

## Resistência à compressão residual e mineralogia de cimentos LC<sup>3</sup> expostos a elevadas temperaturas

### Residual compressive strength and mineralogy of LC<sup>3</sup> cements exposed to elevated temperatures

Letícia Aparecida Mikulis<sup>1</sup>, Guilherme Rodrigues Lima<sup>1</sup>,  
Gustavo de Miranda Saleme Gidrão<sup>1</sup>, Laura Silvestro<sup>1</sup> 

<sup>1</sup>Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Coordenação de Engenharia Civil. Av. Profa. Laura Pacheco Bastos, 800, 85053-525, Guarapuava, PR, Brasil.

e-mail: leticiamikulis@gmail.com, guilhermelima.2018@alunos.utfpr.edu.br, gidrao@utfpr.edu.br, laurasilvestro@utfpr.edu.br

#### RESUMO

Este estudo teve por objetivo avaliar a resistência à compressão residual de argamassas de cimento LC<sup>3</sup> após a exposição à elevadas temperaturas (200, 400, 600, 800 e 1000 °C), em comparação com uma argamassa de cimento Portland (CP). Paralelamente, o efeito da temperatura na mineralogia de ambas as composições foi avaliado através da técnica de difração de raios-X (DRX). Os resultados de resistência à compressão revelaram que as argamassas à base de cimento LC<sup>3</sup> apresentaram um desempenho mecânico equivalente ao das argamassas à base de CP após 28 dias de hidratação, independentemente das temperaturas testadas (23, 200 e 320 °C). Adicionalmente, os resultados de DRX indicaram que, mesmo com a decomposição da etringita e das fases AFm a partir de 200 °C, não foram observadas reduções na resistência à compressão dos sistemas LC<sup>3</sup> para temperaturas de até 320 °C. Foi identificada a formação da fase gheleinita nos sistemas LC<sup>3</sup> para temperaturas superiores a 800 °C. Este estudo demonstrou que os sistemas LC<sup>3</sup> exibiram um comportamento mecânico equivalente ao CP quando submetidos a altas temperaturas. Esses resultados oferecem contribuições significativas para a validação e potencial aplicação prática desse cimento alternativo com menor impacto ambiental.

**Palavras-chave:** cimento; LC<sup>3</sup>; temperatura; difração de raios-X.

#### ABSTRACT

This study aimed to evaluate the residual compressive strength of LC<sup>3</sup> cement mortars after exposure to high temperatures (200, 400, 600, 800, and 1000 °C), in comparison to a Portland cement (PC) mortar. Concurrently, the effect of temperature on the mineralogy of both compositions was assessed using X-ray diffraction (XRD) analysis. The compressive strength results revealed that LC<sup>3</sup> cement-based mortars exhibited mechanical performance equivalent to PC-based mortars after 28 days of hydration, regardless of the tested temperatures (23, 200, and 320 °C). Additionally, XRD results indicated that even with the decomposition of ettringite and AFm phases starting at 200 °C, there were no reductions in the compressive strength of LC<sup>3</sup> systems up to 320 °C. The formation of gheleinite phase was identified in LC<sup>3</sup> systems at temperatures above 800 °C. This study demonstrated that LC<sup>3</sup> systems displayed mechanical behavior equivalent to PC when subjected to high temperatures. These findings offer significant contributions to the validation and potential practical application of this environmentally-friendly alternative cement.

**Keywords:** cement; LC<sup>3</sup>; temperature; X-ray diffraction.

#### 1. INTRODUÇÃO

O ramo da construção civil tem grande expressividade na economia brasileira e mundial, sendo o cimento o insumo fundamental dessa cadeia produtiva, constituinte primordial para concretos e argamassas. A indústria cimentícia é responsável por cerca de 8–9% das emissões globais de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) [1], sendo este o principal gás causador do efeito estufa. Conforme o Sindicato Nacional da Indústria do Cimento, em 2019,

foram emitidas 0,564 toneladas de CO<sub>2</sub> para cada tonelada de cimento produzida no Brasil, contra uma média mundial de 0,633 t CO<sub>2</sub>/t cimento [2]. Das fontes de emissões de CO<sub>2</sub> provenientes da fabricação de cimento, cerca de 50% das emissões são resultantes do processo de calcinação, 10% ao seu transporte e uso de eletricidade e os 40% restantes provenientes da queima de combustíveis fósseis [3, 4].

Devido à crescente demanda apresentada pelo setor cimenteiro, se faz necessário a procura por meios de mitigar os impactos ambientais que são gerados pela sua produção, sendo crucial uma redução média anual de 4% de emissões de CO<sub>2</sub> até 2030 do setor, a fim de que se possa atingir o Cenário de Emissões Líquidas Zero (NZE) até 2050 [5]. Conforme o roteiro Cement Technology Roadmap as quatro estratégias mais eficientes para que se possa reduzir de maneira eficaz as emissões de CO<sub>2</sub> a curto e longo prazo é por meio da: i) redução da quantidade de clínquer no cimento, ii) utilização de combustíveis alternativos com menor emissão de dióxido de carbono, iii) melhorar a eficiência energética e iv) implantação de tecnologias inovadoras como a captura, estocagem e utilização de carbono [5-7].

Uma alternativa para reduzir a quantidade de clínquer no cimento é por meio do emprego de materiais cimentícios suplementares (MCS). Os MCS mais empregados no Brasil são as cinzas volantes, escórias de alto forno, argilas calcinadas e o filer de calcário. Contudo, a disponibilidade de alguns destes materiais é limitada em várias regiões e o aumento do valor da escória de alto forno devido a sua demanda crescente [8], destaca-se como um limitante para o uso mais amplo desse material. Por outro lado, a argila calcinada e o calcário são materiais com ampla disponibilidade para atender a demanda da indústria de cimento, já que são procedentes de depósitos geológicos naturais, não necessitando de qualquer outro processo produtivo para a sua geração [9]. A distribuição geográfica desses materiais atenderia a indústria cimenteira já que possuem reservas de argila comum e calcário em todo território nacional [10].

Nessa conjuntura, é importante considerar que grandes distâncias de transporte de matérias-primas para a produção de cimentos podem acarretar emissões de gases do efeito estufa e custos expressivos, impactando significativamente nas análises do ciclo de vida dos materiais. Tais aspectos limitam e restringem o raio de alcance dos depósitos de argila e calcário com potencial para aplicação na produção deste tipo de cimento para uma dada região. Nas análises quantitativas realizadas por MILLER [11] a respeito do impacto ambiental da MCS considerando como base as emissões de gases de efeito estufa verificou-se que o transporte, tanto em termos de distância quanto de modo, pode superar os benefícios associados ao uso destes materiais. CORDOBA *et al.* [12] observaram que para distâncias de transporte relativamente curtas (<500 km) e níveis de substituição de cimento por MCS de até 25%, a influência do transporte nas emissões de CO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup> é insignificante ( $\leq 1,12\%$ ). No entanto, para distâncias de transporte longas (>2500 km), o CO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup> relacionado ao transporte de MCS pode atingir valores de 9,62%, o que poderia contrapor a redução das emissões devido ao uso de MCS. Esses valores seriam ainda mais significativos para maiores teores de substituição de CP por MCS, como é o caso dos cimentos *Limestone Calcined Clay Cement* (LC<sup>3</sup>).

O LC<sup>3</sup> é um tipo de cimento composto por argila calcinada e filer calcário. Essa mistura ternária desenvolvida recentemente pode reduzir em até 50% o teor de clínquer, visando assim, diminuir de 25 a 35% das emissões de CO<sub>2</sub> provenientes da fabricação do CP [13]. O traço de LC<sup>3</sup> mais empregado em pesquisas, tem como proporções em massa de 50% de clínquer, 30% de argila calcinada, 15% de calcário e 5% de sulfato de cálcio [9]. Segundo ANTONI *et al.* [14], a substituição e incorporação de metacaulim e calcário em cimento Portland podem proporcionar um bom desempenho em idades precoces das matrizes cimentícias. Quando empregado argilas calcinadas com um teor de caulinita igual ou superior a 40%, a resistência à compressão é semelhante ao do cimento Portland Comum a partir de 7 dias. Deve-se ter em vista que o principal fator predominante para a evolução da resistência é o teor de caulinita nas argilas, correspondendo por mais de 95% da variação a partir de 7 dias [15]. Quando comparado o desenvolvimento de resistência a compressão entre concretos produzidos com CP e LC<sup>3</sup>, tendo proporções semelhantes de mistura, os concretos produzidos com LC<sup>3</sup> apresentaram resistência à compressão superiores em todas as idades até 1 ano, sendo maiores que 50 MPa após transcorrido esse tempo [16].

Devido ao grande potencial de emprego do LC<sup>3</sup> no setor da construção civil, tornou-se necessário o estudo sobre sua resistência quando submetidos à altas temperaturas. A ocorrência de incêndios além dos prejuízos materiais e possíveis fatalidades, provoca danos nas estruturas das edificações, podendo levar a estrutura de concreto à ruína parcial ou total e acarretando altos custos de recuperação e reconstrução. Essas alterações se dão pelo fato de que as altas temperaturas alteram as propriedades químicas e físicas do concreto, apesar de suas características de incombustibilidade e baixa difusividade térmica. Contudo, verifica-se que os estudos que avaliaram o comportamento de cimentos LC<sup>3</sup> frente à elevadas temperaturas encontram-se em fase inicial [17–19]. Diante disso, este estudo tem como objetivo avaliar a influência de altas temperaturas na resistência à compressão residual de argamassas de cimento LC<sup>3</sup> em comparação à uma argamassa de cimento Portland e as alterações na mineralogia das matrizes cimentícias.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1. Materiais

Para o desenvolvimento da pesquisa foi utilizado um cimento Portland de alta resistência inicial - resistente a sulfatos (CP V-ARI-RS), fabricado segundo a NBR 16697 [20]. A escolha desse tipo de cimento se deu devido ao composto apresentar baixo teor de adições, diminuindo assim a possibilidade de interferências nos resultados. A norma NBR 16697 [20] estabelece um teor de material carbonático de até 10% para cimentos CP V. O metacaulim (MK) utilizado no estudo é de origem comercial. O mesmo pode ser considerado, basicamente, um alumino silicato amorfo, formado a partir da calcinação de argilas contendo caulinita. A calcinação da argila normalmente ocorre em temperaturas entre 600 e 800 °C resultando assim na ativação térmica da caulinita. Também foi utilizado um filer calcário (FC) para a produção do cimento LC<sup>3</sup>. Os materiais empregados foram caracterizados através das técnicas de fluorescência de raios-X (FRX), granulometria a laser e massa específica, conforme resultados apresentados na Tabela 1. A análise química dos elementos foi realizada em um espectrômetro EDX-700 (Schimadzu). O estudo de granulometria a laser foi realizado por meio do equipamento S3500 (Microtrac). Por fim, a determinação da massa específica se deu através dos procedimentos especificados na NBR 16605 [21].

O ensaio de difração de raios-X (DRX) do CP, MK e filer calcário foi realizado em um difratômetro Miniflex (Rigaku), operando com 30 kV/15 mA, radiação de CuK $\alpha$ , intervalo de análise de 5–70° 2 $\theta$  e passo de 0.05° 2 $\theta$ . A identificação das fases cristalinas da amostra foi realizada no software HighScore Plus utilizando a base de dados ICDD (*International Centre for Diffraction Data*). Como pode ser observado na Figura 1, o MK apresenta um halo amorfo expressivo e a presença de picos cristalinos de quartzo. Já o filer calcário é predominantemente composto por calcita.

Foi empregada uma areia natural quartzosa de leito de rio oriunda do município de Guarapuava, como agregado miúdo. O agregado miúdo foi caracterizado através dos ensaios de (i) absorção de água, seguindo os procedimentos da NBR 16916 [22], (ii) composição granulométrica, seguindo os procedimentos da NBR 17054 [23] e (iii) massa específica seguindo a NBR 9776 [24]. A distribuição granulométrica do agregado é apresentada na Figura 2. O agregado miúdo é caracterizado por um módulo de finura de 1,94. Além disso, o agregado apresentou massa específica de 2,8 g/cm<sup>3</sup> e teor de absorção de água de 0,68%.

No estudo também foi empregado o aditivo superplastificante (SP) à base de policarboxilato para garantir o mesmo índice de consistência das argamassas produzidas sem alterar a relação água/cimento da mistura. Conforme o fabricante a densidade do aditivo é de 1,12 kg/L e a dosagem recomendada varia entre 0,2% e 5,0% em relação à massa de cimento.

**Tabela 1:** Composição química e propriedades físicas do CP, MK e filer calcário.

PROPRIEDADES	CP	MK	FC
<i>Composição química (%)</i>			
SiO <sub>2</sub>	31,88	56,27	1,91
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,27	42,40	0,78
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,23	0,44	0,63
CaO	47,25	–	53,01
SO <sub>3</sub>	2,92	–	0,06
K <sub>2</sub> O	1,91	0,67	0,08
TiO <sub>2</sub>	0,63	0,02	–
MnO	0,11	0,01	–
MgO	–	–	2,40
Perda ao fogo	4,80	0,59	41,13
<i>Propriedades físicas</i>			
D10 (μm)	3,17	1,65	2,93
D50 (μm)	13,39	6,69	10,72
D90 (μm)	37,85	33,30	35,16
Massa específica (g/cm <sup>3</sup> )	3,09	2,78	2,75

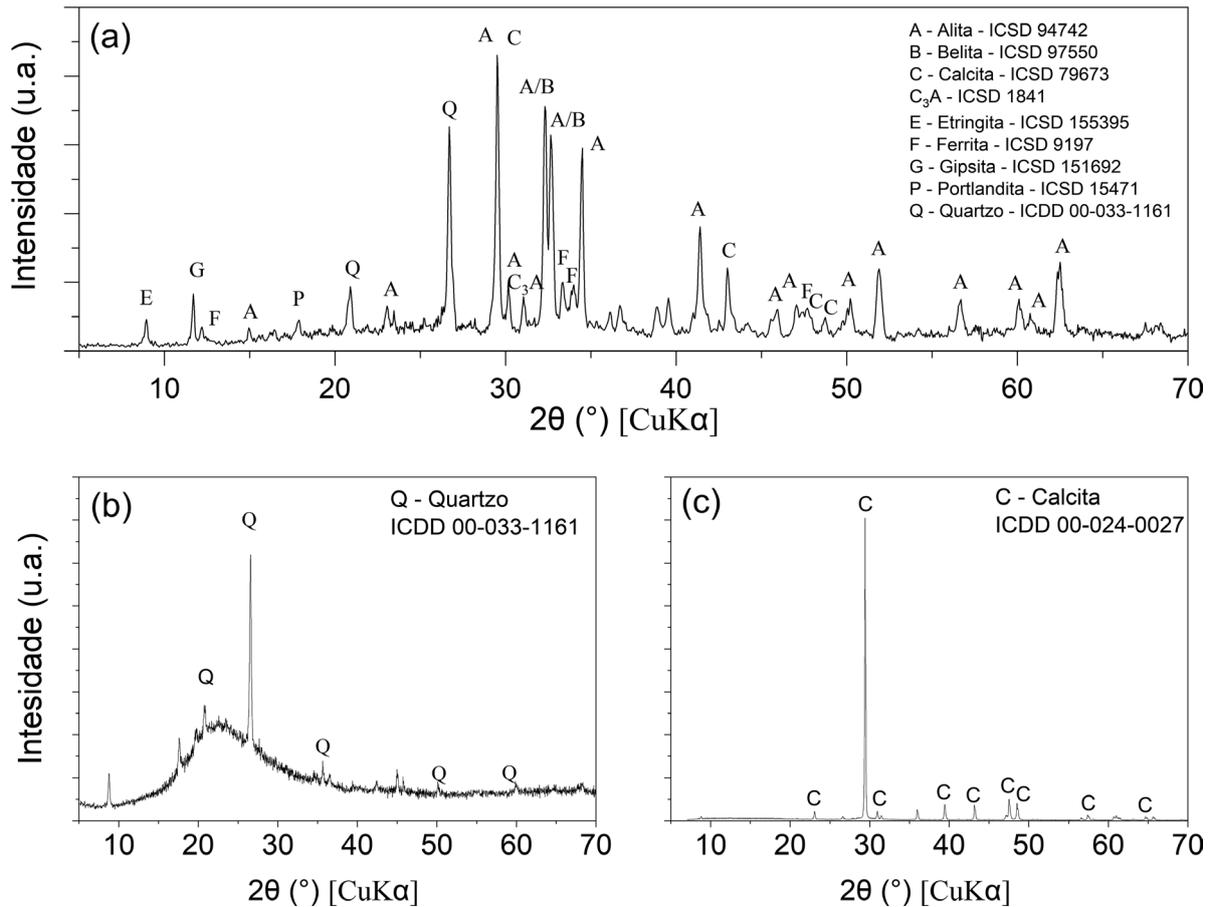


Figura 1: Difratograma do (a) cimento Portland, (b) metacaulim e (c) filer calcário utilizados.

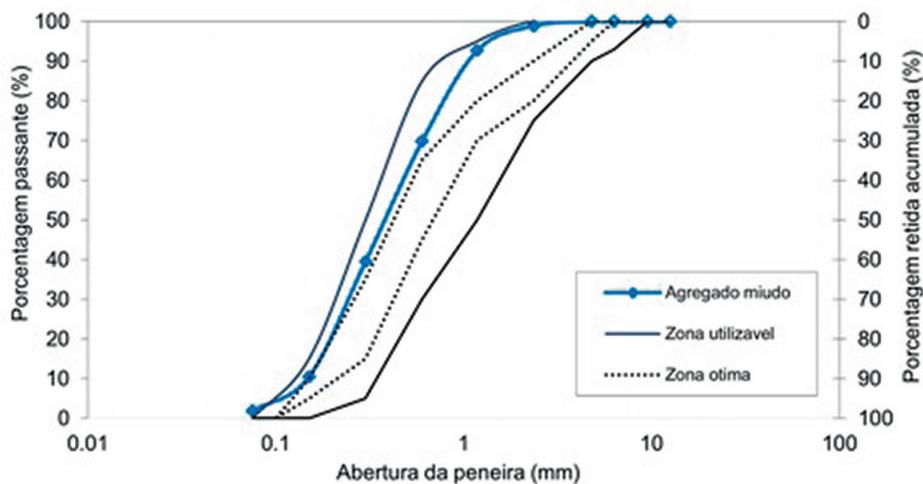


Figura 2: Distribuição granulométrica do agregado miúdo e zonas ótima e utilizável estabelecidas pela NBR 7211 [25].

## 2.2. Composições avaliadas

Desenvolveram-se duas composições de argamassa para o estudo a base de: (i) Cimento Portland (CP) e (ii) cimento LC<sup>3</sup>, de acordo com as composições apresentadas na Tabela 2. A relação água/cimento empregada foi de 0,48 e o traço padrão de aglomerante: areia de 1:3 [26]. Considerou-se um teor de material carbonático de 10% na composição do cimento Portland empregado [20]. A dosagem de MK e filer calcário levou em consideração esse percentual atendendo a composição usual de cimentos LC<sup>3</sup> (55% de clínquer + sulfato de cálcio, 30%

de argila calcinada e 15% de filer calcário). O teor de aditivo foi definido experimentalmente a fim de se obter um índice de consistência da argamassa de  $250 \pm 10$  mm, sendo o ensaio realizado de acordo com a NBR 13276 [27]. A dosagem em relação a massa de aglomerante estabelecida para (i) CP e (ii) cimento LC<sup>3</sup>, foram de 0,37% e 0,93%, respectivamente. O processo de mistura das argamassas se deu por meio do descrito na NBR 7215 [26]. Os corpos de prova de argamassa foram submetidos a cura submersa em água saturada com cal, permanecendo nesta condição até as idades de 28 e 56 dias, sendo posteriormente expostos a diferentes temperaturas (conforme procedimento descrito no item 2.3) e, em seguida, após resfriamento, determinada a velocidade de pulso ultrassônico e, posteriormente, a resistência à compressão residual dos corpos de prova. Para a análise de difração de raios-X (DRX) foram produzidas pastas de cimento mantendo as proporções apresentadas na Tabela 2, sem a utilização de agregado miúdo e aditivo. As pastas foram preparadas a partir de mistura manual. De maneira similar às argamassas, apenas após 28 dias de cura as amostras de pasta de cimento foram inseridas na mufla e expostas a diferentes temperaturas (0 – 1000 °C).

### 2.3. Detalhes do aquecimento das amostras

Para realização da simulação de incêndio foi utilizado um Forno/Mufla 16L 20006/DI da empresa Lucadema, onde as amostras foram aquecidas a uma taxa de 10°C/min até atingir a temperatura desejada, após a obtenção da mesma foram mantidos os corpos de provas (CPs) no interior por uma hora. Posteriormente os CPs foram mantidos dentro da mufla até a estabilização da temperatura, para evitar choques térmicos. No entanto, ao tentar atingir a terceira faixa de temperatura estipulada para ensaio (~ 400 °C) os CPs apresentaram um comportamento explosivo, característico com o fenômeno de *spalling* explosivo, como ilustrado na Figura 3. Sua ocorrência se dá especialmente pela pressão excessiva nos poros, resultando em perda de seção e redução na capacidade de carga de um elemento. Este fenômeno ocorre de forma violenta e instantânea, com grande liberação de energia. Outro aspecto apontado como influenciador para o fenômeno de *spalling*, são as tensões térmicas biaxiais compressivas paralelas à superfície aquecida, que geram fratura frágil e flambagem por delaminação [28, 29]. Destaca-se que a taxa de aquecimento da mufla disponível no laboratório não permitia ajuste, não sendo possível realizar uma redução da taxa de 10°C/min, com o intuito de minimizar o comportamento explosivo dos corpos

Tabela 2: Composição unitária das argamassas avaliadas.

TRAÇO	CP	MK	FC	ÁGUA	AREIA	SP (%) <sup>a</sup>
CP	1,0	–	–	0,48	3,0	0,37
LC <sup>3</sup>	0,61	0,3	0,09	0,48	3,0	0,93

<sup>a</sup> Em relação à massa de aglomerante.

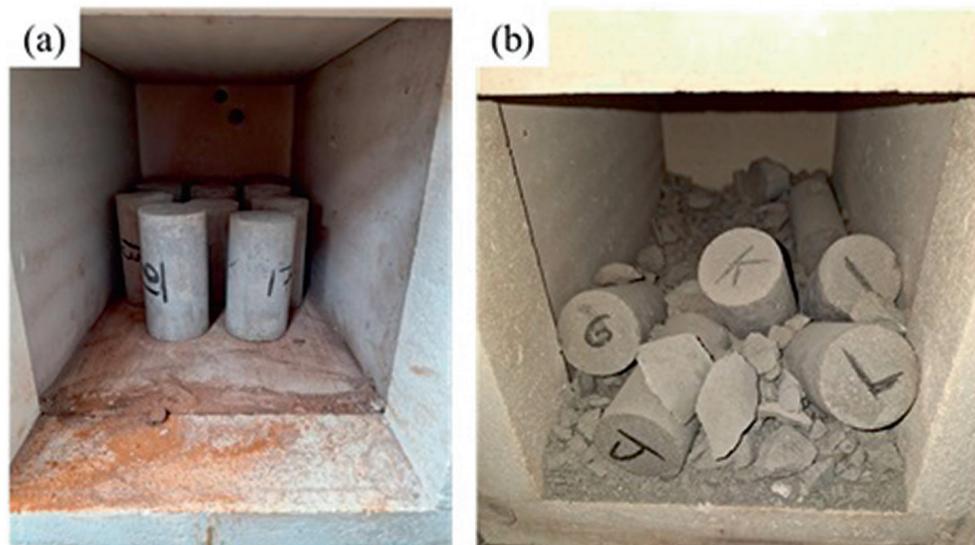


Figura 3: Corpos de prova cilíndricos de argamassa na mufla (a) antes da exposição à altas temperaturas e (b) após o fenômeno de *spalling* explosivo.

de prova de argamassa. Desta forma, como não foi possível ajustar a taxa de aquecimento e minimizar o comportamento de *spalling* explosivo, as argamassas foram avaliadas até a temperatura de 320°C. Contudo, para as pastas de cimento, foi possível a avaliação de temperaturas de aquecimento de até 1000°C.

## 2.4. Métodos de ensaio

### 2.4.1. Resistência à compressão e determinação da velocidade de pulso ultrassônico (VPU)

O estudo da resistência à compressão de CPs cilíndricos de argamassa de 50 × 100 mm foi realizado conforme a NBR 7215 [30]. Após o processo de cura submersa em água com cal até completar 48 horas antes do ensaio de compressão, os CPs foram retificados para regularização da superfície e mantidos em uma estufa com temperatura constante de 100°C até a realização dos ensaios, exceto para as amostras as quais foram separadas para testes na faixa de temperatura ambiente (23°C). Inicialmente, determinou-se a velocidade de pulso ultrassônico dos CPs, por meio do equipamento Ultrasonic detector (modelo ZBL-U5100), em seguida, foi verificada a resistência a compressão das amostras, através da máquina universal de ensaios EMIC (SISTEMA 300/3000 – modelo DL-30000). Sendo realizado o ensaio em CPs com 28 e 56 dias de cura. Paralelamente, foram registradas imagens de microscopia óptica (marca VEDO) da superfície dos corpos de prova de argamassa após exposição a elevadas temperaturas, apenas como uma análise qualitativa do efeito da temperatura.

### 2.4.2. Difração de raios-X (DRX)

A composição mineralógica das de pastas de cimento foi avaliada na idade de 28 dias após exposição à diferentes temperaturas (temperatura ambiente, 200, 400, 600, 800 e 1000 °C) através do ensaio de DRX, utilizando um difratômetro Miniflex 600 (Rigaku), operando com 40 kV, radiação de CuK $\alpha$ , intervalo de análise de 3–70° 2 $\theta$  e passo de 0.05° 2 $\theta$ . Inicialmente, as amostras foram moídas em pequenos fragmentos utilizando almofariz e pistilo. Posterior à moagem, as rações de hidratação do cimento foram interrompidas através da técnica de troca de solvente utilizando álcool isopropílico. As amostras permaneceram imersas no álcool por aproximadamente 30 minutos e depois foram filtradas e secas em estufa a 40 °C por 24h e, posteriormente, passaram por um processo de moagem manual e peneiradas em peneira com malha de 53  $\mu$ m. A identificação das fases cristalinas das pastas foi realizada no software HighScore Plus utilizando a base de dados ICDD (*International Centre for Diffraction Data*).

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1. Resistência à compressão

Os resultados de resistência à compressão das argamassas de CP e LC<sup>3</sup> após 28 e 56 dias são apresentados na Figura 4 e Figura 5, respectivamente. Como mencionado previamente, devido ao comportamento explosivo dos corpos de prova em decorrência da impossibilidade de um ajuste da taxa de aquecimento da mufla utilizada no ensaio, não foi possível determinar a resistência à compressão residual das argamassas para temperaturas superiores (> 320 °C). Tal como previsto, a resistência a compressão com o passar dos dias aumentou para os dois traços. Isso se dá pois, à medida que a hidratação vai progredindo, a porosidade das argamassas progressivamente se reduz e os vazios presentes são tomados pelos compostos formados no transcorrer do tempo de cura, melhorando assim a resistência, entre outras características. Aos 28 dias, verifica-se que a argamassa de LC<sup>3</sup>, mesmo com um teor de clínquer aproximadamente 50% inferior, apresentou resistência à compressão equivalente aos traços de CP. Esse comportamento já foi previamente reportado na literatura em relação à resistência de cimentos LC<sup>3</sup> [31, 32]. Verifica-se que essa tendência se mantém para as demais temperaturas avaliadas (200 e 320 °C). Esse comportamento mecânico equivalente entre as argamassas de cimento LC<sup>3</sup> e CP pode ser atribuído ao efeito sinérgico existente entre o MK e o FC, formando as fases AFm (hemicarboaluminato e monocarboaluminato). Este aspecto será melhor abordado na seção 3.3.

Contudo, aos 56 dias, é possível observar que a argamassa de cimento LC<sup>3</sup> apresentou um acréscimo de aproximadamente 38% na resistência à compressão em comparação ao traço de CP para uma temperatura de 23 °C, o que pode estar relacionado à formação continuada das fases AFm e à atividade pozolânica características de MCS como o MK em idades mais avançadas [33]. Nesse contexto, ZUNINO e SCRIVENER [34] observaram que a precipitação de hidratos continua na solução de poros preenchidos entre 90 dias e 3 anos nos sistemas LC<sup>3</sup>, levando a uma redução significativa na porosidade total dos sistemas ao longo do tempo.

Adicionalmente, verificam-se acréscimos entre 32% e 50% nos valores de resistência à compressão aos 28 dias quando as argamassas de CP e LC<sup>3</sup> são submetidas a temperaturas de 200 °C e 320 °C (Figura 4). Uma tendência similar também foi observada para os valores de resistência à compressão aos 56 dias (Figura 5). De

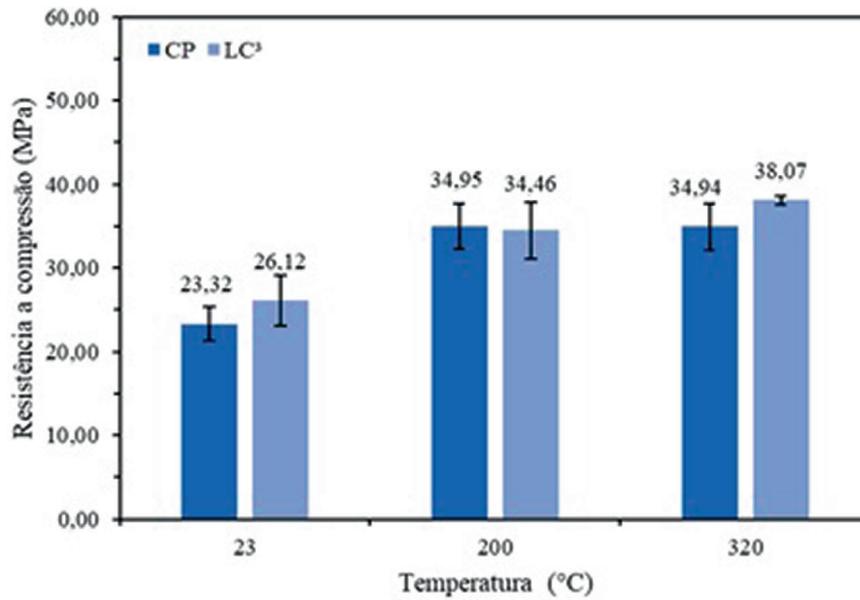


Figura 4: Resistência à compressão aos 28 dias das argamassas de CP e LC<sup>3</sup>.

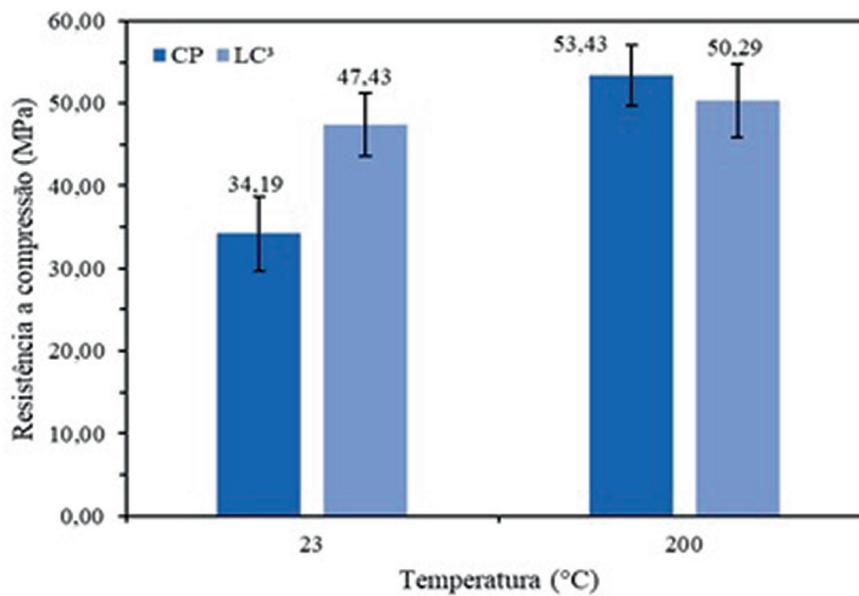


Figura 5: Resistência à compressão aos 56 dias das argamassas de CP e LC<sup>3</sup>.

acordo com MA *et al.* [35], até cerca de 300 °C, a hidratação das partículas de cimento não hidratados melhora devido a uma condição de autocura resultante da alta temperatura e da evaporação da água, o que ajuda a explicar os acréscimos de resistência observados neste estudo. Os resultados obtidos indicam que mesmo com teores de clínquer expressivamente inferiores, para temperaturas de exposição de até 320 °C, os cimentos LC<sup>3</sup> apresentam desempenho equivalente do ponto de vista mecânico às argamassas de CP. GUNJAL e KONDRAIVENDHAN [18] verificaram que a resistência à compressão de concretos de CP e LC<sup>3</sup> diminuiu para temperaturas superiores à 200 °C, atingindo reduções significativas após 400 °C. De maneira similar, CAO *et al.* [17] reportaram que a resistência à compressão residual de argamassas de CP e LC<sup>3</sup> permaneceu constante ou aumentou ligeiramente da temperatura ambiente até 300 °C e diminuiu abruptamente a partir de 400 °C. Até 300 °C, a decomposição da etringita (AFt), monocarboaluminato (Mc) e C-(A)-S-H teve pouco efeito nas propriedades mecânicas das argamassas.

Os valores apresentados na Tabela 3 ilustram os resultados da análise de variância (ANOVA) da resistência à compressão aos 28 dias, onde é possível observar que a variável independente “Tipo de Cimento” não

**Tabela 3:** Análise de variância (ANOVA) dos resultados de resistência à compressão aos 28 dias.

VARIÁVEL	SOMA DOS QUADRADOS	GRAUS DE LIBERDADE	MÉDIA QUADRÁTICA	P-VALOR	SIGNIFICÂNCIA
Tipo de cimento	17,81096	1	17,81096	0,12918	Não significativo
Temperatura	637,43294	2	318,71647	4,07651E-8	Significativo
Interação	13,95811	2	6,97905	0,39208	Não significativo
Erro	142,20778	20	7,1109	–	–
Total	847,21575	25	–	–	–

**Tabela 4:** Análise de variância (ANOVA) dos resultados de resistência à compressão aos 56 dias.

VARIÁVEL	SOMA DOS QUADRADOS	GRAUS DE LIBERDADE	MÉDIA QUADRÁTICA	P-VALOR	SIGNIFICÂNCIA
Tipo de cimento	113,29956	1	113,29956	0,02147	Significativo
Temperatura	542,97248	1	542,97248	5,82712E-5	Significativo
Interação	298,1888	1	298,1888	8,92974E-4	Significativo
Erro	236,8042	14	16,91459	–	–
Total	1155,05229	17	–	–	–

apresenta influência significativa sobre a variável de resposta, reforçando o comportamento equivalente entre cimento Portland e LC<sup>3</sup> avaliados neste estudo. Em contrapartida, a temperatura exerce influência significativa sobre a resistência à compressão, em decorrência do efeito de cura previamente discutido. Na Tabela 4 são apresentados os resultados da ANOVA dos resultados de resistência à compressão aos 56 dias. A mesma tendência se manteve em relação à influência significativa da temperatura. Além disso, verifica-se uma influência significativa do tipo de cimento sobre a variável de resposta, evidenciando o desempenho superior do traço de cimento LC<sup>3</sup> em idades posteriores.

### 3.2. Velocidade de pulso ultrassônico

A determinação da velocidade de pulso ultrassônico (VPU) a partir do ensaio de ultrassom consiste em uma técnica não destrutiva que fornece alguns indicativos sobre a porosidade dos materiais cimentícios. Segundo MEHTA e MONTEIRO [36], esse dispositivo faz com que ondas longitudinais de pulso ultrassônico que variam de 20 kHz a 150 kHz passem pelas matrizes cimentícias, medindo assim o tempo levado de percurso dessas ondas. As velocidades médias da propagação da onda de pulso ultrassônico são dadas por meio da razão entre as distâncias entre os transdutores e tempo de percurso das ondas, tais valores permitem avaliar de maneira indireta a porosidade e o módulo dinâmico de elasticidade das amostras. Os resultados de VPU das argamassas de CP e LC<sup>3</sup> obtidos para 28 e 56 dias de cura são apresentados na Figura 6 e Figura 7, respectivamente. É possível observar que, no geral, a VPU das argamassas de CP e LC<sup>3</sup> são semelhantes independentemente da temperatura e idade de ensaio, corroborando com os resultados de resistência à compressão previamente apresentados. Além disso, verifica-se uma redução da VPU com o aumento da temperatura de exposição de ambas as argamassas (LC<sup>3</sup> e CP), em comparação à temperatura ambiente, o que está de acordo com a acréscimo de resistência à compressão previamente discutido. Isto posto, salienta-se que os valores obtidos de velocidades validam os resultados resistência à compressão, em virtude de que há uma relação entre velocidade e resistência. Nesse contexto, WHITEHURST [37] e RINCÓN *et al.* [38], identificaram uma relação entre a qualidade de concretos e a VPU, onde concretos com uma velocidade da onda ultrassônica superior a 4500 m/s são de excelente qualidade, já concretos com valores de velocidades de 3500 a 4500 m/s são classificados como de ótima qualidade, materiais que tem valores inferiores a esses intervalos de velocidades se enquadram nas classificações bom (3000 < V < 3500 m/s), regular (2000 < V < 3000 m/s) e ruim (V < 2000 m/s). Com base nessa classificação todas as amostras desse estudo estão dentro das classificações excelente e ótima.

Os resultados de resistência à compressão e VPU são corroborados pelas imagens obtidas por microscopia óptica das argamassas de CP e LC<sup>3</sup> submetidas às temperaturas de 23, 200 e 320 °C apresentadas na Figura 8. Como pode ser observado, não foram verificadas mudanças visuais significativas em ambas as matrizes cimentícias para temperaturas de 200 e 320 °C. Um comportamento semelhante foi reportado em estudos prévios sobre o tema [18, 39].

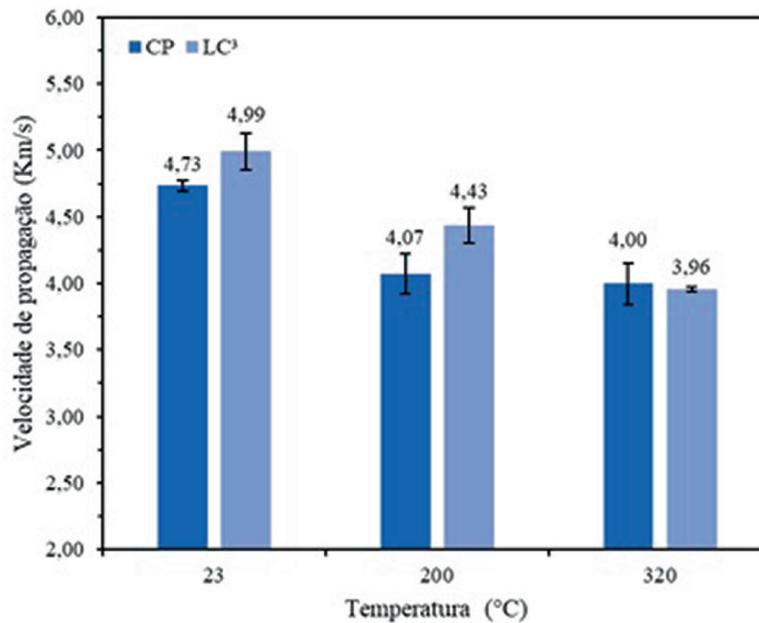


Figura 6: Velocidade de pulso ultrassônico (VPU) aos 28 dias das argamassas de CP e LC³.

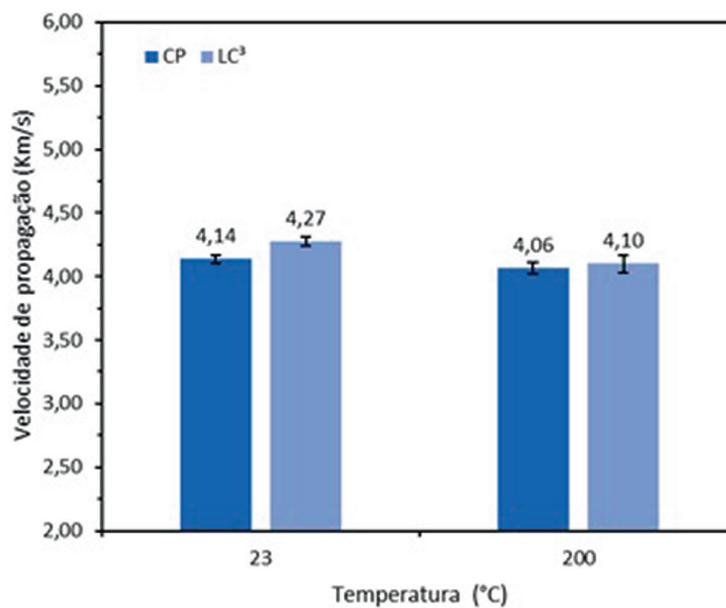
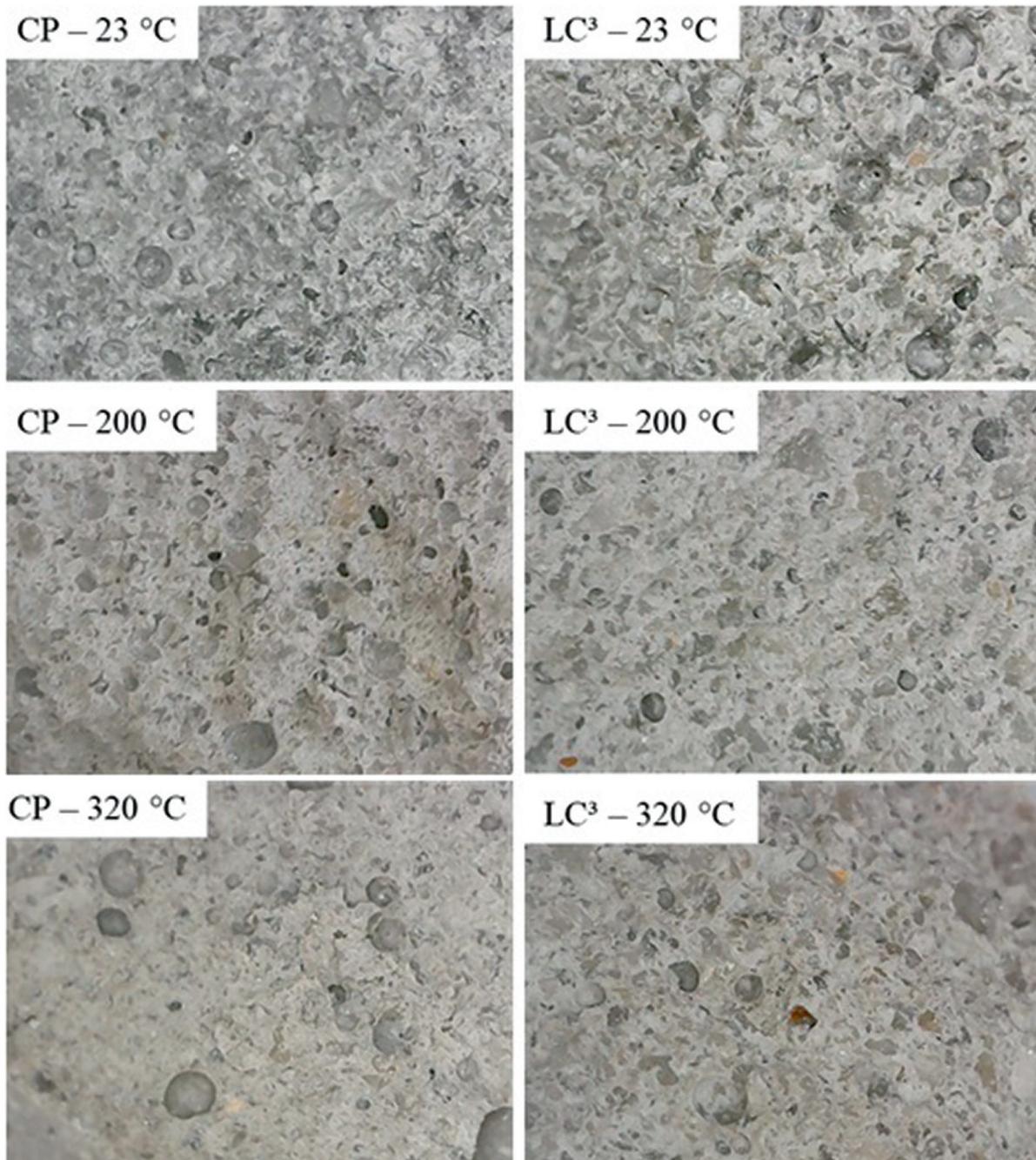


Figura 7: Velocidade de pulso ultrassônico (VPU) aos 56 dias das argamassas de CP e LC³.

### 3.3. Difração de raios-X (DRX)

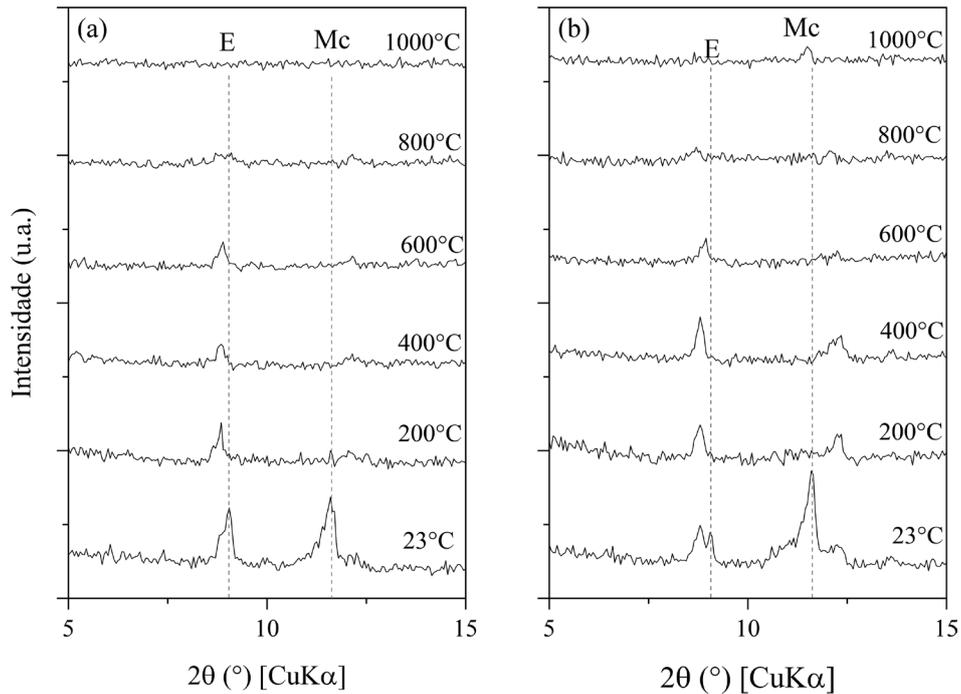
Os resultados da análise de DRX das pastas de CP e LC³ aos 28 dias de hidratação após a exposição a diferentes temperaturas são apresentados na Figura 9 e Figura 10. Como pode ser observado no zoom na região de interesse das fases AFm da Figura 9, verifica-se em temperatura ambiente (23 °C) a presença de etringita (~ 9,05 2θ) e monocarboaluminato – Mc (~ 11,6 2θ) nas matrizes de CP e LC³. Devido à presença de filer calcário no cimento Portland comercial utilizado, a formação de Mc é esperada. Contudo, é possível observar que a intensidade do pico de Mc na amostra de LC³ é superior, o que sugere uma maior formação dessa fase em decorrência do efeito sinérgico entre o MK e o FC. Além disso, não foi identificada a presença de hemicarboaluminato (Hc) nas amostras. Nesse contexto, IPAVEC *et al.* [40] reportaram que na fase inicial da hidratação do cimento Portland contendo calcita, forma-se hemicarboaluminato, que se converte em monocarboaluminato com o passar do tempo de hidratação. De acordo com GEOGET *et al.* [41], o Mc tem um estabilidade termodinâmica superior, o que pode ajudar a explicar os resultados obtidos neste estudo no que tange à inexistência de Hc. Também é possível observar que a partir dos 200 °C, ocorre uma degradação da etringita e Mc em ambas as matrizes



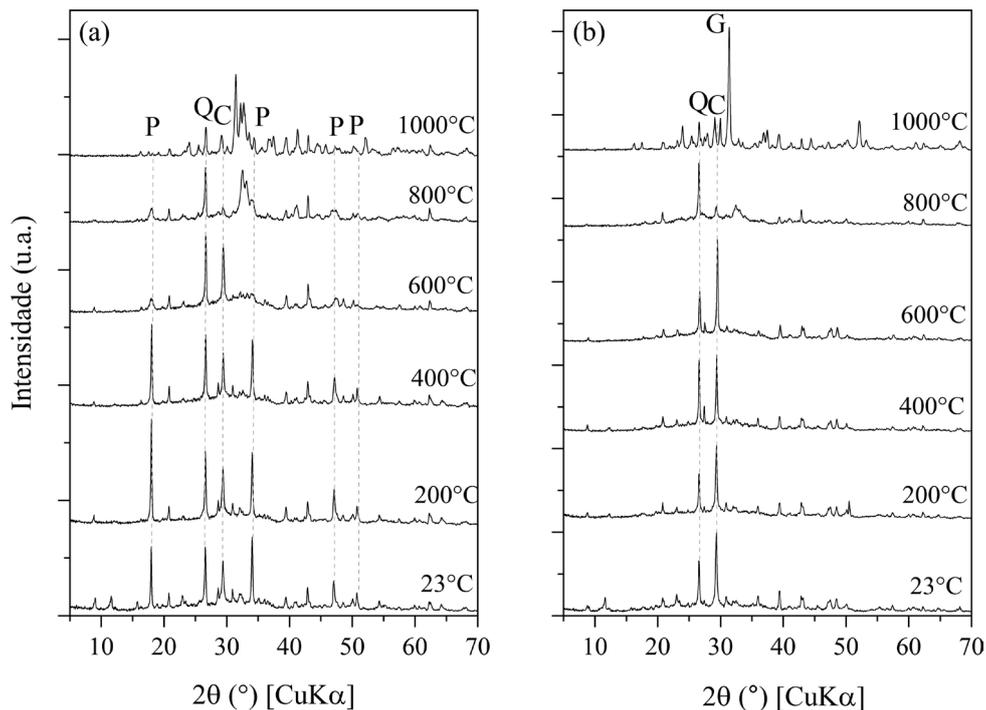
**Figura 8:** Imagens obtidas por microscopia óptica das argamassas de CP e LC<sup>3</sup> nas temperaturas de 23, 200 e 320 °C [Ampliação de 1600x].

cimentícias (CP e LC<sup>3</sup>). CAO *et al.* [17] reportaram uma tendência semelhante para pastas de CP e LC<sup>3</sup> expostos a temperaturas de até 400 °C. Contudo, mesmo com a degradação da etringita e Mc em temperaturas a partir de 200 °C, não foram observadas reduções nas resistências à compressão das argamassas de LC<sup>3</sup> em 200 e 320 °C (ver seção 3.1), mesmo as fases AFm sendo um dos principais produtos de hidratação deste tipo de cimento. Isso, de acordo com LIN *et al.* [19], pode ser atribuído a um efeito de autocura para temperaturas de até 300 °C favorecendo as reações de hidratação do cimento, MK e FC. Além disso, nesta faixa de temperatura é formada a katoita, que resiste a temperaturas de até 350 °C e pode gerar contribuições em termos de microestrutura e desempenho mecânico de materiais cimentícios [42].

Na Figura 10 os difratogramas das amostras de CP e LC<sup>3</sup> em temperatura ambiente indicam a presença das seguintes fases cristalinas principais: portlandita, quartzo e calcita. A presença de quartzo e calcita pode ser



**Figura 9:** Difratoograma das pastas (a) CP e (b) LC<sup>3</sup> submetidas à diferentes temperaturas na região de interesse 5–15° 2θ (E – etringita, Mc – monocarboaluminato).



**Figura 10:** Difratoograma das pastas (a) CP e (b) LC<sup>3</sup> submetidas à diferentes temperaturas entre 5–70° 2θ (P – portlandita, Q – quartzo, C – calcita, G – Gehlenita).

atribuída à incorporação de MK e FC no cimento LC<sup>3</sup> e existência de filer no cimento Portland vendido comercialmente. Em relação à portlandita, em temperatura ambiente (23 °C) verifica-se picos mais intensos (~18.1° e 34.1° 2θ) nas amostras de CP, devido ao maior teor de clínquer presente nesses cimentos em comparação às composições de LC<sup>3</sup>. Além disso, é importante considerar que o MK pode apresentar atividade pozolânica, especialmente para idades mais avançadas, consumindo também parte da portlandita disponível nos sistemas

LC<sup>3</sup>. Os resultados obtidos indicam o início da degradação da portlandita para temperaturas superiores a 400 °C, em concordância com o comportamento reportado em estudos prévios [17, 19, 43]. Além disso, a partir de uma temperatura de 800 °C verifica-se a formação de um pico de difração entre 32 e 34° 2θ para ambos os sistemas (CP e LC<sup>3</sup>). De acordo com DONATELLO *et al.* [44], os picos de difração nessa região correspondem à alita e belita, bem como à fases não hidráulicas como a gehlenita. Nesse contexto, a reação entre SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e CaO pode formar gehlenita nos sistemas LC<sup>3</sup> [45], corroborando com os resultados obtidos por LIN *et al.* [19]. Devido à limitação da mufla utilizada para os ensaios neste estudo não foi possível correlacionar a mineralogia dos sistemas de CP e LC<sup>3</sup> com a resistência à compressão residual para temperaturas superiores a 300–400°C. Contudo, salienta-se que esse tópico ainda possui ampla possibilidade de estudos na área, principalmente em relação às diferenças das fases formadas entre os sistemas LC<sup>3</sup> e CP, principalmente em temperaturas mais elevadas (> 400°C).

#### 4. CONCLUSÕES

Este estudo tem como finalidade promover o avanço na fabricação de cimentos LC<sup>3</sup>, com o objetivo de globalmente diminuir as emissões de CO<sub>2</sub>, em busca da sustentabilidade no setor da construção civil. A pesquisa avaliou a resistência a compressão residual e a mineralogia (através da técnica de DRX) de argamassas de cimento Portland e de LC<sup>3</sup> após a exposição à elevadas temperaturas (200, 400, 600, 800 e 1000 °C). Os resultados de resistência à compressão indicaram que as argamassas de cimento LC<sup>3</sup> apresentaram desempenho mecânico equivalente às argamassas de cimento Portland aos 28 dias de hidratação, para as temperaturas de 23, 200 e 320 °C, conforme resultados obtidos a partir de análise estatística (ANOVA). Além disso, os resultados de DRX sugeriram que mesmo com a decomposição da etringita e fases AFm a partir de 200 °C, não foram observados prejuízos à resistência à compressão dos sistemas LC<sup>3</sup> para temperaturas de até 320 °C. Na verdade, foi observado um incremento nas propriedades mecânicas de ambos os sistemas (CP e LC<sup>3</sup>) de até 50% em relação à temperatura ambiente, o que possivelmente pode ser atribuído à um efeito de autocura para temperaturas de até aproximadamente 300 °C. Para temperaturas mais elevadas (> 800 °C) foi identificada a formação da fase gehlenita para o cimento LC<sup>3</sup>, indicando a possibilidade de mais estudos nessa área para identificar a influência desta fase na microestrutura e desempenho mecânico de sistemas LC<sup>3</sup>. Esta pesquisa evidenciou que os sistemas LC<sup>3</sup> compostos por metacaulim apresentaram um desempenho mecânico semelhante ao do CP quando expostos a elevadas temperaturas. Como sugestão para estudos futuros, recomenda-se a avaliação da resistência à compressão residual de cimentos LC<sup>3</sup> compostos por argilas com um menor teor de caulinita.

#### 5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o Prof. Artur Spat Ruviaro pela doação do filer calcário empregado nesse estudo e à empresa Metacaulim do Brasil pela doação do metacaulim utilizado. O Prof. Dr. Philippe Jean Paul Gleize e o Laboratório NANOTEC (UFSC) são reconhecidos pela realização dos ensaios de caracterização (DRX e granulometria) dos materiais empregados. Por fim, os autores agradecem à Central de Análises da UTFPR – Campus Pato Branco pelas análises de DRX das pastas de cimento Portland e LC<sup>3</sup>. À Prof. Rafaella Salvador, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), que auxiliou no desenvolvimento dos ensaios em laboratório.

#### 6. BIBLIOGRAFIA

- [1] REIS, D.C., QUATTRONE, M., SOUZA, J.F.T., *et al.*, “Potential CO<sub>2</sub> reduction and uptake due to industrialization and efficient cement use in Brazil by 2050”, *Journal of Industrial Ecology*, v. 25, n. 2, pp. 344–358, 2021. doi: <http://dx.doi.org/10.1111/jiec.13130>.
- [2] SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DO CIMENTO, *Relatório Anual 2021*, São Paulo, SNIC, 2021.
- [3] ARANDA USÓN, A., LÓPEZ-SABIRÓN, A.M., FERREIRA, G., *et al.*, “Uses of alternative fuels and raw materials in the cement industry as sustainable waste management options”, *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, v. 23, pp. 242–260, Jul. 2013. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2013.02.024>.
- [4] MIKULČIĆ, H., KLEMEŠ, J.J., VUJANOVIĆ, M., *et al.*, “Reducing greenhouse gasses emissions by fostering the deployment of alternative raw materials and energy sources in the cleaner cement manufacturing process”, *Journal of Cleaner Production*, v. 136, pp. 119–132, Nov. 2016. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.04.145>.
- [5] WORLD BUSINESS COUNCIL FOR SUSTAINABLE DEVELOPMENT, *Cement Technology Roadmap 2009: carbon emissions reductions up to 2050*, Paris, OECD Publishing, 2009.
- [6] CHATTERJEE, A., SUI, T., “Alternative fuels – effects on clinker process and properties”, *Cement and Concrete Research*, v. 123, pp. 105777, Set. 2019. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.105777>.

- [7] GEORGIADES, M., SHAH, I.H., STEUBING, B., *et al.*, “Prospective life cycle assessment of European cement production”, *Resources, Conservation and Recycling*, v. 194, pp. 106998, 2023. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.resconrec.2023.106998>.
- [8] DAMINELLI, B.L., JOHN, V.M., “Developing low CO<sub>2</sub> concretes: is clinker replacement sufficient? The need of cement use efficiency improvement”, *Key Engineering Materials*, v. 517, pp. 342–351, Jun. 2012. doi: <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.517.342>.
- [9] SCRIVENER, K., MARTIRENA, F., BISHNOI, S., *et al.*, “Calcined clay limestone cements (LC3)”, *Cement and Concrete Research*, v. 114, pp. 49–56, 2018. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.08.017>.
- [10] ABRÃO, C.R.A., “O uso de pozolanas como materiais cimentícios suplementares: Disponibilidade, reatividade, demanda de água e indicadores ambientais”, Tese de D.Sc., Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2019. doi: <http://dx.doi.org/10.11606/D.3.2019.tde-26032019-084557>.
- [11] MILLER, S.A., “Supplementary cementitious materials to mitigate greenhouse gas emissions from concrete: can there be too much of a good thing?”, *Journal of Cleaner Production*, v. 178, pp. 587–598, 2018. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.01.008>.
- [12] CORDOBA, G., BARQUERO, M., BONAVETTI, V., *et al.*, “Sustainability of concretes with binary and ternary blended cements considering performance parameters”, *Cement*, v. 13, pp. 100077, 2023. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cement.2023.100077>.
- [13] VIZCAÍNO-ANDRÉS, L.M., SÁNCHEZ-BERRIEL, S., DAMAS-CARRERA, S., *et al.*, “Industrial trial to produce a low clinker, low carbon cement”, *Materiales de Construcción*, v. 65, n. 317, pp. e045, 2015. doi: <http://dx.doi.org/10.3989/mc.2015.00614>.
- [14] ANTONI, M., ROSSEN, J., MARTIRENA, F., *et al.*, “Cement substitution by a combination of metakaolin and limestone”, *Cement and Concrete Research*, v. 42, n. 12, pp. 1579–1589, 2012. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2012.09.006>.
- [15] AVET, F., SNELLINGS, R., ALUJAS DIAZ, A., *et al.*, “Development of a new rapid, relevant and reliable (R3) test method to evaluate the pozzolanic reactivity of calcined kaolinitic clays”, *Cement and Concrete Research*, v. 85, pp. 1–11, 2016. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2016.02.015>.
- [16] DHANDAPANI, Y., SAKTHIVEL, T., SANTHANAM, M., *et al.*, “Mechanical properties and durability performance of concretes with Limestone Calcined Clay Cement (LC3)”, *Cement and Concrete Research*, v. 107, pp. 136–151, Maio. 2018. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.02.005>.
- [17] CAO, Y., WANG, Y., ZHANG, Z., *et al.*, “Thermal stability of limestone calcined clay cement (LC3) at moderate temperatures 100–400 °C”, *Cement and Concrete Composites*, v. 135, pp. 104832, 2023. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2022.104832>.
- [18] GUNJAL, S.M., KONDRAIVENDHAN, B., “High temperature impact on calcined clay-limestone cement concrete (LC3)”, *Materials Today: Proceedings*, v. 61, pp. 386–391, 2022. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matpr.2021.10.300>.
- [19] LIN, R.S., HAN, Y., WANG, X.Y., “Macro-meso-micro experimental studies of calcined clay limestone cement (LC3) paste subjected to elevated temperature”, *Cement and Concrete Composites*, v. 116, pp. 103871, 2021. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2020.103871>.
- [20] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, *NBR 16697: Cimento Portland – Requisitos*, Rio de Janeiro, ABNT, 2018.
- [21] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, *NBR 16605: Cimento Portland e outros materiais em pó – Determinação da massa específica*, 2017.
- [22] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, *ABNT NBR 16916: Agregado miúdo – Determinação da densidade e da absorção de água*, Rio de Janeiro, ABNT, 2021.
- [23] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, *ABNT NBR 17054: Agregados – Determinação da composição granulométrica – Método de ensaio*, Rio de Janeiro, ABNT, 2022.
- [24] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, *NBR 9776: Agregados – Determinação da massa específica de agregados miúdos por meio do frasco Chapman*, Rio de Janeiro, ABNT, 1987.
- [25] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, *ABNT NBR 7211: Agregados para concreto – Requisitos*, Rio de Janeiro, ABNT, 2022.
- [26] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, *NBR 7215 – Cimento Portland – Determinação da resistência à compressão de corpos de prova cilíndricos*, Rio de Janeiro, ABNT, 2019.

- [27] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, *NBR 13276: Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos – Determinação do índice de consistência*, Rio de Janeiro, ABNT, 2016.
- [28] HAGER, I., “Behaviour of cement concrete at high temperature”, *Bulletin of the Polish Academy of Sciences. Technical Sciences*, v. 61, n. 1, pp. 145–154, Mar. 2013. doi: <http://dx.doi.org/10.2478/bpasts-2013-0013>.
- [29] SOUZA, L.A.A., “Comportamento do concreto frente à condição de altas temperaturas: análise das propriedades mecânicas residuais”, Tese de D.Sc., Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014.
- [30] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, *ABNT 7215, Portland cement – Determination of compressive strength of cylindrical test specimens*, Rio de Janeiro, ABNT, 2019. (in Portuguese).
- [31] SCRIVENER, K., AVET, F., MARAGHECHI, H., *et al.*, “Impacting factors and properties of limestone calcined clay cements (LC3)”, *Green Materials*, v. 7, n. 1, pp. 3–14, 2018. doi: <http://dx.doi.org/10.1680/jgrma.18.00029>.
- [32] BERNAL, I.M.R., SHIRANI, S., CUESTA, A., *et al.*, “Phase and microstructure evolutions in LC3 binders by multi-technique approach including synchrotron microtomography”, *Construction & Building Materials*, v. 300, pp. 124054, Set. 2021. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.124054>.
- [33] CARDINAUD, G., ROZIÈRE, E., MARTINAGE, O., *et al.*, “Calcined clay – Limestone cements: Hydration processes with high and low-grade kaolinite clays”, *Construction & Building Materials*, v. 277, pp. 122271, Mar. 2021. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.122271>.
- [34] ZUNINO, F., SCRIVENER, K., “Microstructural developments of limestone calcined clay cement (LC3) pastes after long-term (3 years) hydration”, *Cement and Concrete Research*, v. 153, pp. 106693, Mar. 2022. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2021.106693>.
- [35] MA, Q., GUO, R., ZHAO, Z., *et al.*, “Mechanical properties of concrete at high temperature: a review”, *Construction & Building Materials*, v. 93, pp. 371–383, Set. 2015. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.05.131>.
- [36] MEHTA, P.K., MONTEIRO, P.J., *Concrete: microstructures, properties, and materials*, New York, MC Graw Hill, 2014.
- [37] WHITEHURST, E., *Evaluation of concrete properties from sonic tests*, Detroit, American Concrete Institute, 1966.
- [38] RINCÓN, O.T., CARRUYO, A.R., ANDRADE, C., *et al.*, *Manual de inspección, evaluación y diagnóstico de corrosión en estructuras de hormigón armado*, DURAR: Red Temática XV, B Durabilidad de la Armadura. Rio de Janeiro, Programa Iberoamericano de Ciência y Tecnología para el desarrollo, 1998.
- [39] OLIVEIRA DIAS, A.R., AMANCIO, F.A., CARVALHO RAFAEL, M.F., *et al.*, “Behavior of concrete subjected to high temperatures”, *Revista Materia*, v. 25, n. 2, pp. 1–14, 2020.
- [40] IPAVEC, A., GABROVŠEK, R., VUK, T., *et al.*, “Carboaluminate phases formation during the hydration of calcite-containing Portland cement”, *Journal of the American Ceramic Society*, v. 94, n. 4, pp. 1238–1242, 2011. doi: <http://dx.doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.04201.x>.
- [41] GEORGET, F., LOTHENBACH, B., WILSON, W., *et al.*, “Stability of hemicarbonates under cement paste-like conditions”, *Cement and Concrete Research*, v. 153, pp. 106692, 2022. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2021.106692>.
- [42] ZHANG, X., YANG, J., LI, K., *et al.*, “Effects of steam on the compressive strength and microstructure of cement paste cured under alternating ultrahigh temperature”, *Cement and Concrete Composites*, v. 112, n. May, pp. 103681, 2020. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2020.103681>.
- [43] FERNANDES, B., GIL, A.M., BOLINA, F.L., *et al.*, “Microstructure of concrete subjected to elevated temperatures: physico-chemical changes and analysis techniques”, *Revista IBRACON de Estruturas e Materiais*, v. 10, n. 4, pp. 838–863, 2017. doi: <http://dx.doi.org/10.1590/s1983-41952017000400004>.
- [44] DONATELLO, S., KUENZEL, C., PALOMO, A., *et al.*, “High temperature resistance of a very high volume fly ash cement paste”, *Cement and Concrete Composites*, v. 45, pp. 234–242, 2014. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2013.09.010>.
- [45] TRAORÉ, K., KABRÉ, T.S., BLANCHART, P., “Gehlenite and anorthite crystallisation from kaolinite and calcite mix”, *Ceramics International*, v. 29, n. 4, pp. 377–383, 2003. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0272-8842\(02\)00148-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0272-8842(02)00148-7).