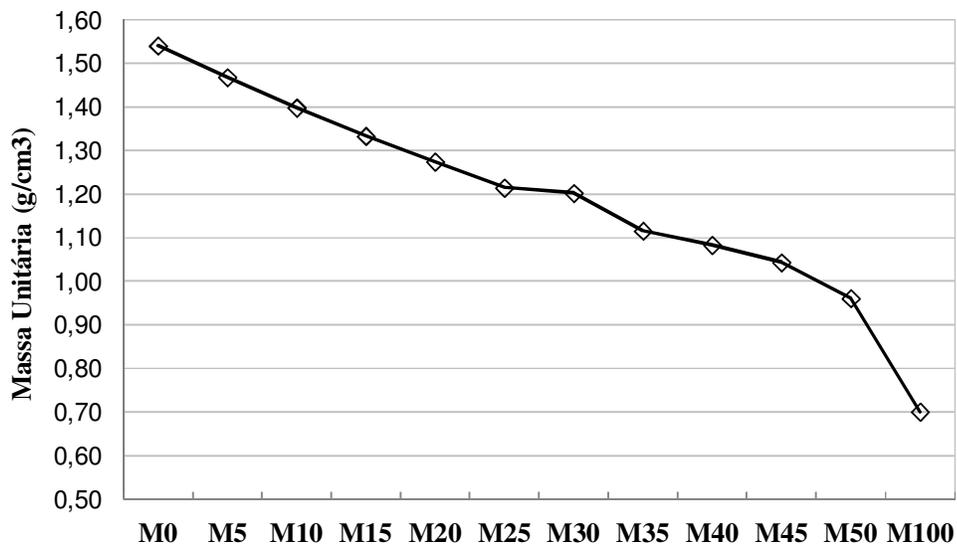


Figura 4.27 – Massa unitária da areia e das misturas de areia+RCG



Na Figura 4.26 as duas curvas mais externas (inferior e superior) correspondem à da areia de rio e à do RCG, respectivamente. As outras curvas são todas correspondentes às misturas de areia+RCG. Como já discutido anteriormente no Capítulo 3, o RCG apresenta uma maior porcentagem de finos. Então, à medida que se aumentou o teor de RCG na areia

os pontos correspondentes ao tamanho dos grãos na faixa entre 0,15 a 0,60 se deslocaram para cima, comparados com a curva da areia de rio.

Quanto às massas unitárias das misturas variando de 0% a 100% de RCG (Figura 4.27) o aumento do teor de RCG provocou uma diminuição da massa unitária. Comparando M0 (areia) com M50 (areia+RCG 50-50%) essa diminuição foi de cerca de 30%. No caso do RCG (M100), este apresentou massa unitária cerca de 50% menor que a da areia como já mostrado no capítulo anterior. Essa diminuição na massa unitária nas misturas é provavelmente devido ao arranjo e à forma das partículas do RCG como discutido na revisão da literatura. Os grãos do RCG apresentam forma lamelar enquanto que o da areia é mais arredondado, como mostrado no trabalho de Nóbrega (2007). A forma arredondada favorece a um melhor empacotamento dos grãos, preenchendo melhor os espaços vazios. Esse melhor empacotamento dos grãos influencia tanto nas propriedades no estado fresco como no estado endurecido de argamassas e concretos.

Para os teores de RCG de 10%, 30% e 50% os valores de massa unitária foram de: 1,40; 1,20; e 0,95 g/cm³, respectivamente. Esses teores foram os estabelecidos para o estudo nas argamassas como já dito no capítulo 3.

4.2.2 Estado fresco

4.2.2.1 Espalhamento (mesa de consistência)

Nas Figuras 4.28 e 4.29 são apresentados os resultados obtidos a partir da mesa de consistência das argamassas contendo apenas cal como ligante e cal-MC (1:1) em função da variação do teor de água. Em seguida é apresentada a Tabela 4.1 com os dados de relação água/aglomerante (a/agl.) e água/sólidos (a/s) obtidos para uma consistência de 250 mm ± 10. Na Figura 4.30 são ilustrados os dados da Tabela 4.1 em função do teor de RCG nas argamassas.

Figura 4.28 – Curva de espalhamento *versus* relação a/s para a argamassa de cal com substituição parcial da areia pelo RCG

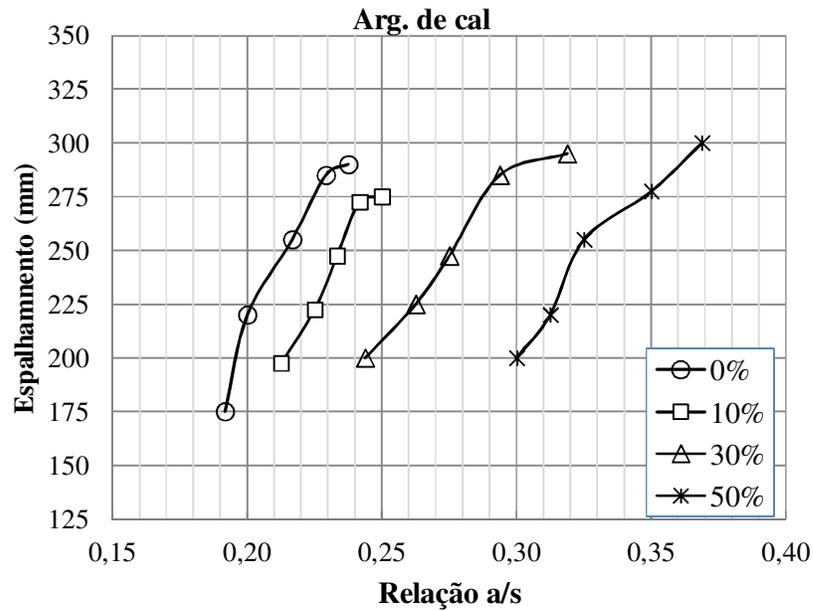


Figura 4.29 – Curva espalhamento *versus* relação a/s da argamassa contendo MC com substituição parcial da areia pelo RCG

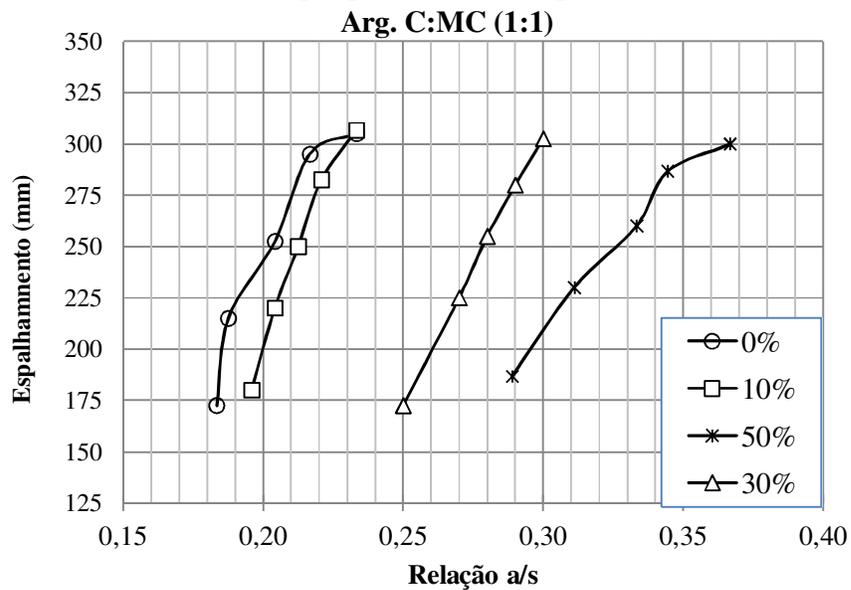
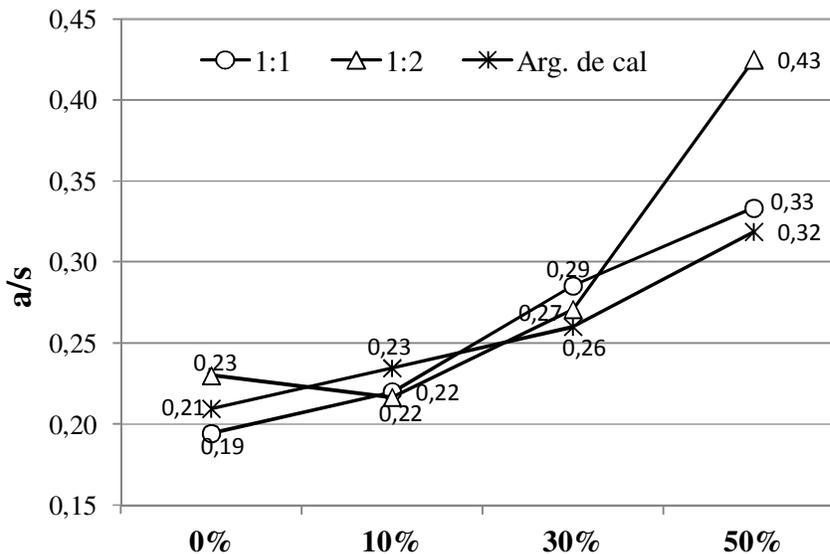


Tabela 4.1 – Dados das misturas de argamassas estudadas

Tipo de ligante na Argamassa	% RCG	Relação a/agl	Relação a/s	Espalhamento (mm)
1:1	0%	0,77	0,19	260
	10%	0,88	0,21	255
	30%	1,14	0,27	253
	50%	1,33	0,33	255
1:2	0%	0,92	0,23	245
	10%	0,87	0,22	250
	30%	1,08	0,27	258
	50%	1,65	0,43	252
Cal	0%	0,84	0,22	248
	10%	0,94	0,23	248
	30%	1,04	0,26	245
	50%	1,28	0,32	245

Figura 4.30 –Relação a/s em função do teor de RCG para cada tipo de argamassa



Considerando o espalhamento de 250 mm, que foi pré-estabelecido, observa-se que quanto maior foi o teor de RCG maior a relação água sólidos para todas as argamassas. A maior quantidade de água se deve ao aumento do volume de finos advindos do resíduo de caulim, os quais têm características de absorver mais água devido à sua origem mineralógica

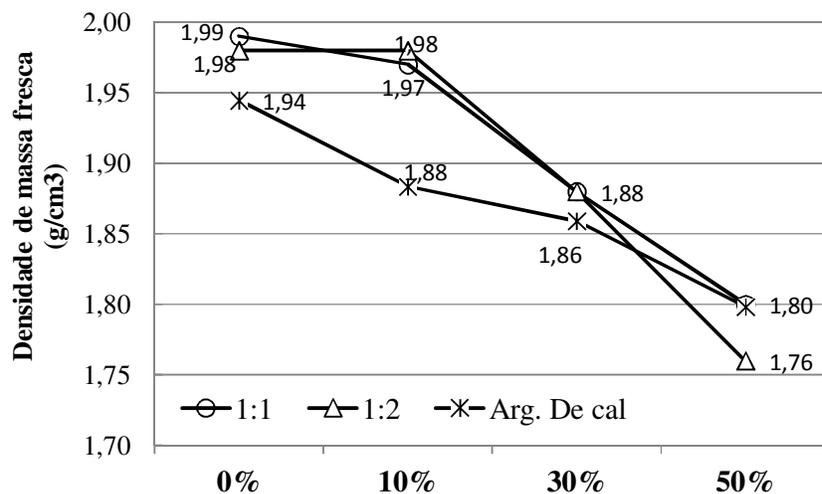
como discutido na revisão. Para 10% de RCG na argamassa de cal (Figura 4.30) a curva de espalhamento aparece mais distante daquela com 0%, quando comparado com a argamassa de cal-MC (Figura 4.29). Isto se deve ao fato da cal ser mais fina que o MC usado neste estudo (Ver Tabela 3.2 - capítulo 2). Entretanto quando se aumentou a proporção de RCG, esse mesmo fato não ocorreu. Para as argamassas de cal com 30% e 50% de RCG o teor de finos foi maior que nas argamassas de cal-MC. Porém a quantidade de água nos dois tipos de argamassa foi similar. Este fato é provavelmente devido à característica das partículas de MC absorverem mais água que as da cal.

Da Tabela 4.1 é interessante notar que mesmo para a proporção 1:2-cal:MC o teor de água não foi muito diferente daquelas com 1:1-cal:MC quando a proporção de RCG variou até 30%. Na Figura 4.30 as argamassas de cal e aquela com relação 1:1-cal:MC apresentam comportamento muito semelhante quanto ao teor de água. Já na mistura 1:2-cal:MC com 50% de RCG, o maior teor de água se deve ao fato que a quantidade de finos proveniente do RCG é muito alta, o que leva então a uma maior de água. De modo geral a influência do RCG foi mais significativa que a do teor de MC no aumento do teor de água das argamassas.

4.2.2.2 Densidade de massa fresca

As densidades de massa fresca das argamassas em função do teor de RCG são apresentadas na Figura 4.31 e em seguida a análise e comentários dos resultados.

Figura 4.31 –Variação da densidade fresca em função do teor de RCG das argamassas



Com o aumento do teor de RCG a densidade de massa fresca diminuiu. Essa diminuição foi em média de 10% entre as misturas com 0% e 50%. Vê-se que a argamassa de cal sempre apresentou valores menores de densidade para substituição de até 10% de RCG na mistura. O teor de MC não teve influência nesta propriedade para as misturas com até 30% de RCG. A mistura 1:2-50% foi a de menor densidade. A diminuição da densidade pode estar relacionada com o um maior teor do RCG, cuja densidade é menor que a da areia.

4.2.3 Estado Endurecido

Nos subitens a seguir são apresentados os resultados de absorção de água por capilaridade, densidade de massa endurecida, variação de massa e resistências à flexão e compressão das argamassas, com traço 1:3 – ligante:areia, no estado endurecido.

4.2.3.1 Absorção por capilaridade

Nas Figuras 4.32 a 4.37 são mostrados o comportamento das argamassas quanto à permeabilidade por capilaridade. Os resultados das argamassas de cal são apresentados nas Figuras 4.32 e 4.33. A partir da Figura 4.34 são apresentados os resultados referentes às argamassas de cal-metacaulim, os quais se encontram organizados da seguinte maneira: em cada figura são mostrados dois gráficos um para cada teor de MC usado no ligante e para a mesma proporção de RCG usada como agregado miúdo nessas argamassas. Então na Figura 4.34 é mostrado o resultado das argamassas do tipo C:MC 1 e C:MC 2 com 0% de RCG. Na Figura 4.35 têm-se C:MC 1 e C:MC 2 para 10% de RCG e assim por diante até a Figura 4.37.

Figura 4.32 – Absorção por capilaridade de argamassas de cal contendo 0% e 10% de RCG

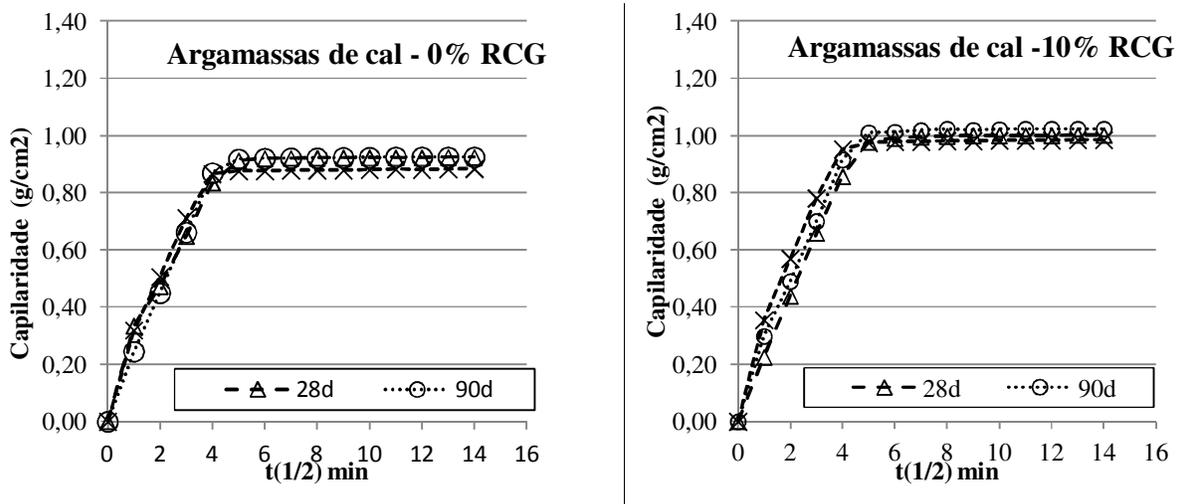
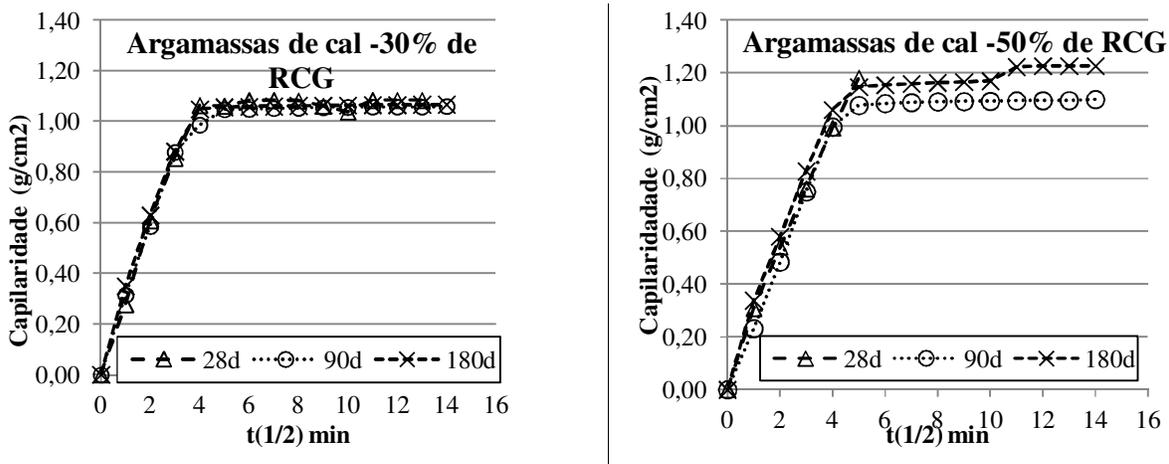


Figura 4.33 – Absorção por capilaridade de argamassas de cal contendo 30% e 50% de RCG



Dos resultados de permeabilidade das argamassas de cal observa-se que quanto maior foi o teor de RCG maior absorção de água ocorreu. Os menores valores de capilaridade foi na ordem de 0,9 g/cm² e o maior foi de aproximadamente 1,2 g/cm². Em todas elas a absorção ocorreu mais rapidamente até mais ou menos 15 minutos, ficando constante a partir desse momento. Ao longo do tempo de cura a permeabilidade não foi afetada nas misturas com até 30% de RCG. Naquela com 50% na idade de 28 dias não foi possível obter o valores de capilaridade até o final do tempo de ensaio, pois a quantidade de água absorvida fez a amostra ficar tão frágil ao ponto da mesma se quebrar. Para esta idade o corpo de prova ainda não tinha resistência suficiente para suportar essa quantidade de água absorvida. A maior

razão para esse aumento da permeabilidade está relacionada com o maior teor de água nas misturas com mais RCG, pois durante a cura a água evaporada deixou espaços vazios. Além disso, uma maior quantidade RCG provavelmente levou a um menor empacotamento da mistura, como discutido anteriormente. Ou seja, a mistura com 50% apresentou-se como a mais porosa dentre as outras.

Com a adição de MC nas argamassas a porosidade foi melhorada como esperado, já que a pozolana contribui para um melhor empacotamento assim como também com outras propriedades de argamassas a base de cal. A seguir são mostrados os resultados para as argamassas com cal e MC.

Figura 4.34 – Absorção por capilaridade de argamassas C:MC contendo 0% de RCG

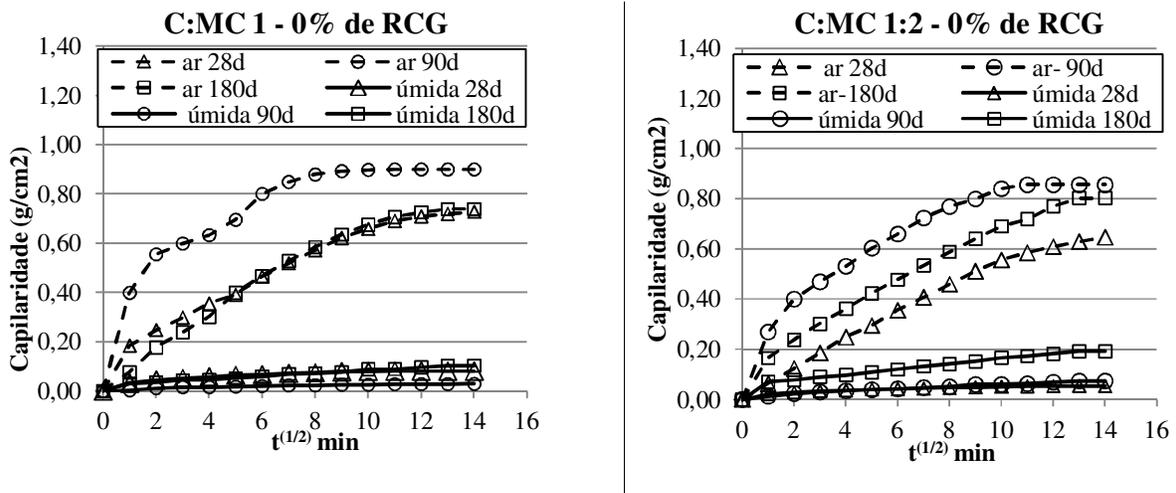


Figura 4.35 – Absorção por capilaridade de argamassas C:MC contendo 10% de RCG

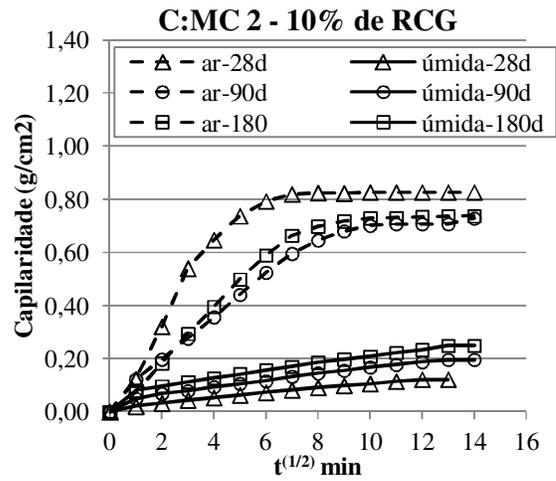
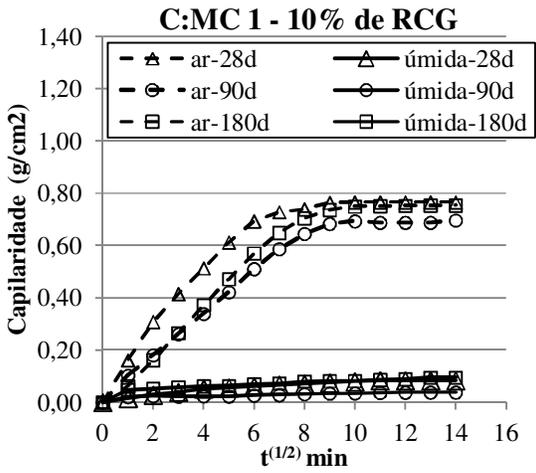


Figura 4.36 – Absorção por capilaridade de argamassas C:MC contendo 30% de RCG

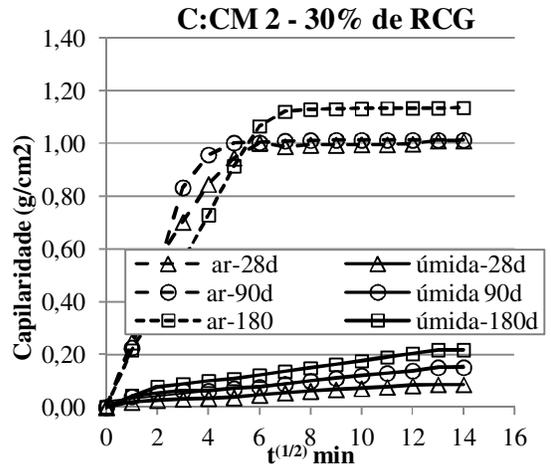
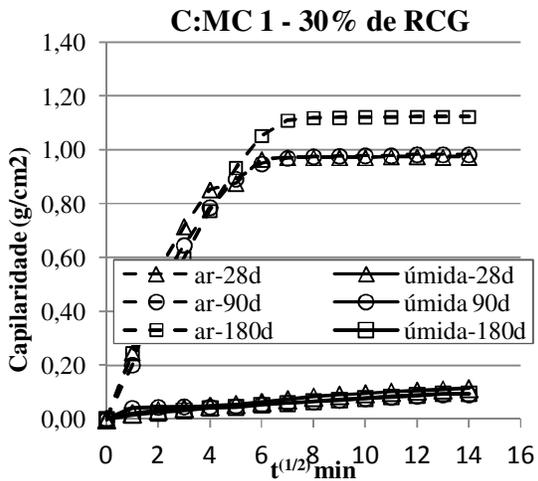
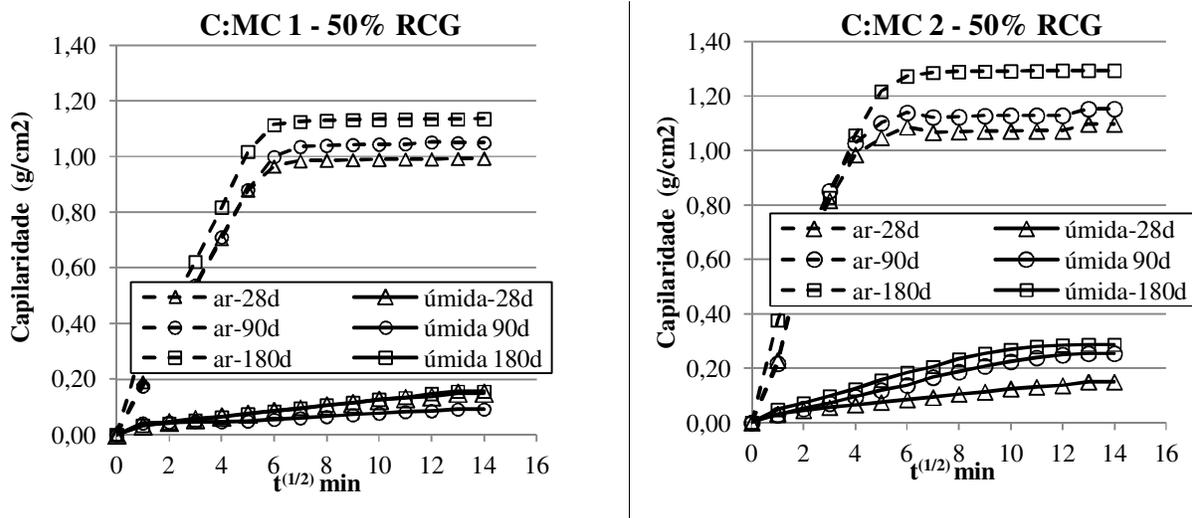


Figura 4.37 – Absorção por capilaridade de argamassas C:MC contendo 5% de RCG



Dos dados das Figuras 4.36 a 4.37 é possível constatar que as argamassas em cura úmida absorveram menos água, para o período estudado (3 horas) e também ao longo do tempo de cura, que aquelas em cura ao ar. Na cura úmida o menor valor de absorção foi de 0,10 g/cm² (nas misturas com 0% de RCG) e o maior cerca de 0,30 g/cm² (nas misturas com 50% de RCG). Enquanto que nas argamassas em cura ao ar o menor valor foi de cerca de 0,90 g/cm² (nas misturas com 0% de RCG) e o maior foi de aproximadamente 1,30 g/cm² (nas misturas com 50% de RCG). De modo geral o comportamento das argamassas seja em cura úmida ou ao ar foi semelhante no que diz respeito à proporção do RCG nas mesmas. Quanto maior o teor de RCG maior foi a absorção de água na argamassa.

Nas argamassas curadas ao ar foi observado que a absorção de água ocorreu mais rapidamente nos primeiros trinta minutos para as misturas com 30% e 50% de RCG tendendo a uma constância após esse tempo. Nas argamassas com 10% o maior valor de absorção foi atingido em cerca de uma hora, tendendo a um valor constante a partir desse tempo. Já na argamassa com 0% o comportamento da curva de capilaridade foi diferente das outras. A absorção de água ocorreu de forma sempre crescente até o fim do período do ensaio. Esse fato ocorreu independente do teor de MC nas mesmas. Um dos motivos para uma maior absorção de água nos primeiros momentos está relacionado ao mais rápido preenchimento dos poros vazios deixados pela água. Ou seja, essas argamassas estavam mais porosas e então absorveram mais rápido a água atingindo um ponto de saturação onde não se absorvia mais

água e então mantendo constante. A distribuição granulométrica do agregado miúdo também pode ter contribuído para este efeito, já que está relacionada diretamente com a compacidade do material. Diante do exposto pode-se dizer que aquela com 0% teve maior compacidade. Isso já era esperado já que como mostrado anteriormente, o maior teor de RCG contribuiu para menores valores de massa unitária da mistura de areia+RCG. Conforme Carneiro (1999) a massa unitária é um indicador relevante para a compacidade do agregado. No trabalho de Papayianni et al. (2010) as argamassas a base de cal e pozolana foram testadas com areia padrão e areia com finos. O autor mostrou que as argamassas com maior teor de finos apresentaram maior absorção de água. Este fato está de acordo com os resultados apresentados aqui, já que nas misturas com maiores teores de RCG também há um maior teor de finos como discutido anteriormente. Outra razão para uma maior quantidade de poros está relacionada a maior relação a/s, pois quanto mais água para ser evaporada mais espaços vazios são deixados.

Como relação ao teor de MC nota-se que independentemente do tipo de cura as argamassas têm comportamento muito semelhante. Entretanto vê-se que naquelas com 50% de RCG e maior teor de MC (C:MC 2) a curva de capilaridade atinge valores um pouco maiores que aqueles da curva de C:MC 1 50% de RCG (Figura 4.37). No caso desta mistura o maior teor de finos advindos do RCG acarretou numa maior demanda de água, o que leva também a uma maior quantidade de água ser evaporada na argamassa, deixando mais vazios na mesma no seu estado endurecido. No caso das outras misturas, a relação a/s foi muito similar o que leva a crer que o fator determinante foi o empacotamento da mistura, que no caso foi melhor para aquelas do tipo C:MC 1, ou seja como menor teor de MC consequentemente menor quantidade de partículas lamelares na mistura.

Considerando o tempo de cura das amostras observa-se que nas argamassas em cura ao ar contendo 0% e 50% de RCG a curva de capilaridade para a idade de 90 dias ficou acima daquela para 28 dias. Para as argamassas com 10% e 30% de RCG as curvas aos 28 e 90 dias apresentaram comportamento semelhante entre si, sendo que com 10% a curva de 90 dias ficou um pouco abaixo da curva de 28 dias. Aos 180 dias a absorção de água foi maior que aquela aos 28 e 90 dias nas argamassas com 30% e 50%. Já nas misturas com 0% e 10% de RCG a absorção de água aos 180 dias foi semelhante aos 28 dias para C:MC 1 (Figuras 4.34 e 4.35). Para C:MC 2 0% de RCG, aos 180 dias a curva ficou abaixo da curva aos 90 dias e acima da curva aos 28 dias, e no caso de C:MC 2 10% a absorção de água foi menor aos 90 dias que aos 28.

Nas argamassas em cura úmida aos 90 dias a absorção de água foi semelhante nas misturas do tipo C:MC 1 com 0%, 10%, 30% e 50%. Sendo em algumas delas a curva aos 90 dias ficou um pouco abaixo daquela aos 28 dias (C:MC 1 - 10% e 50%). No caso das argamassas do tipo C:MC 2, como exceção daquela com 0%, todas as outras apresentaram maior absorção de água aos 90 dias.

Com a idade de cura dois motivos são prováveis de terem influenciados nesta propriedade: uma maior quantidade de água ter sido evaporada ao longo do tempo, deixando assim mais vazios na amostra e a formação dos produtos de hidratação, tais como, monocarboaluminato ($C_4A\bar{C}H_{11}$), carbonato de cálcio (CC), hidróxido de cálcio (HC) e stratlingita. No trabalho de Nóbrega et al. (2010) menciona-se a possibilidade de que a formação do carbonato de cálcio causaria microfissuras internas já que a mesma possui maior massa molar que a do hidróxido de cálcio. Aggelakopoulou et al. (2011) atribui o aparecimento de microfissuras devido a retração. Nas argamassas curadas ao ar provavelmente a formação do carbonato de cálcio e do monocarboaluminato podem ter influenciado na capilaridade aos 90 dias, visto que a carbonatação favorece o aparecimento dos mesmos. Nas misturas com 10% e 30% a formação de CC e $C_4A\bar{C}H_{11}$ pode não ter contribuído de forma tão significativa para o aumento da capilaridade aos 90 dias. Talvez, o efeito de empacotamento e formação destes produtos hidratados tenham gerado uma melhor compacidade nessas argamassas. Já no caso das argamassas em cura úmida, na idade de 90 dias, é notável a diferença entre C:MC 1 e C:MC 2 dos valores de absorção de capilaridade. Para as misturas do tipo C:MC 2, com exceção daquela com 0% de RCG, todas as outras apresentaram maior permeabilidade para os 90 dias. Nessas argamassas ocorreu que a evaporação da água foi mínima e lenta ao longo do tempo devido à cura úmida. Este fato leva a crer que a razão predominante tenha sido a formação dos produtos hidratados. No DRX das misturas tipo C:CM 2 (ver Figura 4.10 - capítulo 4) foi mostrado que os picos de monocarboaluminato desaparecem quase que completamente aos 90 dias, o carbonato de cálcio é visto em alguns poucos picos e os picos de stratlingita (a qual só foi formada nas misturas em cura úmida) aumentam. Isso leva a crer que a stratlingita poderia ter alguma influência nessa porosidade. Além disso, o maior teor de RCG também pode ter contribuído para isto ao longo do tempo, pois os poros que não estavam vazios nas primeiras idades podem ter ficado vazios ao longo do tempo.

Aos 180 dias nas argamassas em cura ao ar com 30% e 50%, a formação dos produtos hidratados pode ter contribuído para o aumento da porosidade. Além disso, nestas amostras a

porosidade pode ter aumentado devido à evaporação de mais água ao longo do tempo. Já nas outras argamassas como a absorção diminuiu, os produtos hidratados podem ter contribuído preenchendo espaços vazios e provavelmente não provocando as microfissuras, como mencionado anteriormente.

4.2.3.2 Variação de massa

Os resultados de variação de massa ao longo do tempo de cura das argamassas são apresentados da Figura 4.41 a 4.43. Na Figura 4.41 é mostrado o resultado para a argamassa de cal e nas Figuras 4.42 e 4.43 aquelas contendo cal-MC. Em seguida são apresentadas as análises e discussões sobre as mesmas.

Figura 4.38 – Variação de massa das argamassas de cal ao longo do tempo

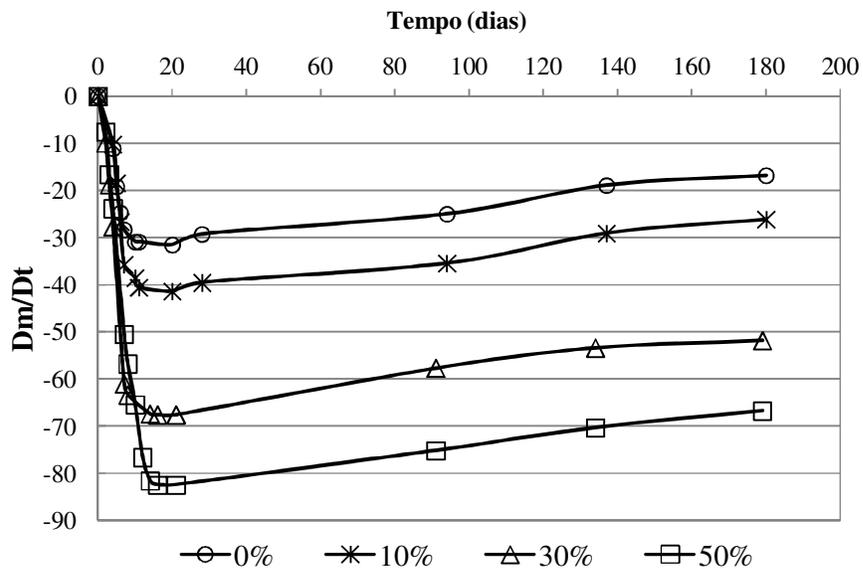


Figura 4.39 – Variação de massa das argamassas de cal-MC (1:1) ao longo do tempo

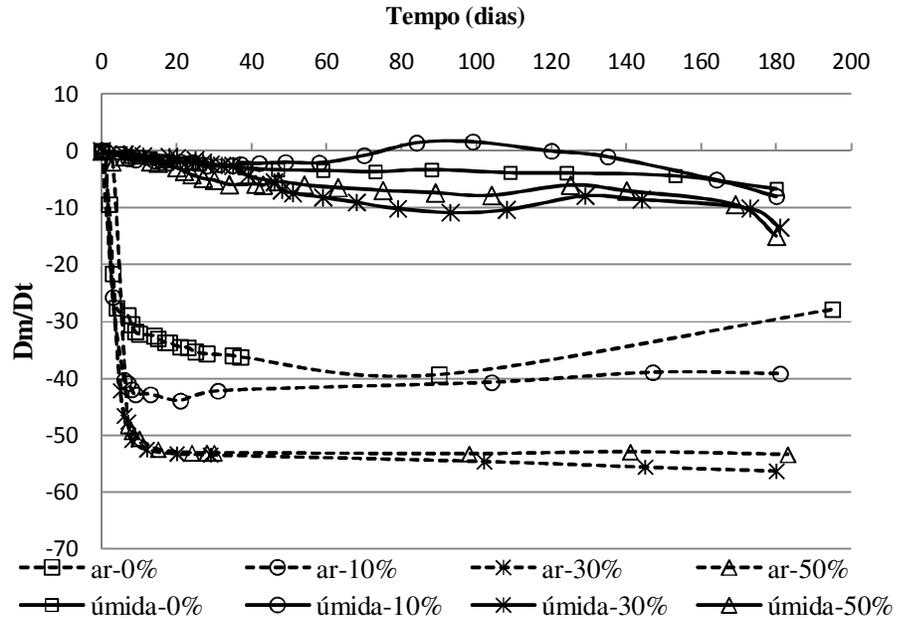
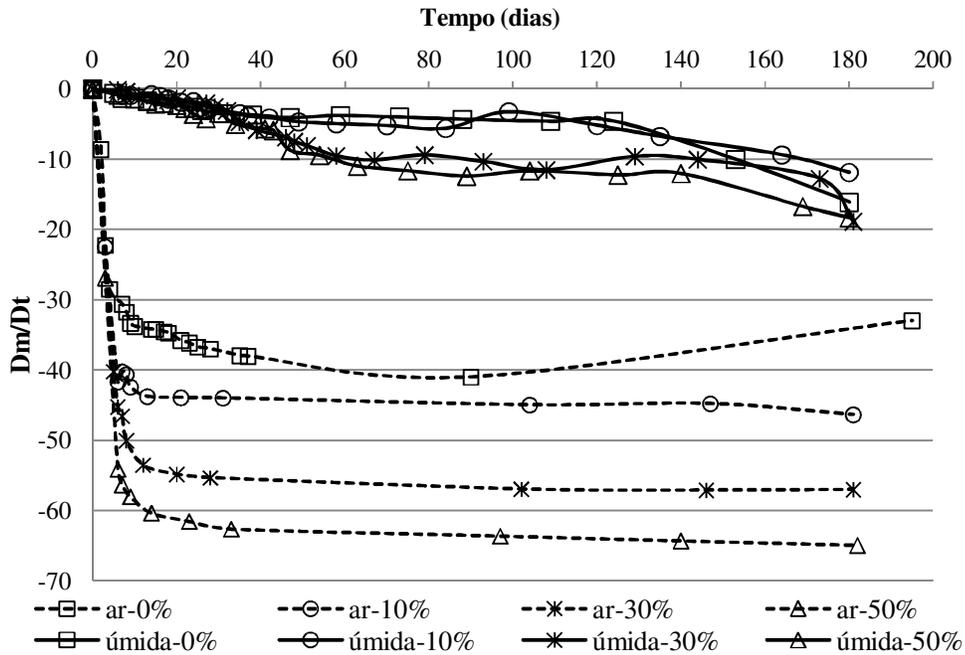


Figura 4.40 – Variação de massa das argamassas de cal-MC (1:2) ao longo do tempo



O resultado nesses gráficos é mostrado em função da diferença entre massa inicial da amostra no tempo inicial do ensaio e a massa dessa mesma amostra para cada tempo de medição realizado neste ensaio (Ver capítulo 3-pág 108 item d). Diante desses resultados

observa-se que para todas as argamassas curadas ao ar, a perda de massa máxima foi alcançada aproximadamente até 10 dias de cura. Nas argamassas de cal o maior valor da máxima perda atingida foi de mais ou menos 80 e o menor de cerca de 30. Já naquelas com MC, o maior valor atingiu 55 para C:MC 1 e cerca de 65 para C:MC 2; e o menor valor foi de aproximadamente 40 para ambas, sendo que este atingido após 60 dias de cura para as misturas com 0% de RCG. Os maiores valores corresponderam às misturas contendo maiores teores de RCG em todas as argamassas. O mesmo ocorreu com os resultados de capilaridade e densidade de massa, discutidos anteriormente nos itens 4.2.3.1 e 4.2.3.2. Após esse período de 10 dias as argamassas de cal ganharam massa, enquanto que aquelas com MC praticamente se mantiveram estáveis.

Outro ponto interessante a ser destacado nesses resultados, é com relação à influência do tipo de cura nas argamassas C:MC. Observa-se que a perda de massa na cura úmida foi consideravelmente menor que nas argamassas na cura ao ar. Essa perda ocorreu de forma lenta atingindo seu valor máximo em torno de 20 (misturas com maiores teores de RCG) para um período de cura de 180 dias. Para as argamassas com MC, as argamassas ficaram tiveram uma leve perda até cerca de 40 dias, se mantendo estáveis ou às vezes ganhando massa até próximo de 120 dias. E partir daí, elas começaram a perder massa novamente.

O fato das argamassas perderem mais massa nos primeiros de dias de cura, no caso daquelas curadas ao ar, está diretamente relacionado à evaporação da água de amassamento que costuma ocorrer mais rapidamente nos momentos iniciais da cura, que é um fenômeno físico (CARNEIRO, 1999). Ainda, segundo o mesmo autor, ao mesmo tempo em que ocorre esse processo também começa o fenômeno químico que é regido pelas reações de hidratação. O CaCO_3 principal produto hidratado formado pelo efeito da carbonatação contribui para um aumento de massa nas argamassas contendo cal, como pode ser constatado na Figura 4.39.

Quanto às argamassas contendo MC, o ganho de massa só ocorre para a mistura com 0% de RCG naquelas curadas ao ar. Este fato ocorre provavelmente devido a uma maior compacidade nessas argamassas. Como elas já tem uma estrutura mais densa, a formação de CaCO_3 contribui para esse aumento de massa. Esta compacidade está relacionada com a distribuição granulométrica do agregado miúdo, assim como também pelo teor de água na mistura. Segundo Carneiro (1999), a granulometria do agregado miúdo além de interferir na retenção da água de amassamento das argamassas, também tem influência na taxa de variação de massa. Segundo o autor uma curva granulométrica mais contínua contribui para uma

menor taxa de variação de massa. Mas vale salientar que a forma dos grãos tem um papel importante nessa continuidade da granulometria.

Nas argamassas em cura úmida a perda de massa parece maior nas misturas com maior teor de MC. C:MC 2 apresenta maior perda de massa para todas as proporções de RCG, comparada com a perda de massa em C:MC 1. Isto se deve a maior quantidade de finos presente em C:MC 2, o que levou a um maior teor de água de amassamento para essas misturas. Então ao longo do tempo essas argamassas tem mais água para perder.

4.2.3.3 Densidade de massa aparente

Nas Figuras 4.38, 4.39 e 4.40 são apresentados os resultados de densidade de massa para as argamassas de cal, C:MC 1 e C:MC 2, respectivamente ao longo do tempo de cura.

Figura 4.41 – Densidade de massa endurecida das argamassas de cal

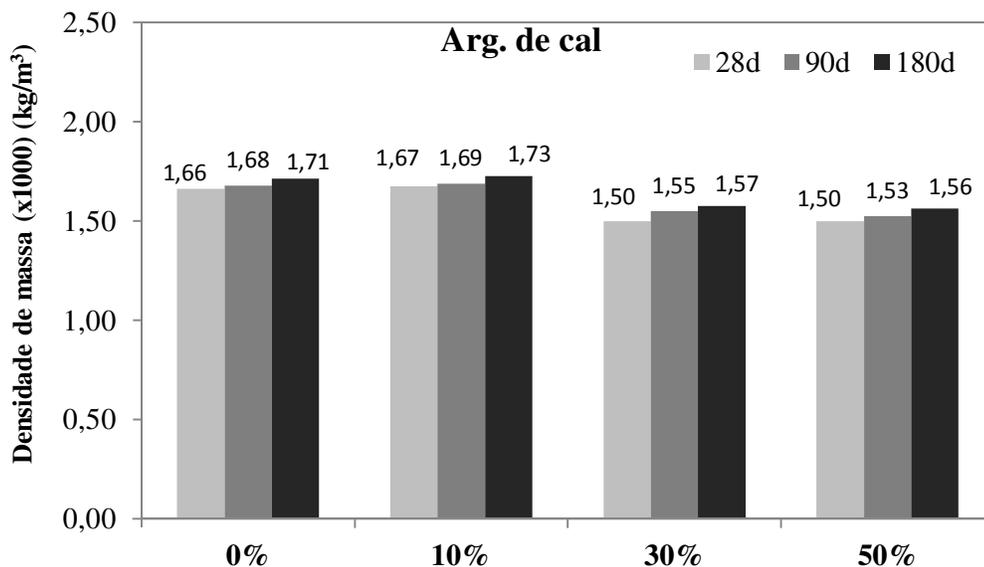


Figura 4.42 – Densidade de massa endurecida das argamassas de cal-MC (1:1)

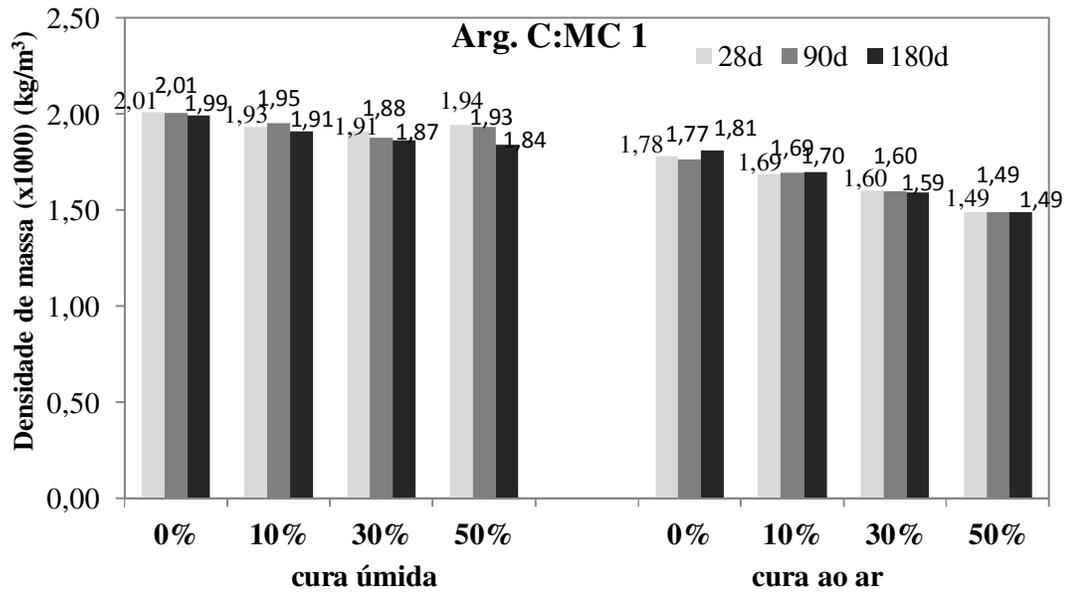
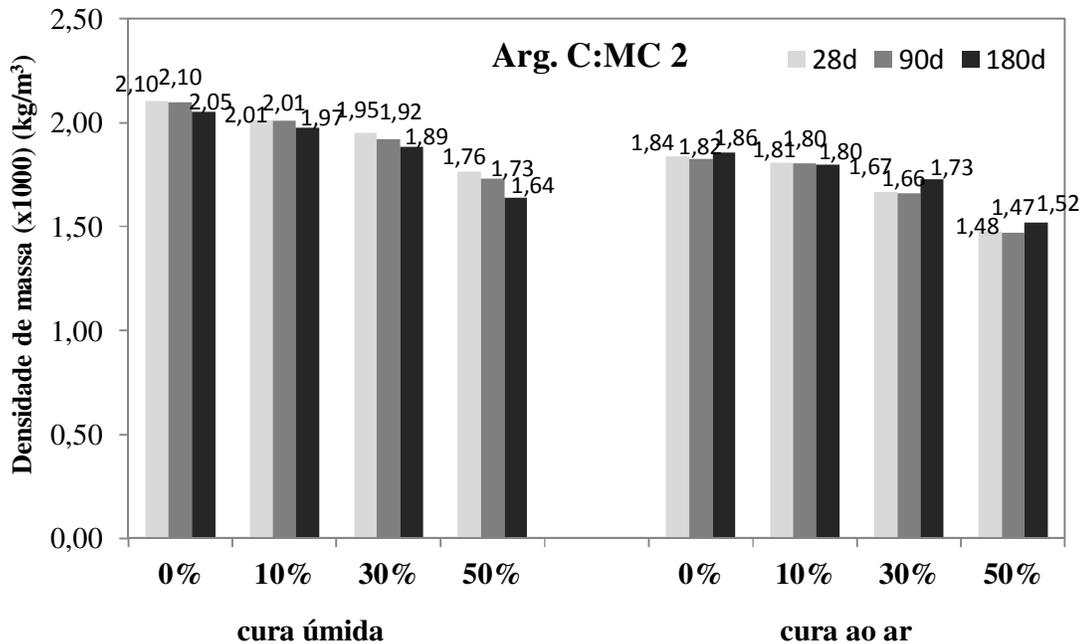


Figura 4.43 – Densidade de massa endurecida das argamassas de cal-MC (1:2)



Nas argamassas contendo apenas cal como ligante (Figura 4.38) os valores de densidades de massa variaram entre 1,70 a 1,50 g/cm³, sendo o maior valor para as misturas contendo 0% e 10% de RCG. A maior quantidade de RCG contribui para que houvesse uma

leve diminuição na densidade nas argamassas, como esperado. Com relação ao tempo de cura esta não foi afetada de forma tão significativa ao longo do tempo. Isto leva a crer que tanto os vazios deixados pela evaporação da água com tempo e os produtos de hidratação formados não tiveram influência significativa nesta propriedade. De modo geral o aumento do teor de RCG nessas argamassas não teve tanta influência na densidade das mesmas.

Nas argamassas de cal-MC (Figuras 4.39 e 4.40) os maiores valores de densidade foram na ordem de $2,0 \text{ g/cm}^3$ e o menor foi de $1,50 \text{ g/cm}^3$. O maior valor correspondeu às misturas com menores teores de RCG, tanto para cura ao ar como para cura úmida. Com relação ao tempo de cura, as argamassas curadas ao ar apresentaram leve queda da densidade, enquanto que naquelas em cura úmida houve uma maior estabilidade, sendo aos 180 dias mostrando um leve aumento. Entretanto se observa que o tipo de cura provocou uma leve diferença na densidade dessas argamassas. O teor de MC não teve influência tão significativa nesta propriedade, assim como a formação dos produtos hidratados. Vê-se que apenas para as misturas de C:MC-50% em cura úmida, o maior teor de MC causou uma diminuição na densidade das mesmas. Isto leva a crer que o além do maior teor de partículas caulínicas na mistura C:MC 2-50%, como também o maior teor de água, a formação dos produtos hidratados contribuiu para essa diminuição. Nas amostras em cura úmida a diferença de densidade entre as misturas com menor e maior teor de RCG é predominantemente devido ao fato de empacotamento das partículas.

Os valores de densidade obtidos aqui são da mesma ordem daqueles encontrados por Nóbrega (2007) em argamassas contendo resíduos de caulim e cimento Portland que variaram entre $1,50$ a $1,70 \text{ g/cm}^3$. Com esses dados é possível estimar que as argamassas com maior teor de RCG tendem a apresentar valores mais baixos de resistências mecânicas, o qual será apresentado e discutido mais adiante.

4.2.3.4 Resistências mecânicas

Os resultados quanto às resistências à flexão e à compressão são apresentados a seguir nas Figuras de 4.44 a 4.49. As resistências à flexão das argamassas de cal e daquelas contendo MC estão ilustradas nas Figuras 4.44, 4.45 e 4.46. E nas Figuras 4.47, 4.48 e 4.49 são apresentados os resultados de resistência à compressão.

Figura 4.44 – Resistência à flexão das argamassas de cal

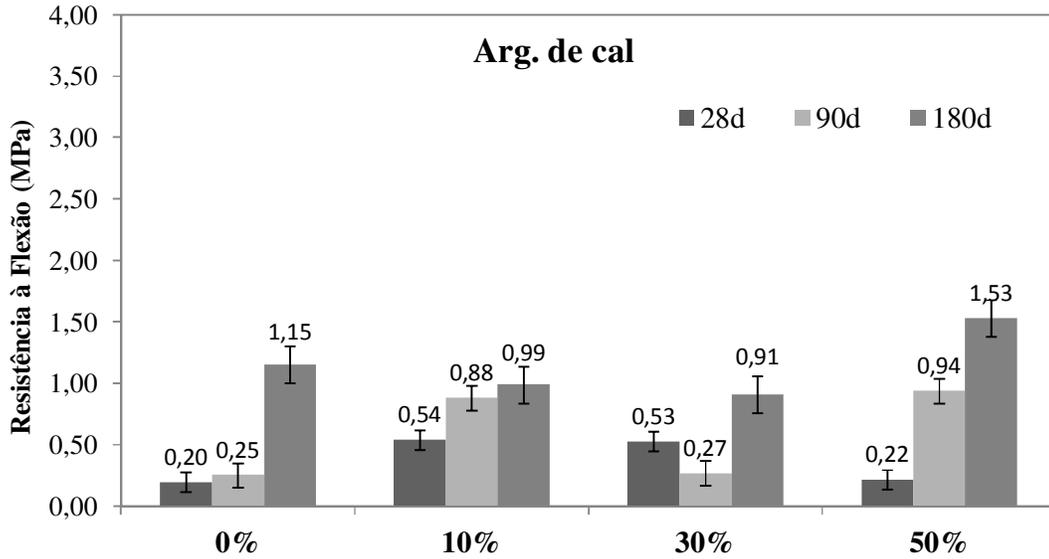


Figura 4.45 – Resistência à flexão das argamassas de cal-MC (1:1)

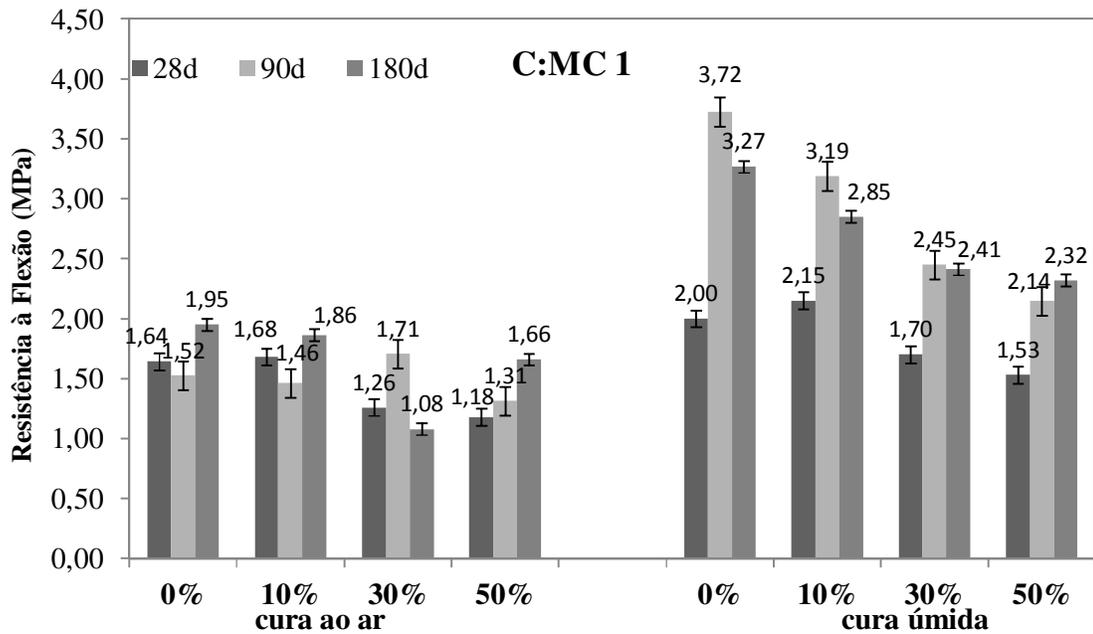
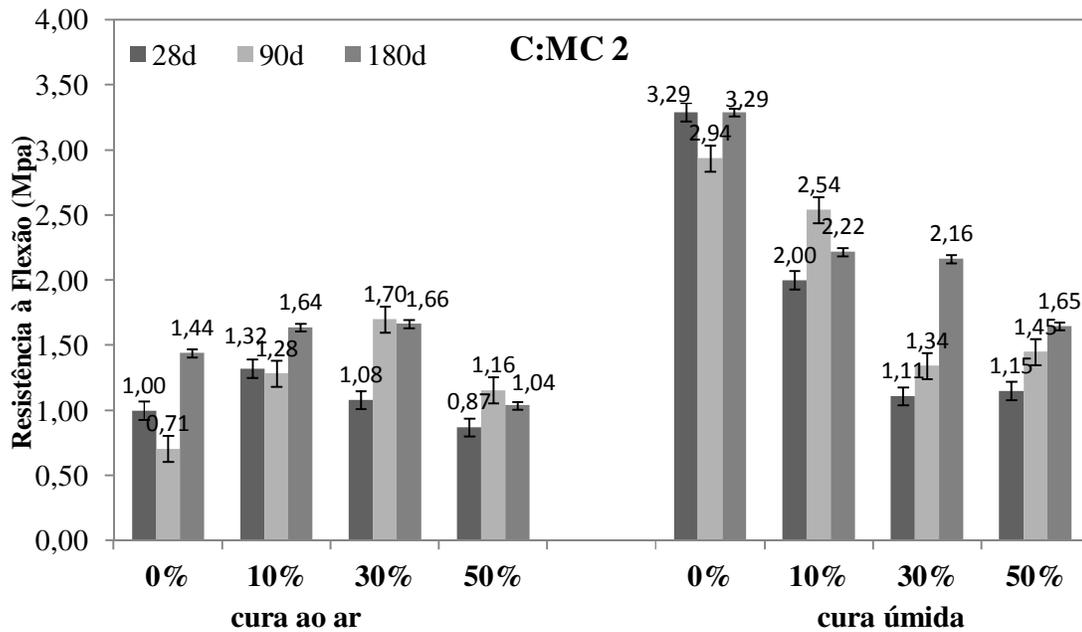


Figura 4.46 – Resistência à flexão das argamassas de cal-MC (1:2)



A resistência à flexão das argamassas de cal atingiram valores que variaram de 0,20 a 1,53 MPa (Figura 4.44). A máxima resistência foi alcançada aos 180 dias para todas as misturas, independente do teor de RCG. Sendo aquela com 50% de RCG a que apresentou maior resistência aos 180 dias. Aos 28 dias as misturas com 10% e 30% de RCG alcançaram resistências na ordem de 0,50 MPa, enquanto que para 0% e 50% foi cerca de 0,20 MPa. O fato das misturas terem alcançado a maior resistência aos 180 dias, provavelmente está relacionando a formação de CaCO_3 . Na mistura com 50% esse fato foi mais favorável, levando a crer que uma maior porosidade na matrix, devido ao maior teor de água e de partículas caulinitícias, contribuiu para a formação do CaCO_3 .

Nas argamassas contendo MC as resistências de modo geral foram maiores que naquelas tendo apenas a cal como ligante, como esperado, já que estas argamassas endurecem também, pelo efeito da reação pozolânica. Também nota-se que o tipo de cura usado nessas argamassas teve muita influência na resistência (Figuras 4.45 e 4.46). Na cura úmida a resistência foi maior em todas as misturas comparando com a cura ao ar. Na cura ao ar em C:MC 1 a resistência mínima foi na ordem de 1,0 MPa e a máxima em torno de 2,0 MPa. Já na cura úmida esses valores foram aproximadamente de 2,0 MPa e 3,7 MPa, para o mínimo e máximo respectivamente. Para C:MC 2 na cura ao ar as resistências mínima e máxima

ficaram em torno de 0,70 MPa e 1,70 MPa, respectivamente. Na cura úmida o valor mínimo obtido foi cerca de 1,10 MPa e o máximo na ordem de 3,30 MPa.

Quanto ao teor de RCG nessas argamassas vê-se que quanto maior à proporção de RCG menor foi a resistência, com exceção de C:MC 2 em cura ao ar. Na cura ao ar as misturas de C:MC 2 com maiores resistências aos 180 dias foram aquelas com 10% e 30% de RCG. Também é interessante destacar que nas misturas com 0% (cura ao ar – C:MC 1 e 2) e 10% (cura ao ar – C:MC 1) a resistência aos 90 dias teve uma leve queda.

O teor de MC também teve influência na resistência à flexão das argamassas. Nota-se de forma geral que nas misturas com maior teor de MC (C:MC 2) as resistências ficaram um pouco abaixo daquelas obtidas em C:MC 1, para ambos os tipos de cura.

A seguir são mostrados os resultados de resistência à compressão e as observações sobre os mesmo. Em seguida é feita uma discussão geral sobre os resultados de resistência à flexão e à compressão.

Figura 4.47 – Resistência à compressão das argamassas de cal

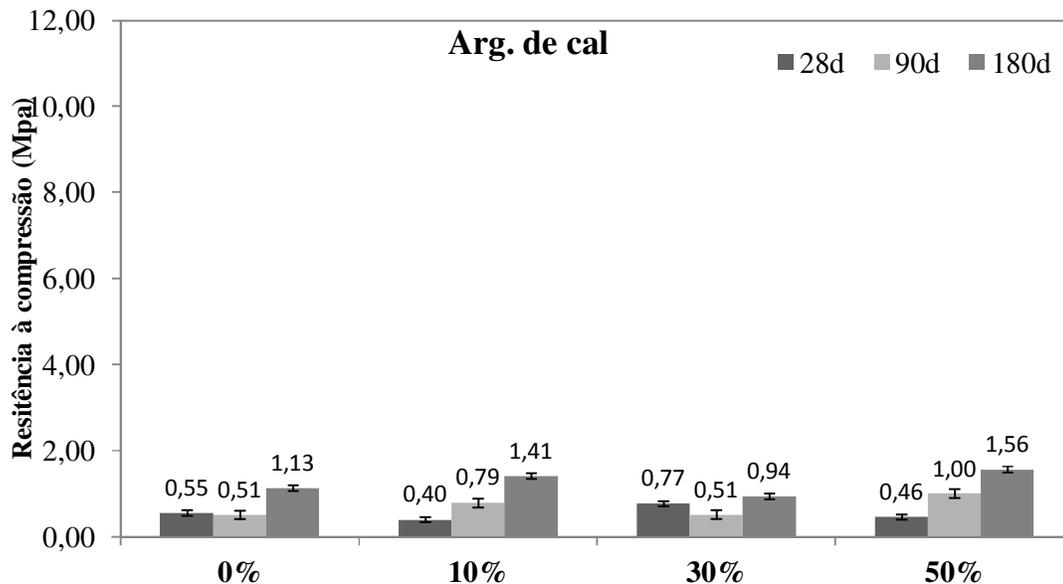


Figura 4.48 – Resistência à compressão das argamassas de cal-MC (1:1)

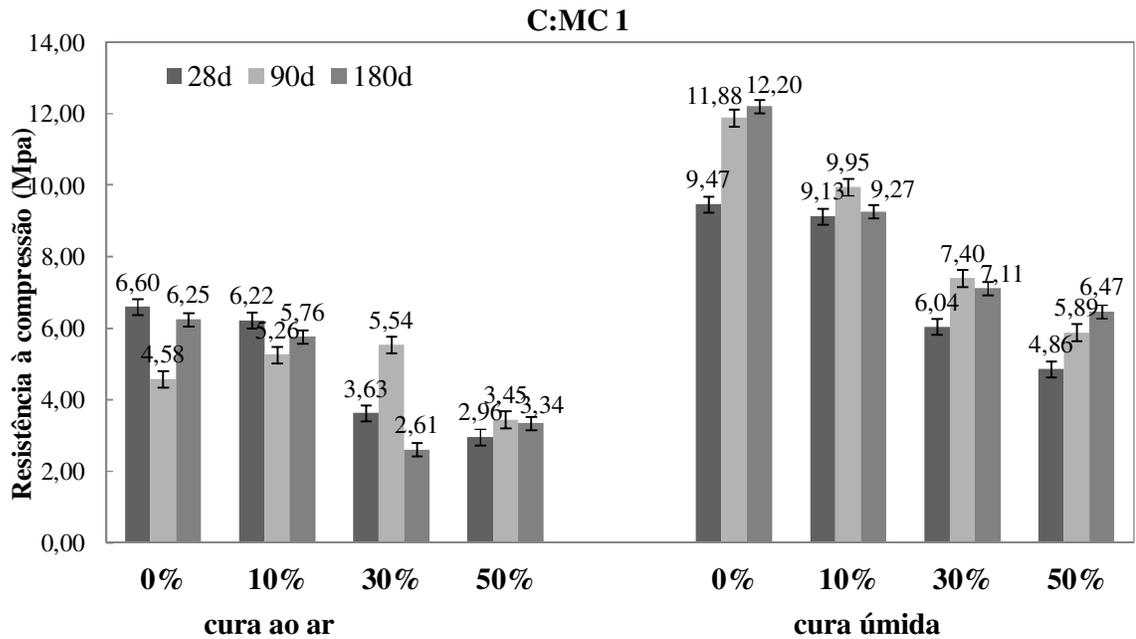
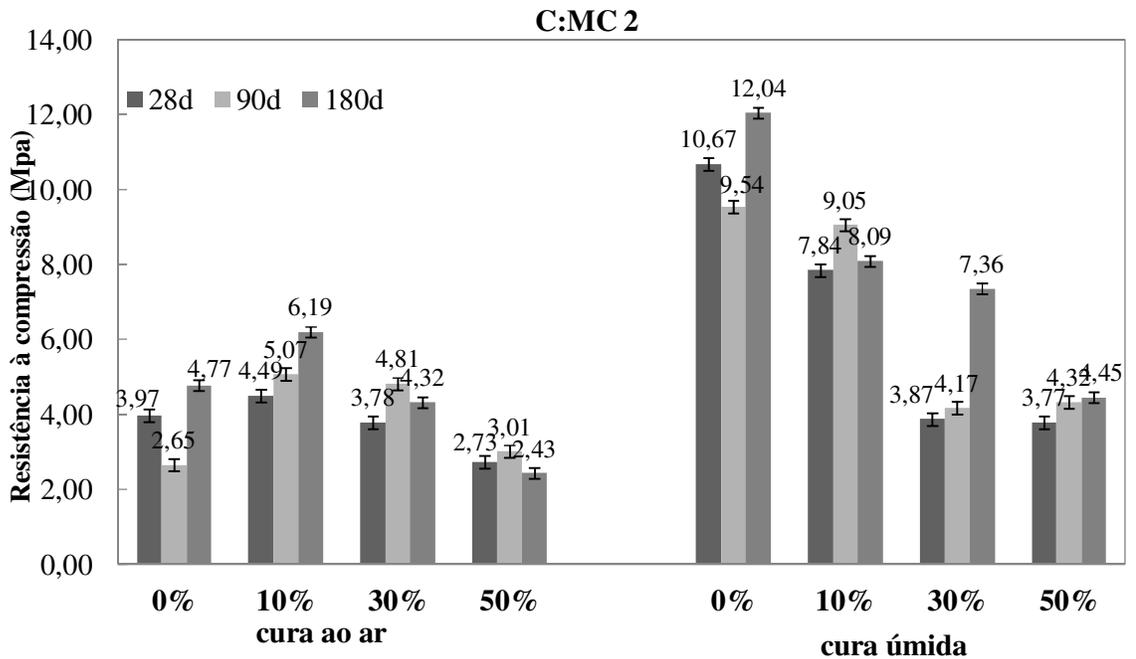


Figura 4.49 – Resistência à compressão das argamassas de cal-MC (1:2)



De modo geral os resultados da resistência à compressão mostram o mesmo comportamento que na flexão. As argamassas de cal (Figura 4.44) alcançaram a resistência máxima aos 180 dias. As maiores resistências foram nas misturas com 10% e 50% de RCG,

cerca de 1,40 e 1,50 MPa aos 180 dias, respectivamente. Enquanto que esse valor máximo foi de 1,13 e 0,94 para 0% e 30%. A menor resistência foi na ordem de 0,40 para a mistura com 10% aos 28 dias de cura. A substituição parcial no agregado miúdo por RCG contribuiu para uma maior resistência nas argamassas de cal. Com 50% de RCG a maior resistência foi alcançada em 180 dias de cura. Isto levar a crer que os finos do RCG de alguma forma contribuíram para uma maior compacidade na argamassa, juntamente com o efeito da carbonatação. Este mesmo efeito também ocorreu no trabalho de Nóbrega (2007), onde se estudou argamassas a base de cimento Portland e também resíduos de caulim.

Quanto às argamassas contendo MC, aquelas em cura úmida tiveram maiores resistências que aquelas em curas ao ar, isso por que na cura úmida a reação pozolânica foi favorecida. Para C:MC 1 os valores mínimo e máximo de resistência foram na ordem de 2,60 e 6,60 MPa respectivamente para cura ao ar. E na cura úmida foi cerca de 4,80 e 12,20 MPa, para o mínimo e máximo, respectivamente. Para C:MC 2 esses valores alcançaram cerca de 2,40 e 6,20 como mínimo e máximo na cura ao ar. Enquanto que na cura úmida esses valores foram em torno de 3,80 e 12,04, mínimo e máximo.

O aumento do teor de RCG provocou diminuição na resistência para C:MC 1 em ambas condições de cura. Em C:MC 2 essa diminuição, em função do teor de RCG, ocorreu apenas na cura úmida. Uma diminuição de resistência em função do aumento do teor de RCG já era esperada, já que teor de água também aumenta para essas misturas. Porém na cura ao ar para C:MC 2 esse comportamento não ocorreu. Isto pode ser provavelmente devido ao fato de que essas misturas foram mais favorecidas pela formação dos produtos hidratados, como o CaCO_3 , já que a quantidade de poros vazios não teria sido excessiva para ser preenchida durante o processo de hidratação, como no caso para 50% que tem maior porosidade.

De modo geral as argamassas com maiores resistências foram aquelas com menores teores de RCG. Os finos do MC e também do RCG podem ter influenciado na resistência. Nas argamassas em cura ao ar, para C:MC 1 com até 10% de RCG os finos e o menor teor de água contribuíram para maiores resistências aos 180 dias e também a formação de CaCO_3 . Para 30% e 50% esses valores de resistência foram menores. Um das razões é devido ao maior teor de água dessas argamassas por causa da maior quantidade de finos advindos do caulim. Já nas argamassas C:MC 2 com um teor de até 30% de RCG as resistências aos 180 dias não foram tão baixas como para 50%. A mistura C:MC 2 10% teve maior resistência aos 180 dias. Isto pode ser devido ao teor finos de MC, que nesse caso é maior que em C:MC1, e também aos finos do RCG, que podem ter levado a uma melhor compacidade, apesar da sua

forma lamelar. Além disso, a maior contribuição pode ter sido devido aos produtos de hidratação, como mencionado no parágrafo anterior. A mesma razão também pode ser considerada para as misturas com 0% e 30%. No caso da mistura com 50% o teor de finos foi em excesso levando então a um maior consumo de água, o que pode ter contribuído para um aumento da porosidade deixando então a argamassa menos resistente.

Com relação à variação de resistência ao longo do tempo, não houve uma tendência única de queda ou de aumento da mesma. Esse comportamento foi variável. Em algumas resistências diminuiu aos 90 dias. Para C:MC 1 e C:MC 2, na cura úmida as resistências seguiram uma tendência de aumento ou estabilidade. Isso também ocorreu na cura ao ar para as misturas com menores teores de RCG (0% e 10%). Para as misturas com maiores teores de RCG (30% e 50%) na cura ao ar, a resistência aos 180 dias teve uma diminuição sutil. Este fato pode ter ocorrido em função do não preenchimento suficiente dos vazios ao longo do tempo pelos produtos hidratados, já que com o passar do tempo mais água estaria sendo evaporada.

A queda de resistência pode ser justificada pelo fato dessas misturas com menor teor de água ter uma estrutura mais densa. Ou seja, sua microestrutura seria mais densa e então a formação do CaCO_3 que tem massa molar maior que a do Ca(OH)_2 provocaria microfissuras pelo fato de haver poucos vazios para serem preenchidos pelo CaCO_3 o que poderia causar essa diminuição de resistência. Essa queda de resistência também foi relatada em outros trabalhos (VELOSA et al., 2009; AGGELAKAPOULOU et al., 2011). Aggelakapoulou et al. (2011) menciona a possibilidade de microfissuras devido a retração.

O aumento de resistência aos 180 dias está diretamente relacionado com a formação dos produtos de hidratação. No caso das argamassas curadas ao ar essa contribuição é provavelmente devido ao carbonato e monocarboaluminato. Mesmo que aos 90 dias a resistência possa ter diminuído por causa desses produtos, mas ao longo do tempo continuam sendo formados, e daí vão preenchendo os vazios restantes ou até mesmo aqueles provocados pelas microfissuras. No caso da cura úmida, a stratlingita pode estar relacionada ao ganho de resistência ao longo do tempo, assim como também ser a responsável pela maior resistência alcançada neste tipo de cura, pois ela é um dos produtos de hidratação gerado pela reação pozolânica. Esse produto hidratado só foi formado para as argamassas em cura úmida, como mostrado no resultado de DRX. Outro fato que ainda reforça essa possibilidade é que nas misturas com menor teor de MC as resistências são maiores; e para um menor teor MC mais stratlingita é formada, como relatado por Serry et al. (1984). Diante disso fica evidente que

tanto o teor de MC como o tipo de cura exercem grande influência nas resistências mecânicas dessas argamassas. Alguns trabalhos (OZLEM, 2009; GAMEIRO et al., 2012) mencionam que a stratlingita seria responsável pela queda de resistência. Ozlem (2009) ainda reforça esse conceito relatando que com a formação da stratlingita ao longo do tempo, a quantidade de CSH é diminuída já este interage com a mesma. Além disso, o autor menciona que a formação da mesma é favorecida pela ausência de cal na mistura. Nas argamassas estudadas em cura úmida neste trabalho a resistência apresentou em algumas misturas uma tendência de aumento com o tempo de cura, o que faz supor que a stratlingita não seria a responsável pela queda de resistência desse tipo de argamassa.

4.2.3.5 Análise conjunta dos dados das argamassas no estado endurecido

Neste item são mostrados e discutidos os resultados de resistência à compressão de todas as argamassas em função das propriedades de capilaridade, densidade e variação de massa. Nas Figuras 4.50 e 4.51 são apresentados os resultados das argamassas de cal e cal-MC, respectivamente, com relação à capilaridade. Nas Figuras 4.52 e 4.53 os resultados em função da densidade de massa e por fim em função da variação de massa podem ser vistos nas Figuras 4.54 e 4.55.

Figura 4.50 – Absorção de água versus resistência à compressão para as argamassas de cal

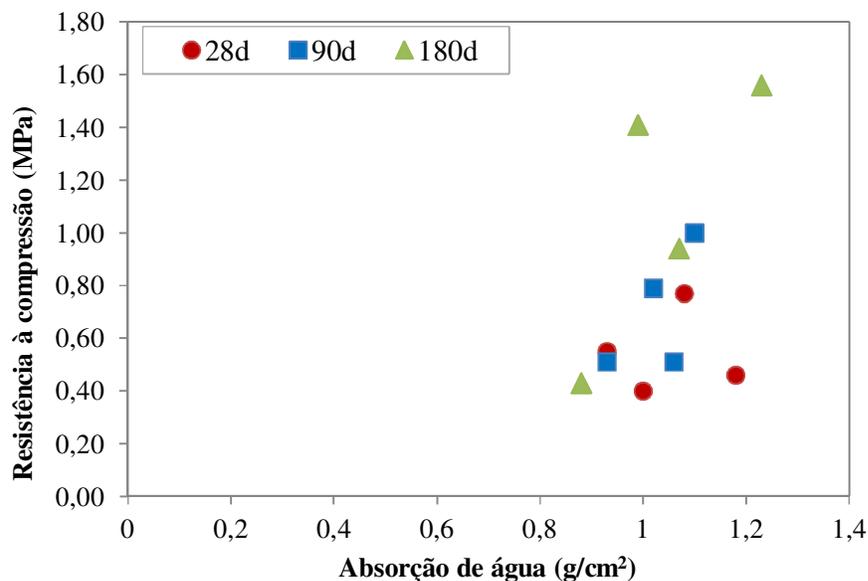


Figura 4.51 – Absorção de água *versus* resistência à compressão para as argamassas C:MC

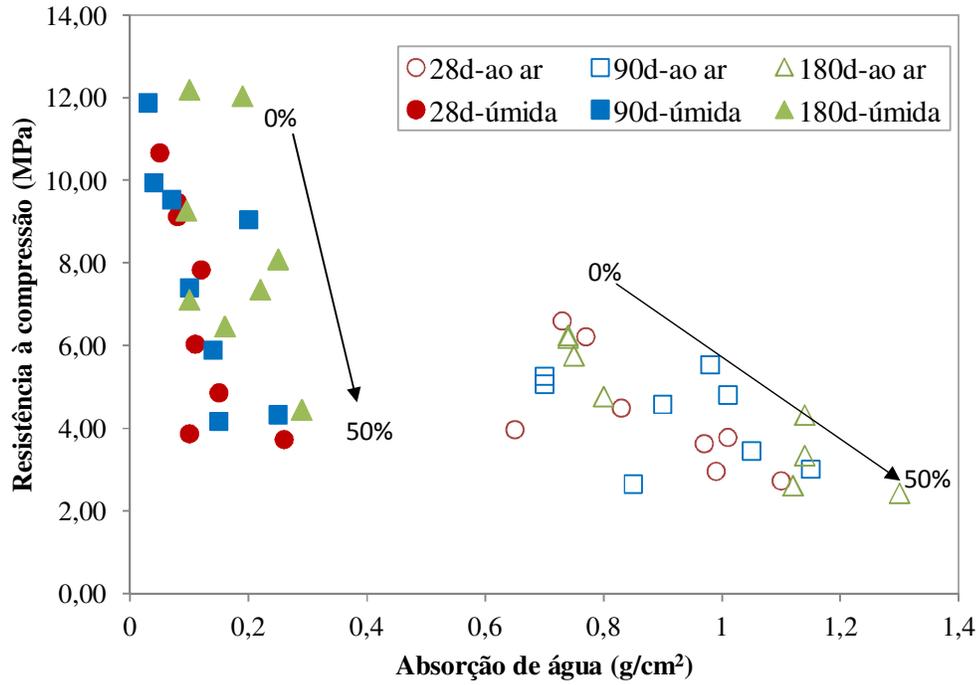


Figura 4.52 – Densidade de massa endurecida *versus* resistência à compressão das argamassas de cal

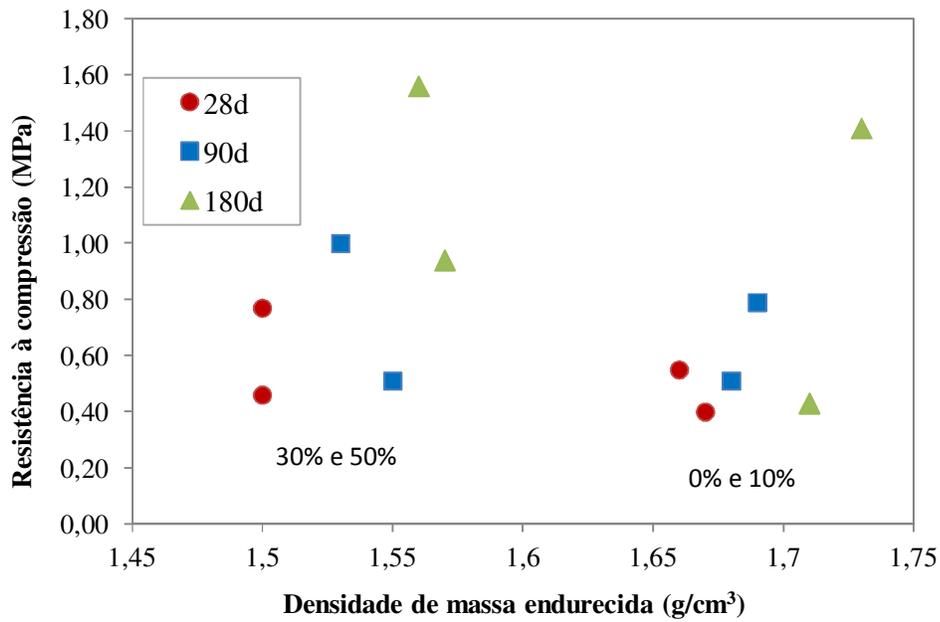


Figura 4.53 –Densidade de massa endurecida *versus* resistência à compressão das argamassas C:MC

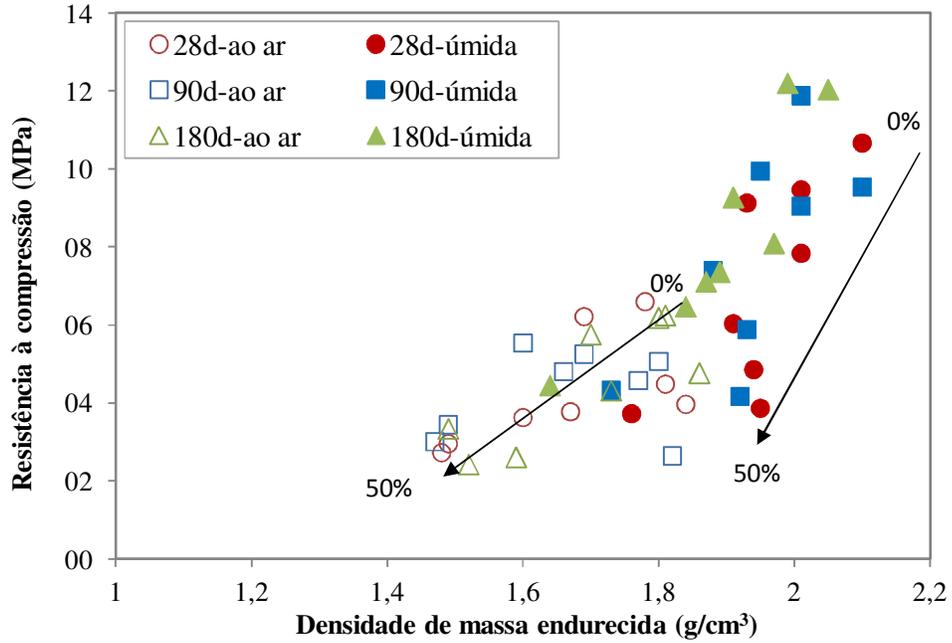


Figura 4.54 –Variação de massa *versus* resistência à compressão das argamassas de cal

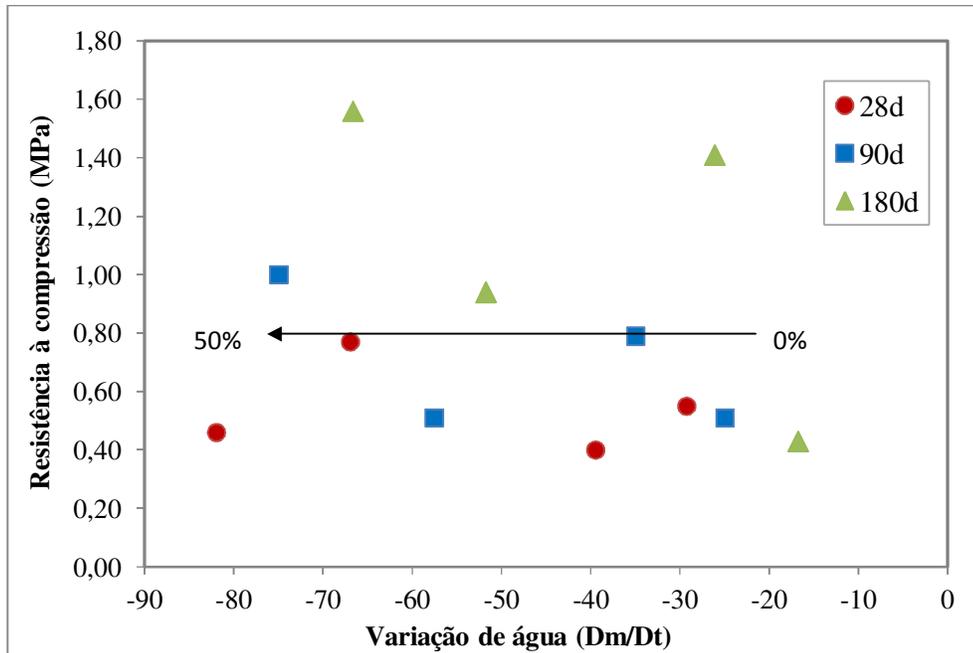
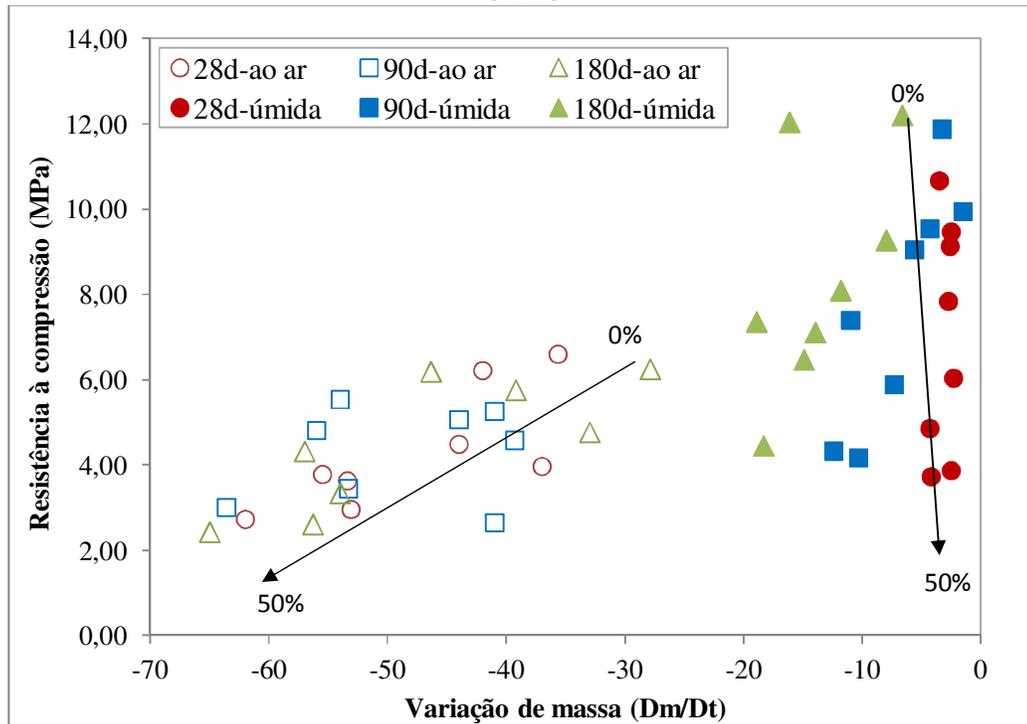


Figura 4.55 –Variação de massa *versus* resistência à compressão das argamassas de C:MC



De acordo com os resultados apresentados nos gráficos as seguintes conclusões podem ser listadas:

(1) Como relação à *absorção de água*, as argamassas não apresentaram uma tendência bem definida quanto à variação do teor de RCG e tempo de cura até 90 dias, com relação à variação de resistência. Entretanto para 180 dias é possível verificar uma tendência mais definida com relação à esses fatores. De certa forma a resistência foi maior com a mistura com maior teor de RCG aos 180 dias.

No que diz respeito às argamassas com cal-MC, uma tendência de queda de resistência tanto em função da absorção de água como também em função do teor de RCG na mistura pode ser observada. Esse comportamento ocorreu tanto para cura úmida como para cura ao ar, e também para todas as idades de cura. Vê-se que para a cura ao ar os valores de absorção para as maiores resistência foram em torno de 0,6 a 0,8 g/cm² correspondendo a um valor máximo de resistência em torno de 6 MPa. Enquanto que nas argamassas em cura úmida os valores mínimos de resistência variaram entre aproximadamente 4 e 6 MPa, para valores de 0,1 a 0,3 g/cm² de absorção de água.

(2) Considerando a variação de resistência com relação à *densidade de massa* das argamassas de cal apresentaram variação bem definida tanto em função do teor de RCG como com a idade de cura. Mas essa tendência seguiu num sentido contrário, pois as misturas com maiores teores (30% e 50%) apresentaram menores densidades, como esperado, mas maiores resistências. Isto mostra a maior influência dos produtos de hidratação no ganho de resistências dessas argamassas.

Para as argamassas de cal-MC, de modo geral, vê-se que quanto maior a densidade maior resistência. Também quanto maior o teor de RCG menor a resistência e a densidade. Essa tendência ocorreu para ambos os tipos de cura. Já como relação ao tempo de cura não houve uma variação significativa em função desses fatores. As argamassas curadas ao ar apresentaram pouca variação de resistência em função do teor de RCG e variação da densidade, enquanto que para aquelas em cura úmida, a variação de resistências foi maior.

(3) Para a *variação de massa*, as argamassas de cal não mostraram uma tendência de variação da resistência em função do aumento do teor de RCG e nem com o tempo de cura, apesar da variação de massa ter sido mais influenciada pelo aumento desses teores. Quanto maior o teor de RCG maior a variação de massa nessas argamassas. Com relação ao tempo de cura, este não provocou mudança significativa na variação de resistência.

Nas argamassas cal-MC é mostrada uma influência do teor de RCG tanto na variação de massa como também na resistência, para os dois tipos de cura e todas as idades de cura também.

Quanto maior foi esse teor, maior a variação de massa e menor a resistência. Vê-se que nas argamassas curadas ao ar a variação de massa ocorreu para uma faixa de intervalo bem maior, entretanto a variação da resistência não ocorreu no mesmo grau de intensidade que a variação de massa. Nas argamassas em cura úmida a queda de resistência, para todas as idades, foi muito maior que naquelas ao ar, para um pequeno intervalo de variação de massa. Este fato evidencia que o aumento do teor de RCG não teve forte influência na variação de massa, mas afetou a resistência. E ainda nessas argamassas é possível ver que a variação de massa também foi influenciada pelo tempo de cura, sendo maior para tempos de cura mais longos. Já na cura ao ar a variação de massa sofreu forte influência com o aumento desse teor comparado com a variação da resistência. E com relação ao tempo de cura, esse não foi tão significativamente afetado em função desses fatores.

4.3 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Neste item é apresentado o método de análise estatística utilizado neste estudo quanto às características de resistência à compressão e densidade de massa, assim como também as dados obtidos dessa análise e as discussões. Os resultados obtidos no estado endurecido das argamassas referentes às propriedades citadas anteriormente foram submetidos a um tratamento estatístico por análise de variância (ANOVA).

A ANOVA é um procedimento utilizado para comparar três ou mais tratamentos. Com a aplicação da análise de variâncias é possível identificar se os valores das variáveis de resposta (neste caso a resistência e a densidade), medidas em diferentes níveis, diferem significativamente entre si do ponto de vista estatístico. A técnica permite que vários grupos sejam comparados ao mesmo tempo, utilizando variáveis contínuas. A análise é aplicada utilizando a estatística calculada (F), que é o teste que compara variâncias.

O efeito de uma variável resposta é determinado através do teste F , que compara os valores calculados (F_{cal}) com os valores tabelados (F_{cr}) para um determinado nível de significância de uma função de distribuição da probabilidade. Se F_{cal} é maior que F_{cr} , a hipótese de que o efeito do valor considerado não seja significativo é rejeitada. Então dizemos que existem diferenças estaticamente significativas entre as médias. Se caso ocorre o contrário, F_{cal} menor que F_{cr} , então é dito que não existem evidências de que as médias se diferenciem estatisticamente.

Em resumo a ANOVA tem como principal objetivo apontar se um grupo é estatisticamente diferente do outro ou não. Entretanto para saber a magnitude dessa diferença, testes de comparações múltiplas podem ser aplicados. Existem diferentes métodos para a aplicação desse teste, os quais são: teste t , teste de Tukey, teste Dunnett e o teste de Duncan. Todos eles se baseiam na determinação da diferença mínima significativa (dms), em que as médias dos tratamentos são comparadas. Também em um teste de comparação de médias, deve-se determinar um nível de significância para teste o qual em geral utiliza-se o nível de 5% ou 1% de significância. Um dos testes mais utilizados é o de Tukey, que permite testar qualquer contraste, sempre, entre duas médias de tratamentos.

Neste trabalho a análise estatística foi calculada através da ANOVA com uso do teste de Tukey com o auxílio do programa computacional ASSISTAT 7.6 beta, disponível gratuitamente no seguinte endereço eletrônico: <http://www.assistat.com/indexp.html>. Diante

disso foi feita a verificação da influência de duas variáveis independentes (fatores) de estudo nos resultados de resistência à compressão e densidade de massa endurecida.

Para a análise dos dados, os seguintes arranjos foram considerados:

→ Nas argamassas de cal levou-se em conta a análise de dois fatores simultaneamente:

Fator 1 - teor de RCG (0, 10, 30 e 50%) e *Fator 2* - tempo de cura (28, 90 e 180 dias);

→ Para as argamassas de cal-MC, três fatores foram considerados simultaneamente, os quais foram analisados para cada tipo de cura separadamente:

Fator 1 – teor de MC (1:1 ou 1:2); *Fator 2* – teor de RCG (0, 10, 30 e 50%) e *Fator 3* – idade de cura (28, 90 e 180 dias).

Resistência à compressão

Na Tabela 4.2 são apresentados os dados obtidos com base na ANOVA para as argamassas de cal em relação à resistência à compressão.

Tabela 4.2 – ANOVA para a resistência à compressão das argamassas de cal

Fator de Variação	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	Variável do teste F	F_{crítico}	Efeito
Fator 1 (F1)	3	0,18795	14,1992	4,3783	**
Fator 2 (F2)	2	2,59578	196,1028	5,2491	**
Int. F1 x F2	6	0,20278	15,3190	3,3518	**
Erro	36	0,01324			
Total	47				

** significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < 0,01$)

* significativo ao nível de 5% de probabilidade ($.01 \leq p < 0,05$); ns não significativo ($p \geq 0,05$)

Nas argamassas de cal, de acordo com a ANOVA (Tabela 4.2), os fatores envolvidos se mostraram significativos ao nível de 1% de probabilidade, assim como também sua interação. Pelo teste de Tukey (ver apêndice B- item B.1) a comparação das médias do fator 1 mostrou que a mistura com maior teor de RCG é a de maior resistência. Enquanto que para o menor valor de resistência têm-se as misturas com 0% e 30%, as quais não diferem significativamente entre si ao nível de 5% de probabilidade. Também nas misturas com 0% e 10% de RCG não houve diferença significativa. No caso do fator 2 todas as médias se

diferenciaram significativamente entre si do ponto de vista estatístico, sendo que o maior valor é para a idade de 180 dias e o menor aos 28 dias.

Também pelo teste de Tukey a interação entre os dois fatores foi analisada, pois a mesma se mostrou significativa. Os dados estão apresentados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Interação entre o *Fator 1* e *Fator 2* pelo teste de Tukey

Teor de RCG	Tempo de cura (dias)		
	28	90	180
0%	0.5350 abB	0.5800 bcB	1.1100 bA
10%	0.3800 bC	0.7125 bB	1.4625 aA
30%	0.7275 aB	0.3825 cC	1.0425 bA
50%	0.4550 bC	1.0025 aB	1.5175 aA

dms para colunas = 0.2190 Classific.c/letras minúsculas
dms para linhas = 0.1987 Classific.c/letras MAIÚSCULAS

A diferença mínima significativa (dms) entre os dados, tanto das colunas e como das linhas na tabela, são comparadas. Para a comparação dos dados da coluna se observam as letras minúsculas e para a linha as letras maiúsculas. Quando as letras são diferentes, significa que os dados se diferenciam entre si estatisticamente, enquanto que para letras iguais quer dizer que não há diferença significativa entre esses dados. As letras também indicam quem é o maior e menor valor para a linha e a coluna. A indicação da letra a ou A se refere ao maior valor e a letra D o menor, ou seja, a ordem alfabética segue uma sequência decrescente dos valores.

De acordo com os dados da Tabela 4.3 observa-se para as misturas com 0% e 30% de RCG não houve diferença significativa entre as médias aos 28 dias e 180 dias, e que o mesmo ocorreu entre aquelas com 10% e 50%. Todas as misturas apresentaram maior resistência aos 180 dias. Observa-se que ao longo do tempo a mistura com 0% não tem variação significativa dos 28 aos 90 dias. Enquanto que para 10% e 50% esse aumento ocorre gradativamente ao longo do tempo. E para 30% há um decréscimo aos 90 dias, antes de atingir seu maior valor aos 180 dias.

Nas Tabelas 4.4 e 4.5 são apresentados os dados obtidos com base na ANOVA para as argamassas de cal-MC na cura ao ar e úmida, respectivamente, em relação à resistência à compressão.

Tabela 4.4 – ANOVA para a resistência à compressão argamassas de cal-MC *cura ao ar*

Fator de Variação	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	Variável do teste F	F_{crítico}	Efeito
Fator 1 (F1)	1	11,47475	73.2319	7.0017	**
Fator 2 (F2)	3	25,87838	165.1559	4.067	**
Fator 3 (F3)	2	0.34142	2.1789	3.1242	ns
Int. F1 x F2	3	5.08425	32.4477	4.067	**
Int. F1 x F3	2	2.20761	14.0890	4.9138	**
Int. F2 x F3	6	5.47664	34.9520	3.0644	**
Int. F1 x F2 x F3	6	1.31195	8.3729	2.0783	**
Erro	72	0,15669			
Total	95				

** significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < 0,01$)

* significativo ao nível de 5% de probabilidade ($.01 = p < 0,05$); ns não significativo ($p \geq 0,05$)

Tabela 4.5 – ANOVA para a resistência à compressão argamassas de cal-MC *cura úmida*

Fator de Variação	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	Variável do teste F	F_{crítico}	Efeito
Fator 1 (F1)	1	27.85338	103.2593	7.0017	**
Fator 2 (F2)	3	174.29864	646.1679	4.067	**
Fator 3 (F3)	2	15.89032	58.9093	4.9138	**
Int. F1 x F2	3	2.33645	8.6618	4.067	**
Int. F1 x F3	2	4.43400	16.4379	4.9138	**
Int. F2 x F3	6	1.93043	7.1566	3.0644	**
Int. F1 x F2 x F3	6	3.04035	11.2713	3.0644	**
Erro	72	0.26974			
Total	95				

** significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < 0,01$)

* significativo ao nível de 5% de probabilidade ($.01 = p < 0,05$); ns não significativo ($p \geq 0,05$)

Para as *argamassas de cal-MC* o efeito dos fatores não foi o mesmo quanto ao tipo de cura de acordo com a ANOVA. Para cura ao ar, o fator 3 não se apresentou significativo. Todos os outros fatores e as suas interações apresentaram significância ao nível de 1% de probabilidade tanto na cura ao ar como na cura úmida.

Analisando os dados da *cura ao ar* pelo teste de Tukey (ver Apêndice B – item B.2) observa-se que a comparação das médias do fator 1 e do fator 2 se apresentou com diferença significativa estatisticamente, enquanto que para o fator 3 isso não ocorreu. Para o fator 1, conforme comparação das médias, as argamassas com teor menor de MC apresentaram maior resistência. Considerando o teor de RCG (fator 2), a misturas com 10% teve a maior média. E para o fator 3 não houve diferença significativa entre nenhuma das médias, ou seja, o tempo de cura não teve influência significativa, do ponto de vista estatístico na resistência.

Para a *cura úmida* a comparação das médias (ver Apêndice B – item B.3) de todos os fatores apresentou diferença significativa. Com menor teor de MC obteve-se maior resistência, assim como para a mistura contendo 0% de RCG e para a idade 180 dias.

As interações significativas desses fatores também foram analisadas pelo teste de Tukey. Nas Tabelas 4.6 e 4.7 é apresentada a análise da interação entre o fator 1 e fator 2

→ Na interação entre o fator 1 e fator 2 observa-se que: para a argamassas em *cura ao ar* (Tabela 4.6n quando teor de MC e de RCG foi menor a resistência foi a maior. As misturas com 0% e 10% de RCG não apresentaram diferença significativa entre si, quando o teor de MC foi menor. No caso daquelas com maior teor de MC as maiores resistências ocorreram para as misturas com 10% e 30% de RCG. Todas as resistências se apresentaram com diferença significativa entre si quando o teor de MC foi maior.

Na *cura úmida* (Tabela 4.7) o comportamento das argamassas foi semelhante com o da cura ao ar, sendo que para ambos os teores de MC a maior resistência foi atingida para a mistura com 0% de RCG e a menor com o maior teor, 50%. Do ponto de vista estatístico as resistências não de diferenciaram entre si em função do teor de MC quando o teor de RCG foi 0%.

De modo geral as resistências dessas argamassas, seja em cura ao ar ou úmida, foram maiores quando teor de MC foi menor em todas as porcentagens de RCG.

Tabela 4.6 –Interação entre o Fator 1 e o Fator 2 pelo teste de Tukey –arg. cal-MC ao ar

Teor de MC	Teor de RCG			
	0%	10%	30%	50%
1:1	5.8375aA	5.6658aA	4.1033aB	3.2758aC
1:2	3.8650bC	5.1908bA	4.3233aB	2.7375bD

dms para colunas = 0.2190 Classific.c/letras minúsculas
dms para linhas = 0.1987 Classific.c/letras MAIÚSCULAS -----

Tabela 4.7 –Interação entre o Fator 1 e o Fator 2 pelo teste de Tukey –arg. cal-MC úmida

Teor de MC	Teor de RCG			
	0%	10%	30%	50%
1:1	11.0592 aA	9.3175 aB	6.8933 aC	5.7150 aD
1:2	10.7817 aA	8.4142 bB	5.2192 bC	4.2608 bD

dms para colunas = 0.2190 Classific.c/letras minúsculas
dms para linhas = 0.1987 Classific.c/letras MAIÚSCULAS -----

→ Na interação entre o fator 1 e fator 3 observa-se que: nas argamassas em cura ao ar (Tabela 4.8) a resistência foi maior quando o teor de MC foi menor até a idade de 90 dias. Aos 180 dias as resistências para ambos os teores de MC não diferenciaram entre si estatisticamente. Com relação ao aumento da resistência com o tempo de cura, as argamassas com menor teor de MC apresentaram uma tendência de queda quanto maior foi o tempo de cura (menor resistência aos 180 dias), enquanto que para o maior teor de MC a maior resistência foi aos 180 dias. Também é possível observar que para ambos os teores de MC entre as resistências aos 28 e 90 dias não houve diferença significativa.

Na cura úmida (Tabela 4.9) também aquelas misturas com menor teor de MC obtiveram maior resistência do ponto de vista estatístico ao longo do tempo. E para ambos os teores de MC, a maior resistência foi aos 180 dias.

Tabela 4.8 –Interação entre o Fator 1 e o Fator 3 pelo teste de Tukey –arg. cal-MC ao ar

Teor de MC	Tempo de cura (dias)		
	28	90	180
1:1	4.9269 aA	4.6750 aAB	4.5600 aB
1:2	3.7463 bB	3.9175 bB	4.4238 aA

dms para colunas =0.2190 Classific.c/letras minúsculas dms para linhas=0.1987 Classific.c/letras MAIÚSCULAS -----

Tabela 4.9 –Interação entre o Fator 1 e o Fator 3 pelo teste de Tukey –arg. cal-MC úmida

Teor de MC	Tempo de cura (dias)		
	28	90	180
1:1	7.2469 aB	8.7931 aA	8.6988 aA
1:2	6.6556 bB	6.8588 bB	7.9925 bA

dms para colunas = 0.2190 Classific.c/letras minúsculas

dms para linhas = 0.1987 Classific.c/letras MAIÚSCULAS -----

→ Na interação entre o fator 2 e fator 3 observa-se que: nas argamassas em cura ao ar (Tabela 4.10), como exceção da mistura com 30% de RCG, todas as outras apresentaram valores máximos de resistência aos 180 dias. Entretanto para a mistura com 50% as resistências nas três idades não apresentaram diferença significativa. E para as misturas com 0% isso também ocorreu entre as idades de 28 e 180 dias. Já para 30% o valor máximo foi para 90 dias. Comparando as misturas para cada idade, observa-se que aos 28 e 180 dias a evolução da resistência em função do teor de RCG teve o mesmo comportamento, isto é, maiores resistências para as misturas com 0% e 10% de RCG. Aos 90 dias, esse comportamento não obedeceu a essa mesma sequência. As maiores foram para aquelas com 10% e 30%.

Na cura úmida (Tabela 4.11), a mistura com 10% teve sua maior resistência aos 90 dias, enquanto que para as outras ocorreu aos 180 dias. Para a mistura com 50% não houve diferença significativa entre 90 e 180 dias. Em todas as idades todas as misturas apresentaram maior resistência para um menor teor de RCG (0%) e vice-versa.

Tabela 4.10 –Interação entre o Fator 2 e o Fator 3 pelo teste de Tukey –arg. cal-MC ao ar

Teor de RCG	Tempo de cura (dias)		
	28	90	180
0%	5.4400 aA	3.6138 bB	5.5000 aA
10%	5.2963 aB	5.1063 aB	5.8825 aA
30%	3.7875 bB	5.1963 aA	3.6563 bB
50%	2.8225 cA	3.2688 bA	2.9288 cA

dms para colunas = 0.2190 Classific.c/letras minúsculas
dms para linhas = 0.1987 Classific.c/letras MAIÚSCULAS -----

Tabela 4.11 –Interação entre o Fator 2 e o Fator 3 pelo teste de Tukey –arg. cal-MC úmida

Teor de RCG	Tempo de cura (dias)		
	28	90	180
0%	10.2150 aB	10.8188 aB	11.7275 aA
10%	8.3125 bB	9.5013 bA	8.7838 bB
30%	5.0225 cC	5.8538 cB	7.2925 cA
50%	4.2550 dB	5.1300 dA	5.5788 dA

dms para colunas = 0.2190 Classific.c/letras minúsculas
dms para linhas = 0.1987 Classific.c/letras MAIÚSCULAS -----

Em resumo, pode-se dizer do ponto de vista estatístico, com relação à resistência à compressão, que:

→O tempo de cura nas argamassas de cal teve influência mais significativa que a substituição parcial da areia pelo RCG nos teores estudados. A maior resistência foi atingida para a mistura com 50% de RCG aos 180 dias.

→Nas argamassas de cal-MC observou-se que de modo geral naquelas com menor teor de MC se obteve as maiores resistências. Aos 180 dias e para menores teores de RCG também se alcançou maiores resistências. E que para substituições de até 10% de RCG não houve influência significativa quando a cura se deu ao ar.

Densidade de massa endurecida

A análise estatística com base na ANOVA das argamassas de cal é apresentada na Tabela 4.12.

Tabela 4.12 – ANOVA para a densidade de massa das argamassas de cal

Fator de Variação	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	Variável do teste F	F _{crítico}	Efeito
Fator 1 (F1)	3	0.21394	265.2097	4.7181	**
Fator 2 (F2)	2	0.02104	39.1168	5.6136	**
Int. F1 x F2	6	0.00056	0.3492	0.1950	ns
Erro	24	0,01324			
Total	35				

** significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < 0,01$)
 * significativo ao nível de 5% de probabilidade ($.01 \leq p < 0,05$);
 ns não significativo ($p \geq 0,05$)

Com base só na análise da ANOVA os fatores envolvidos se mostraram significativos nas argamassas de cal para a densidade de massa. Entretanto a interação desses fatores foi considerada não significativa do ponto de vista estatístico. Pelo teste de Tukey (ver apêndice B– item B.4) a comparação das médias em cada fator se mostrou significativa. Para o fator 1 as médias referentes aos teores 0% e 10% de RCG não foram diferentes significativamente entre si, e o mesmo ocorreu entre 30% e 50%. Na comparação das médias do fator 2 todas são diferentes entre si significativamente, sendo para o maior tempo de cura a maior média, o que diz que a densidade foi aumentando ao longo do tempo.

Nas Tabelas 4.13 e 4.14 são apresentados os dados referentes à análise por ANOVA das argamassas de cal-MC em cura ao ar e cura úmida, respectivamente.

Tabela 4.13 – ANOVA para a densidade de massa das argamassas de cal-MC *ao ar*

Fator de Variação	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	Variável do teste F	F_{crítico}	Efeito
Fator 1 (F1)	1	0.06938	340.6687	5.2417	**
Fator 2 (F2)	3	0.36099	1772.5707	4.2192	**
Fator 3 (F3)	2	0.00294	14.4132	5.078	**
Int. F1 x F2	3	0.01032	50.6611	4.2192	**
Int. F1 x F3	2	0.00078	3.8233	3.1911	*
Int. F2 x F3	6	0.00035	1.7178	2.295	ns
Int. F1 x F2 x F3	3	0.00107	5.2417	3.2049	**
Erro	48	0.00020			
Total	71				

** significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < 0,01$)
 * significativo ao nível de 5% de probabilidade ($.01 \leq p < 0,05$);
 ns não significativo ($p \geq 0,05$)

Tabela 4.14 – ANOVA para a densidade de massa das argamassas de cal-MC *úmida*

Fator de Variação	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	Variável do teste F	F _{crítico}	Efeito
Fator 1 (F1)	1	0.00513	7.3521	7,1956	**
Fator 2 (F2)	3	0.17797	254.8445	4,2192	**
Fator 3 (F3)	2	0.01350	19.3325	4,2192	**
Int. F1 x F2	3	0.07041	100.8216	7,1956	**
Int. F1 x F3	2	0.00131	1.8813	4,043	ns
Int. F2 x F3	6	0.00399	5.7099	4,2192	**
Int. F1 x F2 x F3	6	0.00241	3.4448	4,2192	**
Erro	48	0.00070			
Total	71				

** significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < 0,01$)

* significativo ao nível de 5% de probabilidade ($.01 = p < 0,05$);

ns não significativo ($p \geq 0,05$)

De acordo com a Tabela 4.13 e 4.14, nas argamassas de cal-MC para ambas as condições de cura todos os fatores envolvidos se apresentaram significantes ao nível de 1% de probabilidade. E dentre as interações dos fatores, ao menos uma não foi significativa.

Ao analisar pelo teste de Tukey, nas argamassas tanto em cura ao ar como também na cura úmida (ver Apêndice B – itens B.5 e B.6) as médias do fator 1 (teor de MC) e fator 2 (teor de RCG) apresentaram-se diferentes entre si significativamente. Para *cura ao ar* no fator 1 a maior média foi obtida para a argamassa com menor teor de MC, enquanto na *cura úmida* foi para o maior teor. E no fator 2 as médias foram decrescendo em função do maior teor de RCG, ou seja, quanto maior o teor de RCG menor foi a densidade. No fator 3 (tempo de cura), as médias referentes as idades de 28 e 90 dias não apresentaram diferença significativa estatisticamente. Para a *cura ao ar* as maiores médias foram obtidas aos 28 e 90 dias, enquanto que na *cura úmida* aos 180 dias é que se atingiu a maior média. Isto indica que a densidade tendeu para uma queda na cura ao ar e teve aumento na cura úmida em função do tempo.

Ainda pelo teste de Tukey têm-se as análises das interações dos fatores, onde na *cura ao ar* a interação entre o teor de RCG (fator 2) e tempo de cura (fator 3) e na *cura úmida* entre o fator 1 (teor de MC) e fator 3 não foi significativa, ou seja não se aplicou o teste de

comparação das médias. Dentre as outras interações, aquelas que foram significativas, destaca-se:

→ Na interação entre o fator 1 e fator 2 observa-se que: nas argamassas em cura ao ar a densidade foi menor a medida que o teor de RCG foi maior para ambos os teores de MC (Tabela 4.15). A densidade foi maior quando o teor de MC foi maior para misturas com até 30% de RCG. Com 50% a densidade não apresentou diferença significativa independentemente do teor de MC.

Para a cura úmida a variação da densidade em função do teor de RCG também se comportou como na cura ao ar (Tabela 4.16). Já com relação ao teor de MC, nas misturas com até 10% de RCG a densidade foi maior para um maior teor de MC. Para a mistura com 30% não houve diferença significativa entre as misturas com maior e menor teor de MC. E com 50% a média para mistura com menor teor de MC foi maior.

Tabela 4.15 –Interação entre o Fator 1 e o Fator 2 pelo teste de Tukey –arg. cal-MC ao ar

Teor de MC	Teor de RCG			
	0%	10%	30%	50%
1:1	1.7869 bA	1.6937 bB	1.5972 bC	1.4882 aD
1:2	1.8372 aA	1.8040 aB	1.6843 aC	1.4888 aD

dms para colunas = 0.2190 Classific.c/letras minúsculas
dms para linhas = 0.1987 Classific.c/letras MAIÚSCULAS

Tabela 4.16 –Interação entre o Fator 1 e o Fator 2 pelo teste de Tukey –arg. cal-MC úmida

Teor de MC	Teor de RCG			
	0%	10%	30%	50%
1:1	2.0018 bA	1.9310 bB	1.8844 aC	1.9069 aBC
1:2	2.0738 aA	1.9952 aB	1.8774 aC	1.7101 bD

dms para colunas = 0.2190 Classific.c/letras minúsculas
dms para linhas = 0.1987 Classific.c/letras MAIÚSCULAS

→ Na interação entre o fator 1 e fator 3 observa-se que: apenas nas argamassas em cura ao ar (Tabela 4.17) essa interação foi significativa, ao nível de 5% de probabilidade. As médias foram maiores para as argamassas com maior teor de MC em todas as idades. Em função do tempo de cura naquelas com menor teor de MC as médias não variaram significativamente do ponto de vista estatístico. Para as misturas com maior teor de MC nas

idades de 28 e 90 dias não houve diferença significativa, sendo para 180 dias o maior valor das médias de densidade.

Tabela 4.17 –Interação entre o Fator 1 e o Fator 3 pelo teste de Tukey –arg. cal-MC ao

Teor de MC	Tempo de cura (dias)		
	28	90	180
1:1	1.6398 bA	1.6372 bA	1.6475 bA
1:2	1.6980 aB	1.6903 aB	1.7224 aA

dms para colunas = 0.2190 Classific.c/letras minúsculas
dms para linhas = 0.1987 Classific.c/letras MAIÚSCULAS -----

→ Na interação entre o fator 2 e fator 3 observa-se que: apenas nas argamassas em cura úmida essa interação foi significativa ao nível de 1% de probabilidade de acordo com a ANOVA. Pelo teste de Tukey a comparação das médias (Tabela 4.18) dessa interação demonstra que do ponto de vista estatístico para cada idade as médias apresentaram diferença significativa em função do aumento do teor de RCG, quanto maior esse teor, menor a densidade. Como relação a evolução da densidade ao longo do tempo, estatisticamente, as médias indicaram que houve diferença significativa em função do tempo de cura. Nas misturas com 10% de RCG aos 28 e 90 dias não houve diferença significativa e para a mistura com 50% este fato ocorreu entre 90 e 180 dias. A mistura com 30% indicou que para um maior tempo de cura maior foi a densidade. E com 10% de RCG a densidade aumentou aos 90 dias e voltou a cair aos 180 dias.

Tabela 4.18 –Interação entre o Fator 2 e o Fator 3 pelo teste de Tukey –arg. cal-MC ao

Teor de RCG	Tempo de cura (dias)		
	28	90	180
0%	10.2150 aB	10.8188 aB	11.7275 aA
10%	8.3125 bB	9.5013 bA	8.7838 bB
30%	5.0225 cC	5.8538 cB	7.2925 cA
50%	4.2550 dB	5.1300 dA	5.5788 dA

dms para colunas = 0.2190 Classific.c/letras minúsculas
dms para linhas = 0.1987 Classific.c/letras MAIÚSCULAS -----

Em resumo sobre a densidade de massa pode-se concluir do ponto de vista estatístico que:

→ Nas argamassas de cal misturas com 0% e 10% de RCG não diferenciaram entre si. E que para 30% e 50% também não houve influência significativa nessa propriedade. Quanto ao tempo de cura, quanto mais longo maior a densidade.

→ Nas argamassas de cal-MC, de modo geral, quanto maior o teor de RCG menor a densidade. A densidade foi maior quando o teor de MC foi maior. Para as argamassas em *cura ao ar* isto ocorreu nas misturas com até 30% de RCG. E na *cura úmida* em misturas com até 10% de RCG. Não houve variação significativa da densidade em função do tempo de cura nas argamassas *ao ar* para ambos os teores de MC. Já nas argamassas em *cura úmida* essa diferença aconteceu em todas as misturas.

5 CONCLUSÕES

Este trabalho procurou investigar o uso do resíduo de caulim, obtido no estado da Paraíba, como material constituinte de pastas e argamassas à base de cal. Para isso, propriedades, no estado fresco e endurecido de pasta e argamassas contendo cal e esse resíduo, foram avaliadas. Diante dos dados obtidos é possível destacar as seguintes conclusões:

(1) *Quanto aos aspectos reológicos da pasta fresca:*

Com base nos resultados de reologia foi possível constatar que o metacaulim (MC) produzido do resíduo de caulim teve grande influência no comportamento das pastas. De modo geral a trabalhabilidade foi melhorada quando se adicionou o MC na pasta. A forma das partículas, a área específica do MC, o volume de partículas sólidas da mistura e provavelmente as forças interpartículas foram os principais fatores que contribuíram para a modificação dos parâmetros reológicos da pasta. As pastas de cal e de cal-MC apresentaram curvas de fluxo que se ajustam ao modelo de Herschel-Bulkley. A tensão de escoamento inicial foi maior para a pasta de cal, ou seja, quando se adicionou o MC às pastas de cal, o valor dessa tensão inicial diminuiu na mesma proporção para ambos os teores de MC estudados na pasta. As pastas de cal-MC se apresentaram menos viscosas que aquela

contendo apenas cal, o que resultou numa pasta menos rígida. Todas as pastas tiveram comportamento de fluidos viscoelásticos, mas as pastas contendo MC se mostraram mais elásticas que aquelas de cal.

(2) Quanto às características microestruturais da pasta:

Os resultados obtidos para a microestrutura das pastas apontaram que as principais fases detectadas foram o carbonato de cálcio (calcita e aragonita), portlandita, monocarboaluminato, $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_7 \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$, e stratlingita, além daquelas fases inertes como a ilita, quartzo e feldspato. Nas pastas de cal apenas as duas primeiras foram detectadas, visto que seu processo de endurecimento é apenas devido à carbonatação. Para as pastas de cal-MC além das primeiras fases também se detectou as outras, as quais foram resultantes do processo de reação pozolânica, que ocorre nesse tipo de mistura durante seu endurecimento. É importante destacar que dentre as fases citadas, a *stratlingita* têm sido apontada na literatura como sendo a principal formada nesse tipo de reação em misturas de cal e metacaulim. Entretanto ela só é formada em função do tipo de ambiente de cura.

Em misturas de cal e MC a *stratlingita* só aparece se as misturas forem submetidas a um processo de cura úmida e com baixíssimo teor de CO_2 no ambiente. Quando isso não ocorre, a fase dominante formada nesse tipo de mistura é o *monocarboaluminato*, conforme os dados apresentados neste trabalho e também aqueles obtidos no estudo de Cizer (2009). O monocarboaluminato sofre mudanças com o tempo de cura, ou seja, ele tende a diminuir ao longo do tempo. E também o teor de MC na mistura influencia nesta fase, quanto maior teor de MC menos monocarboaluminato. No caso da *stratlingita*, esta se manteve constante ao longo do tempo de cura. O teor de MC teve pouca influência nesta fase. Os resultados deste trabalho apontam que seu pico no DRX tende a ser levemente menos intenso em misturas com menor teor de cal, como também mencionado por Serry et al. (1984).

Neste estudo também foi mostrado que o MC produzido dos resíduos foi capaz de consumir a *portlandita* quase que completamente aos 28 dias quando o teor de MC na mistura foi maior, assim como também quando a cura foi úmida. Este fato comprova que o MC produzido aqui neste trabalho apresentou potencial pozolânico satisfatório considerando este ponto de vista.

(3) Quanto às características das argamassas com uso do resíduo *in natura* (RCG) e calcinado (MC):

De modo geral os resultados obtidos nas argamassas estudadas neste trabalho, mostraram que o uso do MC melhorou significativamente as propriedades das argamassas de cal. Também se observa que a substituição parcial da areia pelo resíduo *in natura* (RCG) apresentou influência diferente nas argamassas de cal em relação às aquelas com cal-MC. Nas argamassas de cal o aumento do teor de RCG não provocou alterações tão intensas como aquelas causadas nas argamassas de cal-MC. Para um maior teor de RCG (50%) as argamassas de cal apresentaram maiores valores de resistência mecânica aos 180 dias. A densidade de massa dessas argamassas foi menor quanto maior foi o teor de RCG. Entretanto a absorção de água aumentou em função do aumento de RCG. Este fato pode ser atribuído a uma maior quantidade de partículas caulínicas provenientes do RCG, as quais têm como característica absorverem mais água. Já com relação ao ganho de resistência, como também o ganho de massa, atribui-se a formação de CaCO_3 durante seu processo de endurecimento e ao longo do tempo de cura. Com a formação dessa fase houve um preenchimento dos vazios da argamassa, o que pode ter levado a melhora dessas propriedades.

Nas argamassas de cal-MC, suas propriedades mecânicas foram fortemente influenciadas pelo teor de MC no ligante, teor de RCG, condição e tempo de cura. Uma maior quantidade de MC na argamassa provocou um aumento na quantidade de água de amassamento que gerou maior perda de água durante seu endurecimento e também durante o tempo de cura e conseqüentemente causou maior variação de massa em ambas as condições de cura. Quanto à capilaridade das argamassas, na cura ao ar o teor de MC teve influência menos significativa que naquelas em cura úmida. No caso das resistências mecânicas essas foram um pouco maiores quando o teor de MC foi menor em ambas as condições de cura, o que pode ter sido causado pela presença em excesso de MC. Pois se as partículas de MC em excesso não reagirem, então elas agirão como material deletério, conforme citado por Jones (2002) e Massaza (2002) *apud* Cizer (2009).

No que diz respeito a incorporação do RCG nas argamassas, o aumento do seu teor provocou maior impacto naquelas curadas em ambiente úmido que naquelas em cura ao ar nas propriedades como resistência mecânica e densidade de massa. A diferença entre as misturas com 0% e 50%, com relação à resistência à compressão, na cura úmida, foi em torno de 6,0 MPa e 8,0 MPa para o menor teor de MC e o maior, respectivamente. Já na cura ao ar

essa diferença foi na mesma proporção que na cura úmida nas argamassas com menor teor de MC. E naquela com maior teor de MC a diferença, entre os valores máximos, foi pouco menos de 2,0 MPa. Este fato indica uma maior estabilidade da argamassa com maior teor de MC em função do aumento da quantidade de RCG na mistura. Com relação à capilaridade, em ambos os tipos de cura, para um teor de RCG de até 30%, a absorção de água se manteve semelhante. O valor máximo foi em torno de 0,20 g/cm² na cura úmida, enquanto que na cura ao ar foi em torno de 1,20 g/cm².

A condição de cura afetou de forma intensa as propriedades das argamassas. A absorção de água e a variação de massa foram bem menores para aquelas em cura úmida. Também a densidade de massa na cura úmida foi menor. E as resistências foram bem maiores que naquelas curadas ao ar. Essa diferença alcançou o dobro, nas misturas com 0% de RCG, onde o valor máximo foi atingido na argamassa C:MC 1 na cura úmida e aos 180 dias, em torno de 12,20 MPa. Na cura ao ar esse valor foi de 6,60 MPa para C:MC 1-0% aos 28 dias. Diante disso fica evidente que a formação da stratlingita desempenha um papel importante nesta propriedade, visto que naquelas curadas ao ar não há a presença da mesma como produto de hidratação. Isto implica dizer que na cura úmida a resistência é exclusivamente em função da predominância da reação pozolânica, como já esperado e conhecido na literatura, a qual é favorecida por este tipo de ambiente de cura, que pode ser atribuído à formação da stratlingita. Nas argamassas em cura ao ar, no seu processo de endurecimento, o efeito da carbonatação é o predominante, o que não favoreceu a formação da stratlingita, levando então a resistências menores. Além disso, foi possível observar que na cura úmida, não houve queda de resistência aos 180 dias, indicando que, provavelmente a stratlingita não estaria consumindo o CSH como colocado por Cizer (2009), ou então que ela é a maior responsável pelo ganho de resistência dessas argamassas nesse tipo de cura.

De modo geral, os resultados obtidos nesta pesquisa mostraram que os resíduos de caulim, *in natura* ou após passar por tratamento, envolvendo duas etapas (peneiramento e calcinação) têm potencial para serem usados em argamassas de cal, seja para uso em construções convencionais ou em restauro de prédios históricos. Também vale destacar que apenas tratando o resíduo através de peneiramento e calcinação (dispensando o uso de moagem) foi possível obter um material pozolânico com qualidade suficiente para ser usado como material de construção. Isto implica em uma economia no processo de tratamento. E com o resíduo não tratado (*in natura*) se conseguiu êxito de sua utilização como agregado

miúdo, dentro das condições aqui estabelecidas nas argamassas estudadas. Portanto, esse resíduo pode ser uma alternativa para uso na construção tanto em prédios históricos como também convencionais. Porém outros estudos devem ser realizados principalmente no que diz respeito à aplicação dessas argamassas e sua durabilidade.

6 REFERÊNCIAS

ALVES, N. J. D. **Avaliação dos aditivos incorporadores de ar em argamassa de revestimento.** Dissertação (Mestrado em Estruturas e Construção Civil) – Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, 2002.

ALVES, N. J. D. e DO Ó, S. W. **Aditivos incorporadores de ar e retentores de água.** Capítulo 4- Revestimentos de argamassas: características e peculiaridades. Elton Bauer, ed. LEM-UnB, Brasília, 2005.

AMBROISE, J.; MAXIMILIEN, S. e PERA, J., Properties of metakaolin blended cements. **Advanced Cement Based Materials.** Vol. 1, p. 161-168, 1994

ANJOS, C. M., Utilização de resíduos de caulim em tijolos de solo-cal. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental) Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2011.

AGGELAKOPOULOU, E.; BAKOLAS, A.; MOROPOULOU, A., Properties of lime-metakaolin mortars for restoration of historic masonry. **Applied Clay Science.** Vol. 53, p. 15-19, 2011.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 12653:** - Materiais Pozolânicos - requisitos. Rio de Janeiro 2012.

_____. **NBR 13276:** - Argamassa para assentamento de paredes e tetos - Determinação do teor de água para obtenção do índice de consistência padrão. Rio de Janeiro 2005.

_____. **NBR 13277:** Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos – Determinação da retenção de água. Rio de Janeiro, 1995.

_____. **NBR 13278:** Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos – Determinação densidade de massa e teor de ar incorporado. Rio de Janeiro, 2005.

_____. **NBR 13279:** Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos – Determinação da resistência à tração na flexão e à compressão. Rio de Janeiro, 2005.

_____. **NBR 13280:** Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos – Determinação da densidade de massa aparente no estado endurecido. Rio de Janeiro, 2005.

_____. **NBR 15259:** Argamassas para assentamento e revestimento de paredes e tetos - Determinação da absorção de água por capilaridade e coeficiente de capilaridade, Rio de Janeiro, 2005.

_____. **NBR 5751:** - Materiais pozolânicos - Determinação de atividade pozolânica - Índice de atividade pozolânica com cal. Rio de Janeiro, 1992.

_____. **NBR 7175:** Cal Hidratada para argamassas - requisitos. Rio de Janeiro, 2003.

_____. **NBR 7211:** Agregados para concreto - especificação. Rio de Janeiro, 2005.

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

_____. **NBR 7217:** Agregados: Determinação da composição granulométrica. Rio de Janeiro, 1987.

_____. **NBR 7225:** Materiais de pedra e agregados. Rio de Janeiro, 1993.

_____. **NBR 7251:** Agregado em estado solto - Determinação da massa unitária. Rio de Janeiro 1982

_____. **NBR NM 23:** Cimento Portland e outros Materiais em pó: determinação da massa específica. Rio de Janeiro, 2001.

_____. **NBR NM 248:** Agregados: Determinação da composição granulométrica. Rio de Janeiro 2003.

_____. **NBR NM 52:** Agregado miúdo: Determinação de massa específica e massa específica aparente, Rio de Janeiro, 2003.

_____. **NBR NM 65:** Determinação do tempo de pega, Rio de Janeiro, 2003.

_____. **NBR NM 76:** Determinação da finura pelo método de permeabilidade ao ar (Método Blaine). Rio de Janeiro 1998.

AZEREDO, G. A de and JEAN CLAUDE MOREL., Applicability of rheometers to characterizing earth mortar behavior. Part I: experimental device and validation. **Materials and Structure**, vol. 41, p. 1465-1472, 2008.

AZEREDO, G. A., AZEREDO, A. F. N. e STRUBLE, L. J., Influence of Metakaolin on rheology of cement pastes. In: 3rd Advances in cement-based materials: Characterization, Processing, Modelling and Sensing. (abstract) **Anais...**, Austin, TX, USA, 2012.

BARNES, H. A.; HITTON, J. F.; K. WALTERS, F. R. S., **An introduction to rheology**. 1st ed. Elsevier, Amsterdam, 1989.

BAKOLAS, A.; AGGELAKOPOULOU, MAROPOULOU, A. AND ANAGNOSTOPOULOU, S. Evaluation of Pozzolanic Activity and Physico-Mechanical Characteristics in Metakaolin-Lime Pastes. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, vol. 84, p. 157-163, 2006.

BALANÇO MINERAL BRASILEIRO. DNPM – Departamento Nacional de Produção Mineral 2001. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br> > acesso em Fev. 2007.

BANFILL, P. F. G., Rheological methods for assessing the flow properties of mortar and related materials, **Construction and Building Materials**. Vol. 8, p. 43-50, 1994.

BANFILL, P. G. F. e FRÍAS, M., Rheology and conduction calorimetry of cement modified with calcined paper sludge, **Cement and Concrete Research**, Vol. 37, p. 184-190, 2007.

BANFILL, P. F. G.; RODRÍGUEZ, O.; ROJAS, S. DE AND FRÍAS, M. Effect of activation conditions of kaolinite waste on rheology of blended cement pastes, **Cement and Concrete Research**, Vol. 39, p. 843-848, 2009.

BARATA, M. S. DAL MOLIN, D. C. C. Avaliação preliminar do resíduo caulínico das indústrias de beneficiamento de caulim como matéria-prima na produção de uma metacaulinita altamente reativa. **Ambiente Construído**, v. 2. nº 1, ANTAC, Porto Alegre, 2002.

BARATA, M. S. **Concreto de alto desempenho no Pará: estudo da viabilidade técnica e econômica de produção de concreto de alto desempenho com os materiais disponíveis em Belém através do emprego de adições de sílica ativa e metacaulim**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil), UFRGS, Porto Alegre-RS, 1998.

BARBOSA, F. R.; MOTA, J. M. F. E CARNEIRO A. M. P. A influência do teor de adição metacaulim nas Propriedades no estado endurecido: capilaridade e Resistência mecânica de argamassas inorgânicas para Recuperação de monumentos históricos. In: XI Encontro Nacional de Tecnologia do Ambiente Construído. **Anais....** Florianópolis, SC, Agosto de 2006.

BAUER, E.; SOUSA, J. G. G. de; GUIMARÃES, E. A. E SILVA, F. G. S. Study of the laboratory Vane Test on Mortars. **Building and Environment**, vol. 41 (1), p. 86-92, 2007.

BERGAYA, F.; THENG, B. K. G. e LAGALY, G., **Handbook of clay science**. 1st edition. Elsevier, Oxford, UK, 2006.

BETIOLI, A. M.; JOHN, V. M.; GLEIZE, P. J. P. E PILEGGI, R. G. Caracterização reológica de pasta cimentícia: associação de técnicas complementares. **Revista Ambiente Construído**. Vol. 9, p. 37-48, 2009.

BONILLA, T. M. A.; FERREIRA, A. F.; NÓBREGA, A. F.; SILVA, E. C. R.; SOUZA, M. L., CARNEIRO, A. M. P., Lime-metakaolin mortars applied on the Soledade palace, Recife, Brazil. In: 2nd Historic Mortars Conference HMC. **Proceedings...** Prague, Czech Republic, September de 2010.

CABRERA, J. e ROJAS, M. F. Mechanism of hydration of the Metakaolin-lime-water system, **Cement and Concrete Research**, Vol. 31, p. 177-182, 2001.

CALLEBAUT, K.; Elsen, J.; VAN BALEN, K.; VIAENE, W. Nineteenth century hydraulic restoration mortars in the Saint Michael's Church (Leuven, Belgium). Natural hydraulic lime or cement? **Cement and Concrete Research**, vol. 31, p.397-403, 2001.

CARA, S.; CARCANGIU; G. MASSIDA, L.; MELONI, P.; SANNA, U. and TAMANINI, M. Assessment of pozzolanic potential in lime-water system of raw and calcined kaolinic clays from the Donnigazza Mine (Sardinia – Italy). **Applied Clay Science** vol. 33, p. 66-72. 2006.

CARDOSO, F.A., JOHN, V.M.; PILEGGI, R.G., Rheological behavior of mortars under different squeezing rates. **Cement and Concrete Research**, 39, p.748–753, 2009.

CARDOSO, FÁBIO A.; PILEGGI, RAFAEL G.; JOHN, VANDERLEY M. Caracterização reológica de argamassas pelo Método de squeeze-flow. In: VI Simpósio Brasileiro de Tecnologia das Argamassas. **Anais...** Florianópolis-SC, Maio de 2005.

CARDOSO, F. A., PILEGGI, R. G., JOHN, V. M., Squeeze flow aplicado à argamassas de revestimento: Manual de utilização. **Boletim Técnico da Escola Politécnica da USP**, BT/PCC/545, São Paulo, 2010.

CARNEIRO, A. M. P. **Contribuição ao estudo da influência do agregado nas propriedades de argamassas compostas a partir de curvas granulométricas**. Tese (Doutorado em Engenharia Civil), Escola Politécnica de São Paulo, São Paulo, 1999.

CARNEIRO, A. M. P. e CINCOTTO, M. A., **Dosagem de argamassas através de curvas granulométricas**. Boletim Técnico-PCC, n^o 237, Escola politécnica de São Paulo, São Paulo, 1999.

CASTRO, S. F., **Incorporação de resíduos de caulim em solo-cimento para construções civis**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola), Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2008

CERNÝ, R.; KUNCA, A.; TYDLITÁT, V.; DRCHALOVÁ, J. and ROVNANÍKOVA, P. Effect of Pozzolanic admixtures on mechanical, thermal and hygric properties of lime plasters. **Construction and Building Materials**, vol. 20, p. 849-857, 2006.

CHEN, C-T.; STRUBLE, L. J.; ZHANG, H., Using Dynamic Rheology to measure cement-admixture interactions. **Journal of ASTM International**, Vol. 3, p. 1-12, 2006.

CINCOTTO, M. A.; SILVA, M. A. C.; CASCUDO, H. C. **Argamassas de revestimento: características, propriedades e métodos de ensaio.** São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas, Boletim Técnico n.º 68, 1995.

CHAKCHOUCK, A.; TRIFI, L.; SAMET, B. e BOUAZIZ, S., Formulation of blended cement: Effect of process variables on clay pozzolan activity. **Construction and Building Materials.** Vol. 23, p. 1365-1373, 2009.

CIZER, O.; VAN BALEN, K. e VAN GEMERT, D., Carbonation reaction of hydrate and hydraulic binder at 20⁰C. In: 1st Internatinal Conference on Accelerated Carbonation for Environmental and Materials Engineering. **Proccedings...** London, 2006.

CIZER, O., **Competition between carbonation and hydration on the hardening of calcium hydroxide and calcium silicate binders.** Tese (PhD), Katholieke Universiteit Leuven, Belgium, 2009.

COSTA, C. G., **Incorporação do resíduo oriundo do beneficiamento de caulim em concreto asfáltico.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Sanitária), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2006.

CULTRONE, G.; SEBASTÍAN, E. AND HUERTAS, M. O. Forced and Natural Carbonation of Lime-based Mortars with and without additives: Mineralogical and textural changes, **Cement and Concrete Research**, Vol. 35, p. 2278-2289, 2005.

CURCIO, F. e DeANGELIS, B. A., Dilatant Behavior of superplasticized cement pastes containing metakaolin. **Cement and Concrete Research.** Vol. 28, p. 629-634, 1998.

DAL MOLIN, D. C. C., **Adições minerais para concreto estrutural.** Concreto: ensino, pesquisa e realizações capítulo 12, vol. 1, ed. G. C. Isaia, São Paulo, IBRACON, 2005.

DEER, HOWIE & ZUSSMAN, **An introduction to the rock mineral.** 8th edition, Longman group limited, London, UK, 1975.

DHEILY, R. M., TUDO, J., SEBAI BI, Y. and QUÉNEUDEC, M. Influence of storage conditions on the carbonation of powdered Ca(OH)₂. **Construction and Building Materials**, Vol. 16, p. 155-161, 2002.

DIAS, S. L., **Incorporação de resíduos de caulim em argamassas de assentamento e revestimento para uso em construção civil - avaliação da atividade pozolânica.** Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais), Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, PB, 2010.

DINIZ, M. A., **Concreto auto-adensável utilizando resíduos de caulim**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Urbana), Universidade Federal da Paraíba, Joao Pessoa, 2010.

DO Ó, S. W. **Análise da Retenção de água em argamassas de revestimento aditivadas**. 2004. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) UnB, Brasília, 2004.

FELEKOGLU, B.; TOSUN, K.; BARADAN, B.; ALTUN, A. AND UYULGAN, B. The effect of Fly ash and limestone fillers on the viscosity and compressive strength of self-compacting repairs mortars, **Cemente and Concrete Research**, Vol. 39, p. 1719-1726, 2006.

FERRARIS, C.; DE LARRAD, F.; MARTYS, N., **Fresh Concrete Rheology: Recent Developments**, Natl Inst. Stand Technol, p. 215-241, 2001

FORTES-REVILLA, C.; MARTÍNEZ-RAMÍREZ, S. AND BLANCO-VARELA, M.T. Modelling of slaked lime–metakaolin mortar engineering characteristics in terms of process variable, **Cement and Concrete Research**, Vol. 28, p. 458 – 467, 2006.

FRÍAS ROJAS, M. e SÁNCHEZ ROJAS, M. I., The effect of high curing temperature on the reaction kinetics in MK/lime and MK-blended cement matrices at 60°C. **Cement and Concrete Research**. Vol. 33, p. 643-649, 2003.

GAMEIRO, A.; SANTOS SILVA, A.; VEIGA, R.; VELOSA, A., Hydration Products of lime-metakaolin pastes at ambient temperature with ageing. **Themochimica Acta**. vol. 535, p. 36-41, 2012.

GARCÍA, R.; VILLA, R. V. DE LA; VEGAS, I. AND SANCHEZ ROJAS, M. I., The pozzolanic properties of paper sludge waste. **Construction and Building Materials**, vol. 22, p. 1484-1490, 2008.

GARCÍA, R.; VILLA, R. V. DE LA; RODRÍGUEZ, O. AND FRÍAS, M. Mineral Phases formation on the pozzolan/lime/water system, **Applied Clay Science** vol. 43, p. 331-335, 2009.

GARCIA-CARMONA, J.; GOMEZ-MORALES, J; RODRIGUEZ-CLEMENTE, R., Rhomboedrical-scalenohedral calcite transition produced by adjusting the solution electrical conductivity in the system $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$. **Journal of Colloid and Interface Science**. Vol. 261, p. 434-440, 2003

GEYER, A.; DAL MOLIN, D.; CONSOLI, N. Potencialidades química, física e morfológica das cinzas de lodos de esgotos sanitários de Porto Alegre serem aproveitadas como adição ao concreto. In: 42º Congresso Brasileiro do Concreto, 2000, Fortaleza. **Anais...** IBRACON, 2000, CD-ROM.

GUIMARÃES, J. E. P., **Fundamentos e Aplicações em Engenharia Civil**. 2ª Ed.-São Paulo, editora PINI, 2002.

ILIĆ, B., R.; MITROVIĆ, A. A.; MILIČIĆ, L. R., Thermal Treatment of kaolin Clay to obtain metakaolin. **Hem. Ind.** Vol. 64, p. 351-356, 2010

IONASHIRO, M., **Giolito: fundamentos da termogravimetria, análise térmica diferencial e calorimetria exploratória diferencial.** Editora GIZ, Araraquara, 2004.

IZAGUIRRE, A.; LANAS, J.; ÁLVAREZ, J. I., Characterisation of areial lime based mortars modified by addition of two different water-retaining agents. **Cement and Concrete Composites.** Vol. 33, p. 309-318, 2011.

JANOTKA, I.; PUERTAS, F.; PALACIOS, M.; KULIFFAYOVÁ, M.; VARGA, C., Metakaolin sand-blend-cement pastes: Rheology, hydration process and mechanical properties. **Construction and Building Materials,** vol. 24, p. 791-802, 2009.

JUNG, W. M., KANG, S. H.; KIM, W. S. e CHOI, C. K., Particle morphology of calcium carbonate precipitated by gás-liquid reaction in a Couette-Taylor reactor. **Chemical Engineering Science.** Vol. 55, p. 733-747, 2000.

KAKALI, G.; PERRAKI, T.; TSIVILIS, S.; BADOGIANNIS, E., Thermal treatment of kaolin: the effect of mineralogy on the pozzolanic. **Applied Clay Science,** vol. 20, p. 73-80, 2001.

KLEIN, C., **Manual of Mineral Science.** 22nd edition, John Wiley & Sons, INC., USA, 2002.

KONAN, K. L.; PEYRATOUT, C.; SMITH, A.; BONNET, J. P.; ROSSIGNOL, S.; OYETOLA, S., Comparison of surface properties between kaolin and metakaolin in concentrated lime solutions. **Journal of Colloid and Interface Science,** vol. 339, p. 103-109, 2009.

KWAN, S.; La ROSA, J. e GRUTZECK, M. W., Si and Al MASNMR Study of Stratlingita. **Journal of the American Ceramic Society.** Vol. 78, p. 1921-1926, 1995.

LACERDA, C. S. e HELENE, P. R., **Estudo da influência da substituição de cimento Portland por metacaulim em concretos.** Boletim Técnico/PCC - n^o 419, São Paulo, 2005.

LARGO, O., R.; VILLA, R. VIGIL de La; JIMÉ NEZ, R. G.; GÓMEZ, B. N.; FRÍAS, M., Lower temperature activation for kaolinite-based clay waste: Evaluation of hydrated phases during pozzolanic reaction. **Journal of the American Ceramic Society,** vol. 94, p. 1224-1229, 2011.

LAWRENCE, R. M. H.; MAYS, T. J.; WALKER, P.; AND D'AYALA, D. The Use of TG to Measure Different Concentrations of Lime in Non-Hydraulic Lime Mortars. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Vol. 85 2, p. 377-382, 2006.

LIMA, J. M. **Estudo de aproveitamento do resíduo do beneficiamento de caulim como matéria prima na produção de pozolanas para cimentos compostos e pozolânicos**. 2004. Dissertação (Mestrado em Engenharia civil), UFPA, Belém - PA, 2004.

LUZ, A. B. & CHAVES, A. P., **Tecnologia do caulim: ênfase na indústria de papel**. CETEM-Série Rochas e Minerais Industriais, Rio de Janeiro, 2000.

MACHADO, J. C. V., **Reologia e escoamento de fluidos: ênfase na indústria do petróleo**. Ed. Interciência: PETROBRÁS, Rio de Janeiro, 2002

MADEJOVÁ, J., FTIR techniques in clay mineral studies. **Vibrational Spectroscopy**. Vol. 31, p. 1-10, 2003.

MANSOUR, S. M.; ABADILA, M. T.; BEKKOUR, K.; MESSAOUDENE, I., Improvement of rheological behavior of cement pastes incorporating metakaolin. **European Journal of Scientific Research**, vol. 42, p. 442-452, 2010.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto: estrutura, propriedades e materiais**. 1ª Ed. -São Paulo: IBRACON, 2008.

MENEZES, R. R., NEVES, G. A., SOUZA, J., MELO, W. A., FERREIRA, H. S. E FERREIRA, H. C. Atividade pozolânica dos resíduos do beneficiamento do caulim para uso em argamassas para alvenaria, **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental** v.13, n.6, p.795-801, 2009.

MIKANOVIC, N. e JOLICOEUR, C., Influence of superplasticizers on the rheology and stability of limestone and cement pastes. **Cement and Concrete Research**, vol. 38, p. 907-919, 2008.

MINERAL COMMODITY SUMMARIES. U.S. Geological Surve. Reston, Virginia, EUA, janeiro de 2012. Disponível em <<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/2012/mcs2012.pdf>>acesso em fevereiro de 2012.

MORAES, M. L. V. N. de, **Aproveitamento de resíduo de beneficiamento do caulim na produção de porcelanato cerâmico**. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.

MOROPOULOU, A.; BAKOLAS, A.; MOUNDOULAS, P.; AGGELAKOPOULOU, E. AND ANAGNOSTOPOULOU, S. Strength development and lime reaction in mortars for repairing historic masonries, **Cement Concrete Research**,. Vol. 27, p. 289–294, 2005

MOROPOULOU, A.; CAKMAK, A.; LABROPOULOS, K. C.; VAN GRIEKEN, R. E TORFS, K., Accelerated microstructural evolution of calcium-silicate-hydrate (C-S-H) phase in pozzolanic pastes using fine siliceous sources: comparison with historic pozzolanic mortars. **Cement Concrete Research**,. Vol. 34, p. 1–6, 2004.

MURAT, M., Hydration reaction and hardening of calcined clays and related minerals: I – preliminary investigation on metakaolinite. **Cement and Concrete Research**. Vol. 13, p. 259-266, 1983.

MURRAY, H. H., **Occurrences, Processing and Applications of Kaolins, Bentonites, Palygorskitesepiolite, and Common clays (Development in Clay Science)**. 1st ed. Elsevier, Oxford, UK, 2007.

NAKAKURA, E. H. **Análise e classificação das argamassas industrializadas segundo a NBR 13281 e a Meruc**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil), USP, São Paulo, 2003.

NEHDI, M. e AL MARTINI, S., Effect of temperature on oscillatory shear behavior of Potland cement paste Incorporating chemical admixtures. **Journal of Materials of Civil Engineering – ASCE**, 2007.

NÓBREGA, A. F. **Potencial de Aproveitamento de Resíduos de Caulim Paraibano Para o Desenvolvimento de Argamassas de Múltiplo Uso**. 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia Urbana), Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa-PB, 2007.

NÓBREGA, A. F.; SOUSA, P. DE; MARINHO, M. E CARNEIRO, A. M. P. Estudo das Propriedades das Argamassas de Cal: Influência do Tipo de Metacaulim. 3rd Portuguese Congress on Construction Mortars. **Anais...** Lisboa, Portugal. Março de 2010.

NÓBREGA, A. F., DANTAS, K.C.B., OLIVEIRA, M.P., TORRES, S.M., BARBOSA, N.P. Avaliação do desempenho de argamassas com o uso de rejeito de caulim industrial como material de substituição do cimento Portland. In: Conferência Interamericana sobre Materiais e Tecnologias não-convencionais na Construção Ecológica e Sustentável, 2005, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro, IAC-NOCMAT, 2005 – CD-ROM.

OLIVEIRA, M. P. e BARBOSA, N. P., Potencialidades de um caulim calcinado como material de substituição do cimento Portland em argamassas. **Rev. Bras. de Eng. Agrícola e Ambiental**, vol. 10, p. 490-496, 2005

OLIVEIRA, M.P. **Estudo de um caulim calcinado do estado da Paraíba como material de substituição parcial do cimento Portland**. 2004. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola), UFCG, Campina Grande, 2004.

PAIVA H., SILVA, L.M. LABRINCHA, J.A. E FERREIRA V.M. Caracterização Reológica de Argamassas – In: 1st Portuguese Congress on Construction Mortars. **Anais...** Lisboa – Portugal, 2005.

PAPAYIANNI, I. e STEFANIDOU, M. Strength-porosity relationships in lime-pozzolan mortars, **Construction and Building Materials**, vol. 20, p. 700-705, 2006.

PAPAYIANNI, I., STEFANAIDOU, M.; CHRISTODOULOU, S., Influence of sand fines on the mechanical properties of lime-based renders and plasters. In: 2nd Historic Mortars Conference HMC. **Anais...** Prague, Czech Republic, 2010.

PAPO, C. e CAUFIN, B., A study of hydration process of cement pastes by means of oscillatory rheological techniques. **Cement and Concrete Research**, vol. 21, p.1111-1117, 1991.

PERA, J.; AMROUZ A. Development of Highly Reactive Metakaolin from Paper Sludge. **Advanced Cement Based Materials**, vol. 7, 1998.

PINTO, A. T. **Sistemas ligantes obtidos por activação alcalina do metacaulino**. Tese (Doutorado em Engenharia) Universidade do Minho, Guimarães, Portugal, 2004.

PINTO, A. P. F.; ALMEIDA, N.; GOMES, A., Argamassas de cal aérea e cinza de casca de arroz. Influência da finura da cinza na reactividade pozolânica. 3rd Portuguese Congress on Construction Mortars. **Anais...** Lisboa, Portugal. Março de 2010.

QUARCIONI, V. A. N. J. D. **Estudo da cal hidratada nas idades iniciais da hidratação do cimento Portland**. Tese (Doutorado em Engenharia) USP, São Paulo, 2008.

QUEIROZ, V. DO S. O. de ; PIMENTEL, S. R. DE O.; MARTINS, M. L.; SOUZA, P. S. L. Avaliação comparativa do desempenho da argamassa de cimento e areia com resíduo da indústria de beneficiamento do caulim. In: VI Simpósio Brasileiro de Tecnologia de Argamassas, 2005, Florianópolis. **Anais...** 2005, CD-ROM

RACENA, F. A. P., **Conhecendo Argamassa**. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2008.

REZENDE, M. L. de S.; ARAÚJO, I. F. de; NEVES, G. A.; NASCIMENTO, J. W. B.; SILVA, W. R. da. Gerência de resíduos de caulim: estudo de viabilidade na produção industrial de blocos de concreto. In: Simpósio de Engenharia de Produção. **Anais...** Bauru, SP, CD-ROM, 2006.

ROCHA, A. K. A., MENEZES, R. R., NEVES, G. DE A., FERREIRA, H. C. E MELO, W. A. Argamassas mistas para alvenaria utilizando resíduo de caulim – Parte I: comportamento mecânico, **Rev. Esc. Minas**, Ouro Preto, vol. 61 (4), p. 505-512, 2008.

ROJAS, M. F. Study of Hydrated Phases Present in MK-Lime System Cured at 60°C and 60 Months of Reaction, **Cement and Concrete Research**, Vol. 36, p. 827-831, 2006.

ROJAS, M. F. e CABRERA, J. The effect of temperature on the hydration rate and stability of the hydration phases of metakaolin-lime-water systems. **Cement and Concrete Research**. Vol. 32, p. 133-138, 2002.

ROLIM, H.O. **Potencial de uso agrícola do rejeito de caulim**. Dissertação (Mestrado em Agronomia), Universidade Federal da Paraíba, Areia, 2003.

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

SAFI, B.; BENMOUNAH, A.; SAIDI, M., Rheology and zeta potencial of cement pastes containing calcined sitl and ground granulated blast-furnace slag. **Materiales de Construcción**, vol. 61, p. 353- 370, 2011.

SANTOS, P. S., **Ciência e Tecnologia de argilas**. 2 ed. rev. amp., São Paulo: Edgard Blucher, 1992.

SEABRA, M. P.; LABRINCHA, J. A.; FERREIRA, V. M., Rheological behaviour of hydraulic lime-based mortars. **Journal of the European Ceramic Society**. Vol. 27, 1735-1741, 2007.

SEABRA, M. P.; PAIVA, H.; LABRINCHA, J. A.; FERREIRA, V. M., Admixtures effect on fesh state porperties mortars of aerial lime based mortars. **Construction and Building Materials**. Vol. 23, p. 1447-1153, 2009

SENGIK, E. e ALBUQUERQUE, K. P., **Os colóides do solo**. 2003. Disponível em <www.nupel.uem.br/coloides-2003.pdf> acesso em julho de 2012.

SEPULCRE-AGUILAR, A. and HERNÁNDEZ-OLIVARES, F. Assessment of Phase Formation in Lime-based Mortars with added Metakaolin, Portland Cement and Sepiolite, for Grouting of Historic Mansory, **Cement and Concrete Research**, Vol. 40, p. 66-76, 2010.

SERRY, M. A.; TAHA, A. S.; EL-HEMALY, S. A. S. e EL-DIDAMONY, H., Metakaolin-lome hydration products. **Thermochemica Acta**. Vol. 79, p. 103-110, 1984.

SHI, C. E DAY, R. L. Comparasion of different methods for enhancing reactivity of pozzolans, **Cement and Concrete Research**, Vol. 31, p. 813-818, 2001.

SHVARZMAN, A.; KOVLER, K.; GRADER, G. S. AND SHTER, G. E. The effect of dehydroxylation/amorphization degree on pozzolanic activity of kaolinte, **Cement and Concrete Research**, Vol. 33, p. 405-416, 2003.

SCHULTZ, M. A. e STRUBLE, L. J., Use of oscillatory shear to study flow behavior of fresh cement paste. **Cement and Concrete Research**, vol. 23, p. 273-282, 1993

SIDIQUE, R. E KLAUS, J., Influence of metakaolin on properties of mortar and concrete: A review. **Applied Clay Science**, vol. 43, p. 392-400, 2009.

SILVA, R. P.; BARROS, M. M.S.B.; PILEGGI, R.L G. JOHN, V.M. Avaliação do comportamento da argamassa no estado fresco através dos métodos de mesa de Consistência, dropping ball e squeeze flow. In: VI Simpósio Brasileiro de Tecnologia das Argamassas. **Anais...** Florianópolis-SC, Maio de 2005.

SILVA, N. G. da, **Argamassa de revestimento de cimento, cal e areia britada de rocha calcária**. Dissertação (Mestrado em Construção Civil), UFPR, Curitiba, 2006.

SILVA, P. S. e GLASSER, F. P., Phase relations in the system $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ relevant to metakaolin – calcium hydroxide hydration. **Cement and Concrete Research**. Vol. 23, p. 627-639, 1993.

SOUSA, J. B. M. **Ocorrência, distribuição e variabilidade granulométrica da argila caulim nos pegmatitos das regiões de Equador e Junco do Seridó-PB**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas) - Centro de Ciências e Tecnologia, UFPB, Campina Grande, 1997

SOUZA, P. S. L. **Verificação da influência do uso de metacaulim de alta reatividade nas propriedades mecânicas do concreto de alta resistência**. 2003. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) UFRG, Porto Alegre, 2003.

SOUZA, L. L., **Aproveitamento de resíduo de caulim em cerâmica branca**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.

STRUBLE, L. J., **Behavior of Materials: surface and colloids** (apostila CEE300). 2009

STRUBLE, L. J e SCHULTZ, M. A., Using creep and recovery to study flow behavior of fresh cement paste. **Cement and Concrete Research**, vol. 23, p. 1369-1379, 1993

STRUBLE, L. J. e LEI, W-G., Rheological Changes Associated with setting on cement paste. *Advance Cement Based Materials*, vol. 2, p. 224-230, 1995.

STRUBLE, L. J.; ZHANG, H.; SUN, G. K.; LEI, W. G., Oscillatory shear behavior of Portland cement paste during early hydration. *Concr. Sci. Eng.* Vol. 2, p. 141-149, 2000

SUDO, T.; SHIMODA, S.; YOTSUMOTO, H. e AITA, S., *Electron micrographs of clay mineral*. Elsevier, Kodammnsa LTD., Tokyo, 1981.

SUMÁRIO MINERAL. Departamento Nacional de Produção Mineral. Brasília, Vol. 31, 2011. Disponível em: <<http://www.geofisicabrasil.com/publicacoes/179-online/2961-dnmpm-disponibiliza-sumario-mineral-2011.html>> acesso em janeiro de 2012.

TAYLOR, H. F. W. Cement Chemistry, 2nd Edition, Thomas Telford, London, 1997.

TIRONI, A.; TREZZA, M. A.; SCIAN, A. N. e IRASSAR, E. F., Kaolinitic calcined clays: Factors affecting its performance as pozzolans. Construction and Building Materials. Vol. 28, p. 276-281, 2012.

TRADOR, T. F., Rheology of dispersions: Principles and applications. ed. Wiley-VCH, United Kingdom, 2010.

TRISTÃO, F. A. Influência da composição granulométrica da areia nas propriedades das argamassas de revestimento. 1995. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil), UFSC, Florianópolis, 1995.
UBBRÍACO, P. e TASSELI, F., A study of the hydration of lime-pozzolan binders. **Journal of Thermal Analysis**. Vol. 52, p. 1047-1057, 1998.

VEIGA, M. R.; VELOSA, A. and MAGALHÃES, A. Experimental applications of Mortars with pozzolanic additions: Characterization na performance evaluation, **Construction and Building Materials**, vol. 23, p. 318-327, 2009.

VELOSA, A. L. P., Argamassas **de cal com pozolanas para revestimento de paredes antigas**. Tese (Doutorado em Engenharia Civil), Universidade de Aveiro, Portugal, 2006

VELOSA, A. L.; VEIGA, M. do R.; ROCHA, F., Utilização de metacaulim em argamassas em argamassas para conservação de edifícios. In: Simpósio Brasileiro de Tecnologia das Argamassas. **Anais...**, Curitiba, PR, 2009a.

VEJMELKOVÁ, E.; KEPPERT, M.; ROVNANÍKOVÁ, P.; ZBYNĚK, K.; ČERNÝ, R., Application of burnt clay shale as pozzolan addition to lime mortar. **Cement and Concrete Composites**, Vol. 34, p. 486-92, 2012.

VELOSA, A. L.; VEIGA, M. R. E ROCHA F. Utilização de Metacaulim em Argamassas para Conservação de Edifícios. In: VIII Simpósio Brasileiro de Tecnologia das Argamassas. **Anais...** Curitiba, PR, Brasil, Maio de 2009.

VIEIRA, A. A. P., **Estudo do aproveitamento de resíduos de cerâmica vermelha como substituição pozolânica em argamassas e concretos**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Urbana), UFPB, João Pessoa, 2005.

VIZCAYNO, C.; GUTIÉRREZ, R. M.; CASTELLO, RODRIGUEZ, E. e GUERRERO, C. E., Pozzolan obtained by mechanochemical and thermal treatments of kaolin. **Applied Clay Science**. Vol. 49, p. 405-413, 2010.

VOINESCU, A. E.; KELLERMEIER, M.; BARTEL, B.; CARNERUP, A. M.; LARSSON, A-K.; TOURAUD, D.; KUNZ, W.; KIENLE, L.; PFITZNER, A. e HYDE, S. T., Inorganic self-organized silica aragonite biomorphic composites. **Crystal Growth & Design**. Vol. 8, p. 1515-1521, 2008.

ZHANG, H., **Using dynamic rheology to explore the microstructure and stiffening of cimentitious mixtures**. Tese (Phd in Civil Engineering), University of Illinois at Urbana Champaign, 2001.

APÊNDICE A– Estudo Preliminar

1. INTRODUÇÃO

Um estudo preliminar com argamassas a base de cal e resíduo foi realizado em laboratório usando o resíduo de caulim *in natura* e calcinado, afim de, se obter alguns dados para maior embasamento deste projeto de tese.

1.1 Materiais e Procedimentos utilizados

Para a realização destes testes preliminares, os seguintes materiais foram utilizados:

- Resíduo de caulim, proveniente do município de Juazeirinho, no estado da Paraíba;
- Areia de rio do tipo quartzoza;
- Cal hidratada do tipo CH I.
- Cimento Portland CP II F 32

Com esses materiais, foram compostas argamassas e realizados alguns testes conforme procedimentos descritos a seguir.

1.1.1 Preparação do material e ensaio granulométrico

Primeiramente o resíduo de caulim *in natura* foi seco em estufa a uma temperatura em torno de 100°C. Depois de seco realizou-se ensaio para determinação da composição granulométrica do resíduo usando a seguinte série de peneiras #4,2mm #2,40mm; #1,20mm; #0,60mm; #0,30mm; #0,15mm; #0,075mm. A mesma série de peneira também foi usada para determinação da composição granulométrica da areia.

Após essa primeira parte o resíduo passou por um processo de beneficiamento, o qual foi realizado em duas etapas:

Etapa 1: o resíduo foi peneirado usando a mesma série de peneira descrita anteriormente. Separou-se a parte do material que passa na peneira de malha 0,075mm (nº 200) e a parte que fica retida entre as malhas #1,20mm e #0,075mm. O material retido nas peneiras #2,40mm e #1,20mm foi

desprezado, devido à pequena quantidade de material retido nessas peneiras e na malha #4,8mm não ficou nenhum material retido;

Etapa 2: Após essa etapa a parte do resíduo que passou na peneira #0,075mm foi calcinado à uma temperatura de 700°C por 2 horas. Essa temperatura foi escolhida com base na literatura (PERA E AMROUZ, 1998; OLIVEIRA, 2004; NÓBREGA, 2007 etc.). E a outra parte do resíduo que ficou retido acima dessa peneira, foi armazenada *in natura*, e com ela fez-se várias misturas com a areia de rio para a obtenção das curvas granumométrica de cada mistura.

1.1.2 Análise granulométrica de misturas de resíduo +areia

As misturas foram feitas substituindo parte da areia pelo resíduo em proporções variando de 10% a 100%. Com essas misturas foi obtida a curva granulométrica de cada uma utilizando a série de peneiras já citada anteriormente. Na Tabela XX são mostradas as proporções analisadas.

Tabela 19 – Proporções das misturas de resíduo e areia

Resíduo	Areia
0%	100%
10%	90%
20%	80%
30%	70%
40%	60%
50%	50%
100%	0%

1.1.3 Composições das argamassas

As argamassas foram fabricadas usando o resíduo de caulim, cal hidratada e/ou a areia. As argamassas foram dosadas em massa, a relação água/material sólido foi definida em função de um valor fixo de espalhamento na mesa de consistência (NBR 13276, 2005) de 250 mm. Esse valor foi escolhido porque proporciona uma trabalhabilidade adequada para as argamassas para o uso na prática em assentamentos e revestimentos como citado em alguns trabalhos (Barbosa et al., 2006; Nóbrega et al., 2010). A proporção cal-pozolana foi de 1:1 e de aglomerante-areia foi de 1:3. Então a partir daí foram estudadas 2 misturas de argamassas descritas na Tabela 2.

Tabela 20 – Mistura das argamassas

Argamassa I	Resíduo calcinado + cal + areia
Argamassa II	Resíduo calcinado + cal + resíduo in natura retido acima da peneira #0,075mm

1.2 Ensaio nas argamassas

Para a avaliação dessas argamassas foram realizados ensaios no estado fresco e endurecido. No estado fresco foram feitos os ensaios de consistência, densidade de massa e tempo de pega.

Para o estudo da consistência as argamassas foram misturadas mecanicamente, a água foi adicionada aos poucos e depois se mediu o espalhamento na mesa de consistência (Figura 3) para 5 valores de quantidade de água diferentes. A densidade de massa fresca foi verificada considerando a quantidade de água para o espalhamento de 250 mm. Foi determinada através de um recipiente de massa e volume conhecidos, onde a argamassa foi adensada em 4 camadas e 20 golpes em cada, daí se mediu a massa do recipiente cheio. O resultado corresponde a uma média de duas repetições. Para a verificação do tempo de pega foram fabricadas 2 pastas de cal mais resíduo de caulim e outra de cimento Portland e cal, conforme mostrado na Tabela 3. O tempo de pega seguiu o procedimento da NBR NM 65 (2003) e foi medido a cada 15 minutos durante um intervalo de no máximo 300 minutos (5 horas).

Tabela 21 – Composição das pastas estudadas para o tempo de pega

Nome	Composição
Pasta MK700	1:1 (ca l:resíduo calcinado)
Pasta RC	1:1 (cal : resíduo <i>in natura</i> passando na #200)
Pasta Ref.	1:1 (cal: cimento Portland CP II F)



Figura 1- Argamassa com o uso do resíduo como pozolana e agregado miúdo na mesa de consistência.

Para os ensaios no estado endurecido, as argamassas foram moldadas em moldes prismáticos de 4x4x16cm e também em moldes cilíndricos de 5x10cm e submetidas à cura ao ar livre em temperatura ambiente ($25 \pm 5^{\circ}\text{C}$) por 28 dias. Após o período de cura se verificou as resistências à compressão e tração por flexão e também a densidade de massa no estado endurecido.

1.2 Resultados

1.2.1 Granulometria

Na Figura 4 são mostradas as curvas granulométricas das misturas de resíduo de caulim (RC- 100%) e areia (0%). E nas Figuras 5 e 6 são apresentadas as imagens das frações retidas em cada peneira.

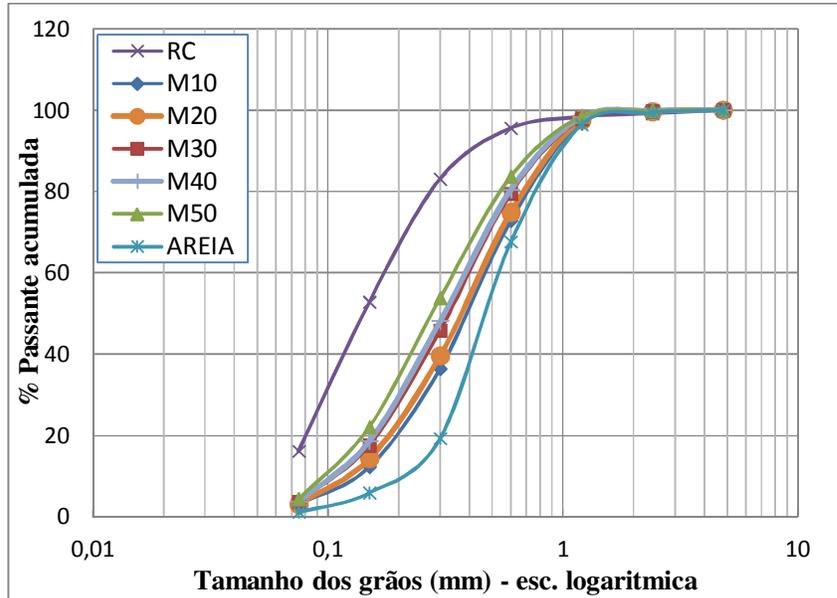


Figura 2 - Curva granulométrica do resíduo de caulim

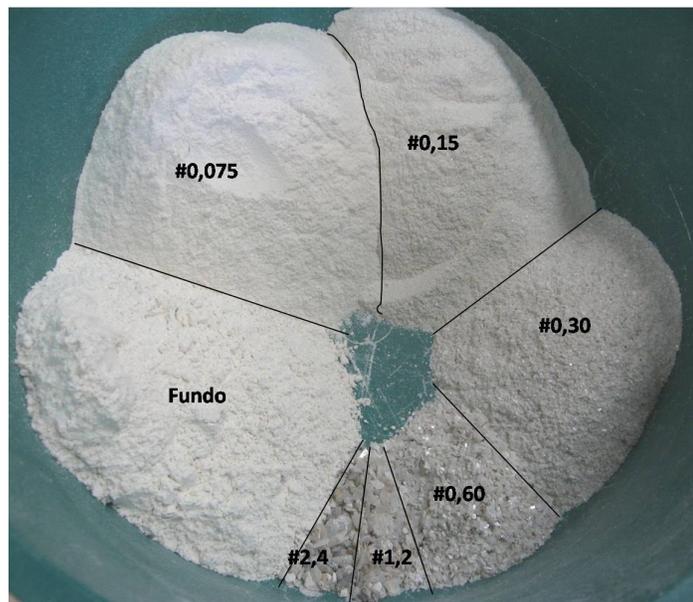


Figura 3 - Forma das frações do resíduo de caulim retidas nas peneiras.

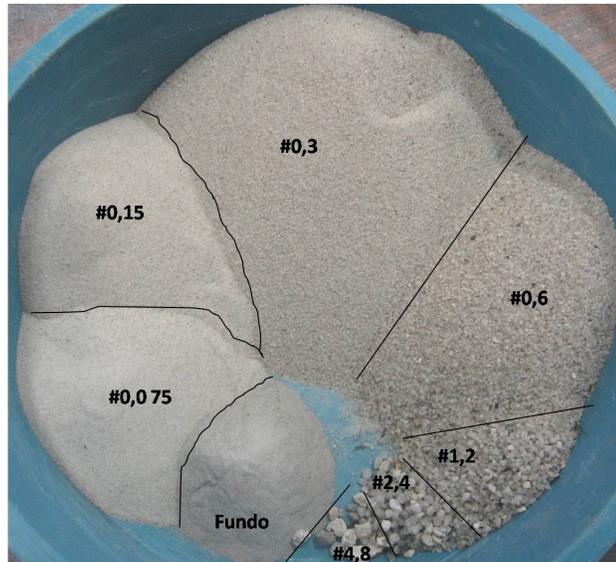


Figura 4 - Forma das frações da areia retidas nas peneiras.

Conforme as curvas granulométricas mostradas no gráfico, pode-se observar que para o intervalo entre 0,1 e 1 no eixo da abscissa, a porcentagem passante para o resíduo de caulim foi maior que a da areia. Essa diferença é bem mais acentuada entre 0,1 e 0,3. Pela Figura 5 se vê claramente que há uma quantidade considerável (em torno de 20%) que passa na peneira #0,075mm. Segundo a NBR 7217 (1987) a fração passante na nesta peneira é considerada como material pulverulento, como é o caso das pozolanas, justificando então a possibilidade do uso dessa fração como material pozolânico. Quanto as outras curvas granulométricas vê-se que quanto maior o teor de resíduo a areia substituindo as curvas se deslocaram para cima. Dentre essas curvas observa-se que para as porcentagens de 10% e 20% as curvas se apresentaram muito próximas, assim como também para 30% e 40%. A NBR 7211 (2005) define que o agregado miúdo corresponde aos fragmentos que ficam entre as peneiras #4,8mm e #0,15mm. Já para a NBR 7225 (1993) que trata dos materiais de pedra e agregados naturais define o agregado miúdo aquele que fica entre as frações #4,80 e #0,075mm. Então, tomando essa norma como base, as outras frações do resíduo podem ser testadas como agregado miúdo. Dessa forma essa fração não precisa passar por um processo de moagem para ser usado como pozolana, como é feito em quase todos os trabalhos que envolvem o estudo desse resíduo. A moagem geralmente é um processo tem um custo elevado devido ao grande gasto de energia. Esse gasto de energia se deve principalmente ao fato do tempo de moagem ser longo para se alcançar a finura desejável para todo o resíduo (SHI e DAY, 2001; NÓBREGA, 2007).

1.2.2 Estado Fresco

Na Figura 7 é mostrada a aparência das duas argamassas no estado fresco durante a mistura. Na Figura 8 são mostradas as curvas relação água/sólidos x espalhamento, obtidas na mesa de consistência para as duas argamassas.



Figura 5 - Aparência das argamassas: na esquerda usando areia e na direita usando o resíduo *in natura* (sem areia).

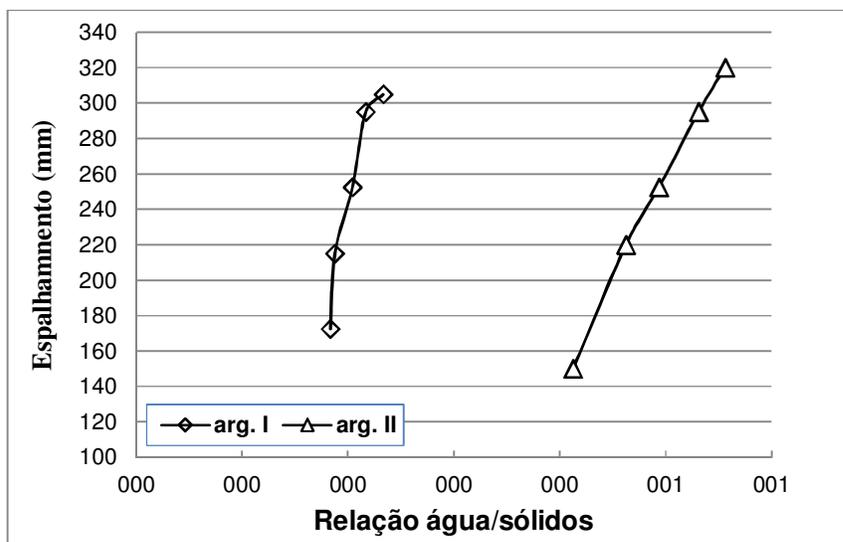


Figura 6 - Curvas espalhamento versus relação água/sólidos das argamassas.

Pode ser observado que para um mesmo valor de espalhamento, a argamassa II necessitou de muito mais água. Para o valor de 250 mm, a relação água/sólidos para argamassa I foi de aproximadamente 0,21, enquanto que para a argamassa II foi em torno de 0,52, mais que o dobro em relação à primeira. Essa grande quantidade de água se deve

principalmente a uma grande quantidade de finos presentes nessa argamassa advindos do resíduo de caulim.

Na Tabela 3 são apresentados os resultados de densidade de massa fresca e na Figura 9 o tempo de pega das pastas.

Tabela 22 – Densidade de massa Fresca

Argamassa	Densidade de massa (g/cm ³)
I	1,99
II	1,60

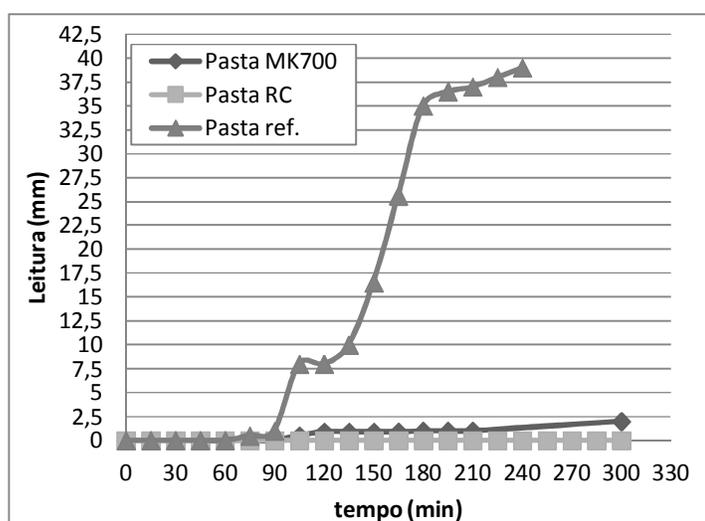


Figura 7 – Evolução do tempo de pega das pastas.

Observa-se que a densidade de massa fresca para a argamassa II foi bem menor em relação à argamassa I. Isto se deve principalmente a maior quantidade de água na argamassa II. Essa maior quantidade de água leva a uma maior quantidade de ar (vazios), fazendo com que a densidade seja menor.

Com relação ao tempo de pega vê-se que a pasta contendo o resíduo in natura (pasta RC) não apresentou leitura no aparelho de Vicat durante todo o intervalo estudado. Isto já era esperado visto que no trabalho realizado por Nóbrega (2005) uma mistura com esse resíduo e cal não endureceu. Já para a pasta contendo o resíduo calcinado (pasta MK700) começou seu endurecimento por volta de 180 minutos, ou seja, quando a leitura da agulha de Vicat atingiu 1 mm da base. Para a pasta de referência (pasta ref.) esse valor de 1 mm foi atingido aos 90 minutos, tempo médio que geralmente o cimento Portland inicia a pega. Vê-se que para o fim do intervalo estudado, aos 300 minutos a pasta MK700 atingiu o valor próximo de 2,5 mm,

enquanto que na de referência esse valor já era em torno de 40 mm aos 240 minutos. Isto comprova que o endurecimento da pasta de cal e metacaulim é mais lento para esse mesmo intervalo, mas não significa dizer que a pasta não endureça durante as primeiras 24 horas.

1.2.3 Estado Endurecido

Na Tabela 4 são mostrados os valores de densidade de massa endurecida aos 28 dias de cura e na Figura 10 é mostrado o desempenho dessas argamassas quanto às resistências à compressão e à flexão para a mesma idade.

Tabela 23 – Valores de densidade de massa endurecida aos 28 dias

Argamassa	Densidade de Massa (kg/m ³)
I	1722
II	1197

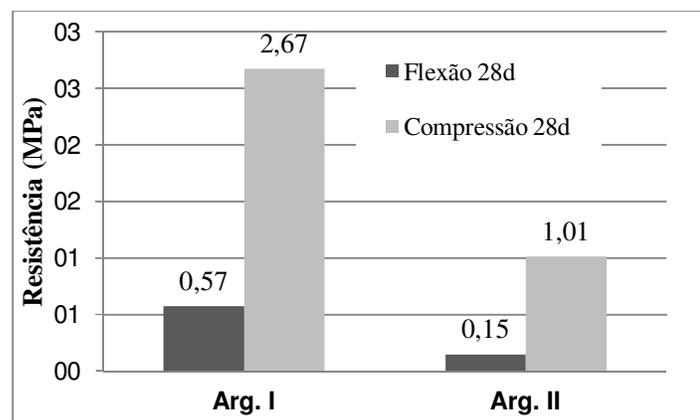


Figura 8 – Resistência à compressão e à tração por flexão das argamassas aos 28 dias.

A argamassa I endureceu com 24 horas após a moldagem, enquanto que a II só endureceu após 48h. Um dos fatores para que isso tenha ocorrido foi por causa da grande quantidade de água na argamassa II, devido ao uso do resíduo de caulim *in natura* em substituição ao agregado miúdo de areia quartzoza. Segundo Rojas (2006) a reação pozolânica de misturas de cal-pozolana é acelerada quando essas misturas são submetidas a uma temperatura de 60°C. Com base nisso, a argamassa II, moldada em corpos de prova cilíndricos, foi colocada em uma estufa à 60°C para verificar se seu endurecimento ocorreria até as primeiras 24h. Os moldes de argamassa foram isolados com papel alumínio, para impedir uma secagem rápida das amostras. Após 24 horas os corpos de prova foram retirados

da estufa e se verificou que eles já estavam endurecidos para serem desmoldados. O desempenho mecânico da argamassa II foi verificado apenas nas amostras que endureceram em 48h. Em estudo posterior será verificada a resistência dessas argamassas após passar as primeiras 24h sob uma temperatura de 60°C moldada em corpos de prova prismáticos.

Com relação aos valores de resistência a argamassa II apresentou valores de resistências menores tanto à compressão como à flexão. Este fato já era esperado devido a uma maior quantidade de água necessária para esta argamassa. Quanto à densidade de massa vê-se que a argamassa II apresenta valor menor. O fato de essa argamassa apresentar uma maior relação água/sólidos implica numa maior quantidade de vazios quando endurecidas, ficando então com menor densidade de massa.

A partir desse estudo preliminar um planejamento experimental foi proposto, o qual está apresentado no capítulo 3 desta tese.

APÊNDICE B – Análise Estatística por ANOVA com aplicação do teste de Tukey

B.1 Análise por Variância das Argamassas de Cal para a Resistência à Compressão

EXPERIMENTO FATORIAL

QUADRO DE ANÁLISE

FV	GL	SQ	QM	F
Fator1(F1)	3	0.56386	0.18795	14.1992 **
Fator2(F2)	2	5.19155	2.59578	196.1028 **
Int. F1xF2	6	1.21665	0.20278	15.3190 **
Tratamentos	11	6.97206	0.63382	47.8834 **
Resíduo	36	0.47652	0.01324	
Total	47	7.44858		

** significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < .01$)

* significativo ao nível de 5% de probabilidade ($.01 \leq p < .05$)

ns não significativo ($p \geq .05$)

GL	GLR	F-crit	F	p
3	36	4.3783	14.1992	<0.001
2	36	5.2491	196.1028	<0.001
6	36	3.3518	15.319	<0.001
11	36	2.786	47.8834	<0.001

Fator 1 = teor de RC (0, 10, 30 e 50%)

Fator 2 = idade de cura (28, 90 e 180d)

MÉDIAS E MEDIDAS

Médias do fator 1

0%	0.74167	bc
10%	0.85167	b
30%	0.71750	c
50%	0.99167	a

dms = 0.12643

Médias do fator 2

28d	0.52438	c
90d	0.66938	b
180d	1.28313	a

dms = 0.09933

MÉDIAS DE INTERAÇÃO

Fator 1 x Fator 2 (AxB)

tempo de cura

Teor-----	de RCG	28d	90d	180d
0%	0.5350	abB	0.5800	bcB 1.1100 bA
10%	0.3800	bC	0.7125	bB 1.4625 aA
30%	0.7275	aB	0.3825	cC 1.0425 bA
50%	0.4550	bC	1.0025	aB 1.5175 aA

dms para colunas = 0.2190 dms para linhas = 0.1987
 Classific./letras minúsculas Classific./letras maiúsculas

As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si. Foi aplicado o Teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade

MG = 0.82563 CV% = 13.94
 Ponto médio = 0.97500

DADOS

.48	.60	.58	.48
.60	.73	.54	.45
1.10	1.08	1.04	1.22
.40	.32	.48	.32
.61	.91	.81	.52
1.34	1.45	1.46	1.60
.85	.61	.84	.61
.32	.42	.42	.37
.85	.94	1.03	1.35
.42	.43	.54	.43
.87	1.03	1.04	1.07
1.51	1.45	1.63	1.48

SIGLAS E ABREVIACÕES

FV = Fonte de variação GL = Graus de liberdade

SQ = Soma de quadrado QM = Quadrado médio F = Estatística do teste F MG = Média geral

CV% = Coeficiente de variação em % dms = Diferença mínima significativa

B.2 Análise por Variância das Argamassas de Cal-MC em Cura ao Ar para Resistência à Compressão

QUADRO DE ANÁLISE

FV	GL	SQ	QM	F
Fator1(F1)	1	11.47475	11.47475	73.2319 **
Fator2(F2)	3	77.63514	25.87838	165.1559 **
Fator3(F3)	2	0.68284	0.34142	2.1789 ns
Int. F1xF2	3	15.25275	5.08425	32.4477 **
Int. F1xF3	2	4.41521	2.20761	14.0890 **
Int. F2xF3	6	32.85986	5.47664	34.9520 **
Int.F1x2x3	6	7.87172	1.31195	8.3729 **
Tratamentos	23	150.19227	6.53010	41.6751 **
Resíduo	72	11.28173	0.15669	
Total	95	161.47400		

** significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < .01$)
 * significativo ao nível de 5% de probabilidade ($.01 \leq p < .05$)
 ns não significativo ($p \geq .05$)

GL	GLR	F-crit	F	p
1	72	7.0017	73.2319	<0.001
3	72	4.067	165.1559	<0.001
3	72	4.067	32.4477	<0.001
2	72	3.1242	2.1789	0.1206
2	72	4.9138	14.089	<0.001
6	72	3.0644	34.952	<0.001
6	72	3.0644	8.3729	<0.001
23	72	2.0783	41.6751	<0.001

Fator 1 = Teor de MC (1:1 ou 1:2)
 Fator 2 = Teor de RCG (0, 10, 30 e 50%)
 Fator 3 = idade de cura (28, 90 e 180 dias)

MÉDIAS E MEDIDAS

Médias do fator 1

1:1	4.72063	a
1:2	4.02917	b

dms =	0.16112	

Médias do fator 2

0%	4.85125	b
10%	5.42833	a
30%	4.21333	c
50%	3.00667	d

dms =	0.30085	

Médias do fator 3

28d	4.33656	a
90d	4.29625	a
180d	4.49188	a

dms =	0.23698	

MÉDIAS DE INTERAÇÃO

Fator 1 x Fator 2 (AxB)

		B-Teor de RCG						
A-Teor		-----						
de MC	0%	20%	30%	50%				

1:1	5.8375	aA	5.6658	aA	4.1033	aB	3.2758	aC
1:2	3.8650	bC	5.1908	bA	4.3233	aB	2.7375	bD

dms para colunas = 0.3222 dms para linhas = 0.4255
 Classific./letras minúsculas Classific./letras maiúsculas

Fator 1 x Fator 3 (AxC)

C-tempo de cura(dias)

A-Teor-----

de MC 28 90 180

1:1 4.9269 aA 4.6750 aAB 4.5600 aB

1:2 3.7463 bB 3.9175 bB 4.4238 aA

dms para colunas = 0.2791 dms para linhas = 0.3351

Classific.c/letras minúsculas Classific.c/letras maiúsculas

Fator 2 x Fator 3 (BxC)

C-tempo de cura(dias)

A-Teor-----

de RCG 28 90 180

0% 5.4400 aA 3.6138 bB 5.5000 aA

10% 5.2963 aB 5.1063 aB 5.8825 aA

30% 3.7875 bB 5.1963 aA 3.6563 bB

50% 2.8225 cA 3.2688 bA 2.9288 cA

dms para colunas = 0.5211 dms para linhas = 0.4740

Classific.c/letras minúsculas Classific.c/letras maiúsculas

Fator 1 x Fator 2 x Fator 3 (AxBxC)

BxC

A -----
B1C1 B1C2 B1C3 B2C1 B2C2

A1 6.6000 aA 4.5775 aDE 6.3350 aAB 6.2225 aAB 5.0750 aCD

A2 4.2800 bBC 2.6500 bE 4.6650 bB 4.3700 bBC 5.1375 aAB

Continuação

Fator 1 x Fator 2 x Fator 3 (AxBxC)

BxC

A -----
B2C3 B3C1 B3C2 B3C3 B4C1

A1 5.7000 aABC 3.9150 aEF 5.5325 aBC 2.8625 bG 2.9700 aFG

A2 6.0650 aA 3.6600 aCD 4.8600 bB 4.4500 aBC 2.6750 aE

Continuação

Fator 1 x Fator 2 x Fator 3 (AxBxC)

BxC

A -----
B4C2 B4C3

A1 3.5150 aFG 3.3425 aFG

A2 3.0225 aDE 2.5150 bE

dms para colunas = 0.5581 dms para linhas = 0.9454

Classific.c/letras minúsculas Classific.c/letras maiúsculas

Fator 1 x Fator 2 x Fator 3 (AxBxC)

C			
AxB	-----		
	C1	C2	C3

A1B1	6.6000 aA	4.5775 bB	6.3350 aA
A1B2	6.2225 aA	5.0750 abB	5.7000 aAB
A1B3	3.9150 bB	5.5325 aA	2.8625 cC
A1B4	2.9700 cdA	3.5150 cA	3.3425 cA
A2B1	4.2800 bA	2.6500 cB	4.6650 bA
A2B2	4.3700 bC	5.1375 abB	6.0650 aA
A2B3	3.6600 bcB	4.8600 abA	4.4500 bA
A2B4	2.6750 dA	3.0225 cA	2.5150 cA

dms para colunas = 0.8735 dms para linhas = 0.6703
 Classific./letras minúsculas Classific./letras maiúsculas

Fator 1 x Fator 2 x Fator 3 (AxBxC)

B				
AxC	-----			
	B1	B2	B3	B4

A1C1	6.6000 aA	3.9150 bB	4.2800 cB	3.6600 bcB
A1C2	4.5775 dB	5.5325 aA	2.6500 dC	4.8600 aAB
A1C3	6.3350 abA	2.8625 cC	4.6650 bcB	4.4500 abB
A2C1	6.2225 abA	2.9700 cC	4.3700 bcB	2.6750 dC
A2C2	5.0750 cdA	3.5150 bcB	5.1375 bA	3.0225 cdB
A2C3	5.7000 bcA	3.3425 bcB	6.0650 aA	2.5150 dC

dms para colunas = 0.8194 dms para linhas = 0.7369
 Classific./letras minúsculas Classific./letras maiúsculas

As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si. Foi aplicado o Teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade

MG = 4.37490 CV% = 9.05
 Ponto médio = 4.79500

DADOS

7.46	6.05	7.21	5.68
4.92	4.58	4.85	3.96
6.60	6.64	5.50	6.60
5.91	6.03	6.85	6.10
5.45	5.09	4.93	4.83
5.63	5.50	6.05	5.62
4.40	3.65	3.61	4.00
5.78	5.40	5.45	5.50
2.76	2.82	2.88	2.99
2.65	3.40	2.83	3.00
3.66	3.48	3.43	3.49
3.14	3.22	3.47	3.54
3.63	4.74	3.54	5.21
2.13	3.08	3.20	2.19
4.63	4.35	5.33	4.35

4.88 4.60 4.00 4.00
 5.12 5.21 5.02 5.20
 6.43 6.08 6.05 5.70
 3.76 3.70 3.88 3.30
 4.90 4.33 5.21 5.00
 4.20 4.61 4.55 4.44
 2.90 2.30 3.00 2.50
 3.13 2.96 3.05 2.95
 2.50 2.45 2.60 2.51

SIGLAS E ABREVIACÕES

FV = Fonte de variação GL = Graus de liberdade SQ = Soma de quadrado QM = Quadrado médio
 F = Estatística do teste F MG = Média geral CV% = Coeficiente de variação em %
 dms = Diferença mínima significativa

B.3 Análise por Variância das Argamassas de Cal-MC em Cura Úmida para Resistência à Compressão

EXPERIMENTO FATORIAL

QUADRO DE ANÁLISE

FV	GL	SQ	QM	F
Fator1(F1)	1	27.85338	27.85338	103.2593 **
Fator2(F2)	3	522.89591	174.29864	646.1679 **
Fator3(F3)	2	31.78064	15.89032	58.9093 **
Int. F1xF2	3	7.00934	2.33645	8.6618 **
Int. F1xF3	2	8.86800	4.43400	16.4379 **
Int. F2xF3	6	11.58256	1.93043	7.1566 **
Int.F1x2x3	6	18.24210	3.04035	11.2713 **
Tratamentos	23	628.23192	27.31443	101.2613 **
Resíduo	72	19.42143	0.26974	
Total	95	647.65335		

** significativo ao nível de 1% de probabilidade (p < .01)

* significativo ao nível de 5% de probabilidade (.01 =< p < .05)

ns não significativo (p >= .05)

GL	GLR	F-crit	F	p
1	72	7.0017	103.2593	<0.001
3	72	4.067	646.1679	<0.001
3	72	4.067	8.6618	<0.001
2	72	4.9138	58.9093	<0.001
2	72	4.9138	16.4379	<0.001
6	72	3.0644	7.1566	<0.001
6	72	3.0644	11.2713	<0.001
23	72	2.0783	101.2613	<0.001

Fator 1 = teor de MC (1:1 ou 1:2)

Fator 2 = Teor de RCG (0, 10, 30 e 50%)

Fator 3 = idade de cura (28, 90 e 180 dias)

MÉDIAS E MEDIDAS

Médias do fator 1

 1:1 8.24625 a

1:2 7.16896 b

dms = 0.21140

Médias do fator 2

0% 10.92042 a
10% 8.86583 b
30% 6.05625 c
50% 4.98792 d

dms = 0.39473

Médias do fator 3

28d 6.95125 c
90d 7.82594 b
180d 8.34563 a

dms = 0.31094

MÉDIAS DE INTERAÇÃO

Fator 1 x Fator 2 (AxB)

		B-teor de RCG			
A-Teor	-----				
de MC	0%	10%	30%	50%	
1:1	11.0592 aA	9.3175 aB	6.8933 aC	5.7150 aD	
1:2	10.7817 aA	8.4142 bB	5.2192 bC	4.2608 bD	

dms para colunas = 0.4228 dms para linhas = 0.5582
Classific.c/letras minúsculas Classific.c/letras maiúsculas

Fator 1 x Fator 3 (AxC)

		C-tempo de cura (dias)		
A-Teor	-----			
de MC	28	90	180	
1:1	7.2469 aB	8.7931 aA	8.6988 aA	
1:2	6.6556 bB	6.8588 bB	7.9925 bA	

dms para colunas = 0.3662 dms para linhas = 0.4397
Classific.c/letras minúsculas Classific.c/letras maiúsculas

Fator 2 x Fator 3 (BxC)

		C-tempo de cura (dias)		
A-Teor	-----			
de RCG	28	90	180	
0%	10.2150 aB	10.8188 aB	11.7275 aA	
10%	8.3125 bB	9.5013 bA	8.7838 bB	
30%	5.0225 cC	5.8538 cB	7.2925 cA	
50%	4.2550 dB	5.1300 dA	5.5788 dA	

dms para colunas = 0.6837 dms para linhas = 0.6219
Classific.c/letras minúsculas Classific.c/letras maiúsculas

Fator 1 x Fator 2 x Fator 3 (AxBxC)

BxC				
A	B1C1	B1C2	B1C3	B2C1
A1	9.4675 bB	11.8850 aA	11.8250 aA	8.7250 aB
A2	10.9625 aAB	9.7525 bBC	11.6300 aA	7.9000 bDE

Continuação
Fator 1 x Fator 2 x Fator 3 (AxBxC)

BxC				
A	B2C2	B2C3	B3C1	B3C2
A1	9.9625 aB	9.2650 aB	6.1000 aDE	7.4375 aC
A2	9.0400 bCD	8.3025 bDE	3.9450 bF	4.2700 bF

Continuação
Fator 1 x Fator 2 x Fator 3 (AxBxC)

BxC				
A	B3C3	B4C1	B4C2	B4C3
A1	7.1425 aCD	4.6950 aF	5.8875 aEF	6.5625 aCDE
A2	7.4425 aE	3.8150 bF	4.3725 bF	4.5950 bF

dms para colunas = 0.7323 dms para linhas = 1.2404
 Classific./letras minúsculas Classific./letras maiúsculas

Fator 1 x Fator 2 x Fator 3 (AxBxC)

C				
AxB	C1	C2	C3	
A1B1	9.4675 bB	11.8850 aA	11.8250 aA	
A1B2	8.7250 bcB	9.9625 bA	9.2650 bAB	
A1B3	6.1000 dB	7.4375 cA	7.1425 dA	
A1B4	4.6950 eB	5.8875 dA	6.5625 dA	
A2B1	10.9625 aA	9.7525 bB	11.6300 aA	
A2B2	7.9000 cB	9.0400 bA	8.3025 bcAB	
A2B3	3.9450 eB	4.2700 eB	7.4425 cdA	
A2B4	3.8150 eA	4.3725 eA	4.5950 eA	

dms para colunas = 1.1461 dms para linhas = 0.8795
 Classific./letras minúsculas Classific./letras maiúsculas

Fator 1 x Fator 2 x Fator 3 (AxBxC)

B				
AxC	B1	B2	B3	B4

A1C1	9.4675 bcB	6.1000 bcC	10.9625 aA	3.9450 bD
A1C2	11.8850 aA	7.4375 aC	9.7525 bB	4.2700 bD
A1C3	11.8250 aA	7.1425 abB	11.6300 aA	7.4425 aB
A2C1	8.7250 cA	4.6950 dB	7.9000 dA	3.8150 bB
A2C2	9.9625 bA	5.8875 cB	9.0400 bcA	4.3725 bC
A2C3	9.2650 bcA	6.5625 abcB	8.3025 cdA	4.5950 bC

dms para colunas = 1.0751 dms para linhas = 0.9669
 Classific.c/letras minúsculas Classific.c/letras maiúsculas

As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si. Foi aplicado o Teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade

MG = 7.70760 CV% = 6.74
 Ponto médio = 8.31000

DADOS

9.90	9.12	9.35	9.50
12.97	11.13	11.25	12.19
12.90	11.20	12.50	10.70
9.40	7.50	8.80	9.20
9.38	10.94	9.53	10.00
8.50	10.50	8.84	9.22
6.14	6.25	6.09	5.92
7.20	7.62	7.03	7.90
7.00	7.30	7.11	7.16
4.77	4.95	4.87	4.19
5.65	5.86	5.93	6.11
6.66	6.53	6.81	6.25
11.35	10.60	11.00	10.90
9.16	9.84	10.63	9.38
12.20	12.26	11.66	10.40
7.50	8.20	8.40	7.50
8.75	9.50	8.91	9.00
7.80	8.00	9.11	8.30
3.93	4.13	3.74	3.98
4.35	4.30	4.18	4.25
7.70	7.70	7.13	7.24
3.67	3.65	3.90	4.04
4.44	4.44	4.30	4.31
4.75	4.81	4.53	4.29

SIGLAS E ABREVIACÕES

FV = Fonte de variação GL = Graus de liberdade
 SQ = Soma de quadrado QM = Quadrado médio F = Estatística do teste F MG = Média geral
 CV% = Coeficiente de variação em % dms = Diferença mínima significativa

B.4 Análise por Variância das Argamassas de Cal para a Densidade de Massa Endurecida

QUADRO DE ANÁLISE

FV	GL	SQ	QM	F
Fator1(F1)	3	0.21394	0.07131	265.2097 **

Fator2(F2)	2	0.02104	0.01052	39.1168 **
Int. F1xF2	6	0.00056	0.00009	0.3492 ns

Tratamentos	11	0.23554	0.02141	79.6326 **
Resíduo	24	0.00645	0.00027	

Total	35	0.24199		

** significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < .01$)

* significativo ao nível de 5% de probabilidade ($.01 \leq p < .05$)

ns não significativo ($p \geq .05$)

GL	GLR	F-crit	F	p
3	24	4.7181	265.2097	<0.001
2	24	5.6136	39.1168	<0.001
6	24	0.195	0.3492	>0.050
11	24	3.0936	79.6326	<0.001

Fator 1 = tero de RC (0, 10, 30 e 50%)

Fator 2 = idade (28, 90 e 180 dias)

MÉDIAS E MEDIDAS

Médias do fator 1

1	1.68211 a
2	1.69611 a
3	1.54422 b
4	1.52722 b

dms = 0.02132

Médias do fator 2

1	1.58400 c
2	1.61017 b
3	1.64308 a

dms = 0.01671

MÉDIAS DE INTERAÇÃO

Fator 1 x Fator 2 (AxB)

A	B		
	28d	90d	180d
A1	1.6580	1.6760	1.7123
A2	1.6723	1.6893	1.7267
A3	1.5097	1.5497	1.5733
A4	1.4960	1.5257	1.5600

Não foi aplicado o teste de comparação de médias por que o F de interação não foi significativo

As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si. Foi aplicado o Teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade

MG = 1.61242 CV% = 1.02
 Ponto médio = 1.60700

DADOS

 1.674 1.650 1.650
 1.690 1.669 1.669
 1.725 1.701 1.711
 1.677 1.656 1.684
 1.686 1.679 1.703
 1.728 1.718 1.734
 1.495 1.539 1.495
 1.532 1.575 1.542
 1.553 1.600 1.567
 1.505 1.480 1.503
 1.535 1.534 1.508
 1.546 1.565 1.569

SIGLAS E ABREVIACÕES

FV = Fonte de variação GL = Graus de liberdade
 SQ = Soma de quadrado QM = Quadrado médio
 F = Estatística do teste F MG = Média geral
 CV% = Coeficiente de variação em %
 dms = Diferença mínima significativa

B.5 Análise por Variância das Argamassas de Cal-MC Cura ao Ar para Densidade de Massa Endurecida

QUADRO DE ANÁLISE

FV	GL	SQ	QM	F
Fator1(F1)	1	0.06938	0.06938	340.6687 **
Fator2(F2)	3	1.08297	0.36099	1772.5707 **
Fator3(F3)	2	0.00587	0.00294	14.4132 **
Int. F1xF2	3	0.03095	0.01032	50.6611 **
Int. F1xF3	2	0.00156	0.00078	3.8233 *
Int. F2xF3	6	0.00210	0.00035	1.7178 ns
Int.F1x2x3	6	0.00640	0.00107	5.2417 **
Tratamentos	23	1.19923	0.05214	256.0258 **
Resíduo	48	0.00978	0.00020	
Total	71	1.20900		

** significativo ao nível de 1% de probabilidade (p < .01)
 * significativo ao nível de 5% de probabilidade (.01 => p < .05)
 ns não significativo (p >= .05)

GL	GLR	F-crit	F	p
1	48	7.1956	340.6687	<0.001
3	48	4.2192	1772.571	<0.001
3	48	4.2192	50.6611	<0.001
2	48	5.078	14.4132	<0.001
2	48	3.1911	3.8233	0.0288
6	48	2.295	1.7178	0.1372

6	48	3.2049	5.2417	<0.001
23	48	2.2195	256.0258	<0.001

Fator 1 = Teor de MC (1:1 ou 1:2)
 Fator 2 = Teor de RCG (0, 10, 30 e 50%)
 Fator 3 = Tempo de cura (28, 90 e 180d)

MÉDIAS E MEDIDAS

Médias do fator 1

1	1.64150	b
2	1.70358	a

dms = 0.00677

Médias do fator 2

1	1.81206	a
2	1.74883	b
3	1.64078	c
4	1.48850	d

dms = 0.01266

Médias do fator 3

1	1.66892	b
2	1.66375	b
3	1.68496	a

dms = 0.00996

MÉDIAS DE INTERAÇÃO

Fator 1 x Fator 2 (AxB)

B-Teor de RCG

A-Teor de MC

0%	10%	30%	50%
----	-----	-----	-----

A1	1.7869	bA	1.6937	bB	1.5972	bC	1.4882	aD
A2	1.8372	aA	1.8040	aB	1.6843	aC	1.4888	aD

dms para colunas = 0.0135 dms para linhas = 0.0179
 Classific.c/letras minúsculas Classific.c/letras maiúsculas

Fator 1 x Fator 3 (AxC)

C-Tempo de cura (dias)

A-Teor de MC

28	90	180
----	----	-----

A1	1.6398	bA	1.6372	bA	1.6475	bA
A2	1.6980	aB	1.6903	aB	1.7224	aA

dms para colunas = 0.0117 dms para linhas = 0.0141
 Classific.c/letras minúsculas Classific.c/letras maiúsculas

Fator 2 x Fator 3 (BxC)

C-Tempo de cura (dias)

B-Teor-----
de RCG 28 90 180

B1 1.8102 1.7967 1.8293
B2 1.7480 1.7492 1.7493
B3 1.6352 1.6292 1.6580
B4 1.4823 1.4800 1.5032

Não foi aplicado o teste de comparação de médias
por que o F de interação não foi significativo

Fator 1 x Fator 2 x Fator 3 (AxBxC)

BxC
A -----
B1C1 B1C2 B1C3 B2C1 B2C2

A1 1.7800 bAB 1.7690 bB 1.8117 bA 1.6877 bC 1.6937 bC
A2 1.8403 aAB 1.8243 aABC 1.8470 aA 1.8083 aABC 1.8047 aBC

Continuação
Fator 1 x Fator 2 x Fator 3 (AxBxC)

BxC
A -----
B2C3 B3C1 B3C2 B3C3 B4C1

A1 1.6997 bC 1.6030 bD 1.5980 bD 1.5907 bD 1.4887 aE
A2 1.7990 aC 1.6673 aE 1.6603 aE 1.7253 aD 1.4760 aG

Continuação
Fator 1 x Fator 2 x Fator 3 (AxBxC)

BxC
A -----
B4C2 B4C3

A1 1.4880 aE 1.4880 bE
A2 1.4720 aG 1.5183 aF

dms para colunas = 0.0234 dms para linhas = 0.0400
Classific.c/letras minúsculas Classific.c/letras maiúsculas

Fator 1 x Fator 2 x Fator 3 (AxBxC)

C
AxB -----
C1 C2 C3

A1B1 1.7800 bB 1.7690 bB 1.8117 abA
A1B2 1.6877 cA 1.6937 cA 1.6997 cA
A1B3 1.6030 dA 1.5980 dA 1.5907 dA
A1B4 1.4887 eA 1.4880 eA 1.4880 eA
A2B1 1.8403 aA 1.8243 aA 1.8470 aA
A2B2 1.8083 abA 1.8047 abA 1.7990 bA
A2B3 1.6673 cB 1.6603 cB 1.7253 cA
A2B4 1.4760 eB 1.4720 eB 1.5183 eA

 dms para colunas = 0.0369 dms para linhas = 0.0282
 Classific.c/letras minúsculas Classific.c/letras maiúsculas

Fator 1 x Fator 2 x Fator 3 (AxBxC)

 B

 AxC -----
 B1 B2 B3 B4

A1C1	1.7800 abB	1.6030 aD	1.8403 abA	1.6673 bC
A1C2	1.7690 bB	1.5980 aD	1.8243 abcA	1.6603 bC
A1C3	1.8117 aB	1.5907 aD	1.8470 aA	1.7253 aC
A2C1	1.6877 cB	1.4887 bC	1.8083 bcA	1.4760 dC
A2C2	1.6937 cB	1.4880 bC	1.8047 cA	1.4720 dC
A2C3	1.6997 cB	1.4880 bC	1.7990 cA	1.5183 cC

 dms para colunas = 0.0346 dms para linhas = 0.0310
 Classific.c/letras minúsculas Classific.c/letras maiúsculas

As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si. Foi aplicado o Teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade

MG = 1.67254 CV% = 0.85
 Ponto médio = 1.65600

DADOS

 1.782 1.786 1.772
 1.769 1.773 1.765
 1.807 1.830 1.798
 1.668 1.688 1.707
 1.674 1.692 1.715
 1.680 1.696 1.723
 1.602 1.586 1.621
 1.599 1.576 1.619
 1.591 1.571 1.610
 1.495 1.495 1.476
 1.495 1.495 1.474
 1.498 1.494 1.472
 1.844 1.852 1.825
 1.839 1.828 1.806
 1.851 1.839 1.851
 1.803 1.827 1.795
 1.805 1.820 1.789
 1.802 1.810 1.785
 1.654 1.677 1.671
 1.656 1.664 1.661
 1.726 1.724 1.726
 1.472 1.483 1.473
 1.460 1.472 1.484
 1.506 1.524 1.525

SIGLAS E ABREVIACÕES

FV = Fonte de variação GL = Graus de liberdade

SQ = Soma de quadrado QM = Quadrado médio F = Estatística do teste F MG = Média geral
 CV% = Coeficiente de variação em % dms = Diferença mínima significativa

B.6 Análise por Variância das Argamassas de Cal-MC em Cura Úmida para Densidade de Massa Endurecida

QUADRO DE ANÁLISE

FV	GL	SQ	QM	F
Fator1(F1)	1	0.00513	0.00513	7.3521 **
Fator2(F2)	3	0.53390	0.17797	254.8445 **
Fator3(F3)	2	0.02700	0.01350	19.3325 **
Int. F1xF2	3	0.21122	0.07041	100.8216 **
Int. F1xF3	2	0.00263	0.00131	1.8813 ns
Int. F2xF3	6	0.02392	0.00399	5.7099 **
Int.F1x2x3	6	0.01443	0.00241	3.4448 **
Tratamentos	23	0.81824	0.03558	50.9437 **
Resíduo	48	0.03352	0.00070	
Total	71	0.85176		

** significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < .01$)

* significativo ao nível de 5% de probabilidade ($.01 \leq p < .05$)

ns não significativo ($p \geq .05$)

GL	GLR	F-crit	F	p
1	48	7.1956	7.3521	0.0093
3	48	4.2192	254.8445	<0.001
3	48	4.2192	100.8216	<0.001
2	48	5.078	19.3325	<0.001
2	48	3.1911	1.8813	0.1635
6	48	3.2049	5.7099	<0.001
6	48	3.2049	3.4448	0.0066
23	48	2.2195	50.9438	<0.001

Fator 1 = Teor de MC (1:1 ou 1:2)

Fator 2 = teor de RCG (0, 10, 30 e 50%)

Fator 3 = tempo de cura (28, 90, e 180d)

MÉDIAS E MEDIDAS

Médias do fator 1

1	1.93103 a
2	1.91414 b

dms = 0.01253

Médias do fator 2

1	2.03778 a
2	1.96311 b
3	1.88094 c
4	1.80850 d

dms = 0.02345

Médias do fator 3

1	1.93288 a
2	1.93942 a
3	1.89546 b

dms = 0.01845

MÉDIAS DE INTERAÇÃO

Fator 1 x Fator 2 (AxB)

B-Teor de RCG				
A-Teor	de MC			
	0%	10%	30%	50%
1:1	2.0018 bA	1.9310 bB	1.8844 aC	1.9069 aBC
1:2	2.0738 aA	1.9952 aB	1.8774 aC	1.7101 bD

dms para colunas = 0.0251 dms para linhas = 0.0332
 Classific.c/letras minúsculas Classific.c/letras maiúsculas

Fator 1 x Fator 3 (AxC)

C-Tempo de cura (dias)			
A-Teor	de MC		
	28	90	180
1:1	1.9488	1.9406	1.9037
1:2	1.9169	1.9383	1.8873

Não foi aplicado o teste de comparação de médias por que o F de interação não foi significativo

Fator 2 x Fator 3 (BxC)

C-Tempo de cura (dias)			
B-Teor	de RCgG		
	28	90	180
0%	2.0373 aA	2.0543 aA	2.0217 aA
10%	1.9722 bA	1.9743 bA	1.9428 bA
30%	1.8693 cA	1.8982 cA	1.8753 cA
50%	1.8527 cA	1.8308 dA	1.7420 dB

dms para colunas = 0.0406 dms para linhas = 0.0369
 Classific.c/letras minúsculas Classific.c/letras maiúsculas

Fator 1 x Fator 2 x Fator 3 (AxBxC)

BxC						
A						
	B1C1	B1C2	B1C3	B2C1	B2C2	
A1	2.0083 bA	2.0053 bAB	1.9917 bAB	1.9327 bBCD	1.9490 bABC	
A2	2.0663 aAB	2.1033 aA	2.0517 aAB	2.0117 aBC	1.9997 aBC	

Continuação
 Fator 1 x Fator 2 x Fator 3 (AxBxC)

		BxC				
A		B2C3	B3C1	B3C2	B3C3	B4C1
A1		1.9113 bCDE	1.9120 aCDE	1.8763 bCDE	1.8650 aDE	1.9423 aABC
A2		1.9743 aCD	1.8267 bFG	1.9200 aDE	1.8857 aEF	1.7630 bGH

Continuação
Fator 1 x Fator 2 x Fator 3 (AxBxC)

		BxC	
A		B4C2	B4C3
A1		1.9317 aBCD	1.8467 aE
A2		1.7300 bH	1.6373 bI

dms para colunas = 0.0434 dms para linhas = 0.0741
Classific.c/letras minúsculas Classific.c/letras maiúsculas

Fator 1 x Fator 2 x Fator 3 (AxBxC)

		C		
AxB		C1	C2	C3
A1B1		2.0083 abA	2.0053 bA	1.9917 abA
A1B2		1.9327 cA	1.9490 bcdA	1.9113 cdA
A1B3		1.9120 cA	1.8763 eA	1.8650 dA
A1B4		1.9423 bcA	1.9317 cdeA	1.8467 dB
A2B1		2.0663 aA	2.1033 aA	2.0517 aA
A2B2		2.0117 aA	1.9997 bcA	1.9743 bcA
A2B3		1.8267 dB	1.9200 deA	1.8857 dA
A2B4		1.7630 dA	1.7300 fA	1.6373 eB

dms para colunas = 0.0684 dms para linhas = 0.0522
Classific.c/letras minúsculas Classific.c/letras maiúsculas

Fator 1 x Fator 2 x Fator 3 (AxBxC)

		B			
AxC		B1	B2	B3	B4
A1C1		2.0083 aB	1.9120 abcC	2.0663 abA	1.8267 bcD
A1C2		2.0053 aB	1.8763 bcdC	2.1033 aA	1.9200 aC
A1C3		1.9917 abB	1.8650 cdC	2.0517 abcA	1.8857 abC
A2C1		1.9327 bcB	1.9423 aB	2.0117 bcdA	1.7630 cdC
A2C2		1.9490 abcAB	1.9317 abB	1.9997 cdA	1.7300 dC
A2C3		1.9113 cB	1.8467 dC	1.9743 dA	1.6373 eD

dms para colunas = 0.0640 dms para linhas = 0.0574
Classific.c/letras minúsculas Classific.c/letras maiúsculas

As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si. Foi aplicado o Teste

de Tukey ao nível de 5% de probabilidade

MG = 1.92258

CV% = 1.37

Ponto médio = 1.86300

DADOS

2.025 2.012 1.988
2.023 2.008 1.985
2.009 1.994 1.972
1.946 1.931 1.921
1.961 1.944 1.942
1.924 1.908 1.902
1.908 1.923 1.905
1.868 1.889 1.872
1.854 1.879 1.862
1.942 1.943 1.942
1.932 1.929 1.934
1.840 1.842 1.858
2.080 2.012 2.107
2.084 2.115 2.111
2.029 2.069 2.057
2.012 2.015 2.008
2.001 2.004 1.994
1.981 1.980 1.962
1.946 1.760 1.774
1.928 1.919 1.913
1.890 1.891 1.876
1.755 1.760 1.774
1.723 1.727 1.740
1.648 1.611 1.653

SIGLAS E ABREVIACÕES

FV = Fonte de variação GL = Graus de liberdade

SQ = Soma de quadrado QM = Quadrado médio F = Estatística do teste F MG = Média geral

CV% = Coeficiente de variação em % dms = Diferença mínima significativa