

**Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil: Construção e
Infraestrutura**

Camila Salvi Malacarne

Desenvolvimento e caracterização de cimentos LC³ – cimentos ternários a base de argila calcinada e calcário – a partir de matérias primas do Rio Grande do Sul

Porto Alegre
2019

CAMILA SALVI MALACARNE

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE
CIMENTOS LC³ – CIMENTOS TERNÁRIOS A BASE DE
ARGILA CALCINADA E CALCÁRIO – A PARTIR DE
MATÉRIAS PRIMAS DO RIO GRANDE DO SUL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Civil: Construção e Infraestrutura da Universidade
Federal do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para
obtenção do título de Mestra em Engenharia

Prof.^a. Dr.^a. Ana Paula Kirchheim
Dr.^a. pela Universidade Federal do Rio Grande
do Sul, Brasil
Orientadora

Prof. Dr. Erich D. Rodríguez Martínez
Dr. pela Universitat Politècnica de València,
Espanha
Coorientador

Porto Alegre
2019

CAMILA SALVI MALACARNE

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE
CIMENTOS LC³ – CIMENTOS TERNÁRIOS A BASE DE
ARGILA CALCINADA E CALCÁRIO – A PARTIR DE
MATÉRIAS PRIMAS DO RIO GRANDE DO SUL**

Esta dissertação de mestrado foi julgada para a obtenção do título de MESTRA EM ENGENHARIA CIVIL, área de pesquisa Materiais, e aprovada em sua forma final pelo Professor Orientador e pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil: Construção e Infraestrutura da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Porto Alegre, 2019.

Prof^a. Dr^a. Ana Paula Kirchheim
Dr^a. pela Universidade Federal do Rio Grande
do Sul, Brasil
Orientadora

Prof. Dr. Erich D. Rodríguez Martínez
Dr. pela Universitat Politècnica de València,
Espanha
Coorientador

Prof^a. Dr^a. Angela Borges Masuero
Coordenadora do PPGCI/UFRGS

BANCA EXAMINADORA

Prof^a. Dr^a. Ana Carolina Badalotti Passuello (UFRGS)
Doutora pela Universitat Rovira i Virgili, Espanha

Prof. Dr. Jardel Pereira Gonçalves (UFBA)
Doutor pela Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil

Prof. Dr. Vanderley Moacyr John (USP)
Doutor pela Universidade de São Paulo, Brasil

Me. Seiiti Suzuki
Mestre pelo Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, Brasil

AGRADECIMENTOS

Agradeço a CAPES pela bolsa de estudos que possibilitou a minha total dedicação durante os dois anos de desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço à minha mãe, por nunca duvidar do meu potencial e me incentivar a buscar o sucesso e, principalmente, a minha felicidade.

À professora Ana Paula, agradeço imensamente por tanto incentivo e confiança no meu trabalho, pelo conhecimento compartilhado e por me permitir fazer pesquisa de qualidade em uma universidade e em um programa de pós-graduação de excelência.

Ao professor Erich, pelos conselhos e criteriosas correções, que em muito acrescentaram a este trabalho.

A todo o grupo LINCE, agradeço as estimulantes reuniões semanais e ao espírito de cooperação e compartilhamento entre os graduandos e pós-graduandos.

Agradeço as inúmeras amizades feitas no PPGCI, que fizeram eu me sentir em casa desde a primeira semana na UFRGS. Especialmente aos meus amigos Deividi, Iago, Robertinha, Jordana, Max e Roberta, que se tornaram verdadeiramente minha família em Porto Alegre, muito obrigada por existirem e tornarem a vida aqui mais leve.

A família NORIE, que tornam o castelinho um ambiente não de competitividade, mas de amizade e cooperação, onde todos crescem juntos como pesquisadores. Em especial a professora Angela Masuero, pelo seu zelo com o castelinho e pela dedicação em manter vivas as tradições festivas do NORIE.

Aos bolsistas de iniciação científica Gabriel, Felipinho, Amanda, Vanessa e Sarah, pela imensa ajuda nas atividades de laboratório.

Ao professor Jardel Gonçalves e seu grupo de pesquisa na UFBA, em especial à Samile, Ana Rita, Jefferson e Lucas, por terem me recebido de forma tão calorosa e dedicado tanta atenção ao meu trabalho, e por terem tornado a experiência na Bahia em uma imersão científica e cultural inigualável, que foi essencial ao desenvolvimento desta pesquisa. Também ao professor Raldo do Instituto de Química por ceder a utilização de equipamentos e do tempo de seu pessoal para a realização de meus ensaios, e ao professor Valdinei do CIENAM pelas infundáveis granulometrias a laser.

Ao LACER e ao professor Bergmann, por cederem a utilização do moinho e pelos ensaios de caracterização realizados.

Ao Suzuki e à Mariana, pelo material doado, pela experiência industrial compartilhada e, principalmente, por acreditarem e investirem em pesquisa feita na universidade pública, o que é tão importante e louvável em tempos de desvalorização da ciência brasileira. Ao Marcelo pelo tempo dedicado aos ensaios dos cimentos na indústria.

RESUMO

MALACARNE, C. S. **Desenvolvimento e caracterização de cimentos LC³ – cimentos ternários a base de argila calcinada e calcário – a partir de matérias primas do Rio Grande do Sul**. 2019. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil: Construção e Infraestrutura, Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2019.

A substituição de uma fração do clínquer por Materiais Cimentícios Suplementares (MCS) tem sido utilizada há décadas e com eficiência pela indústria cimenteira como medida para reduzir seu impacto ambiental. Levantamentos realizados tanto a nível nacional quanto global, no entanto, demonstram que a disponibilidade dos MCS tradicionalmente mais utilizados, a exemplo da escória de alto forno (GGBS) e da cinza volante (CV), não irá acompanhar o crescimento da produção de cimento nos próximos anos, especialmente em países em desenvolvimento como o Brasil. Recentemente, a utilização de fíler calcário e argila calcinada como MCS tem ganhado crescente interesse internacional com o desenvolvimento dos cimentos ternários LC³ (Limestone Calcined Clay Cement). Diversos estudos demonstraram que a substituição de até 45% do clínquer por uma combinação destes dois materiais é capaz de obter desempenho similar ao cimento Portland sem adições, mesmo com a utilização de argilas com baixo teor do argilomineral caulinita. A principal vantagem desses MSC está em sua ampla disponibilidade na natureza, em quantidades que superam a produção mundial de cimento. À vista disso, essa pesquisa teve por propósito avaliar a viabilidade da utilização de fontes diversas de matérias primas do RS para produção de cimentos LC³ com baixo teor de clínquer (50%). Foram produzidos quatro cimentos LC³, na proporção 50:30:15:5 (clínquer:argila calcinada:calcário:gipsita), variando a fonte de argilominerais (uma argila natural e um resíduo) e dois tipos de calcário. Para comparação foram produzidos um cimento referência com 45% de pó de quartzo e um CP IV com 40% de CV. Os cimentos produzidos foram caracterizados e comparados com ênfase nos produtos de hidratação, na cinética de hidratação, na demanda de água, na reologia e na resistência à compressão até os 91 dias. Enquanto os cimentos REF e CP IV demonstraram, basicamente, o desenvolvimento das fases etringita, portlandita e monossulfoaluminato, foi também visível nos cimentos LC³ a formação de fases carboaluminatos (mono e hemicarboaluminatos), com maior intensidade a partir dos 7 dias. Uma maior demanda de água (de 5 a 18%), tensão de escoamento (de 8 a 104%) e viscosidade (de 2,7 a 5,3 vezes superior) foram identificadas nas pastas com argila calcinada em comparação ao CP IV, em função da elevada finura e formato irregular das partículas dos argilominerais. O elevado desenvolvimento de resistência aos 7 dias alcançado com a utilização da argila natural, 88% superior ao CP IV, apresenta-se como um diferencial dos cimentos LC³ em relação aos demais cimentos com MCS presentes no mercado.

Palavras-chave: Cimentos alternativos. Adições minerais. Materiais cimentícios suplementares. Argilito. Sustentabilidade na produção do cimento.

ABSTRACT

MALACARNE, C. S. **Development and characterisation of LC³ cements – calcined clay and limestone ternary blended cements – from Rio Grande do Sul.** 2019. Thesis (master's degree) - Postgraduate Program in Civil Engineering: Construction and Infrastructure, School of Engineering, Federal University of Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2019.

Clinker replacement by Supplementary Cementitious Materials (SCM) has been used for decades and efficiently by the cement industry as a measure to reduce its environmental impact. However, studies carried out both nationally and globally demonstrate that the availability of the most traditionally used SCM, such as blast furnace slag (GGBS) and fly ash (FA), will not follow the growth in cement production in the coming years, especially in developing countries such as Brazil. Recently, the use of limestone and calcined clay as SCM has received increased international interest with the development of LC³ cements (Limestone Calcined Clay Cement). Several studies have shown that the replacement of up to 45% of clinker by a combination of these two SCM is able to obtain a similar performance to Ordinary Portland Cement (OPC), even with clays with low kaolinite content. The main advantage of these SCM is their wide availability in nature, in quantities that exceed the world production of cement. This research aimed to evaluate the feasibility of using various sources of raw materials from the RS for the production of LC³ cements with low clinker content (50%). Four LC³ cements were produced, with a 50:30:15:5 ratio (clinker:calcined clay:limestone:gypsum), varying the source of clay minerals (a natural clay and a residue) and two types of limestone. For comparison, a reference cement with 45% quartz powder and a CP IV with 40% FA were produced. Cements produced were characterized and compared with emphasis on hydration products, hydration kinetics, water demand, rheological properties and compression strength up to 91 days. While REF and CP IV cements basically demonstrated the development of the ettringite, portlandite and monosulfoaluminate phases, the formation of carboaluminate phases (mono and hemicarboaluminates) was also present in LC³ cements, with greater intensity from 7 days on. A higher water demand (from 5 to 18%), yield stress (from 8 to 104%) and plastic viscosity (from 2.7 to 5.3 times higher) were identified in the pastes with calcined clay compared to CP IV, due to the high fineness and irregular shape of the clay mineral particles. The high strength development at 7 days achieved with the use of natural clay, 88% higher than CP IV, is a differential of LC³ cements in relation to other cements with SCM present in the market.

Keywords: Alternative cements. Mineral additions. Supplementary Cementitious Materials. Sustainability in the production of cement.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Produção de cimento mundial e por região e projeção de seu crescimento até o ano de 2050, em Mt/ano. Cenário A: cenário mundial de alta variabilidade e Cenário B: cenário mundial de baixa variabilidade.....	17
Figura 2: Estimativa da disponibilidade mundial de MCS e quantidade utilizada atualmente para substituição do clínquer, em Mt/ano.....	20
Figura 3: Curva típica de fluxo de calor de um cimento Portland em hidratação. I: dissolução inicial, II: período de indução, III: período de aceleração, IV: período de desaceleração, V: período de reação lenta.	30
Figura 4: Efeito fíler na liberação de calor de pastas de cimento Portland: (a) efeito da diluição do clínquer e (b) atuação de um MCS como superfície de nucleação para os produtos de hidratação do clínquer. PC: cimento Portland e SF: sílica ativa.....	32
Figura 5: Efeito fíler no pico de hidratação dos aluminatos. A área superficial específica é de 5,4 m ² /g, 9,1 m ² /g e 0,76 m ² /g para o corundum, rutilo e para o quartzo respectivamente.....	33
Figura 6: Difrátograma característico dos argilominerais mais comuns: caulinita (K), montmorilonita (M) e illita (I), com a presença de algumas impurezas.	35
Figura 7: Análise térmica diferencial (DTA) representativa da caulinita, da illita e da montmorilonita. Os eventos térmicos representados correspondem (da esquerda para a direita) à desidratação, a desidroxilação e a recristalização.....	36
Figura 8: Conteúdo de Ca(OH) ₂ (portlandita) de pastas de cimento em relação à massa de cimento inicial (%), ao longo do tempo (em dias). Controle: pasta referência sem adições, SF: sílica ativa, MK: metacaulim, FA: cinza volante.	38
Figura 9: Distribuição geográfica e reservas lavráveis de calcário do Brasil para o ano de 2010, em Mt. Os pontos pretos representam indústrias de cimento.	39
Figura 10: Modelo termodinâmico da hidratação de um cimento Portland com adição de 4% de calcário. Mc: monocarboaluminato.	41
Figura 11: Modelo termodinâmico da hidratação de um cimento Portland sem adições. Mc: monocarboaluminato e Hc: hemicarboaluminato.....	41
Figura 12: Difração de raios-X de pastas de cimento Portland (de baixo para cima): sem adições, com 15% de metacaulim (MK), com 30% de calcário (LS) e um LC ³ com 15% de LS e 30% de MK. AFt - etringita, Hc – hemicarboaluminato, Mc – monocarboaluminato, Hy - hidrogrossular, CH – portlandita.	43

Figura 13: Diagramas ternários de cimento Portland (OPC, com conteúdo de 50 a 100%), metacaulim (MK, de 0 a 50%) e calcário (LS, de 0 a 50%) com isolinhas de resistência à compressão (em MPa) nas idades de (a) 2 dias e (b) 7 dias.	44
Figura 14: Difração de raios-X de pastas de LC ³ com diferentes proporções metacaulim:calcário (total de 45% de substituição) nas idades de 1, 28 e 90 dias. Strat – stratlingita, AFt – etringita, MS – monossulfato, Hc – hemicarboaluminato, Mc – monocarboaluminato, C ₄ AF – ferrita, CH – portlandita.	45
Figura 15: Resistência à compressão de argamassas aos 2 e 28 dias com diferentes proporções de calcário e metacaulim, onde (a) é o metacaulim M1, de qualidade inferior e (b) M2 um metacaulim de qualidade superior. Os símbolos vazios representam misturas com 20% de metacaulim e 0% de calcário.	46
Figura 16: Calorimetria isotérmica de cimentos com diferentes teores e tipo de adição. OPC: cimento Portland sem adições, LS: calcário, MK: metacaulim. Razão metacaulim:calcário dos cimentos LC ³ constante de 2:1.	48
Figura 17: Calorimetria isotérmica de cimentos com adição de calcário finamente moído (fLS) e área superficial específica (SSA) ajustada para reproduzir a SSA de cimentos LC ³ . OPC: cimento Portland sem adições, MK: metacaulim.	49
Figura 18: Relação entre o conteúdo de caulinita das argilas e a resistência à compressão de argamassas produzidas com cimento LC ³ com 45% de substituição por metacaulim e calcário na razão 2:1. A linha pontilhada representa a resistência de um cimento Portland sem adição na mesma idade que o LC ³	50
Figura 19: Influência do teor de adição de calcário e seu diâmetro médio (em µm) nas propriedades reológicas de cimentos ternários com (a) 5% de metacaulim e (b) 10% de metacaulim.	53
Figura 20: Influência da finura da argila (passante na peneira com abertura 45 µm), da razão argila:calcário e do teor de superplastificante no espalhamento de argamassas, com percentual de substituição ao cimento de 30%.	54
Figura 21: Programa experimental.	56
Figura 22: (a) AN <i>in natura</i> , (b) AR <i>in natura</i>	57
Figura 23: Disposição das fontes de argilominerais sobre a placa refratária no processo de calcinação.	59
Figura 24: (a) C1 <i>in natura</i> , (b) C2 <i>in natura</i>	60
Figura 25: Molde utilizado para o ensaio de mini <i>slump</i>	72

Figura 26: Agulha de Le Chatelier.	74
Figura 27: Curva de distribuição granulométrica das fontes de argilominerais calcinadas.	77
Figura 28: Micrografia da AN calcinada com magnificação de 500x.....	78
Figura 29: Micrografia da AN calcinada com magnificação de 1000x.....	78
Figura 30: Micrografia do AR calcinado com magnificação de 500x.	79
Figura 31: Micrografia do AR calcinado com magnificação de 1000x.	79
Figura 32: Curvas de TGA/DTG da AN <i>in natura</i> (linha contínua) e calcinada a 750 °C (linha pontilhada). Atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 ml/min, taxa de aquecimento de 10 °C/min, amostra de 14,013 mg.	81
Figura 33: Curvas de TGA/DTG do AR <i>in natura</i> (linha contínua) e calcinado a 750 °C (linha pontilhada). Atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 ml/min, taxa de aquecimento de 10 °C/min, amostra de 10,423 mg.	81
Figura 34: Difratoograma (5° a 55° 2θ) da AN <i>in natura</i> (em preto) e calcinada a 750 °C (em vermelho). K: caulinita, Q: quartzo e M: muscovita.	83
Figura 35: Difratoograma (5° a 55° 2θ) do AR <i>in natura</i> (em preto) e calcinado a 750 °C (em vermelho). K: caulinita, Q: quartzo e M: muscovita.	83
Figura 36: Curva de distribuição granulométrica dos calcários C1 e C2.	85
Figura 37: Micrografia do calcário C1 com magnificação de 500x.	85
Figura 38: Micrografia do calcário C1 com magnificação de 1000x.	86
Figura 39: Micrografia do calcário C2 com magnificação de 500x.	86
Figura 40: Micrografia do C2 com magnificação de 1000x.....	87
Figura 41: Curvas de TGA/DTG do C1 (linha cheia) e do C2 (linha tracejada). Atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 ml/min, taxa de aquecimento de 10 °C/min, amostra do C1 de 10,981 mg e do C2 de 12,712 mg.	88
Figura 42: Difratoograma (5° a 55° 2θ) do C1 (em preto) e C2 (em cinza). C: carbonato de cálcio, D: dolomita Q: quartzo e M: muscovita.	89
Figura 43: Curva de distribuição granulométrica da cinza volante.	90
Figura 44: Micrografia da cinza volante com magnificação de 500x.	91
Figura 45: Micrografia da cinza volante com magnificação de 1000x.	91
Figura 46: Curvas de TGA/DTG da cinza volante. Atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 ml/min, taxa de aquecimento de 10 °C/min, amostra de 9,674 mg.	92
Figura 47: Difratoograma (5° a 55° 2θ) da cinza volante. M: mulita e Q: quartzo.	93
Figura 48: Curva de distribuição granulométrica do pó de quartzo.	94

Figura 49: Curvas de TGA/DTG do pó de quartzo. Atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 ml/min, taxa de aquecimento de 10 °C/min, amostra de 9,674 mg.....	95
Figura 50: Difratoograma (5° a 55° 2θ) do pó de quartzo. Q: quartzo.....	96
Figura 51: Curva de distribuição granulométrica do clínquer Portland.	97
Figura 52: Curvas TGA/DTG do clínquer. Atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 ml/min, taxa de aquecimento de 10 °C/min, amostra de 11,441 mg.	98
Figura 53: Difratoograma (20° a 45° 2θ) do clínquer Portland. C ₃ A o: C ₃ A ortorrômbico, P: periclásio, A: arcanita.	99
Figura 54: Curva de distribuição granulométrica da gipsita.....	100
Figura 55: Curvas de TGA/DTG da gipsita. Atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 ml/min, taxa de aquecimento de 10 °C/min, amostra de 11,286 mg.	101
Figura 56: Difratoograma (5° a 55° 2θ) da gipsita natural. G: gipsita, A: anidrita, Q: quartzo e C: carbonato de cálcio.	102
Figura 57: Curva de distribuição granulométrica dos cimentos.....	105
Figura 58: Comparação da área superficial dos cimentos obtida pelos métodos de Blaine e BET.....	106
Figura 59: Difratoograma das pastas de cimento ANC1 (com argila natural e calcário C1) nas idades de 1, 7, 28 e 91 dias. E: etringita, Hc: hemicarboaluminato, Mc: monocarboaluminato, CH: portlandita e Q: quartzo.	107
Figura 60: Difratoograma das pastas de cimento ANC2 (com argila natural e calcário C2) nas idades de 1, 7, 28 e 91 dias. E: etringita, Hc: hemicarboaluminato, Mc: monocarboaluminato, CH: portlandita e Q: quartzo.	108
Figura 61: Difratoograma das pastas de cimento ARC1 (com argilite e calcário C1) nas idades de 1, 7, 28 e 91 dias. E: etringita, Hc: hemicarboaluminato, Mc: monocarboaluminato, CH: portlandita e Q: quartzo.	108
Figura 62: Difratoograma das pastas de cimento ARC2 (com argilite e calcário C2) nas idades de 1, 7, 28 e 91 dias. E: etringita, Hc: hemicarboaluminato, Mc: monocarboaluminato, CH: portlandita e Q: quartzo.	109
Figura 63: Difratoograma das pastas de cimento REF nas idades de 1, 7, 28 e 91 dias. E: etringita, Hc: hemicarboaluminato, Mc: monocarboaluminato, CH: portlandita e Q: quartzo.	109

Figura 64: Difratoograma das pastas de cimento CP IV nas idades de 01, 07, 28 e 91 dias. E: etringita, Hc: hemicarboaluminato, Mc: monocarboaluminato, CH: portlandita, M: mulita Q: quartzo.	110
Figura 65: DTG das pastas de ANC1 (com argila natural e calcário C1) nas idades de 01, 07, 28 e 91 dias. Atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 ml/min, taxa de aquecimento de 10 °C/min, amostra de aproximadamente 10 mg.	112
Figura 66: DTG das pastas de ANC2 (com argila natural e calcário C2) nas idades de 01, 07, 28 e 91 dias. Atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 ml/min, taxa de aquecimento de 10 °C/min, amostra de aproximadamente 10 mg.	112
Figura 67: DTG das pastas de ARC1 (com argilito e calcário C1) nas idades de 01, 07, 28 e 91 dias. Atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 ml/min, taxa de aquecimento de 10 °C/min, amostra de aproximadamente 10 mg.	113
Figura 68: DTG das pastas de ARC2 (com argilito e calcário C2) nas idades de 01, 07, 28 e 91 dias. Atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 ml/min, taxa de aquecimento de 10 °C/min, amostra de aproximadamente 10 mg.	113
Figura 69: DTG das pastas de REF nas idades de 01, 07 e 28 dias. Atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 ml/min, taxa de aquecimento de 10 °C/min, amostra de aproximadamente 10 mg.	114
Figura 70: DTG das pastas de CP IV nas idades de 01, 07, 28 e 91 dias. Atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 ml/min, taxa de aquecimento de 10 °C/min, amostra de aproximadamente 10 mg.	114
Figura 71: Água combinada determinada a partir da perda de massa das pastas de cimento no intervalo de 35 °C a 500 °C.	115
Figura 72: Conteúdo de portlandita (CH) determinada a partir da perda de massa das pastas de cimento no intervalo de 350 °C a 500 °C.	116
Figura 73: Curva de calorimetria isotérmica das pastas de cimento – Fluxo de calor em mW/g de cimento.	117
Figura 74: Curva de calorimetria isotérmica das pastas de cimento – Calor acumulado em J/g de cimento.	117
Figura 75: Relação água/cimento em volume em relação ao espalhamento relativo.	122
Figura 76: Parâmetros das retas de demanda de água. No eixo à esquerda é indicada a demanda mínima de água (β_p), representada pelas barras hachuradas, e no eixo à direita o coeficiente de deformação (E_p), representado pelas barras azuis.	122

Figura 77: Tempos de início e fim de pega de pastas de cimento com consistência normal, obtidos de acordo com a NBR 16607 (ABNT, 2018).	124
Figura 78: Curva de escoamento (etapa de desaceleração) de pastas com os diferentes cimentos, com relação água/cimento de 0,60.	125
Figura 79: Resistência à compressão das argamassas nas idades de 1, 7, 28 e 91 dias.....	128

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Características das principais fases do clínquer Portland.....	27
Tabela 2: Composição química típica dos argilominerais mais comuns.....	35
Tabela 3: Índice de refração (n) e coeficiente de absorção (k) utilizados como parâmetros para análise granulométrica das matérias primas.	63
Tabela 4: Formulação dos cimentos.	67
Tabela 5: Características físicas das fontes de argilominerais calcinadas, onde D_{10} , D_{50} e D_{90} representam os diâmetro a 10%, 50% e 90% da distribuição granulométrica acumulada, respectivamente, e D_m o diâmetro médio.	76
Tabela 6: Composição química das fontes de argilominerais <i>in natura</i> (% em massa), obtida por fluorescência de raios-X.....	80
Tabela 7: Características físicas dos calcários C1 e C2, onde D_{10} , D_{50} e D_{90} representam os diâmetro a 10%, 50% e 90% da distribuição granulométrica acumulada, respectivamente, e D_m o diâmetro médio.....	84
Tabela 8: Composição química dos calcários (% em massa), obtida por fluorescência de raios-X.	87
Tabela 9: Características físicas da cinza volante, onde D_{10} , D_{50} e D_{90} representam os diâmetro a 10%, 50% e 90% da distribuição granulométrica acumulada, respectivamente, e D_m o diâmetro médio.	90
Tabela 10: Composição química da cinza volante (% em massa), obtida por fluorescência de raios-X.	92
Tabela 11: Características físicas do pó de quartzo, onde D_{10} , D_{50} e D_{90} representam os diâmetro a 10%, 50% e 90% da distribuição granulométrica acumulada, respectivamente, e D_m o diâmetro médio.....	94
Tabela 12: Composição química do pó de quartzo (% em massa), obtida por fluorescência de raios-X.	95
Tabela 13: Características físicas do clínquer Portland, onde D_{10} , D_{50} e D_{90} representam os diâmetro a 10%, 50% e 90% da distribuição granulométrica acumulada, respectivamente, e D_m o diâmetro médio.....	96
Tabela 14: Composição química do clínquer Portland (% em massa), obtida por fluorescência de raios-X.	97

Tabela 15: Características físicas da gipsita, onde D_{10} , D_{50} e D_{90} representam os diâmetro a 10%, 50% e 90% da distribuição granulométrica acumulada, respectivamente, e D_m o diâmetro médio.	100
Tabela 16: Composição química da gipsita (% em massa), obtida por fluorescência de raios-X.	100
Tabela 17: Resumo da caracterização física e química dos cimentos anidros.	104
Tabela 18: Pontos característicos das curvas de calorimetria isotérmica.	118
Tabela 19: Água da pasta de consistência normal (%).	120
Tabela 20: Parâmetros reológicos dos diferentes cimentos.	126
Tabela 21: Expansibilidade Le Chatelier a quente dos diferentes cimentos.	127
Tabela 22: Análise de variância (ANOVA) dos resultados de resistência à compressão.	128
Tabela 23: Resultados do ensaio de mini <i>slump</i>	149
Tabela 24: Resultados de resistência à compressão.	151

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
1.1	JUSTIFICATIVA.....	22
1.2	OBJETIVOS	23
1.3	ESTRUTURA DO TRABALHO.....	24
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	26
2.1	CONCEITOS BÁSICOS SOBRE O CIMENTO PORTLAND.....	26
2.1.1	Compostos do clínquer Portland.....	27
2.1.2	Produtos de hidratação.....	28
2.1.3	Cinética de hidratação.....	29
2.2	LIMESTONE CALCINED CLAY CEMENT - LC ³	33
2.2.1	MCS utilizados na produção de cimentos LC ³	34
2.2.1.1	Argila calcinada	34
2.2.1.1.1	Ativação térmica	36
2.2.1.1.2	Impacto na hidratação dos cimentos	37
2.2.1.2	Calcário	39
2.2.1.2.1	Impacto na hidratação dos cimentos	40
2.2.2	Sinergia entre o calcário e a argila calcinada.....	42
2.2.3	Proporção das matérias primas nos cimentos LC ³	44
2.2.3.1	Teor de substituição do clínquer e razão argila calcinada:calcário	44
2.2.3.2	Teor de sulfato de cálcio	46
2.2.4	Comportamento quanto à resistência à compressão	49
2.2.5	Demanda de água e propriedades reológicas	51
3	MATERIAIS E MÉTODOS	55
3.1	FASE 1 – CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS PRIMAS.....	56
3.1.1	Materiais	57
3.1.1.1	Fontes de argilominerais	57
3.1.1.2	Calcários.....	59
3.1.1.3	Cinza volante.....	60
3.1.1.4	Pó de quartzo.....	60
3.1.1.5	Clínquer Portland	61
3.1.1.6	Gipsita natural	61
3.1.1.7	Areia normal – IPT	61

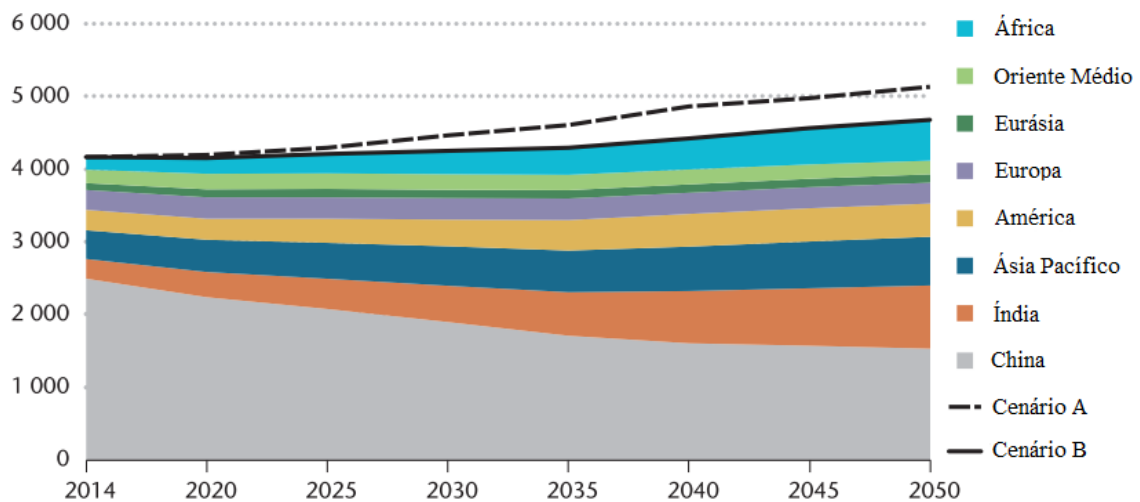
3.1.2	Técnicas de caracterização.....	61
3.1.2.1	Massa específica	61
3.1.2.2	Granulometria a laser	62
3.1.2.3	Área superficial específica - Método de BET	63
3.1.2.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	64
3.1.2.5	Fluorescência de raios-X (FRX)	64
3.1.2.6	Difração de raios-X (DRX).....	64
3.1.2.7	Termogravimetria (TGA).....	65
3.1.2.8	Caracterização da reatividade – método de Chappelle modificado .	66
3.2	FASE 2 – PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS CIMENTOS	66
3.2.1	Análises no estado anidro	67
3.2.1.1	Massa específica	67
3.2.1.2	Perda ao fogo (PF)	68
3.2.1.3	Fluorescência de raios-X (FRX)	68
3.2.1.4	Índice de finura	68
3.2.1.5	Granulometria a laser	68
3.2.1.6	Área superficial específica – Método de BET	68
3.2.1.7	Área superficial específica – Método de Blaine	69
3.2.2	Análises em pasta.....	69
3.2.2.1	Consistência normal.....	69
3.2.2.2	Tempos de pega	69
3.2.2.3	Calorimetria isotérmica.....	70
3.2.2.4	Difração de raios-X.....	70
3.2.2.5	Termogravimetria (TGA).....	71
3.2.2.6	Análise da demanda de água – ensaio de mini <i>slump</i>	71
3.2.2.7	Reometria rotacional.....	73
3.2.2.8	Expansibilidade.....	74
3.2.3	Análises em argamassa	74
3.2.3.1	Resistência à compressão.....	74
4	RESULTADOS DA FASE 1 - CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS PRIMAS.....	76
4.1	FONTES DE ARGILOMINERAIS.....	76
4.2	CALCÁRIOS	84
4.3	CINZA VOLANTE.....	89
4.4	PÓ DE QUARTZO	93

4.5	CLÍNQUER PORTLAND	96
4.6	GIPSITA NATURAL	99
5	RESULTADOS DA FASE 2 – CARACTERIZAÇÃO DOS CIMENTOS	103
5.1.1	Análise dos cimentos anidros	103
5.1.2	Análises em pastas	106
5.1.2.1	Difração de raios-X.....	106
5.1.2.2	Termogravimetria.....	111
5.1.2.3	Calorimetria isotérmica.....	116
5.1.2.4	Consistência normal.....	120
5.1.2.5	Análise da demanda de água – ensaio de mini <i>slump</i>	121
5.1.2.6	Tempos de pega	123
5.1.2.7	Reometria rotacional.....	125
5.1.2.8	Expansibilidade.....	127
5.1.3	Análises no estado endurecido.....	127
5.1.3.1	Resistência à compressão.....	127
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	131
6.1	CONCLUSÕES DO ESTUDO REALIZADO.....	131
6.2	SUGESTÕES PARA ESTUDOS FUTUROS.....	135
	REFERÊNCIAS	137
	APÊNDICE A – RESULTADOS DE MINI SLUMP	148
	APÊNDICE B – RESULTADOS DE RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO.....	150

1 INTRODUÇÃO

O concreto é um material essencial para a infraestrutura do mundo moderno. Sua ampla disponibilidade e baixo custo lhe garantem o título de segundo material mais consumido pelo homem depois da água, com três toneladas produzidas anualmente para cada indivíduo (CSI, 2012). Para atingir essa demanda por concreto são produzidas anualmente 4,1 bilhões de toneladas de cimento, sua principal matéria prima advinda de processos industriais (USGS, 2018). Na Figura 1 pode ser verificada a produção mundial de cimento atual e uma estimativa do crescimento de sua produção até o ano de 2050, obtida na atualização recente do relatório publicado pela *Cement Sustainability Initiative (CSI)*¹ em 2009. Apesar da projeção ter sido reduzida em relação ao documento original, a estimativa ainda é de crescimento. É previsto um aumento de 12 a 23% em relação ao ano de 2014, alcançando a marca dos cinco bilhões de toneladas produzidas globalmente em meados de 2050 (IEA/CSI, 2017).

Figura 1: Produção de cimento mundial e por região e projeção de seu crescimento até o ano de 2050, em Mt/ano. Cenário A: cenário mundial de alta variabilidade e Cenário B: cenário mundial de baixa variabilidade.



Fonte: adaptado de IEA/CSI (2017).

Esse consumo intensivo de cimento torna a indústria cimenteira responsável por uma grande emissão de gases de efeito estufa (GEE). De acordo com o Sindicato Nacional da Indústria do

¹ Organização que reúne as 24 maiores produtoras de cimento do mundo em prol de um desenvolvimento mais sustentável da indústria cimenteira. Disponível em <https://www.wbcscement.org/index.html>.

Cimento (SNIC, 2019), aproximadamente 7% das emissões mundiais de GEE podem ser atribuídas a esta indústria. Grande parte dessas emissões tem origem na etapa da produção do cimento Portland denominada de clínquerização, na qual ocorre a conversão da principal matéria prima, o calcário (CaCO_3), em óxido de cálcio (CaO). Esse processo gera em torno de 50% das emissões de CO_2 decorrentes da produção do cimento Portland, enquanto 40% resultam da energia demandada para fazer esta reação acontecer, a uma temperatura de aproximadamente 1450 °C. Os outros 10% vem da eletricidade consumida e o transporte dos materiais (WBCSD, 2018). Estes percentuais podem apresentar certa variação dependendo das matéria primas utilizadas e da tecnologia empregada no processo.

Diante do apresentado, fica evidente que a indústria cimenteira enfrenta um grande desafio em aliar seu crescimento produtivo a uma redução em seu impacto ambiental, estando submetida a uma constante pressão por parte de órgãos ambientais internacionais. No relatório de 2009 emitido pelo CSI, foram mapeadas as tecnologias existentes e seu potencial para auxiliar a indústria do cimento a reduzir suas emissões de GEE, no qual quatro principais alternativas foram apontadas (IEA/WBCSD, 2009):

- i. aumento da eficiência térmica e energética dos fornos;
- ii. uso de combustíveis alternativos, como combustíveis fósseis ou biomassa;
- iii. substituição do clínquer por materiais cimentícios suplementares (MCS), e;
- iv. captura e armazenamento do carbono.

Scrivener (2014) discorre sobre o porquê de tecnologias como clínqueres alternativos (como, por exemplo, os cimentos belíticos ou o cimento sulfoaluminato de cálcio) ou ligantes com zero clínquer (a exemplo dos ligantes álcali-ativados) não terem sido considerados dentre as opções. A autora acredita que estas tecnologias não possuem potencial para ampla incorporação pela construção civil e para mudanças significativas na emissão de GEE a nível global (apesar de poderem alcançar um bom desempenho e serem úteis para propósitos específicos). Alguns dos motivos elencados são: alto custo de produção e das matérias primas; baixa disponibilidade das matérias primas; comportamento e tecnologia muito diferentes do concreto tradicional e, portanto, de difícil popularização em curto ou médio prazo; falta de conhecimento acerca da durabilidade desses materiais em longo prazo; falta de normativas para definir suas especificações e caracterização; entre outros.

Voltando às alternativas propostas pela IEA/WBCSD (2009), Gartner (2004) explica que bastante avanço já foi feito em relação à eficiência energética do processo produtivo do cimento. Segundo o autor, a produção do clínquer de cimento Portland é um dos processos térmicos industriais com maior eficiência energética existente e futuros ganhos significativos nesse sentido são improváveis. Além disso, as indústrias modernas possuem uma grande flexibilidade para a utilização alternada de diferentes materiais como combustíveis, o que permite uma ampla utilização de combustíveis alternativos. A indústria brasileira é destaque mundial nesse âmbito, segundo Scrivener, John e Gartner (2016). Outra das alternativas propostas, a captura e armazenamento do carbono, apesar de ser uma tecnologia com grande potencial técnico de reduzir a emissão de GEE, apresenta como obstáculo para sua implementação em larga escala o seu alto custo (SCRIVENER, 2014).

O uso de materiais cimentícios suplementares (MCS) como substituição ao clínquer é uma alternativa bastante eficiente para conter as emissões de GEE, permitindo reduzir simultaneamente o consumo de energia e aumentar a produção de cimento sem necessitar de novos fornos (SCRIVENER, JOHN e GARTNER, 2016). Baseado em informações obtidas no banco de dados do GNR², a porcentagem de clínquer utilizada nos cimentos a nível global no ano de 2016 foi de 75%. Novamente a indústria brasileira é considerada referência mundial neste quesito, com um percentual médio de clínquer nos cimentos abaixo de 70%. A restrição a uma maior utilização desta alternativa é imposta pelo suprimento limitado de materiais a serem utilizados como adição, motivo pelo qual seu potencial de redução da emissão de GEE foi considerado limitado pela IEA/WBCSD (2009). A Figura 2 ilustra a quantidade de MCS disponíveis em termos mundiais e a quantidade utilizada atualmente.

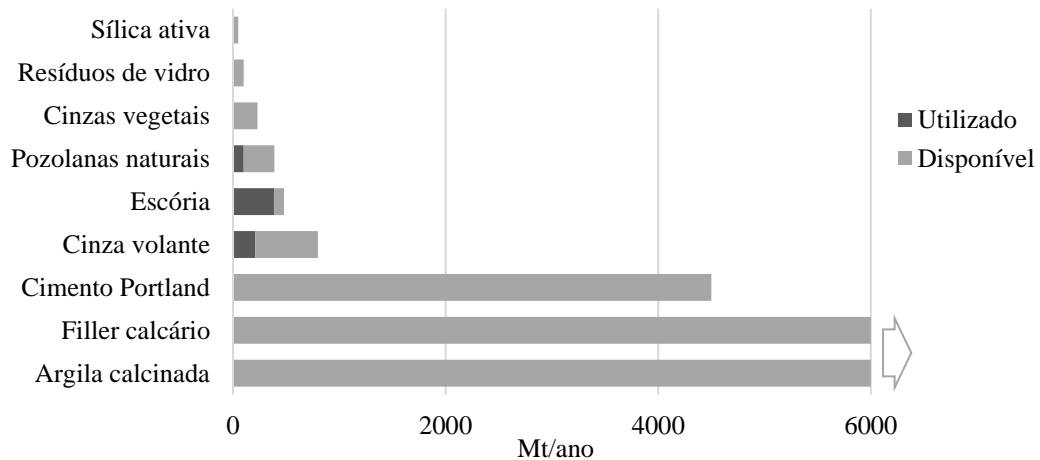
Como exemplo dessa limitação citada pode-se observar a disponibilidade da escória e da cinza volante, uns dos materiais mais conhecidos, amplamente estudados e utilizados mundialmente. Apesar de diversos estudos³ demonstrarem que a escória pode ser utilizada como adição ao cimento Portland em percentuais bastante elevados, sendo permitida atualmente em até 75% pela NBR 16697 (ABNT, 2018), observa-se na Figura 2 que em

² GNR: “*Get the Numbers Right*”, banco de dados do *Cement Sustainability Initiative* (CSI), com informações sobre o desempenho da indústria cimenteira global e regional quanto ao gasto energético e emissões de GEE. A base de dados obtém atualmente dados de 849 instalações que produzem 807 milhões de toneladas de cimento (19% da produção global). No Brasil a atual cobertura de dados é de 68% da produção. Disponível em <http://www.wbcscement.org/GNR-2016/index.html>.

³ Ver Hogan e Meusel (1981), Sanjayan e Sioulas (2000) e Lim e Wee (2000).

níveis globais a disponibilidade deste material corresponde a pouco mais de 5% da produção mundial de cimento. Já a quantidade total disponível de cinza volante é maior, em torno de 30% da produção de cimento. No entanto, os autores destacam sua qualidade variável e que, no geral, apenas um terço do total disponível é apropriado para utilização como adição. Além disso, a produção de energia termoelétrica a partir da queima do carvão não é considerada sustentável e vem sendo questionada em diversos países (PATYK, 2010).

Figura 2: Estimativa da disponibilidade mundial de MCS e quantidade utilizada atualmente para substituição do clínquer, em Mt/ano.



Fonte: adaptado de Scrivener, John e Gartner (2016).

Percebe-se, em contraste, que o filler calcário possui elevada disponibilidade comparado à produção de cimento Portland, sendo necessário somente um processo de moagem para que este possa ser utilizado como adição. É sabido, contudo, que seu uso isolado como adição em quantidades superiores a aproximadamente 5 a 10%, sem a adoção de nenhuma medida para compensar o efeito de diluição do cimento, tende a aumentar a porosidade e diminuir a resistência das matrizes cimentícias (GONZÁLEZ e IRASSAR, 1998; LOTHENBACH *et al.*, 2008; RAMEZANIANPOUR *et al.*, 2009; LOLLINI, REDAELLI e BERTOLINI, 2014; JOHN *et al.*, 2018).

Assim como o calcário, as argilas também estão disponíveis em quantidade abundante, excedendo qualquer outro MCS conhecido. Os depósitos de argila, embora não renováveis, podem ser explorados dentro de certos limites sem causar danos graves ao meio ambiente (HERNANDEZ e SCRIVENER, 2015). Quando submetidas a um tratamento térmico com temperaturas da ordem de 600 a 900 °C, argilas (contendo alguns tipos de argilominerais e em

quantidade razoável) são transformadas em um material reativo, com propriedades pozolânicas (MEHTA e MONTEIRO, 2008). O metacaulim, resultado da ativação térmica do argilomineral caulinita é a aplicação comercial mais comum das argilas calcinadas, e seus efeitos benéficos às matrizes cimentícias – refinamento dos poros com consequente aumento na durabilidade, aumento das resistências iniciais, entre outros – são bem conhecidos (RASHAD, 2013; SIDDIQUE e KLAUS, 2009). O que impede que o uso do metacaulim em cimentos seja popularizado é seu alto custo, consequência do alto consumo energético demandado para sua produção, e a necessidade de argilas com um elevado teor de pureza, que já são consumidas em grande escala pelos setores papelero, cerâmico e pela indústria de tintas (HERNANDEZ e SCRIVENER, 2015).

Tendo isso em consideração, um estudo colaborativo desenvolvido entre 2005 e 2012 por equipes de pesquisa do Centro de Pesquisa e Desenvolvimento de Estruturas e Materiais (CIDEM) da Universidade Central de Las Villas, em Cuba, e do Laboratório de Materiais de Construção da *Ecole Polytechnique Federal de Lausanne* (EPFL), Suíça, investigou a possibilidade de produzir materiais pozolânicos usando argilas com baixo teor de caulinita. Lopez (2009) demonstrou ser possível obter resistência mecânica igual ou superior a um cimento Portland sem adições substituindo 30% do clínquer por argilas calcinadas com apenas 40% de caulinita. Tendo obtido sucesso nessa primeira etapa, o trabalho conjunto prosseguiu com um novo enfoque: a produção de cimentos ternários compostos de clínquer, argila calcinada e calcário, com altos percentuais de substituição do clínquer, igual ou superior a 50% (HERNANDEZ e SCRIVENER, 2015).

Os resultados demonstraram que uma argila com um conteúdo mínimo em torno de 40% de caulinita, em uma mistura com 50% de substituição do clínquer Portland nas proporções de 30% de argila calcinada, 15% de calcário e 5% de sulfato de cálcio é capaz de atingir resistências comparáveis a um cimento Portland sem adições (ANTONI *et al.*, 2012). Este cimento formulado, denominado de LC³ (*Limestone Calcined Clay Cement*), tem como princípio uma reação sinérgica entre o calcário e a argila calcinada, já abordada por Ingram *et al.* (1990), mas até então pouco explorada. Em resumo, o calcário é capaz de reagir com a alumina presente no cimento, formando fases carboaluminatos que contribuem positivamente para as propriedades do concreto. A presença de fontes extras de alumina do cimento, como é o caso da argila calcinada, permite utilizar maiores quantidades de calcário reativo na mistura. Essa reação será explicada com maiores detalhes no Capítulo 2 deste documento.

1.1 JUSTIFICATIVA

A fim de promover um mercado competitivo e um desenvolvimento sustentável, cimenteiras brasileiras tem desenvolvido materiais mais ambientalmente amigáveis através do uso de recursos locais, visto que o transporte costuma ser um dos fatores mais impactantes no ciclo de vida dos materiais envolvidos na produção dos insumos (STAFFORD *et al.*, 2016). Atualmente, a cinza volante é o principal MCS utilizado no estado do Rio Grande do Sul (RS). No entanto, a preocupação com um eventual esgotamento desse material por questões ambientais relativas às usinas termelétricas tem levado a indústria a buscar MCS alternativos. O RS concentra boa parte das jazidas de argila brasileiras, com destaque para a de Pantano Grande (LARROYD, 1996), sendo que estas argilas se caracterizam por uma maior quantidade de contaminantes como ferro e titânio em relação a outros estados, diferente das argilas ou caulins mais puros que são absorvidos pela industrial de papel e cerâmica branca.

Uma alternativa à exploração de reservas naturais de argila é a utilização de resíduos com composição argilosa. Na região de Candiota - RS, onde existem importantes plantas de indústrias de cimento nacionais que abastecem toda a região sul do Brasil, é produzido um argilito considerado um resíduo, uma vez que sua jazida está associada à extração de carvão mineral. Atualmente, a camada de argilito sobreposta ao carvão mineral é retirada e armazenada em pilhas a céu aberto, comprometendo o ambiente e se tornando um passivo ambiental. O argilito representa em torno de 20% da produção de carvão, que no ano de 2017 totalizou 1,55 Mt (PACHECO, 2008; CRM, 2018). Um estudo prévio desenvolvido por Dornelles *et al.* (2018) verificou que o argilito se apresenta como fonte de metacaulinita após ser tratado termicamente. Este resíduo ainda carece, no entanto, de estudos mais aprofundados para fornecer uma alternativa viável tecnologicamente para sua utilização em larga escala.

Outra questão que pode contribuir para um maior uso de matérias primas locais através da produção de LC³ diz respeito ao uso de calcário como adição. Estudos prévios sugerem que o desempenho dos cimentos LC³ não é afetado significativamente em função do tipo de carbonato utilizado como adição (KRISHNAN e BISHNOI, 2018). Assim sendo, viabilizar-se-ia a utilização de calcários de menor qualidade, com quantidade inferior de carbonato de cálcio e maior quantidade de impurezas, que são muitas vezes considerados impróprios para a produção de cimento Portland, aumentando dessa forma a vida útil das reservas de calcário (KRISHNAN e BISHNOI, 2015). Este assunto se torna relevante em relação à indústria

cimenteira brasileira e principalmente à indústria local à medida que os depósitos de calcário nas regiões Sul e Sudeste do país contém elevada presença de dolomita, como é o caso dos calcários que se encontram desde o Vale do Ribeira até o Rio Grande do Sul (GOBBO, 2009).

Diante do apresentado acredita-se que o cimento LC³ tenha um grande potencial como solução alternativa para redução das emissões de GEE pela indústria cimenteira nacional num horizonte a curto e médio prazo. Este cimento apresenta potencial para rápida incorporação pelo mercado por não ser uma tecnologia muito distante da que já é utilizada e por possuir uma vasta disponibilidade de matéria prima. A perspectiva promissora desse cimento motivou o desenvolvimento dessa pesquisa, de forma a incentivar e difundir essa tecnologia no país a partir da geração de conhecimento, buscando contribuir para uma produção de cimentos com menor impacto ambiental. A viabilidade de sua produção em um determinado local deve ser avaliada em função das matérias primas localmente disponíveis, para assegurar uma produção menos agressiva ao meio ambiente. Assim, esta pesquisa tem por fim avaliar a possibilidade de produzir cimentos LC³ no RS a partir de materiais disponíveis neste estado.

1.2 OBJETIVOS

O objetivo geral deste estudo é produzir e caracterizar cimentos ternários com argila calcinada, calcário, sulfato de cálcio e um baixo teor de clínquer Portland (50%), utilizando fontes diversas de matérias primas do estado do Rio Grande do Sul.

Como objetivos secundários têm-se:

- i. Avaliar duas fontes de argilominerais locais com diferentes teores de caulinita como matéria prima para produção de cimentos ternários LC³, sendo estas uma argila de origem natural e um resíduo conhecido como argilito, resultante do processo de extração do carvão;
- ii. Avaliar o desempenho de cimentos ternários LC³ produzidos com calcário local – que contém maior teor de óxido de magnésio (MgO) e impurezas – em comparação ao calcário mais puro utilizado nas indústrias de cimento do estado do Rio Grande do Sul, usualmente trazidos de fora do estado;

- iii. Caracterizar e comparar cimentos ternários LC³ produzidos em laboratório a partir de diferentes matérias primas quanto à microestrutura, cinética de hidratação, produtos formados durante o processo de hidratação, demanda de água, parâmetros reológicos e resistência mecânica à compressão;
- iv. Comparar os cimentos LC³ a um Cimento Portland pozolânico com adição de cinza volante (CP IV), comumente utilizado no estado, quanto à microestrutura, cinética de hidratação, produtos formados durante o processo de hidratação, demanda de água, parâmetros reológicos e resistência mecânica à compressão.

1.3 ESTRUTURA DO TRABALHO

Este trabalho foi estruturado em seis capítulos, além da introdução. O primeiro capítulo apresenta uma introdução sobre a necessidade da busca de alternativas para a minimização da emissão de gases de efeito estufa pela indústria cimenteira. É explicado o motivo pelo qual a substituição do clínquer por Materiais Cimentícios Suplementares (MCS) é considerada a melhor alternativa no momento e quais são suas limitações, que justificam o estudo sobre os cimentos LC³. São relacionados ainda os objetivos da pesquisa e sua estrutura.

O segundo capítulo apresenta uma revisão bibliográfica sobre tópicos relevantes para o melhor entendimento dos objetivos deste trabalho, da metodologia adotada e dos resultados obtidos. São abordados inicialmente conceitos sobre a composição de um clínquer Portland, os principais produtos de hidratação e a cinética das reações. Em seguida são abordados os MCS utilizados nos cimentos LC³, seu impacto na hidratação e propriedades dos cimentos, e; por fim, alguns aspectos e propriedades dos cimentos LC³.

O terceiro capítulo apresenta em detalhes a metodologia de pesquisa adotada neste trabalho, planejada de forma a atender os objetivos propostos no item 1.2. É apresentado um panorama geral do programa experimental e um detalhamento de cada uma das suas etapas e das análises utilizadas. São apresentados os materiais utilizados como matéria prima para produção dos cimentos e descritas suas formas de beneficiamento. A caracterização das matérias primas é apresentada como parte dos resultados da pesquisa.

No quarto e no quinto capítulo são apresentados os resultados das fases 1 e 2 do programa experimental, respectivamente. A Fase 1 trata da caracterização das matérias primas utilizadas

na pesquisa, enquanto a Fase 2 traz os resultados obtidos para os cimentos produzidos a partir da mistura e homogeneização das matérias primas beneficiadas em proporções pré-estabelecidas. Os resultados são analisados e discutidos comparando-os entre si e a dados disponíveis na literatura.

Por fim, no sexto capítulo é feito um fechamento do trabalho, sendo apresentadas as conclusões e considerações sobre os resultados obtidos. Além disso, são listadas também sugestões para trabalhos futuros, pensadas de forma a incentivar a realização de estudos que complementem alguns dos resultados observados neste trabalho, que merecem um maior aprofundamento. Após o término deste capítulo consta a lista de referências bibliográficas utilizadas na pesquisa e apêndices.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo foram compiladas informações coletadas na literatura consideradas essenciais para o entendimento da metodologia adotada nesta pesquisa e para a interpretação dos resultados. Primeiramente é feita uma apresentação sucinta de conceitos básicos relacionados à fabricação do cimento Portland, passando pela composição química do clínquer, pelos mais importantes produtos de hidratação e pelos fundamentos da cinética de hidratação. Na sequência são abordados, inicialmente, os MCS utilizados para produção dos cimentos LC³ (a argila calcinada e o calcário) e seus efeitos isolados enquanto adição em cimentos Portland. A seguir são descritos e discutidos alguns aspectos e propriedades dos cimentos LC³, como o efeito sinérgico entre a argila calcinada e o calcário; o efeito da variação dos teores entre as matérias primas; a cinética de hidratação; a demanda de água e as propriedades reológicas; e a resistência à compressão de matrizes cimentícias confeccionadas a partir desses cimentos.

2.1 CONCEITOS BÁSICOS SOBRE O CIMENTO PORTLAND

O cimento Portland é um ligante hidráulico na forma de pó produzido a partir da moagem fina de clínquer Portland, uma pequena quantidade de sulfato de cálcio e, opcionalmente, materiais cimentícios suplementares (MCS). O clínquer Portland é o produto intermediário da fabricação do cimento – constituído em sua maior parte de silicatos de cálcio cristalinos com propriedades hidráulicas – obtido pela queima em altas temperaturas (aproximadamente 1450 °C) de uma mistura adequadamente proporcionada de materiais calcários e alumino-silicosos (tipicamente argila) em um forno rotativo. As matérias primas são balanceadas de acordo com os teores dos principais óxidos: o CaO, o SiO₂, o Al₂O₃ e o Fe₂O₃ (representados na química do cimento pelas letras C, S, A e F, respectivamente) (GOBBO, 2009; MEHTA e MONTEIRO, 2014). No processo de queima esses compostos interagem entre si formando uma série de produtos mais complexos, apresentados resumidamente no item 2.1.1.

2.1.1 Compostos do clínquer Portland

A composição química do clínquer Portland apresenta usualmente de 62% a 65% de CaO, de 19% a 21% de SiO₂, de 4% a 7% de Al₂O₃ e de 3% a 9% de outros componentes. As quatro principais fases formadas por esses componentes minerais são o silicato tricálcico (C₃S), o silicato dicálcico (C₂S), o aluminato tricálcico (C₃A) e o ferroaluminato tetracálcico (C₄AF). Polimorfos das fases C₃S e C₂S também podem se formados, sendo estes conhecidos como alita e belita, respectivamente. O percentual usual de cada uma dessas fases no clínquer e algumas de suas principais características estão descritos na Tabela 1. Os silicatos cálcicos são os compostos mais abundantes, sendo normalmente cristais bem formados gerados nas últimas etapas de clinquerização. Já o aluminato e o ferroaluminato compõem a fase intersticial, fundida na temperatura de cristalização dos silicatos (GOBBO, 2003; MEHTA e MONTEIRO, 2014; TAYLOR, 1990).

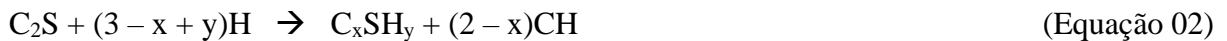
Tabela 1: Características das principais fases do clínquer Portland.

Fase	Composição química	Percentual no clínquer (%)	Principais características
Silicato tricálcico (C ₃ S)	Ca ₃ SiO ₅	50 - 70	Principal componente, responsável pelo ganho de resistência até os 28 dias. Reação relativamente rápida com a água, liberando grande calor de hidratação.
Silicato dicálcico (C ₂ S)	Ca ₂ SiO ₄	15 - 30	Responsável pelo ganho de resistência após os 28 dias. Reação lenta com a água, desenvolvendo pouco calor de hidratação.
Aluminato tricálcico (C ₃ A)	Ca ₃ Al ₂ O ₆	5 - 10	Composto de baixa resistência mecânica. Reage rapidamente com a água podendo ocasionar problemas de pega. O sulfato de cálcio é adicionado ao cimento para retardar sua reação.
Ferroaluminato tetracálcico (C ₄ AF)	Ca ₂ AlFeO ₅	5 - 15	Composto de baixa resistência mecânica Reage rapidamente em contato com a água. Propicia resistência à corrosão química do cimento.

Fonte: Taylor (1990) e Neville (2016).

2.1.2 Produtos de hidratação

Quando as fases silicatos do cimento Portland entram em contato com a água dois produtos de hidratação são formados: o hidróxido de cálcio (CH, também conhecido como portlandita), com estrutura cristalina bem definida, e o silicato de cálcio hidratado (C-S-H), fase parcialmente amorfa e desordenada. O C-S-H é representado com hífen por ser um composto não estequiométrico e poder estar presente em diferentes formas em uma mesma pasta. Enquanto o CH representa de 20 a 25% do volume de sólidos na pasta de cimento hidratada, o C-S-H pode chegar a até 60%. Devido à inconstância da estequiometria da reação de formação desses compostos, as fórmulas químicas que expressam a reação do C_3S e o C_2S podem ser aproximadas através das Equações 01 e 02, respectivamente (BROUWERS, 2003; PAPATZANI, PAINE e CALABRIA-HOLLEY, 2015).

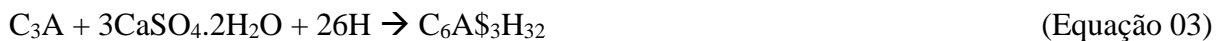


Entre esses dois compostos destaca-se o C-S-H como a fase mais importante na determinação das propriedades de uma matriz cimentícia, sendo o maior responsável pela resistência e durabilidade (MEHTA e MONTEIRO, 2014). O C-S-H produzido a partir da hidratação da alita e da belita diferem em termos de relação Ca/Si e da quantidade de água quimicamente ligada. Em pastas de cimento Portland sem adições a relação média Ca/Si fica em torno de 1,7. Grandes variações podem ocorrer, no entanto, principalmente com a presença de MCS. Em compostos com escória de alto forno ou pozolanas essa relação costuma ser menor. Sabe-se que o comprimento das cadeias de silicato diminui com o aumento da relação Ca/Si, levando a variações na estrutura do C-S-H e, principalmente, na natureza das interações interfolhas e entre os nanocristais (PELLISSER, GLEIZE e MIKOWSKI, 2009).

O outro produto resultante da reação dos silicatos, o CH ou $Ca(OH)_2$, possui uma contribuição à resistência limitada comparado ao C-S-H, devido à sua área superficial consideravelmente mais baixa (MEHTA e MONTEIRO, 2014). Além disso, o CH é um composto solúvel em temperatura ambiente, sendo facilmente lixiviado em contato com água. Com isso tem-se um aumento na porosidade da matriz cimentícia e uma consequente redução da sua durabilidade. De forma geral, o único aspecto positivo da presença do CH em cimentos puros é a alcalinidade conferida ao meio, responsável pela passivação das armaduras em concretos

armados. Na presença de MCS com propriedades pozolânicas, no entanto, o CH é consumido em uma reação que gera C-S-H adicional, reduzindo a porosidade da matriz cimentícia e aumentando sua durabilidade e resistência mecânica (DAL MOLIN, 2005).

Quanto aos aluminatos, estes podem reagir de várias maneiras e formar diferentes produtos de hidratação. Os sulfoaluminatos de cálcio ocupam de 15 a 20% do volume sólido da pasta de cimento hidratada, tendo um papel secundário nas relações microestrutura-propriedades. A rápida hidratação do C_3A , no entanto, desempenha um papel importante na reologia do concreto (STARK, 2011). Durante os estágios iniciais da hidratação ocorre uma reação entre esta fase e o sulfato de cálcio ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) formando etringita ($C_6A_3H_{32}$, também conhecida como AFt), conforme a Equação 03. Após a depleção do sulfato em solução, quando a concentração de íons aluminato aumenta, a etringita se torna instável e é gradualmente convertida para a fase monossulfato hidratado ($C_4A_3H_{18}$, também conhecido como AFm), conforme a Equação 04 (MEHTA e MONTEIRO, 2014).



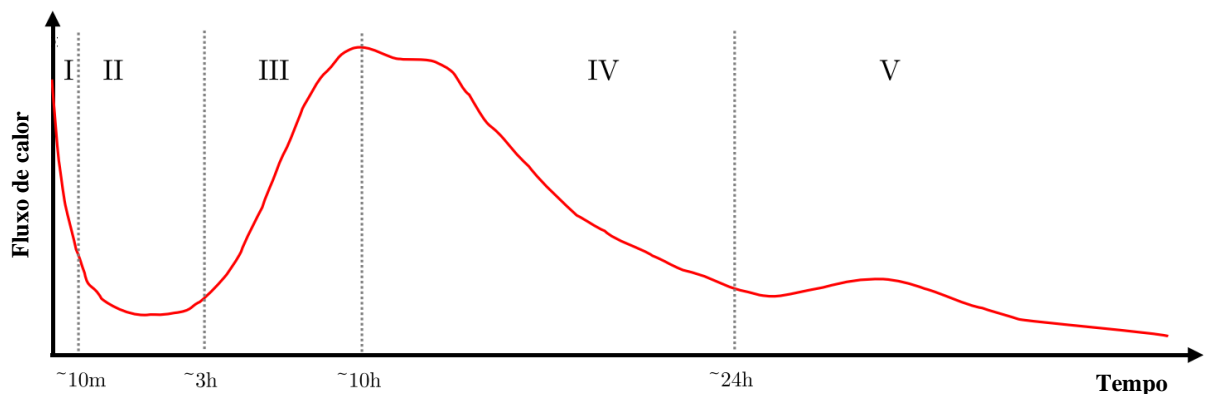
Na presença de CO_2 em grande quantidade pode ocorrer ainda a formação da fase monocarboaluminato (C_4ACH_{11}) ao invés do hemicarboaluminato (BROUWERS, 2003; MEHTA e MONTEIRO, 2014). O C_4AF também reage com o sulfato de cálcio, formando produtos de hidratação similares àqueles formados pela hidratação do C_3A , diferindo em relação às taxas de reação que são geralmente inferiores (ODLER, 2003; LOPEZ, 2009). Dependendo da concentração de sulfatos no sistema, a hidratação do C_4AF pode resultar na formação do $C_6AF_3H_{32}$ ou do $C_4AF_3H_{18}$, compostos com estruturas similares a etringita e ao monossulfoaluminato, respectivamente.

2.1.3 Cinética de hidratação

As principais reações de hidratação do cimento Portland são observadas nas primeiras 24 h após a mistura, embora a hidratação vá continuar incessantemente até a exaustão dos reagentes. Como essas reações são em grande parte exotérmicas, é possível acompanhar o fluxo de calor liberado por um cimento em hidratação através do ensaio de calorimetria isotérmica e relacioná-lo aos produtos de hidratação formados. A Figura 3 apresenta uma

curva típica de calorimetria de um cimento Portland, dividida conforme os cinco estágios característicos das reações. Os mecanismos que regulam a cinética de hidratação dos cimentos são bastante complexos e, apesar dos avanços das técnicas de análise nos últimos anos, ainda não são totalmente compreendidos. Assim, algumas das teorias mais consolidadas e aceitas atualmente serão apresentadas brevemente e relacionadas à Figura 3.

Figura 3: Curva típica de fluxo de calor de um cimento Portland em hidratação. I: dissolução inicial, II: período de indução, III: período de aceleração, IV: período de desaceleração, V: período de reação lenta.



Fonte: adaptado de Kocaba (2009).

Logo após a mistura do cimento com a água ocorre uma acelerada evolução de calor dentro de alguns minutos (estágio I), decorrente da ligeira dissolução das fases do clínquer, com a liberação de íons para a solução. Uma diminuição abrupta na velocidade das reações sucede este pico de calor inicial, levando a um período de baixa reatividade que se mantém durante poucas horas (estágio II), conhecido como período de indução ou período de dormência (BULLARD *et al.*, 2011). Esta fase tem grande importância à medida que fornece um tempo para as operações de transporte e moldagem do concreto antes de seu enrijecimento.

Para explicar os mecanismos que governam o período de indução, a literatura se concentra nas fases que dominam a cinética de reações nas primeiras horas, o C_3S e o C_3A – a fase presente em maior percentual no clínquer e a fase com maior reatividade, respectivamente. Segundo a teoria mais aceita atualmente, elucidada por Scrivener e Nonat (2011), a taxa de dissolução depende simplesmente da saturação da solução em relação à fase de dissolução. Assim que a fase C_3S entra em contato com a água tem início sua dissolução e, conseqüentemente, as concentrações dos íons de cálcio, silicato e hidróxido na solução aumentam, aumentando o grau de saturação e diminuindo a taxa de dissolução. Já a solubilidade do C_3A é, de forma

semelhante, reduzida na presença dos íons sulfato em solução, o que retarda sua reação e dá início a formação de etringita, produto de hidratação que segue se formando continuamente durante todo o período de indução.

Entrando no estágio III da curva de calorimetria observa-se uma retomada vigorosa das reações, dando início ao chamado período de aceleração. Esse fenômeno se dá majoritariamente em função da retomada da reação do C_3S , com a formação das fases C-S-H e CH em grande intensidade (SCRIVENER, JUILLAND e MONTEIRO, 2015). O mecanismo que dá início a essa reação acelerada ainda é cercado de incertezas. Algumas teorias são discutidas nos estudos de Bullard *et al.* (2011), Scrivener e Nonat (2011) e Scrivener, Juilland e Monteiro (2015). Até o presente momento, os estudos parecem indicar que o controle da taxa de hidratação desse período é governado pela nucleação e crescimento do C-S-H, que se dá primeiramente na superfície do C_3S . Em função disso, pressupõe-se que a taxa de hidratação seja proporcional ao número de locais onde o C-S-H possa se formar, ou seja, à área superficial do C_3S (BULLARD *et al.*, 2011).

Após o esgotamento do sulfato de cálcio sólido da mistura, no que convencionou-se chamar ponto de depleção do sulfato, as reações dos aluminatos se intensificam novamente. Em um cimento adequadamente sulfatado, esse ponto deverá ocorrer em um pequeno intervalo de tempo após o pico de hidratação principal, como pode ser observado no estágio IV. Dessa forma a reação dos aluminatos terá pouco impacto na hidratação da fase C_3S (SCRIVENER, JUILLAND e MONTEIRO, 2015). Caso contrário, com uma baixa adição de sulfatos, a retomada das reações dos aluminatos aconteceria antes do pico de hidratação principal, retardando e suprimindo a formação do C-S-H (BULLARD *et al.*, 2011). Mesmo após o esgotamento do sulfato em solução, o principal produto de hidratação formado durante o estágio IV é ainda a etringita. Isso é explicado por Quennoz e Scrivener (2012) pela dessorção de íons sulfato absorvidos pelo C-S-H após a concentração dos íons em solução diminuir.

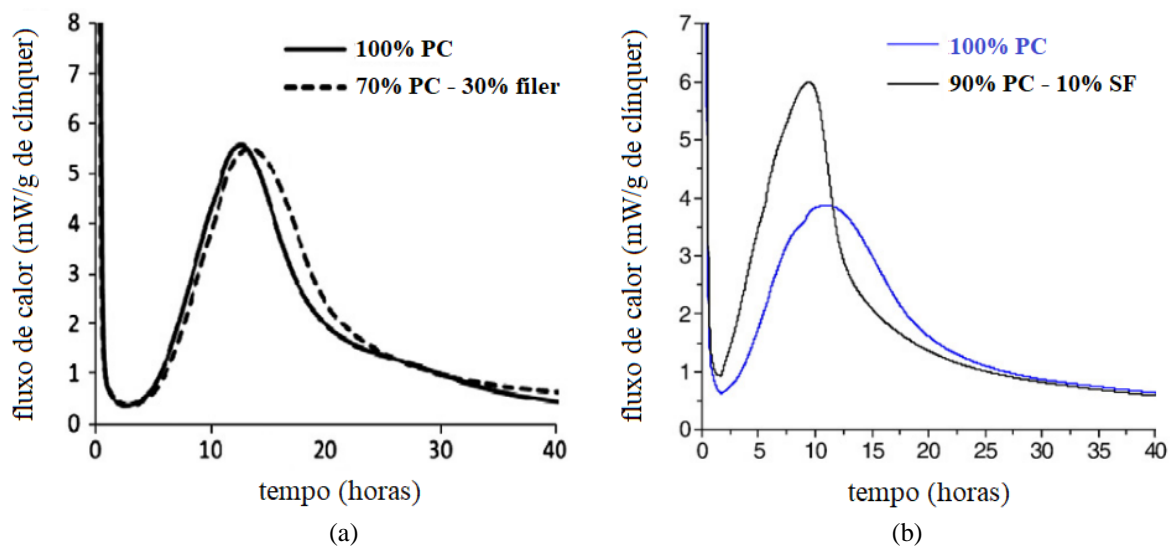
Em relação à cinética de hidratação de cimentos na presença de MCS, sabe-se que as primeiras 24 horas de hidratação são dominadas pelo efeito fíler, tendo a reatividade do material pouca influência. Isso porque a reatividade dos MCS depende da alcalinidade da solução nos poros, que se forma durando os primeiros dias de reação com o acréscimo de CH. Segundo Berodier (2015), as reações químicas dos MCS teriam início aproximadamente após o principal pico de hidratação do C_3S , no qual uma grande quantidade CH é formada. Quanto

ao efeito fíler, que se dá puramente devido à presença física do MCS no sistema, este é governado por dois mecanismos, segundo Lothenbach, Scrivener e Hooton (2011):

- i. o primeiro relaciona-se à diluição do clínquer: a substituição de parte do clínquer por materiais inertes significa mais espaço e mais água disponível para a formação dos produtos de hidratação do clínquer;
- ii. o segundo é o efeito de nucleação em função da superfície extra provida pelos MCS – particularmente para materiais finos – que atua como superfície extra para precipitação dos produtos de hidratação do clínquer.

Os impactos do efeito fíler nas curvas de calorimetria são exemplificados por Lothenbach, Scrivener e Hooton (2011), na Figura 4a e na Figura 4b. Ambos os gráficos estão normalizados em relação à quantidade de clínquer presente nos cimentos.

Figura 4: Efeito fíler na liberação de calor de pastas de cimento Portland: (a) efeito da diluição do clínquer e (b) atuação de um MCS como superfície de nucleação para os produtos de hidratação do clínquer. PC: cimento Portland e SF: sílica ativa.



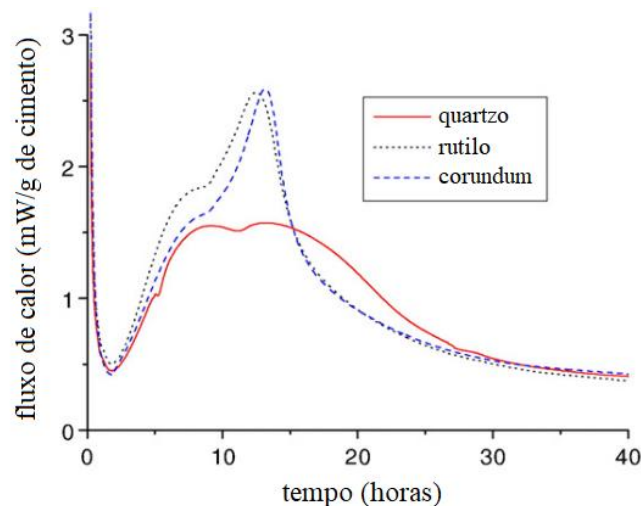
Fonte: adaptado de Lothenbach, Scrivener e Hooton (2011).

O efeito de diluição do clínquer é observado na Figura 4a, na qual é representada uma curva de calorimetria de um cimento Portland sem adição e outra com 30% de substituição do clínquer por quartzo. Neste caso, o período de aceleração é prolongado e o fluxo de calor máximo ocorre com certo atraso em relação à curva de cimento sem adição. Já na Figura 4b tem-se a comparação de um cimento Portland sem adição com outra na qual 10% do clínquer

foi substituído por sílica ativa. Observa-se uma maior reatividade do cimento que contém adição, com um aumento do fluxo de calor no pico associado a formação dos silicatos, que ocorre também de forma antecipada como consequência da adição de um MCS com elevada área superficial.

A presença de MCS também ocasiona mudanças na cinética de hidratação dos aluminatos, no estágio IV da curva de calorimetria. As adições atuam, neste caso, como superfície de nucleação, acelerando a depleção dos sulfatos presentes no sistema e acrescentando o fluxo de calor. Apesar de alguns autores acreditarem que esse efeito ocorra em função da reação pozolânica dos MCS, o mesmo também pode ser observado na presença de MCS inertes, como evidenciado na Figura 5, na qual Le Saout e Scrivener (2006) utilizaram como MCS o quartzo (5,4 m²/g), rutilo (9,1 m²/g) e o corundum (0,76 m²/g). Assim, o impacto no pico dos aluminatos também pode ser atribuído à presença física de MCS no sistema. Os autores relacionam a magnitude desse efeito à finura dos materiais, que é maior para o rutilo, seguido do corundum e do quartzo, tendo esse último área superficial bastante inferior aos demais.

Figura 5: Efeito fíler no pico de hidratação dos aluminatos. A área superficial específica é de 5,4 m²/g, 9,1 m²/g e 0,76 m²/g para o corundum, rutilo e para o quartzo respectivamente.



Fonte: adaptado de Lothenbach, Scrivener e Hooton (2011) apud Le Saout e Scrivener (2006).

2.2 LIMESTONE CALCINED CLAY CEMENT - LC³

Os estudos acerca dos cimentos ternários constituídos de argila calcinada e calcário, conhecidos como cimentos LC³, ganharam força ao longo dos últimos dez anos, embora no

Brasil poucos trabalhos sobre o tema são encontrados, como os publicados por Lins (2017), Lins, Rêgo e Silva (2017), Louzeiro, Rêgo e Lira (2018), Queiroz, Rêgo e Lira (2018), Moreira e Rêgo (2019) e Oliveira *et al.* (2019), entre outros trabalhos desenvolvidos na Universidade de Brasília (UNB), além de Arruda, Lima e Barata (2018) e Evangelista (2019). Uma das principais vantagens desse tipo de cimento é a alta disponibilidade dos MCS utilizados, o que lhe proporciona um grande potencial para suprir a produção de cimentos com baixo impacto ambiental em áreas onde outros MCS não estão disponíveis em quantidade. Essa formulação de cimento aproveita-se de uma reação sinérgica entre a argila calcinada e o calcário que permite a utilização de um alto nível de substituição do clínquer sem comprometimento das propriedades mecânicas. Nos próximos itens serão abordados os MCS utilizados nos cimentos LC³ e algumas propriedades e o proporcionamento dos cimentos ternários serão discutidas.

2.2.1 MCS utilizados na produção de cimentos LC³

A utilização de MCS para produção de cimentos mais sustentáveis confere uma maior complexidade ao estudo da hidratação dos cimentos em função das interações que transcorrem entre as matérias primas. A presença de novos materiais na mistura cimentícia altera a cinética das reações e a formação dos produtos de hidratação, implicando no surgimento de outras fases além das usualmente observadas em cimentos Portland sem adições (BULLARD *et al.*, 2011). É evidente que o uso de MCS irá ocasionar também alterações nas propriedades e comportamento das matrizes cimentícias, tanto no estado fresco quanto no estado endurecido. Será aqui apresentado, portanto, uma síntese sobre como as adições isoladas de argila calcinada e calcário (MCS utilizados na produção de cimentos LC³) impactam aspectos como: a cinética de hidratação, os produtos de hidratação formados, as propriedades reológicas, a resistência mecânica, entre outros.

2.2.1.1 Argila calcinada

As argilas são um material composto, resultado de um processo de intemperismo de diferentes rochas, que contém uma mistura de diferentes argilominerais, impurezas, matéria orgânica e minerais não argilosos como, por exemplo, o quartzo, a calcita, o feldspato, entre outros. Os argilominerais são classificados como filossilicatos (silicatos ordenados em camadas), constituídos por várias dezenas ou centenas de camadas, cuja estrutura é uma combinação de

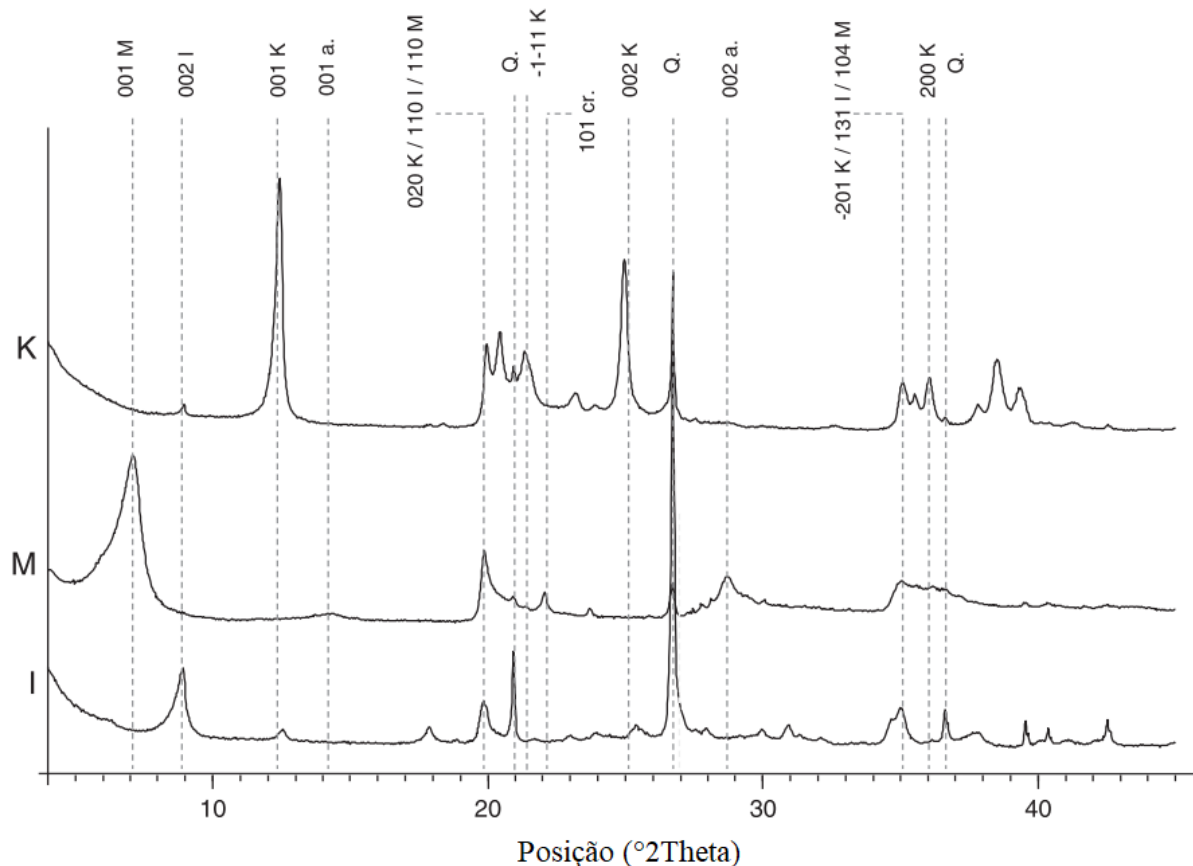
folhas de sílica e alumina. Existem diferentes grupos de argilominerais, que diferem uns dos outros pela forma como essas camadas se sobrepõem e se conectam entre si (LOPEZ, 2009). Segundo Antoni *et al.* (2012), os argilominerais que se encontram com mais frequência na natureza são três: a caulinita, a illita e a montmorilonita. A Tabela 2 e a Figura 6 apresentam a composição química e os difratogramas típicos desses três materiais, respectivamente.

Tabela 2: Composição química típica dos argilominerais mais comuns.

Argilomineral	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O
Caulinita	46,6	39,5	-	-	-	-	-	-	14,0
Ilita	54,0	17,0	1,9	-	-	3,1	-	7,3	12,0
Montmorilonita	43,8	18,6	-	-	1,0	-	1,1	-	36,1

Fonte: adaptado de Snellings, Mertens e Elsen (2012).

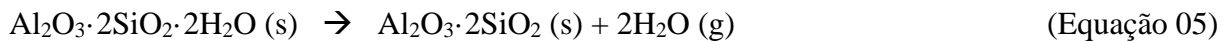
Figura 6: Difratograma característico dos argilominerais mais comuns: caulinita (K), montmorilonita (M) e illita (I), com a presença de algumas impurezas.



Fonte: adaptado de Fernandez, Martinera e Scrivener (2011).

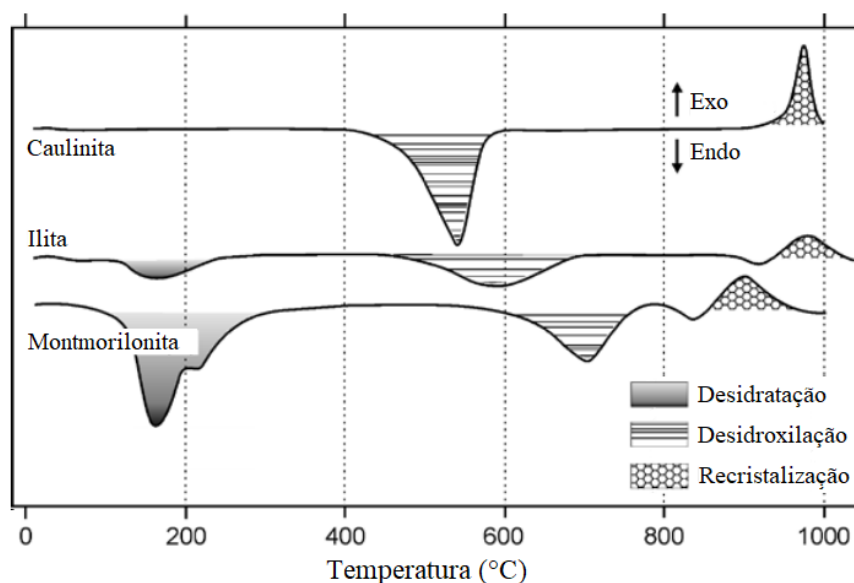
2.2.1.1.1 Ativação térmica

A ativação de um argilomineral consiste no processo de modificação de sua estrutura cristalina original a fim de torná-lo reativo. O método mais usual consiste em submeter à argila a um tratamento térmico, com temperaturas da ordem de 600 a 900 °C (SABIR, WILD e BAI, 2001). Durante esse processo ocorre um desordenamento da estrutura cristalina dos minerais argilosos, em uma reação química denominada desidroxilação, no qual ocorre a remoção da água estrutural e uma consequente transformação do material cristalino em amorfo. Essa amorficidade é o que garante ao material suas características pozolânicas (MEHTA e MONTEIRO, 2008). No caso do argilomineral caulinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), a desidroxilação leva a formação de uma fase metaestável conhecida como metacaulim ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). Com essa reação, representada na Equação 05, o caulim perde aproximadamente 14% de sua massa inicial (BISHNOI e MAITY, 2015).



A temperatura na qual o processo de desidroxilação ocorre varia em função da estrutura mineral e da composição química de cada argilomineral, como pode ser percebido na análise térmica diferencial (DTA) apresentada na Figura 7.

Figura 7: Análise térmica diferencial (DTA) representativa da caulinita, da ilita e da montmorilonita. Os eventos térmicos representados correspondem (da esquerda para a direita) à desidratação, a desidroxilação e a recristalização.



Fonte: adaptado de Snellings, Mertens e Elsen (2012).

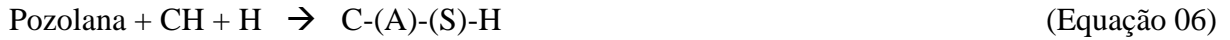
A desidroxilação da caulinita se inicia aproximadamente aos 400 °C e é finalizada aos 600 °C, enquanto só no fim desta se inicia a desidroxilação da montmorilonita. O evento visível acima dos 800 °C corresponde a uma recristalização dos amorfos em fases muito pouco reativas ou não reativas. A atividade pozolânica será máxima, portanto, quando a calcinação ocorrer em uma temperatura entre os eventos de desidroxilação e de recristalização (BERNAL *et al.*, 2017). Além disso, a natureza e a quantidade de minerais argilosos, as condições de calcinação (temperatura de calcinação, tempo de patamar, taxas de aquecimento e resfriamento) e a pureza do material também irão influenciar em sua reatividade (GONÇALVES, 2005; KAKALI *et al.*, 2001; LOPEZ, 2009).

Os estudos realizados por Ambroise, Murat e Péra (1985), He, Osbaeck e Makovicky (1995), Fernandez, Martinera e Scrivener (2011) e Hollanders *et al.* (2016) compararam a reatividade de diferentes argilominerais ativados a diferentes temperaturas. No geral, os resultados indicam que a caulinita apresenta maior atividade pozolânica e menor temperatura de ativação. A montmorilonita apresenta-se na sequência em termos de atividade pozolânica (com uma maior temperatura de ativação), enquanto a ilita e outros argilominerais apresentam atividade pozolânica de moderada a baixa. No trabalho de Fernandez, Martinera e Scrivener (2011), por exemplo, a resistência à compressão obtida por um cimento com adição de caulinita ativada a 600 °C superou a resistência de um cimento Portland sem adição a partir dos sete dias. Já os sistemas com ilita e montmorilonita, calcinados na mesma temperatura de 600 °C, tiveram desempenho inferior em todas as idades a um cimento no qual a argila foi substituída por quartzo em igual quantidade.

2.2.1.1.2 Impacto na hidratação dos cimentos

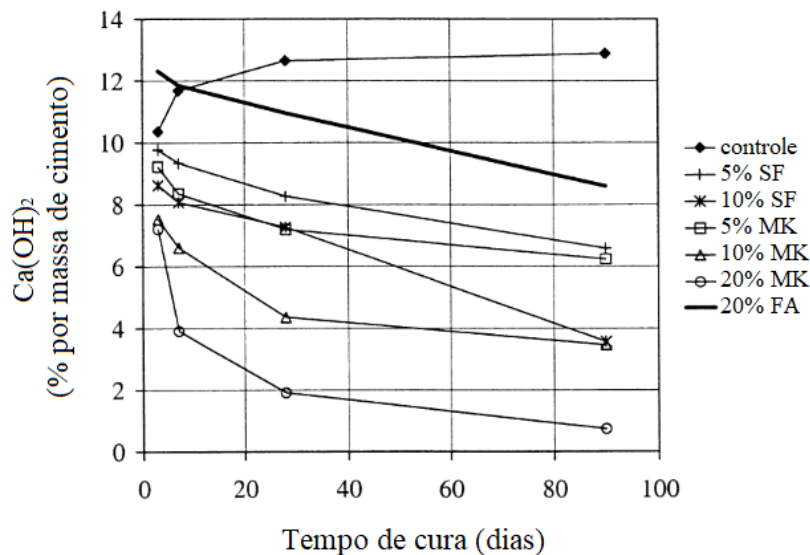
O metacaulim ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ou AS_2), resultado da desidroxilação da caulinita, é um material com propriedades pozolânicas. Isso significa que, na presença de água e em temperatura ambiente, este material é capaz de reagir com a portlandita (CH) liberada durante a hidratação das fases silicato do clínquer. Essa reação (Equação 06) leva à formação de silicato de cálcio hidratado (C-S-H) adicional, aluminato de cálcio hidratado (C-A-H) ou ainda aluminossilicato de cálcio hidratado (C-A-S-H), o que contribui para um maior desenvolvimento de resistência mecânica e para o refinamento da porosidade da matriz cimentícia. Podem ser formados, ainda, produtos cristalinos: aluminatos hidratados e silico-aluminatos hidratados, como o C_4AH_{13} , o C_2ASH_8 , e o C_3AH_6 . A formação destes produtos depende principalmente da razão

entre os aluminossilicatos e a portlandita (AS_2/CH) e da temperatura em que se dá a reação (SABIR, WILD e BAI, 2001; TEODORO, 2016; TIRONI *et al.*, 2012).



O consumo de CH de pastas de cimento com adição de metacaulim pode ser conferido nos resultados experimentais obtidos por Poon *et al.* (2001), apresentados na Figura 8. Os autores determinaram o conteúdo de CH de pastas de cimento com 5%, 10% e 20% de adição de metacaulim nas idades de 3, 7, 28 e 90 dias, a partir da perda de massa identificada no ensaio de análise térmica diferencial (DTA), no intervalo de 425 °C a 550 °C. Comparativamente foram analisadas pastas com 5% e 10% de adição de sílica ativa (SF) e 20% de cinza volante (FA) – materiais que também apresentam propriedades pozolânicas –, além de uma pasta referência sem adições (controle). Observa-se uma diminuição do conteúdo de CH ao longo do tempo em todas as pastas com adições, enquanto para a pasta referência o conteúdo de CH cresce com a idade. Destaca-se também nesses resultados a diferença significativa de consumo de CH entre as pastas com 20% de substituição por metacaulim e por cinza volante.

Figura 8: Conteúdo de $Ca(OH)_2$ (portlandita) de pastas de cimento em relação à massa de cimento inicial (%), ao longo do tempo (em dias). Controle: pasta referência sem adições, SF: sílica ativa, MK: metacaulim, FA: cinza volante.



Fonte: adaptado de Poon *et al.* (2001).

2.2.1.2 Calcário

Além de ser a principal matéria prima para produção do clínquer Portland, o calcário também pode ser empregado como MCS, sem passar pelo processo de calcinação. Isso torna o uso deste material conveniente para as indústrias cimenteiras do ponto de vista econômico, além de colaborar para a redução do impacto ambiental associado à produção do clínquer Portland, poupando energia e reduzindo a emissão de CO₂. Além disso, as indústrias produtoras de cimento se concentram naturalmente próximas a depósitos de calcário, dispensando a necessidade de transporte deste material (INGRAM e DAUGHERTY, 1991). Em função dessas vantagens o calcário tornou-se o MCS mais utilizado no mundo, com um teor médio de substituição ao clínquer de aproximadamente 7% atualmente, que vêm se mantendo constante desde 2010 (SCRIVENER, JOHN e GARTNER, 2016).

Os calcários são rochas sedimentares cujo constituinte mineralógico predominantemente é a calcita (CaCO₃, ou Cc), podendo conter outros minerais como a dolomita (CaCO₃·MgCO₃) ou a aragonita (CaCO₃ com estrutura cristalina ortorrômbica), além de impurezas (SAMPAIO e ALMEIDA, 2008). As reservas de calcário se distribuem ao longo de todo território nacional, com maior concentração nas regiões Centro-Oeste e Sudeste (Figura 9).

Figura 9: Distribuição geográfica e reservas lavráveis de calcário do Brasil para o ano de 2010, em Mt. Os pontos pretos representam indústrias de cimento.

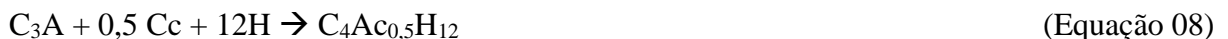


Fonte: Abrão (2019).

A composição química e mineralógica destes depósitos, no entanto, é variável. Nas regiões Sul e Sudeste do país, particularmente, os calcários se caracterizam por um maior teor de dolomita (GOBBO, 2009). De acordo com a NBR 16697 (ABNT, 2018), os calcários utilizados como MCS devem ser predominantemente calcíticos, com um teor mínimo de 75% de CaCO₃. Demais componentes químicos não são limitados por norma.

2.2.1.2.1 Impacto na hidratação dos cimentos

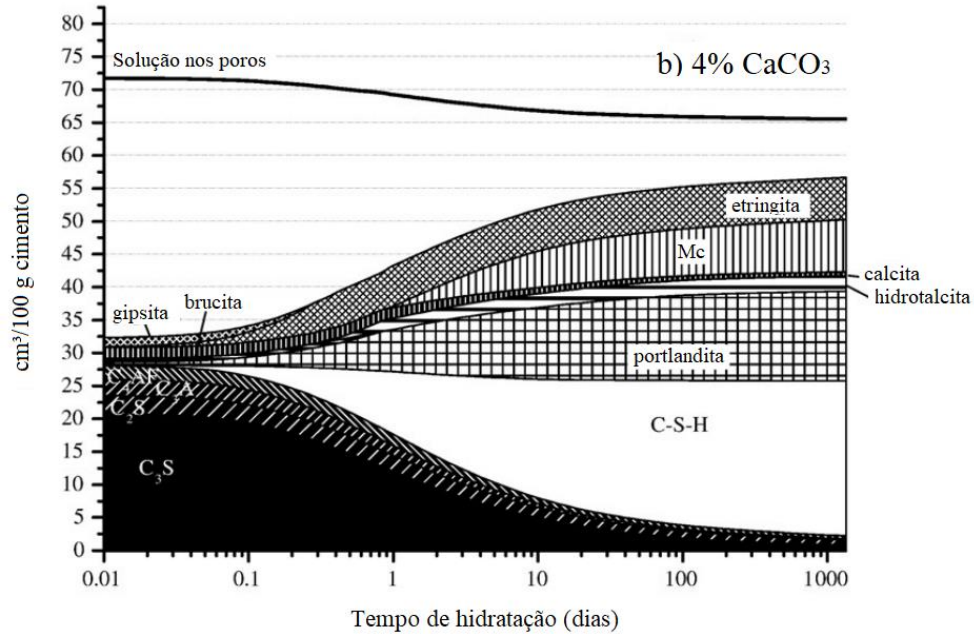
Como mencionado no item 2.1.2, a reação de hidratação do C₃A na presença de íons sulfato forma a etringita (C₆A₃H₃₂) nas idades iniciais, que posteriormente se converte em monossulfoaluminato (C₄A₃H₁₂). Na presença de íons carbonato, no entanto, decorrentes da dissolução do carbonato de cálcio (Cc), o C₃A irá reagir formando fases carboaluminatos (CO₃-AFm) ao invés de fases sulfoaluminato (SO₄-AFm), deixando mais sulfato livre para formação da etringita. No geral percebe-se que a fase monocarboaluminato (C₄AcH₁₁, Mc) se forma na presença de íons carbonato em abundância, enquanto havendo pouco carbonato o hemicarboaluminato (C₄Ac_{0,5}H₁₂, Hc) irá se formar, conforme as reações indicadas na Equação 07 e Equação 08, respectivamente (DAMIDOT *et al.*, 2011; PUERTA-FALLA *et al.*, 2015). A Equação 09 indica a reação de desestabilização do monossulfoaluminato pelo Cc, formando fases mais estáveis: etringita e monocarboaluminato (DAMIDOT *et al.*, 2011).



Na modelagem termodinâmica realizada por Lothenbach *et al.* (2008) pode-se observar o consumo e a formação de produtos durante a hidratação de um cimento Portland com adição de 4% calcário (Figura 10) em comparação a um cimento Portland sem adição (Figura 11). O conteúdo de sulfato do sistema foi balanceado para se esgotar após sete horas de reação. Observa-se que, durante o primeiro dia, os sistemas com e sem adição de calcário são praticamente idênticos. Logo após a dissolução inicial são observadas principalmente as fases C-S-H, portlandita e etringita. Após uma semana, no entanto, os sistemas passam a apresentar diferenças bastante significativas, com a presença de monocarboaluminato e estabilização da etringita no sistema com adição, enquanto no sistema sem adição a etringita é consumida e

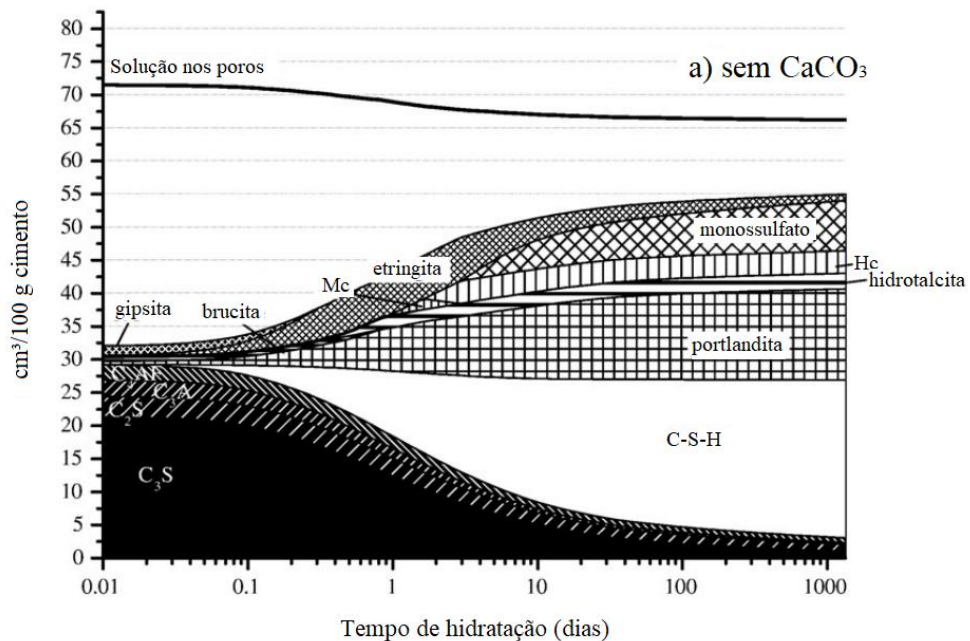
são formadas as fases hemicarboaluminato e monossulfoaluminato. Após um ano de hidratação o sistema sem adição contém 80% menos etringita que o com carbonato.

Figura 10: Modelo termodinâmico da hidratação de um cimento Portland com adição de 4% de calcário. Mc: monocarboaluminato.



Fonte: adaptado de Lothenbach *et al.* (2008).

Figura 11: Modelo termodinâmico da hidratação de um cimento Portland sem adições. Mc: monocarboaluminato e Hc: hemicarboaluminato.



Fonte: adaptado de Lothenbach *et al.* (2008).

A estabilização da etringita leva a um aumento do volume total de fases sólidas em virtude de seu alto volume molar (707 cm³/mol contra 262 cm³/mol do monocarboaluminato, por exemplo). Essa diferença de volume de produtos hidratados entre as matrizes com e sem adição de calcário se traduz em uma diferença de porosidades e em uma consequente diferença de resistências mecânicas (LOTHENBACH *et al.*, 2008). No caso do modelo termodinâmico de Lothenbach *et al.* (2008) essa diferença de volume correspondeu a aproximadamente 3%. Esse resultado, no entanto, é obtido na presença de calcário em pequenas quantidades, de até aproximadamente 5%. O calcário em excesso – acima do necessário para reagir com o C₃A disponível –, irá atuar como fíler, ocasionando a diluição do clínquer e uma diminuição de seu volume total de hidratos (DAMIDOT *et al.*, 2011).

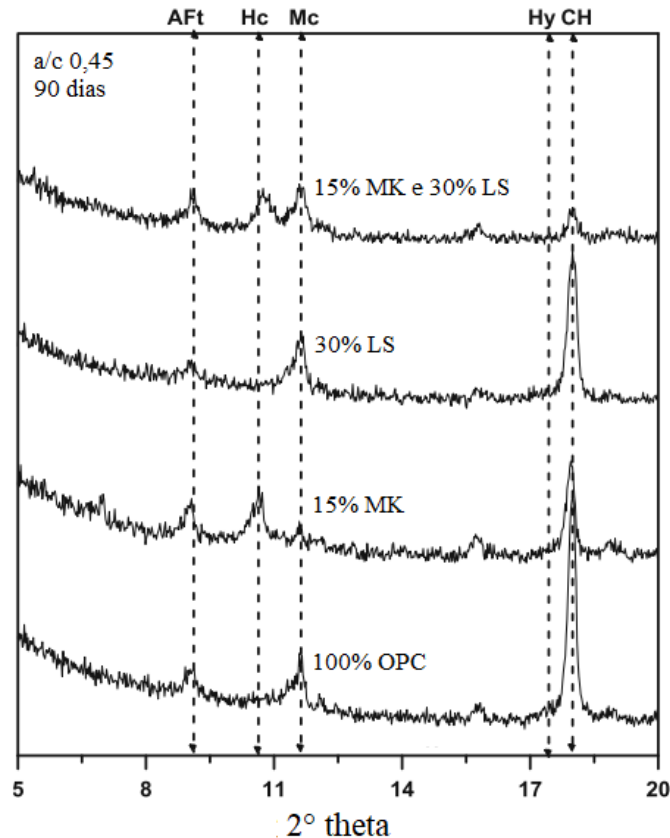
Assim, percebe-se a existência de um conteúdo ótimo de adição de calcário para o qual se obtém uma melhora na microestrutura da matriz cimentícia e em seu desempenho mecânico. Esse conteúdo ótimo para um determinado cimento é função de uma complexa interação com o conteúdo de sulfatos e de alumina presentes no cimento. Uma forma de ampliar o limite da adição de calcário e possibilitar uma maior quantidade de adição é por meio da utilização conjunta de calcário e algum MCS como fonte extra de Al₂O₃, em quantidades otimizadas. Assim, mais alumina se faz disponível para reagir com o carbonato de cálcio. Esse mesmo princípio se aplica a qualquer cimento com adições, mas é necessário levar em consideração a baixa taxa de dissolução e liberação de alumina de alguns materiais utilizados como MCS, por exemplo, a cinza volante (DAMIDOT *et al.*, 2011).

2.2.2 Sinergia entre o calcário e a argila calcinada

O metacaulim é um MCS rico em Al₂O₃ e, portanto, ao utilizá-lo como adição a um cimento, mais alumina estará disponível para reagir com o carbonato de cálcio, como explicado no item 2.2.1.2.1. Na Figura 12 são apresentados os resultados de difração de raios-X obtidos por Puerta Falla *et al.* (2015) para pastas de cimento Portland sem adições, com adições isoladas de metacaulim (15%) e de calcário (30%), e um LC³ com 30% de metacaulim e 15% de calcário, todas com 90 dias de idade. Observa-se uma diminuição no conteúdo de CH na presença de metacaulim, que é acentuada no LC³. Enquanto no cimento somente com calcário a fase carboaluminato Mc é observada, no cimento só com metacaulim predomina a fase Hc.

Já no difratograma do LC³ as duas fases estão presentes com intensidade semelhante. Também é perceptível a estabilização da etringita no cimento LC³.

Figura 12: Difração de raios-X de pastas de cimento Portland (de baixo para cima): sem adições, com 15% de metacaulim (MK), com 30% de calcário (LS) e um LC³ com 15% de LS e 30% de MK. AFt - etringita, Hc - hemicarboaluminato, Mc - monocarboaluminato, Hy - hidrogrossular, CH - portlandita.

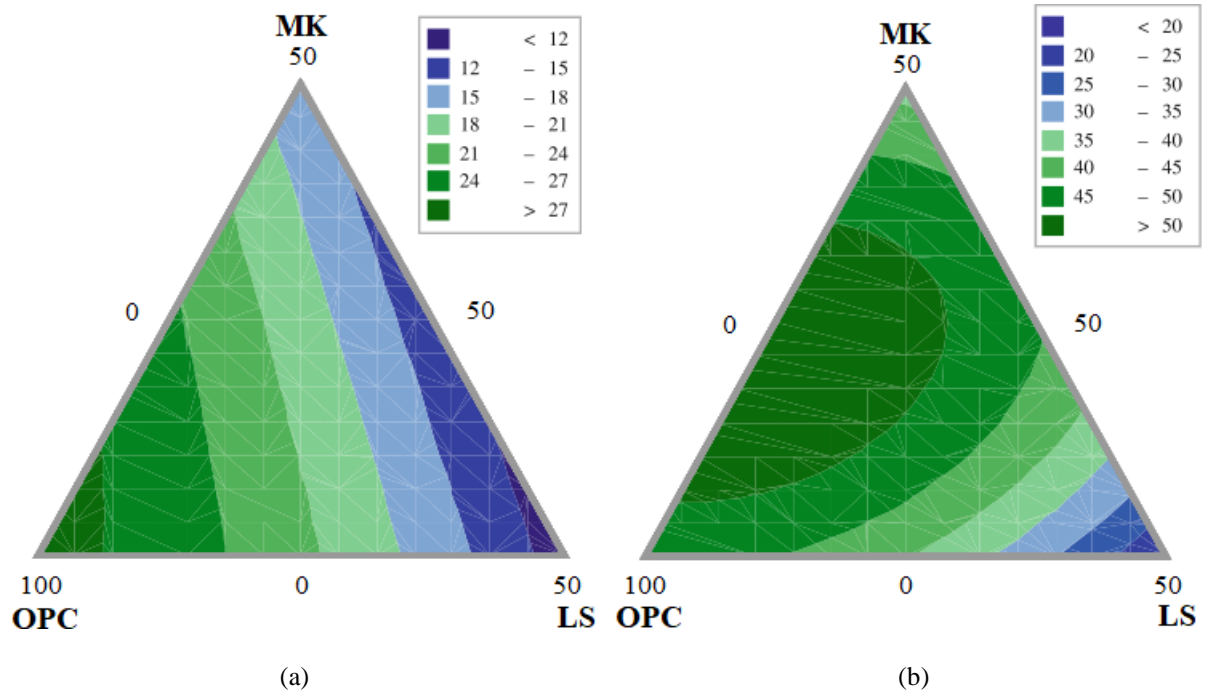


Fonte: adaptado de Puerta Falla *et al.* (2015).

A Figura 13 apresenta diagramas ternários de cimentos Portland (OPC) com metacaulim (MK) e calcário (LS) nos quais as zonas de mesma cor representam pontos de resistência à compressão semelhantes, com 2 dias (Figura 12a) e 7 dias (Figura 12b). É observado que a resistência aos 2 dias é governada principalmente pelo conteúdo de OPC e, quanto maior o teor de adição, seja por metacaulim ou calcário, menor a resistência. A contribuição do metacaulim para a resistência aparenta ser ligeiramente superior à do calcário. Já aos 7 dias uma mudança significativa é observada no sistema, e a melhor resistência é obtida na composição com aproximadamente 25% de metacaulim e 75% de OPC. No entanto, é perceptível a sinergia entre o metacaulim e o calcário uma vez que substituindo mais 15% do

OPC por calcário é possível obter uma resistência similar, ou ainda com 50% de OPC, 30% de metacaulim e 20% de calcário. Aos 28 dias o comportamento foi similar aos 7 dias.

Figura 13: Diagramas ternários de cimento Portland (OPC, com conteúdo de 50 a 100%), metacaulim (MK, de 0 a 50%) e calcário (LS, de 0 a 50%) com isolinhas de resistência à compressão (em MPa) nas idades de (a) 2 dias e (b) 7 dias.



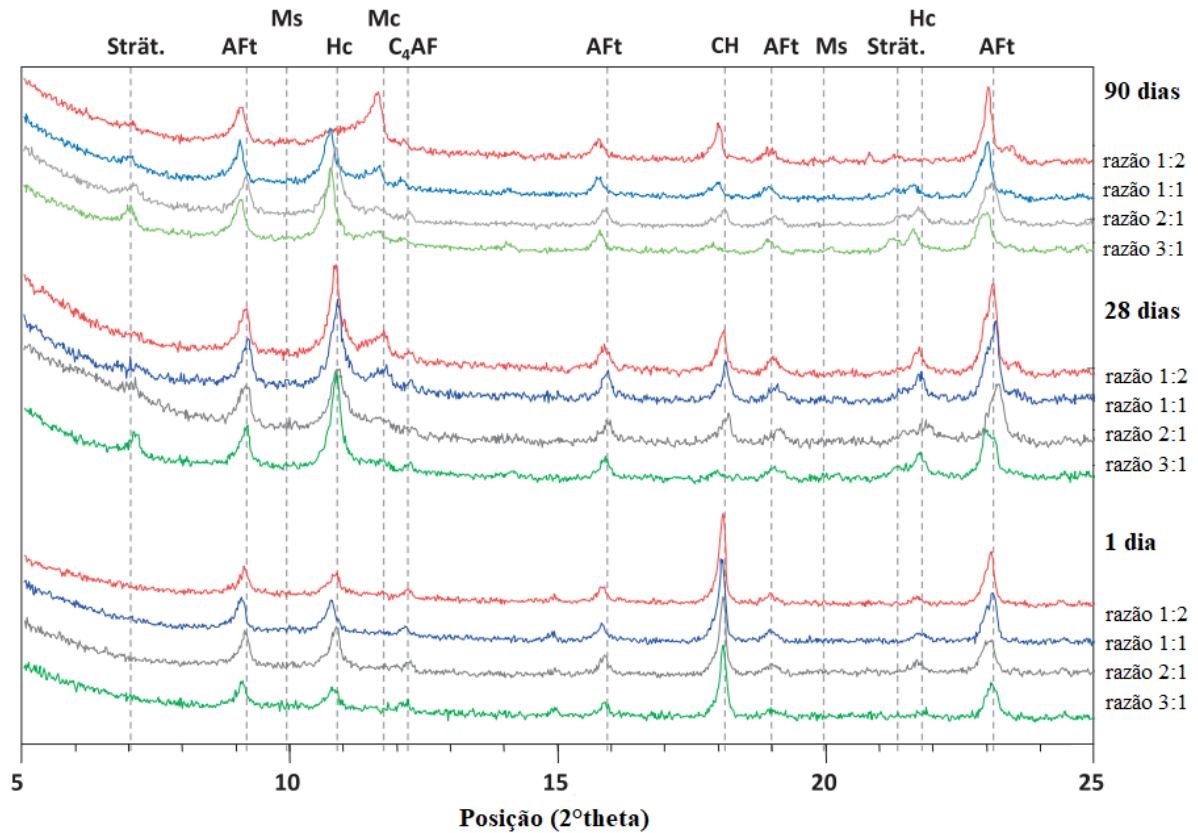
Fonte: adaptado de Antoni, Baquerizo e Matschei (2015).

2.2.3 Proporção das matérias primas nos cimentos LC³

2.2.3.1 Teor de substituição do clínquer e razão argila calcinada:calcário

Antoni (2013) avaliou a influência da adição conjunta de metacaulim e calcário em cimentos Portland com diferentes razões metacaulim:calcário ($Al_2O_3:CaCO_3$) (com um total de 45% de substituição) na formação dos produtos de hidratação (Figura 14). Nenhuma diferença significativa é observada entre os cimentos após o primeiro dia. Já com 28 dias observa-se que razões $Al_2O_3:CaCO_3$ mais altas tendem a formar stratlingita (C_2ASH_8 , um tipo de AFm), enquanto em razões mais baixas Mc começa a ser formar. Com 90 dias e razões mais baixas, o Hc tende a se converter em Mc. Nos resultados de resistência à compressão obtidos pelo mesmo autor, variando a razão $Al_2O_3:CaCO_3$ de 3:1 a 1:1, a resistência permaneceu superior ou equivalente ao cimento Portland referência, a partir dos 7 dias. Mesmo para a relação 1:2, que continha 30% de calcário, a perda de resistência aos 28 dias foi de apenas 8%.

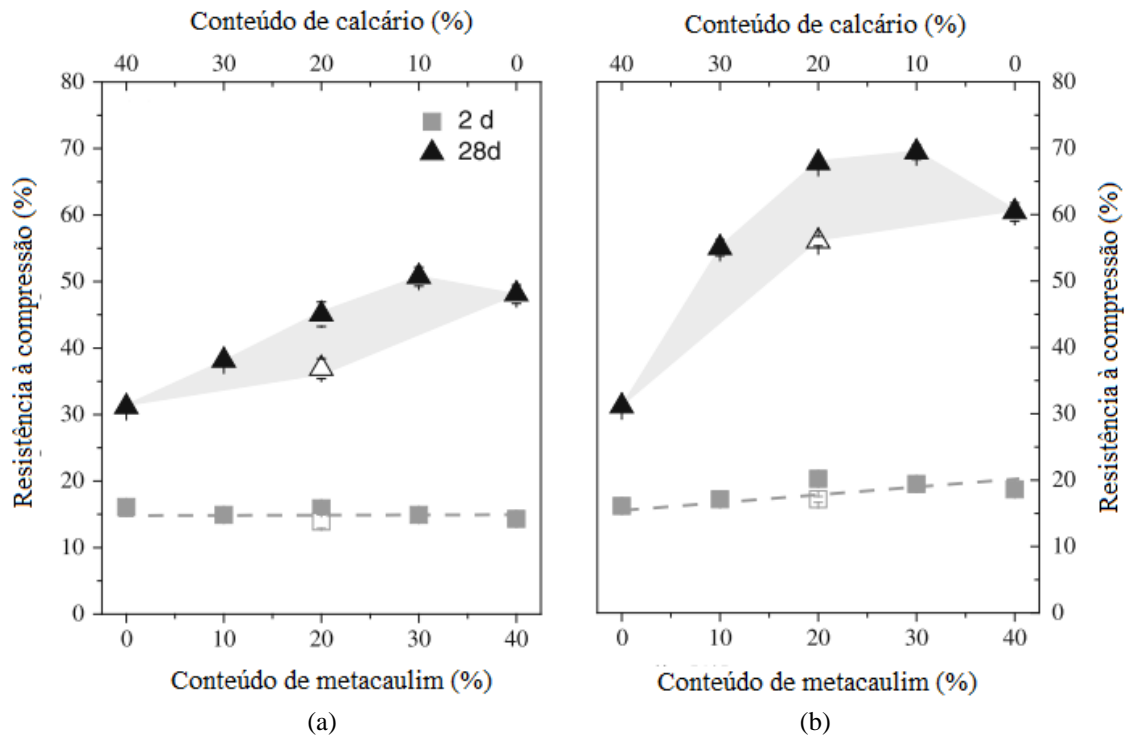
Figura 14: Difração de raios-X de pastas de LC³ com diferentes proporções metacaulim:calcário (total de 45% de substituição) nas idades de 1, 28 e 90 dias. Strat – stratlingita, AFt – etringita, MS – monossulfato, Hc – hemicarboaluminato, Mc – monocarboaluminato, C₄AF – ferrita, CH – portlandita.



Fonte: adaptado de Antoni (2013).

Nied, Stabler e Zajac (2015) também avaliaram a resistência à compressão de cimentos contendo diferentes proporções de metacaulim e calcário (Figura 15). Dois metacaulins de diferentes qualidades foram utilizados, o M1 com conteúdo amorfo de 55% e o M2 com 95%. Para o M1, a resistência aumentou linearmente com a substituição do calcário até atingir seu pico na relação 3:1 (MK:calcário). A máxima resistência também foi obtida para a relação 3:1 no caso do M2, mas com valor bem próximo do obtido para a relação 2:1. No entanto os valores são bastante superiores para o metacaulim com maior conteúdo amorfo, dando indícios da influência da pureza deste, como será abordado adiante (item 2.2.4). Os símbolos sem preenchimento representam uma mistura na qual o calcário foi substituído por um material inerte (quartzo), demonstrando o quanto a reação entre o calcário e o metacaulim é significativa para a resistência, como abordado anteriormente no item 2.2.2.

Figura 15: Resistência à compressão de argamassas aos 2 e 28 dias com diferentes proporções de calcário e metacaulim, onde (a) é o metacaulim M1, de qualidade inferior e (b) M2 um metacaulim de qualidade superior. Os símbolos vazios representam misturas com 20% de metacaulim e 0% de calcário.



Fonte: adaptado de Nied, Stabler e Zajac (2015).

2.2.3.2 Teor de sulfato de cálcio

A adição de sulfato de cálcio aos cimentos – geralmente na forma de sulfato de cálcio di-hidratado ou gipsita, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, podendo também estar presente na forma de anidrita, CaSO_4 , ou na forma parcialmente desidratada da gipsita, o hemidrato, $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ – tem como principal propósito controlar a elevada reatividade da fase C_3A do clínquer. Quanto maior o teor de adição, mais tardiamente ocorrerá a reação desta fase (QUENNOZ e SCRIVENER, 2012; BULLARD *et al.*, 2011). A adição indiscriminada de sulfato de cálcio, no entanto, pode ocasionar elevada instabilidade dimensional e redução da resistência mecânica (MOHAMMED e SAFIULLAH, 2018). Além disso, como abordado no item 2.1.3, o teor de sulfato de cálcio adicionado ao cimento deve ser balanceado para que a reação das fases aluminato do clínquer não impactem na reação da fase C_3S e, conseqüentemente, no desenvolvimento das propriedades mecânicas.

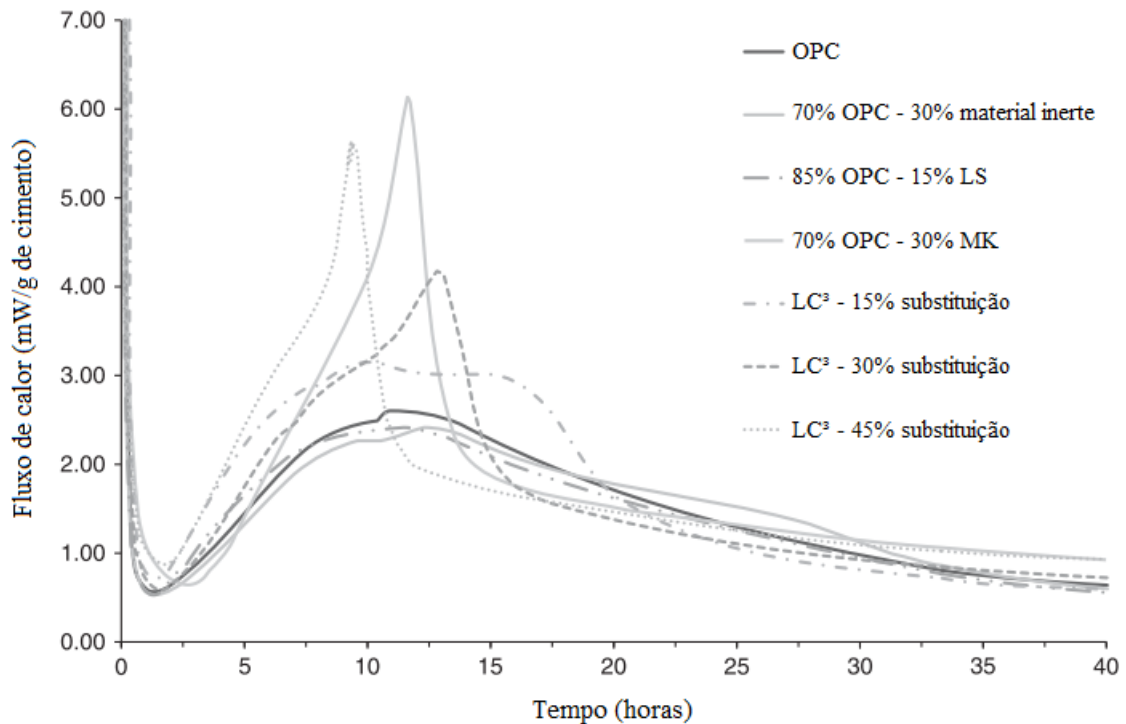
Em função do exposto, o teor ótimo de sulfato de cálcio a ser adicionado a um cimento é usualmente definido como o teor necessário para garantir a máxima resistência mecânica no

estado endurecido, considerando uma idade e temperatura ambiente específicas (ZUNINO e SCRIVENER, 2019). Como ilustrado na norma americana C563-18 (ASTM, 2018), se os resultados de resistência à compressão de um cimento Portland qualquer são plotados em função do teor de adição de sulfato de cálcio, o formato da curva se assemelhará a uma parábola, com o ponto de resistência máxima considerado o conteúdo ótimo de sulfato. Esse teor é dependente de vários parâmetros, segundo Mohammed e Safiullah (2018), como: o conteúdo de SO_3 da fonte de sulfato de cálcio; o conteúdo de SO_3 , de C_3A e de álcalis do clínquer, e a área superficial específica do cimento.

Como pode ser presumido, a adição de MCS também irá influenciar no balanço de sulfatos, uma vez que a composição química e propriedades físicas do cimento serão alteradas. A Figura 16 apresenta curvas de calorimetria isotérmica obtidas por Antoni *et al.* (2012) para cimentos com diferentes teores de adição de quartzo, calcário e metacaulim, além de cimentos LC^3 com diferentes teores de substituição ao clínquer (relação metacaulim:calcário igual a 2:1). Percebe-se como a presença das argilas calcinadas modificou significativamente o balanço de sulfatos e a reatividade dos aluminatos em relação aos outros materiais utilizados como adição: quanto maior a quantidade de metacaulim mais rapidamente ocorreu o ponto de depleção dos sulfatos e mais antecipado e intenso o pico de hidratação associado à formação dos carboaluminatos. Por consequência, quanto maior a quantidade desta adição, maior quantidade de sulfato de cálcio se faz necessária para controlar a reação dos aluminatos.

O mecanismo por trás deste impacto no balanço de sulfatos dos cimentos LC^3 ainda é motivo de controvérsias. No estudo desenvolvido por Avet e Scrivener (2018), o conteúdo de caulinita das argilas calcinadas foi apontado como a principal causa deste efeito sobre a hidratação dos aluminatos. Ao comparar cimentos LC^3 com diferentes argilas com teores de caulinita de 0% (quartzo), 50,3% e 95%, o fluxo de calor do pico associado a hidratação dos aluminatos foi crescente. Segundo os autores, além do efeito fíler, o fluxo de calor estaria sendo acrescido pelo início da reação do metacaulim com a portlandita liberada na hidratação do C_3S , o que vai de acordo ao constatado por Berodier (2015) (vide item 2.1.3). Quanto à finura das argilas analisadas observa-se grande variação: a argila com 95% de metacaulim apresentava área superficial aproximadamente 5 vezes menor do que a argila com 50,3% de metacaulim, o que leva a crer que o impacto da finura foi pouco significativo.

Figura 16: Calorimetria isotérmica de cimentos com diferentes teores e tipo de adição. OPC: cimento Portland sem adições, LS: calcário, MK: metacaulim. Razão metacaulim:calcário dos cimentos LC³ constante de 2:1.



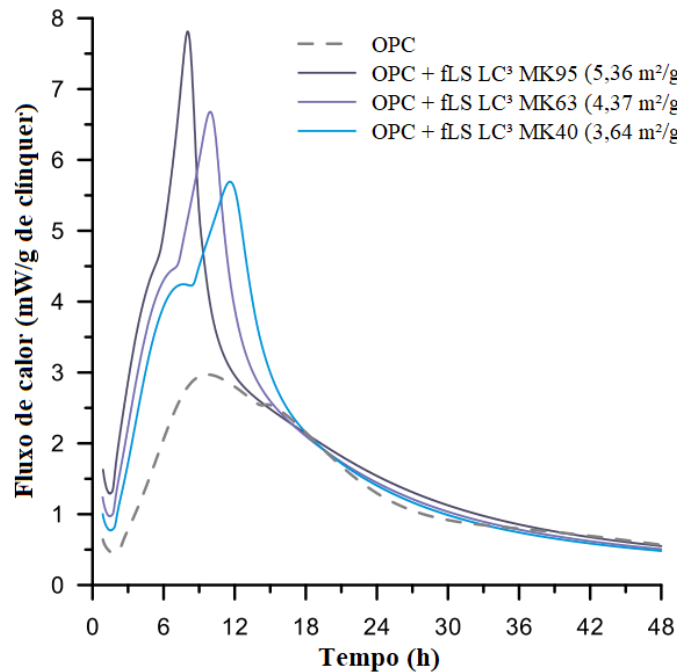
Fonte: adaptado de Antoni *et al.* (2012).

Em estudo desenvolvido por Zunino e Scrivener (2019), no entanto, foi sugerido que a finura das argilas seria o fator com maior impacto no conteúdo ótimo de sulfatos, enquanto o impacto do conteúdo de caulinita foi considerado pouco significativo. Um maior fluxo de calor foi obtido para uma argila com 50% de metacaulim e 62,61 m²/g de área superficial, em comparação a uma argila com 95% de metacaulim e área igual a 13,53 m²/g. Os autores atribuíram esse resultado ao efeito filer proporcionado na hidratação dos silicatos, que faz com esta reação aconteça de forma antecipada e produzindo maior quantidade de C-S-H. É sabido que o C-S-H é capaz de absorver íons sulfatos, que serão liberados novamente para formação de etringita quando a concentração dos íons sulfatos em solução diminuir (QUENNOZ e SCRIVENER, 2012). Assim, a maior quantidade de sulfato absorvido pelo C-S-H poderia justificar sua depleção antecipada e o maior fluxo de calor após esse ponto.

Zunino e Scrivener (2019) ainda compuseram cimentos com finura semelhante aos cimentos LC³ utilizando calcário finamente moído em substituição ao metacaulim e ao calcário mais grosseiro, com o intuito de eliminar o impacto do teor de alumina adicional fornecido pelo metacaulim e observar unicamente o efeito da finura (Figura 17). Os resultados obtidos de

fato indicaram uma acelerada depleção dos sulfatos e um aumento do fluxo de calor no pico dos aluminatos, demonstrando que a finura apresenta um impacto relevante no balanço de sulfatos. Percebe-se, no entanto, que estas conclusões contrastam com os resultados obtidos por Avet e Scrivener (2018), uma vez que, neste caso, o cimento com área superficial significativamente maior apresentou menor fluxo de calor. Essas contradições levam a crer que ainda há questões não totalmente compreendidas por trás dos mecanismos de atuação dos MCS nas reações de hidratação dos cimentos.

Figura 17: Calorimetria isotérmica de cimentos com adição de calcário finamente moído (fLS) e área superficial específica (SSA) ajustada para reproduzir a SSA de cimentos LC³. OPC: cimento Portland sem adições, MK: metacaulim.



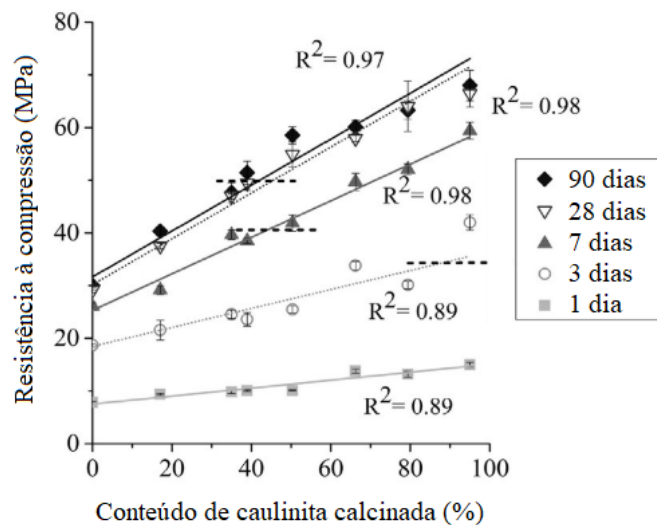
Fonte: adaptado de Zunino e Scrivener (2019).

2.2.4 Comportamento quanto à resistência à compressão

No estudo desenvolvido por Avet *et al.* (2016) foi feita uma correlação entre o conteúdo de caulinita da argila utilizada como adição em cimentos LC³ e a resistência à compressão de argamassas produzidas com estes cimentos (Figura 18). As linhas pontilhadas representam a resistência do cimento Portland sem adição utilizado como referência. A proporção utilizada entre as matérias primas do LC³ foi de 50% de clínquer Portland, 30% de argila calcinada, 15% de calcário e 5% de sulfato de cálcio. Foi identificado pelos autores que o conteúdo de

caulinita afeta significativamente a resistência à compressão dos cimentos LC³, de forma linear. Aos três dias de idade, somente argilas com um conteúdo de caulinita de 95% foram capazes de apresentar resistência equivalente ao cimento Portland sem adição. No entanto, a partir dos sete dias de idade, um conteúdo de caulinita de 40% já foi suficiente para produzir um cimento com desempenho semelhante a um cimento Portland sem adições.

Figura 18: Relação entre o conteúdo de caulinita das argilas e a resistência à compressão de argamassas produzidas com cimento LC³ com 45% de substituição por metacaulim e calcário na razão 2:1. A linha pontilhada representa a resistência de um cimento Portland sem adição na mesma idade que o LC³.



Fonte: adaptado de Avet *et al.* (2016).

Vance *et al.* (2013a) avaliaram a resistência mecânica de misturas ternárias com calcário e metacaulim, nas proporções de 10% de metacaulim e 0, 10 e 20% de calcário. As misturas contendo 10% de calcário apresentaram resistência à compressão similar ou superior às misturas contendo apenas metacaulim, apesar de conter o dobro de substituição ao clínquer. Interessante observar que substituindo o metacaulim por cinza volante, nas mesmas proporções, a resistência à compressão diminuiu consideravelmente, o que demonstra uma melhor interação entre o metacaulim e o calcário. Ainda, em relação ao cimento Portland sem adições, os cimentos ternários com metacaulim apresentaram resistência em média 5% maior em todas as idades. Esses resultados estão de acordo com o explicado no item 2.2.1.2.1, e se justificam devido à formação de carboaluminatos, à estabilização da etringita e as reações pozolânicas, que aumentam o volume de sólidos e reduzem a porosidade do material.

Medepalli, Shah e Bishnoi (2016) produziram cimentos LC³ a partir de calcários com baixo conteúdo de carbonato de cálcio. Foram avaliados três calcários, com um percentual de CaO variando de 31,5 a 36,72%. Apesar da substituição de 45% do clínquer Portland por metacaulim (30%) e calcário de baixa qualidade (15%), os três cimentos apresentaram resistência à compressão superior às exigidas pelas normas indianas para cimento Portland pozolânicos, e próximas às exigidas para cimentos Portland sem adições. Os cimentos também apresentaram alta resistência inicial, diferente do comportamento que poderia ser esperado para cimentos com adição de pozolanas. Essa alta resistência inicial, similar ao cimento Portland sem adições, é consequência tanto da reação pozolânica da argila calcinada, responsável por formar C-A-S-H secundário, quanto da reação da argila com o calcário, responsável pela formação de monocarboaluminatos e pela estabilização da etringita.

Tiwari e Chowdhury (2016) compararam a resistência à compressão de um cimento LC³, com um total de 50% de substituição ao clínquer, e um cimento Portland pozolânico (PPC) comercial com cinza volante (o percentual de adição não é conhecido). A resistência aos 28 dias apresentada pelo cimento PPC foi de 57,9 MPa, enquanto a do cimento LC³ foi de 40,1 MPa. No entanto, apesar dessa discrepância de resistências aos 28 dias, a resistência do cimento LC³ aos 3 e 7 dias foi superior ao PPC, e similar com 1 dia. O cimento LC³ apresentou, portanto, um maior desenvolvimento de resistência inicial e um menor desenvolvimento de resistência ao longo de idades mais avançadas (entre 7 e 28 dias) comparado ao cimento com cinza volante, que tem reação pozolânica mais lenta. Novamente, esse desenvolvimento de resistência inicial é atribuído à reação da alumina com o carbonato de cálcio e à reação pozolânica da argila, conforme relatado por Antoni *et al.* (2012).

2.2.5 Demanda de água e propriedades reológicas

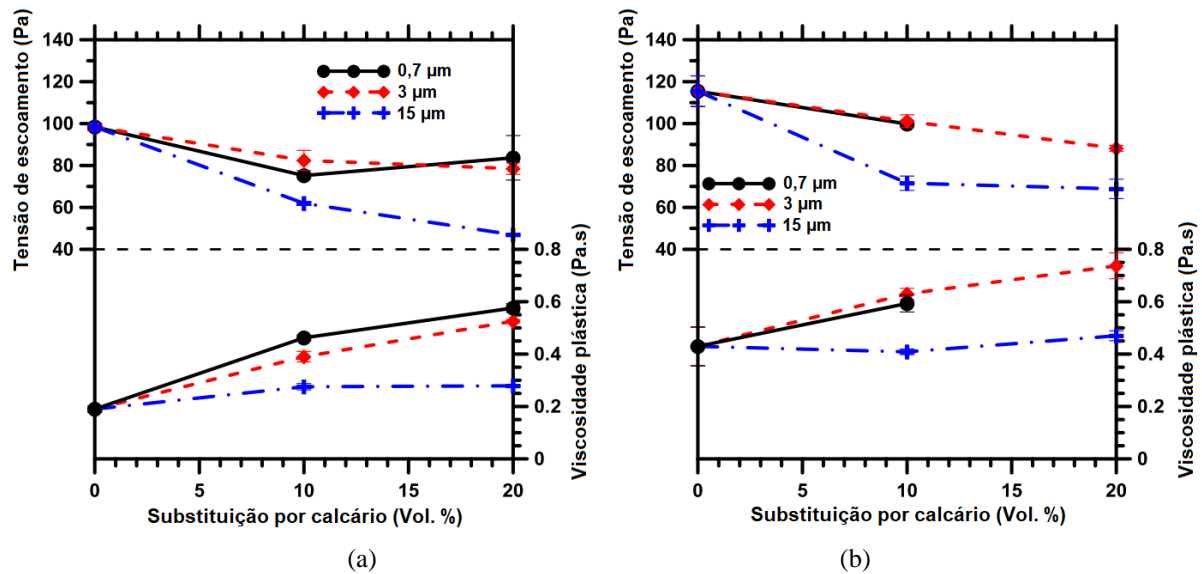
O uso de argilas calcinadas como MCS é sabidamente associado a um aumento significativo na demanda de água pela pasta de cimento fresca, acompanhado por um impacto considerável em suas propriedades reológicas, o que se atribui a sua elevada área superficial específica, a sua estrutura morfológica irregular e a tendência de seus finos à aglomeração (AMBROISE, MAXIMILIEN e PERA, 1994; WILD, KHATIB e JONES, 1996; MOULIN, BLANC e SORRENTINO, 2001). A exemplo, Badogiannis *et al.* (2005) avaliaram a demanda de água de metacaulins com conteúdo de metacaulinita variando de 36% a 95%. Enquanto o cimento

referência demandou 27,5% de água para a obtenção de uma consistência padrão, os cimentos com 10% de metacaulim obtiveram de 29% a 32,5%, e com 20% de metacaulim de 31,5% a 41,5%. Já Moulin, Blanc e Sorrentino (2001) observaram um aumento de 5,7 vezes na tensão de escoamento com uma adição de 30% de metacaulim ao cimento Portland.

Vance *et al.* (2013b) estudaram sobre a influência da adição conjunta de calcário (em teores de 0 a 20%, em volume) e de metacaulim (5% e 10%) nas propriedades reológicas de pastas de cimento. Ainda, calcários com três diâmetros médios foram utilizados: de 0,7 μm , 3 μm e 15 μm . Inicialmente foram analisados cimentos binários com cada MCS e, na sequência, cimentos ternários contendo ambos os materiais (com teor máximo de substituição ao cimento de 30%). Em relação aos cimentos binários, ambos os MCS resultaram em um aumento na tensão de escoamento e na viscosidade plástica, atribuída ao aumento de área superficial e a tendência à aglomeração dos finos do metacaulim, exceto no caso do calcário de maior diâmetro médio. Segundo os autores, o maior tamanho de partículas deste calcário (similar ao cimento Portland utilizado) resultaria em uma diminuição do potencial de aglomeração, reduzindo o conteúdo de água aprisionado e deixando mais água livre para lubrificação.

Os resultados obtidos para os cimentos ternários são apresentados na Figura 19. Observa-se que, em contraste aos resultados obtidos para os cimentos binários, o aumento no conteúdo de calcário (a um teor fixo de metacaulim) resulta em uma diminuição da tensão de escoamento e em um aumento da viscosidade plástica. Para os autores, a diferença de comportamento dos cimentos ternários poderia ser explicada por um somatório do efeito físico anteriormente descrito e de um efeito eletrostático entre as partículas negativamente carregadas do metacaulim e as partículas positivamente carregadas do calcário. Esse último contribuiria para uma melhora no espaçamento entre as partículas e reduziria, conseqüentemente, a tensão de escoamento. Percebe-se ainda que novamente os resultados obtidos para o calcário com 15 μm de diâmetro médio se diferenciam, sendo que neste caso a viscosidade plástica sofre pouca alteração e a tensão de escoamento sofre um decréscimo bastante significativo.

Figura 19: Influência do teor de adição de calcário e seu diâmetro médio (em μm) nas propriedades reológicas de cimentos ternários com (a) 5% de metacaulim e (b) 10% de metacaulim.



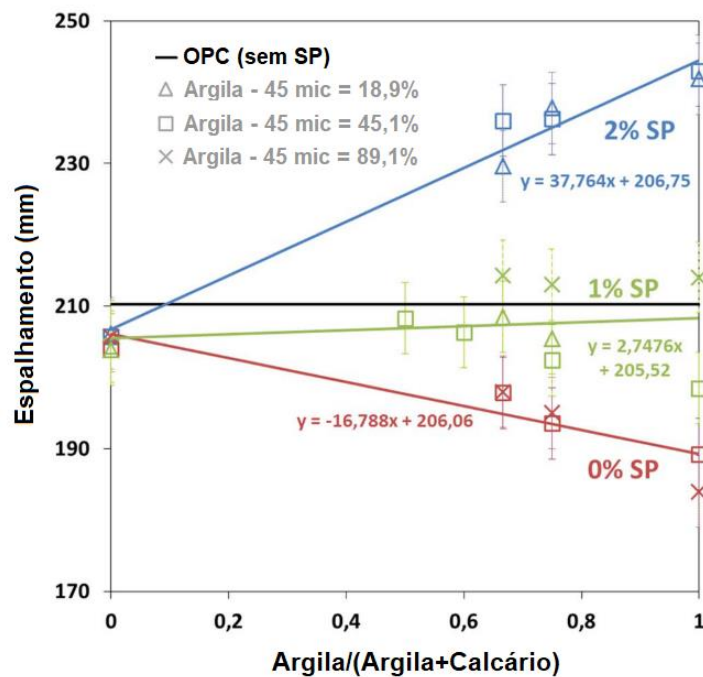
Fonte: adaptado de Vance *et al.* (2013b).

Em estudo posterior desenvolvido por Vance *et al.* (2015), cimentos binários com 11,1 % de adição de calcário foram produzidos de forma a garantir uma distribuição granulométrica de partículas semelhante aos cimentos sem adição. Além disso, a relação água/cimento foi baseada em volume, uma vez que o comportamento reológico de suspensões concentradas é influenciado pelo volume da fração de sólidos. Com isso, as variáveis associadas ao empacotamento de partículas e as áreas superficiais foram minimizadas. Os resultados obtidos pelos autores demonstram que, com a adição de calcário, a tensão de escoamento diminui devido ao aumento do espaçamento entre as partículas, o que indica que as forças de van der Waals entre o calcário e o cimento são inferiores as entre as partículas de cimento. Ainda, a viscosidade plástica não sofreu alterações, demonstrando uma forte dependência desta propriedade em relação ao volume de sólidos e da distribuição granulométrica.

Em outro estudo sobre trabalhabilidade de cimentos ternários com argila calcinada e calcário, Ferreiro, Herfort e Damtoft (2017) avaliaram o efeito de variáveis como a finura da argila, a razão argila:calcário e o teor de superplastificante (SP) no espalhamento de argamassas, com um total de substituição do cimento de 30%. A Figura 20 ilustra os resultados obtidos. Observa-se que a variação no espalhamento é linear em relação à razão argila:calcário. Sem a utilização de aditivo, o aumento no teor de argila calcinada leva a uma diminuição no espalhamento. Com a utilização de aditivo, no entanto, esse comportamento se inverte.

Segundo os autores, o uso de SP conseguiria bloquear a captação da água de mistura pela estrutura laminar das argilas calcinadas, reduzindo consideravelmente a demanda de água e aumentando a efetividade de teores adicionais de SP. Essa hipótese também explicaria o porquê da finura da argila não ter um impacto significativo sobre os resultados.

Figura 20: Influência da finura da argila (passante na peneira com abertura 45 μm), da razão argila:calcário e do teor de superplastificante no espalhamento de argamassas, com percentual de substituição ao cimento de 30%.



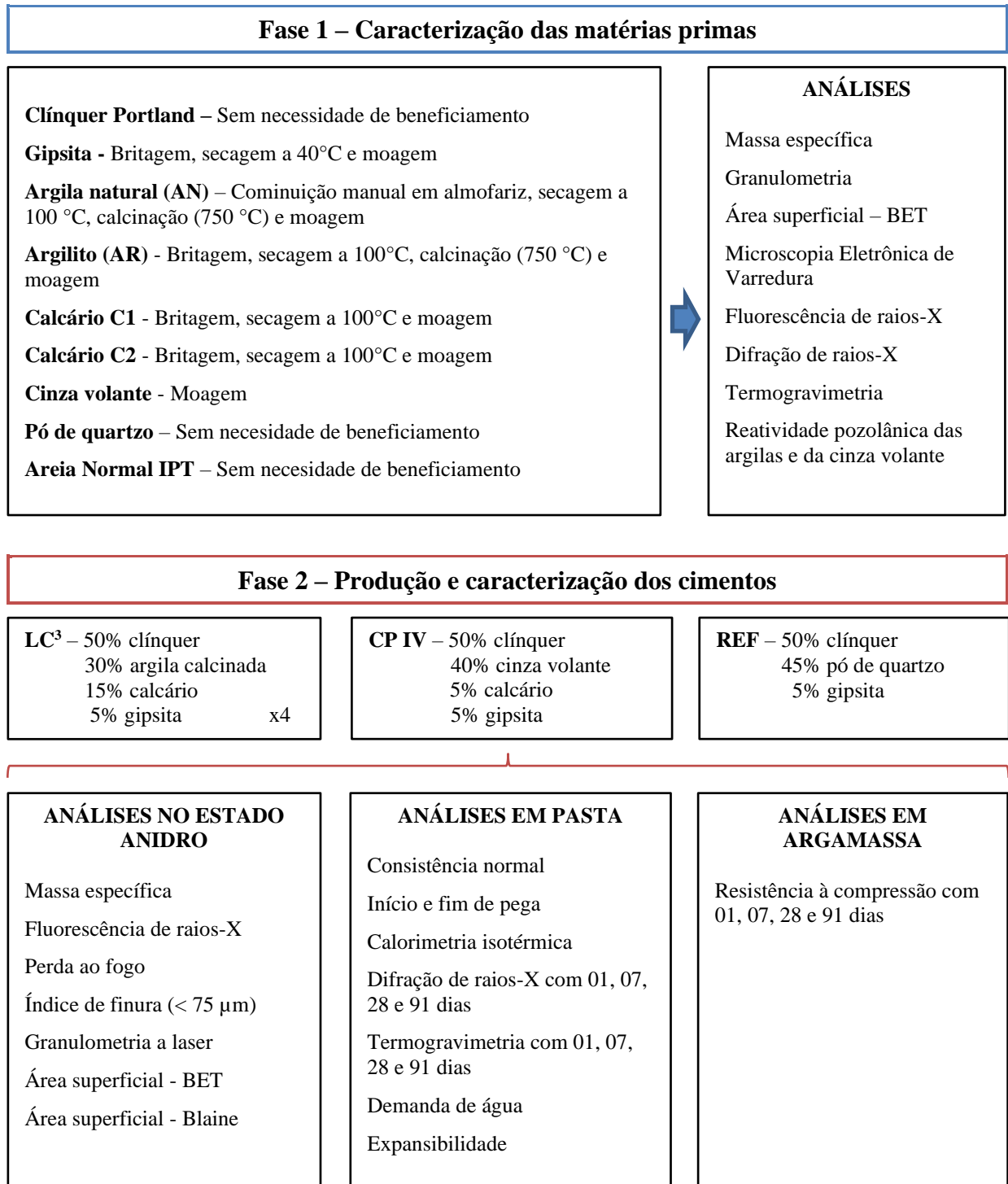
Fonte: adaptado de Ferreiro, Herfort e Damtoft (2017).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo é apresentado o programa experimental adotado nesta pesquisa, desenvolvido de forma a atender os objetivos propostos no item 1.2. Duas fontes de argilominerais, uma argila natural e um resíduo, e dois calcários foram avaliados como matéria prima para a produção de cimentos LC³. Estes cimentos foram comparados a um cimento Portland com MCS similar ao comercializado no estado do RS – o CP IV com cinza volante –, igualmente produzido em laboratório para melhor controle sobre a quantidade de adições. O programa experimental foi dividido em duas fases que são resumidas abaixo e apresentadas esquematicamente na Figura 21. Uma descrição detalhada é feita nos itens 3.1 e 3.2.

- i. **Fase 1 – Caracterização das matérias primas:** nesta fase inicial do trabalho foram caracterizadas todas as matérias primas utilizadas neste estudo quanto à sua composição química e mineralógica, propriedades físicas e, no caso dos materiais com propriedades pozolânicas, quanto à reatividade. Estes materiais foram submetidos a processos de beneficiamento através de diferentes tratamentos como secagem, moagem, ativação térmica, entre outros, conforme necessidade individual, a fim de prepará-los para utilização na produção dos cimentos;
- ii. **Fase 2 – Produção e caracterização dos cimentos:** neste segundo momento foram produzidos seis cimentos em laboratório a partir da mistura das matérias primas beneficiadas, sendo estes: quatro cimentos ternários LC³, variando os tipos de argila e de calcário; um cimento referência com 45% de um material inerte, o pó de quartzo, e; um CP IV com 40% de cinza volante. Esses cimentos foram caracterizados e comparados com ênfase na cinética de hidratação, produtos formados, demanda de água e resistência mecânica à compressão.

Figura 21: Programa experimental.



Fonte: elaborado pelo autor.

3.1 FASE 1 – CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS PRIMAS

Parte dos materiais utilizados nesta pesquisa necessitou passar por um ou mais processos de beneficiamento de forma a prepará-los para a produção dos cimentos, seja através de moagem

Desenvolvimento e caracterização de cimentos LC³ – cimentos ternários a base de argila calcinada e calcário – a partir de matérias primas do Rio Grande do Sul

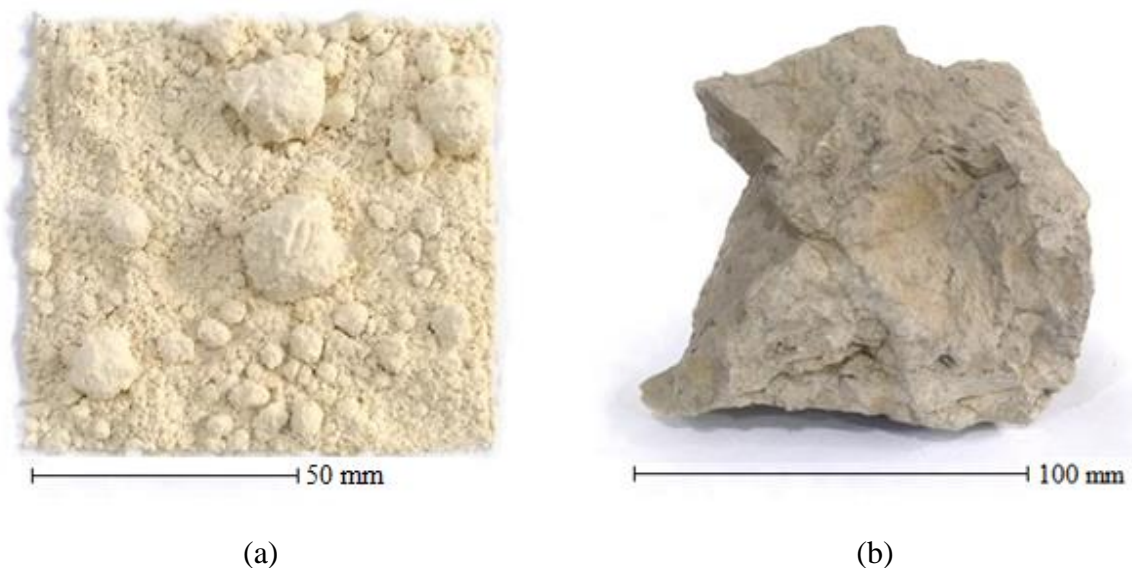
para ajuste da finura, secagem ou calcinação, entre outros. Assim, neste item serão apresentados inicialmente cada um dos materiais utilizados e o processo de beneficiamento a que cada um destes foi submetido. Na sequência são exploradas as técnicas de análise utilizadas para caracterização física, química, microestrutural e da reatividade destes materiais. Os resultados destas análises serão apresentados como parte dos resultados da pesquisa, no Capítulo 4.

3.1.1 Materiais

3.1.1.1 Fontes de argilominerais

Duas fontes de argilominerais foram avaliadas neste estudo. A primeira é uma argila natural (AN) proveniente de uma reserva localizada em Pantano Grande – RS. Após o recebimento da amostra todo material foi homogeneizado, quarteado e as aglomerações (Figura 22a) desfeitas manualmente com almofariz e pistilo até que toda argila passasse em uma peneira com abertura de 0,6 mm (30 mesh). Este procedimento foi adotado para proporcionar uma secagem e calcinação mais uniforme ao material, conforme método utilizado por Longhi (2015). Em seguida a AN foi seca em estufa a uma temperatura de 100 °C para eliminar a água livre, até apresentar constância de massa.

Figura 22: (a) AN *in natura*, (b) AR *in natura*.



Fonte: elaborado pelo autor.

O segundo material utilizado é um argilito (AR), resíduo resultante da extração de carvão mineral obtido em uma mina da região de Candiota – RS. Este material foi recebido na forma de blocos com dimensões de até 120 mm (Figura 22b), apresentando considerável resistência à desagregação manual. Por este motivo o AR foi submetido a um processo de pré-moagem sendo processado em um britador de mandíbula, com abertura das mandíbulas fixa em três milímetros. Esse processo foi repetido até que todo material passasse em uma peneira com 0,6 mm (30 mesh) de abertura, da mesma forma que para a AN. Em seguida o AR foi homogeneizado, quarteado e seco em estufa a 100 °C até constância de massa.

Após os procedimentos descritos, a AN e o AR foram submetidos a um processo de ativação térmica com o intuito de transformar a caulinita presente em metacaulinita e torná-los reativos, conforme explicado no item 2.2.1.1.1. A temperatura de calcinação adotada foi de 750 °C para ambos. Esse valor foi selecionado a partir da bibliografia, em experiências anteriores com estes mesmos materiais apresentadas por DORNELLES *et al.* (2018) e dos resultados de termogravimetria, que serão apresentados no item 4.1. A calcinação foi feita em uma mufla estática Sanchis, modelo DTT, com volume interno de 0,12 m³ e temperatura máxima de 1200 °C.

Cada bateria de argila submetida a calcinação continha 600 gramas de material disposto sobre placas de tijolo refratário em pilhas de aproximadamente 1 cm, conforme pode ser observado na Figura 23. Esse procedimento foi padronizado para garantir uma calcinação homogênea para todo o material inserido no forno e entre as diversas calcinações realizadas. A taxa de aquecimento e o patamar na temperatura de 750 °C foram fixados em 10 °C/min e 60 min, respectivamente. Ao fim dos 60 min de patamar foi imposto ao material um choque térmico, com a intenção de reduzir a temperatura subitamente e preservar a amorficidade gerada durante a calcinação.

Após a ativação térmica, as argilas calcinadas foram submetidas a um processo de moagem para ajuste da finura. Esta foi realizada no Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER) da UFRGS, em um moinho de bolas Servitech, modelo CT-242, com jarro de porcelana com capacidade de 1000 ml e rotação de 380 rpm. Foram utilizados 280 ml de material por moagem e carga moedora de 273 esferas de alumina com diâmetro de 15±5 mm (volume de bolas em relação ao volume do jarro de aproximadamente 50%). O critério utilizado para a

definição da moagem foi a obtenção de um $D_{90} \leq 25 \mu\text{m}$. Com isto, o tempo de moagem considerado adequado foi de 10 minutos para a AN e 40 min para o AR.

Figura 23: Disposição das fontes de argilominerais sobre a placa refratária no processo de calcinação.



Fonte: elaborado pelo autor.

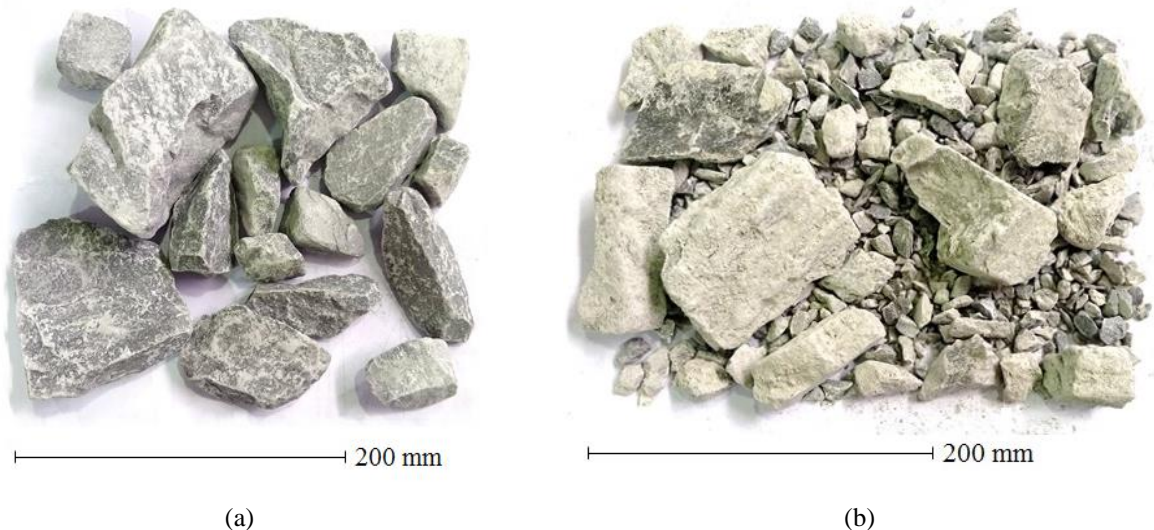
3.1.1.2 Calcários

Os dois calcários apresentados na Figura 24, denominados C1 e C2, foram fornecidos por uma indústria cimenteira, sendo o calcário C1 considerado mais puro, por conter menor teor de MgO e outros minerais. Ambos foram pré-moídos em um britador de mandíbulas (com abertura fixa em 3 mm) para adequação de suas dimensões para posterior moagem fina. Foi utilizada uma peneira com abertura de 0,6 mm (30 mesh) para selecionar o material que deveria passar novamente pelo britador. Em seguida todo material foi homogeneizado, quarteado e seco em estufa a 100 °C até constância de massa.

Depois de secos os calcários foram moídos no Laboratório de Cimentação (LABCIM) da UFBA, em um moinho planetário de bolas Retsch modelo PM 100, com jarro em aço inoxidável com capacidade de 500 ml e carga moedora de 1600 esferas com 5 mm de diâmetro, feitas do mesmo material do jarro. A quantidade de material utilizada por moagem foi de 75 ml e a rotação 300 rpm (volume de bolas em relação ao volume do jarro de

aproximadamente 20%). O critério utilizado para a definição da moagem foi a obtenção de um $D_{90} \leq 25 \mu\text{m}$. Foi utilizado como dispersante de moagem o propilenoglicol, com teor de 0,2% em relação à massa de material moído. O tempo de moagem adotado foi de 10 minutos para ambos os calcários.

Figura 24: (a) C1 *in natura*, (b) C2 *in natura*.



Fonte: elaborado pelo autor.

3.1.1.3 Cinza volante

A cinza volante utilizada nesta pesquisa é proveniente de uma usina termelétrica localizada na região metropolitana de Porto Alegre – RS. Esse material foi submetido a um processo de moagem para ajuste granulométrico, realizado no Laboratório de Cimentação (LABCIM) da UFBA, em um moinho de bolas Servitech, modelo CT-242, com jarro de porcelana com capacidade de 1000 ml e rotação de 380 rpm. Foram utilizados 280 ml de material por moagem, carga moedora de 273 esferas de alumina com diâmetro de 15 ± 5 mm (volume de bolas em relação ao volume do jarro de aproximadamente 50%), e um tempo de moagem de 10 min. O critério utilizado para a definição da moagem foi a obtenção de um $D_{90} \leq 25 \mu\text{m}$.

3.1.1.4 Pó de quartzo

Um pó de quartzo comercial foi utilizado nesta pesquisa como um material inerte para composição de um cimento referência. O material adquirido foi uma fração passante em uma peneira com abertura de 500 mesh (25 mm), não necessitando de beneficiamento adicional.

3.1.1.5 Clínquer Portland

O clínquer Portland utilizado nesta pesquisa foi fornecido por uma indústria cimenteira parceira deste estudo. O clínquer foi moído previamente pela própria indústria e, portanto, não foi necessária nenhuma forma adicional de beneficiamento.

3.1.1.6 Gipsita natural

Uma gipsita natural foi utilizada neste estudo, fornecida por uma indústria cimenteira parceira ao estudo. Este material passou por um processo de pré-moagem no britador de mandíbulas (abertura das mandíbulas de 3 mm) devido a suas dimensões de até 20 mm *in natura*. A gipsita foi selecionada em uma peneira com abertura de 0,6 mm (30 mesh) e a fração não passante retornava ao britador, até que todo material passasse na peneira. Posteriormente foi feita a homogeneização de todo material britado, o quarteamento e a secagem em estufa a 40 °C até massa constante.

A moagem da gipsita foi feita no Laboratório de Cimentação (LABCIM) da UFBA, em um moinho planetário de bolas Retsch, modelo PM 100, com jarro em aço inoxidável com capacidade de 500 ml e carga moedora de 1600 esferas com 5 mm de diâmetro, feitas do mesmo material do jarro. A quantidade de material utilizada por moagem foi de 75 ml e a rotação 200 rpm (volume de bolas em relação ao volume do jarro de aproximadamente 20%). O critério utilizado para a moagem foi a obtenção de um $D_{90} \leq 25 \mu\text{m}$. Foi utilizado como dispersante de moagem o propilenoglicol, com teor de 0,5% em relação à massa de material moído. O tempo de moagem foi de 20 minutos.

3.1.1.7 Areia normal – IPT

A areia utilizada para confecção das argamassas foi a areia normal para ensaios de cimento padronizada pela NBR 7214 (ABNT, 2015), de origem quartzosa.

3.1.2 Técnicas de caracterização

3.1.2.1 Massa específica

A massa específica de cada material beneficiado foi determinada conforme procedimento recomendado pela NBR 16605 (ABNT, 2017), por meio do frasco volumétrico de Le

Chatelier. Neste método a massa específica é determinada a partir do volume de um reagente deslocado ao submergir o material ensaiado, registrada com o auxílio de um frasco graduado. O reagente utilizado, o qual deve ser um líquido que não reaja quimicamente com o material ensaiado, foi a querosene. O ensaio foi feito no Laboratório de Materiais e Tecnologia do Ambiente Construído (LAMTAC) da UFRGS.

3.1.2.2 Granulometria a laser

A difração a laser mede a distribuição granulométrica de um material pela aferição da variação angular na intensidade da luz difundida quando um feixe laser interage com uma amostra dispersa em via úmida ou seca. Partículas grandes dispersam a luz em pequenos ângulos em relação ao feixe de laser enquanto as pequenas dispersam a luz em ângulos grandes. Os dados sobre a intensidade da dispersão angular são então analisados para calcular o tamanho das partículas responsáveis por criar o padrão de dispersão (PALACIOS *et al.*, 2016). As curvas granulométricas resultantes, plotadas a partir da frequência e da frequência acumulada, permitem identificar o diâmetro médio (D_m) e outros parâmetros geralmente utilizados para descrever a curva granulométrica: o D_{10} , D_{50} e D_{90} , que significam que 10%, 50% e 90% das partículas tem diâmetro inferior a um dado valor, respectivamente.

Uma consideração importante sobre o método é que ele supõe que as partículas sejam esféricas. Assim, quando as partículas do material têm realmente este formato como é o caso, por exemplo, da cinza volante, uma boa correspondência com a realidade é obtida. Se as partículas tiverem formas anisotrópicas, no entanto, como é usual para os cimentos, calcários e argilas, a granulometria a laser irá fornecer resultados menos precisos, tendendo a superestimar a amplitude da distribuição e podendo resultar inclusive em distribuições bimodais – distribuições onde não existe uma simetria, apresentando dois pontos máximos. Isso porque o padrão de difração depende da sombra geométrica do grão em relação à orientação do feixe laser, ou seja, de sua orientação em relação ao laser no momento da análise (PALACIOS *et al.*, 2016).

A granulometria a laser foi utilizada para avaliação da distribuição de tamanho das partículas de cada uma das matérias primas após o beneficiamento. O ensaio foi realizado no Laboratório de Nanomateriais do Centro Interdisciplinar de Energia e Ambiente (CIENAM) da Universidade Federal da Bahia (UFBA), em um granulômetro a laser da marca Malvern,

modelo Mastersizer 3000, em análise por via seca. O modelo óptico adotado para cada um dos materiais está indicado na Tabela 3, baseado em Palacios *et al.* (2016) e Malvern Instruments (2007), no qual n é o índice de refração e k o coeficiente de absorção. Um feixe de laser de λ igual a 632,80 nm mede o tamanho das partículas que passam através dele em uma faixa entre 0,01 μm a 3500 μm . O resultado foi calculado a partir da média de seis análises.

Tabela 3: Índice de refração (n) e coeficiente de absorção (k) utilizados como parâmetros para análise granulométrica das matérias primas.

Material	Argilas	Calcários	Cinza volante	Pó de quartzo	Clínquer	Gipsita
Modelo óptico: n, k	1,529; 0,01	1,596; 0,001	1,61; 0,1	1,484; 0,001	1,7; 0,1	1.525; 0,001

Fonte: Informações obtidas em Palacios *et al.* (2016) e Malvern Instruments (2007).

3.1.2.3 Área superficial específica - Método de BET

A técnica da adsorção gasosa permite determinar a área superficial específica de um material sólido (adsorvente) através da determinação do volume de gás (adsorvato) necessário para formar multicamadas moleculares sobre a superfície de uma amostra a uma temperatura constante. O volume de gás adsorvido em função da pressão do gás gera uma curva denominada isoterma de adsorção. A área superficial específica é então calculada aplicando a teoria matemática de Brunauer-Emmett-Teller, conhecida como Método de BET. Como o gás é capaz de acessar rachaduras, fissuras e poros que o método de Blaine não é capaz de distinguir, o resultado obtido por BET é geralmente bastante superior ao obtido por Blaine, sendo este método considerado mais confiável pela comunidade científica (ARVANITI *et al.*, 2014; MANTELLATO, PALACIOS e FLATT, 2015; PALACIOS *et al.*, 2016).

Antes do ensaio as amostras devem ser submetidas a um pré-tratamento para remoção dos gases fisissorvidos em sua superfície para reduzir interferências durante as medições. Este tratamento varia de acordo com a composição do material a ser ensaiado, sendo usualmente realizado submetendo a amostra a altas temperaturas em vácuo ou em um fluxo de um gás inerte. Essa é uma das maiores fontes de variabilidade dos resultados obtidos através da técnica de adsorção gasosa, segundo Palacios *et al.* (2016). Como exemplo da variabilidade obtida em função do método utilizado, Arvaniti *et al.* (2014) observou que o pré-tratamento da gipsita a 100 °C por 16 h sob vácuo leva a uma área superficial 11 vezes maior do que

quando o pré-tratamento é feito a 40 °C. Por outro lado, um pré-tratamento insuficiente pode deixar gases presentes na superfície da amostra e fornecer resultados inferiores ao esperado.

Este método foi utilizado para obter a área superficial específica das matérias primas após o beneficiamento. O ensaio foi realizado no Laboratório de Catálise e Materiais (LABCAT) do Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia (UFBA), em um analisador de área superficial Micromeritics ASAP 2020, utilizando como adsorvato o nitrogênio. O pré-tratamento foi realizado a vácuo na temperatura de 300 °C por 5 horas para todos os materiais com exceção da gipsita, para a qual a temperatura foi de 70 °C, baseado nas recomendações de Mantellato, Palacios e Flatt (2015) e adaptados conforme a capacidade do laboratório. Assim, os resultados da análise da gipsita devem ser analisados com cautela considerando que o tempo de tratamento foi inferior ao recomendado pela literatura, de 16 horas.

3.1.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Uma análise visual através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi feita com o intuito de avaliar a morfologia das partículas dos materiais. O ensaio foi feito em um equipamento Hitachi S-3400N, nas ampliações de 500, 1000, 3000 e 5000x, no Laboratório Multitarefa do Centro Interdisciplinar de Energia e Ambiente (CIENAM).

3.1.2.5 Fluorescência de raios-X (FRX)

A fluorescência de raios-X é uma técnica que permite inferir a composição química de uma amostra de material tanto de forma qualitativa, a partir da identificação dos elementos existentes, quanto quantitativa, indicando a proporção na qual cada elemento está presente. As análises foram feitas no Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) com um espectrômetro sequencial de fluorescência de raios-X por comprimento de onda Shimadzu, XRF 1800, entre o número de onda de 400 a 4000 cm^{-1} .

3.1.2.6 Difração de raios-X (DRX)

A difração de raios-X através de um material produz um padrão de picos com diferentes intensidades em ângulos característicos, denominado difratograma. Através dessas informações é possível identificar compostos cristalinos em uma amostra, já que cada composto apresenta um padrão difratométrico característico. A intensidade dos picos no

difratograma relaciona-se diretamente ao percentual dos materiais presentes na amostra, permitindo também uma análise quantitativa (SNELLINGS, 2016). Em função de sua estrutura cristalina desorganizada, os materiais amorfos não são identificados através desta técnica.

A DRX foi utilizada neste trabalho de forma qualitativa para identificação das fases cristalinas que compõe as matérias primas. Os ensaios foram desenvolvidos em um equipamento Bruker D8 ADVANCE, com tubo de cobre, no Laboratório Multitarefa do Centro Interdisciplinar de Energia e Ambiente (CIENAM) da Universidade Federal da Bahia (UBFA), com as amostras em pó na temperatura ambiente. As amostras foram lidas no intervalo 2θ de 5° a 70° , com tensão de 40 kV, 40 mA, passo de $0,02^\circ$ com tempo de 1 s por passo. O porta amostras do equipamento permitia a randomização da posição da amostra em relação ao feixe incidente, rotacionando-a em torno de um eixo perpendicular a sua superfície a 15 rpm.

A identificação das fases cristalinas presentes nas amostras foi realizada utilizando o *software X'Pert High Score*, a partir da comparação dos picos observados no difratograma com um banco de dados cristalográficos, denominado *Powder Diffraction File (PDF)*.

3.1.2.7 Termogravimetria (TGA)

O ensaio de termogravimetria (TGA), ou análise termogravimétrica, é uma técnica de análise térmica que permite identificar compostos presentes nos materiais a partir das transformações químicas que ocorrem durante seu aquecimento a uma taxa constante, que resultam em uma perda de massa em um intervalo de temperatura característico. A TGA permite a identificação de hidratos amorfos e, por este motivo, geralmente é utilizada como técnica complementar à difração de raios-X. Além disso, também é possível fazer análises quantitativas através do percentual de perda de massa (LOTHENBACH, DURDZIŃSKI e DE WEERDT, 2016). Comumente representada nos resultados de termogravimetria está a DTG, derivada primeira da TGA, que permite identificar mais facilmente onde há variação na taxa de perda de massa e, portanto, onde estão ocorrendo os intervalos e picos de perdas de massa, além de permitir a visualização das reações que estejam ocorrendo de forma simultânea.

O ensaio de termogravimetria também pode ser utilizado para fornecer um indicativo da temperatura ideal de calcinação para argilas, uma vez que é possível identificar a temperatura na qual cessa a perda de massa associada à desidroxilação e toda a caulinita transformou-se

em metacaulinita, conforme explicado anteriormente no item 2.2.1.1.1. Com isso a reatividade do material é maximizada e a energia necessária para o tratamento térmico é otimizada (BERNAL *et al.*, 2017). A qualidade da calcinação pode ser também avaliada nesta mesma lógica, através de uma nova TGA após a calcinação. Neste caso a desidroxilação pode ser considerada completa se os picos associados a esse processo não mais aparecerem na curva da TGA (VIZCAÍNO-ANDRÉS *et al.*, 2015).

As análises termogravimétricas das matérias primas foram conduzidas em um equipamento Shimadzu DTG-60H, no Laboratório de Catálise e Materiais (LABCAT) do Instituto de Química da UFBA. A atmosfera utilizada foi fluxo de nitrogênio a uma taxa de 50 ml/min. A quantidade de amostra submetida aos ensaios foi de aproximadamente 10 mg de material, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. Em cada ensaio a amostra foi mantida a 35 °C durante uma hora para garantir sua secagem, sendo depois aquecida até 1000 °C.

3.1.2.8 Caracterização da reatividade – método de Chapelle modificado

Os Índices de Atividade Pozolânica (IAP) das argilas calcinadas e da cinza volante foram determinados através do Método Chapelle modificado, orientado pela NBR 15895 (ABNT, 2010). Esse método é uma técnica direta de avaliação da reatividade de um material através da determinação do teor de hidróxido de cálcio fixado quando 1 g de material é colocado em suspensão aquosa com óxido de cálcio (CaO) e submetido a um banho térmico a temperatura de 90 ± 5 °C pelo período de 16 ± 1 hora. O resultado é expresso em miligramas (mg) de Ca(OH)₂ por grama (g) de material. O ensaio foi feito no Laboratório de Materiais e Tecnologia do Ambiente Construído (LAMTAC) da UFRGS.

3.2 FASE 2 – PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS CIMENTOS

As matérias primas beneficiadas foram misturadas em percentuais pré-estabelecidos para formar diferentes tipos de cimento. Foram produzidos seis cimentos; todos com um percentual fixo de clínquer e gipsita de 50% e 5%, respectivamente, e um percentual total de MCS de 45%. São estes:

- i. quatro cimentos LC³, variando a fonte de argilominerais e o calcário;
- ii. um cimento referência (REF), com clínquer Portland, gipsita e pó de quartzo, e;

- iii. um cimento Portland pozolânico (CP IV) com adição de cinza volante.

Optou-se por manter a proporção 2:1 entre a fonte de argilominerais e o calcário dos cimentos LC³ que, conforme evidenciado na revisão bibliográfica, é uma prática usualmente adotada. Na Tabela 4 é indicada a proporção das matérias primas em cada um dos cimentos. A nomenclatura dos cimentos LC³ foi estabelecida da seguinte forma: os dois primeiros termos fazem referência à fonte caulínica, “AN” para a argila natural e “AR” para o argilito, e os dois últimos fazem referência ao tipo de calcário, “C1” para o calcário mais puro e “C2” para o calcário com maior teor de impurezas.

Tabela 4: Formulação dos cimentos.

Cimento	Clínquer Portland	Gipsita natural	Fonte de argilominerais		Calcário		Cinza volante	Pó de quartzo
			AN	AR	C1	C2		
ANC1	50%	5%	30%	-	15%	-	-	-
ANC1	50%	5%	30%	-	-	15%	-	-
ARC2	50%	5%	-	30%	15%	-	-	-
ARC2	50%	5%	-	30%	-	15%	-	-
REF	50%	5%	-	-	-	-	-	45%
CP IV	50%	5%	-	-	-	5%	40%	-

AN: argila natural, AR: argilito, C1 e C2: calcários com maior e menor pureza, respectivamente.

Fonte: elaborado pelo autor.

A caracterização destes cimentos consistiu em uma série de ensaios apresentados a seguir, discriminados conforme realizados nos cimentos anidros, em pastas ou em argamassa.

3.2.1 Análises no estado anidro

3.2.1.1 Massa específica

A massa específica dos cimentos foi determinada de acordo com o procedimento recomendado pela NBR 16605 (ABNT, 2017), explicado no item 3.1.2.

3.2.1.2 Perda ao fogo (PF)

A perda ao fogo dos cimentos foi avaliada através do procedimento recomendado pela NM 18 (AMN, 2012). O ensaio consiste em determinar a perda de massa de uma amostra de $1,000 \pm 0,001$ g calcinada a uma temperatura de 950 ± 50 °C por um período mínimo de 50 min. O resultado indica a extensão da carbonatação e da hidratação do óxido de cálcio e de magnésio livres devido à exposição ao ar (NEVILLE, 2016). As tolerâncias de perda ao fogo dos cimentos brasileiros são preconizadas pela NBR 16697 (ABNT, 2018), variando em função do tipo de cimento: a partir de 4,5% para o CP I a até 27% no caso do Cimento Portland Branco Não Estrutural. Para o CP IV a perda ao fogo deve ser menor que 4,5%.

3.2.1.3 Fluorescência de raios-X (FRX)

A composição de óxidos dos cimentos foi analisada em um espectrômetro de fluorescência de raios-X por dispersão de comprimento de onda Bruker, modelo S8 TIGER, no Laboratório Multitarefa do Centro Interdisciplinar de Energia e Ambiente (CIENAM) da Universidade Federal da Bahia (UFBA).

3.2.1.4 Índice de finura

O índice de finura foi determinado segundo a NBR 11579 (ABNT, 2012), realizado pela indústria parceira a este estudo. O resultado, expresso em porcentagem (%), representa quanto do cimento fica retido em uma peneira com abertura de $75 \mu\text{m}$ ($n^\circ 200$).

3.2.1.5 Granulometria a laser

A distribuição granulométrica dos cimentos foi determinada por granulometria a laser, conforme a metodologia explicada no item 3.1.2.2. O índice de refração (n) e o coeficiente de absorção (k) adotados para esta análise foram de 1,7 e 0,1, respectivamente, valores recomendados por Palacios *et al.* (2016) para a análise de clínques.

3.2.1.6 Área superficial específica – Método de BET

A área superficial específica dos cimentos foi mensurada através do método da adsorção gasosa, explicado no item 3.1.2.3. Estes foram submetidos a um pré-tratamento a vácuo por um período de 5 horas a uma temperatura de 70 °C para remoção de gases previamente adsorvidos pelos materiais. Essa temperatura foi escolhida em função dos cimentos conterem

gipsita em sua composição. Portanto, a mesma consideração feita para a gipsita quanto à análise dos resultados no item 3.1.2.3 se aplica também para os cimentos.

3.2.1.7 Área superficial específica – Método de Blaine

A área superficial específica foi também determinada pelo método da permeabilidade ao ar também conhecido como método de Blaine, uma vez que este é o método mais empregado pela indústria do cimento atualmente. Neste ensaio, descrito pela NM 76 (AMN, 1998), a superfície específica é obtida a partir da determinação do tempo (t) necessário para uma determinada quantidade de ar atravessar uma camada compactada de cimento, sendo t proporcional à superfície específica da amostra ensaiada. O método assume que as partículas de cimento são esféricas e que a camada compactada de cimento é uniforme (ARVANITI, 2014). Por este motivo, como observado pela própria NM 76 (AMN, 1998), este ensaio serve como comparativo entre diferentes cimentos, após a calibração do aparelho com um material de superfície específica conhecida, mas não como uma medida absoluta da finura.

3.2.2 Análises em pasta

3.2.2.1 Consistência normal

O ensaio de determinação da pasta de consistência normal, de acordo com a NBR 16606 (ABNT, 2017), consiste em definir a quantidade de água necessária para proporcionar uma viscosidade padrão a uma pasta de cimento. O resultado fornece um indicativo da quantidade de água demandada por um cimento para produzir um concreto trabalhável. Além disso, este ensaio também é necessário para determinação dos tempos de início e fim de pega, pela NBR 16607 (ABNT, 2017) e para determinação da expansibilidade Le Chatelier, pela NBR 11582 (ABNT, 2016), que devem ser elaborados com pastas de consistência normal. Esta é definida como a pasta na qual a sonda de Tetmajer penetra e estaciona a 6 ± 1 mm da placa-base do molde troncocônico, nas condições estabelecidas pela norma.

3.2.2.2 Tempos de pega

Os tempos de início e fim de pega dos cimentos foram determinados através do procedimento recomendado pela NBR 16607 (ABNT, 2017). A preparação da pasta de consistência normal e o enchimento dos moldes foram realizados de acordo com a NBR 16606 (ABNT, 2017). O

tempo de início de pega é definido como o intervalo de tempo transcorrido desde o momento em que o cimento entra em contato com a água até o momento em que a agulha de Vicat penetra na pasta e estaciona a 6 ± 2 mm da placa-base do molde troncocônico. Já o tempo de fim de pega é o intervalo transcorrido desde o momento em que o cimento entra em contato com a água até o momento em que a agulha de Vicat penetra 0,5 mm na pasta, sempre em condições normalizadas de ensaio.

3.2.2.3 Calorimetria isotérmica

A calorimetria isotérmica é uma técnica que permite estudar a hidratação de pastas de cimento através da mensuração contínua do fluxo de calor liberado por uma amostra, que se dá em função das reações decorrentes da mistura do cimento com a água (TIWARI e CHOWDHURY, 2016).

Os ensaios foram realizados no Laboratório de Materiais e Tecnologia do Ambiente Construído (LAMTAC) da UFRGS, em um micro calorímetro isotérmico de condução TA *instruments*, modelo TAMAir, a uma temperatura constante de $25 \pm 0,01$ °C. A temperatura ambiente foi mantida na mesma faixa durante todo o tempo de aquisição de dados. Os cimentos e a água foram mantidos nesse ambiente por 24 horas antes da realização dos ensaios. O monitoramento do fluxo de calor foi feito por um período de 72 horas. As pastas foram produzidas com 100 gramas de cimento e água deionizada, em uma relação água/cimento de 0,45. A mistura foi feita em um misturador externo ao calorímetro, em um mixer com frequência de rotação de 10 mil rpm. O procedimento e tempos para mistura dos materiais foram padronizados para minimizar influências externas sobre o ensaio.

3.2.2.4 Difração de raios-X

A DRX foi utilizada de forma qualitativa para identificação das fases cristalinas dos cimentos hidratados nas idades de 1, 7, 28 e 91 dias, de forma a acompanhar a evolução das características microestruturais dos produtos de hidratação. As análises foram desenvolvidas com as amostras em pó, com os mesmos parâmetros de ensaio e equipamento descritos no item 3.1.2.6. As pastas foram confeccionadas da mesma forma que para o ensaio de calorimetria, tal qual especificado no item 3.2.2.3, com uma relação a/c de 0,48, e armazenadas em recipientes plásticos selados e mantidos em um ambiente com temperatura controlada até a idade de ensaio. Conforme as pastas atingiam a idade dos ensaios elas eram

então cominuídas com auxílio de pistilo e almofariz, e peneiradas em peneira #150 (abertura de 0,105 mm) para realização dos ensaios, sem a necessidade de parar a hidratação.

3.2.2.5 Termogravimetria (TGA)

Os cimentos hidratados foram analisados por TGA nas idades de 1, 7, 28 e 91 dias, para acompanhar a evolução dos produtos de hidratação de forma complementar a análise de DRX. O equipamento e condições de ensaio são os mesmos descritos no item 3.1.2.7. As mesmas pastas confeccionadas para o ensaio de DRX (item 3.2.2.4) foram utilizadas para a TGA. Conforme estas atingiam a idade de análise, eram então cominuídas com auxílio de pistilo e almofariz, e peneiradas em peneira #150 (abertura de 0,105 mm) para realização dos ensaios, sem a necessidade de parar a hidratação. Os resultados de TGA permitem a quantificação da água quimicamente ligada (BW) – considerando o intervalo de 35 °C a 500 °C – e do conteúdo de portlandita (CH) – de 350 °C a 500 °C – por meio da Equação 10 e da Equação 11 respectivamente (SCHÖLER *et al.*, 2015):

$$BW = \left(\frac{m_{35} - m_{500}}{m_{500}} \right) \times 100\% \quad (\text{Equação 10})$$

$$CH = \left(\frac{m_{350} - m_{500}}{m_{500}} \right) \times \frac{M(\text{Ca}(\text{OH})_2)}{M(\text{H}_2\text{O})} \times 100\% \quad (\text{Equação 11})$$

onde:

m_x : massa na temperatura x °C

$M(\text{Ca}(\text{OH})_2)$: massa molar da portlandita

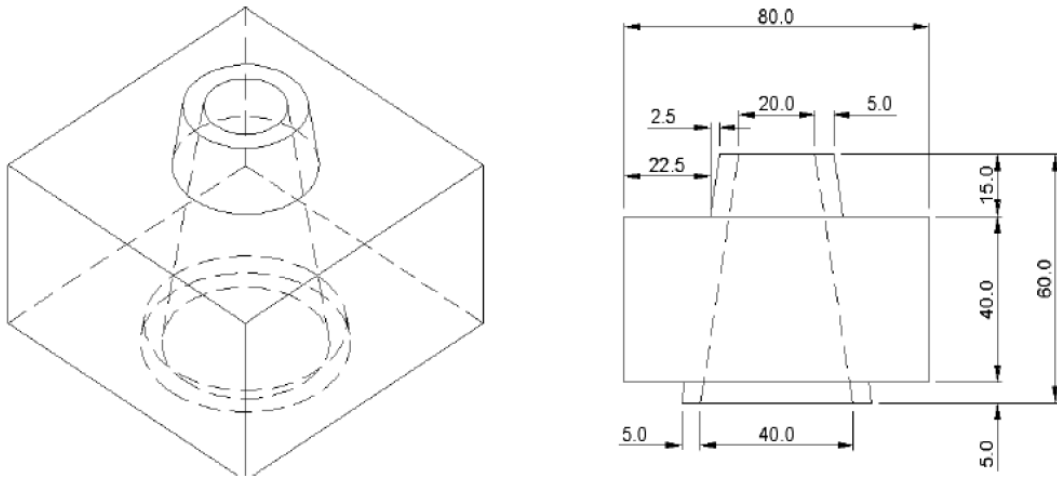
$M(\text{H}_2\text{O})$: massa molar da água

3.2.2.6 Análise da demanda de água – ensaio de mini *slump*

O ensaio de mini *slump* foi utilizado para avaliação da demanda de água dos cimentos, conforme Hunger e Brouwers (2009). O molde troncocônico ilustrado na Figura 25 é apoiado sobre uma placa de vidro e preenchido com a pasta de cimento em apenas uma camada. O molde é então levantado a uma velocidade constante e o espalhamento registrado através da medida de dois diâmetros perpendiculares, com paquímetro digital. A mistura das pastas foi feita de forma igual à da calorimetria isotérmica, conforme descrito no item 3.2.2.3. Foram utilizadas três relações a/c, de 0,6, 0,7 e 0,8. O teste é imediatamente repetido após a limpeza dos equipamentos para obter quatro medidas de espalhamento para uma mesma pasta. O

ensaio foi realizado em ambiente com temperatura controlada de $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ no Laboratório de Materiais e Tecnologia do Ambiente Construído (LAMTAC) da UFRGS.

Figura 25: Molde utilizado para o ensaio de mini *slump*.



Fonte: Monte (2003).

Com a média dos dois diâmetros registrados no ensaio de mini *slump* foi calculado o espalhamento relativo (Γ_p), que representa uma medida da deformabilidade da mistura, a partir da Equação 12 (HUNGER e BROUWERS, 2009).

$$\Gamma_p = \left(\frac{d}{d_0}\right)^2 - 1 \quad (\text{Equação 12})$$

onde:

d: média do espalhamento

d_0 : diâmetro interno do cone

Em seguida, os espalhamentos relativos são plotados em função da razão entre os volumes de água e de cimento das pastas. Uma linha reta é ajustada aos pontos por meio de uma regressão linear, resultando em função como a da Equação 13 (HUNGER e BROUWERS, 2009).

$$\frac{V_w}{V_p} = E_p \Gamma_p + \beta_p \quad (\text{Equação 13})$$

onde:

V_w : volume de água

V_p : volume de cimento

E_p : coeficiente de deformação

Γ_p : espalhamento relativo

β_p : demanda mínima de água

O ponto de interseção entre essa reta e o eixo y, ou seja, onde o espalhamento relativo é igual a zero ($\Gamma_p = 0$), representa a demanda mínima de água de uma pasta de cimento (β_p). Esse ponto denota o máximo conteúdo de água que consegue ser retido pelas partículas de um cimento; a partir desse ponto, a adição de água faz com que a pasta passe de um estado coeso para uma suspensão concentrada. Outro parâmetro que pode ser analisado a partir da Equação 12 é o coeficiente de deformação (E_p), que representa a inclinação da reta e indica a sensibilidade do material à adição de água. Um cimento com um baixo coeficiente de deformação apresenta maior ganho de espalhamento para uma dada quantidade de água em relação a um cimento com alto coeficiente de deformação (HUNGER e BROUWERS, 2009).

3.2.2.7 Reometria rotacional

Ao submeter um fluido a uma taxa de cisalhamento controlada por determinado período de tempo é possível obter a tensão de cisalhamento correspondente. Com a variação da tensão pela taxa de cisalhamento uma curva de escoamento é plotada. A partir de uma regressão linear é possível ajustar uma reta que se acomode aos dados e determinar as propriedades reológicas de viscosidade plástica (μ_p) – coeficiente de deformação (ou inclinação) da reta, que representa a resistência ao escoamento – e de tensão de escoamento (τ_0) – ponto onde a reta intercepta o eixo y ($x = 0$), que representa a tensão a partir da qual o material se comporta como um fluido (FERRARIS, 1999; BETIOLI *et al.*, 2009). Esse cálculo é feito por meio do modelo de Bingham, representado na Equação 14 (FEYS *et al.*, 2017).

$$\tau = \tau_0 + \mu_p \gamma \quad (\text{Equação 14})$$

onde:

τ : tensão de cisalhamento (Pa)

τ_0 : tensão de escoamento (Pa)

μ_p : viscosidade plástica (Pa.s)

γ : taxa de cisalhamento (s^{-1})

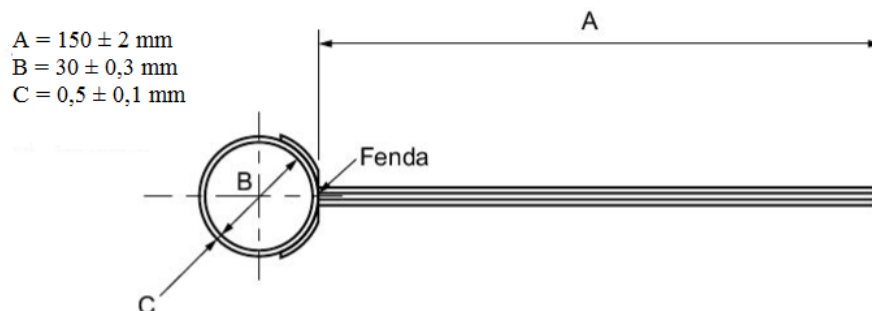
O ensaio foi realizado em um reômetro rotacional Brookfield R/S Plus modelo 4SST 115LS com geometria de cilindros concêntricos. A mistura das pastas foi realizada da mesma forma

que para a calorimetria isotérmica (item 3.2.2.3), com uma relação água/cimento de 0,60. Os ciclos de cisalhamento foram iniciados 5 min após o contato do cimento com a água, em ambiente com temperatura constante de $25 \pm 1^\circ\text{C}$. O perfil de solitação adotado foi baseado nas recomendações da C1749 – 17a (ASTM, 2012) e de Vance *et al.* (2013b). A leitura era iniciada na menor taxa de cisalhamento permitida pelo reômetro, de $0,129 \text{ s}^{-1}$, e acrescida em escala logarítmica até alcançar 50 s^{-1} , seguido por um decréscimo na mesma escala. Esse processo era repetido uma vez, e os dados correspondentes ao segundo ciclo utilizados para determinação dos parâmetros reológicos, conforme Vance *et al.* (2013b).

3.2.2.8 Expansibilidade

A variação volumétrica dos diferentes cimentos foi avaliada através do método Le Chatelier a quente tal como proposto na NBR 11582 (ABNT, 2016). A expansão de uma matriz cimentícia pode se dar devido à hidratação lenta ou tardia ou à reação de alguns compostos presentes no cimento endurecido, especialmente o óxido de cálcio livre, o magnésio e o sulfato de cálcio (NEVILLE, 2016). Neste ensaio, a expansão é medida a partir do afastamento, em mm, das agulhas de Le Chatelier, apresentadas na Figura 24: um cilindro de 30 mm de diâmetro e 30 mm de altura em chapa de latão, com espessura de 0,5 mm. A preparação das pastas foi realizada de acordo com a NBR 16606 (ABNT, 2017).

Figura 26: Agulha de Le Chatelier.



Fonte: NBR 11582 (ABNT, 2016).

3.2.3 Análises em argamassa

3.2.3.1 Resistência à compressão

As argamassas foram proporcionadas, moldadas e curadas conforme procedimento estabelecido pela NBR 7215 (ABNT, 1996). Os corpos de prova foram elaborados com

argamassa composta de uma parte de cimento e três de areia normalizada, em massa, com relação água/cimento de 0,48. A argamassa foi preparada em uma argamassadeira de bancada, segundo procedimento padronizado pela norma. A cura inicial dos corpos de prova foi realizada em câmara úmida nas primeiras 24 horas, com a face superior protegida por uma placa de vidro. Após esse período os corpos de prova são desformados e imersos em um tanque de água saturada com cal dentro da câmara úmida, com troca de água a cada 15 dias.

A resistência à compressão axial dos seis cimentos foi avaliada em quatro idades: com 1, 7, 28 e 91 dias. Foram utilizados corpos de prova cilíndricos de 50 mm de diâmetro e 100 mm de altura, conforme recomendado pela NBR 7215 (ABNT, 1996). Antes de serem submetidos ao ensaio os corpos de prova foram retificados com o intuito de regularizar as superfícies perpendiculares ao eixo no qual será aplicada a carga. Também foram mensurados a altura e dois diâmetros do corpo de prova em milímetros, com o auxílio de um paquímetro digital com precisão de duas casas decimais, para cálculo da área média necessária para determinar a resistência à compressão.

4 RESULTADOS DA FASE 1 - CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS PRIMAS

Neste capítulo são apresentados os resultados de caracterização das matérias primas utilizadas nesta pesquisa quanto a suas propriedades físicas, composição química e mineralógica, e quanto à reatividade no caso dos materiais com potencial pozolânico: as fontes de argilominerais e a cinza volante. Ademais, os resultados foram analisados e discutidos comparando-os entre si e à dados encontrados na literatura.

4.1 FONTES DE ARGILOMINERAIS

Na Tabela 5 são apresentadas as características físicas das fontes argilominerais após o beneficiamento e na Figura 27 as curvas de distribuição granulométrica destes materiais. Apesar do D_{90} ter sido utilizado como critério para a definição da moagem, não foi possível chegar a um valor mais próximo ao obtido para a AN através dos moinhos disponíveis. Isso porque para maiores tempos de moagem o AR apresentava aglomeração. Apesar do D_{90} do AR ser superior ao da AN, sua distribuição granulométrica apresenta-se mais ampla, contendo uma porção fina e média (D_{10} e D_{50}) com menores dimensões.

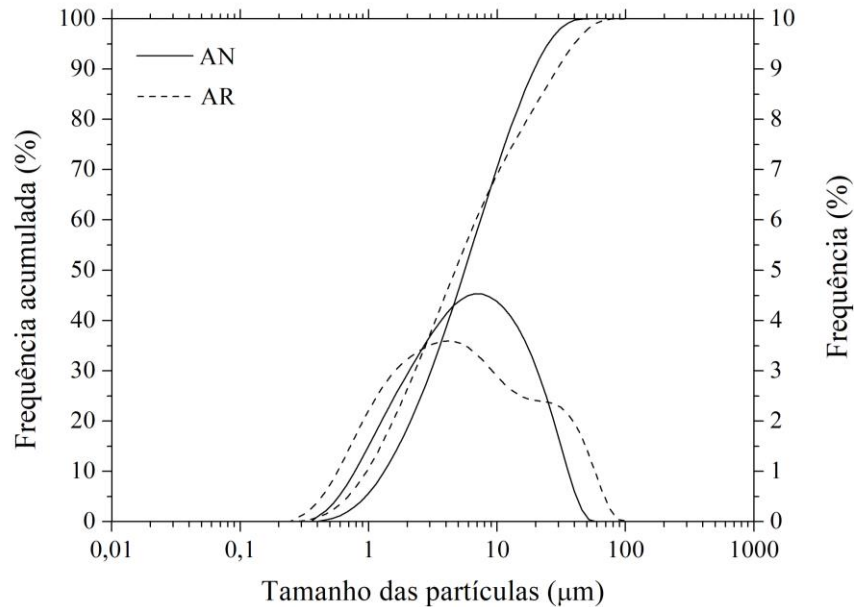
Tabela 5: Características físicas das fontes de argilominerais calcinadas, onde D_{10} , D_{50} e D_{90} representam os diâmetro a 10%, 50% e 90% da distribuição granulométrica acumulada, respectivamente, e D_m o diâmetro médio.

Fontes de argilominerais		AN	AR
Massa específica (kg/m ³)		2460	2590
Distribuição das partículas (µm)	D_{10}	1,50	1,08
	D_{50}	6,34	5,35
	D_{90}	22,07	33,30
	D_m	9,38	11,70
Área superficial específica (m ² /g)		11,82	24,75

AN: argila natural, AR: argilito.

Fonte: elaborado pelo autor.

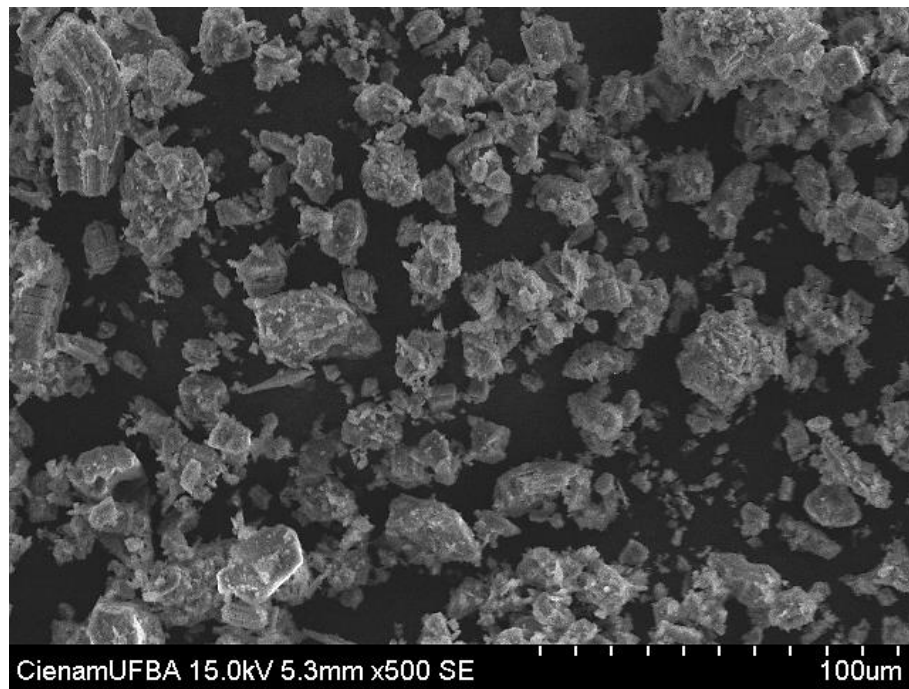
Figura 27: Curva de distribuição granulométrica das fontes de argilominerais calcinadas.



Fonte: elaborado pelo autor.

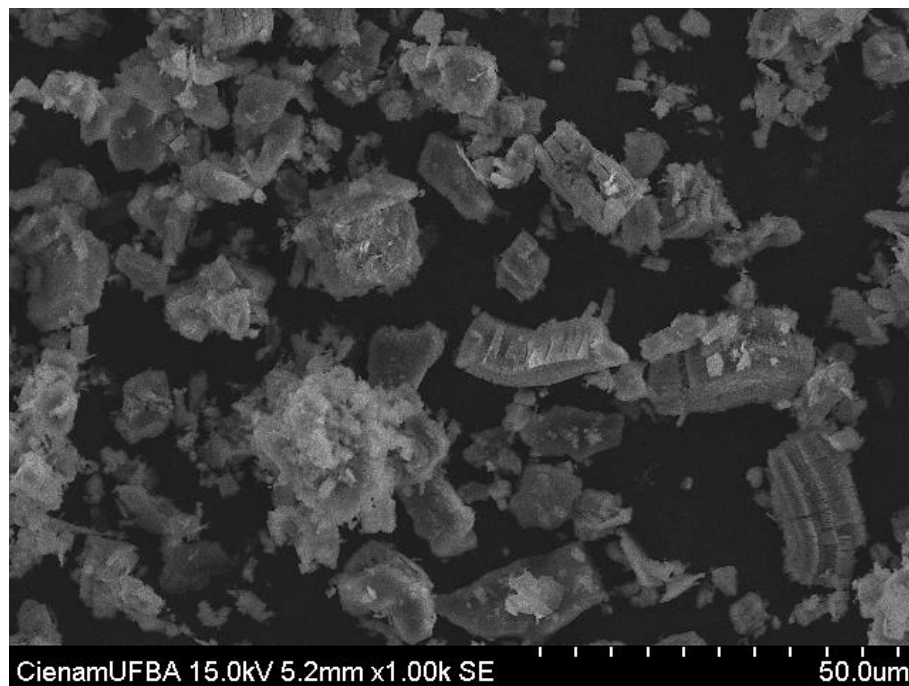
Em relação à área superficial, no entanto, os resultados se invertem: o AR apresentou a maior área superficial, correspondente ao dobro do obtido para a AN. Vale ressaltar que, como abordado nos itens 3.1.2.2 e 3.1.2.3, a granulometria a laser considera que as partículas do material sejam esféricas, enquanto na análise pelo método de BET são levados em consideração os poros, reentrâncias e rachaduras, fornecendo um resultado mais fidedigno. Assim, esse resultado pode estar relacionado ao formato irregular ou à microporosidade das partículas, que podem ser conferidas nas micrografias da Figura 28 à Figura 21.

Figura 28: Micrografia da AN calcinada com magnificação de 500x.



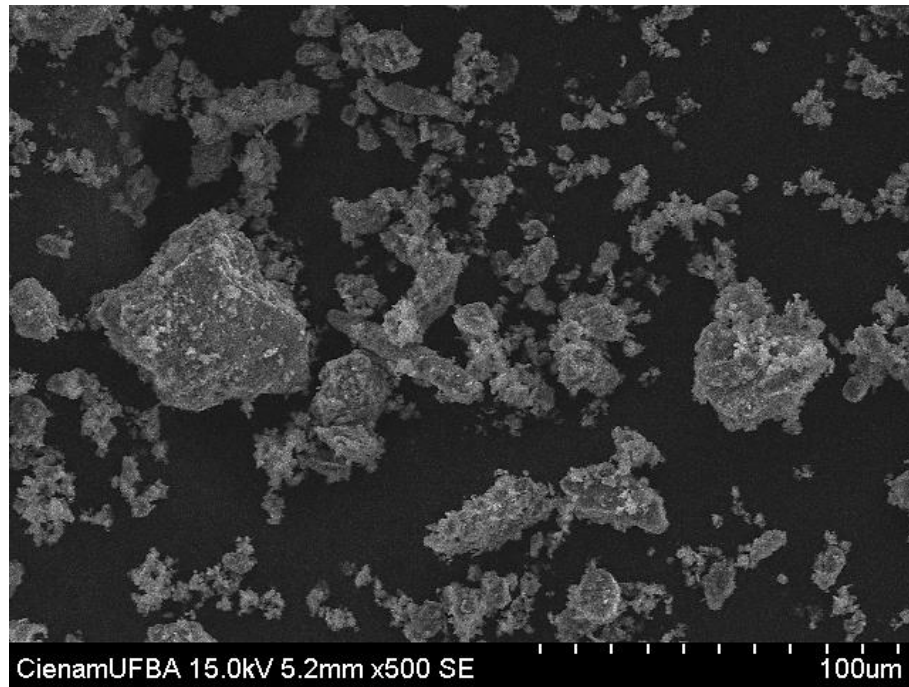
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 29: Micrografia da AN calcinada com magnificação de 1000x.



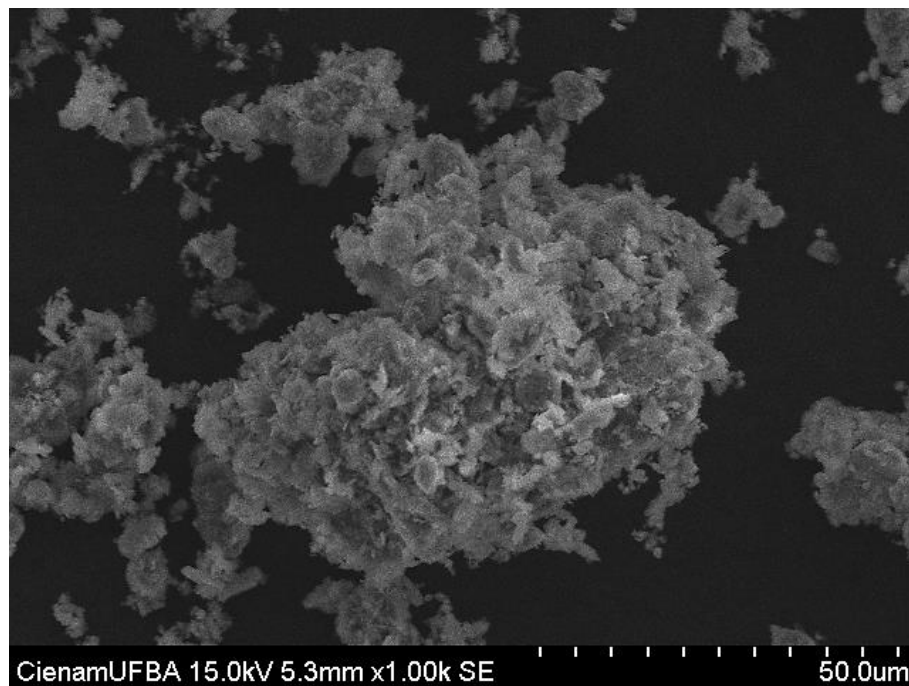
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 30: Micrografia do AR calcinado com magnificação de 500x.



Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 31: Micrografia do AR calcinado com magnificação de 1000x.



Fonte: elaborado pelo autor.

A Tabela 6 apresenta a composição de óxidos da AN e do AR, ambos *in natura*. Percebe-se que a AN apresenta uma concentração predominante dos óxidos de silício (SiO_2) e alumínio

(Al₂O₃), enquanto outros óxidos correspondem a menos de 1,5%. Já o AR contém 9% de outros óxidos. A maior presença de caulinita na AN pode ser evidenciada nos resultados de FRX a partir de dois fatores, conforme visto na Tabela 2: pela razão entre os óxidos de silício e alumínio mais próxima de 1 e pela perda ao fogo (PF) mais próxima a 14%, uma vez que essa é a massa percentual perdida pela caulinita no processo de desidroxilação.

Tabela 6: Composição química das fontes de argilominerais *in natura* (% em massa), obtida por fluorescência de raios-X.

Fontes de argilominerais	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	TiO ₂	CaO	SO ₃	MgO	ZrO ₂	PF
AN <i>in natura</i>	45,70	38,20	0,65	0,39	0,13	0,31	-	-	-	14,62
AR <i>in natura</i>	57,39	24,29	4,26	2,14	1,16	1,12	0,61	0,25	0,02	8,76

AN: argila natural, AR: argilito, PF: perda ao fogo.

Fonte: elaborado pelo autor.

Na Figura 32 e na Figura 33 são apresentados os resultados de termogravimetria das argilas *in natura* (linha contínua) e após a calcinação (linha tracejada). Os dois materiais apresentam perdas de massa em intervalos semelhantes, variando apenas as intensidades. É observado um pico de perda de massa logo no início do ensaio que se estende até aproximadamente 200 °C, sendo da ordem de 0,61% para a AN e de 0,71% para o AR. Essa perda de massa pode ser atribuída à liberação da água adsorvida na superfície do material (FERNANDEZ, MARTINERA e SCRIVENER, 2011; SNELLINGS, MERTENS e ELSEN, 2012).

Figura 32: Curvas de TGA/DTG da AN *in natura* (linha contínua) e calcinada a 750 °C (linha pontilhada). Atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 ml/min, taxa de aquecimento de 10 °C/min, amostra de 14,013 mg.

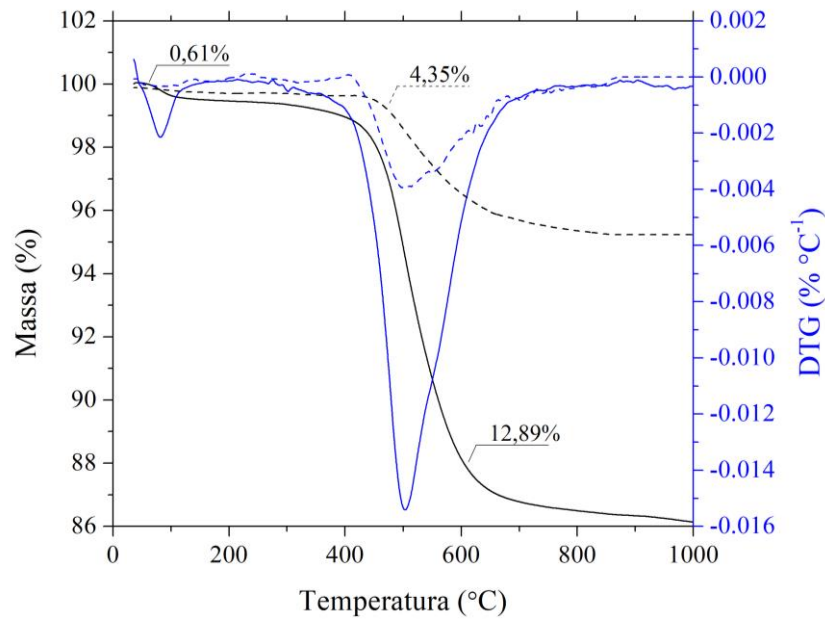
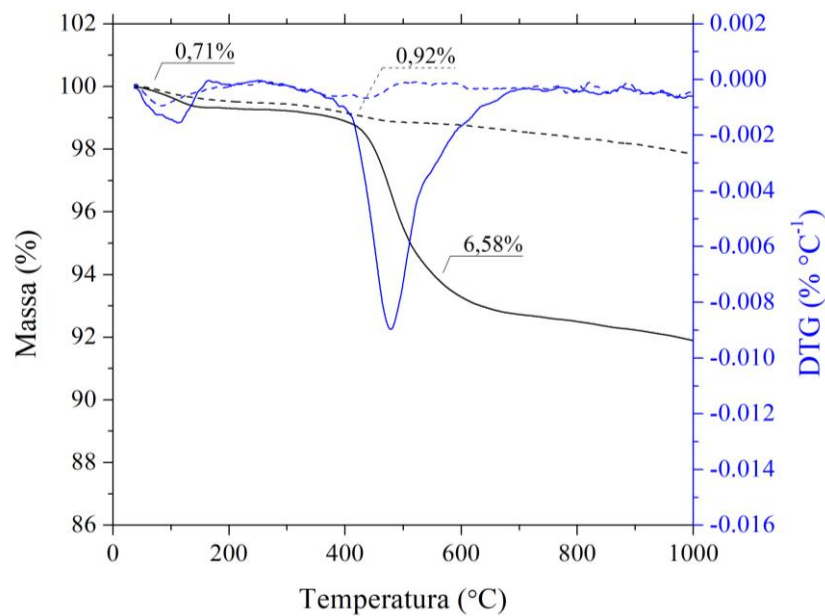


Figura 33: Curvas de TGA/DTG do AR *in natura* (linha contínua) e calcinado a 750 °C (linha pontilhada). Atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 ml/min, taxa de aquecimento de 10 °C/min, amostra de 10,423 mg.



Já a maior de perda de massa, no intervalo de 300 °C a 700 °C, é decorrente do evento de desidroxilação. O conteúdo de caulinita (%) do material *in natura*, estimado a partir do

percentual de perda de massa – conforme a Equação 15 (AVET e SCRIVENER, 2018) –, é de 92,35% para a AN e de 47,11% para o AR. Percebe-se em ambas os termogramas que a perda de massa das duas argilas se encerra em torno dos 700 °C; a partir desse resultado foi escolhida a temperatura de calcinação de 750 °C. A margem de 50 °C foi adotada com intuito de garantir uma completa transformação da caulinita, uma vez que a quantidade de material utilizada no ensaio de TGA é de 10 mg enquanto na mufla são calcinados 600 gramas por vez.

$$\%_{\text{caulinita}} = \%_{\text{caulinita-OH}} \times \frac{M_{\text{caulinita}}}{2 \times M_{\text{água}}} \quad (\text{Equação 15})$$

onde:

$\%_{\text{caulinita-OH}}$: perda de massa no intervalo de 300 °C a 700 °C (%)

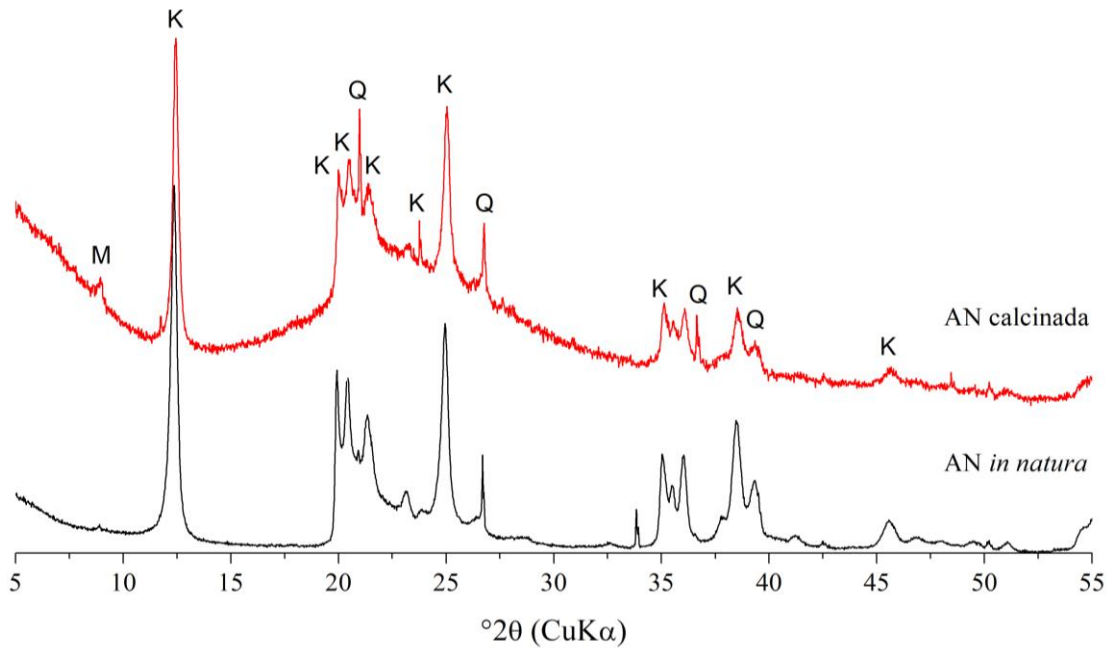
$M_{\text{caulinita}}$: massa molar da caulinita

$M_{\text{água}}$: massa molar da água

A eficiência da calcinação pode ser avaliada a partir da atenuação dos picos associados à desidroxilação nas curvas das argilas calcinadas. Observa-se que o processo de calcinação adotado foi eficiente para o AR, uma vez que o evento de desidroxilação aparenta ter sido praticamente eliminado, enquanto para a AN o processo não se mostrou suficiente para transformar toda caulinita. É possível calcular a quantidade efetiva de caulinita calcinada do material subtraindo as porcentagens de caulinita encontradas nas curvas *in natura* e calcinada, como proposto por Avet *et al.* (2016). Dessa forma, a quantidade de caulinita efetivamente calcinada das argilas foi de 61,20% para a AN e de 46,27% para o AR.

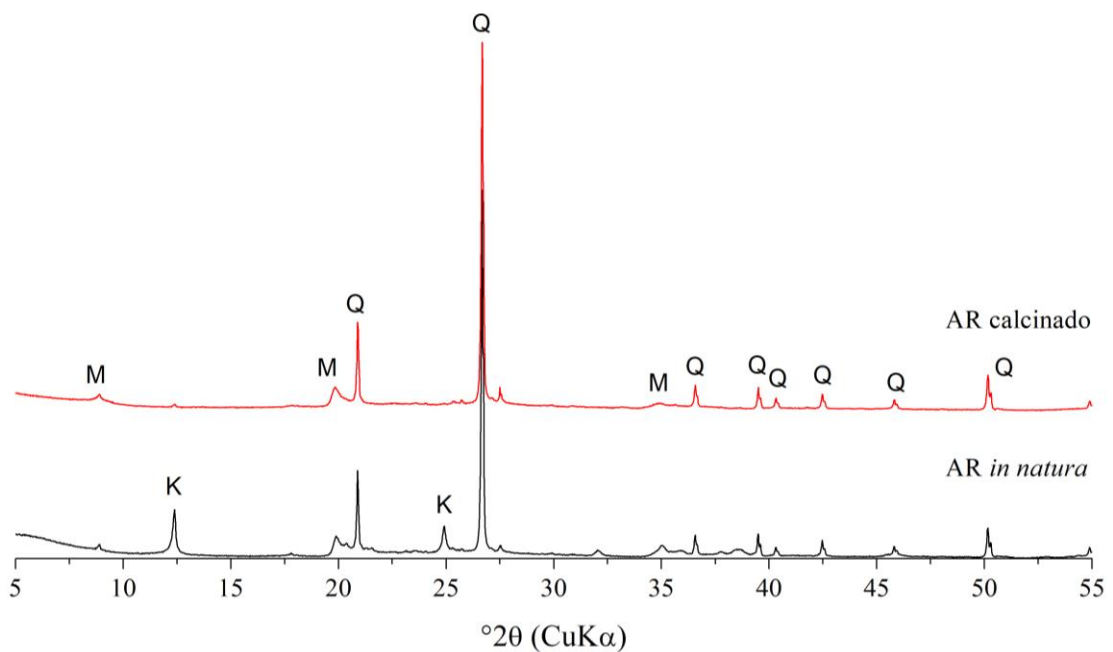
Os difratogramas das argilas *in natura* (em preto) e calcinadas (em vermelho) são apresentados na Figura 34 e na Figura 35, respectivamente. Foram identificadas nos dois materiais, em diferentes intensidades: a caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$; PDF 01-078-2109), o quartzo (SiO_2 ; PDF 01-083-0539) e a muscovita ($\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$; PDF 01-074-1392). Enquanto o AR é bastante cristalino e predomina o quartzo, é visível uma maior presença de caulinita e uma maior amorficidade na AN. Observa-se que essa amorficidade aumenta após a calcinação, efeito resultante da desidroxilação do mineral caulinita. No entanto os picos de caulinita presentes na AN não são totalmente eliminados, diferente do observado no AR.

Figura 34: Difratoograma (5° a 55° 2θ) da AN in natura (em preto) e calcinada a 750 °C (em vermelho). K: caulinita, Q: quartzo e M: muscovita.



Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 35: Difratoograma (5° a 55° 2θ) do AR in natura (em preto) e calcinado a 750 °C (em vermelho). K: caulinita, Q: quartzo e M: muscovita.



Fonte: elaborado pelo autor.

Em relação à caracterização da reatividade, o Índice de Atividade Pozolânica (IAP) obtido para a AN calcinada foi de 1168 mg Ca(OH)₂/g pozolana enquanto para o AR calcinado o

IAP correspondeu a apenas 45% desse valor: 527 mg Ca(OH)₂/g pozolana. Uma maior atividade pozolânica da AN era esperada em função de seu maior teor de caulinita calcinada, como demonstrado por Avet *et al.* (2016). Considerando como parâmetro a afirmação de que um material pode ser considerado pozolânico quando possuir IAP acima de 436 mg Ca(OH)₂/g pozolana (GOBBI, 2014; MEDEIROS *et al.*, 2017), as duas fontes argilominerais podem ser qualificadas como pozolânicas, tendo a AN potencial reativo superior.

4.2 CALCÁRIOS

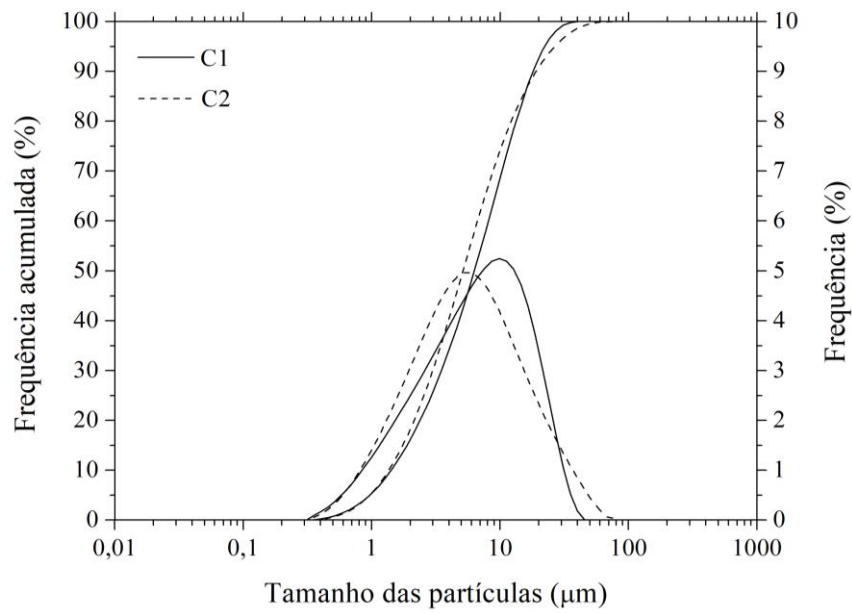
As características físicas dos calcários C1 e C2 são apresentadas na Tabela 7 e suas curvas de distribuição granulométrica na Figura 30. Observa-se que tanto a massa específica quanto os parâmetros característicos das curvas de distribuição granulométrica dos dois materiais apresentaram resultados bastante similares. Apesar disso, no entanto, a área superficial do C2 apresentou resultado mais de seis vezes superior à do C1. Cabe aqui a mesma colocação feita no item 4.1: é provável que essa discrepância entre os resultados de granulometria a laser e BET esteja relacionada ao formato irregular ou à porosidade das partículas do C1 e C2. Algumas micrografias de ambos os materiais são apresentadas da Figura 37 à Figura 40.

Tabela 7: Características físicas dos calcários C1 e C2, onde D₁₀, D₅₀ e D₉₀ representam os diâmetro a 10%, 50% e 90% da distribuição granulométrica acumulada, respectivamente, e D_m o diâmetro médio.

Calcários	C1	C2	
Massa específica (kg/m³)	2750	2730	
Distribuição das partículas (µm)	D₁₀	1,61	1,54
	D₅₀	7,14	5,82
	D₉₀	20,40	21,57
	D_m	9,33	9,25
Área superficial específica (m²/g)	1,02	6,21	

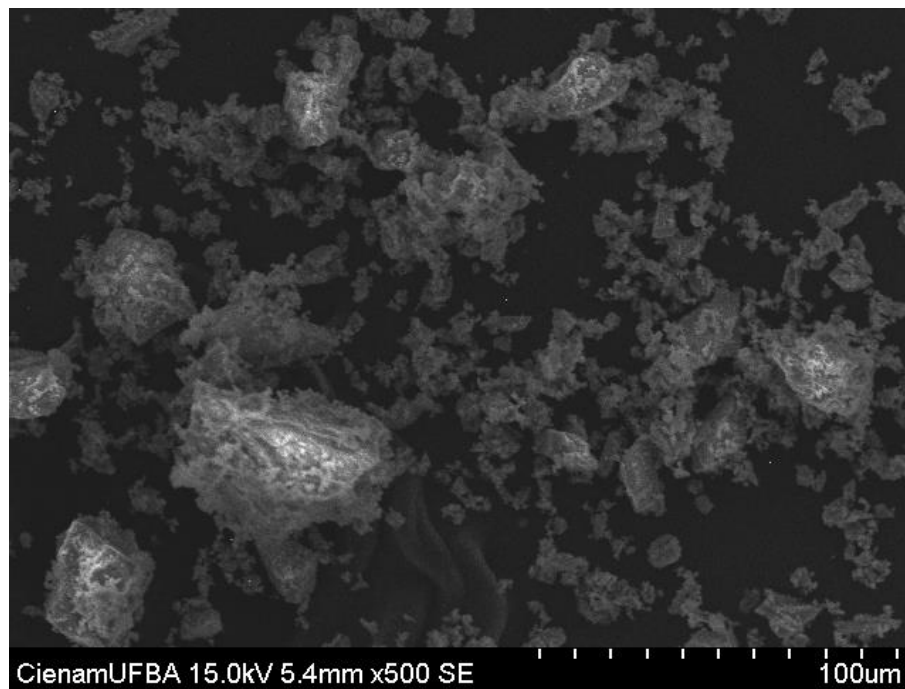
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 36: Curva de distribuição granulométrica dos calcários C1 e C2.



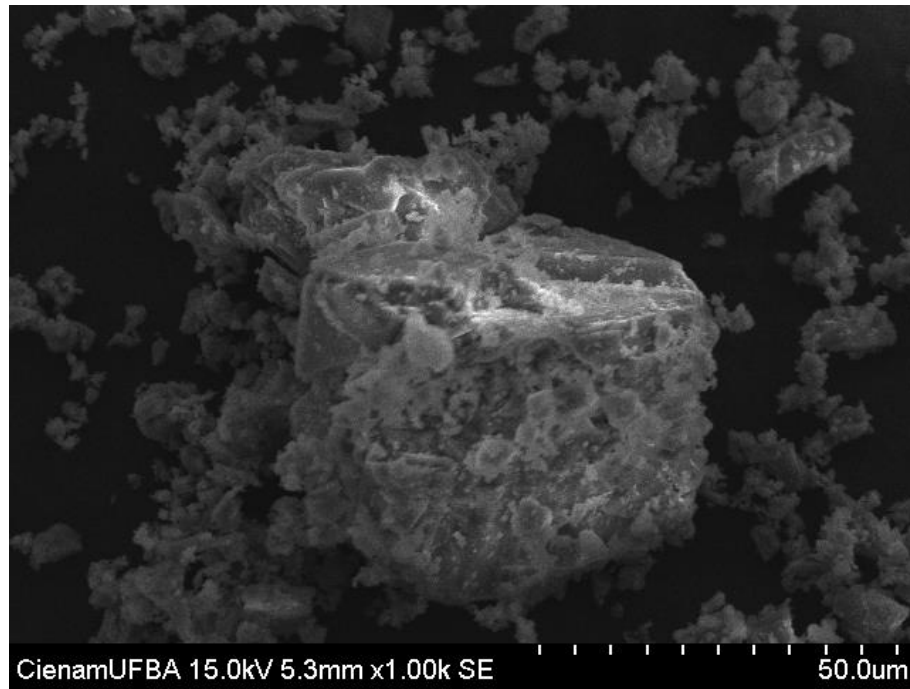
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 37: Micrografia do calcário C1 com magnificação de 500x.



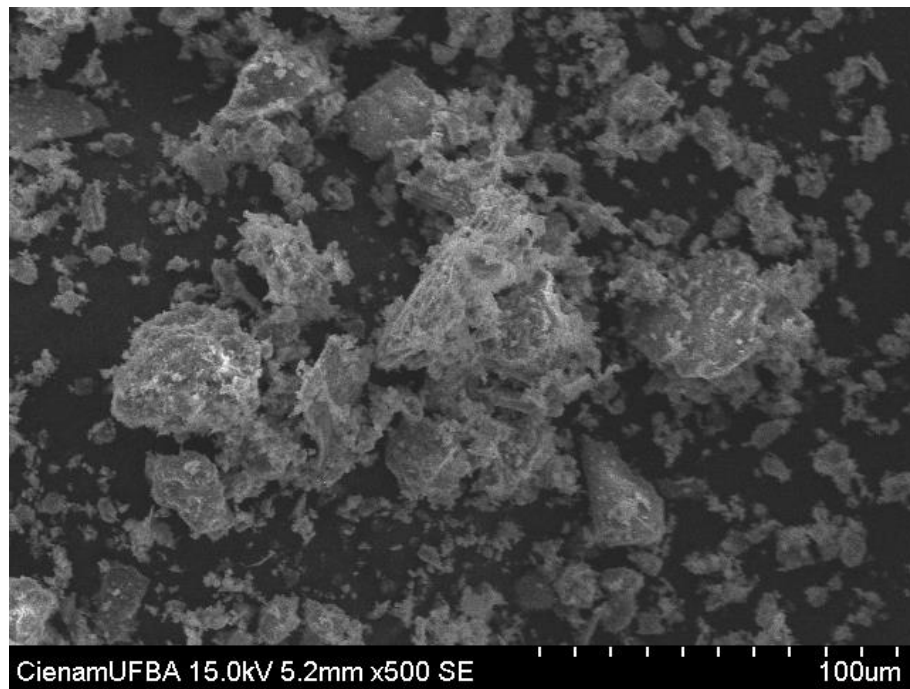
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 38: Micrografia do calcário C1 com magnificação de 1000x.



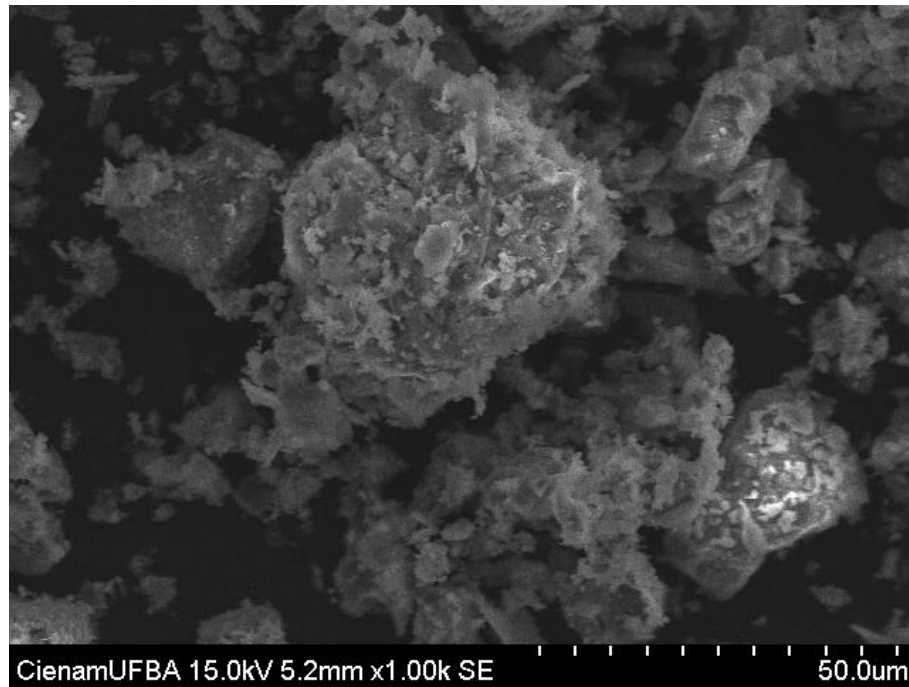
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 39: Micrografia do calcário C2 com magnificação de 500x.



Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 40: Micrografia do C2 com magnificação de 1000x.



Fonte: elaborado pelo autor.

Na Tabela 8 é apresentada a composição química dos calcários. Observa-se a predominância do óxido de cálcio (CaO) no C1, com outros óxidos somando pouco mais de 1%. Já o C2 possui outros óxidos em maior quantidade, como o óxido de silício (SiO₂) que representa aproximadamente 12% de sua composição. Este calcário apresenta ainda um teor de óxido de magnésio (MgO) de 3,13%, valor que, segundo Pettijohn (1957), poderia classificá-lo como um calcário dolomítico.

Tabela 8: Composição química dos calcários (% em massa), obtida por fluorescência de raios-X.

Calcários	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	SrO	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	MgO	TiO ₂	MnO	PF
C1	55,83	0,47	0,28	0,16	0,13	0,13	0,06	0,02	-	-	-	42,92
C2	43,87	11,91	3,65	0,02	2,73	0,08	0,17	1,16	3,13	0,29	0,18	32,81

C1 e C2: calcários com maior e menor pureza, respectivamente, PF: perda ao fogo.

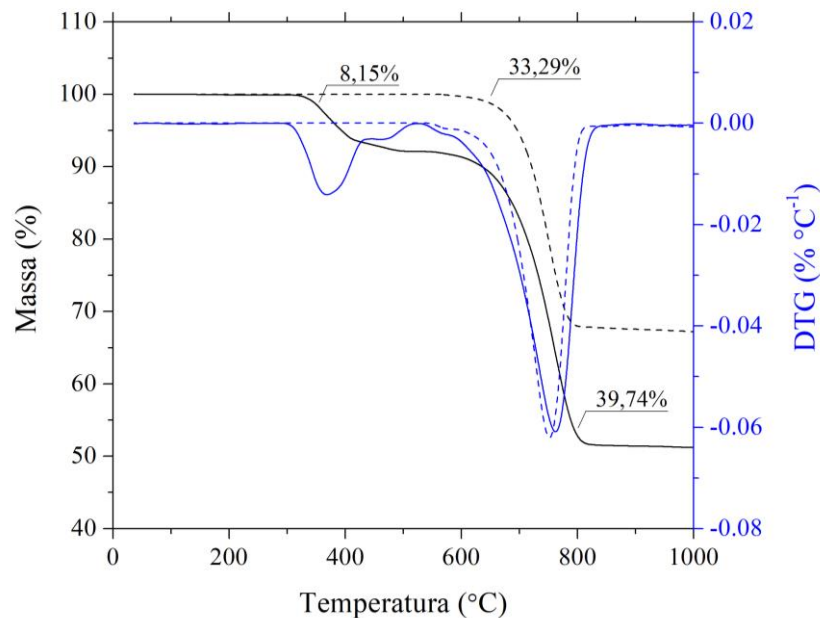
Fonte: elaborado pelo autor.

A NBR 16697 (ABNT, 2018) fornece uma forma de estimar o conteúdo de carbonato de cálcio de calcários destinados à adição dividindo o teor de CaO por 0,56, assumindo que todo CaO esteja na forma de CaCO₃. A partir deste cálculo, o C1 teria 99,70% de CaCO₃ e o C2

78,34%. O teor mínimo especificado por esta norma é de 75%. Assim, ambos os calcários atendem à normativa referida. Deve-se levar em consideração, no entanto, o conteúdo de MgO dos calcários, que se origina usualmente da presença de carbonato de magnésio ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$), também conhecido como dolomita. Assim, é possível que nem todo o CaO presente no C2 esteja associado a presença de CaCO_3 .

A Figura 41 apresenta os termogramas dos calcários. Observa-se que o C2 apresentou perda de massa somente no intervalo de 550 °C a 820 °C. Não é possível diferenciar eventos de descarbonatação do carbonato de cálcio e da dolomita neste ensaio, uma vez que estes ocorrem na mesma faixa de temperatura (KRISHNAN e BISHNOI, 2018). Já o C1 apresentou um segundo intervalo de perda de massa na faixa de temperatura de 300 °C a 530 °C, com perda de massa total de aproximadamente 8,15%, onde parecem estar acontecendo dois eventos. Essa decomposição não é típica do material avaliado e é possível que esteja relacionada à presença de algum contaminante que não foi identificado.

Figura 41: Curvas de TGA/DTG do C1 (linha cheia) e do C2 (linha tracejada). Atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 ml/min, taxa de aquecimento de 10 °C/min, amostra do C1 de 10,981 mg e do C2 de 12,712 mg.

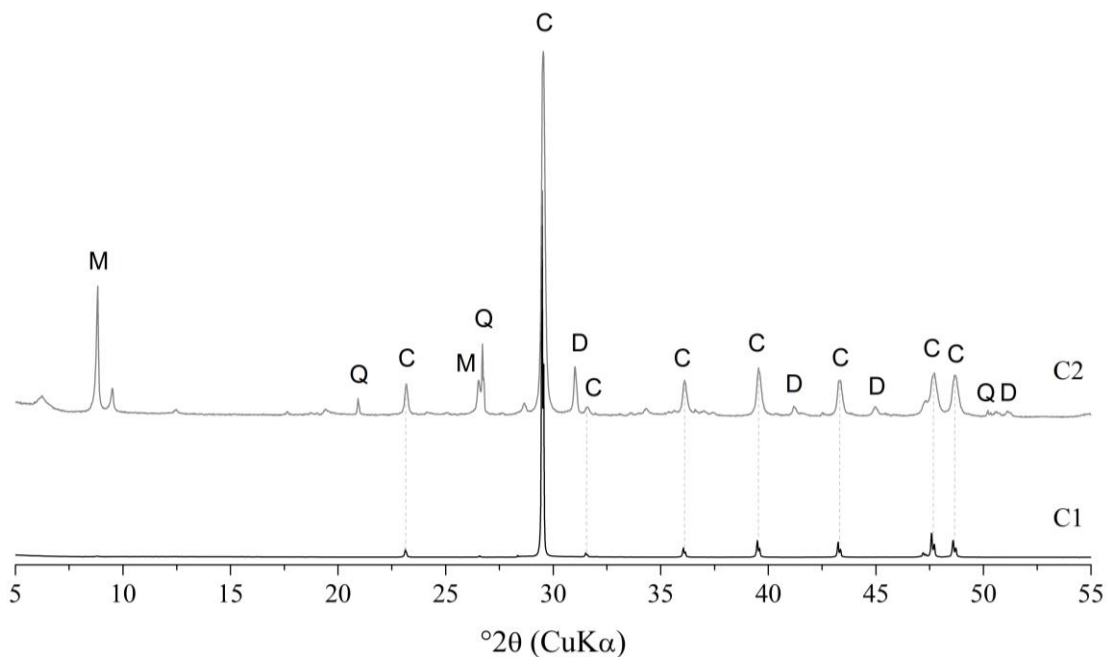


Fonte: elaborado pelo autor.

Na Figura 42 são apresentados os difratogramas dos calcários C1 (na parte inferior, em preto) e C2 (na parte superior, em cinza). No difratograma do C1 foi identificada quase que

exclusivamente a presença de carbonato de cálcio (CaCO_3 , PDF 00-005-0586), havendo também uma ocorrência de quartzo (SiO_2 ; PDF 01-083-0539) em pequena quantidade. No difratograma do C2 foram identificadas também a dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, PDF 00-036-0426) e a muscovita ($\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$), além das mesmas fases observadas no C1. Apesar da presença de outras fases, indicando a impureza destes materiais, percebe-se que o CaCO_3 continua sendo predominante em ambos os calcários.

Figura 42: Difratograma (5° a $55^\circ 2\theta$) do C1 (em preto) e C2 (em cinza). C: carbonato de cálcio, D: dolomita Q: quartzo e M: muscovita.



Fonte: elaborado pelo autor.

4.3 CINZA VOLANTE

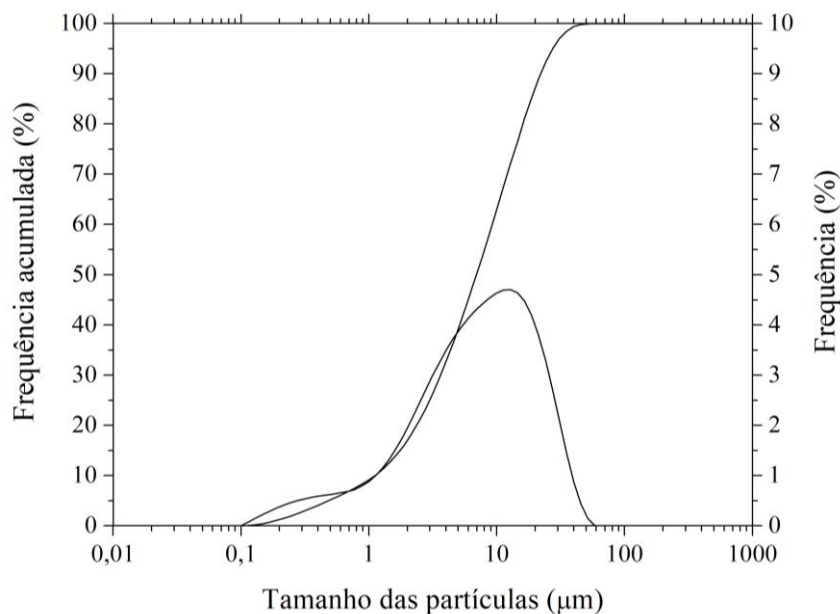
A Tabela 9 apresenta as características físicas da cinza volante e a Figura 43 sua curva de distribuição granulométrica. Comparando suas propriedades físicas às obtidas por ambos os calcários e para a AN observa-se que os parâmetros da curva de distribuição diferem pouco, sendo em média 19% superiores (com exceção do D_{10} , que é 19% inferior). Sua área superficial obtida por BET apresenta um valor mais próximo ao calcário C1, mais ainda superior em 60%, e bastante inferior às fontes de argilominerais, apesar dos parâmetros granulométricos da curva de distribuição serem similares.

Tabela 9: Características físicas da cinza volante, onde D_{10} , D_{50} e D_{90} representam os diâmetro a 10%, 50% e 90% da distribuição granulométrica acumulada, respectivamente, e D_m o diâmetro médio.

Massa específica (kg/m^3)	2430	
Distribuição das partículas (μm)	D_{10}	1,25
	D_{50}	7,86
	D_{90}	24,97
	D_m	10,85
Área superficial específica (m^2/g)	1,63	

Fonte: elaborado pelo autor.

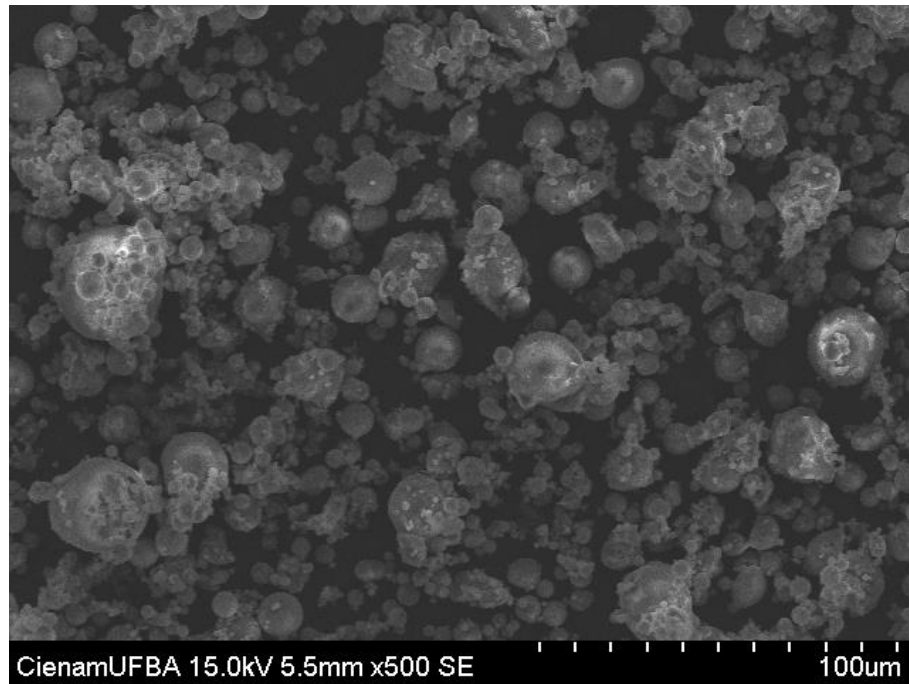
Figura 43: Curva de distribuição granulométrica da cinza volante.



Fonte: elaborado pelo autor.

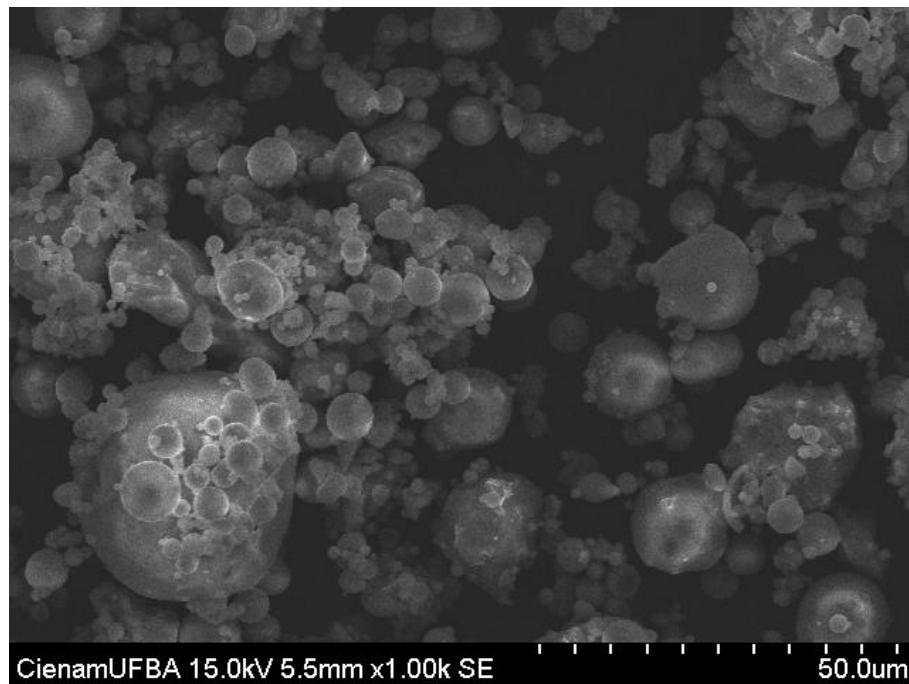
Essa diferença da área superficial da cinza volante para os demais MCS é compreendida ao observar a forma das partículas desse material nas micrografias da Figura 44 e Figura 45. Percebe-se a predominância de partículas esféricas, com pouca rugosidade superficial e porosidade aparente. Levando em consideração as premissas do ensaio de granulometria a laser, que assume a existência de partículas esféricas – como mencionado no item 3.1.2.2 –, acredita-se que os resultados obtidos para a cinza volante sejam os com melhor correspondência com a realidade dentre todos os materiais.

Figura 44: Micrografia da cinza volante com magnificação de 500x.



Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 45: Micrografia da cinza volante com magnificação de 1000x.



Fonte: elaborado pelo autor.

A composição química da cinza volante pode ser observada na Tabela 10. Predominam os óxidos de sílica (SiO_2) e a alumina (Al_2O_3), enquanto outros óxidos somam aproximadamente

12% do total, similar a composição da cinza volante observada por Hoppe Filho (2008). Os percentuais de óxido de ferro e de cálcio do autor também estão próximos a 3%, similar ao resultado aqui obtido.

Tabela 10: Composição química da cinza volante (% em massa), obtida por fluorescência de raios-X.

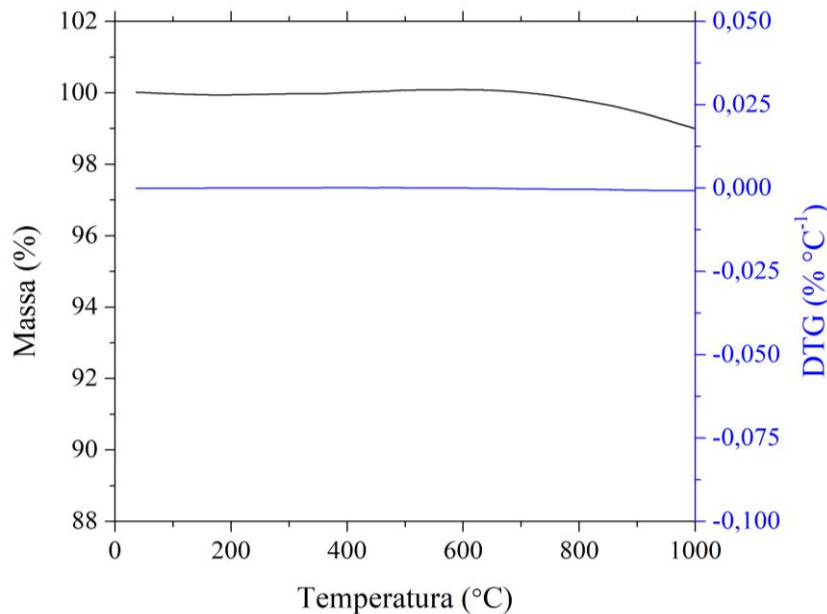
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	TiO ₂	SO ₃	MgO	P ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	ZnO	ZrO ₂	Y ₂ O ₃	PF
56,75	30,10	3,32	3,22	2,79	1,81	0,56	0,19	0,13	0,05	0,04	0,03	0,02	0,99

PF: perda ao fogo.

Fonte: elaborado pelo autor.

Na Figura 46 é apresentado o resultado da TGA da cinza volante. Não é perceptível nenhuma perda de massa significativa no material (aproximadamente 1%), como esperado em função de seu processo produtivo em altas temperaturas.

Figura 46: Curvas de TGA/DTG da cinza volante. Atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 ml/min, taxa de aquecimento de 10 °C/min, amostra de 9,674 mg.

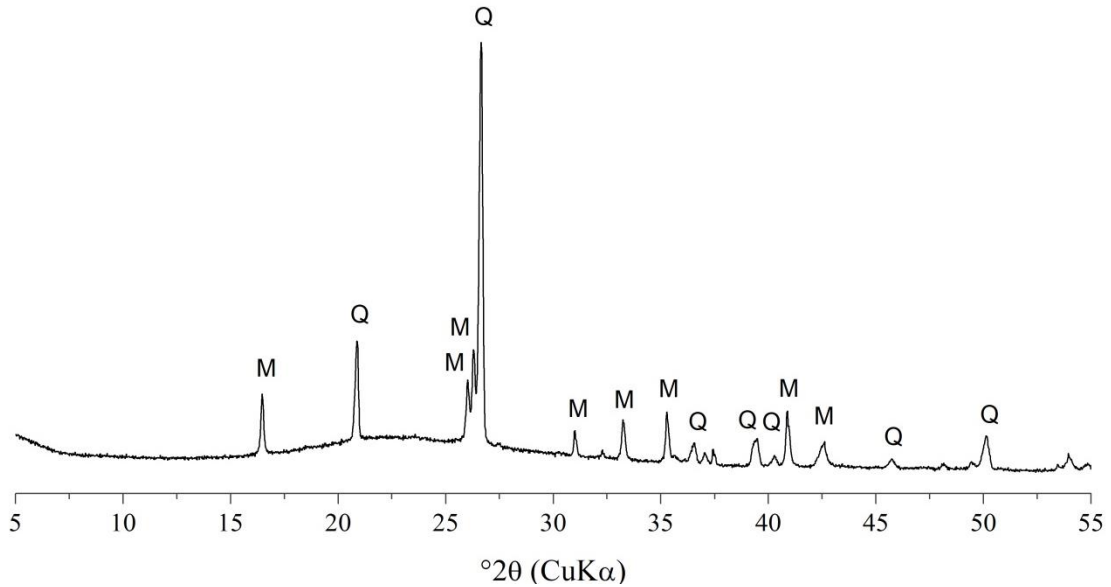


Fonte: elaborado pelo autor.

O difratograma da cinza volante é apresentado na Figura 47. Os minerais identificados nesta análise foram predominantemente a mulita (Al₆Si₂O₁₃; PDF 01-079-1455) e o quartzo (SiO₂;

PDF 01-083-0539). O difratograma apresenta um halo amorfo característico de materiais pozolânicos, da mesma forma que o observado por Hoppe Filho (2008).

Figura 47: Difratograma (5° a 55° 2θ) da cinza volante. M: mulita e Q: quartzo.



Fonte: elaborado pelo autor.

O IAP obtido para a cinza volante foi de 369,6 $\text{Ca(OH)}_2/\text{g}$. Esse valor é 68% inferior ao obtido para a AN e 30% inferior ao obtido para o AR. Ainda, esse IAP é inferior ao valor mínimo estipulado para um MCS ser considerado pozolânico, de 426 $\text{mg Ca(OH)}_2/\text{g}$ pozolana (GOBBI, 2004; MEDEIROS *et al.*, 2017), indicando, portanto, uma baixa reatividade pozolânica da cinza volante. Valores próximos foram observados por Hoppe Filho (2008), Medeiros *et al.* (2017) e Quarcioni *et al.* (2015). Medeiros *et al.* (2017) justifica esse baixo IAP da cinza volante devido à sua menor área superficial, uma vez que este é um dos fatores que mais influencia a reatividade de um material segundo Juenger e Siddique (2015).

4.4 PÓ DE QUARTZO

A Tabela 9 apresenta as características físicas do pó de quartzo e a Figura 48 sua curva de distribuição granulométrica. Observa-se que o tamanho de suas partículas é inferior aos demais MCS, com um D_{90} em média 46% inferior. Comparado a cinza volante, por exemplo, que possui o valor de área superficial mais próximo entre os MCS, o D_{90} é 47% inferior e a

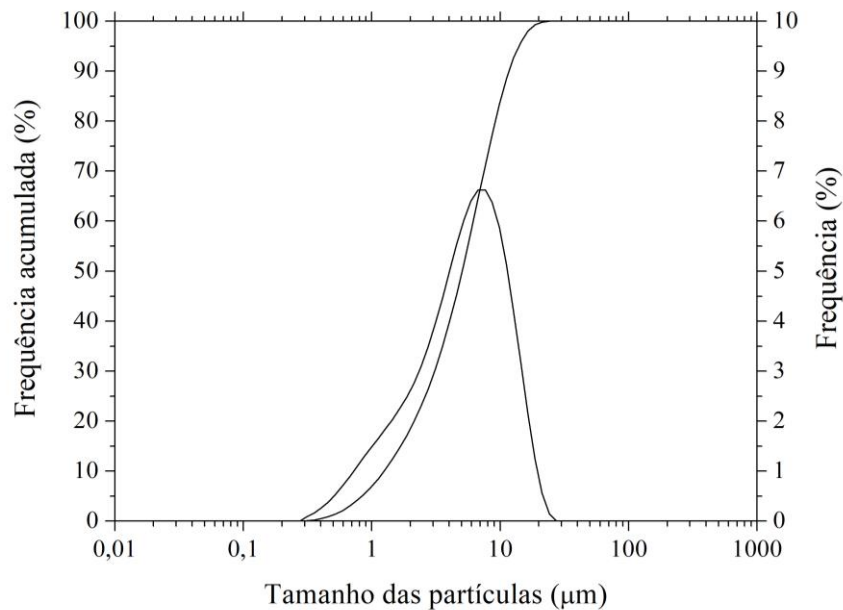
área superficial 56% superior. Isso indica que suas partículas devem apresentar um formato mais regular, assim com a cinza volante.

Tabela 11: Características físicas do pó de quartzo, onde D_{10} , D_{50} e D_{90} representam os diâmetro a 10%, 50% e 90% da distribuição granulométrica acumulada, respectivamente, e D_m o diâmetro médio.

Massa específica (kg/m³)	2650	
Distribuição das partículas (µm)	D₁₀	1,41
	D₅₀	5,74
	D₉₀	13,32
	D_m	6,67
Área superficial específica (m²/g)	2,55	

Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 48: Curva de distribuição granulométrica do pó de quartzo.



Fonte: elaborado pelo autor.

A composição química do pó de quartzo pode ser observada na Tabela 10. Percebe-se que o material é composto quase exclusivamente de óxido de sílica (SiO_2).

Tabela 12: Composição química do pó de quartzo (% em massa), obtida por fluorescência de raios-X.

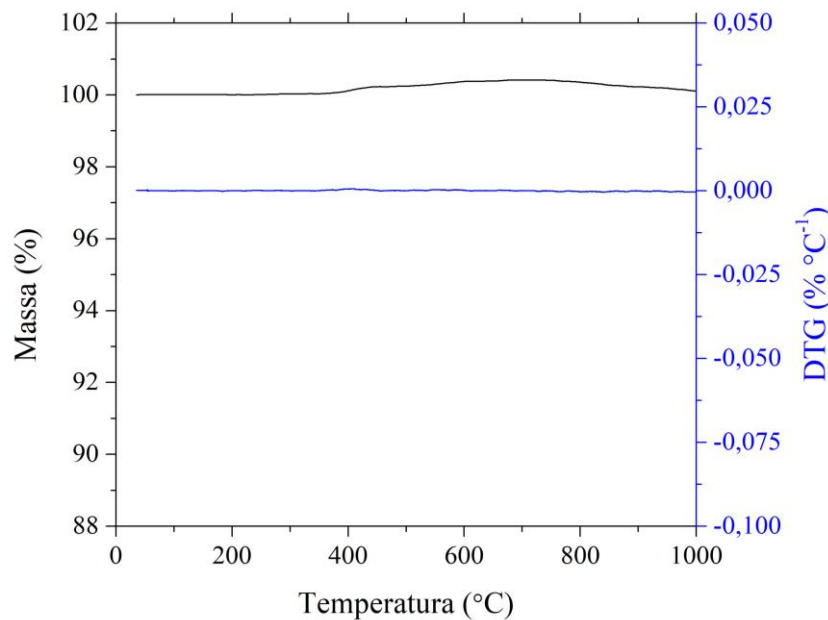
SiO ₂	Al ₂ O ₃	SO ₃	PrO ₂	K ₂ O	ZnO	TiO ₂	CuO	PF
96,11	2,20	0,34	0,17	0,10	0,10	0,06	0,04	0,88

PF: perda ao fogo

Fonte: elaborado pelo autor.

Na Figura 49 é apresentado o resultado de termogravimetria do pó de quartzo. Não é observado nenhum evento térmico nas curvas, indicando a pureza do material.

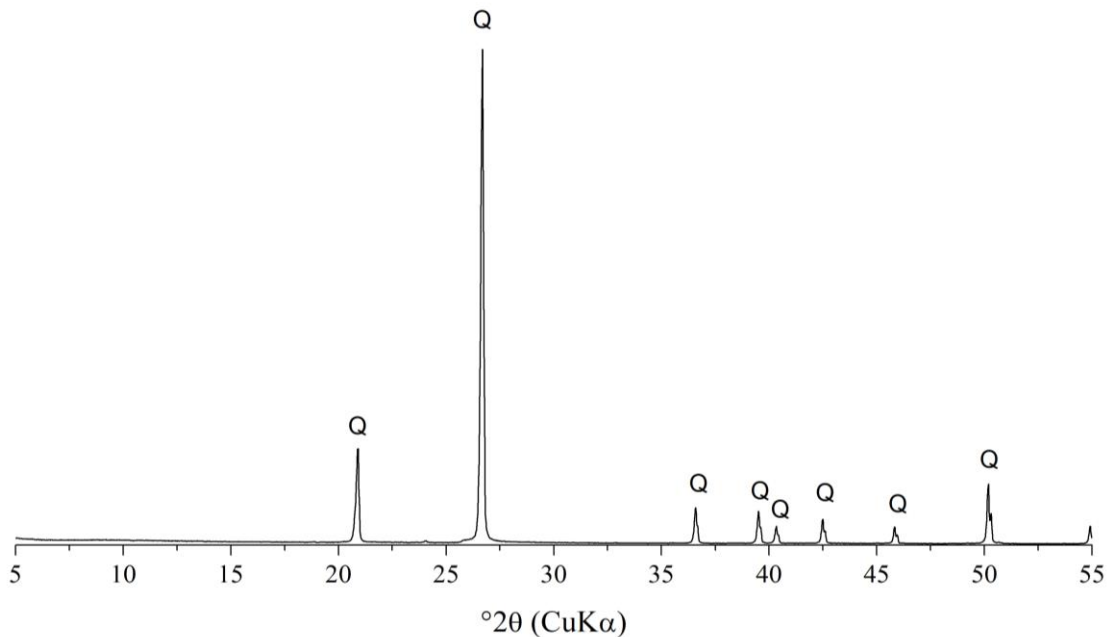
Figura 49: Curvas de TGA/DTG do pó de quartzo. Atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 ml/min, taxa de aquecimento de 10 °C/min, amostra de 9,674 mg.



Fonte: elaborado pelo autor.

O difratograma do pó de quartzo é apresentado na Figura 50. Percebe-se a presença exclusiva do mineral quartzo (SiO₂; PDF 01-083-0539), corroborando a pureza do material.

Figura 50: Difratograma (5° a $55^\circ 2\theta$) do pó de quartzo. Q: quartzo.



Fonte: elaborado pelo autor.

4.5 CLÍNQUER PORTLAND

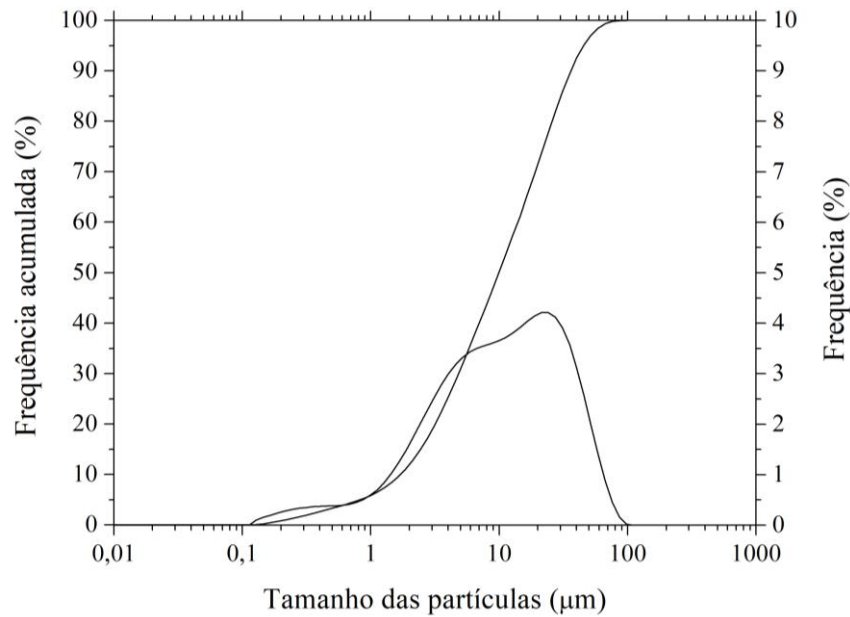
Na Tabela 13 são apresentadas as características físicas do clínquer e na Figura 51 sua curva de distribuição granulométrica. Observa-se que o tamanho de suas partículas é superior a todos os MCS; seu D_{90} , por exemplo, é superior à média dos demais materiais em 81%. Sua área superficial específica apresenta um valor próximo ao da cinza volante, sendo superior somente a do calcário C1, em 40%.

Tabela 13: Características físicas do clínquer Portland, onde D_{10} , D_{50} e D_{90} representam os diâmetro a 10%, 50% e 90% da distribuição granulométrica acumulada, respectivamente, e D_m o diâmetro médio.

Massa específica (kg/m³)		3080
Distribuição das partículas (μm)	D₁₀	1,93
	D₅₀	11,30
	D₉₀	41,10
	D_m	17,10
Área superficial específica (m²/g) - BET		1,43

Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 51: Curva de distribuição granulométrica do clínquer Portland.



Fonte: elaborado pelo autor.

A Tabela 14 apresenta a composição química do clínquer Portland.

Tabela 14: Composição química do clínquer Portland (% em massa), obtida por fluorescência de raios-X.

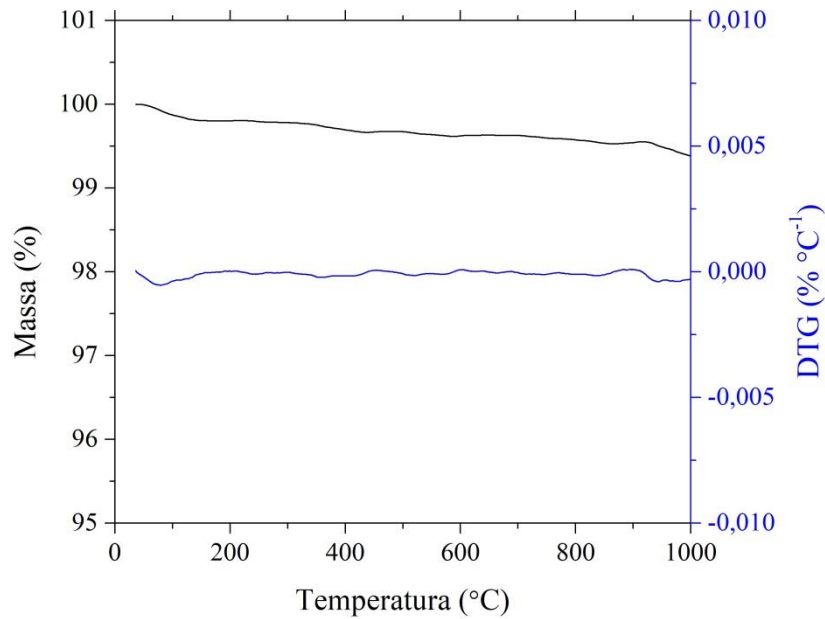
CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	K ₂ O	SO ₃	MgO	MnO	P ₂ O ₅	ZnO	SrO	PF
62,15	19,29	3,27	3,75	1,70	1,56	7,34	0,14	0,08	0,05	0,04	0,63

PF: perda ao fogo.

Fonte: elaborado pelo autor.

As análises térmicas do clínquer são apresentadas na Figura 52. Não é perceptível nenhuma perda de massa significativa (< 1%). Isso sugere que o clínquer está em boas condições para o uso, visto que não apresenta nenhum indicativo de carbonatação ou hidratação.

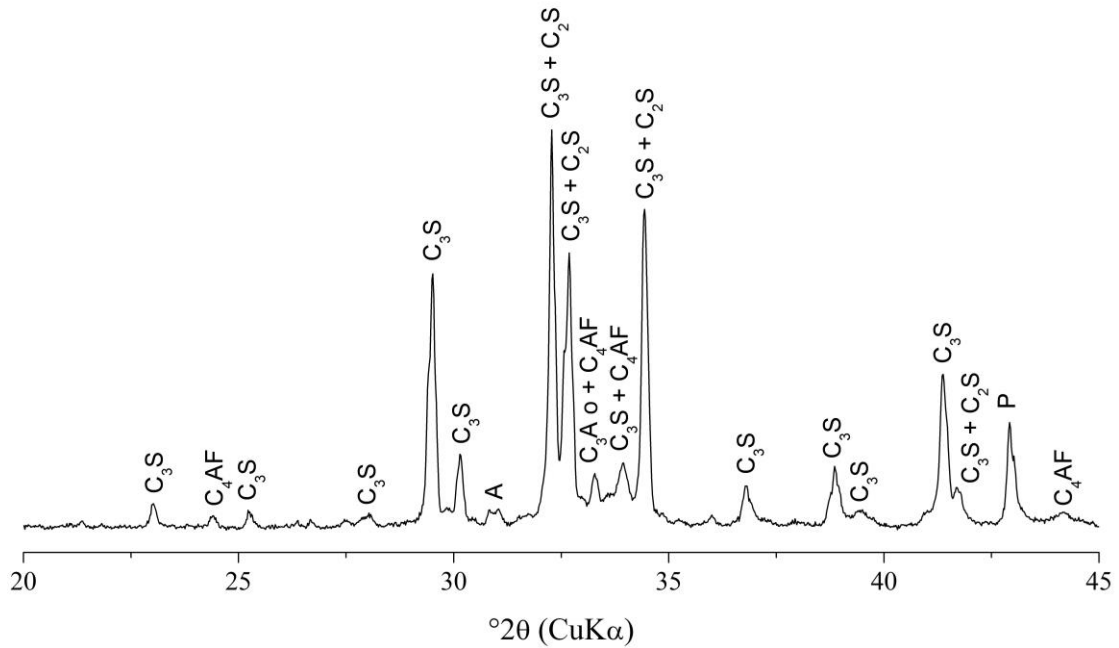
Figura 52: Curvas TGA/DTG do clínquer. Atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 ml/min, taxa de aquecimento de 10 °C/min, amostra de 11,441 mg.



Fonte: elaborado pelo autor.

A análise de difração de raios-X do clínquer Portland é apresentada na Figura 53. As principais fases identificadas foram a Alita M3 (C_3S ; Ca_3SiO_5 ; PDF 01-085-1378), a Belita (β - C_2S) (Ca_2SiO_4 ; PDF 01-070-0388), o C_3A ortorrômbico ($Ca_8,5NaAl_6O_{18}$; PDF 01-070-0859), o C_4AF (Ca_2FeAlO_5 ; PDF 01-071-0667), o periclásio (MgO ; PDF 01-089-4248), e a arcanita (K_2SO_4 ; PDF 01-070-1488).

Figura 53: Difratograma (20° a $45^\circ 2\theta$) do clínquer Portland. C_3A o: C_3A ortorrômbico, P: periclásio, A: arcanita.



Fonte: elaborado pelo autor.

4.6 GIPSITA NATURAL

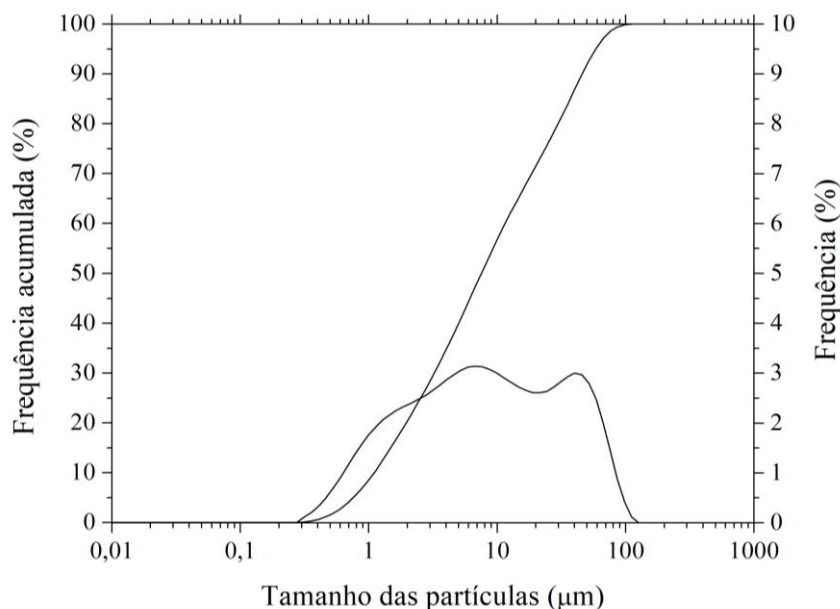
Na Tabela 15 são apresentadas as características físicas da gipsita e na Figura 54 sua curva de distribuição granulométrica. Seu D_{90} apresentou resultado superior aos demais materiais, sendo 18% superior ao obtido para o clínquer. Mesmo com a utilização de diversas abordagens de moagem (variação de tempo, rotação, quantidade de material, uso de diferentes dispersantes e em vários teores) não foi possível alcançar um D_{90} abaixo deste valor, pois a gipsita utilizada demonstrou uma alta tendência à aglomeração. Sua área superficial específica, no entanto, apresentou-se bastante elevada, próxima a AN.

Tabela 15: Características físicas da gipsita, onde D_{10} , D_{50} e D_{90} representam os diâmetro a 10%, 50% e 90% da distribuição granulométrica acumulada, respectivamente, e D_m o diâmetro médio.

Massa específica (kg/m^3)	2340	
Distribuição das partículas (μm)	D_{10}	1,23
	D_{50}	7,64
	D_{90}	48,63
	D_m	17,07
Área superficial específica (m^2/g)	13,76	

Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 54: Curva de distribuição granulométrica da gipsita.



Fonte: elaborado pelo autor.

A Tabela 16 apresenta a composição química da gipsita.

Tabela 16: Composição química da gipsita (% em massa), obtida por fluorescência de raios-X.

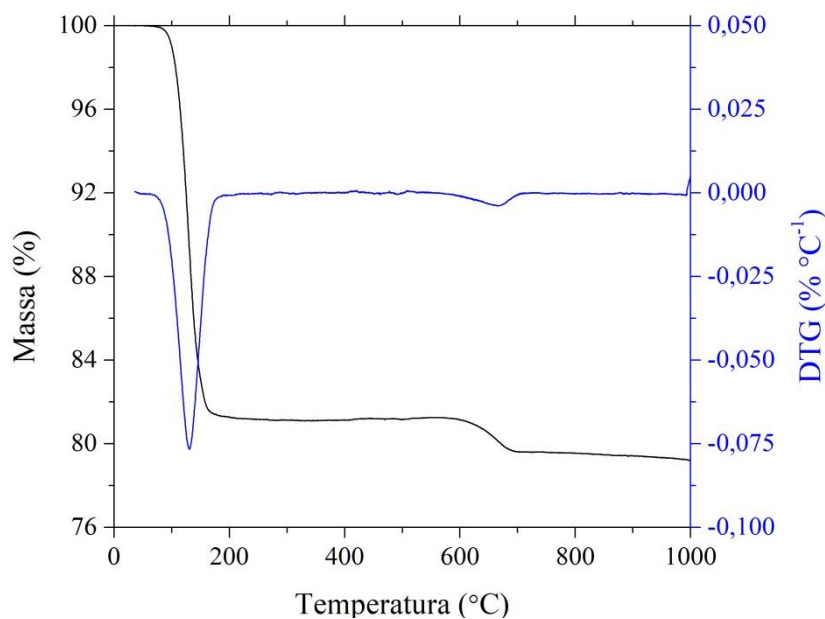
SO₃	CaO	SiO₂	Al₂O₃	Fe₂O₃	MgO	K₂O	SrO	PF
40,92	36,01	1,08	0,47	0,27	0,21	0,09	0,09	20,86

PF: perda ao fogo.

Fonte: elaborado pelo autor.

Na Figura 55 é apresentado o resultado da termogravimetria da gipsita. A perda de massa por volta dos 130 °C é característica da transformação da gipsita em anidrita (LOTHENBACH, DURDZIŃSKI e DE WEERT, 2016). O outro evento de perda de massa por volta dos 700 °C pode estar associada à presença de carbonatos.

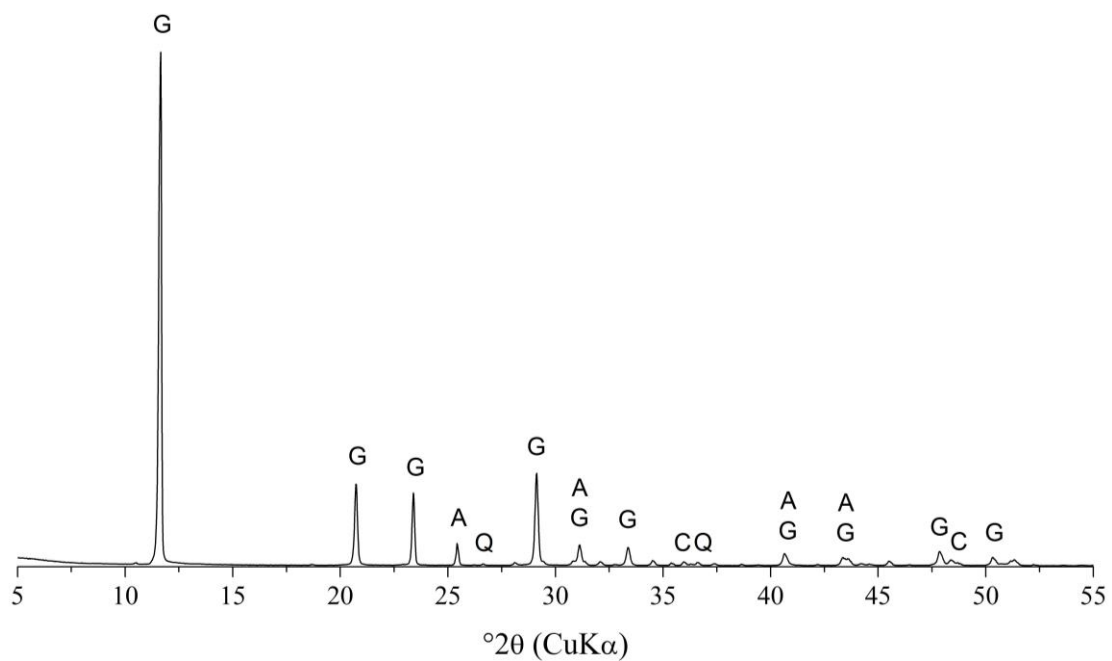
Figura 55: Curvas de TGA/DTG da gipsita. Atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 ml/min, taxa de aquecimento de 10 °C/min, amostra de 11,286 mg.



Fonte: elaborado pelo autor.

A análise de difração de raios-X da gipsita natural é apresentada na Figura 47. As fases identificadas foram a gipsita ($\text{Ca}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; PDF 01-074-1433), a anidrita (Ca_2SO_4 ; PDF 01-072-0916), o quartzo (SiO_2 ; PDF 01-083-0539) e o carbonato de cálcio (CaCO_3 , PDF 00-005-0586).

Figura 56: Difratoograma (5° a $55^\circ 2\theta$) da gipsita natural. G: gipsita, A: anidrita, Q: quartzo e C: carbonato de cálcio.



Fonte: elaborado pelo autor.

5 RESULTADOS DA FASE 2 – CARACTERIZAÇÃO DOS CIMENTOS

Neste capítulo são apresentados os resultados de caracterização dos cimentos formulados a partir da mistura das matérias primas beneficiadas, conforme as proporções indicadas na Tabela 4. Os cimentos foram analisados quanto às suas características físicas e químicas no estado anidro; quanto à cinética de hidratação por meio de calorimetria; quanto aos produtos de hidratação a partir das técnicas de difração de raios-X e termogravimetria; quanto à demanda de água em pastas a partir dos ensaios de consistência normal e *mini slump*, e; quanto à resistência mecânica à compressão, avaliada em argamassas. Os resultados foram discutidos comparando-os entre si e com base em dados encontrados na literatura.

5.1.1 Análise dos cimentos anidros

Os resultados das análises físicas e químicas dos cimentos no estado anidro estão resumidos na Tabela 17 e as curvas de distribuição granulométrica são apresentadas na Figura 57. Como todos os cimentos foram formulados com o mesmo clínquer e gipsita em proporções iguais (50% e 5% da massa do cimento, respectivamente) as diferenças observadas nos resultados se dão exclusivamente em função das características dos MCS adicionados, sejam estes as argilas (AN ou AR), os calcários (C1 ou C2), a cinza volante ou o pó de quartzo. Para entender melhor esses resultados, portanto, é essencial avaliá-los em conjunto aos resultados de caracterização de cada material apresentado no Capítulo 4.

Analisando a composição química dos cimentos com base nos requisitos da NBR 16697 (ABNT, 2018), tanto o conteúdo de óxido de magnésio (MgO) quanto o trióxido de enxofre (SO₃) encontram-se abaixo dos limites máximos permitidos para quaisquer dos cimentos, cujos menores valores são fixados em 6,5% e 4,5% de MgO e SO₃, respectivamente, em relação a massa de cimento. Quanto à perda ao fogo (PF), o limite máximo de PF estabelecido pela norma é de 6,5% para os cimentos pozolânicos, atendido pelo cimento CP IV produzido nesta pesquisa, mas não pelos cimentos LC³, uma vez que a formulação dos cimentos CP IV permite um máximo de 10% de adição de fíler calcário.

Tabela 17: Resumo da caracterização física e química dos cimentos anidros.

Composição química	Teor em massa (%)						
	ANC1	ANC2	ARC1	ARC2	REF	CP IV	
SiO₂	29,11	29,61	31,61	31,62	62,08	37,48	
Al₂O₃	18,50	17,86	9,07	9,10	1,31	14,82	
Fe₂O₃	1,62	1,82	3,30	3,53	1,33	2,81	
CaO	35,09	35,04	38,46	38,11	27,32	32,00	
MgO	2,57	3,77	3,25	4,71	2,33	3,46	
SO₃	3,27	3,01	3,74	3,53	2,98	3,37	
Na₂O	0,12	0,11	0,15	0,15	0,09	0,33	
K₂O	0,89	1,00	1,36	1,50	0,73	1,72	
TiO₂	0,14	0,15	0,41	0,43	0,08	0,67	
Perda ao fogo	8,70	7,64	8,65	7,33	1,75	3,35	
Resíduo retido na peneira de 75 µm (%)	8,4	4,3	9,4	5,7	3,5	4,0	
Massa específica (kg/m³)	2.810	2.820	2.850	2.860	2.860	2.750	
Distribuição das partículas (µm)	D₁₀	1,22	1,09	1,01	0,93	1,06	1,26
	D₅₀	8,60	7,15	8,20	6,77	6,64	8,96
	D₉₀	50,95	34,72	54,98	40,47	30,38	38,90
	D_m	19,12	13,25	19,93	14,55	11,68	15,58
Superfície específica (m²/kg) - Blaine	693	775	746	867	627	546	
Superfície específica (m²/kg) - BET	3620	4740	6990	7990	1960	2010	

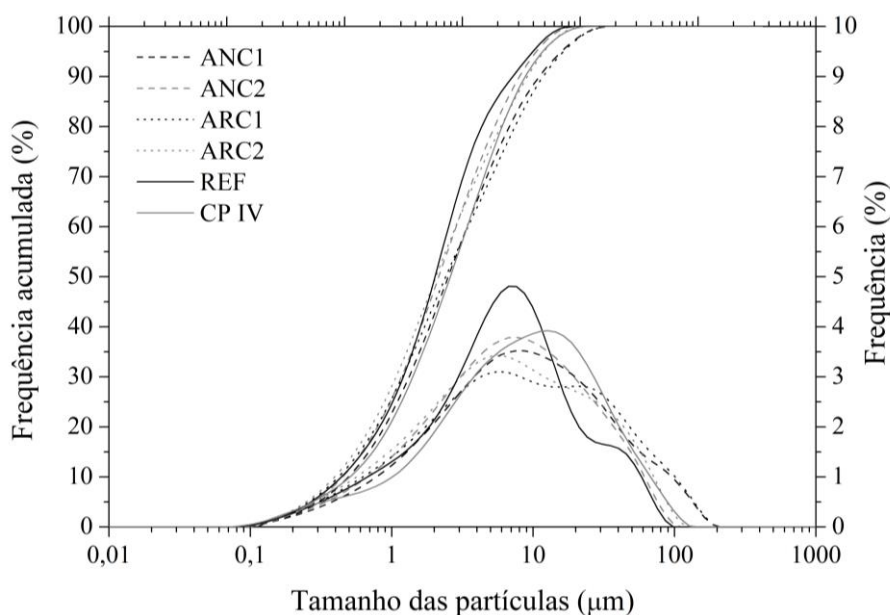
AN: argila natural, AR: argilito, C1 e C2: corresponde ao calcário C1 ou C2.

Fonte: elaborado pelo autor.

Quanto aos requisitos físicos, a NBR 16697 (ABNT, 2018) especifica somente a finura por meio do resíduo na peneira de 75 µm. Ambos os cimentos com C1 apresentaram resíduo na peneira de 75 µm de até 10% (limite para os cimentos CP I 40, CP I-S 40, CP II-E 40, CP II-F 40 e CP II-Z 40). Os demais cimentos atendem a maior restrição imposta pela norma, de 6,0% de resíduo, para o cimento CP V ARI. De forma contrária ao esperado em função do resultado de finura, os cimentos com C1 apresentaram área superficial inferior aos com C2, tanto pelo

método de Blaine quanto pelo BET. Ainda, o cimento que apresentou maior resíduo, o ARC1, foi também o que apresentou maior tamanho de partículas entre todos os cimentos.

Figura 57: Curva de distribuição granulométrica dos cimentos.



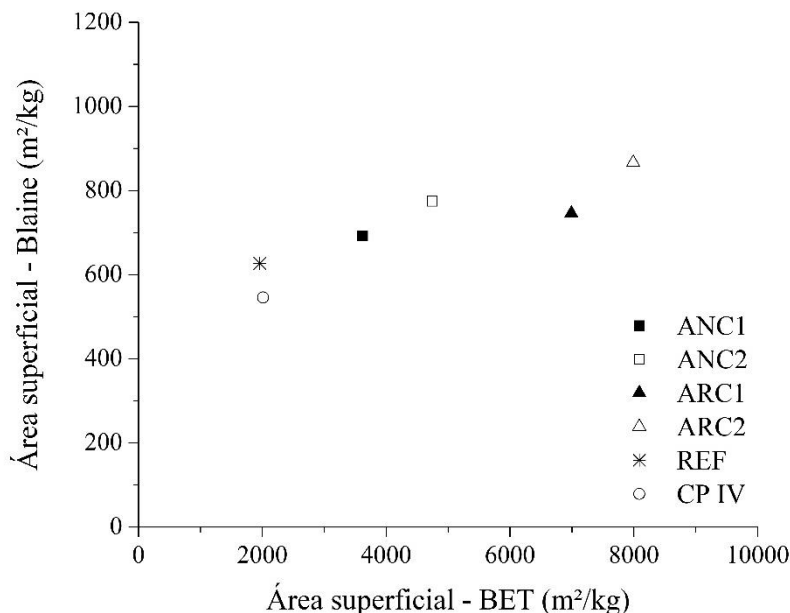
Fonte: elaborado pelo autor.

Cabe ressaltar que o método do resíduo na peneira de 75 μm avalia os cimentos de acordo com o tamanho dos grãos assim como a granulometria a laser, não levando em consideração a área superficial que influencia fortemente a reatividade de um cimento, e conseqüentemente suas propriedades reológicas e mecânicas. Para avaliar a área superficial foram aqui utilizados dois métodos: o método de Blaine e de adsorção gasosa por nitrogênio ou método de BET. Isso porque o método de Blaine é o mais utilizado pela indústria cimenteira atualmente, apesar de não ser considerado o método mais confiável, como explicado no item 3.2.1.7. Uma comparação entre os dois ensaios é apresentada na Figura 58.

Percebe-se que a magnitude dos resultados é bastante diferente. Isso se justifica pela habilidade do nitrogênio em acessar poros e rachaduras que o método de Blaine não é capaz de diferenciar, como explicado no item 3.1.2.3. Além disso, algumas conclusões sobre qual cimento tem maior ou menor área superficial são invertidas em função do método adotado. Cimentos que apresentaram valores próximos através do método de Blaine, como o ANC2 e o ARC1, com áreas de 775 m^2/kg e 746 m^2/kg , respectivamente, apresentaram resultados com

mais de 2000 m²/kg de diferença pelo método BET. Além disso, a relação entre as áreas dos cimentos REF e CP IV foram invertidas.

Figura 58: Comparação da área superficial dos cimentos obtida pelos métodos de Blaine e BET.



Fonte: elaborado pelo autor.

Considerando o método de BET para análise dos resultados, em função de sua maior credibilidade no meio científico (MANTELLATO, PALACIOS e FLATT, 2015; PALACIOS *et al.*, 2016; ARVANITI *et al.*, 2014), os cimentos com AR foram os que apresentaram maior área superficial, com variação de 9% entre o ARC1 e o ARC2. Na sequência, os maiores valores foram obtidos pelos cimentos com AN, sendo que novamente o cimento com C2 apresenta o maior valor: 15% superior ao ANC1. Ou seja, os cimentos LC³ apresentaram as maiores áreas superficiais, como esperado em função da elevada área superficial das argilas e dos calcários em comparação as demais adições, seguido dos cimentos CP IV e REF.

5.1.2 Análises em pastas

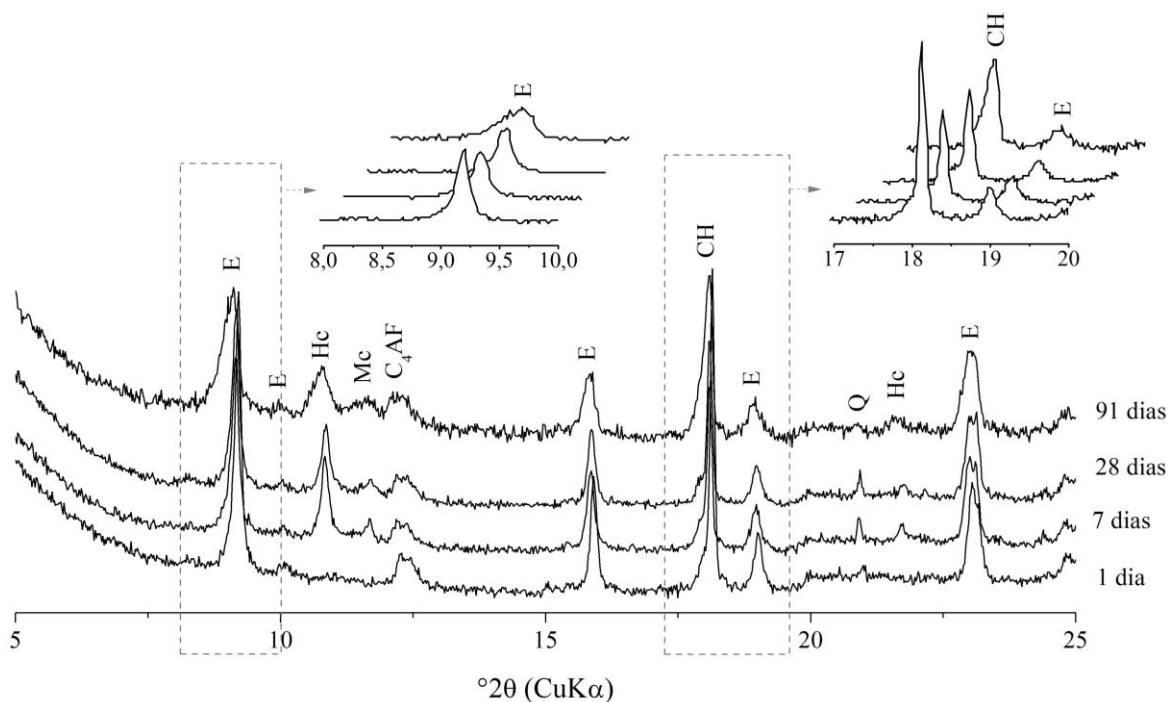
5.1.2.1 Difração de raios-X

Os difratogramas resultantes das análises das pastas de cimento nas idades de 1, 7, 28 e 91 dias são apresentados na Figura 59 a Figura 64. Os difratogramas foram normalizados em

relação ao pico máximo da fase quartzo (SiO_2), no ângulo característico de aproximadamente 21° (2θ), que está presente em maior ou menor quantidade em todos os sistemas, supondo que esse componente seja inerte e sua quantidade disponível nos sistemas não se altere ao longo do tempo. Assim, se faz possível comparar a evolução dos produtos de hidratação para as diferentes idades de uma mesma pasta de cimento. Uma comparação direta entre as intensidades dos picos entre os diferentes cimentos, no entanto, não estaria correta.

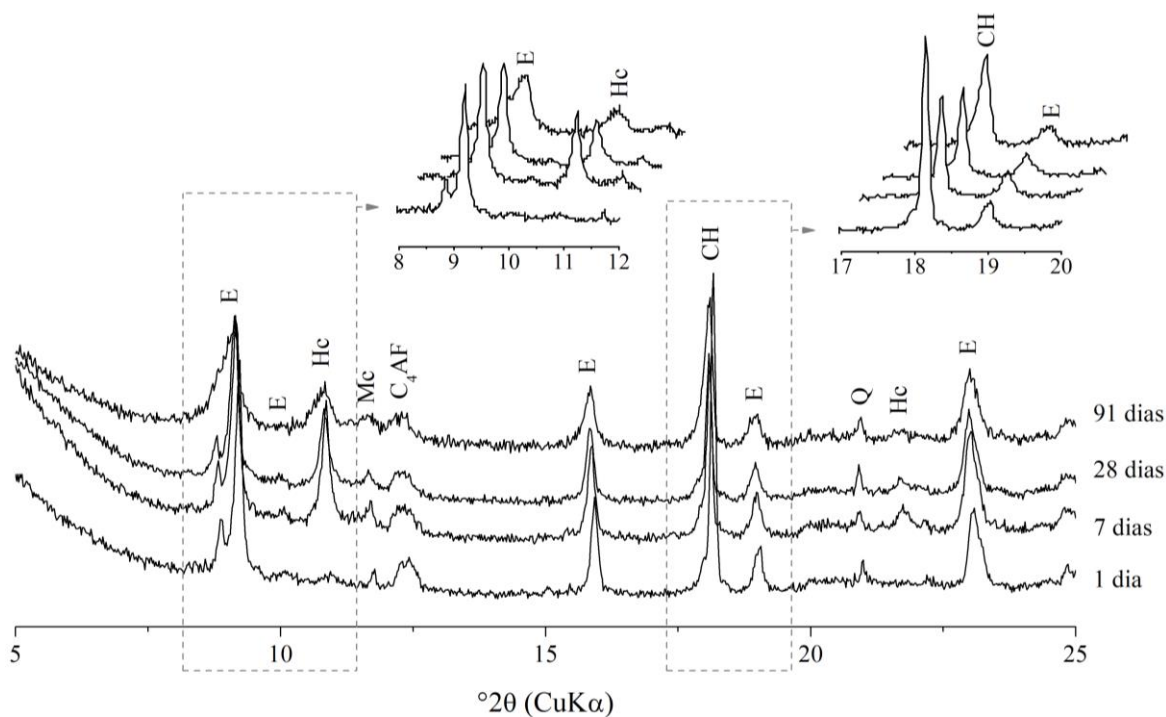
Os difratogramas do cimento REF demonstram basicamente o desenvolvimento ao longo do tempo das fases etringita ($\text{C}_6\text{A}\$3\text{H}_{32}$; PDF 01-072-0646) e portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$; PDF 01-072-0156). A formação de fases do cimento CP IV é bastante similar ao REF, com exceção do consumo de portlandita perceptível a partir dos 28 dias e mais intenso aos 91 dias, que ocorre em função da lenta reação pozolânica da cinza volante. Observa-se que estes dois cimentos apresentam picos mais intensos de portlandita em relação aos de etringita, quando comparados aos difratogramas dos cimentos LC³. Isso pode representar um indício do início das reações pozolânicas das fontes argilominerais antes das 24 horas.

Figura 59: Difratograma das pastas de cimento ANC1 (com argila natural e calcário C1) nas idades de 1, 7, 28 e 91 dias. E: etringita, Hc: hemicarboaluminato, Mc: monocarboaluminato, CH: portlandita e Q: quartzo.



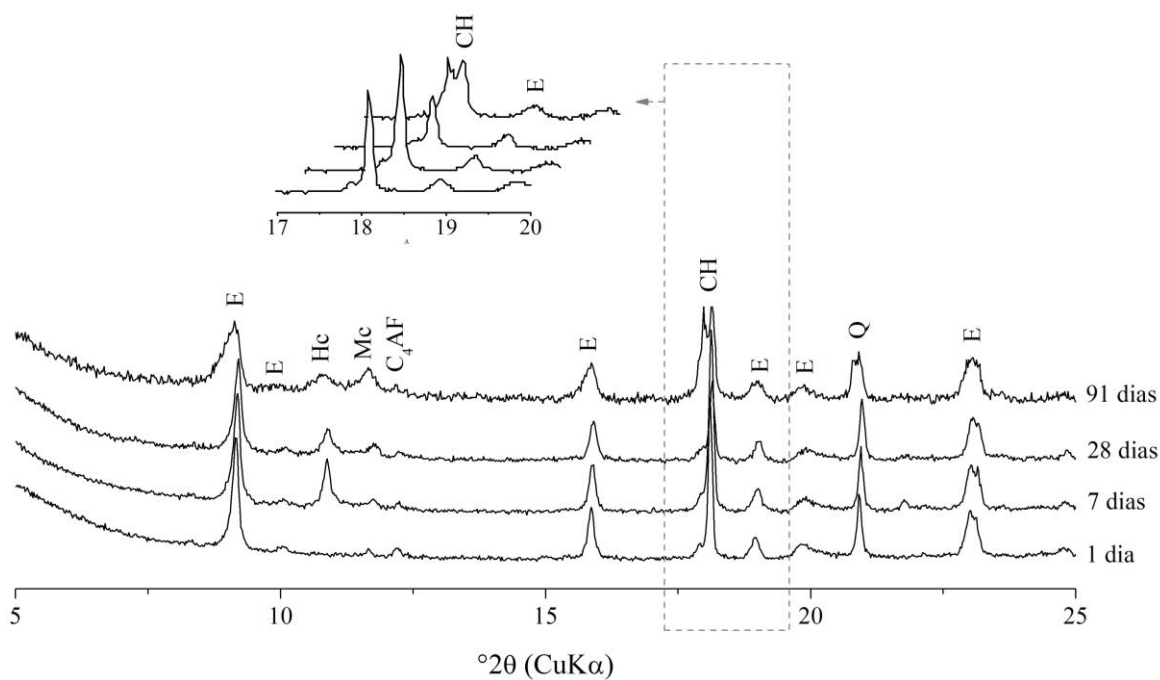
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 60: Difratoograma das pastas de cimento ANC2 (com argila natural e calcário C2) nas idades de 1, 7, 28 e 91 dias. E: etringita, Hc: hemicarboaluminato, Mc: monocarboaluminato, CH: portlandita e Q: quartzo.



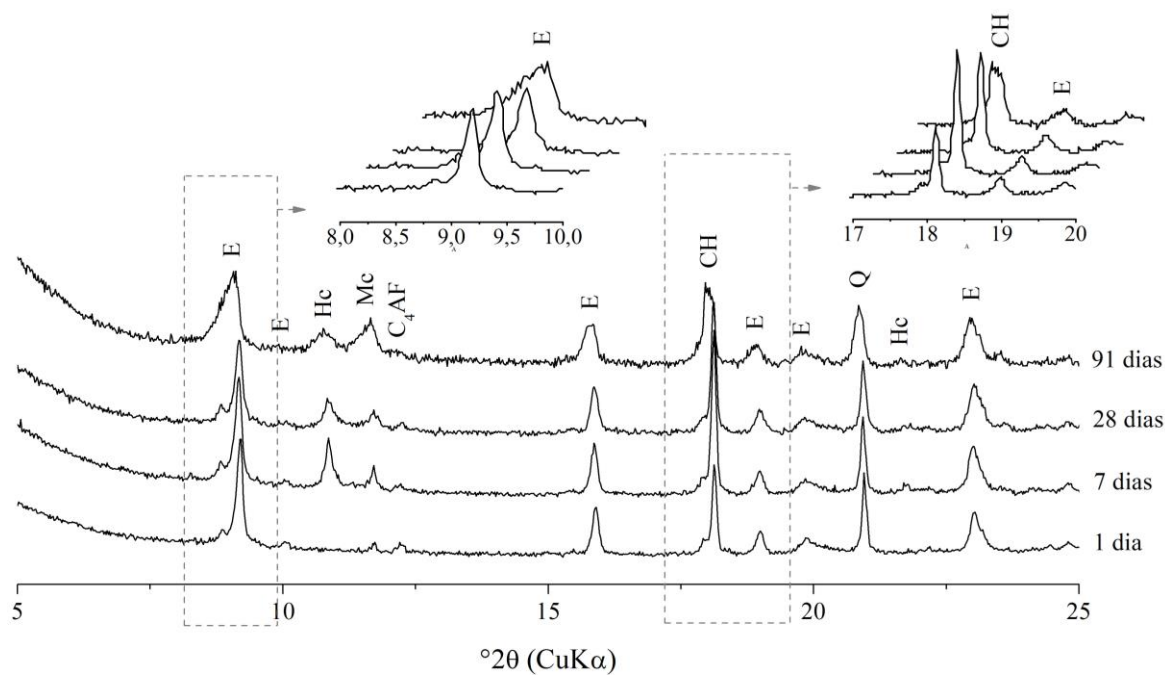
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 61: Difratoograma das pastas de cimento ARC1 (com argilito e calcário C1) nas idades de 1, 7, 28 e 91 dias. E: etringita, Hc: hemicarboaluminato, Mc: monocarboaluminato, CH: portlandita e Q: quartzo.



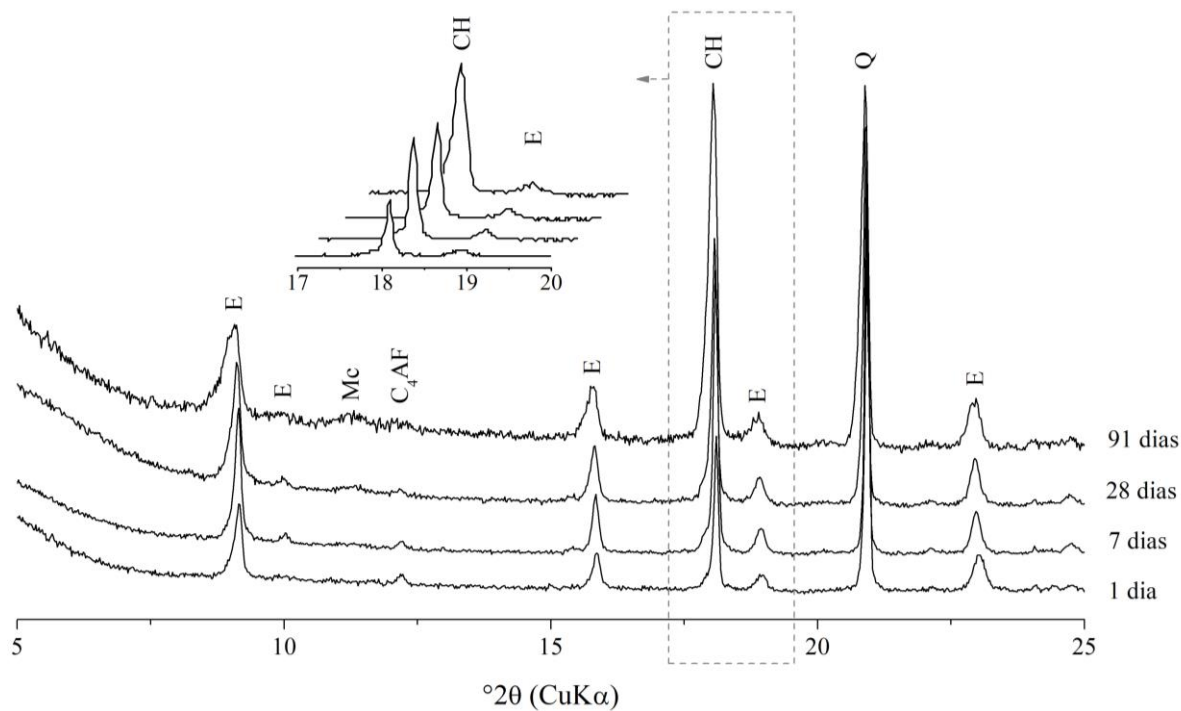
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 62: Difratoograma das pastas de cimento ARC2 (com argilito e calcário C2) nas idades de 1, 7, 28 e 91 dias. E: etringita, Hc: hemicarboaluminato, Mc: monocarboaluminato, CH: portlandita e Q: quartzo.



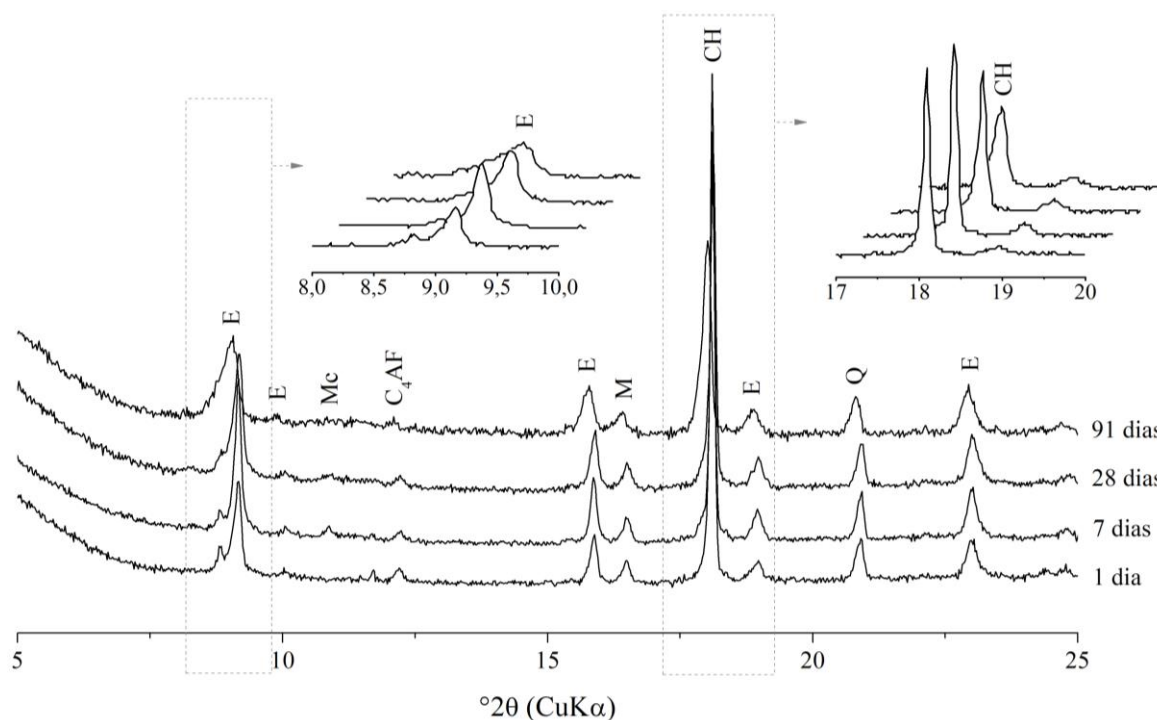
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 63: Difratoograma das pastas de cimento REF nas idades de 1, 7, 28 e 91 dias. E: etringita, Hc: hemicarboaluminato, Mc: monocarboaluminato, CH: portlandita e Q: quartzo.



Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 64: Difratoograma das pastas de cimento CP IV nas idades de 01, 07, 28 e 91 dias. E: etringita, Hc: hemicarboaluminato, Mc: monocarboaluminato, CH: portlandita, M: mulita Q: quartzo.



Fonte: elaborado pelo autor.

Já os difratogramas dos cimentos LC³ apresentam também, além das mesmas fases que os demais cimentos, a presença das fases carboaluminato – o monocarboaluminato (C₄AcH₁₁; PDF 01-087-0493) e o hemicarboaluminato (C₄Ac_{0,5}H₁₂; PDF 00-041-0221) –, devido à reação entre o calcário e a alumina fornecida pelo metacaulim, como explicado no item 2.2.1.2.1. A presença de Mc é perceptível com 24 horas de hidratação (com exceção do cimento ANC1), diferente do observado Avet e Scrivener (2018). Esse resultado é justificado em função do balanço de sulfato nos sistemas, uma vez que a formação de carboaluminatos se inicia somente após a depleção dos sulfatos na mistura.

Em relação ao tipo de calcário presente nos cimentos LC³ não é visível nenhuma mudança expressiva na presença ou intensidade dos produtos de hidratação. Já em relação às fontes de argilominerais são observadas duas principais diferenças. A primeira diz respeito ao consumo de portlandita pela reação pozolânica. Para os cimentos com AN, o consumo de portlandita foi mais pronunciado do primeiro para o sétimo dia, permanecendo aproximadamente constante a partir dessa idade, enquanto para o AR o consumo de portlandita é perceptível

somente aos 28 dias. Essa diferença é consequência da maior reatividade pozolânica da AN, comprovada no ensaio de Chapelle modificado (item 4.1).

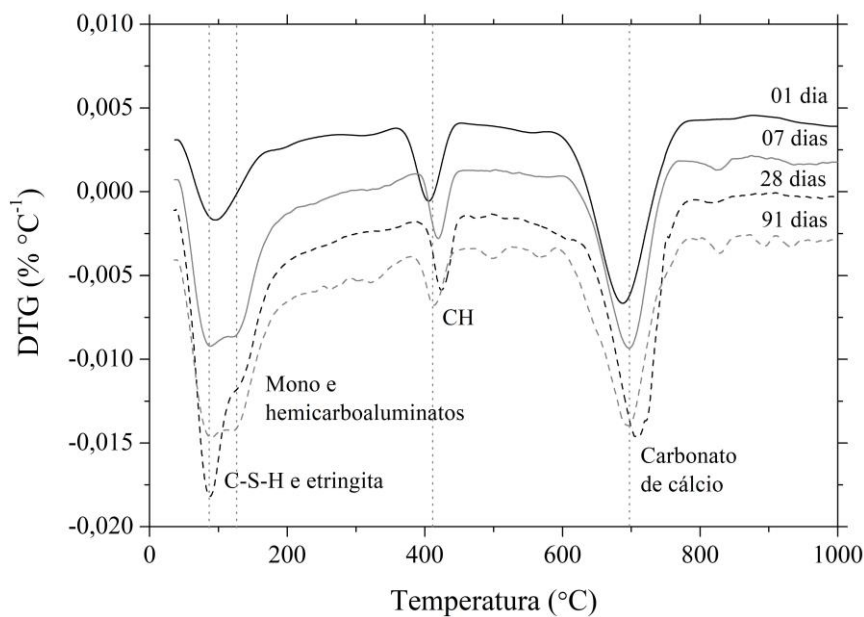
A segunda diferença entre os cimentos LC³ com AN e AR é quanto à intensidade e tipo de carboaluminatos formados. Percebe-se nos cimentos ANCC e ANCD com maior tempo de hidratação (28 e 91 dias) uma maior formação de Hc, enquanto para os cimentos ARCC e ARCD os carboaluminatos Mc e Hc estão presentes em intensidade similar. Resultado semelhante foi observado por Avet e Scrivener (2018), que avaliaram argilas com diferentes conteúdos de caulinita em cimentos LC³ com percentual de substituição do clínquer e razão e argila calcinada:calcário semelhantes a este estudo. Foi observado que quanto maior a presença de caulinita nas argilas (ou a disponibilidade de alumina), maior a formação de Hc.

Não foi possível observar um aumento da intensidade dos picos de etringita e Mc ou Hc ao longo do tempo nos cimentos LC³, como observado por Antoni *et al.* (2012) e Avet e Scrivener (2018), tampouco a transformação da etringita em Ms no cimento REF. Acredita-se que estes dois fatos possam estar relacionados. Como explicado no item 2.1.2, a etringita se torna instável na presença dos aluminatos (após a depleção do sulfato) e deveria ser gradualmente convertida para a fase Ms. Esse Ms seria depois desestabilizado pelo calcário presente na mistura, formando etringita e monocarboaluminato (DAMIDOT *et al.*, 2011), conforme a Equação 09 apresentada no item 2.2.1.2.1.

5.1.2.2 Termogravimetria

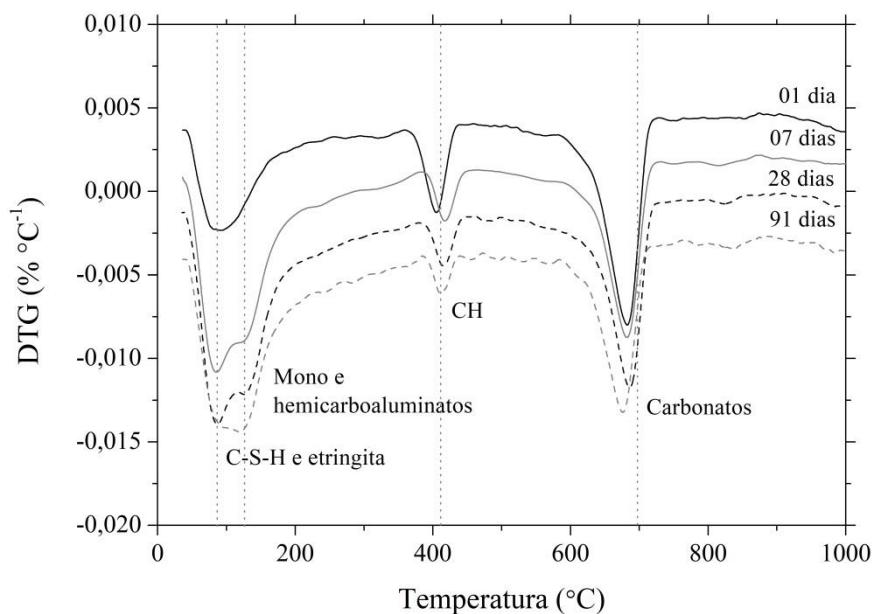
Nas Figuras 56 a 61 são apresentadas as curvas termogravimétricas derivadas (DTG) obtidas para as pastas de cimento nas idades de 01, 07, 28 e 91 dias. Foram identificados quatro principais picos de perda de massa, nas temperaturas de aproximadamente 80 °C, 125 °C, 415 °C e 700 °C. Os principais produtos de hidratação decompostos a essas temperaturas identificados com base na literatura são, respectivamente: o C-S-H e a etringita; os carboaluminatos (tanto o Mc quanto o Hc); a portlandita, e; por último, acima dos 600 °C, o carbonato de cálcio e a dolomita (ANTONI *et al.*, 2012; ANDRÉS *et al.*, 2015; PUERTA-FALLA *et al.*, 2015; LOTHENBACH *et al.*, 2016; BERNAL *et al.*, 2017).

Figura 65: DTG das pastas de ANC1 (com argila natural e calcário C1) nas idades de 01, 07, 28 e 91 dias. Atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 ml/min, taxa de aquecimento de 10 °C/min, amostra de aproximadamente 10 mg.



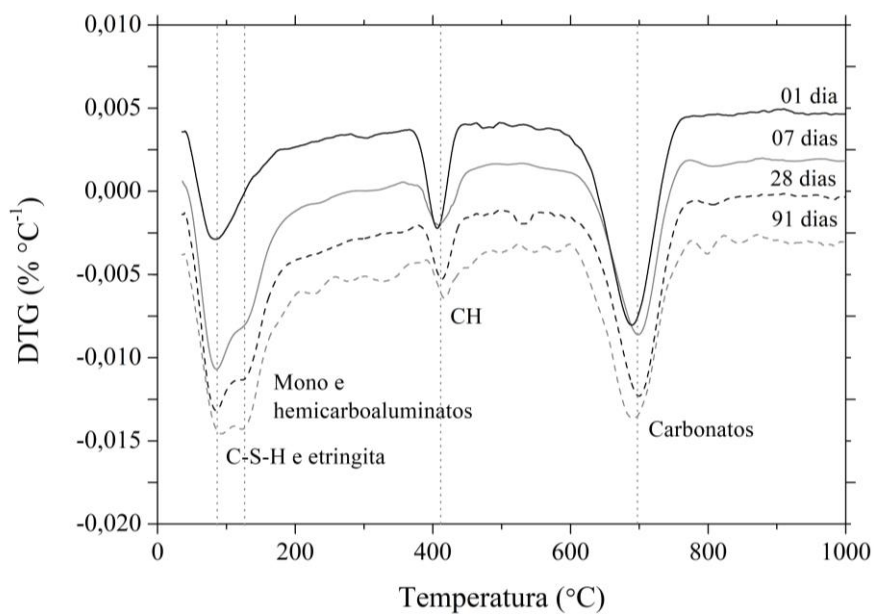
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 66: DTG das pastas de ANC2 (com argila natural e calcário C2) nas idades de 01, 07, 28 e 91 dias. Atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 ml/min, taxa de aquecimento de 10 °C/min, amostra de aproximadamente 10 mg.



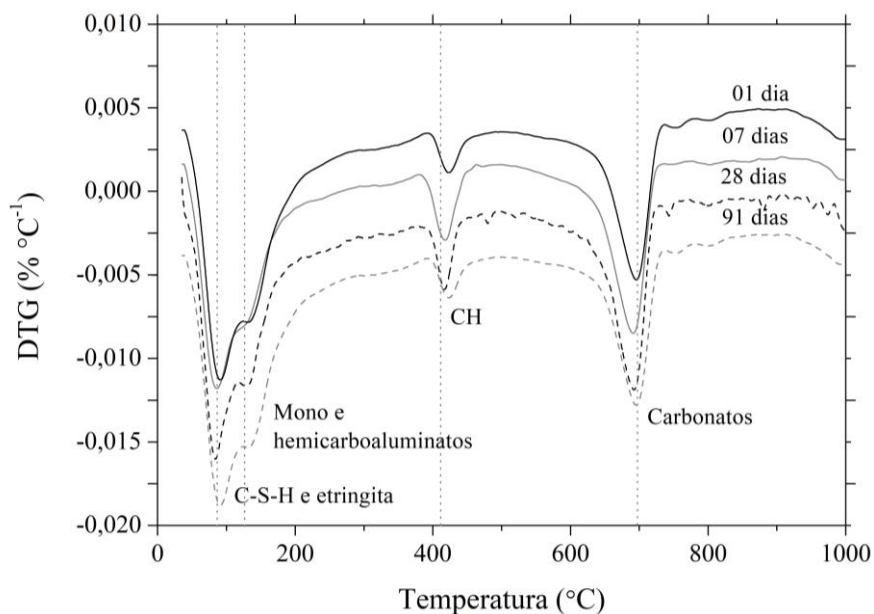
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 67: DTG das pastas de ARC1 (com argilite e calcário C1) nas idades de 01, 07, 28 e 91 dias. Atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 ml/min, taxa de aquecimento de 10 °C/min, amostra de aproximadamente 10 mg.



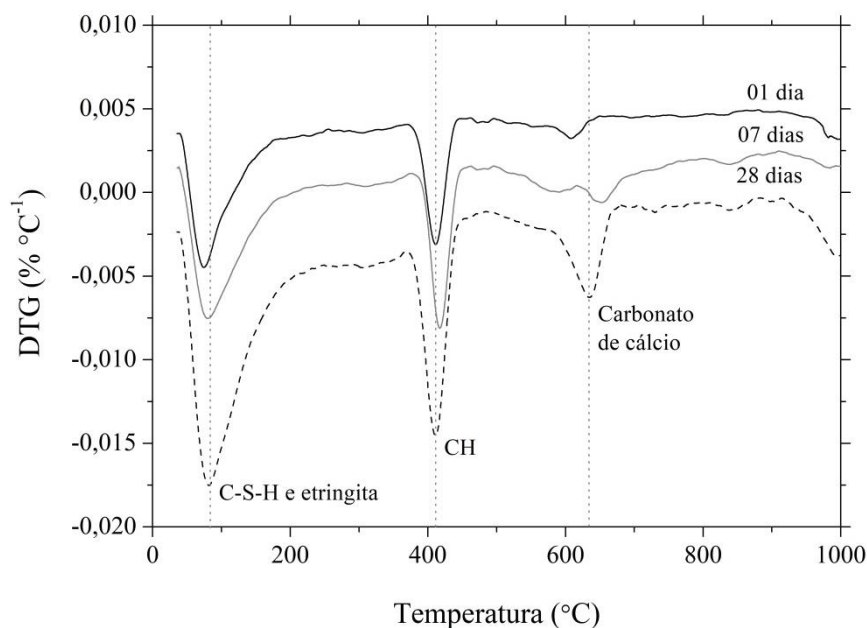
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 68: DTG das pastas de ARC2 (com argilite e calcário C2) nas idades de 01, 07, 28 e 91 dias. Atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 ml/min, taxa de aquecimento de 10 °C/min, amostra de aproximadamente 10 mg.



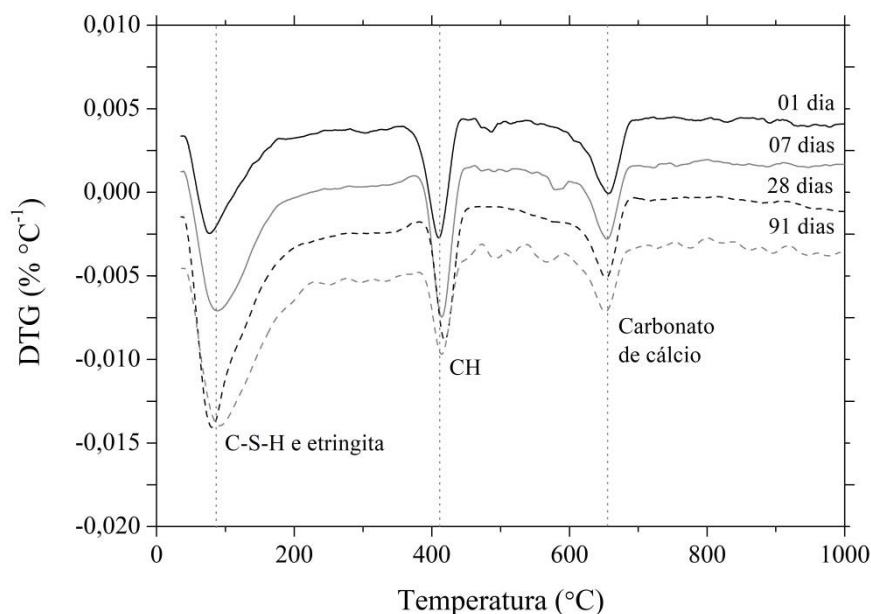
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 69: DTG das pastas de REF nas idades de 01, 07 e 28 dias. Atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 ml/min, taxa de aquecimento de 10 °C/min, amostra de aproximadamente 10 mg.



Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 70: DTG das pastas de CP IV nas idades de 01, 07, 28 e 91 dias. Atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 ml/min, taxa de aquecimento de 10 °C/min, amostra de aproximadamente 10 mg.



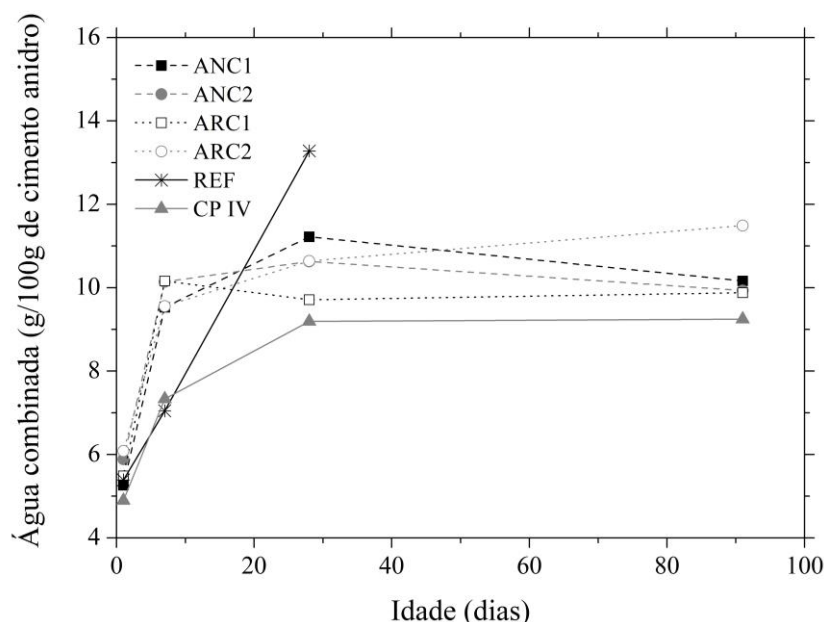
Fonte: elaborado pelo autor.

A formação dos carboaluminatos fica visível a partir do sétimo dia, com exceção do ARC1, diferente do observado na análise de DRX, no qual a maioria das pastas já apresenta uma

pequena quantidade desses compostos com 1 dia. Percebe-se que os picos relativos aos carboaluminatos aumentam de intensidade até os 91 dias. A perda de massa relacionada à decomposição do CH – a aproximadamente 400 °C – aumentou ao longo do tempo para a pasta de cimento REF, conforme o esperado, enquanto para as outras pastas o CH diminuiu em função das reações pozolânicas. Já as perdas de massa observadas acima dos 600 °C são relacionadas aos carbonatos que não reagiram (ANTONI *et al.*, 2012).

Para melhor visualizar a evolução dos produtos de hidratação dos cimentos foi feita uma quantificação do percentual de água combinada⁴ e do conteúdo de portlandita nos cimentos hidratados, a partir da perda de massa nos intervalos de 35 °C a 500 °C e 350 °C a 500 °C, respectivamente, conforme explicado no item 3.2.2.5. Na Figura 63 e na Figura 73 são apresentados os resultados. Percebe-se uma maior quantidade de água combinada no cimento REF em relação aos demais cimentos a partir dos 28 dias, mesmo após o início das reações pozolânicas dos demais cimentos, apesar dos cimentos com MCS apresentarem maior percentual de fases reativas. Tal resultado foi observado também por Abrão (2019).

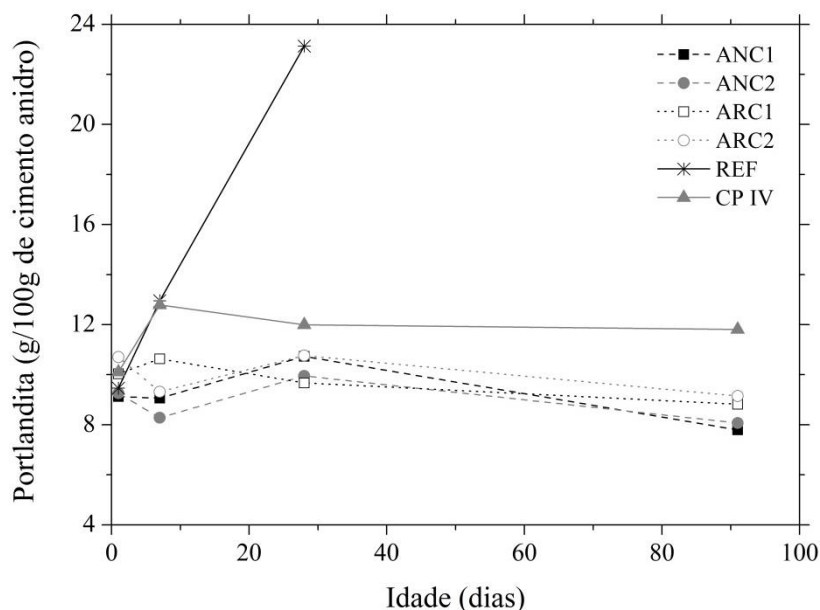
Figura 71: Água combinada determinada a partir da perda de massa das pastas de cimento no intervalo de 35 °C a 500 °C.



Fonte: elaborado pelo autor.

⁴ Os baixos teores de água combinada obtidos parecem indicar a ocorrência de carbonatação nas amostras. Essas análises serão, portanto, refeitas para futura publicação.

Figura 72: Conteúdo de portlandita (CH) determinada a partir da perda de massa das pastas de cimento no intervalo de 350 °C a 500 °C.



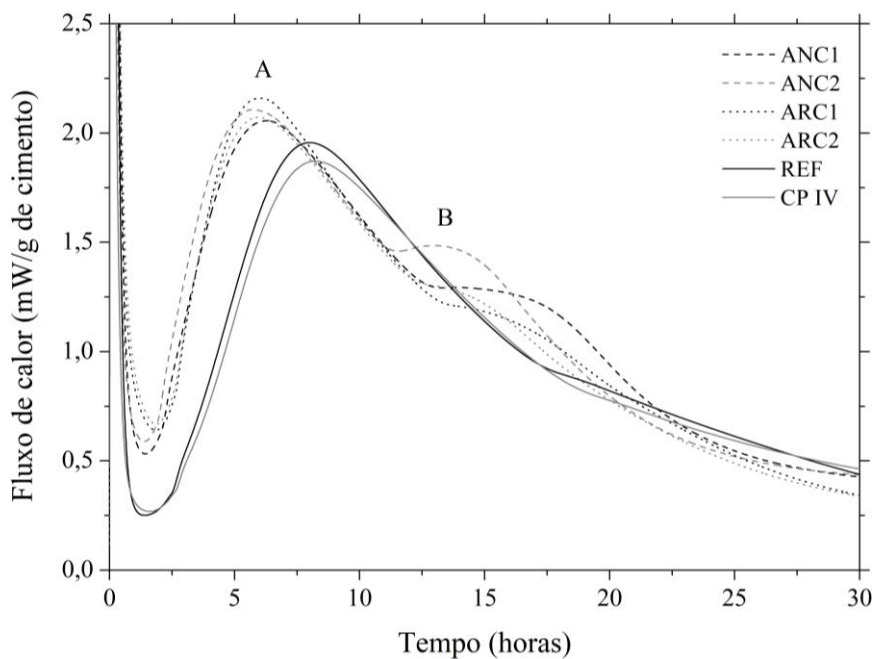
Fonte: elaborado pelo autor.

É possível observar a maior reatividade dos cimentos LC³ comparados aos cimentos REF e CP IV, avaliando o teor de água combinada aos sete dias. Nesta idade o teor de água combinada é, em média, 37% superior aos demais cimentos. A reatividade dos cimentos LC³ também é percebida pelo consumo de portlandita pelos cimentos LC³ a partir do sétimo dia após a hidratação (com exceção do ARC1), enquanto o conteúdo de portlandita do CP IV só começa a apresentar decréscimo com 28 dias, conforme visto também nos resultados de DRX. O percentual de água combinada de todos os cimentos LC³ segue superior ao cimento CP IV em todas as idades observadas, indicando uma maior formação de produtos de hidratação.

5.1.2.3 Calorimetria isotérmica

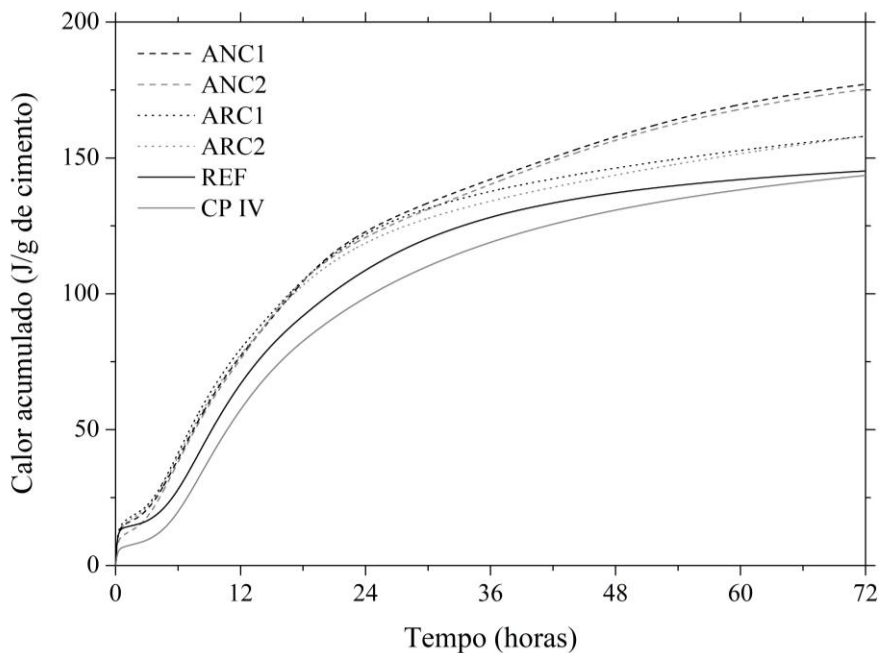
Na Figura 73 é apresentado o fluxo de calor (mW/g) das pastas de cimento durante as primeiras 30 horas após o contato com a água. Nesta figura é apresentado o pico principal de hidratação, com os picos característicos A e B, correspondentes a uma hidratação principal dos silicatos e aluminatos, respectivamente. Na Figura 74 é exibido o calor acumulado (J/g) ao longo do total de 72 horas analisadas por calorimetria isotérmica. Estes resultados foram normalizados de acordo com a massa de cimento inserida em cada ampola. No entanto, como a proporção de clínquer em todos os cimentos é a mesma (50%), os resultados também podem ser considerados normalizados pela massa de clínquer.

Figura 73: Curva de calorimetria isotérmica das pastas de cimento – Fluxo de calor em mW/g de cimento.



Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 74: Curva de calorimetria isotérmica das pastas de cimento – Calor acumulado em J/g de cimento.



Fonte: elaborado pelo autor.

Na Tabela 18 são apresentados alguns pontos importantes identificados a partir das curvas de calorimetria. São estes: o tempo de início de pega, determinado segundo a metodologia

proposta pela norma americana C1679 – 17 (ASTM, 2017); o intervalo de tempo decorrido até atingir o máximo fluxo de calor durante o pico principal de hidratação (pico A); o ponto no qual é perceptível a depleção do sulfato e uma formação acentuada das fases aluminatos (início do pico B), e; o calor total acumulado após as 72 h de ensaio. No método da ASTM considerada que o início de pega acontece no momento no qual é atingido 50% do fluxo de calor máximo do principal pico de hidratação (pico A).

Tabela 18: Pontos característicos das curvas de calorimetria isotérmica.

Cimentos	Início de pega (min) – C 1679 – 17 (ASTM, 2017)	Tempo no qual se identifica o ápice do pico A (h)	Tempo no qual ocorre a depleção do sulfato (h)	Calor total após 72 h (J/g de cimento)
ANC1	166	6,28	12,61	177
ANC2	151	5,73	11,21	175
ARC1	181	6,03	12,91	158
ARC2	175	5,92	12,01	158
REF	257	8,01	17,17	145
CP IV	268	8,24	18,57	143

AN: argila natural, AR: argilito, C1 e C2: corresponde ao calcário C1 ou C2.

Fonte: elaborado pelo autor.

Os resultados mostram uma tendência de comportamento bastante similar para os cimentos LC³. O principal pico de hidratação (pico A) destes cimentos é acelerado em aproximadamente 2 h em relação aos cimentos REF e CP IV, diminuindo também o tempo de início de pega em aproximadamente 36% (94 min), o que ocorre em função da maior área superficial específica destes cimentos. O espaço extra proporcionado pelas adições finas atua como ponto de nucleação para a precipitação dos produtos de hidratação, como explicado por Lothenbach, Scrivener e Hooton (2011), aumentando as reações. Isso explica também por que os cimentos com AR apresentaram maior fluxo de calor do que os cimentos com AN.

O pico B (Figura 73b), onde são retomadas as reações dos aluminatos, também ocorre antecipadamente e em maior intensidade nos cimentos LC³, indicando uma depleção acelerada do sulfato que ocorre aproximadamente 5,6 h antes do que para os demais cimentos, em função da maior quantidade de alumina presente nos cimentos LC³ (ANTONI *et al.*,

2012). De forma contrária ao que ocorre no pico principal de hidratação (A), no pico B o fluxo de calor liberado pelas pastas com AN é superior às pastas com AR, apesar da menor área superficial destes cimentos. Esses resultados corroboram, portanto, com o observado por Avet e Scrivener (2018), que atribuem o ocorrido ao conteúdo de caulinita das argilas.

Após as primeiras 36 h de ensaio é perceptível, no gráfico que contém o calor acumulado ao longo do tempo (Figura 74), que ocorre uma aceleração do desenvolvimento de calor das pastas de cimento LC³ com a fonte de argilominerais AN em relação às pastas com AR. Acredita-se que esse desempenho possa ser explicado também devido a sua maior reatividade pozolânica. Após as 72 horas de ensaio é observado um maior calor total acumulado nas pastas ANC1 e ANC2, como esperado devido a seu maior conteúdo de caulinita (AVET *et al.*, 2016; AVET e SCRIVENER, 2018), sendo 11% superior em relação aos cimentos com AR e 22% em relação aos demais cimentos.

Em relação ao tipo de calcário presente nos cimentos LC³, percebe-se um efeito filer mais pronunciado para o calcário C2, que apresenta a maior área superficial específica. Observa-se que estas pastas tiveram seu pico principal de hidratação (pico A) antecipado e com fluxo de calor mais intenso que as pastas similares com C1. O tempo de início de pega foi adiantado em média 11 min. No pico relacionado aos aluminatos (pico B), é notável que a diferença de finura entre os dois calcários tem seu impacto intensificado. Apesar dessas diferenças de fluxo de calor observadas nas primeiras horas, no entanto, o calor acumulado após 72 horas entre as pastas com os calcários C1 e C2 é bastante similar.

Comparando os resultados obtidos pelo cimento CP IV aos cimentos LC³, percebe-se que as reações ocorrem de forma mais lenta, com menor fluxo de calor ao longo do tempo. Isso pode estar relacionado tanto a um efeito físico, devido à menor área superficial comparado aos cimentos LC³, quanto à baixa reatividade das cinzas volantes (IAP 68% e 30% inferior a AN e AR, respectivamente). Seu comportamento se aproxima do cimento REF, que contém 45% de um material inerte, mas que apresenta um valor similar de área superficial específica. Percebe-se, inclusive, que o fluxo de calor no principal pico de hidratação é superior no REF, evidenciando o quanto a finura impacta na cinética de hidratação.

A partir da posição do pico B em relação ao pico A (Figura 73b) é possível avaliar o balanço de sulfatos nos sistemas. A depleção do sulfato ocorreu com um atraso médio de seis horas

em relação ao pico A nos cimentos LC³ e de 10 horas nos cimentos CP IV e REF, indicando um excesso de sulfatos nos sistemas (vide item 2.1.3). Isso pode ter implicações sobre a resistência mecânica destes cimentos, como demonstrado por Antoni *et al.* (2012); um teor otimizado de sulfatos maximiza as propriedades mecânicas dos cimentos, principalmente nas idades iniciais. O autor observou um ganho de resistência no primeiro dia de 25% (em relação a um cimento sem adições) ajustando o teor de sulfatos em 1,5%.

A presença de um excesso de sulfato nos cimentos forneceria uma explicação para a ausência da formação da fase monossulfoaluminato pelo cimento REF, observação levantada na análise dos resultados de difração de raios-X (item 5.1.2.1). O conteúdo de sulfato dos cimentos exerce um balanço sobre a formação da etringita e das fases AFm (SO₄-AFm ou CO₃-AFm); um aumento no conteúdo de sulfato favorece a formação de etringita em detrimento das fases AFm (ZAJAC *et al.*, 2018). Acredita-se que o teor de sulfato dos cimentos produzidos nesta pesquisa tenha sido elevado o suficiente para que este não fosse totalmente. No entanto, novas análises são fundamentais para confirmar estas afirmações.

5.1.2.4 Consistência normal

O resultado da determinação da quantidade de água necessária para obter uma pasta de consistência normal para os cimentos de acordo com a NBR 16606 (ABNT, 2017) é apresentado na Tabela 19. Em relação aos cimentos LC³, percebe-se que o tipo de argilomineral foi o fator com maior impacto na demanda de água dos cimentos; os cimentos com AN apresentaram demanda de água aproximadamente 10% superior aos cimentos com AR, enquanto a diferença em relação ao tipo de calcário foi de aproximadamente 2%. Como as argilas calcinadas são as adições mais finas e estão presentes em maior quantidade em relação aos calcários, esse maior impacto na demanda de água está de acordo com o esperado.

Tabela 19: Água da pasta de consistência normal (%).

Cimento	ANC1	ANC2	ARC1	ARC2	REF	CP IV
Água da pasta de consistência normal (%)	33,8	34,6	30,8	31,6	33,2	29,3

AN: argila natural, AR: argilito, C1 e C2: corresponde ao calcário C1 ou C2.

Fonte: elaborado pelo autor.

A maior demanda de água apresentada pelos cimentos com AN em relação aos com AR – diferente do que poderia ser esperado considerando somente a caracterização física destes materiais – pode ser explicada devido a maior quantidade de argilominerais na AN e à capacidade destes reterem água na sua estrutura (MOUKWA, 1993; FERREIRO, HERFORT e DAMTOFT, 2017). Conforme estimado no item 4.1, os argilominerais representam 92,35% da composição da AN, enquanto o AR tem apenas 47,11%. Essa água retida não contribui com o desenvolvimento dos produtos de hidratação além de aumentar a demanda de água dos cimentos (HABERT *et al.*, 2009).

O cimento CP IV apresentou demanda de água inferior em 14% e 6% aos cimentos LC³ com AN e com AR, respectivamente. Esse resultado era antevisto em função da morfologia predominantemente esférica das partículas de cinza volante, que conferem um melhor deslizamento e uma redução do atrito entre os grãos, contribuindo para a trabalhabilidade das misturas (THOMAS, 2007; VANCE *et al.*, 2013a). Esse resultado condiz com diversos trabalhos que demonstram uma melhor trabalhabilidade dos cimentos ou matrizes cimentícias com adição de cinza volante, enquanto os resultados referentes às argilas calcinadas costumam relatar o contrário (BAI *et al.*, 1999; BAI *et al.*, 2003; NEHDI e RAHMAN, 2004).

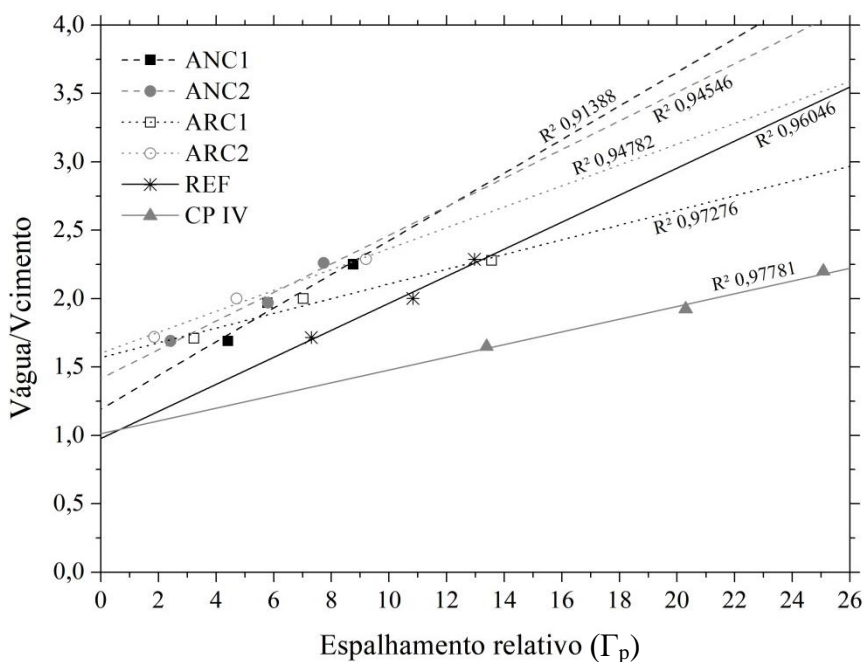
5.1.2.5 Análise da demanda de água – ensaio de mini *slump*

A partir dos resultados de mini *slump* (apresentados como apêndices deste trabalho) nas relações a/c de 0,6, 0,7 e 0,8 foram calculados os espalhamentos relativos (Γ_p), conforme explicado no item 3.2.2.6, plotados em função da razão entre os volumes de água e de cimento das pastas na Figura 75. As retas ajustadas aos dados foram geradas por meio de uma análise de regressão linear. Com isso foi obtida a demanda mínima de água (β_p), correspondente ao coeficiente linear da reta, ou seja, ao ponto onde as retas interceptam o eixo $V_{\text{água}}/V_{\text{cimento}}$ (y), e o coeficiente de deformação (E_p), que corresponde ao coeficiente angular da reta (sua inclinação). Estes dados são representados na Figura 76.

As menores demandas mínimas de água – correspondentes a um espalhamento relativo teórico igual a zero – foram obtidas para os cimentos CP IV e REF, que apresentaram resultados similares. Em seguida ficaram os cimentos LC³ com AN e, por último, apresentando a maior demanda mínima de água estão os cimentos com AR. Ainda, em relação ao tipo de calcário, os LC³ com C2 apresentaram maior demanda de água que os com C1.

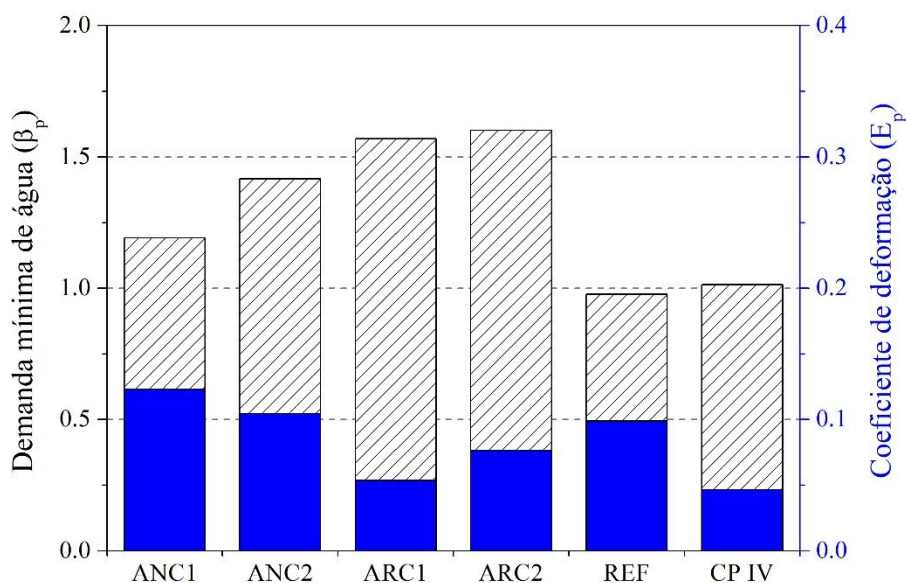
Considerando que esse resultado representa o volume de água necessário para recobrir toda a superfície dos materiais (ABRÃO, 2019), os resultados obtidos estão bastante coerentes com a caracterização da área superficial dos cimentos apresentada no item 5.1.1.

Figura 75: Relação água/cimento em volume em relação ao espalhamento relativo.



Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 76: Parâmetros das retas de demanda de água. No eixo à esquerda é indicada a demanda mínima de água (β_p), representada pelas barras hachuradas, e no eixo à direita o coeficiente de deformação (E_p), representado pelas barras azuis.



Fonte: elaborado pelo autor.

Quanto ao coeficiente de deformação, que indica a sensibilidade da trabalhabilidade das pastas à adição de água, os melhores resultados são apresentados novamente pelo CP IV, sendo que o ARC1 alcançou resultado bastante similar. Apesar de apresentarem uma maior demanda mínima de água, os cimentos LC³ com AR apresentaram, no geral, um maior ganho de fluidez para uma dada quantidade de água do que os cimentos com AN. Em função disso, a partir de um espalhamento relativo de aproximadamente 5 para o ANC1 e de 6 para o ANC2 (correspondente à 98 e 106 mm, respectivamente), os cimentos com AN passam a apresentar maior demanda de água para obter um mesmo espalhamento que os cimentos com AR.

Ao traçar uma reta horizontal em uma dada relação $V_{\text{água}}/V_{\text{cimento}}$ percebe-se uma grande diferença de espalhamento entre os cimentos LC³ e o CP IV. Na relação a/c de 0,6, por exemplo, os cimentos LC³ apresentaram uma faixa de espalhamento de 67,59 mm a 93,01 mm, enquanto o CP IV alcançou aproximadamente valor 2 vezes superior à média obtida para os LC³, de 151,71 mm. Esse desempenho inferior dos cimentos com adição de argila calcinada era previsto, uma vez que a literatura descreve a alta demanda de água como um dos maiores problemas desse tipo de MCS a concretos (NEHDI, 2014), enquanto a cinza volante apresenta um desempenho excepcional nesse quesito devido a suas partículas esféricas.

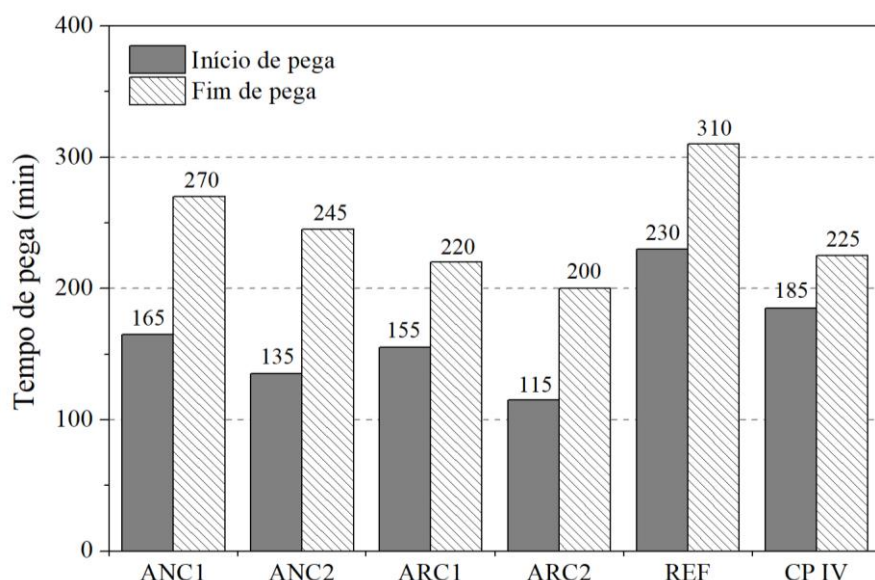
5.1.2.6 Tempos de pega

Os tempos de início e fim de pega das pastas de consistência normal são ilustrados na Figura 77. O tempo de início de pega dos cimentos comerciais, especificado pela NBR 16697 (ABNT, 2018), deve ser maior ou igual a 60 min para todos os tipos de cimento. Assim, todos os cimentos produzidos nesta pesquisa atendem à normativa; o menor tempo obtido foi de 115 minutos, para o cimento ARC1. Essa norma fornece ainda requisitos para avaliar, opcionalmente, o tempo de fim de pega, que deve ser menor ou igual que 600 min, igualmente para todos os cimentos. Novamente, todos os cimentos atendem a essa especificação, sendo que o maior tempo obtido foi de 310 min, para o cimento REF.

Comparando os resultados entre os diferentes cimentos, podem-se observar menores tempos de início de pega dos cimentos LC³ em relação aos demais. Entre estes os menores tempos são apresentados pelos cimentos com o AR em relação à AN, que resultam tempos de início de pega em média 10% inferiores, e para o C1 em relação ao C2, com tempos de início de pega em média 22% inferiores. É perceptível uma relação entre maior calor acumulado no ensaio

de calorimetria e menores tempos de pega. A tendência é semelhante nos resultados de tempo de fim de pega, com diferença média de 19% e 11% do AR em relação à AN e do C1 em relação ao C2, respectivamente.

Figura 77: Tempos de início e fim de pega de pastas de cimento com consistência normal, obtidos de acordo com a NBR 16607 (ABNT, 2018).



Fonte: elaborado pelo autor.

Apesar do tempo de início de pega inferior obtido para os cimentos LC³, o tempo que decorre entre o início e o fim da pega destes cimentos apresenta-se bastante superior ao observado para o CP IV. Enquanto para os cimentos LC³ o tempo mínimo observado é de 65 min (para o ARC1) e o máximo de 110 min (para o ANC2), para o CP IV esse tempo foi de apenas 40 min. O tempo de fim de pega dos cimentos LC³ com AN supera o CP IV, inclusive. Não foi realizada uma análise da perda de abatimento ao longo do tempo nestes cimentos, mas esta parece ser uma análise interessante a ser realizada a fim de avaliar melhor o efeito diferenciado do tempo na trabalhabilidade dos cimentos LC³ com o cimento CP IV.

É interessante observar que os tempos de início de pega obtidos neste ensaio diferem dos tempos calculados a partir dos resultados de calorimetria isotérmica. Algumas observações se invertem como, por exemplo: o AR passa a ter um maior tempo de início de pega que a AN, e o CP IV passa a ser o cimento com maior tempo de início de pega, com uma diferença entre os dois ensaios de 83 min. Hu, Ge e Wang (2014) atribuem essa diferença de resultados entre os dois métodos aos diferentes mecanismos de determinação do tempo de pega; enquanto o

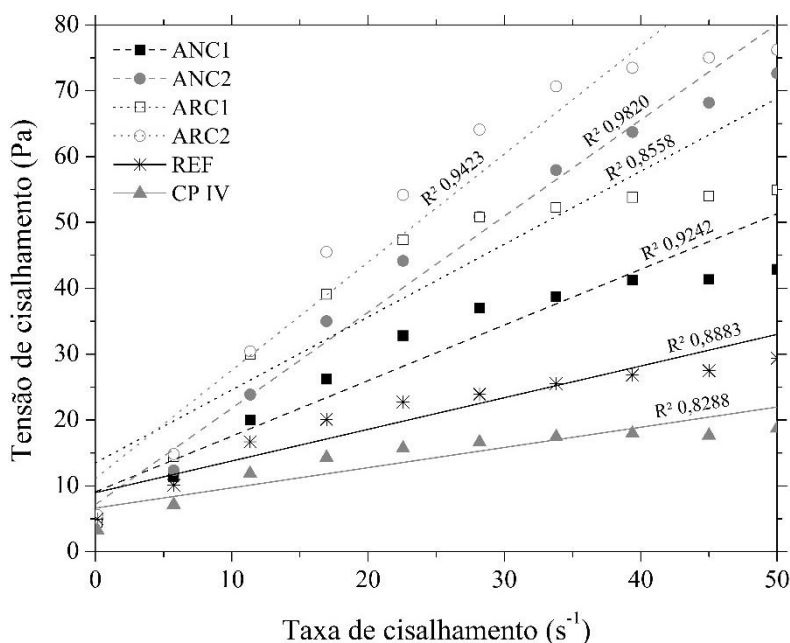
método de Vicat é baseado em um processo físico, a determinação do tempo de pega pela calorimetria se baseia no calor gerado, ou seja, nas reações químicas acontecendo na mistura.

Além disso, o método de mistura utilizado no ensaio de calorimetria utiliza um torque muito superior ao utilizado no método normalizado para início e fim de pega. O mixer utilizado para mistura da pasta para a calorimetria possui uma velocidade de rotação de 10 mil rpm. Uma maior energia de mistura proporciona uma melhor dispersão das partículas e uma maior dissolução dos íons na solução, ocasionando em uma aceleração das reações e maior calor de hidratação (WADSÖ *et al.*, 2016). A energia de mistura utilizada na produção da pasta de consistência normal, no entanto, se aproxima mais da mistura feita em uma situação real de uso de cimentos para produção de concretos em caminhões betoneira, por exemplo.

5.1.2.7 Reometria rotacional

A Figura 78 apresenta as curvas de escoamento obtidas por reometria rotacional para as pastas de cimento com relação água/cimento de 0,60.

Figura 78: Curva de escoamento (etapa de desaceleração) de pastas com os diferentes cimentos, com relação água/cimento de 0,60.



Fonte: elaborado pelo autor.

A partir desses dados foram determinados os parâmetros reológicos com base no modelo de Bingham (a viscosidade plástica e a tensão de escoamento), o coeficiente de determinação (R^2) da reta ajustada aos dados da curva de desaceleração conforme Matos *et al.* (2018), e também a área de histerese entre as curvas de aceleração e desaceleração de cada cimento. Os resultados são apresentados na Tabela 20.

Tabela 20: Parâmetros reológicos dos diferentes cimentos.

Cimentos	Viscosidade plástica (Pa.s)	Tensão de escoamento (Pa)	Coefficiente de determinação (R^2)	Área de histerese (Pa/s)
ANC1	0,84	9,09	0,92	156,97
ANC2	1,46	7,18	0,98	262,88
ARC1	1,11	13,49	0,86	156,75
ARC2	1,64	11,13	0,94	336,11
REF	0,48	8,97	0,89	28,71
CP IV	0,31	6,62	0,83	32,25

AN: argila natural, AR: argilito, C1 e C2: corresponde ao calcário C1 ou C2.

Fonte: elaborado pelo autor.

Quanto à viscosidade plástica, as pastas com AR apresentaram valores superiores aos obtidos pelas pastas com AN, da ordem de 20%. Já em relação ao tipo de calcário, as pastas com C2 apresentaram valores 59% superiores às pastas com C1. Considerando que a distribuição granulométrica e a área superficial dos materiais tem grande influência sobre a viscosidade plástica, como demonstrado por Vance *et al.* (2015), os resultados obtidos apresentam-se coerentes com a caracterização dos MCS apresentada no Capítulo 4. Observa-se ainda que esses resultados estão de acordo com os resultados de espalhamento observados no ensaio de mini *slump*, para a mesma relação a/c de 0,60.

O cimento CP IV apresenta uma viscosidade plástica e uma tensão de escoamento em média 62% e 12% inferiores, respectivamente, aos cimentos LC³. Isso ocorre em função da morfologia predominantemente esféricas das partículas de cinza volante, como observado na Figura 44. A forma esférica contribui para um melhor deslizamento entre partículas e para uma maior fluidez das pastas, melhorando também sua homogeneização, como fica evidente observando sua menor área de histerese entre as curvas de aceleração e de desaceleração, que

indica o estado de dispersão das partículas de cimento e a homogeneidade da mistura. Este resultado está também de acordo com o observado no ensaio de mini *slump*.

Em relação a tensão de escoamento, as pastas com AR apresentaram valores 51% superiores às com AN e as pastas com calcário C1 apresentaram valores 19% superiores às com C2. Neste caso, os resultados obtidos para os calcários se invertem em relação ao obtido para a viscosidade plástica e, portanto, esses resultados não são explicados somente em função da área superficial e distribuição granulométrica dos MCS. Como a tensão de escoamento é também influenciada por propriedades como a rugosidade e as interações entre as superfícies dos materiais (por forças de van der Waals e forças eletrostáticas), uma pesquisa mais detalhada seria necessária para justificar esses resultados.

5.1.2.8 Expansibilidade

Os resultados da avaliação da expansibilidade de pastas produzidas com os diferentes cimentos são apresentados na Tabela 21. O único cimento que apresentou alguma variação volumétrica foi o ARC1, na ordem de 2,0 mm. A NBR 16697 (ANBT, 2018) – norma que especifica requisitos de desempenho para cimentos comerciais – limita a expansibilidade de todos os tipos de cimento em $\leq 5,0$ mm. Considerando este limite, portanto, nenhum dos cimentos produzidos apresentou comportamento deteriorante neste ensaio.

Tabela 21: Expansibilidade Le Chatelier a quente dos diferentes cimentos.

Cimento	ANC1	ANC2	ARC1	ARC2	REF	CP IV
Expansibilidade Le Chatelier a quente (mm)	0,0	0,0	2,0	0,0	0,0	0,0

AN: argila natural, AR: argilito, C1 e C2: corresponde ao calcário C1 ou C2.

Fonte: elaborado pelo autor.

5.1.3 Análises no estado endurecido

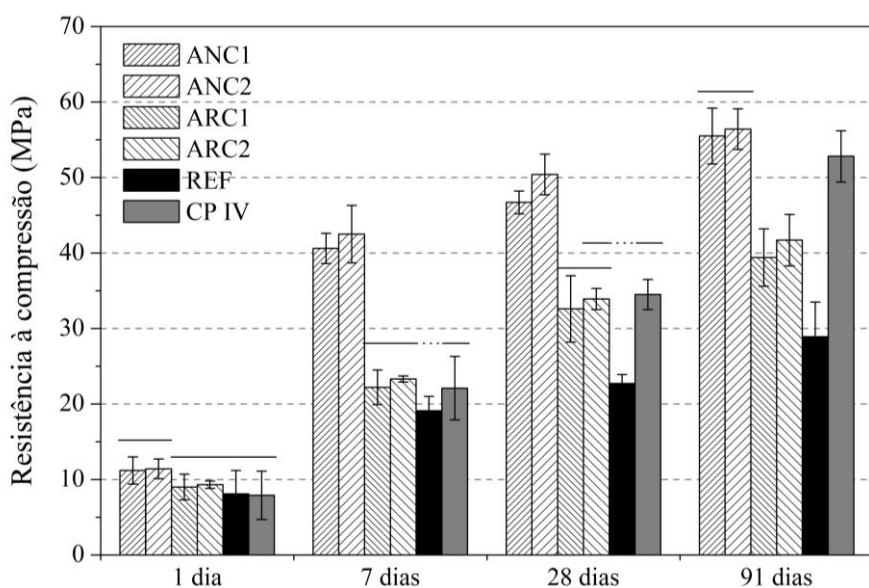
5.1.3.1 Resistência à compressão

Os resultados de resistência à compressão nas idades de 1, 7, 28 e 91 dias dos corpos de prova de argamassa produzidos com os diferentes tipos de cimento⁵ estão ilustrados na Figura 79.

⁵ O ensaio foi conduzido por uma indústria cimenteira parceira seguindo criteriosamente a NBR 7215 (ABNT, 1996) e, portanto, a diferença de consistência existente entre as argamassas não foi observada.

As resistências médias obtidas e os desvios são disponibilizados como apêndices deste trabalho. Na Figura 79 consta também o resultado da análise comparativa de médias obtida a partir da análise estatística dos dados. Para a análise da significância das variáveis controláveis – o tipo de cimento e idade de realização dos ensaios – foi realizada uma Análise de Variância (ANOVA). Os resultados da ANOVA são apresentados na Tabela 22. Todos os efeitos e interações foram considerados significativos.

Figura 79: Resistência à compressão das argamassas nas idades de 1, 7, 28 e 91 dias.



Fonte: elaborado pelo autor.

Tabela 22: Análise de variância (ANOVA) dos resultados de resistência à compressão.

Efeitos	SQ	GL	SQF	Teste F	P	SIG
Tipo de cimento	4438,88	5	887,78	875,26	0,00%	S
Tempo de cura	10287,97	3	3429,32	3380,97	0,00%	S
Tipo de cimento *Tempo de cura	15785,55	15	1052,37	1037,53	0,00%	S
Erro	49,70	49	1,01			
Total	30562,10	72				

SQ é a soma quadrática, GL os graus de liberdade (n-1), SQF a média quadrática, Teste F o valor calculado de F e P o nível de significância. Se $p < 5\%$ = efeito significativo.

Fonte: elaborado pelo autor.

Destaca-se que é possível analisar esses dados como se estivessem normalizados pelo conteúdo de clínquer, pois todos os cimentos apresentam 50% desse componente. Assim, o resultado obtido para o cimento REF representa a resistência mecânica provida basicamente pela interação entre o clínquer e a gipsita (sem desconsiderar o efeito fíler gerado pela presença do quartzo). A resistência adicional apresentada pelos cimentos LC³ e CP IV é resultante da presença dos MCS, seja através das reações pozolânicas, que possuem um maior impacto nas resistências com maiores idades, ou através de um efeito físico, que possui maior influência na resistência com 1 dia (ANTONI, BAQUERIZO e MATSCHEI, 2015).

Observa-se os cimentos produzidos com a AN apresentaram resistências superiores aos demais em todas as idades analisadas, independentemente do tipo de calcário utilizado. Em comparação aos cimentos LC³ com AR, a resistência média do ANC1 e ANC2 foi aproximadamente 46% superior na idade de 28 dias e 38% aos 91 dias. Um melhor desempenho mecânico dos cimentos com AN era esperado visto que o conteúdo de caulinita é o considerado o fator de maior influência na resistência à compressão de cimentos LC³, uma vez que está diretamente relacionado com sua reatividade pozolânica, como demonstrado por Scrivener *et al.* (2018).

Outro diferencial no comportamento ao longo do tempo dos cimentos ANC1 e ANC2 é seu acelerado ganho de resistência aos 7 dias. Nesta idade estes cimentos já apresentaram em média 87% e 73% de sua resistência aos 28 dias e aos 91 dias, respectivamente, enquanto para os cimentos ARC1 e ARC2 essas médias foram de 68% e 56% e para o CP IV 64% e 42%. Resultado semelhante foi observado por Antoni, Baquerizo e Matschei (2015), que atribuíram essa resistência aos 7 dias à reação entre a alumina extra proveniente do metacaulim e os carbonatos, formando as fases carboaluminatos. A formação de Mc e Hc é demonstrada nos resultados de DRX e TGA, nos itens 5.1.2.1 e 5.1.2.2.

Comparando a resistência dos cimentos LC³ com diferentes calcários, percebe-se que o C2 forneceu resistências semelhantes ou superiores ao C1, apesar de seu menor conteúdo de carbonato e maior teor de impurezas. Em média a resistência dos cimentos com C2 foram 2,5% e 1,6% maiores que os com C1 aos 28 e 91 dias, respectivamente. Esse resultado sugere que o tipo de carbonato (carbonato de cálcio ou dolomita) presente no sistema, sua quantidade e as impurezas presentes não afetaram o desenvolvimento de resistência do cimento LC³, uma

vez que uma tendência similar de desenvolvimento de resistência foi observada na presença dos dois materiais. Esse resultado vai de acordo ao observado por Krishnan e Bishnoi (2018).

Enquanto os cimentos LC³ apresentaram, em média, um incremento de 19% de resistência dos 28 para os 91 dias, a resistência do CP IV aumentou em 53% no mesmo período, alcançando 95% da resistência média obtida pelos cimentos ANC1 e ANC2 na mesma idade. Este aumento de resistência está de acordo com o elevado consumo de portlandita identificado por TGA entre as idades de 28 e 91 dias. Comportamento similar foi observado por Tiwari e Chowdhury (2016), que comparou também cimentos LC³ a cimentos com cinza volante. Esse desenvolvimento tardio é uma constante nos cimentos com adição de cinza volante disponíveis no mercado, segundo Favier *et al.* (2016) e Berodier (2015).

Avaliando as resistências quanto aos requisitos especificados pela NBR 16697 (ABNT, 2018), tem-se que o CP IV produzido nesta pesquisa pode ser classificado como um CP IV 32, atendendo as resistências mínimas aos 7 dias ($\geq 20,0$ MPa), aos 28 dias ($\geq 32,0$ MPa) e aos 91 dias (≥ 40 MPa). Em relação aos cimentos LC³, ambos os cimentos com AR atendem também as resistências mínimas da classe CP IV 32. Já os cimentos com AN atingem as resistências especificadas para a classe CP IV 40, com resistências mínimas de 23 MPa aos 7 dias, 40 MPa aos 28 dias e 48 MPa aos 91 dias. Destaca-se que com uma otimização de sulfatos na mistura, estes resultados podem ser majorados, como apontado por Antoni *et al.* (2012).

Os cimentos ANC1 e ANC2 apresentaram resistências de 11,2 MPa e 11,4 Mpa, respectivamente, com 1 dia de idade. Cabe lembrar que a calcinação da AN não foi totalmente efetiva e 34% da caulinita não sofreu o processo de modificação estrutural responsável por torná-la reativa (item 2.2.1.1.1), resultando em um conteúdo de somente 61,20% de caulinita calcinada. Acredita-se que a partir de uma otimização do processo de calcinação melhores resultados de resistência mecânica iniciais poderiam ser atingidos, possivelmente atingindo valor próximo aos 14 MPa, parâmetro mínimo recomendado pela NBR 16697 (ABNT, 2018) para um cimentos de Alta Resistência Inicial (ARI).

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este trabalho foi proposto com o objetivo de desenvolver e caracterizar cimentos LC³ – cimentos ternários a base de argila calcinada e calcário –, utilizando matérias primas diversas, e compará-los a um cimento com cinza volante, Material Cimentício Suplementar (MCS) tradicionalmente utilizado na região Sul do Brasil. As conclusões listadas a seguir, apesar de embasadas na literatura, dizem respeito aos materiais, processos de beneficiamento e composição dos cimentos utilizados neste trabalho, tendo caráter indicativo. Ressalta-se que novos estudos devem ser realizados no caso da alteração de alguma das matérias primas, seja por sua composição química ou propriedades físicas.

6.1 CONCLUSÕES DO ESTUDO REALIZADO

Os resultados obtidos nesta pesquisa foram comparados às especificações das normas brasileiras e todos os cimentos LC³ atenderam aos requisitos mínimos de desempenho. No entanto, a recentemente atualizada NBR 16697 (ABNT, 2018), que especifica requisitos para cimentos comerciais, apresenta uma barreira à utilização dos cimentos LC³ no Brasil, uma vez que o teor de adição de calcário é limitado em 10% nos cimentos pozolânicos. Acredita-se que seja necessária uma pressão por parte das indústrias para a alteração dessa norma, de forma preventiva caso venha a ocorrer um esgotamento da disponibilidade de cinza volante em função de questões ambientais relacionadas às usinas termelétricas.

De forma alternativa, é sugerido o estudo de cimentos ternários com argilas calcinadas (ou fontes alternativas de argilominerais) e calcário com um percentual de adição de calcário que atenda à norma, para verificar qual seria a alteração nas propriedades dos cimentos. Ainda, considerando que os cimentos LC³ poderiam vir a ser utilizados como uma alternativa ao CP V ARI, que são igualmente mais finos que os cimentos pozolânicos, uma mudança completa na formulação da norma de cimentos seria necessária. Nesse caso um cimento que é produzido com um teor de clínquer na ordem de 90% seria substituído por um cimento com 50% de clínquer. O ganho ambiental e econômico dessa alternativa é bastante atrativo.

No geral, os resultados obtidos nesta pesquisa demonstraram a potencialidade técnica dos cimentos LC³ como alternativa ao CP IV e, possivelmente, ao CP V ARI. Seu elevado desenvolvimento de resistência inicial apresenta-se como um diferencial em relação aos demais cimentos com MCS presentes no mercado. A alta demanda de água e o aumento de viscosidade das pastas com fontes de argilominerais foram os principais problemas identificados nos cimentos LC³ produzidos, comparando-os ao desempenho do CP IV, como esperado em função da elevada finura dos argilominerais e formato irregular das partículas. Os itens a seguir apresentam algumas considerações pontuais sobre os resultados obtidos.

6.1.1 Quanto às técnicas empregadas para preparação da matéria-prima

Para seleção da qualidade da moagem dos materiais foi definido um critério baseado no D₉₀, valor característico da curva de distribuição granulométrica de um dado material que significa que somente 10% das partículas terão valor superior a este, ou 90% terão valor inferior. Esse critério foi definido baseado na consulta de literatura e na experiência industrial compartilhada pela indústria parceira ao estudo. No entanto, foi extremamente difícil de atingi-lo para alguns materiais, particularmente no caso da gipsita natural, o que demandou uma exaustiva série de testes que tomaram um valioso período de tempo desta pesquisa. Em alguns casos inclusive, não foi possível atingir o D₉₀ estipulado.

Apesar dos esforços em garantir que todos os materiais atingissem esse critério, os resultados de área superficial apresentaram uma grande variação, mesmo para materiais que apresentaram D₉₀ similar, como no caso da AN e do AR. Isso ocorre porque, além do teor de finos não ter sido controlado, diferentes materiais apresentam uma série de outras propriedades físicas que podem diferir como, por exemplo, sua porosidade e morfologia. Questiona-se, portanto, o método adotado para classificação da qualidade de moagem. A finura tende a ter um impacto maior nas propriedades dos cimentos, principalmente no estado fresco, como, por exemplo, no calor de hidratação, na demanda de água e na reologia.

Sobre a temperatura de calcinação adotada para os argilominerais, observa-se que a análise do resultado de termogravimetria fornece apenas um indicativo quanto à temperatura ótima de calcinação. O conteúdo de caulinita calcinado deve ser analisado também nas condições de calcinação reais, para garantir uma otimização do processo. O fato de a AN não ter sido desidroxilada em sua totalidade, no entanto, não prejudica na análise dos resultados. Uma

consideração que pode ser feita a partir disso é que seus resultados de resistência à compressão, propriedade que é particularmente impactada pelo teor de metacaulim, poderiam apresentar valores superiores aos obtidos, principalmente na resistência nas primeiras idades.

6.1.2 Quanto às reações de hidratação

Enquanto os cimentos REF e CP IV demonstraram, basicamente, o desenvolvimento das fases etringita, portlandita e monossulfoaluminato, foi também visível nos cimentos LC³ a formação dos carboaluminatos (monocarboaluminatos e hemicarboaluminatos), com maior intensidade a partir das análises com sete dias. Os produtos de hidratação formados nos cimentos LC³ com AN e com AR são os mesmos, com uma diferença na evolução das fases: enquanto os cimentos com AN formam mais hemicarboaluminatos, os cimentos com AR formam hemi e mono carboaluminatos em igual intensidade. Em relação ao tipo de calcário não foram observadas diferenças na formação de fases.

Foi possível observar a evolução dos picos de portlandita em função da reatividade dos diferentes materiais pozolânicos, confirmada com a quantificação da perda de massa no intervalo de desidratação da portlandita nos resultados de termogravimetria. Para os cimentos LC³ com AN, um intenso consumo de portlandita ocorre com 7 dias, coincidindo com o elevado aumento de resistência à compressão nessa idade, enquanto para o AR a reação pozolânica tem menor intensidade. Quanto ao cimento CP IV, o consumo de CH é mais pronunciado com 28 e 91 dias, o que também está de acordo com os resultados de resistência à compressão deste cimento, confirmando a lenta reação pozolânica da cinza volante.

Em relação à cinética de hidratação, os cimentos LC³ apresentaram uma aceleração das reações após o contato com a água em relação ao CP IV, ocasionando um aumento do calor de hidratação. Os resultados observados nas primeiras horas do ensaio de calorimetria estão relacionados à finura dos cimentos, que é mais intensa nos cimentos LC³. Já a proporção de alumina presente nos cimentos em relação à quantidade de sulfatos teve uma grande influência no deslocamento do pico relacionado a uma reação mais intensa dos aluminatos. Ao fim das 72 h de ensaio de calorimetria, considerando o calor acumulado, é perceptível a reatividade pozolânica superior das fontes argilominerais em relação à cinza volante.

6.1.3 Quanto às propriedades no estado fresco

A morfologia irregular e maior área superficial das fontes de argilominerais e dos calcários em relação à cinza volante prejudica o comportamento das matrizes cimentícias no estado fresco. Essas propriedades físicas levam a uma maior demanda de água em função da maior quantidade de superfície a ser revestida, como comprovado nos resultados da análise de demanda mínima de água, e a uma menor trabalhabilidade das pastas em função do atrito entre os grãos, como observado nos resultados de mini *slump* e reometria. A finura dos MCS presentes nos cimentos LC³ impacta ainda em outras propriedades em comparação ao CP IV como, por exemplo, ocasionando um menor tempo de pega e um maior calor de hidratação.

A demanda de água das argilas também é influenciada pela capacidade desse material reter água em sua estrutura. Em função disso, o percentual de água necessário para as pastas com argila natural atingirem uma consistência normal foi superior à do argilito, apesar de sua menor área superficial. Nos resultados de mini *slump* foi percebida uma inversão de comportamento entre a argila natural e o argilito, sendo que em um primeiro momento o argilito demanda mais água para recobrir toda sua área superficial, mas, conforme é efetuado um acréscimo de água, mais água fica livre para promover fluidez nas pastas com argilito em relação às com argila natural, tendo estas pastas maior sensibilidade à adição de água.

Quanto ao tipo de calcário, a influência da maior finura e irregularidade da morfologia do C2 foi perceptível em todos os ensaios realizados no estado fresco, ocasionando em uma maior demanda de água para atingir a consistência normal, um menor tempo de início e fim de pega e uma maior viscosidade plástica.

6.1.4 Quanto à resistência à compressão

Quanto à resistência mecânica, os cimentos LC³ com AN atingiram as maiores resistências em todas as idades analisadas. Sua resistência foi bastante superior às obtidas pelos cimentos LC³ com AR, comprovando a forte influência do teor de caulinita nesta propriedade, conforme indicado na literatura. Considerando que a calcinação da AN não foi totalmente eficaz e restou caulinita não transformada em metacaulim, acredita-se que, com uma otimização de sua calcinação, resistências ainda maiores poderiam ser atingidas, principalmente nas primeiras idades, possivelmente comparáveis a um cimento CP V ARI, mas com uma elevada redução no fator clínquer do produto final.

O ganho de resistência dos cimentos LC³ com AN aos 7 dias em comparação aos demais cimentos é bastante significativo, o que também ocorre em função de seu maior teor de metacaulim, que tem uma reação pozolânica acelerada em comparação a outros tipos de MCS, como, por exemplo, a cinza volante. Isso fica evidente comparando a evolução da resistência do cimento CP IV. Até os 28 dias este cimento apresentou resistência similar aos cimentos LC³ com AR. Somente aos 91 dias o CP IV atinge resistência comparável, mas ainda inferior, aos cimentos LC³ com AN.

Apesar do maior desempenho em resistência mecânica da AN, o AR atingiu as resistências mínimas da normativa brasileira especificadas para os cimentos Portland pozolânicos (CP IV). Além disso, sua calcinação a uma temperatura de 750 °C e 1 hora de patamar foi eficaz na desidroxilação da totalidade de caulinita presente, enquanto para a AN esse processo não o foi, devendo ser estudado um processo que melhor se adeque (maiores temperaturas ou tempo de patamar na temperatura máxima). Isso implica em um maior gasto energético e consequentemente maior custo para uma calcinação eficaz da AN em comparação ao AR.

Em relação ao tipo de calcário nos cimentos LC³ as suas propriedades físicas pareceram exercer maior impacto nas propriedades das matrizes cimentícias que seu grau de pureza, tanto no estado fresco como na resistência à compressão. Apesar do C2 ter menor conteúdo de carbonato de cálcio, um pequeno percentual de dolomita e maior teor de impurezas em relação ao C1, maiores resistências mecânicas foram obtidas, o que se deve muito provavelmente a sua maior finura. Assim, conclui-se que os calcários locais podem ser utilizados para a produção de cimentos LC³ sem prejuízo às propriedades dos cimentos.

6.2 SUGESTÕES PARA ESTUDOS FUTUROS

Os itens listados a seguir são sugestões de temas para estudos futuros que possam complementar os resultados obtidos neste trabalho e contribuir para o desenvolvimento da tecnologia dos cimentos LC³:

- i. avaliar diferentes proporções argila calcinada:calcário nos cimentos LC³, incluindo formulações que atendam as normativas brasileiras, e observar o impacto nas propriedades no estado fresco e propriedades mecânicas;

- ii. comparar o desempenho de um cimento LC³ com uma argila com alto teor de caulinita e uma calcinação otimizada a um cimento CP V ARI quanto à demanda de água, propriedades reológicas e resistência à compressão;
- iii. produzir argamassas e concretos utilizando os cimentos LC³ aqui produzidos e caracterizados a fim de avaliar seu comportamento frente à outras propriedades mecânicas e, principalmente, seu comportamento quanto à durabilidade;
- iv. avaliar a influência da composição do clínquer, com ênfase no polimorfismo do C₃A, e do tipo e taxa de dissolução do sulfato na reatividade dos cimentos LC³, na cinética de hidratação e formação dos produtos de hidratação *in situ*;
- v. analisar a compatibilidade dos cimentos LC³ aqui produzidos com diferentes tipos de aditivos, e avaliar a influência na trabalhabilidade e no custo de produção com a adição de aditivo em diferentes teores;
- vi. realizar uma otimização do conteúdo de sulfato dos cimentos LC³ produzidos e avaliar o impacto na formação dos produtos de hidratação *in situ*, na cinética de hidratação e nas propriedades mecânicas;
- vii. realizar uma análise do potencial sustentável da produção de cimentos LC³ (análise econômica e ambiental) através de uma Avaliação do Ciclo de Vida (ACV) frente à produção dos cimentos tradicionais.

REFERÊNCIAS

- ABRÃO, P. C. R. A. **O uso de pozolanas como materiais cimentícios suplementares: disponibilidade, reatividade, demanda de água e indicadores ambientais.** Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica da universidade de São Paulo, São Paulo, 2019.
- AMBROISE, J.; MAXIMILIEN, S.; PERA, J. Properties of metakaolin blended cements. **Advanced Cement Based Materials**, v. 1, n. 4, p. 161-168, 1994.
- AMBROISE, J.; MURAT, M.; PÉRA, J. Hydration reaction and hardening of calcined clays and related minerals. **Cement and Concrete Research**, v. 15, pp. 261-268, 1985.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **C536-18:** Standard Guide for Approximation of Optimum SO₃ in Hydraulic Cement. West Conshohocken, PA, 2018.
- _____. **C1679-17:** Standard Practice for Measuring Hydration Kinetics of Hydraulic Cementitious Mixtures Using Isothermal Calorimetry. West Conshohocken, PA, 2017.
- _____. **C1749-17a:** Standard Guide for Measurement of the Rheological Properties of Hydraulic Cementitious Paste Using a Rotational Rheometer. West Conshohocken, PA, 2012.
- ANDRÉS, L. M. V.; ANTONI, M. G.; DIAZ, A. A.; HERNÁNDEZ, J. F. M.; SCRIVENER, K. L. Effect of fineness in clinker-calcined clays-limestone cements. **Advances in Cement Research**, v. 27, p. 546-556, 2015.
- ANTONI, M. **Investigation of cement substitution by blends of calcined clays and limestone.** 2013. 254 f. Tese de doutorado - Ecole Polytechnique Federal de Lausanne, Lausanne, Suíça, 2013.
- ANTONI, M.; BAQUERIZO, L. MATSCHEI, T. Investigation of ternary mixes made of clinker limestone and slag or metakaolin: Importance of reactive alumina and silica content. In: SCRIVENER, K.; FAVIER, A. (eds). **Calcined Clays for Sustainable Concrete.** vol. 10. Dordrecht: Springer, 2015. p. 545–553.
- ANTONI, M.; ROSSEN, J.; MARTIRENA, F.; SCRIVENER, K. Cement substitution by a combination of metakaolin and limestone. **Cement and Concrete Research**, v. 42, p. 1579–1589, 2012.
- ARRUDA, E. S.; LIMA, J. M.; BARATA, M. S. Cimentos de baixa emissão de CO₂ com incorporação de misturas de resíduo caulínico e calcário. In: Encontro Nacional BETÃO ESTRUTURAL, 2018, Lisboa. **Anais do Encontro Nacional de Betão Estrutural**, Lisboa: LNEC, 2018.
- ARVANITI, E. C.; JUENGER, M. C. G.; BERNAL, S. A.; DUCHESNE, J.; COURARD, L.; LEROY, S.; PROVIS, J. L.; KLEMM, A.; DE BELIE, N. Determination of particle size, surface area, and shape of supplementary cementitious materials by different techniques. **Materials and Structures**, v. 48, p. 3687-3701, 2014.

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

_____. **NBR 7215**: Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão. Rio de Janeiro, 1996.

_____. **NBR 11579**: Cimento Portland - Determinação do índice de finura por meio da peneira 75 µm (nº 200). Rio de Janeiro, 2012.

_____. **NBR 11582**: Cimento Portland - Determinação da expansibilidade Le Chatelier. Rio de Janeiro, 2016.

_____. **NBR 15895**: Materiais pozolânicos – Determinação do teor de hidróxido de cálcio fixado – Método Chapelle modificado. Rio de Janeiro, 2010.

_____. **NBR 16605**: Cimento Portland e outros materiais em pó - Determinação da massa específica. Rio de Janeiro, 2017.

_____. **NBR 16606**: Cimento Portland - Determinação da pasta de consistência normal. Rio de Janeiro, 2017.

_____. **NBR 16607**: Cimento Portland - Determinação dos tempos de pega. Rio de Janeiro, 2017.

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

ASSOCIACIÓN MERCOSUR DE NORMALIZACIÓN. **NM 18**: Cimento Portland – Análise química – Determinação da perda ao fogo. Rio de Janeiro, 2012.

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

AVET, F.; SCRIVENER, K. Investigation of the calcined kaolinite content on the hydration of Limestone Calcined Clay Cement (LC³). **Cement and Concrete Research**, v. 107, p. 124-135, 2018.

AVET, F.; SNELLINGS, R.; DIAZ, A. A.; HAHA, M. B.; SCRIVENER, K. 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, p. 1–11, 2016.

BADOGIANNIS, E.; KAKALI, G.; DIMOPOULOU, G.; CHANIOTAKIS, E.; TSIVILIS, S. Metakaolin as a main cement constituent. Exploitation of poor Greek kaolins. **Cement and Concrete Composites**, v. 27, n. 2, p. 197-203, 2005.

BAI, J.; WILD, S.; SABIR, B. B.; KINUTHIA, J. M. Workability of concrete incorporating pulverized fuel ash and metakaolin. **Magazine of Concrete Research**, v. 51, p. 207-216, 1999.

BAI, J.; WILD, S.; WARE, J. A.; SABIR, B. B. Using neural networks to predict workability of concrete incorporating metakaolin and fly ash. **Advances in Engineering Software**, v. 34, p. 663-669, 2003.

BERNAL, S. A.; JUENGER, M. C. G.; KE, XINYUAN.; MATTHES, W.; LOTHEBACH, B.; DE BELIE, N.; PROVIS, J. L. Characterization of supplementary cementitious materials by thermal analysis. **Materials and Structures**, v. 50, n. 1, 2017.

BERODIER, J. **Impact of the supplementary cementitious materials on the kinetics and microstructural development of cement hydration**. Tese (Doutorado) - Ecole Polytechnique Federal de Lausanne, Lausanne, Suíça, 2015.

BETIOLI, A. M.; JOHN, V. M.; GLEIZE, P. J. P.; PILEGGI, R. G. Caracterização reológica de pasta cimentícia: associação de técnicas complementares. **Ambiente Construído**, v. 9, n. 4, p. 37-48, out./dez. 2009.

BISHNOI, S.; MAITY, S. Limestone calcined clay cements: Properties and prospects. In: NCB International Seminar on Cement and Building Materials, 14., 2015, Nova Deli. **Proceedings of the 14th NCB International Seminar on Cement and Building Materials**, Nova Deli, Índia: NCB, 2015.

BROUWERS, H. Chemical reactions in hydrated ordinary Portland cement based on the work by Powers and Brownard. In: FISCHER, H. B. (Ed.), **Proceedings 15th Ibausil (Internationale Baustofftagung)**, vol. 1. Weimar, Germany: F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde, 2003. p. 0553-0566.

BULLARD, J.; JENNINGS, H.; LIVINGSTON, R. A.; NONAT, A.; SCHERER, G. W.; SCHWEITZER, J. S.; SCRIVENER, K. L.; THOMAS, J. J. Mechanisms of cement hydration. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 12, p. 1208-1223, 2011.

CRM. COMPANHIA RIOGRANDENSE DE MINERAÇÃO. **Balanco 2018**. Porto Alegre: CRM, 2018. 3 p. Disponível em: <<http://www.crm.rs.gov.br/conteudo/855/?Balancos#.XL92gOhKhPY>> Acesso em: 11 jan 2019.

CSI. The Cement Sustainability Initiative. **10 years of progress - moving on to the next decade**. Relatório. p. 32, 2012. Disponível em: <<http://csiprogress2012.org/>> Acesso em: 12 nov 2017.

DAL MOLIN, D. C. C. Adições minerais para concreto estrutural. In: ISAIA, G. C. (eds.) **Concreto: Ensino, Pesquisa e Realizações**. São Paulo: IBRACON, 2005.

DAMIDOT, D.; LOTHEBACH, B.; HERFORT, D.; GLASSER, F. P. Thermodynamics and cement science. **Cement and Concrete Research**, v. 41, p. 679-695, 2011.

DORNELLES, A.; SILVA, F. T.; SOUZA, F.; RODRÍGUEZ, E. D.; KIRCHHEIM, A. P. Caracterização de argilas gaúchas com potencial de aplicação para produção de ligantes alternativos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DO CONCRETO, 60, 2018. **Anais do 60º Congresso Brasileiro do Concreto**, Foz do Iguaçu: IBRACON, 2018.

EVANGELISTA, E. L. **Concreto Colorido a partir de Ecocimento LC³**. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Arquitetura e Urbanismo) - Universidade Federal do Pará, Belém, 2019.

FAVIER, A.; AVET, F.; ANTONI, M.; SCRIVENER, K. Limestone calcined clay cement for a sustainable development. In: HABERT, G. SCHLUETER, A. (eds.). **Sustainable Built Environment (SBE) Regional Conference**, Zurich: SBE, 2016.

FERNANDEZ, R.; MARTINERA, F.; SCRIVENER, K. L. The origin of the pozzolanic activity of calcined clay minerals: A comparison between kaolinite, illite and montmorillonite. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 1, p. 113-122, 2011.

FERRARIS, C. F. Measurement of the rheological properties of high performance concrete: state of the art report. **Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology**, v. 104, p. 461-478, 1999.

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

FEYS, D.; CEPURITIS, R.; JACOBSEN, S.; LESAGE, K.; SECRIERU, E.; YAHIA, A. Measuring rheological properties of cement pastes: most common techniques, procedures and challenges. **RILEM Technical Letter**, v. 2, p. 129-135, 2017.

GARTNER, E. Industrially interesting approaches to “low-CO₂” cements. **Cement and Concrete Research**, v. 34, p. 1489-1498, 2004.

GOBBI, A. **Atividade pozolânica de adições minerais pelas NBR 5751/2012 e NBR 5752/2012: uma análise crítica a partir de métodos complementares**. Dissertação (mestrado em Engenharia de Construção Civil) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014.

GOBBO, L. A. **Aplicação da difração de raios-X e método de Rietveld no estudo de cimento Portland**. 273p. Tese (Doutorado em Recursos Minerais e Hidrogeologia) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

GOBBO, L. A. **Os compostos do clínquer Portland: sua caracterização por difração de raios-X e quantificação por refinamento de Rietveld**. 157 p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Geociências, USP, São Paulo, Brasil, 2003.

GONÇALVES, J. P. **Desenvolvimento e Caracterização de Concretos de Baixo Impacto Ambiental e Contendo Argila Calcinada e Areia Artificial**. 273 p. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro (COPPE), Rio de Janeiro, 2005.

GONZÁLEZ, M.; IRASSAR, E. Effect of limestone filler on the sulfate resistance of low C3A Portland cement. **Cement and Concrete Research**, v. 28, n. 11, p. 1655-1667, 1998.

HABERT, G.; CHOUPAY, N.; ESCADEILLAS, G.; GUILLAUME, D.; MONTEL, J. M. Clay content of argillites: Influence on cement based mortars. **Applied Clay Science**, v. 43, p. 322-330, 2009.

HE, C.; OSBAECK, B.; MAKOVICKY, E. Pozzolanic reactions of six principal clay minerals: Activation, reactivity assessments and technological effects. **Cement and Concrete Research**, v. 25, n. 8, p. 1691-1702, 1995.

HERNANDEZ, J. F. M.; SCRIVENER, K. Development and Introduction of a Low Clinker, Low Carbon, Ternary Blend Cement in Cuba. SCRIVENER, K.; FAVIER, A. (eds). **Calcined Clays for Sustainable Concrete**. vol. 10. Dordrecht: Springer, 2015. pp. 323-329.

HOGAN, F.; MEUSEL, J. Evaluation for Durability and Strength Development of a Ground Granulated Blast Furnace Slag. **Cement, Concrete and Aggregates**, v. 3, n. 1, p. 40-52, 1981.

HOLLANDERS, S.; ADRIAENS, R.; SKIBSTED, J.; CIZER, Ö.; ELSSEN, J. Pozzolanic reactivity of pure calcined clays. **Applied Clay Science**, v. 133, p. 552-560, 2016.

HOPPE FILHO, J. **Sistemas cimento, cinza volante e cal hidratada: mecanismo de hidratação, microestrutura e carbonatação de concreto**. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

HU, J.; GE, Z.; WANG, K. Influence of cement fineness and water-to-cement ratio on mortar early-age heat of hydration and set times. **Construction and Building Materials**, v. 50, p. 657-663, 2014.

HUNGER, M.; BROUWERS, H. J. H. Flow analysis of water-powder mixtures: Application to specific surface area and shape factor. **Cement and Concrete Composites**, v. 31, p. 39-59, 2009.

IEA/CSI. International Energy Agency/Cement Sustainability Initiative. **Technology Roadmap: Low-Carbon Transition in the Cement Industry**. Paris: WBCSD, 2017. 66 p. Disponível em:

<<https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/TechnologyRoadmapLowCarbonTransitionintheCementIndustry.pdf>> Acesso em: 25 de agosto de 2018.

IEA/WBCSD. International Energy Agency/World Business Council for Sustainable Development. **Cement Technology Roadmap 2009: Carbon emissions reduction up to 2050**. Paris: WBCSD, 2009. 36 p. Disponível em:

<<https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/Cement.pdf>> Acesso em: 11 dez 2017.

INGRAM, K. D.; DAUGHERTY, K. E. A Review of Limestone Additions to Portland Cement and Concrete. **Cement and Concrete Composites**, v. 13, p. 165-170, 1991.

INGRAM, K.; POSLUSNY, M.; DAUGHERTY, K.; ROWE, W. Carboaluminate reactions as influenced by limestone additions. In: KLIEGER, P.; HOOTON, R. (eds.). **Carbonate Additions to Cement**. West Conshohocken, PA: ASTM International, 1990.

JUENGER, M. C. G.; SIDDIQUE, R. Recent advances in understanding the role of supplementary cementitious materials in concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 78, 2015.

JOHN, V. M.; DAMINELI, B. L.; QUATTRONE, M.; PILEGGI, R. G. Fillers in cementitious materials — Experience, recent advances and future potential. **Cement and Concrete Research**, v. 114, p. 65-78, 2018.

KAKALI, G.; PERRAKI, T.; TSIVILIS, S.; BADOGIANNIS, E. Thermal treatment of kaolin: The effect of mineralogy on the pozzolanic activity. **Applied Clay Science**, v. 20, p. 73-80, 2001.

KOCABA, V. **Development and evaluation of methods to follow microstructural development of cementitious systems including slags**. Tese (Doutorado) - Ecole Polytechnique Federal de Lausanne, Lausanne, Suíça, 2009.

KRISHNAN, S.; BISHNOI, S. High Level Clinker Replacement in Ternary Limestone-Calcined Clay-Clinker Cement. In: MATSAGAR, V. (eds.). **Advances in Structural Engineering: Dynamics**, v. 2, SPRINGER, 2015.

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

LARROYD, F. **Geologia e caracterização tecnológica dos principais depósitos de caulim do estado do Rio Grande do Sul: ênfase a utilização na indústria do papel**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1996.

LE SAOUT, G.; SCRIVENER, K. Early hydration of Portland cement with corundum addition. In: FISCHER, H. B. (Ed.), **Proceedings 16th Ibausil (Internationale Baustofftagung)**. Weimar, Germany: F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde, 2006. pp. 409-416.

LIM, S.; WEE, T. Autogenous Shrinkage of Ground-Granulated Blast-Furnace Slag Concrete. **Materials Journal**, v. 97, n. 5, p. 587-593, 2000.

LINS, D. N. **Análise da resistência à compressão do cimento LC³ e a influência das adições minerais em seu desempenho**. Dissertação (Mestrado em Estruturas e Construção Civil) – Universidade de Brasília, Brasília, 2017.

LINS, D. N.; RÊGO, J. H. S.; SILVA, E. F. Analysis of the Mixing Performance Containing the LC³ as Agglomerant with Different Types of Calcined Clay. In: Calcined Clays for Sustainable Concrete, 2., 2017, Havana. **Proceedings of the 2nd International Conference on Calcined Clays for Sustainable Concrete**, Havana: ICCSC, 2017. p. 279-285.

LOLLINI, F.; REDAELLI, E.; BERTOLINI, L. Effects of Portland cement replacement with limestone on the properties of hardened concrete. **Cement and Concrete Composites**, v. 46, n. 10, p. 32-40, 2014.

LONGHI, M. A. **Álcali-ativação de lodo de caulim calcinado e cinza pesada com ativadores convencionais e silicato de sódio alternativo**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.

LOPEZ, R. F. **Calcined Clayey Soils as a Potential Replacement for Cement in Developing Countries**. Tese (Doutorado) - Ecole Polytechnique Federal de Lausanne, Lausanne, Suíça, 2009.

LOTHENBACH, B.; DURDZINSKI, P.; DE WEERDT, K. Thermogravimetric analysis. In: SCRIVENER, K.; SNELLINGS, R.; LOTHENBACH, B. (eds.). **A practical guide to microstructural analysis of cementitious materials**. New York: Taylor & Francis, 2016.

LOTHENBACH, B.; LE SAOUT, G.; GALLUCI, E.; SCRIVENER, K. Influence of limestone on the hydration of Portland cements. **Cement and Concrete Research**, v. 38, p. 848-860, 2008.

LOTHENBACH, B.; SCRIVENER, K.; HOOTON, R. D. Supplementary cementitious materials. **Cement and Concrete Research**, v. 41, p. 1244-1256, 2011.

LOUZEIRO, G. R. M.; RÊGO, J. H.; LIRA, J. S. M. M. Avaliação do Ciclo de Vida do Cimento: Análise do Gasto Energético do Cimento LC³ em Comparação ao Cimento Portland CP-I. In: Congresso Brasileiro do Concreto, 60., 2018, Foz do Iguaçu. **Anais do 60º Congresso Brasileiro do Concreto**, São Paulo: IBRACON, 2018.

MALVERN INSTRUMENTS. **Sample dispersion and refractive index guide** – Mastersizer 2000. Reference manual. MAN0396, Issue 1, Abril, 2007.

MANTELLATO, S.; PALACIOS, M.; FLATT, R. J.; Reliable specific surface area measurements on anhydrous cements. **Cement and Concrete Research**, v. 67, p. 286-291, 2015.

MATOS, P. R.; OLIVEIRA, A. L.; PELISSER, F.; PRUDÊNCIO, L. R. Rheological behaviour of Portland cement pastes and self-compacting concretes containing porcelain polishing residue. **Construction and Building Materials**, v. 175, p. 508-518, 2018.

MEDEIROS, M. H. F.; RAISDORFER, J. W.; FILHO, J. H.; MEDEIROS-JUNIOR, R. A. Partial replacement and addition of fly ash in Portland cement: influences on carbonation and alkaline reserve. **Journal of Building Pathology and Rehabilitation**, v. 2, 2017.

MEDEPALLI, S.; SHAH, V.; BISHNOI, S. Production of lab scale limestone calcined clay cements using low grade limestone. In: International Conference on Sustainable Built Environment, 7., 2016, Sri Lanka. **Proceedings of the 7th International Conference on Sustainable Built Environment**, Sri Lanka: SBE, 2016.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto: Microestrutura, Propriedades e Materiais**. 3 ed. São Paulo: IBRACON, 2008.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto: Microestrutura, Propriedade e Materiais**. 2 ed. São Paulo: IBRACON, 2014.

MOHAMMED, S.; SAFIULLAH, O. Optimization of the SO₃ content of an Algerian Portland cement: Study on the effect of various amounts of gypsum on cement properties. **Construction and Building Materials**, v. 164, p. 362-370, 2018.

MONTE, R. **Avaliação de metodologias de ensaio destinadas à verificação da eficiência de aditivos superplastificantes em pastas de cimento Portland**. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

- MOREIRA, C.; RÊGO, J. H. S. Effect of Gypsum Content on the Compressive Strength of LC³ Cement. In: MARTIRENA, J.; ALUJAS, A.; AMADOR, M. (eds). (Org.). **Proceedings of the International Conference of Sustainable Production and Use of Cement and Concrete**. 1ed.: RILEM Bookseries, 2019, v. 22, p. 133-139.
- MOUKWA, M. Effects of clays on fracture properties of cement-based materials. **Cement and Concrete Research**, v. 23, p. 711-723, 1993.
- MOULIN, E.; BLANC, P.; SORRENTINO, D. Influence of key cement chemical parameters on the properties of metakaolin blended cements. **Cement and Concrete Composites**, v. 23, n. 6, p. 463-469, 2001.
- NEHDI, M. I. Clay in cement-based materials: Critical overview of state-of-the-art. **Construction and Building Materials**, v. 51, p. 372-382, 2014.
- NEHDI, M.; RAHMAN, M. A.; Estimating rheological properties of cement pastes using various rheological models for different test geometry, gap and surface friction. **Cement and Concrete Research**, v. 34, p. 1993-2007, 2004.
- NEVILLE, A. M. **Propriedades do Concreto**. 5 ed. Porto Alegre: Bookman, 2016.
- NIED, D.; STABLER, C.; ZAJAC, M. Assessing the Synergistic Effect of Limestone and Metakaolin. In: SCRIVENER, K.; FAVIER, A. (eds). **Calcined Clays for Sustainable Concrete**. vol. 10. Dordrecht: Springer, 2015. p. 245-251.
- ODLER, I. Hydration, Setting and Hardening of Portland Cement. In: HEWLETT, P. C. (eds.). **Chemistry of Cement and Concrete**. 4 ed., 2003.
- OLIVEIRA, F. T.; MOREIRA, C.; RÊGO, J. H. S.; CAPUZZO, V. M. S. Influence of the Limestone Type on the Compression Strength of LC³ Cements. . In: MARTIRENA, J.; ALUJAS, A.; AMADOR, M. (eds). (Org.). **Proceedings of the International Conference of Sustainable Production and Use of Cement and Concrete**. 1ed.: RILEM Bookseries, 2019, v. 22, p. 39-45.
- PACHECO, E. T. **Estudo do beneficiamento a seco do carvão da mina de Candiota-RS**. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.
- PALACIOS, M.; KAZEMI-KAMYAB, H.; MANNTELLATO, S.; BOWEN, P. Laser diffraction and gas adsorption techniques. In: SCRIVENER, K.; SNELLINGS, R.; LOTHENBACH, B. **A practical guide to microstructural analysis of cementitious materials**. New York: Taylor & Francis, 2016.
- PAPATZANI, S.; PAINE, K.; CALABRIA-HOLLEY, J. A comprehensive review of the models on the nanostructure of calcium silicate hydrates. **Construction and Building Materials**, v. 74, p. 219-234, 2015.
- PATYK, A. Thermoelectrics: impacts on the environment and sustainability. **Journal of Electronic Materials**, v. 39, n. 9, p. 2023-2018, 2010.
- PELISSER, F.; GLEIZE, P.; MIKOWSKI, A. Propriedades nanomecânicas do silicato de

- cálcio hidratado de síntese. **Ambiente Construído**, v. 9, n. 42, p. 129-139, 2009.
- PETTIJOHN, F. J. **Sedimentary rocks**. New York: Harper and Brothers, 1957.
- POON, C. S.; LAM, L.; KOU, S. C.; WONG, Y. L. WONG, R. Rate of pozzolanic reaction of metakaolin in high-performance cement pastes. **Cement and concrete research**, v. 31, p. 1301-1306, 2001.
- PUERTA-FALLA, G.; BALONIS, M.; LE SAOUT, G.; NEITHALATH, N.; SANT, G. The Influence of Metakaolin on Limestone Reactivity on Cementitious Materials. In: Scrivener K., Favier A. (eds) **Calcined Clays for Sustainable Concrete**. RILEM Book series, vol 10. Dordrecht: Springer, 2015.
- QUARCIONI, V. A.; CHOTOLI, F. F.; COELHO, A. C. V.; CINCOTTO, M. A. Indirect and direct Chapelle's methods for the determination of lime consumption in pozzolanic materials. **Revista IBRACON de Estruturas e Materiais**, v. 8, 2015.
- QUENNOZ, A.; SCRIVENER, K. Hydration of C3A–gypsum systems. **Cement and Concrete Research**, v. 42, p. 1032-1041, 2012.
- QUEIROZ, V. S.; RÊGO, J. H.; LIRA, J. S. M. M. Avaliação do Ciclo de Vida: Um estudo comparativo entre o cimento LC³ e o cimento Portland composto. In: Congresso Brasileiro do Concreto, 60., 2018, Foz do Iguaçu. **Anais do 60º Congresso Brasileiro do Concreto**, São Paulo: IBRACON, 2018.
- RAMEZANIANPOUR, A. A.; GHIASVAND, E.; NICKSERESHT, I.; MAHDIKHANI, M.; MOODI, F. Influence of various amounts of limestone powder on performance of Portland limestone cement concretes. **Cement and Concrete Composites**, v. 31, n. 10, p. 715-720, 2009.
- RASHAD, A. Metakaolin as cementitious material: History, scours, production and composition – A comprehensive overview. **Construction and Building Materials**, v. 41, p. 303-318, 2013.
- SABIR, B.; WILD, S.; BAI, J. Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: A review. **Cement and Concrete Composites**, v. 23, n. 6, p. 441-454, 2001.
- SAMPAIO, J. A.; ALMEIDA, S. L. M. Calcário e dolomito. In: CETEM: **Rochas e minerais industriais**. Rio de Janeiro, 2008. p. 363-391.
- SANJAYAN, J.; SIOULAS, B. Strength of slag-cement concrete cured in in-place and other conditions. **American Concrete Institute (ACI)**, v. 97, n. 5, p. 603-611, 2000.
- SCHÖLER, A.; LOTHENBACH, B.; WINNEFELD, F.; ZAJAC, M. Hydration of quaternary Portland cement blends containing blast-furnace slag, siliceous fly ash and limestone powder. **Cement and Concrete Composites**, v. 55, p. 374-382, 2015.
- SCRIVENER, K. Options for the future of cement. **The Indian Concrete Journal**, v. 88, pp. 11-21, 2014.
- SCRIVENER, K.; JOHN, V. M.; GARTNER, E. M. **Eco-efficient cements: Potential**,

economically viable solutions for a low-CO₂, cement-based materials industry. Paris: United Nations Environment Programme, 2016. 65 p.

SCRIVENER, K.; JUILLAND, P.; MONTEIRO, P. J. M. Advances in understanding hydration of Portland cement. **Cement and Concrete Research**, v. 78, p. 38-56, 2015.

SCRIVENER, K.; MARTINERA, F.; BISHNOI, S.; MAITY, S. Calcined clay limestone cements (LC³). **Cement and Concrete Research**, v. 114, p. 49-56, 2018.

SCRIVENER, K.; NONAT, A. Hydration of cementitious materials, present and future. **Cement and Concrete Research**, v. 41, P. 651-665, 2011.

SIDDIQUE, R.; KLAUS, J. Influence of metakaolin on the properties of mortar and concrete: A review. **Applied Clay Science**, v. 43, p. 392-400, 2009.

SNELLINGS, R. X-ray powder diffraction applied to cement. In: SCRIVENER, K.; SNELLINGS, R.; LOTHENBACH, B. **A practical guide to microstructural analysis of cementitious materials**. New York: Taylor & Francis, 2016.

SNELLINGS, R.; MERTENS, G.; ELSSEN, J. Supplementary Cementitious Materials. **Reviews in Mineralogy and Geochemistry**, v. 74, n. 1, p. 211-278, 2012.

SNIC. Sindicato Nacional da Indústria do Cimento. **Roadmap tecnológico do cimento: potencial de redução das emissões de carbono da indústria do cimento brasileira até 2050**. SNIC: Rio de Janeiro, 2019. 64 f.

STAFFORD, F. N.; RAUPP-PEREIRA, F.; LABRINCHA, J. A.; HOTZA, D. Life cycle assessment of the production of cement: A Brazilian case study. **Journal of Cleaner Production**, v. 137, p. 1293-1299, 2016.

STARK, J. Recent advances in the field of cement hydration and microstructure analysis. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 7, p. 666-678, 2011.

TAYLOR, H. F. W. **Cement Chemistry**. Londres: Academic Press, 1990.

TEODORO, R. **Avaliação das características de diferentes metacaulins e sua influência na estrutura interna do concreto e em propriedades ligadas à durabilidade**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2016.

THOMAS, M. D. A. **Optimizing the Use of Fly Ash in Concrete**. Skokie: Portland Cement Association, 2007. 24 p.

TIRONI, A.; TREZZA, M. A.; IRASSAR, E. F.; SCIAN, A. N. Thermal treatment of kaolin: effect on the pozzolanic activity. **Procedia Materials Science**, v. 1, p. 343-350, 2012.

TIWARI, A. K.; CHOWDHURY, S. Relative evaluation of performance of limestone calcined clay cement compared with Portland pozzolana cement. **Journal of Asian Concrete Federation**, v. 2, n. 2, p. 110-116, 2016.

USGS. **Mineral Commodity Summaries 2018**: U.S. Geological Survey. Reston, VA, USA: USGS, 2018. 200 p. Disponível em: < <https://www.usgs.gov/centers/nmic/mineral->

commodity-summaries) Acesso em: 20 jan 2019.

VANCE, K.; AGUAYO, M.; OEY, T.; SANT, G. NEITHALATH, N. Hydration and strength development in ternary Portland cement blends containing limestone and fly ash or metakaolin. **Cement and Concrete Composites**, v. 39, p. 93–103, 2013a.

VANCE, K.; ARORA, A.; SANT, G.; NEITHALATH, N. Rheological evaluations of interground and blended cement-limestone suspensions. **Construction and Building Materials**, v. 79, p. 65-72, 2015.

VANCE, K.; KUMAR, A.; SANT, G.; NEITHALATH, N. The rheological properties of ternary binders containing Portland cement, limestone, and metakaolin or fly ash. **Cement and Concrete Research**, v. 52, p. 196-207, 2013b.

VIZCAÍNO-ANDRÉS, L.; SÁNCHEZ-BERRIEL, S.; DAMAS-CARRERA, S.; PÉREZ-HERNÁNDEZ, A.; SCRIVENER, K. L.; MARTINERA-HERNÁNDEZ, J. F. Industrial trial to produce a low clinker, low carbon Cement. **Materiales de Construcción**, v. 65, n. 317, 2015.

WADSÖ, L.; WINNEFELD, F.; RIDING, K.; SANDBERG, P. Calorimetry. In: SCRIVENER, K.; SNELLINGS, R.; LOTHENBACH, B. **A practical guide to microstructural analysis of cementitious materials**. New York: Taylor & Francis, 2016.

WBCSD. World Business Council for Sustainable Development. **CO₂ and Climate Protection**, 2018. Disponível em: <<http://www.wbcdcement.org/index.php/key-issues/climate-protection>> Acesso em: 05 jul 2018.

WILD, S.; KHATIB, J. M.; JONES, A. Relative strength, pozzolanic activity and cement hydration in superplasticised metakaolin concrete. **Cement and concrete research**, v. 26, n. 10, p. 1537-1544, 1996.

ZAJAC, M.; DURDZINSKI, P.; STABLER, C.; SKOCEK, J.; NIED, D.; HABA, M. B. Influence of calcium and magnesium carbonates on hydration kinetics, hydrate assemblage and microstructural development of metakaolin containing composite cements. **Cement and Concrete Research**, v. 106, p. 91-102, 2018.

ZUNINO, F.; SCRIVENER, S. The influence of the filler effect on the sulfate requirement of blended cements. **Cement and Concrete Research**, v. 126, 105918, 2019.

APÊNDICE A – RESULTADOS DE MINI SLUMP

Tabela 23: Resultados do ensaio de mini *slump*.

Cimento	a/c 0,6		a/c 0,7		a/c 0,8	
	Média	DP	Média	DP	Média	DP
ANC1	93,01	1,41	104,17	1,16	124,94	0,99
ANC2	73,98	1,87	104,29	0,23	118,19	1,49
ARC1	82,27	0,82	113,32	2,29	152,66	0,00
ARC2	67,59	1,41	95,62	0,01	127,75	4,96
REF	115,23	1,80	137,59	0,82	149,50	2,18
CP IV	151,71	0,21	184,61	2,46	204,25	0,01

DP: desvio padrão

Fonte: elaborado pelo autor.

APÊNDICE B – RESULTADOS DE RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO

Tabela 24: Resultados de resistência à compressão.

Cimento	1 dia		7 dias		28 dias		91 dias	
	Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP
ANC1	11,2	0,28	40,6	0,72	46,7	0,54	55,5	1,84
ANC2	11,4	0,21	42,5	1,51	50,4	1,05	56,4	1,50
ARC1	9,0	0,21	22,2	0,46	32,6	0,95	39,4	1,45
ARC2	9,3	0,07	23,3	0,10	33,9	1,60	41,7	1,24
REF	8,1	0,35	19,1	0,32	22,7	0,19	28,9	1,16
CP IV	7,9	0,35	22,1	0,81	34,5	0,54	52,8	1,56

DP: desvio padrão

Fonte: elaborado pelo autor.