

CONSTRUÇÕES RURAIS E AMBIÊNCIA

POTENCIALIDADES DA METACAOLINITA E DO TIJOLO QUEIMADO MOÍDO COMO SUBSTITUTOS PARCIAIS DO CIMENTO PORTLAND¹

João de Farias Filho², Joselma Santos Rolim³ & Romildo Dias Toledo Filho⁴

RESUMO

Avalia-se, neste trabalho, a potencialidade do uso da metacaolinita e dos resíduos de produção de tijolos cerâmicos queimados finamente moídos, como substitutos parciais do cimento Portland. Os materiais foram caracterizados física, química e mineralogicamente, além de determinado o índice de atividade pozolânica com cimento Portland. A evolução da resistência a compressão e a flexão das argamassas foi avaliada até as idades de, respectivamente, 365 e 208 dias. As porcentagens de substituição do cimento Portland, em peso, pelos materiais pozolânicos, variaram de 20 a 50%, enquanto o fator água/cimento variou de 0,37 a 0,45. Os resultados obtidos indicaram que a metacaolinita e o tijolo moído queimado possuem elevada atividade pozolânica e que a resistência a compressão, aos 28 dias, das argamassas mistas, foi superior à das argamassas de cimento Portland para os níveis de substituição e fatores água/cimento estudados. Um modelo matemático para predição da resistência à compressão das argamassas mistas é proposto com base em um desenho fatorial de experimentos.

Palavras-chave: cimento Portland, metacaolinita, argamassa, resistência a compressão, resistência a flexão

POTENTIALITIES OF METAKAOLIN AND CRUSHED WASTE CALCINED CLAY BRICK AS PARTIAL REPLACEMENT OF PORTLAND CEMENT

ABSTRACT

This paper evaluates the potentiality of metakaolin and crushed waste fired clay brick as cement replacement materials. They were characterised physically, chemically and mineralogically and their activity with Portland cement determined. The influence of the partial replacement of Portland cement on the development of compressive and flexural strength was evaluated until the age of, respectively, 365 and 208 days. The percentage of cement replacement, in weight, ranged from 20 to 50%, whereas the water/cement ratio ranged from 0.37 to 0.45. The results obtained show that the metakaolin and crushed calcined clay brick presented a good pozzolanic activity and that the compressive strength of the blended mortars after 28 days of cure was higher than that observed for the reference Portland cement for all levels of cement replacement and water/cement ratio. A mathematical model to predict the compressive strength is proposed based on a factorial design of experiments.

Key words: Portland cement, metakaolin, mortar, compressive strength, flexural strength

Recebido em 10/03/2000, Protocolo 022/00

¹ Parte da Dissertação de Mestrado do primeiro autor e do trabalho de Iniciação Científica do segundo autor realizado no DEAg/CCT/UFPB

² Engenheiro Agrícola, M.Sc. em Construções Rurais, Rua Carlos Gomes 99, CEP 58200 - 000, Guarabira, PB. E-mail: fariasjoao@zipmail.com.br

³ Engenheira Civil, DEC/CCT/UFPB, Rua Rodrigues Alves 12, CEP 58100 - 000, Campina Grande, PB. E-mail: cipresa@zaz.com.br

⁴ Professor do Programa de Engenharia Civil da COPPE/UFRJ. Centro de Tecnologia, Bloco B, Ilha do Fundão, CP 68506, CEP 21945 - 970, Rio de Janeiro, RJ. Fone: (0xx21) 560 5315, Ramal: 206, Fax: (0xx21) 280 9545. E-mail: toledo@labest.coc.ufjf.br

INTRODUÇÃO

Antes do surgimento do cimento Portland, em 1824, argamassas e concretos eram produzidos usando-se uma mistura de materiais pozolânicos e cal. Solos argilosos calcinados, na forma de fragmento de materiais cerâmicos moídos, foram as primeiras pozolanas artificiais e, misturados à cal, constituíram, há cerca de 3600 anos, o primeiro cimento hidráulico produzido pelo homem. Os construtores gregos e romanos utilizaram extensivamente os tufo vulcânicos encontrados, respectivamente, na Ilha de Thera e vizinhanças da Baía de Nápoles, na produção de argamassas hidráulicas cal-pozolana natural. Com o advento do cimento Portland, essas misturas caíram em desuso, mas sua durabilidade pode ser comprovada pelas inúmeras estruturas construídas com esses cimentos e que ainda existem em toda Europa (Cook, 1986).

O emprego de pozolanas como adição mineral ao cimento Portland pozolânico, foi restabelecido a partir de 1909, na Inglaterra, com a fabricação do cimento vermelho de Potter. A França produziu, até 1915, um cimento com incorporação de argilas calcinadas. No Brasil, várias cimenteiras produziram, no período entre 1975 e 1982, cimentos pozolânicos, com incorporação de argila calcinada mas, hoje em dia, por razões econômicas, poucas fábricas produzem cimento com esse tipo de adição. Em geral, observa-se o emprego das pozolanas disponíveis regionalmente; assim, as unidades do sul do país usam cinzas volantes, as do sudeste escória de alto-forno, as do nordeste e norte pozolanas naturais e argilas calcinadas (Zampiere, 1989, Barata, 1998).

Nos últimos anos tem-se observado, em todo o mundo, interesse crescente no uso da metacaolinita e de outros aditivos minerais, como microssilica, cinzas volantes, escória de alto forno e cinza da casca de arroz, como substitutos parciais do cimento Portland para a produção de concretos e argamassas de alto desempenho. A presença desses materiais produz, em geral, redução na segregação e exsudação das misturas no estado plástico e aumento na resistência e durabilidade no estado endurecido; além disso, esses aditivos são econômicos do ponto de vista de consumo de energia, uma vez que são subprodutos industriais e fonte de matéria-prima alternativa (Bredy et al., 1989; Silva & Glasser, 1992; Wild et al., 1996; Khatib et al., 1996, Wild et al., 1997; Coleman & Page, 1997, Rolim, 1999).

A reação cal-pozolana pode ocorrer na mistura cimento Portland-pozolana, porque a cal é produzida como consequência da hidratação do silicato tri-cálcico (C_3S) e bi-cálcico (C_2S). A cinética da reação pozolânica dependerá, além das características mineralógicas da pozolana, de sua finura e da temperatura e concentração dos reagentes. A aptidão dos materiais pozolânicos de reagirem com cal em condições normais de temperatura e pressão e formarem compostos de propriedades aglomerantes, reside no fato de o silício e o alumínio presentes na sua composição se encontrarem em estruturas amorfas ou desordenadas atômica. A princípio, quanto maiores forem o desarranjo estrutural do material e a sua instabilidade em meio básico, mais intensamente se manifestará a reação pozolânica. Se os aditivos forem pozolanas altamente ativas, elas consomem rapidamente o hidróxido de cálcio do sistema e aceleram a hidratação do cimento Portland (Zampieri, 1989; Baronio & Binda, 1997).

Além da ação química, as pozolanas finamente pulverizadas possuem ação física, uma vez que atuam nos concretos e argamassas como material de preenchimento. Este fato é particularmente importante na zona de transição, pois elas produzem um arranjo mais eficiente na interface agregado-pasta de cimento, densificando essa zona e, conseqüentemente, aumentando a resistência do concreto (Baronio & Binda, 1997).

No presente trabalho investiga-se a influência da substituição parcial do cimento Portland (CP) por metacaolinita (MC) ou tijolo moído queimado (TM) na resistência à compressão e à flexão de argamassas de cimento Portland. Um desenho fatorial 2^2 foi usado para determinar o teor de material pozolânico e o fator água/cimento que conduzissem a misturas com máxima resistência a compressão. A partir do desenho fatorial, obteve-se um modelo matemático para a predição da resistência à compressão simples das argamassas mistas, em função das variáveis consideradas. A evolução da resistência das misturas com o tempo foi determinada até a idade de 200 a 365 dias.

MATERIAL E MÉTODOS

O cimento Portland utilizado foi o CP II-F 32. A indústria de cimento Itapessoca Agro Industrial S/A, localizada em Goiana, PE, forneceu a metacaolinita, calcinada a uma temperatura de cerca de 750 °C, na forma de grãos, com diâmetros médios variando de 0,2 a 0,3 mm. A Cerâmica Cemarisa Ltda, localizada em Guarabira, PB, forneceu o resíduo de sua produção de tijolos furados, em pedaços de dimensão média de 5 a 10cm, os quais foram triturados em um britador de mandíbula, até apresentarem diâmetros médios variando entre 0,2 e 0,5 mm. A temperatura utilizada na queima dos tijolos foi de cerca de 900 °C. A metacaolinita e o tijolo queimado foram moídos, em moinhos de disco e de barra, até que todos os grãos passassem através da peneira ABNT nº 200, cuja abertura de malha é de 74 μ m.

A areia utilizada na produção das argamassas, proveniente do Rio Paraíba, foi preparada de forma a atender às prescrições da EB-1133 e água de torneira, fornecida pela concessionária local, foi usada em todas as misturas.

A finura do cimento e das pozolanas foi determinada por peneiramento, medindo-se a quantidade de material retido, respectivamente, nas peneiras ABNT No. 200 e No. 325, cuja abertura de malha é de 43 μ m. A densidade real dos materiais foi determinada segundo a NBR 6474/84 e a análise química dos materiais cimentantes baseou-se no método empregado no Laboratório de Análises Minerais do Centro de Ciências e Tecnologia, da UFPB.

Ensaio de difração de raios-X foram realizados nas amostras de metacaolinita e de tijolo moído queimado, para se determinar a composição mineralógica e o grau de amorfização do material. O espectro de raios-X foi obtido sobre o material moído e conformado em suporte adequado, utilizando-se um equipamento Siemens/Brucker – AXS D5005, com espelho de Goebel para feixe paralelo de raios-X e detector de NaI de estado sólido. A radiação utilizada foi Cu K α (40 kV/40 mA) e a velocidade do goniômetro foi de 0,02° 2 θ por passo, com tempo de contagem de 1,0 s por passo. A interpretação foi efetuada por comparação com padrões contidos em software Siemens Diffrac^{Plus}.

Uma avaliação quantitativa do consumo de hidróxido de cálcio decorrente da substituição de 20, 40 e 50% de cimento Portland, em peso, pelos materiais pozolânicos, foi realizada após 28 dias de cura em água, através da análise termogravimétrica. Amostras de 3 cm de diâmetro por 1 cm de altura, produzidas numa proporção material cimentante:água de 1:0,45, foram, após o período de cura, pulverizadas num cadinho de porcelana, até que 100% do material passassem na peneira ABNT No. 200. Os ensaios foram realizados em um aparelho do tipo SHIMADZU TGA-50, operando a uma taxa de aquecimento de 10,0° C min⁻¹ até a temperatura máxima de 900° C. Utilizou-se atmosfera de nitrogênio, célula de alumina e fluxo do registrador de 50 mL min⁻¹.

A atividade pozolânica da metacaolinita e do tijolo moído queimado com o cimento Portland foi determinada seguindo-se as especificações da NBR 5752/77.

Os ensaios de resistência a compressão simples foram realizados em corpos-de-prova cilíndricos de 50 mm de diâmetro por 100 mm de altura, com misturas produzidas em uma argamassadeira de 5 L, marca EBERLE, modelo 6071-B. Os corpos-de-prova foram mantidos nos moldes, cobertos com um pano úmido, durante as primeiras 24 h, após as quais foram curados em água até a idade de 28 dias, quando foram ensaiados, seguindo-se as recomendações da norma brasileira NBR – 7215, numa prensa hidráulica de 50 t da LOSENHOUSI[®], a uma taxa de carregamento de 4,0 MPa min⁻¹.

O programa experimental para se avaliar a influência da adição de material pozolânico (MP) na resistência a compressão simples das argamassas de cimento Portland, foi estabelecido utilizando-se análise fatorial de experimentos. Esta técnica permite avaliar se as variáveis principais, que afetam a propriedade em estudo, foram levadas em consideração, qual delas tem efeito significativo nessa propriedade e se existe interação entre elas. Adicionalmente, o uso do desenho de experimentos conduz a um modelo matemático que permite prever o valor da propriedade em estudo, em função das variáveis consideradas.

No presente trabalho usou-se um desenho fatorial 2², isto é, com dois níveis e duas variáveis (fatores) e se realizaram três ensaios em cada ponto do desenho. As variáveis estudadas foram o fator água/cimento (X1) e porcentagem de substituição do cimento Portland pelos materiais pozolânicos (X2). A proporção material cimentante:areia, foi mantida constante e igual a 1:1,5 enquanto o traço da argamassa de referência foi de 1:1,5:0,41. O desenho fatorial é mostrado na Figura 1.

Para se avaliar a evolução da resistência a compressão simples com o tempo, 15 corpos-de-prova da argamassa de referência e da mistura 5, traço (0,7CP+0,3MP):1,5:0,41, foram moldados para serem ensaiados após 28, 90, 120, 200 e 365 dias de cura úmida, ensaiando-se três corpos-de-prova em cada idade.

A influência da substituição parcial do cimento Portland por materiais pozolânicos na resistência a flexão foi estudada realizando-se ensaios em corpos-de-prova de 300 x 60 x 12,7 mm, confeccionados utilizando-se moldes de aço que eram fixados a uma mesa vibratória e vibrados, sem promover segregação da mistura, até a remoção das bolhas de ar aprisionado, que ascendiam para a superfície das amostras. O

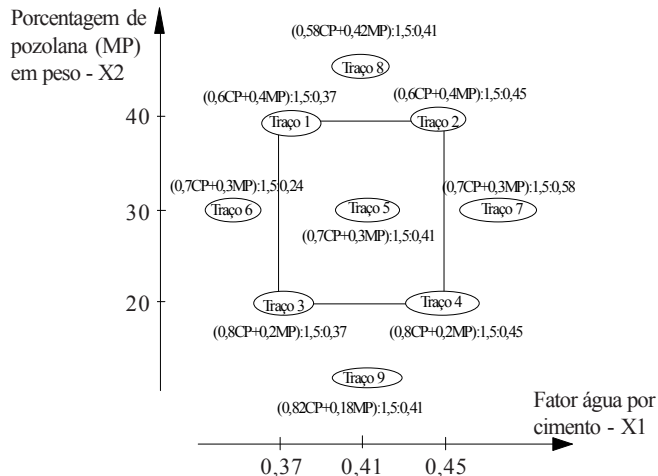


Figura 1. Desenho fatorial 2²

traço da matriz utilizada foi de 1:1,5:0,45 e as misturas foram produzidas em uma argamassadeira de 15 L. Os ensaios de flexão em quatro pontos foram executados numa prensa MTS de 10 t a uma velocidade de deslocamento do travessão de 0,16 mm min⁻¹. Estabeleceu-se um vão entre apoios de 275 mm, seguindo-se as recomendações do Comitê Técnico No. 49 do RILEM (1984).

A evolução da resistência à flexão das argamassas mistas e de cimento Portland foi avaliada a partir de ensaios realizados em corpos-de-prova curados em água por 28 dias e, posteriormente, expostos ao ambiente natural, até a idade de 90, 135 e 180 dias. O programa experimental é mostrado na Tabela 1. Três corpos-de-prova foram ensaiados em cada idade e o módulo de ruptura na flexão do material (σ_b) foi calculado usando-se a Eq. 1:

$$\sigma_b = \frac{6M}{bh^2} \quad (1)$$

em que M é o momento fletor máximo e b e h são, respectivamente, a largura e altura do corpo-de-prova.

Tabela 1. Programa experimental para estudo da evolução da resistência a flexão

Mistura	Traço em Peso (CP:MP:areia:a/c)	Dias de Envelhecimento Natural Após 28 Dias de Cura em Água
CP	1,0:1,5:0,45	90 e 135
20 TM	0,8:0,2:1,5:0,45	135
20 MC	0,8:0,2:1,5:0,45	135
30 TM	0,7:0,3:1,5:0,45	90 e 180
30 MC	0,7:0,3:1,5:0,45	90 e 180
40 TM	0,6:0,4:1,5:0,45	90, 135 e 180
40 MC	0,6:0,4:1,5:0,45	90 e 180
50 TM	0,5:0,5:1,5:0,45	135
50 MC	0,5:0,5:1,5:0,45	135

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Características físicas, químicas e mineralógicas

A composição química, finura e densidade dos grãos do cimento Portland CP II-F-32, da metacaolinita e do tijolo moído,

são apresentadas na Tabela 2, enquanto os difratogramas de raios-X das pozolanas são mostrados na Figura 2. A composição química das argilas calcinadas indica que as mesmas possuem teor de $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ de cerca de 90%, teores de SiO_2 e Al_2O_3 superiores a, respectivamente, 60 e 20%, e teores de CaO e MgO inferiores a, respectivamente, 10 e 3%, atendendo aos limites da norma americana ASTM 618 C (1992) para o uso como adição mineral em misturas com cimento Portland (Sousa Santos, 1992 e Barata, 1998). A difração de raios-X do tijolo queimado moído indica picos de quartzo, feldspato e geothita. A presença da geothita indica que ou a temperatura do forno utilizado para a queima do tijolo não foi de 900 °C, como informado pelo fabricante, ou que essa temperatura foi atingida por um curto intervalo de tempo produzindo uma queima superficial do tijolo. Com relação a metacaolinita, o difratograma indica a presença de quartzo, caolinita e calcita. Nos dois difratogramas o pico observado a cerca de 13 graus indica a presença de material amargo.

Tabela 2. Características físicas e químicas dos materiais cimentícios

Propriedades Químicas e Físicas	CP II F 32	Metacaolinita	Tijolo Moído
SiO_2 (%)	17,32	60,02	65,98
Fe_2O_3 (%)	1,40	1,19	6,15
Al_2O_3 (%)	6,70	29,91	23,25
Cão (%)	56,00	Traços	Nihil
MgO (%)	11,28	Traços	Traços
Na_2O (%)	0,06	Nihil	1,35
K_2O (%)	0,73	Traços	1,85
Perda ao rubro (%)	5,58	8,60	0,85
Resíduo insolúvel	0,41	-	-
% grãos < 74µm	96,3	100	100
via seco			
% grãos < 43µm		69,2	71,2
via úmida			
Densidade (kg dm^{-3})	3,10	2,69	2,69

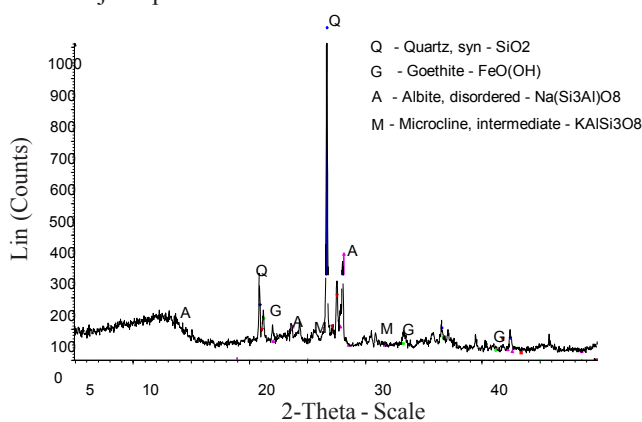
Além da composição mineralógica e do estado de amorfização, a finura do aditivo é de grande importância no desenvolvimento de sua atividade pozolânica, sendo recomendado pela ASTM 618 C (1992) que o percentual máximo retido na peneira ABNT No. 325 não ultrapasse 34%, o que foi observado para os materiais em estudo.

O teor de óxido de ferro, de cerca de 6,15%, presente no tijolo moído, fez com que as argamassas produzidas com esse material tivessem cor avermelhada. O teor de óxido de ferro, de 1,19%, presente na metacaolinita, não afetou a cor das argamassas de cimento Portland.

Atividade pozolânica com o cimento Portland

Para se determinar a atividade pozolânica da metacaolinita e do tijolo moído com o cimento, foram moldados corpos-de-prova de referência, com traço de 1:1,5:0,41 (cimento:areia:a/c) e com substituição de 35%, em peso, de cimento, pelos materiais pozolânicos. Ensaio de resistência a compressão simples foram realizados após 28 dias de cura em água e os resultados apresentados na Tabela 3 indicam que os índices de atividade pozolânica, de 127% e 139% obtidos, respectivamente, para as misturas contendo tijolo moído e metacaolinita, são valores bastante superiores ao valor mínimo de 75% estabelecido pela NBR 5752 (1992). A maior atividade da metacaolinita está relacionada à maior fração de Al_2O_3 presente em sua composição química (Tabela 2) uma vez que, segundo Lea (1938) a atividade pozolânica das argilas calcinadas aumenta com o teor Al_2O_3 .

A. Tijolo queimado moído



B. Metacaolinita

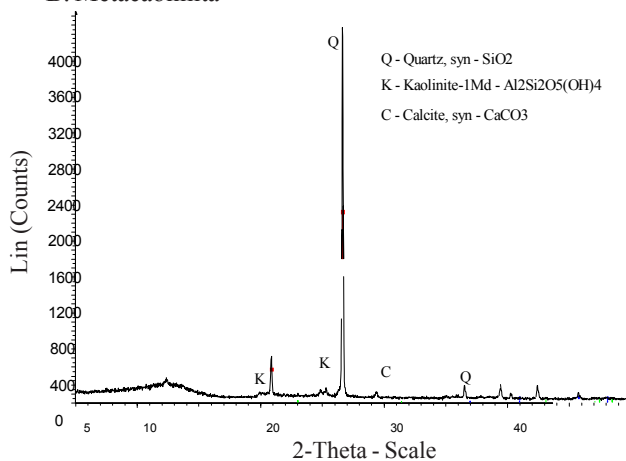


Figura 2. Difratograma de raios-X dos materiais pozolânicos

Tabela 3. Resultados do ensaio de atividade pozolânica com o CP II F 32 após 28 dias de cura

Traço em Peso (CP:MP:areia:a/c)	Resistência a Compressão (MPa) – CV (%)	Índice de Atividade Pozolânica (%)
1,0:1,5:0,41	25,03 – 1,90	100
0,65 + 0,35:1,5:0,41	31,80 – 1,95	127
0,65 + 0,35:1,5:0,41	34,85 – 1,91	139

Consumo de cal livre

Como resultado da hidratação dos silicatos tri-cálcico e bi-cálcico, as pastas do cimento Portland hidratadas apresentam teores de hidróxido de cálcio de cerca de 15-25% em sua composição (Taylor, 1997). A importância do hidróxido de cálcio na reação pozolânica está no seu papel de ativador dessa reação, sendo maior o seu consumo quanto mais reativa for a pozolana. O ensaio termogravimétrico foi utilizado para determinar o teor de hidróxido de cálcio livre presente em pastas hidratadas que tiveram substituição parcial de 20 a 50% de cimento pelas pozolanas em estudo.

Termogramas típicos são apresentados na Figura 3 para pastas curadas em água por 28 dias e que possuíam, na sua composição, 20 e 40% de metacaolinita. Como esperado, a desidratação do hidróxido de cálcio ocorreu a uma temperatura de cerca de 450 °C e os teores de cal livre são apresentados na Tabela 4; eles foram calculados segundo a metodologia descrita em Farias Filho (1999) e experimentam grande redução com o aumento da porcentagem de pozolana na mistura. Esta tendência é qualitativamente confirmada observando-se os resultados dos ensaios de difratometria de raios-X apresentados na Figura 4.

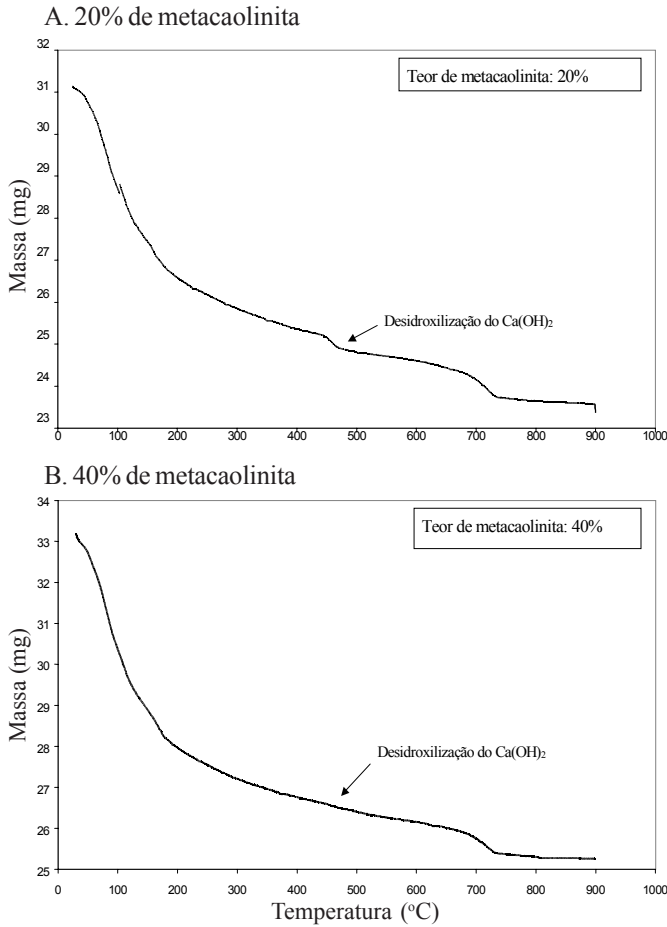


Figura 3. Curvas termogravimétricas de pastas hidratadas de cimento Portland-metacaolinita

Tabela 4. Teor de hidróxido de cálcio presente nas pastas após 28 dias de cura em água

Material Pozolânico	Substituição do Cimento Portland (%)	Teor de Hidróxido de Cálcio (%)
Tijolo Moído	20	7,02
Tijolo Moído	40	4,04
Tijolo Moído	50	3,30
Metacaolinita	20	6,19
Metacaolinita	40	2,13
Metacaolinita	50	0,78

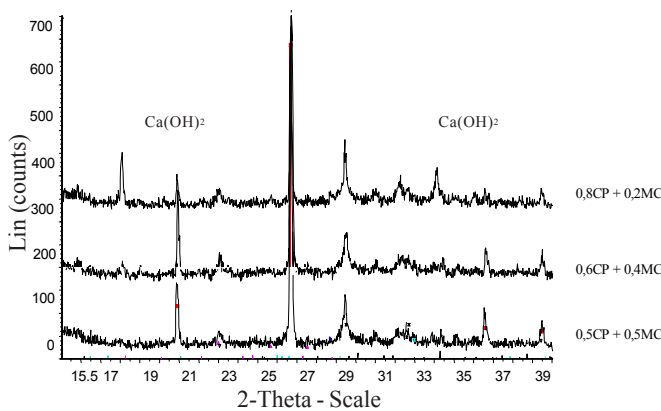


Figura 4. Difratogramas de raios-X das pastas hidratadas de cimento Portland-metacaolinita, indicando redução no teor de cal livre com a adição do material pozolânico

Com relação à eficiência do tipo de pozolana no consumo de hidróxido de cálcio, nota-se que ambas foram bastante eficientes e que, no caso das misturas com metacaolinita, o consumo é quase que total para um teor de substituição de 50%. Oriol & Pera (1995) obtiveram resultados similares aos observados no presente estudo e afirmaram que, dependendo da composição química e da granulometria da metacaolinita, teores de 30 a 40% já podem ser suficientes para consumir todo o hidróxido de cálcio do cimento Portland.

Resistência a compressão simples

A Figura 5 apresenta os valores médios da resistência a compressão simples (em MPa) e o coeficiente de variação (em %) para as argamassas de material pozolânico-cimento Portland ensaiadas aos 28 dias. A resistência à compressão da argamassa de referência foi de 25,03 MPa, com coeficiente de variação de 1,9%.

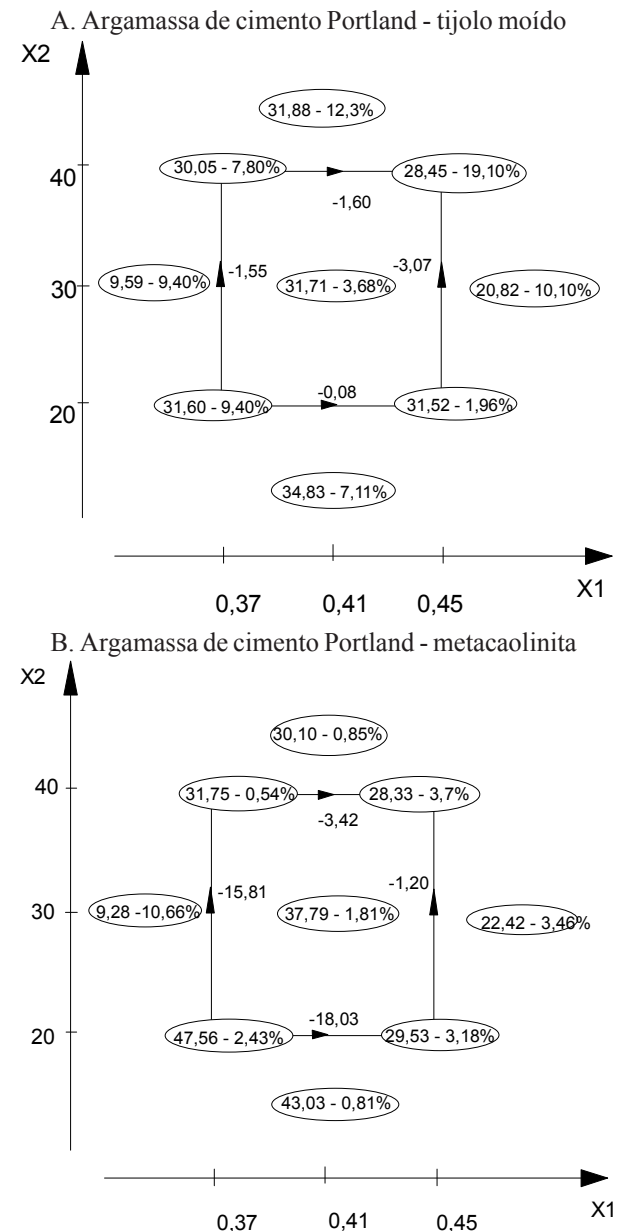


Figura 5. Valores médios da resistência à compressão simples das argamassas mistas

Os resultados podem ser combinados de três diferentes maneiras, para se verificar a influência dos fatores X_1 (água/cimento) e X_2 (% de substituição de cimento por material pozolânico) na resistência à compressão simples das argamassas. Por exemplo, existem duas observações da resistência a compressão, no nível mais alto do fator X_1 e duas no seu nível mais baixo. A diferença média entre elas é uma estimativa do efeito principal de X_1 . No caso em que se usou tijolo moído, aumentar o X_1 de 0,37 para 0,45 resultou em um decréscimo de 2,31 MPa na resistência a compressão simples. Esta redução, no entanto, é maior para a porcentagem de substituição de cimento de 40% e, da mesma forma, o efeito principal do fator X_2 pode ser calculado. Os resultados obtidos mostram que, aumentando-se a porcentagem de substituição de 20 para 40%, ocorre redução de 0,84 MPa na resistência a compressão, sendo maior para o fator água por cimento de 0,45. Uma estimativa da interação entre os fatores $X_1 \times X_2$ é dada pela metade da diferença entre o efeito principal de X_1 , no nível alto de X_2 , e o efeito principal de X_1 , no nível mais baixo de X_2 . No caso do tijolo moído, a interação $X_1 \times X_2$ é de 0,76 MPa e, fazendo-se uma análise similar para o caso do uso da metacaolinita, observa-se que, aumentar o fator X_1 de 0,37 para 0,45, reduz a resistência das argamassas em 10,73 MPa, enquanto elevar o fator X_2 de 20 para 40%, reduz a resistência à compressão das argamassas, em 8,51 MPa.

Uma análise de variância foi realizada para se determinar se os efeitos principais e a interação entre eles eram significativos. A significância de cada efeito e da interação foi testada a níveis de confiança de 95%, 97,5% e 99%, usando-se o ensaio F. A Tabela 5 apresenta os resultados obtidos e pode-se notar que, nas misturas com metacaolinita, tanto os fatores principais quanto a interação são significativos a um nível de confiança de 99%. Quando tijolo moído foi adicionado à mistura, nenhum dos fatores se mostrou significativo para os níveis de confiança estudados.

Observando-se os resultados de resistência a compressão das misturas 5, 8 e 9 e comparando-os com os da argamassa de referência, nota-se que a adição das pozolanas estudadas aumentou para todas as porcentagens de substituição, a sua resistência à compressão da argamassa. O acréscimo na resistência da argamassa de referência variou de 27 a 39% para o

caso em que se utilizou do tijolo queimado moído e de 21 a 72% para o caso da metacaolinita; nas duas situações, a resistência máxima foi atingida para o índice de substituição de 18%.

Com relação ao fator água/cimento, nota-se que, quando o mesmo foi reduzido significativamente, caso da mistura 6, uma expressiva redução na resistência, superior a 230%, foi observada para as misturas estudadas. Esta redução se deveu ao fato de não se ter conseguido trabalhabilidade adequada com o fator água/cimento tão baixo, resultando em corpos-de-prova com muitos vazios e, conseqüentemente, com baixa resistência. Quando o fator água/cimento foi aumentado de 0,41 para 0,58 (mistura 7) a resistência a compressão apresentou uma redução que variou de 28-52%, dependendo do tipo de material pozolânico utilizado. O uso do fator água por cimento muito alto provoca, como se sabe, redução na resistência de concretos e argamassas.

Para se determinar o desenvolvimento da resistência com o tempo, ensaios foram realizados, após 28, 90, 120, 200 e 365 dias de cura úmida, em corpos-de-prova da mistura 5 e da argamassa de referência. Os resultados apresentados na Tabela 6 indicam que, aos 28 dias, a resistência à compressão simples das argamassas com substituição parcial de 30% de cimento por metacaolinita e tijolo moído foi, respectivamente, 50% e 25% superior à da argamassa de referência. Para idades mais avançadas, esta diferença foi reduzindo e, após 365 dias de cura, a diferença foi inferior a 1% para o tijolo moído e a 6% para a metacaolinita. Esses resultados mostram que a alta reatividade das argilas calcinadas, principalmente da metacaolinita, conduz a uma elevação rápida da resistência relativa, que atingiu valor máximo aos 28 dias. Resultados semelhantes foram obtidos por Wild et al. (1997) que observaram que a inclusão de metacaolinita em argamassas de cimento Portland reduzia a idade de máxima resistência relativa e apresentava pequeno efeito na resistência para idades mais avançadas.

Modelo matemático para previsão da resistência à compressão das argamassas mistas

O modelo pode ser escrito em termos das observações realizadas, como:

$$RCS = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \epsilon \quad (2)$$

em que RCS é a resistência a compressão simples (em MPa), $\{\beta_i\}$ são coeficientes de regressão obtidos para cada desenho

Tabela 5. Análise de variância

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados SS		Graus de Liberdade	Relação Média Quadrada (MSR)- F_0		MSR Mínimo para um Fator ser Significativo		
	TM	MC		TM	MC	$F_{0,05,1,8}$	$F_{0,025,1,8}$	$F_{0,01,1,8}$
Fatores								
X_1 (w/c)	2,01	338,99	1	0,02	21,13	5,32	7,57	11,26
X_2 (% subst.)	15,73	221,28	1	0,17	13,79	5,32	7,57	11,26
Interação $X_1 \times X_2$	1,60	153,80	1	0,017	9,59	5,32	7,57	11,26
Resíduo	91,95	16,04	8					
Total	111,29	730,11	11					

Tabela 6. Desenvolvimento da resistência a compressão simples (RCS) em MPa

Mistura	28d – CV(%)	90d – CV(%)	120d – CV (%)	200d – CV (%)	365d – CV (%)
1:1,5:0,41 – referência	25,05 – 1,85	30,60 – 3,22	33,54 – 1,49	38,88 – 2,48	40,45 – 1,32
(0,7CP+0,3TM) 1,5:0,41	31,71 – 3,68	33,35 – 0,46	35,32 – 1,73	40,17 – 1,58	40,50 – 0,65
(0,7CP+0,3MC) 1,5:0,41	37,79 – 1,80	36,67 – 2,60	39,19 – 0,90	42,57 – 0,60	43,05 – 1,87

fatorial, $\{X_i\}$ são os fatores considerados e $\{E\}$ os erros aleatórios.

O método dos mínimos quadrados foi usado para se estimar os coeficientes da regressão dada pela Eq. 2. Os coeficientes $\{\beta_i\}$ ajustados a cada conjunto de dados experimentais, são apresentados na Tabela 7, enquanto uma comparação entre os resultados experimentais e os previstos pelo modelo é mostrada na Tabela 8. É pouco provável que a Eq. 2, que descreve um plano no espaço das variáveis independentes $\{X_i\}$ seja uma aproximação razoável da superfície de resposta sobre todo o espaço das variáveis independentes, mas para a região relativamente pequena de interesse prático estudada, os erros observados são aceitáveis.

Tabela 7. Coeficientes de regressão do modelo matemático

Material Pozzolânico	β_0	β_1	β_3
Tijolo moído queimado	+ 31,90	- 9,98	+ 0,045
Metacaolinita	+ 119,14	- 167,43	- 0,540

Resistência a flexão

Os resultados dos ensaios de resistência a flexão são apresentados na Tabela 9. Acréscimos e decréscimos na resistência são observados, dependendo do teor de adição mineral presente na mistura. Por exemplo, o módulo de ruptura das argamassas com até 30% de metacaolinita na mistura foi, após 28 dias de cura em água, praticamente o mesmo do observado para a argamassa de referência. Para as misturas com teores de substituição variando de 35-50%, a resistência a flexão apresentou decréscimo de cerca de 14-18%. As misturas com 20% tijolo moído apresentaram acréscimo de cerca de 8,5%, enquanto as misturas com índice de substituição superiores a 20% experimentaram redução de cerca de 6-15%.

Comportamento similar é observado a partir dos ensaios realizados em amostras expostas ao ambiente natural, após a cura em água.

CONCLUSÕES

1. As argilas calcinadas estudadas possuem elevada atividade pozolânica e grande potencialidade para o uso, como adição mineral, em misturas com cimento Portland.

2. A utilização do tijolo moído e da metacaolinita reduziu os teores hidróxido de cálcio, decorrentes da hidratação do cimento Portland, observando-se reduções mais significativas para teores de materiais pozolânicos de cerca de 40 a 50%. A metacaolinita mostrou-se mais eficiente que o tijolo moído para o mesmo teor de substituição.

3. Os resultados dos ensaios de resistência a compressão simples indicaram que a adição de metacaolinita e tijolo moído queimado aumentou, para todas as porcentagens de substituição, a resistência à compressão da argamassa de cimento Portland.

4. Com relação à evolução da resistência a compressão simples com o tempo de cura, os resultados indicaram que, embora a resistência das argamassas com aditivos seja superior à da argamassa de referência para todas as idades estudadas, o melhor comportamento é observado após 28 dias de cura em água, indicando que as pozolanas aceleraram as reações de hidratação do cimento, sendo a metacaolinita mais eficaz neste particular.

5. Acréscimos na resistência a flexão, de até 8%, e decréscimos de até 18%, foram observados, dependendo do teor de substituição e do tipo de adição.

6. Quanto ao uso do desenho fatorial de experimentos na definição do programa experimental, conclui-se que esta técnica é bastante eficaz, uma vez que proporcionou economia de tempo

Tabela 8. Resultados experimentais e previstos pelo modelo para a resistência a compressão simples

Traço	Resultados Experimentais (MPa)		Valores Previstos pelo Modelo (MPa)		Erro (%)	
	TM	MC	TM	MC	TM	MC
	(0,6CP+0,4TM):1,5:0,37	30,05	31,75	30,01	35,59	-0,14
(0,6CP+0,4TM):1,5:0,45	28,45	28,33	29,21	22,19	+2,66	-21,67
(0,8CP+0,2TM):1,5:0,37	31,60	47,56	29,11	46,39	- 7,88	-2,46
(0,8CP+0,2TM):1,5:0,45	31,52	29,53	28,31	33,00	- 10,18	+11,75
(0,7CP+0,3TM):1,5:0,41	31,71	37,79	29,16	34,29	- 8,04	-9,26

Tabela 9. Módulo de ruptura (σ_b) das argamassas após 28 dias de cura em água e após exposição ao ambiente natural

Mistura	σ_b (MPa) – CV(%)			
	28d em Água	28d em Água + 90d ao Ar	28d em Água + 135d ao Ar	28d em Água + 180d ao Ar
1:1,5:0,45	5,50 – 0,83	7,31 – 5,99	8,04 – 6,63	-
(0,80CP+0,20TM):1,5:0,45	5,97 – 1,55	-	8,25 – 5,18	-
(0,70CP+0,30TM):1,5:0,45	4,67 – 1,09	6,69 – 4,63	-	7,67 – 7,59
(0,65CP+0,65TM):1,5:0,45	5,19 – 2,64	-	6,35 – 2,50	8,14 – 2,09
(0,60CP+0,40TM):1,5:0,45	4,70 – 2,59	5,65 – 6,51	-	7,26 – 6,63
(0,50CP+0,50TM):1,5:0,45	5,01 – 2,85	-	5,33 – 8,35	-
(0,80CP+0,20MC):1,5:0,45	5,51 – 0,08	-	7,27 – 8,19	-
(0,70CP+0,30MC):1,5:0,45	5,57 – 13,2	6,59 – 12,3	-	7,68 – 3,07
(0,65CP+0,35MC):1,5:0,45	4,51 – 19,4	-	-	6,86 – 8,28
(0,60CP+0,40MC):1,5:0,45	4,74 – 7,85	5,31 – 7,16	-	7,86 – 11,0
(0,50CP+0,50MC):1,5:0,45	5,05 – 7,63	-	6,62 – -	-

e recursos, além de conduzir a um modelo matemático para a resistência a compressão, cujos resultados apresentaram boa correlação com os resultados experimentais para os níveis dos fatores investigados.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à CAPES e ao CNPq o apoio financeiro e a doação dos materiais pozolânicos pela Itapessoca Agro Industrial S.A e Cerâmica Cemarisa Ltda.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ASTM - American Society for Testing and Materials. Fly ash and raw or calcined natural pozzolan for use as mineral admixture in Portland cement concrete. ASTM 618 C. In: Anual Book of ASTM standards, Philadelphia, USA, 1992. 3p.
- ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Areia normal para ensaio de cimento, especificação brasileira. Rio de Janeiro, NBR – 7214, 1982. 7p.
- ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Determinação de massa específica real. Rio de Janeiro, NBR-6474, 1984. 4p.
- ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Cimento Portland – Determinação da resistência a compressão. Rio de Janeiro, NBR – 7215, 1991. 7p.
- ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Materiais pozolânicos - Determinação de atividade pozolânica com cimento Portland - Índice de atividade pozolânica com cimento. Rio de Janeiro, NBR-5752, 1992. 3p.
- BARATA, M.S. Concreto de alto desempenho no Estado do Pará: Estudo de 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 metacaolim. Porto Alegre: UFRS, 1998. 150p. Dissertação Mestrado
- BARONIO, G.; BINDA, L. Study of the pozzolanicity of some bricks and clays. Construction and Building Materials, UK, v.11, n.1, p.41-46, 1997.
- BREDY, P.; CHABANNET M.; PERA, J. Microstructure and porosity of metakaolin blended cements. Proceedings of the Materials Research Society Symposium, USA, v.137, p.431-436, 1989.
- COLENAN, N.J.; PAGE, C.L. Aspects of pore solution chemistry of hydrated cement pasted containing metakaolin. Cement and Concrete Research, USA, v.27, n.1, p.147-154, 1997.
- COOK, D.J. Calcined clay, shale and other soils. In: SWAMY, R.N. Cement replacement materials, London: Blackie and Son Ltd, 1986. cap. 2, p.40-72.
- FARIAS FILHO, J. Influência da metacaolinita e do tijolo queimado moído na durabilidade de compósitos fibra de sisal-argamassa. Campina Grande: UFPB, 1999. 107p. Dissertação Mestrado
- LEA, F.M. The chemistry of pozzolans. In: PROCEEDINGS OF THE THIRD SYMPOSIUM ON THE CHEMISTRY OF CEMENT, Stockolm, 1938. p.460-490.
- ORIOLO, M.; PERA, J.L. Pozzolanic activity of metakaolin under microwave treatment. Cemente and Concrete Research, USA, v.25, n.2, p.265-270, 1995.
- KHATIB, J.M.; SABIR, B.B.; WILD, S. Some Properties of metakaolin paste and mortar. In: DHIR, R.K.; DYER, T.D. Concrete for environment enhancement and protection. London: E&FN SPON, 1996. p.637-643.
- RILEM TECHNIAL COMMITTEE 49 TFR. Test for the determination of modulus of rupture and limit of proportionality of thin fibre reinforced cement sections. Materials and Structures, v.17, n.102, p.441-443, 1984.
- ROLIM, J.S. Influência da adição de pozolanas na resistência à compressão de argamassas de cimento Portland. Campina Grande: UFPB, 1999. 60p. Relatório Iniciação Científica
- SILVA, P.S. de; GLASSER, F.P. Pozzolanic activation of metakaolin. Advanced Cement Research, USA, v.4, n.16, p.167-178, 1992.
- SOUSA S.P. Ciência e tecnologia das argilas. São Paulo: Edgard Blucher, v.2, p.409-854, 1992.
- TAYLOR, H. F. W. Cement chemistry. London: Thomas Telford, 1997. 459p.
- WILD, S.; KHATIB, J.M.; CRAYTHORNE, M.J. Strength development of mortar containing metakaolin. PROCEEDINGS OF THE FIFTH INTERNATIONAL CONFERENCE ON MODERN BUILDING MATERIALS, STRUCTURES AND TECHNIQUES, Vilnius, Lituânia, 1997. p.58-63.
- WILD, S.; KHATIB, J.M.; JONES, A. Relative strength, pozzolanic activity and cement hydration in superplasticised metakaolin concrete. Cement and Concrete Research, USA, v.26, n.10, 1996. p.1537-1544.
- WILD, S.; KHATIB, J.; SABIR, B.B.; ADDIS, S.D. The potential of fired brick clay as partial cement replacement material. In: DHIR, R.K.; DYER, T.D. Concrete for environment enhancement and protection. London: E&FN SPON, 1996. p.685-696.
- ZAMPIERI, V.A. Mineralogia e mecanismos de ativação e reação das pozolanas de argilas calcinadas. São Paulo: USP, 1989. 191p. Dissertação Mestrado