

**UNIVERSIDADE DO VALE DO RIO DOS SINOS – UNISINOS
UNIDADE ACADÊMICA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL
NÍVEL DOUTORADO**

JAYNE CARLOS PIOVESAN

**INFLUÊNCIA DA MINERALOGIA DE FÍLERES CARBONÁTICOS NA
HIDRATAÇÃO DE CIMENTOS TERNÁRIOS COM ARGILA CALCINADA
ORIUNDOS DA REGIÃO AMAZÔNICA**

São Leopoldo

2022

JAYNE CARLOS PIOVESAN

**INFLUÊNCIA DA MINERALOGIA DE FÍLERES CARBONÁTICOS NA
HIDRATAÇÃO DE CIMENTOS TERNÁRIOS COM ARGILA CALCINADA
ORIUNDOS DA REGIÃO AMAZÔNICA**

Tese apresentada como requisito parcial
para obtenção do título de Doutora em
Engenharia Civil, pelo Programa de Pós-
Graduação em Engenharia Civil da
Universidade do Vale do Rio dos Sinos –
UNISINOS

Orientadora: Profa. Dra. Marlova P. Kulakowski

Coorientadora: Profa. Dra. Feliciane Andrade Brehm

São Leopoldo

2022

P662h Piovesan, Jayne Carlos
Influência da mineralogia de fíleres carbonáticos na hidratação de cimentos ternários com argila calcinada oriundos da região amazônica / por Jayne Carlos Piovesan. – 2022.
147 f. : il., 30 cm.

Tese (doutorado) — Universidade do Vale do Rio dos Sinos, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, 2022.
Orientadora: Profa. Dra. Marlova P. Kulakowski ;
Coorientadora: Profa. Dra. Feliciane Andrade Brehm.

1. Hidratação. 2. Calcário dolomítico. 3. Composições ternárias. 4. LC3. 5. Argila calcinada. I. Título.

CDU 624

Catlogação na Fonte:

Bibliotecária Vanessa Borges Nunes - CRB 10/1556

JAYNE CARLOS PIOVESAN

**INFLUÊNCIA DA MINERALOGIA DE FÍLERES CARBONÁTICOS NA
HIDRATAÇÃO DE CIMENTOS TERNÁRIOS COM ARGILA CALCINADA
ORIUNDOS DA REGIÃO AMAZÔNICA**

Tese apresentada como requisito parcial
para obtenção do título de Doutora em
Engenharia Civil, pelo Programa de Pós-
Graduação em Engenharia Civil da
Universidade do Vale do Rio dos Sinos –
UNISINOS

Aprovado em 22 de dezembro de 2022.

BANCA EXAMINADORA

Prof.^a Dra. Maristela Gomes da Silva – UFES/PPGEC

Prof.^a Dra. Edna Possan – UNILA/PPGECI

Prof.^o Dr. Maurício Mancio – UNISINOS/PPGEC

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pelo seu infinito amor por mim sendo demonstrado a todo instante de inúmeras formas. Por me fortalecer, me amparar e diariamente renovar a minha fé. Também a Nossa Senhora Aparecida, por rogar junto a Deus pela minha vida e iluminar os meus caminhos.

Aos meus pais, Valmir Domingos Piovesan e Genivalda Carlos Piovesan, por me apoiarem, insistirem para eu estudar e me qualificar, por investirem financeiramente em mim e principalmente por todo o amor que sempre me deram. À minha irmã, Jayane Carlos Piovesan, por me incentivar, escutar minhas lamentações e meus choros, por ser um grande apoio, e sempre estar comigo mesmo quando foi necessário ficarmos a km de distância. Eu amo vocês mais que tudo nessa vida.

Ao meu esposo, Raduan Krause Lopes, que está em minha vida e nessa jornada de estudos junto comigo desde 2009, juntos na graduação, depois o mestrado e agora doutorado. Meu maior parceiro e companheiro nessa vida. Obrigada por tudo meu amor, principalmente pela paciência e por me ajudar todas as vezes que eu precisei e me desesperei, sem você comigo esse caminho seria muito mais difícil. Amo você.

À minha orientadora, Prof.^a Dra. Marlova Piva Kulakowski, por todos os ensinamentos, orientações, paciência, por me proporcionar a tão sonhada evolução na pesquisa e principalmente por ter me acolhido em seu coração e na sua vida. Professora, a senhora é muito especial para mim e estará para sempre no meu coração. Muita gratidão a senhora.

A minha coorientadora Prof.^a Dra. Feliciane Andrade Brehm, pelo apoio e as dúvidas sanadas.

Aos colegas do PPGEC, David Nunes, Vanessa Oerle, Bárbara Jordani, Roger Ribeiro, Jeferson, Valéria Costa, Livia Maria, Vitória Souza e Mateus Barth pelas discussões e troca de conhecimento.

Aos colegas do Laboratório de Materiais de Construção, André Stein, Bianca Cadore, Igor Wiskow e Leonardo Himmer pela troca de experiência, convivência e apoio sempre que necessário.

Ao Éder Fernandes e Diego Ozelame pela disponibilidade e auxílio quando foi necessário utilizar o Laboratório de Ensaios Mecânicos e do Laboratório de Metalurgia Física.

À Andrea Brum e o Prof. Dr. Francisco Tognoli, pelas ajudas nas análises e interpretação dos difratogramas.

Ao Guilherme Simões, pela ajuda na análise estatística, e Alex Gomes nos inúmeros gráficos e manuseio do Origin. Ao meu amigo, Raphael Bezerra que não mediu esforços para me ajudar.

À Votorantim que forneceu alguns dos materiais, doados, e esteve à disposição para sanar dúvidas. Ao Grupo César Cassol Calcários em nome do seu gestor César Cassol, pela doação do calcário dolomítico e disposição em auxiliar quando necessário.

À minha amiga Angélica Koppe, pelo coração imenso que tem, e mesmo sem nos conhecermos tanto, desde o primeiro momento acolheu a mim e Raduan durante os 8 meses que ficamos no Rio Grande do Sul, nos emprestou roupas de frio (porque rondoniense não tem isso, rs), e sempre foi muito prestativa conosco. Obrigada por me ensinar como usar o software de análise dos DRX, por me ajudar a entender resultados, por me indicar pessoas e lugares para realização dos meus ensaios. Você é um presente que essa temporada no RS e o doutorado me deu, ganhei uma amizade verdadeira que ocupa um lugar especial no meu coração.

À empresa educacional que trabalho, Centro Universitário São Lucas – UNISL, por ter confiado que eu trabalhasse home office enquanto estava no RS fazendo meus ensaios, em especial à equipe que eu lidero, que sempre esteve me apoiando enquanto não estive presente. E, aos meus colegas de trabalho que torcem por mim.

A todos os meus colegas que iniciaram essa jornada de estudos do Mestrado e Doutorado através do convênio entre o UNISL e UNISINOS. Força pessoal! Não desanimem, todos vão chegar lá.

A todos os amigos, que de alguma forma acompanharam a minha trajetória, toda minha família e meus sogros que sempre torceram por mim.

Meus sinceros agradecimentos a essas pessoas, sem todos vocês nada disso teria dado certo. Estudar nunca é fácil, e principalmente nesse nível de pesquisa. Foi um trabalho árduo, que demandou tempo, esforço físico e mental, que fez derramar muitas lágrimas, gerou noites de insônia, preocupações e ansiedade, mas que no final, valeu a pena.

“A humildade é o primeiro degrau para a sabedoria”
(São Tomás de Aquino)

RESUMO

Um dos grandes desafios contemporâneos para mitigar as emissões de CO₂ na atmosfera terrestre é a produção de cimentos de reduzida emissão desse gás causador do efeito estufa. Portanto, buscando a redução da utilização do clínquer no cimento novas alternativas são testadas, dentre essas, o estudo de composições ternárias, como o LC3. É muito abordado o uso do calcário calcítico, mas muito pouco falado sobre o uso do fíler calcário dolomítico, devido a hipótese de que o magnésio presente cause impacto negativo. Dessa forma, buscou-se investigar a hidratação de composições ternárias compostas com filers carbonáticos de diferentes mineralogias e argila calcinada oriundos da região amazônica. A composição utilizada está de acordo com a literatura, sendo 50% de clínquer, 5% de gipsita, 30% de argila calcinada e 15% de calcário. Foram confeccionadas pastas com três tipos de carbonatos para as devidas comparações. Tendo em vista o clima nos Estados da Amazônia Legal, e seu efeito na temperatura da hidratação do cimento, as pastas produzidas foram curadas em temperaturas de 21 °C e 60 °C, e testadas por 7, 28 e 91 dias de idades. Os resultados mostraram que o magnésio em excesso tende a reagir na composição com a alumina do cimento, formando produtos como brucita, em ambas as temperaturas, porém com formações mais evidentes na temperatura de 60 °C, conforme DRX. Quando misturados magnésio e alumina em excesso, a portlandita tende a ser toda consumida, podendo acarretar em problemas na resistência à compressão. A pasta contendo carbonato de magnésio e cimento demonstrou ser o cenário ideal com relação à quantidade de magnésio e alumina para formação de hidrotalcita em ambas as temperaturas de cura, sendo mais intensa à 60 °C. O calcário dolomítico utilizado no LC3 mostrou resultados similares ao calcário de referência, usualmente empregado como calcário calcítico, com resultados de resistência à compressão acima de 30 MPa, sem formação de brucita, hidrotalcita ou taumasita, com curvas de calorimetria, termogravimetria e fases de produtos hidratados semelhantes entre si. Diante do estudo realizado, é possível afirmar que, o calcário dolomítico tem potencial para ser utilizado como fíler dolomítico no LC3, nas condições de contorno desse estudo.

Palavras-chave: Hidratação. Calcário dolomítico. Composições ternárias. LC3. Argila calcinada.

ABSTRACT

One of the great contemporary challenges to mitigate CO₂ emissions in the earth's atmosphere is the production of cements with reduced emissions of this gas that causes the greenhouse effect. Therefore, seeking to reduce the use of clinker in cement, new alternatives are tested, among these, the study of ternary compositions, such as LC3. The use of calcitic limestone is discussed a lot, but very little is said about the use of dolomitic limestone filler, due to the hypothesis that the magnesium present causes a negative impact. Thus, we sought to investigate the hydration of ternary compositions composed with carbonate fillers of different mineralogies and calcined clay from the Amazon region. The composition used is in accordance with the literature, being 50% clinker, 5% gypsum, 30% calcined clay and 15% limestone. Pastes with three types of carbonates were prepared for proper comparisons. In view of the climate in the states of the Legal Amazon, and its effect on the temperature of cement hydration, the produced pastes were cured at temperatures of 21 °C and 60 °C, and tested for 7, 28 and 91 days of age. The results showed that excess magnesium tends to react in the composition with the alumina of the cement, forming products such as brucite, at both temperatures, but with more evident formations at the temperature of 60 °C, according to DRX. When magnesium and alumina are mixed in excess, portlandite tends to be completely consumed, which may lead to problems in compressive strength. The paste containing magnesium carbonate and cement proved to be the ideal scenario regarding the amount of magnesium and alumina for hydrotalcite formation at both curing temperatures, being more intense at 60 °C. The dolomitic limestone used in LC3 showed results similar to the reference limestone, usually used as calcitic limestone, with compressive strength results above 30 MPa, without formation of brucite, hydrotalcite or thaumasite, with curves of calorimetry, thermogravimetry and product phases hydrates similar to each other. In view of the study carried out, it is possible to state that dolomitic limestone has the potential to be used as a dolomitic filler in LC3, under the boundary conditions of this study.

Keywords: Hydration. Dolomitic limestone. Ternary compositions. LC3. Calcined clay.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura cristalina dos argilominerais.....	27
Figura 2 – Difratoograma de raios X da argila rica em caulinita	30
Figura 3 – Difratoograma de raios X da argila rica em esmectita.....	31
Figura 4 – Difratoograma de raios X do calcário dolomítico utilizado no estudo	33
Figura 5 – Difratoograma de raios X do calcário e dolomita utilizada pelos autores ...	34
Figura 6 – Difratoograma de raios X do calcário dolomítico	34
Figura 7 – Difratoograma de raios x da composição do cimento sem dolomita	41
Figura 8 – Difratoograma de raios X da composição do cimento com dolomita.....	41
Figura 9 – Difratoograma de raios X da composição de LC3 hidratada	42
Figura 10 – Padrões de DRX de pastas de cimento substituídas por fíler calcário expostas a sulfato de magnésio após 240 dias.....	50
Figura 11 – Organograma do programa experimental	52
Figura 12 – TG da argila natural.....	57
Figura 13 – TG/DTG argila calcinada a 800 °C em 45 min	62
Figura 14 – a) Curva e b) histograma de distribuição granulométrica	65
Figura 15 – Difratoograma de raios X do cimento CP V ARI.....	66
Figura 16 – Difratoograma de raios X dos calcários CC e CD	68
Figura 17 – Difratoograma de raios X da argila natural.....	69
Figura 18 – Difratoograma de raios X da argila calcinada.....	70
Figura 19 – Difratoograma de raios X do carbonato de magnésio	71
Figura 20 – Difratoograma de raios X da gipsita	72
Figura 21 – Resistência à compressão em argamassas de IAP em 28 dias e pastas	75
Figura 22 – Índice mecânico de atividade pozolânica em pastas e argamassas	76
Figura 23 – TG do cimento CP-V ARI	78
Figura 24 – Pastas após a desmoldagem	82
Figura 25 – Taxa de evolução do calor: (a) curvas completas; (b) identificação dos eventos; (c) primeiras horas de hidratação	89
Figura 26 – Calor acumulado	93
Figura 27 – Difratoogramas das pastas com 7 dias de idade	94
Figura 28 – Difratoogramas das pastas com 28 dias de idade	97
Figura 29 – Difratoogramas das pastas com 91 dias de idade	99

Figura 30 – Curvas TG/DTG para 28 dias curadas em (a) 21 °C e (b) 60 °C	101
Figura 31 – Curvas TG/DTG para 91 dias curadas a (a) 21 °C e (b) 60 °C	102
Figura 32 – Teor de portlandita presente nas pastas ao longo do tempo	105
Figura 33 – Água combinada considerando a perda de massa a partir de 40 °C ...	108
Figura 34 – Água combinada considerando a perda de massa a partir de 105 °C .	109
Figura 35 – Água combinada efetiva com temperatura inicial de 40 °C	110
Figura 36 – Relação entre água combinada a 40 °C e resistência à compressão das composições curadas a (a) 28 d-21°C, (b) 28-60°C, (c) 91 d-21°C e (d) 91 dias-60°C	111
Figura 37 – Água combinada efetiva com temperatura inicial de 105°C.....	112
Figura 38 – Relação entre água combinada a 105 °C e resistência à compressão das composições curadas a (a) 28 d-21°C, (b) 28-60°C, (c) 91 d-21°C e (d) 91 dias-60°C	113
Figura 39 – Resistências à compressão nas idades estudadas.....	115
Figura 40 – Gráfico da análise estatística isolada da composição (a), temperatura (b) e idade (c)	117
Figura 41 – Gráfico da análise estatística da interação entre variáveis (a) composição x temperatura, (b) composição x idade e (c) temperatura x idade	118

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Classificação de calcário pela porcentagem de MgO.....	33
Tabela 2 – Classificação de calcário em função da relação Ca/Mg	33
Tabela 3 – Limites de MgO nos cimentos Brasileiros.....	43
Tabela 4 – Parâmetros gipsita.....	53
Tabela 5 – Características físico-químicas e microbiológicas do carbonato de magnésio.....	54
Tabela 6 – Características do aditivo utilizado	55
Tabela 7 – FRX dos materiais	59
Tabela 8 – FRX carbonato de magnésio e gesso	61
Tabela 9 – Caracterização física dos materiais.....	63
Tabela 10 – Consumo de materiais para os traços das pastas.....	73
Tabela 11 – Consumo de materiais para os traços de argamassa	73
Tabela 12 – Resultados da resistência à compressão do IAP em 28 dias.....	74
Tabela 13 – Composições dos cimentos estudados	80
Tabela 14 – Proporções das composições e parâmetros de dosagem das pastas...	81
Tabela 15 – Ca(OH) ₂ medido nas pastas.....	104
Tabela 16 – Consumo de hidróxido de cálcio.....	106
Tabela 17 – Resistências à compressão dos cimentos estudados	114
Tabela 18 – ANOVA das composições elaboradas.....	116
Tabela 19 – Composição química das amostras de calcário dolomítico	137
Tabela 20 – Composição química das amostras de argila.....	138
Tabela 21 – IAP pastas 28 dias.....	139
Tabela 22 – IAP argamassas 28 dias.....	140
Tabela 23 – Resistência à compressão pastas de cimento referência e LC3 aos 7 dias e cura a 21 °C.....	142
Tabela 24 – Resistência à compressão pastas de cimento referência e LC3 aos 28 dias e cura a 21 °C.....	143
Tabela 25 – Resistência à compressão pastas de cimento referência e LC3 aos 91 dias e cura a 21 °C.....	144
Tabela 26 – Resistência à compressão pastas de cimento referência e LC3 aos 7 dias e cura a 60 °C.....	145

Tabela 27 – Resistência à compressão pastas de cimento referência e LC3 aos 28 dias e cura a 60 °C.....	146
Tabela 28 – Resistência à compressão pastas de cimento referência e LC3 aos 91 dias e cura a 60 °C.....	147

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Fichas catalográficas.....	86
---------------------------------------	----

LISTA DE SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
NBR	Normas Brasileiras de Regulação
MCS	Materiais Cimentícios Suplementares
LC3	Cimento de Argila Calcinada e Calcário
C ₂ S	Silicato dicálcico ou belita
C ₃ A	Aluminato tricálcico
C ₃ S	Silicato tricálcico ou alita
C ₄ AF	Ferroaluminato tetracálcico
CH	Hidróxido de cálcio ou portlandita
C-S-H	Silicato de cálcio hidratado
TG	Termogravimetria
DTG	Análise térmica diferencial
FRX	Florescência de raios-X
DRX	Difração de raios-X

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	16
1.1	JUSTIFICATIVA.....	20
1.2	OBJETIVOS.....	23
1.2.1	Objetivo geral.....	23
1.2.2	Objetivos específicos	23
1.3	ESTRUTURA DA PESQUISA.....	23
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	25
2.1	ARGILAS CALCINADAS.....	25
2.2	CALCÁRIO DOLOMÍTICO	32
2.3	HIDRATAÇÃO DE CIMENTO PORTLAND.....	37
2.4	HIDRATAÇÃO DE COMPOSIÇÕES TERNÁRIAS DE LC3.....	38
2.4.1	Influência do Mg do calcário dolomítico na composição de LC3.....	43
2.4.2	Interação do alumínio e magnésio em cimentos ternários	46
2.4.3	Métodos de análise da hidratação em cimentos ternários	48
3	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	51
3.1	MATERIAIS.....	53
3.2	BENEFICIAMENTO – TAMANHO DE PARTÍCULAS	55
3.3	CALCINAÇÃO DA ARGILA.....	57
3.4	CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DOS MATERIAIS.....	59
3.5	CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DOS MATERIAIS	63
3.6	CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA DOS MATERIAIS.....	66
3.7	REATIVIDADE DA ARGILA CALCINADA.....	72
3.8	RESULTADOS DA ATIVIDADE POZOLÂNICA.....	74
3.8.1	Método Chapelle modificado	74
3.8.2	Resistência mecânica e índice de atividade pozolânica	74
3.9	MÉTODOS.....	77
3.9.1	Composição dos cimentos estudados.....	77
3.9.2	Produção das pastas	81
3.9.3	Moldagem e cura das pastas ternárias	82
3.9.4	Cinética de hidratação	83
3.9.5	Análise termogravimétrica	83
3.9.6	Difração de raio-X (DRX)	85

3.9.7	Resistência à compressão axial.....	87
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	88
4.1	CIMENTOS TERNÁRIOS TIPO LC3	88
4.1.1	Cinética de hidratação.....	88
4.1.2	Análise dos produtos de hidratação por difração de raio-X (DRX)	94
4.1.3	Análise termogravimétrica (TG/DTG).....	101
4.1.4	Resistência à compressão axial.....	114
5	CONCLUSÃO.....	120
5.1	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	120
5.2	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	123
	REFERÊNCIAS.....	124
	APÊNDICE A – CARACTERIZAÇÕES COMPLEMENTARES.....	137
	APÊNDICE B – IAP – PASTAS E ARGAMASSAS	139
	APÊNDICE C – COMPRESSÃO CIMENTOS LC3	141

1 INTRODUÇÃO

O elevado aumento na produção de cimento vem acrescido de uma grande preocupação ambiental, visto o seu principal impacto estar relacionado a emissão de CO₂. Ainda, de acordo com estudos de Scrivener, John e Gartner (2018), a demanda por cimento continua a aumentar, com uma quantidade projetada em mais de 6 Gt até 2050. Logo, o principal desafio está relacionado à mitigação das emissões antrópicas de CO₂, além da grande quantidade de recursos naturais usados (1/3 do consumo total) e os resíduos gerados pela indústria de cimento que vem sendo reconhecido como um emergente problema que exigirá estudos para mudança (JOHN *et al.*, 2019). De acordo com Gettu *et al.* (2019), é essencial que países com uma taxa crescente de produção de cimento, avalie parâmetros de sustentabilidade associados a construção e implementação de tecnologias que poderiam reduzir esses impactos.

Diferente de outros materiais produzidos localmente, os cimentos são tratados como mercadorias e exigem padrões rigorosos a serem seguidos nacionais e internacionais, que por vezes são inadequados (SCRIVENER *et al.*, 2018). Scrivener *et al.* (2018) complementam que, esses padrões a serem seguidos, dificulta a modificação dos cimentos, na tentativa de adaptá-los as necessidades econômicas e ambientais se tornando um obstáculo significativo para potencializar a sustentabilidade.

Machner *et al.* (2017) relatam que existem várias formas de minimizar os efeitos da produção de cimento, entre elas, está o uso de materiais cimentícios suplementares (MCS). Em confirmação a isso, Juenger, Snellings e Bernal (2019) mostram que os MCS, atualmente, servem como uma das principais ferramentas para reduzir as emissões de dióxido de carbono associadas a produção do cimento.

A substituição parcial do clínquer por MCS em cimentos sem dúvida é uma estratégia viável e realista para reduzir os impactos ambientais. Porém, os MCS mais utilizados (como escória e cinzas volantes) são limitadas a cerca de 20% de cimento produzido, e os demais materiais mais adequados já são utilizados no cimento e no concreto (SCRIVENER *et al.*, 2019).

Versões inovadoras de MCS para substituir o cimento tem sido testada, entre elas: (a) a combinação de argila calcinada com fíler calcário (SCRIVENER *et al.*, 2018); (b) o aumento do uso de fíler projetado com dispersantes (JOHN *et al.*, 2018).

São alternativas com alto potencial de uso pela indústria, uma vez que utilizam matérias-primas com disponibilidade global, requerem poucas mudanças na linha de produção existente e não exigem novas jazidas ou altos investimentos (MILLER *et al.*, 2018).

De acordo com pesquisas do estudo da arte realizadas por Juenger, Snellings e Bernal (2019), a disponibilidade mundial de minerais argilosos, seu bom desempenho como MCS, e a interação observada para formar produtos de reação adicionais com MCS aluminossilíciosos com adições de calcário, resultaram no desenvolvimento de um sistema de ligantes chamado LC3 (cimento de argila calcinada e calcário). Uma revisão extensa do sistema de LC3 é mostrada por Scrivener *et al.* (2018), relatando que as proporções dos componentes podem variar, porém que a combinação mais promissora é a chamada LC3-50, que contém 50% de clínquer, 30% de argila calcinada, 15% de calcário e 5% gipsita.

A composição de LC3 combina dois materiais amplamente disponíveis para substituição do clínquer: as argilas cauliníticas calcinadas e o calcário. Entre as diferentes classes de argila, as argilas cauliníticas calcinadas mostram um maior potencial pozolânico (AVET; SCRIVENER, 2018). Ainda, de acordo com os estudos dos autores citados, usar argilas que contenham a partir de 40% de caulinita possibilita obter resistências iguais ou superiores ao cimento Portland de referência (OPC) a partir de 7 dias de idade, independente da finura da argila calcinada, fases secundárias e superfície específica.

Um estudo dos autores Scrivener *et al.* (2019) relata a importante posição do fíler calcário na indústria do concreto como material de substituição do cimento devido a algumas características como seu baixo custo, alta disponibilidade e baixo consumo de energia durante a moagem, sendo utilizado para ajustar a distribuição de partículas de componentes cimentícios melhorando a trabalhabilidade e a resistência inicial. Segundo os autores, o calcário ainda promove a hidratação do clínquer, o que acaba fornecendo uma superfície adequada para a nucleação de hidratos e também contribui para as reações de hidratação na presença de aluminatos.

Durante a busca na literatura, é perceptível que em grande parte, os estudos sobre o emprego de fíler calcário referem-se ao calcário calcítico. E então, surge a dúvida quanto ao uso do calcário dolomítico que tem um elevado teor de MgO.

A calcita (CaCO_3) e dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) são dois importantes minerais carbonatos encontrados na natureza. De acordo com Krishnan e Bishnoi (2018), a formação de dolomita pode ocorrer através de duas formas: a primeira é a precipitação direta da solução para formar a dolomita, e a segunda, é o processo de dolomitização em que a calcita sofre dissolução fornecendo os íons Ca^{2+} seguidos pela precipitação de dolomita de uma solução rica em íons Mg^{2+} (BANERJEE, 2016; KRISHNAN, BISHNOI, 2018). O calcário dolomítico precisa ser melhor estudado como material suplementar em matrizes cimentícias, devido a algumas formas de calcários dolomíticos que podem causar danos ao concreto como a reação de desdolomitização e outras reações expansivas relacionadas.

No entanto, estudos já mostram a utilização de calcário dolomítico na forma de fíler em adição a composições sem relatar problemas e, quando adicionado ao cimento, tem uma resistência à compressão semelhante à do cimento Portland (SCHÖNE; DIENEMANN; WAGNER, 2011; MIKHAILOVA *et al.*, 2013; ZAJAC *et al.*, 2014).

Um parâmetro importante sobre o uso de calcário dolomítico em composições ternárias é relatado por Mishra, Emmanuel e Bishnoi (2019). A mudança de temperatura influencia as propriedades mecânicas dos sistemas cimentícios hidratados, e apesar de extensas pesquisas sobre hidratação de cimento a diferentes temperaturas, o comportamento de hidratação de cimentos ternários misturados ainda não é claro segundo os autores.

Estudos mais recentes sobre o impacto da dolomita mostram informações importantes. Bullerjahn *et al.* (2020), estudaram fontes de aluminossilicatos na presença de dolomita misturados a brucita em pastas e argamassas, para investigar o impacto da dolomita com as outras fontes de óxido de cálcio e magnésio. O estudo de hidratação dos diferentes cimentos demonstra que a presença do novo MCS resulta em uma maior quantidade de portlandita formada, na estabilização da etringita sobre o monossulfato e na formação de estratlingita junto com o hemicarboaluminato.

Jin *et al.* (2020) testaram diferentes porcentagens de fíler calcário dolomítico (10%, 30% e 50%) curadas em diferentes temperaturas (5 °C, 20 °C e 50 °C), nas propriedades mecânicas e microestruturais do concreto. Observaram que a resistência mecânica do concreto diminui gradativamente com o aumento do fíler calcário, e a temperatura de cura a 50 °C aumenta a resistência nas idades iniciais

(3 e 7 dias), porém, reduz ligeiramente em 28 dias. Os resultados microestruturais indicaram que o fíler calcário tem efeito químico fraco, mas pode participar da hidratação do cimento.

As investigações de Xu *et al.* (2021) foram direcionadas aos produtos de hidratação e microestrutura, utilizando pastas e argamassas de cimentos misturados com calcário dolomítico curadas a diferentes temperaturas. Os resultados mostraram que não ocorreu a reação de desdolomitização com o uso da dolomita. A reação da dolomita consumiu portlandita, que por sua vez, produziu hidrotalcita e calcita, sendo que essa formação contribuiu para o aumento da resistência das amostras.

A interação do calcário fino é classificada e elaborada sob dois grandes aspectos: interações físicas e químicas de acordo com Dhandapani *et al.* (2021). As interações físicas podem se manifestar com relação à ação de preenchimento, ação de cisalhamento e empacotamento aprimorado, que altera a taxa e a extensão da reação em idades precoces. As interações químicas também modificam a cinética da reação e a montagem de fases devido à nucleação de C-S-H nas superfícies da calcita, preservação da fase etringita e formação de carboaluminatos.

Duas formas diferentes de hidratos de carboaluminato (hemicarboaluminato e monocarboaluminato) podem estar presentes na matriz de hidrato, dependendo do equilíbrio entre os íons de carbonato e aluminatos na solução dos poros. Vários fatores, como nível de substituição, tamanho de partícula, escolha do MCS (reatividade e teor de aluminatos reativos), níveis de sulfato, temperatura de cura e duração da cura podem controlar a formação de carboaluminato, o grau de reação dos MCSs e a interação química das adições de calcário (DHANDAPANI *et al.*, 2021).

Percebe-se a necessidade de investigações detalhadas no que tange o assunto de composições ternárias compostas com fílers carbonáticos de diferentes mineralogias e o uso de argilas calcinadas, uma vez que, a literatura apresenta poucas informações, principalmente relacionado ao uso do fíler calcário dolomítico que é encontrado mais facilmente em jazidas espalhadas por todo o mundo, do que o calcário calcítico. Além disso, há ainda conflito em muitas informações, como o efeito do uso do fíler calcário dolomítico devido ao conteúdo de magnésio presente no material, as reações de hidratação, resistência à compressão e se há ou não influência da temperatura de cura.

1.1 JUSTIFICATIVA

O Roteiro Tecnológico do Cimento – Potencial de redução das emissões de carbono da indústria do cimento brasileira até 2050, apresenta diversas alternativas para redução das emissões de CO₂, sendo uma dessas alternativas o uso das adições e substituição do clínquer, relatando que um aumento no uso das adições e substituição do clínquer reduziria cerca de 290 milhões de toneladas de CO₂ ou 69% da mitigação cumulativa de emissões de CO₂ até 2050 (SNIC, 2019). Além disso, o documento mostra que uma das alternativas mais promissoras nas emissões de CO₂ como material substituto é o fíler calcário, dado o caráter regional de distribuição dos demais materiais, como a escória de alto forno e cinzas volantes.

O calcário é amplamente utilizado como material cimentícios suplementar, sendo que a norma europeia EN197-1 apresenta os percentuais de substituição, que obtiveram recentes mudanças de padrões permitindo o uso em até 15% em cargas de calcário (JOHN *et al.*, 2018). Scrivener *et al.* (2018) apresentam uma promissora combinação de composição ternária também chamada de LC3, que combina calcário com argila calcinada em proporções que substitui 50% do clínquer em novas composições de cimento.

Porém, Machner *et al.* (2017) relatam que, em razão de o calcário exigido pela norma europeia ser de alta qualidade, não é possível encontrar esse recurso natural em todas as partes do mundo, e por isso outras fontes de minerais estão em foco de testes para uso, como é o caso do calcário dolomítico (ZAJAC *et al.*, 2014). Esse material tem se mostrado uma alternativa promissora com resultados próximos quando comparado ao uso do calcário calcítico, porém de acordo com Zajac *et al.* (2014), o impacto do uso da dolomita no cimento ainda não é satisfatoriamente entendido e por este motivo segundo Machner *et al.* (2018) tem sido alvo de pesquisas em andamento.

Bigadella e Salamuni (1956) classificam o calcário de acordo com o teor de MgO. São cinco tipos diferentes de calcário, em que o calcário calcítico é o material carbonático com teor de MgO menor que 1,1%. O calcário magnesiano pode haver uma variabilidade de teor de MgO entre 1,1% e 4,3%, já o teor de MgO do calcário dolomítico varia de 4,3% a 10,5%. As duas últimas classificações de calcário são as de maiores teores de MgO, o dolomito calcítico com a porcentagem de MgO entre

10,5% a 19,1% e o dolomito que concentra o maior teor de MgO, entre 19,1% a 22,0%.

A versão atual da NBR 16697 (ABNT, 2018) não limita o uso de óxido de magnésio (MgO) para os cimentos do tipo CP II-E, CP II-F, CP II-Z, CP III e CP IV, porém para cimentos do tipo CP I, CP I-S, CP V e o cimento branco estrutural são limitados o uso do teor de magnésio em 6,5%. Cabe ressaltar que a norma faz um adendo a cimentos resistentes a sulfatos derivados do cimento do tipo CP V, em que não há limitação de MgO e resíduo insolúvel na composição. Diante disso, mesmo com poucas pesquisas na área no país, o filer calcário dolomítico pode ser uma opção a ser incorporado em composições cimentícias, em elevados teores.

Em Rondônia, de acordo com Oliveira (2015), as jazidas de calcário dolomítico estão localizadas nas regiões de Pimenta Bueno, Chupinguaia e Nova Brasilândia. Juntas, essas regiões são responsáveis por mais de 380 mil toneladas de calcário dolomítico produzido no estado, já a produção no Brasil foi de mais de 43 milhões de toneladas durante o ano de 2019 (ABRACAL, 2019). Além disso, a produção e a reserva de calcário no ano de 2019 no mundo, fechou em quase 430 milhões de toneladas de acordo com a USGC, o que confirma o amplo interesse de utilização deste mineral em todo o mundo.

Em Rondônia, a indústria de cimento instalada na capital transporta o clínquer pronto do estado vizinho (Mato Grosso) por não ter jazidas de calcário calcítico, o que envolve logística e transporte, também contribuindo para as emissões de CO₂. Mas, Rondônia é um estado rico em calcário dolomítico, que não pode ser utilizado na fabricação do clínquer devido à quantidade de magnésio presente. Porém tem sido analisado por alguns autores o uso desse tipo de calcário como filer para composições ternárias, necessitando ainda de estudos mais detalhados. Segundo a literatura para verificar as reações geradas pelos produtos de hidratação dessas composições, a cura precisa acontecer em altas temperaturas, como é o caso da Amazônia Legal (Composta pelos Estados do Amazonas, Acre, Rondônia, Roraima, Pará, Maranhão, Amapá, Tocantins e Mato Grosso) em que a média de temperatura durante o ano é alta.

A dolomita e outros calcários de baixo grau, como o calcário dolomítico, mesmo não podendo ser utilizado na produção do clínquer, é uma fonte potencial de carbonato que pode ser combinado com argila calcinada e cimento Portland para novas composições (KRISHNAN; BISHNOI, 2018). Pesquisas de Schöne,

Dienemann e Wagner (2011) e Zajac *et al.* (2014) mostram que cimentos misturados com dolomita têm um desempenho comparável ao do cimento Portland, sem nenhum efeito negativo associado a clínquer produzido a partir de calcários contendo dolomita.

Os estudos de Zajac *et al.* (2014) apontam que a reação da dolomita é lenta em temperaturas normais (20°C), e por isso não é possível observar muitas reações. Machner *et al.* (2018) realizaram estudos em diferentes temperaturas de cura e mais elevadas (20 °C, 38 °C e 60 °C) com intuito de acelerar a reação da dolomita e estudar seus produtos de reação, e com os resultados obtidos, foi possível observar notavelmente mais reações em temperaturas elevadas.

De acordo com Jordani (2020), um dos principais componentes limitantes na fabricação de materiais cimentícios é o óxido de magnésio (MgO) ou magnésia. Uma das implicações causadas pelo magnésio de acordo com Salomão, Amaral e Pandolfelli (2010) é o efeito de expansão volumétrica aparente, que representa em torno de três vezes a expansão do volume na reação de hidratação do MgO. O outro efeito é referente à utilização de partículas parcialmente hidratadas de MgO na fabricação de concretos (MEHTA; MONTEIRO, 2014). Mas, estudos de John *et al.* (2018) destacam que a utilização de fíler calcário de alto teor de MgO em matrizes cimentícias podem ser consideradas uma tecnologia inovadora.

Portanto, fica claro a grande necessidade de entender se o conteúdo de magnésio presente no calcário dolomítico influencia nas reações de hidratação das composições ternárias na matriz cimentícia. Sendo ainda que nesta pesquisa, essa avaliação da influência da mineralogia no comportamento do cimento, foi investigada em função da temperatura, uma vez que quando se emprega concretos de grande volume, essas temperaturas são elevadas, ainda mais em ambientes em que as temperaturas já são elevadas, como é o caso da Amazônia Legal.

O avanço do estudo sobre o uso do calcário dolomítico é relevante, pois também visa a viabilização do uso de materiais locais, uma vez que existem cidades/estados em que as distâncias de transporte são muito grandes e, por isso, a importância de estudar a mineralogia de filers carbonáticos disponíveis em distâncias menores das cimenteiras, o que contribui para a redução das emissões de CO₂ causadas pelo transporte por longas distâncias de outros materiais, como o calcário calcítico.

1.2 OBJETIVOS

Os objetivos do trabalho são divididos em objetivo geral e objetivos específicos, apresentados na sequência.

1.2.1 Objetivo geral

O objetivo geral dessa pesquisa é avaliar a hidratação de composições ternárias compostas com fílers carbonáticos de diferentes mineralogias e argila calcinada oriundos da região amazônica.

1.2.2 Objetivos específicos

Para chegar ao objetivo geral, foram trabalhados os seguintes objetivos específicos:

- a) Investigar a influência do fíler dolomítico nas reações do cimento Portland;
- b) Investigar a influência da temperatura de cura no comportamento dos cimentos ternários com diferentes fílers carbonáticos;
- c) Investigar os produtos hidratados no sistema LC3;
- d) Avaliar a interação entre o alumínio e o magnésio no sistema LC3.

1.3 ESTRUTURA DA PESQUISA

A presente pesquisa está dividida em cinco capítulos.

O capítulo um apresenta uma breve introdução ao tema da tese e a sua importância, seguido pela justificativa da proposta de estudo e os objetivos.

O capítulo dois descreve a revisão bibliográfica dos assuntos pertinentes ao tema de pesquisa, com enfoque na hidratação de composições de LC3 na presença de fíler calcário dolomítico.

O capítulo três contempla o programa experimental da pesquisa, os materiais e métodos utilizados no estudo, bem como o programa experimental executado e os resultados de caracterização dos materiais para a composição ternária.

No capítulo quatro são apresentadas as análises e discussões pertinentes para cada técnica aplicada.

Enfim, o quinto capítulo descreve as conclusões da pesquisa, buscando também registrar sugestões de continuidade do estudo a partir dos resultados obtidos nesta pesquisa, focando no aprofundamento do tema.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Pesquisas de Martirena e Scrivener (2012) mostram que desde 2005, estudos realizados entre a Ecole Polytechnique Federal de Lausanne (EPFL), na Suíça, e a Universidad Central de las Villas, em Cuba, vem levantando a possibilidade da confecção de um cimento baseado na combinação entre a argila calcinada e o um material carbonático finamente moído (cálcario), que juntos permite a substituição de 50% do teor de clínquer.

De acordo com estudos de Scrivener *et al.* (2018), John *et al.* (2018) e Dhandapani e Santhanam (2020), uma das soluções de destaque com capacidade para atender ao volume de demandas na produção de cimento é o uso de argila calcinada e calcário. Cimentos ternários são aqueles possíveis de obter um baixo teor de clínquer, substituindo-o parcialmente por uma combinação de dois materiais cimentícios suplementares (MCS) e que vem ganhando destaque na industria (KRISHNAN *et al.*, 2018).

A mistura de cimento Portland, calcário e argila calcinada é conhecida como cimento de argila calcinada em calcário, chamado de LC3. Scrivener (2014) já previa em seus estudos sobre o futuro do cimento o LC3, que a mesma conceitua como um sistema aglutinante ternário que consiste em argila calcinada e calcário usado em conjunto para fazer um cimento composto. A autora ainda relata em seu estudo algumas vantagens do cimento tipo LC3, como o custo de produção que é mais barato ou similar ao do cimento comum, que o LC3 pode ser produzido utilizando os equipamentos já existentes em uma fabrica de cimento e ainda, que o uso do LC3 não exigirá grandes alterações na tecnologia do concreto.

Neste estudo serão discutidas as principais características e propriedades conferidas as composições ternárias/LC3, a partir do uso de argilas calcinadas e calcário dolomítico investigando principalmente a microestrutura e os produtos de hidratação em pastas, buscando entender qual a influência do magnésio nessas composições.

2.1 ARGILAS CALCINADAS

Avet, Boehm-Courjault e Scrivener (2019) mostram que MCSs tradicionais, como cinzas volantes e escórias de alto-forno, estão cada vez mais escassos

enquanto a demanda por cimento não para de crescer. Garg e Skibsted (2016) e Schulze e Rickert (2019), relatam que as argilas são encontradas com facilidade em depósitos sedimentares na crosta terrestre e que são ricas em alumina e sílica, que auxiliam na condução da reação pozolânica em um cimento composto.

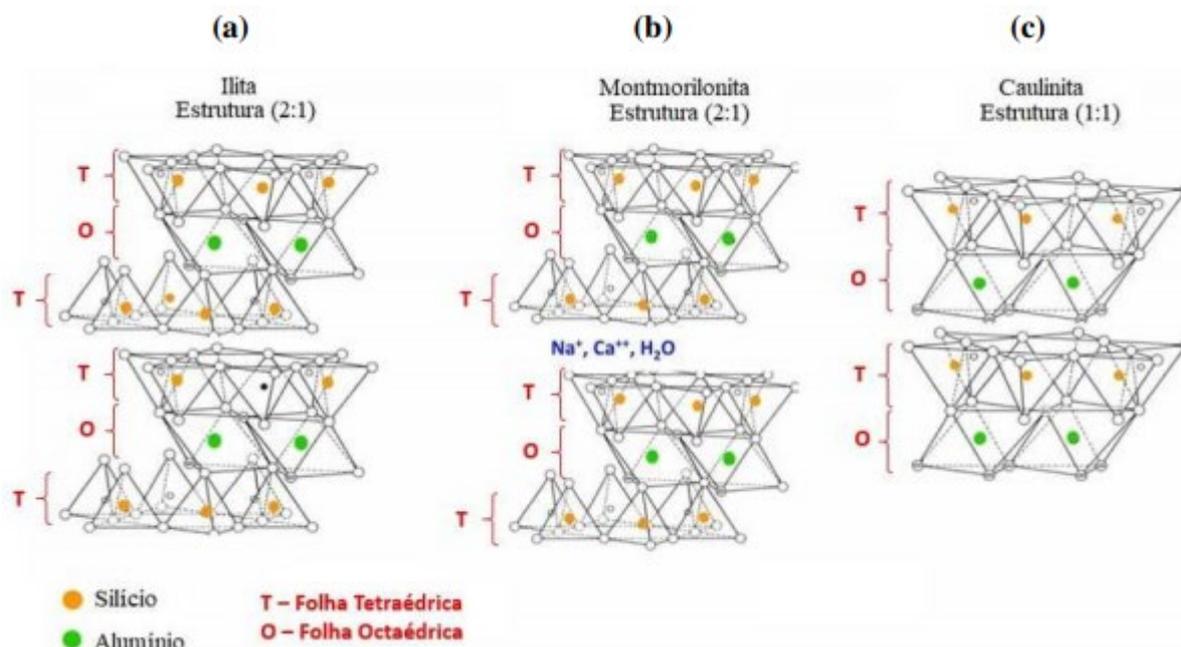
As argilas por si só, não apresentam atividade pozolânica, e para que a estrutura cristalina dos argilominerais seja modificada, é preciso passar por tratamentos térmicos de acordo com Dal Molin (2010). Mehta e Monteiro (2014), relatam que as argilas apresentam uma pequena atividade pozolânica em seu tamanho original, porém, depois que são cominuídas, a atividade pozolânica aumenta proporcionalmente ao crescimento da área superficial.

De acordo com a NBR 12653 (ABNT, 2015), as argilas calcinadas são materiais provenientes da calcinação de certas argilas, submetidas a temperaturas, que em geral, estão entre 500 °C e 900 °C, que tenha atividade pozolânica, ou seja, que garanta a sua reatividade com o hidróxido de cálcio formando compostos com propriedades ligantes.

Para entender melhor a estrutura atômica dos minerais de argila, Bergaya e Lagaly (2013), explicam que minerais de argila ou os filossilicatos hídricos são constituídos essencialmente por folhas tetraédricas (T) e octaédricas (O). Uma variedade de cátions (Si^{4+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} etc.) preenchem as folhas T e O que compartilham um plano comum de átomos de oxigênio. Na maioria dos casos, os minerais de argila são classificados com base no arranjo alternativo dessas folhas de T e O, e trabalhos mais antigos como, Gomes (1988), também já afirmava isto, que a forma em que as folhas tetraédricas e octaédricas estão arranjadas é que diferenciam os argilominerais entre si. Ainda de acordo com Bergaya e Lagaly (2013), a maioria das argilas que ocorrem naturalmente pode ser classificada como 1:1 (TO), 2:1 (TOT) ou minerais de camada mista (interestratificados).

As argilas calcinadas do tipo 1:1 são compostas por argilas com alto teor de caulinita ($\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) que também são conhecidas como “metacaulim”, já as argilas do tipo 2:1 são aqueles argilominerais que tem variações em suas camadas sendo disposta de forma mista como a illita e a montmorilonita (GARG; SKIBSTED, 2016). A Figura 1, mostra através de uma imagem a disposição do silício e alumínio, bem como das folhas tetraédricas e octaédricas.

Figura 1 – Estrutura cristalina dos argilominerais



Fonte: Bibi *et al.* (2016).

A maior parte dos estudos com argilas calcinadas estão direcionados a minerais específicos da argila (como caulinita, montmorilonita e ilita), reatividade pozolânica e temperatura de calcinação. Estudos de Fernández López *et al.* (2011), mostram que a maior atividade pozolânica a temperaturas de ativação mais baixas é da caulinita, em seguida vem a montmorilonita, enquanto, mesmo em altas temperaturas de calcinação, a ilita, esmectita e sepiolitas de camada mista exibem uma reatividade pozolânica moderada a baixa.

Estudos de Teklay *et al.* (2015) mostram que a caulinita é um dos minerais de argila mais abundantes na crosta terrestre, e é uma substituição parcial promissora do clínquer, após a calcinação adequada. Argilas contendo caulinita são encontradas facilmente, e seu potencial como MCS ainda não foi totalmente explorado pela indústria. Além disso, de acordo com Hollanders *et al.* (2016), são as que apresentam melhores resultados entre as diferentes classes das argilas.

Porém as argilas encontradas na natureza raramente são depósitos altamente puros, mas sim argilas comuns, contendo diferentes minerais de argila e também minerais não argilosos associados. Em um estudo que avaliou a qualidade da argila calcinada para substituição de cimento, Avet *et al.* (2016) explicam a eficácia da argila caulinita de baixo grau (<40% de teor de caulinita) onde a relevância e a aplicabilidade dessa argila calcinada de grau inferior nas propriedades do concreto

de LC3, precisam ser mais exploradas. Ainda, em um estudo, Avet e Scrivener (2018) reforçam que há poucas informações relativas ao uso de argilas calcinadas com um menor teor de caulinita que têm um potencial muito maior como substituto do clínquer.

Estudos de Hollanders *et al.* (2016) mostram que o processo de produção de argila calcinada consome menos energia devido às temperaturas mais baixas de queima e à ausência da reação de descarbonatação. Na fase de calcinação, o Si e o Al podem reagir quimicamente à temperatura ambiente com o Ca(OH)_2 (portlandita), formado durante a hidratação do cimento, na presença de água para formar compostos que possuem propriedades cimentícias.

Os estudos de Shekarchi *et al.* (2010), Said-Mansour *et al.* (2011) e Mohammed (2017) avaliaram o uso de argilas calcinadas em forma de caulinita, esmectita, moscovita, illita e montmorilonita como substituto de Cimento Portland comum em muitas aplicações. Ainda os mesmos autores, descobriram que houve uma melhora da trabalhabilidade, redução do calor de hidratação, desenvolveu mais resistência, e com o tempo, reduziu os danos estruturais durante a vida útil causados pela carbonatação, congelamento/degelo e penetração de cloretos e gases.

No caso das argilas calcinadas, um dos principais desafios é entender as mudanças em escala atômica na estrutura da argila quando submetida a processos de tratamento térmicos. Em seus estudos, Schulze e Rickert (2019) relatam que as argilas sofrem alterações durante o tratamento térmico e essas alterações podem ser positivas e/ou negativas na reatividade da argila calcinada. Neste caso, algumas fases minerais, como a illita somente são ativadas em temperaturas altas, por outro lado, estudos anteriores, mostram que, à medida que ocorrem os processos de sinterização, a superfície específica da argila é reduzida, e as recristalizações diminuem a reatividade da argila (COSTA; MASSAZZA, 1977).

Estudos de Schulze e Rickert (2019) mostram que as reações que ocorrem durante a calcinação das argilas podem ser divididas em transformações térmicas dos próprios minerais argilosos e nas reações entre os diferentes tipos de minerais da argila. A temperatura de queima adequada é aquela que causa a desestruturação e o colapso do argilomineral, que por sua vez torna reativo os óxidos de silício, alumínio e ferro e se distribuem em um material com uma área superficial elevada (ZAMPIERI, 1989).

As argilas são ativadas termicamente quando o tratamento térmico – entre 550–900 °C – produz a desidroxilação de minerais argilosos para obtenção das fases de aluminossilicato amorfo (AS₂, AS₄), impedindo então a formação de mulita no AS₂. As fases amorfas reagem com o CH na presença de água, produzindo um composto cimentante como C-S-H e alguns hidratos da fase portadora de alumina (SAMET *et al.*, 2007; FERNÁNDEZ *et al.*, 2010).

De acordo com estudos de Tironi *et al.* (2013), o tratamento térmico ideal que engloba a temperatura, tempo de permanência e resfriamento para ativação de diferentes argilas é avaliado medindo a atividade pozolânica do material que está sendo calcinado.

A literatura fornece informações diferentes sobre a temperatura e tempo de calcinação de argilas, e, isso explica por que os minerais argilosos têm uma grande variedade. Segundo Souza e Dal Molin (2005), em minerais argilosos com a ativação de temperatura entre 550 °C a 950 °C, é possível obter fases ricas em alumina e sílica com estruturas relativamente desordenadas, que apresentam reatividade pozolânica.

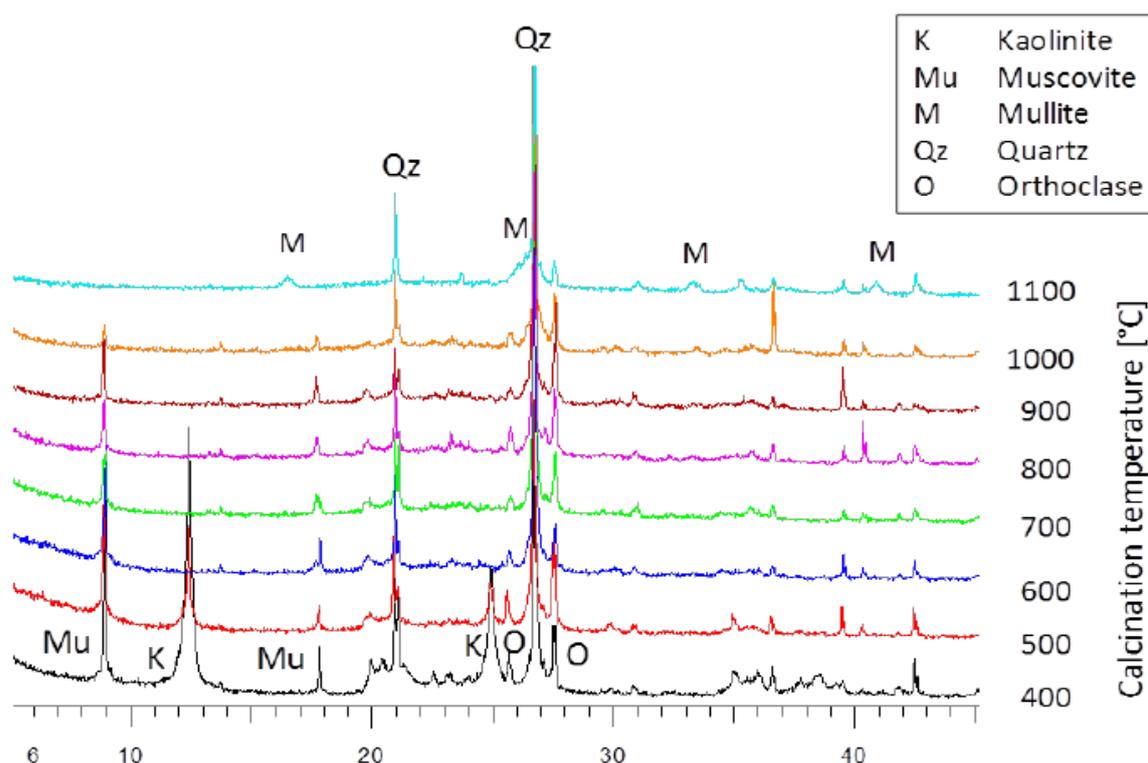
Quanto à temperatura de calcinação, em suas pesquisas, Fernandez *et al.* (2011) examinaram três argilas padrão, comparando caulinita com ilita e montmorilonita, utilizando dados de análises termogravimétricas diferenciais (DTG). Concluíram que as temperaturas de calcinação ideal para essas argilas foram de 600 °C para caulinita e 800 °C para ilitas e montmorilonita, sendo que, após essas temperaturas já houve uma perda mínima de massa devido à desidroxilação. Em concordância parcial, estudos de Alujas *et al.* (2015) mostram que a caulinita é totalmente desidroxilada nas temperaturas ente 600 °C e 700 °C, já o colapso da estrutura da ilita e a detecção de fases cristalinas, como mulita e cristobalita são observadas paralelamente na faixa de 900 °C.

Teklay *et al.* (2015), mostram que a calcinação da caulinita em temperaturas moderadas (450–800 °C), causa uma liberação de água da estrutura e produz metacaolinita amorfa, que é um material pozolânico eficaz. Já estudos de Hollanders *et al.* (2016), relatam que a calcinação das argilas ocorre na faixa de temperatura de 600°C e 850°C, e resulta na desidroxilação da argila, através da qual uma fase amorfa é formada, vindo a concordar com estudos de Teklay *et al.* (2015) nesse último ponto.

Scrivener *et al.* (2018) mostram em seus estudos que a temperatura ideal de calcinação está entre 700 °C e 850 °C. Gmür, Thienel e Beuntner (2016) realizaram uma comparação entre argilas calcinadas a temperaturas de 750 °C e 850 °C, sendo que os resultados com a argila calcinada a 850°C apresentaram melhor resistência mecânica.

Estudos de Danner e Justnes (2018), realizados com dois tipos de argilas diferentes, uma rica em caulinita e outra em esmectita, concluíram que ambas as argilas calcinadas apresentaram uma maior reatividade pozolânica entre 600 e 800 °C, de acordo com os difratogramas de raios X (DRX) apresentados nas Figura 2 e 3, onde a Figura 2 apresenta o DRX da argila rica em caulinita e a Figura 3 apresenta o DRX da argila rica em esmectita.

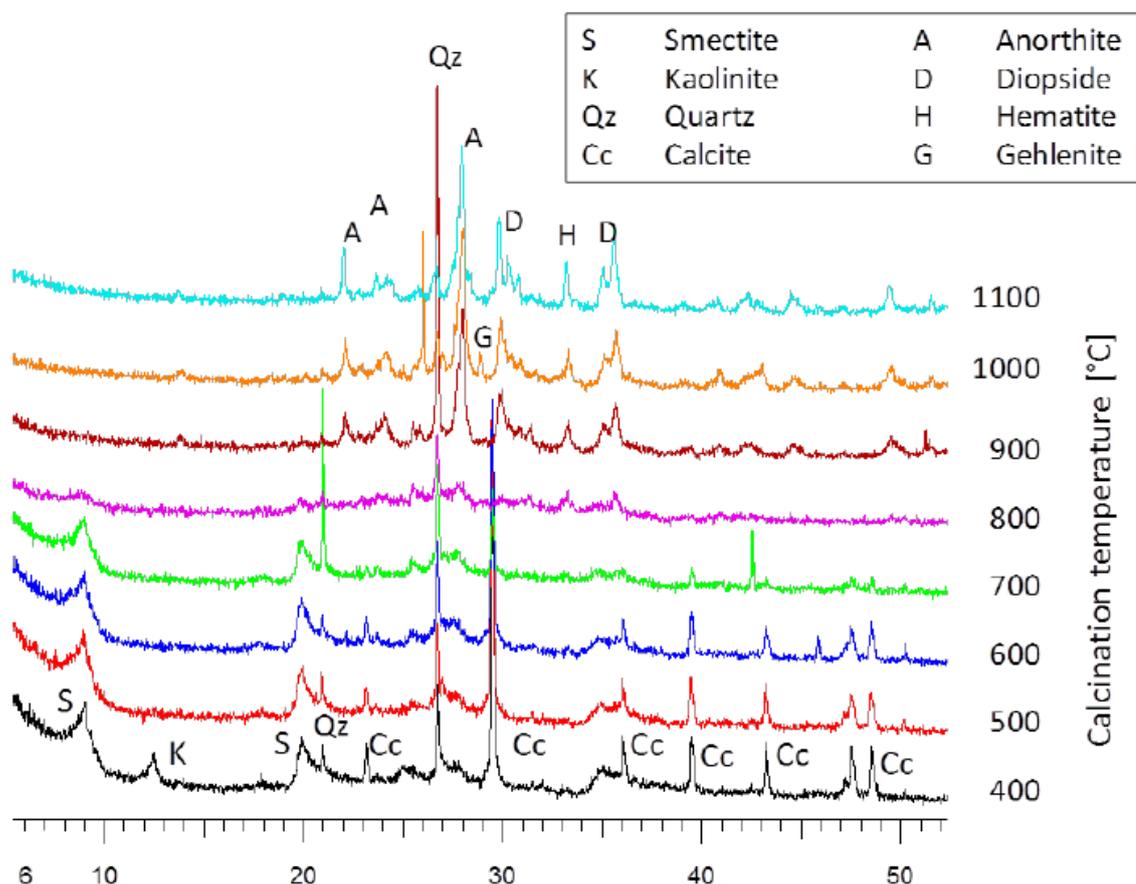
Figura 2 – Difratograma de raios X da argila rica em caulinita



Fonte: Danner e Justnes (2018).

De acordo com Danner e Justnes (2018), é possível verificar na Figura 2 que a caulinita desapareceu acima de 600 °C, possivelmente por causa da desidroxilação da estrutura mineral da argila e transformação em metacaulim. Os picos de moscovita são visíveis até 1000 °C, e a recristalização da mullita foi observada a 1100 °C. A Figura 3 apresenta o DRX da argila rica em esmectita.

Figura 3 – Difratoograma de raios X da argila rica em esmectita



Fonte: Danner e Justnes (2018).

Na Figura 3, Danner e Justnes (2018) observaram que a calcita foi totalmente decomposta em 800°C, e o pico da esmectita diminuiu continuamente de 400 a 800°C, desaparecendo completamente em 900°C. Foi observado também a recristalização de anortita, diopside, volastonita e hematita entre 900 a 1100°C. Além disso, os resultados de Danner e Justnes (2018) concordam com outros estudos, onde mostram que, a argila rica em caulinita apresentou maior reatividade pozolânica do que a argila rica em esmectita, a taxa de resfriamento não teve efeito identificado na reatividade pozolânica das argilas calcinadas e por fim, que o tempo de permanência diminuído de 120 para 30 minutos aumentou a reatividade pozolânica.

Em relação ao tamanho de partículas, Malhotra e Mehta (1996) relatam que tanto o tamanho de partícula quanto à superfície específica são alguns entre os principais fatores que podem garantir a alta atividade pozolânica do material.

Cabe ressaltar que, durante o tratamento térmico as partículas se aglomeram e isso resulta em um aumento da granulometria. Nesse caso, após a calcinação das argilas, para alcançar todo o potencial da atividade pozolânica é necessário a moagem. Danner e Justnes (2018), mostraram em seus estudos que o tamanho das partículas (<10 µm) teve o efeito mais forte na reatividade pozolânica e que um menor tamanho das partículas aumentou a reatividade pozolânica das argilas calcinadas.

Ferreiro *et al.* (2019) investigaram a trabalhabilidade e o desempenho da resistência à compressão para cimentos compostos com substituição de 35% para duas argilas calcinadas (a maioria contendo minerais de argila 2:1) e misturas com calcário. As argilas naturais foram calcinadas a diferentes temperaturas e com diferentes granulometrias, mas cominuídos para partículas de 45 µm após a calcinação. Concluíram que tanto a temperatura de calcinação quanto a finura da argila bruta tiveram um efeito notável na morfologia, cinética e no grau de reação a longo prazo das partículas calcinadas resultantes, o que ficou evidente nos dados sobre a trabalhabilidade e desenvolvimento de resistência dos cimentos misturados em argamassa.

2.2 CALCÁRIO DOLOMÍTICO

Os pós de calcário melhoram as propriedade mecânicas e a durabilidade do concreto, pois eles tem um efeito de preenchimento físico que ajuda a tornar a estrutura do concreto mais compacta (QINFEI *et al.*, 2019). A dolomita é o principal mineral carbonato das rochas sedimentares, já a calcita em uma extensão consideravelmente menor (MORSE; ARVIDSON, 2002).

A literatura trás uma grande variação para classificação do cálcario que inclusive torna um pouco confuso essa classificação. Pettijohn (1957), apresenta uma classificação de acordo com a porcentagem de óxido de magnésio (MgO) contido na rocha, conforme Tabela 1.

Tabela 1 – Classificação de calcário pela porcentagem de MgO

Denominação	MgO (%)
Calcário calcítico	0,0 a 1,1
Calcário magnesiano	1,1 a 2,1
Calcário dolomítico	2,1 a 10,8
Dolomito calcítico	10,8 a 19,5
Dolomito	19,5 a 21,7

Fonte: Pettijohn (1957).

Já Bissell e Chilingar (1967), classificam de forma diferente, que é em função da relação Ca/Mg na composição da Rocha Calcária, conforme Tabela 2.

Tabela 2 – Classificação de calcário em função da relação Ca/Mg

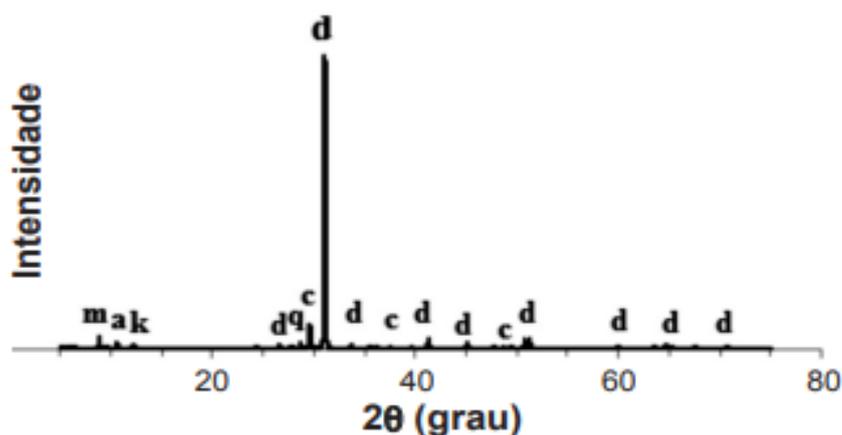
Denominação	Ca/Mg (%)
Calcário altamente dolomítico	4,74 a 16
Calcário dolomítico	16 a 60
Calcário magnesiano	60 a 105
Calcário calcítico	> 105

Fonte: Bissell e Chilingar (1967).

De acordo com Cyr, Lawrence e Ringot (2005), características como a distribuição granulométrica, diâmetro das partículas, e área superficial específica, são fatores dominantes para a que o fíler possa alterar a hidratação do cimento de forma eficiente.

Com relação a composição de fases do calcário dolomítico apresentada pela difração de raio-x, as fases mostradas na literatura são diferentes a depender de cada estudo. Os estudos de Souza e Bragança (2013) mostram o DRX do calcário dolomítico utilizado em seus estudos (Figura 4), e as fases encontradas foram: a – argilomineral; c – calcita; d – dolomita; k – caulinita; m – muscovita; e q – quartzo.

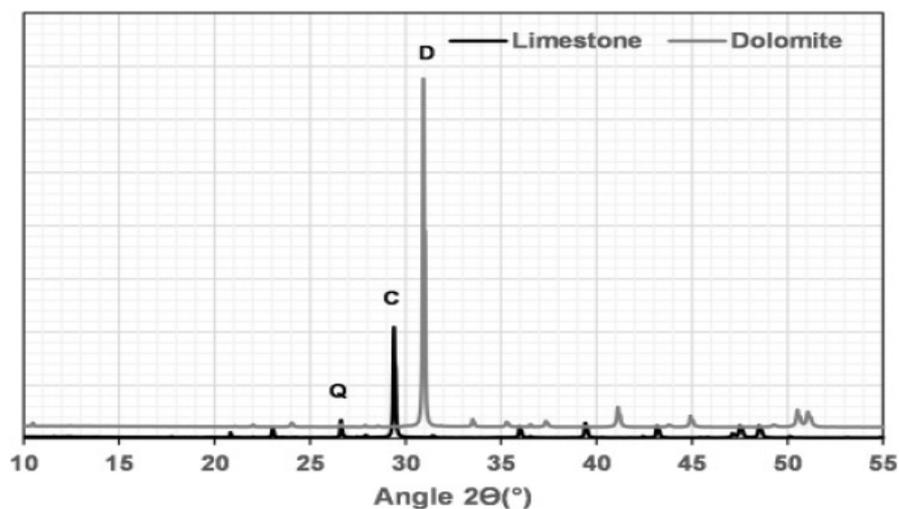
Figura 4 – Difratoograma de raios X do calcário dolomítico utilizado no estudo



Fonte: Souza e Bragança (2013).

Krishnan e Bishnoi (2018), na difração de raio-x do calcário e dolomita usada no estudo, apenas identificam as fases de dolomita, calcita e quartzo, como mostrado na Figura 5.

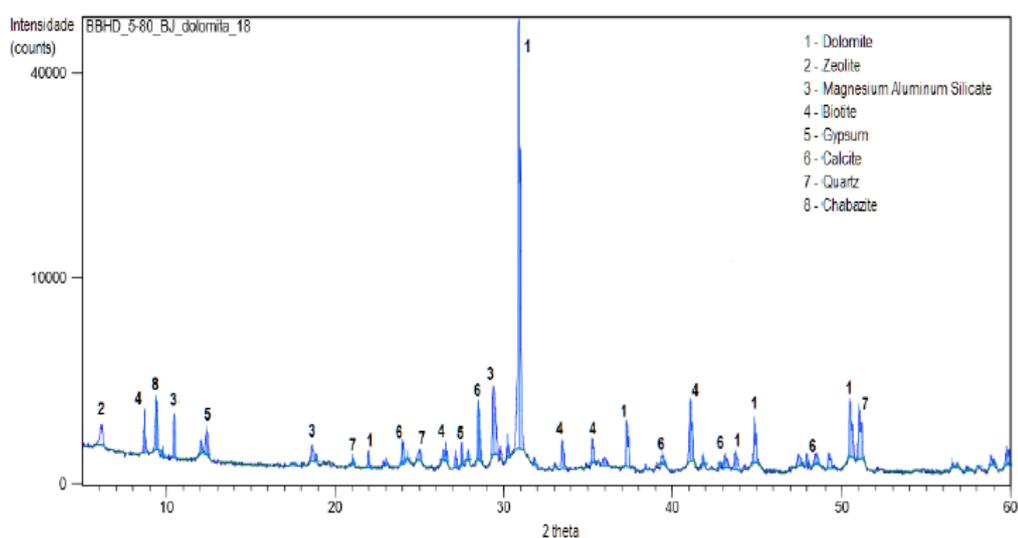
Figura 5 – Difratoograma de raios X do calcário e dolomita utilizada pelos autores



Fonte: Krishnan e Bishnoi (2018).

Já no estudo de Jordani (2020), são identificadas várias fases de picos que aparecem no difratograma de raios X do calcário dolomítico em estudo pela mesma, como mostrado na Figura 6. Porém, ainda existem picos ao qual as fases não foram identificadas.

Figura 6 – Difratoograma de raios X do calcário dolomítico



Fonte: Jordani (2020).

Machner *et al.* (2017) relatam que a adição de calcário finamente moído ao cimento Portland afeta a hidratação de duas maneiras, o primeiro é o efeito físico do calcário moído finamente, que também é conhecido como efeito de preenchimento, e a outra é que diferentemente do que se pensa que o calcário é um material inerte, alguns autores mostram reações do calcário quando adicionado ao cimento Portland (MATSCHEI, LOTHENBACH, GLASSER, 2007; LOTHENBACH *et al.*, 2008; AQUEL; PANESAR, 2016).

O uso da dolomita como componente do cimento é raro de acordo com Zajac *et al.* (2014). Estudos de Krishnan e Bishnoi (2018), mostram que o calcário dolomítico de acordo com a Norma Europeia de Cimento, EN 197-1 que define os requisitos mínimos para a utilização de calcário como material cimentício não é adequado para fabricação de clínquer, porém, que pode ser utilizado no cimento de duas formas diferentes, como substituição parcial do cimento Portland ou agregado para produção de concreto. Além disso, o calcário exigido pela norma citada, não está disponível em todos os lugares do mundo, logo, outras fontes estão em foco de pesquisas, como as rochas dolomíticas, que tem se mostrado uma alternativa promissora.

Krishnan e Bishnoi (2018) mostram ainda que, o calcário dolomítico não pode ser usado na produção do clínquer por conta da presença de dolomita, uma vez que, nos estágios mais avançados da hidratação do cimento, a dolomita se decompõe no forno e forma periclásio (MgO) que por sua vez, forma brucita ($Mg(OH)_2$). A formação de brucita através da periclásio é uma reação expansiva o que torna o cimento sem utilização, portanto, os estudos de Scrivener (2014) mostram que o calcário dolomítico é inadequado para ser usado na composição do clínquer, mas é viável a utilização na mistura com o clínquer, que pode haver uma substituição de até 15% do clínquer pelo calcário dolomítico, uma vez que não irá mais ao forno.

French e Poole (1974) relatam que uma das reações a ser estudada com o uso de dolomita nas misturas de cimento é a de desdolomitização (Equação 1), onde a dolomita reage com a portlandita, podendo causar expansão nos concretos. Além disso, é preciso tomar cuidado com a reação álcali-carbonato (RAC) que ocorre entre alguns calcários dolomíticos e as soluções alcalinas nos poros do concreto. Galí *et al.* (2001), complementam dizendo que temperaturas mais altas e a maior alcalinidade também favorecem a reação de desdolomitização. Porém, Grattan-Bellew *et al.* (2010) e Katayama (2010) afirmam que ainda não está claro o

mecanismo de desdolomitização e que a deterioração nos concretos atribuídos a RAC, pode não ter sido causada pela reação de desdolomitização, sugerindo então que mais estudos são necessários nessa área.



Vários autores relatam que a taxa de reação da desdolomitização é muito lenta na temperatura ambiente, porém que pode ser significativamente aumentada, com o aumento da temperatura de cura (GALI *et al.*, 2001; GARCÍA *et al.*, 2003).

O impacto da dolomita no desempenho do cimento Portland começou a ser estudado (GALÍ *et al.*, 2001; ZAJAC *et al.*, 2014), porém ainda deixa aberturas quanto as reações de hidratação desses cimentos. Os estudos de Zajac *et al.* (2014) relatam que a dolomita pode interagir com a pasta de cimento hidratado, assim como a calcita, fornecendo para a solução o CO_3^{2-} . Dessa forma, a dissolução da dolomita na matriz de cimento pode resultar na formação de produtos semelhantes à dissolução do calcário, que são hemicarbonato ($\text{C}_3\text{A} \cdot 0.5\text{CaCO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) e monocarbonato ($\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$) ao invés de monossulfato, e isso evita a decomposição da etringita, melhorando a resistência.

Estudos sobre a dissolução da dolomita e calcita em condições diferentes foram relatadas anteriormente (MORSE; ARVIDSON, 2002). Os resultados de Pokrovsky *et al.* (2009) mostraram que a taxa de dissolução da dolomita é consideravelmente menor do que a do calcário calcítico a 25 °C e 60 °C. Chou, Garrels e Wollast (1989) relatam que as taxas de dissolução da dolomita e calcita diminuem com o aumento pH, e de acordo com Pokrovsky *et al.* (2009), aumentam com o aumento da temperatura, o que também é identificado por outros autores (ZAJAC *et al.*, 2014; ZHANG; GLASSER; SCRIVENER, 2014).

Os estudos de Machner *et al.* (2017) afirmam que com a adição de materiais finos ao cimento Portland são fornecidos locais adicionais de nucleação, o que durante a hidratação do cimento facilita a formação de hidratos. Além disso, em sistemas que parte do cimento é substituído por outro material, a proporção água/cimento aumenta quando a proporção água/sólido é mantida constante e isso aumenta o grau de reação do cimento.

2.3 HIDRATAÇÃO DE CIMENTO PORTLAND

A formação de fases hidratadas se dá a partir do processo de hidratação do cimento Portland, e confere ao cimento endurecido todas as propriedades mecânicas desejadas (LEÃO, 2019). Do ponto de vista acadêmico, segundo Bullard *et al.* (2011), os fenômenos químicos e microestruturais que caracterizam a hidratação do cimento são complexos e interdependentes, dificultando a resolução dos mecanismos individuais ou dos parâmetros que determinam suas taxas.

De acordo com Fröhlich (2019), os principais compostos do clínquer Portland são os silicatos e aluminatos, sendo eles os: C_3S , C_2S , C_3A e C_4AF . Há também outros óxidos em quantidades pequenas como MgO , K_2O , Na_2O , Mn_2O_3 e TiO_2 , que segundo Neville (2016) são chamados de óxidos secundários, por aparecerem em menor quantidade na composição do cimento.

Segundo Neville (2016), a hidratação do cimento ocorre devido a reação dos compostos do cimento anidro com a água, sendo que os principais produtos formados são o silicato de cálcio hidratado (C-S-H), $Ca(OH)_2$ conhecido como Portlandita, a etringita, o monosulfoaluminato ou monocarboaluminato. Essas reações são exotérmicas, ou seja, ocorrem com a liberação de calor e promovem o aquecimento da mistura de concreto.

O silicato tricálcico (C_3S) é o componente em maior quantidade na composição do cimento, sendo o composto mais importante do cimento Portland. O C_3S que contribui para o endurecimento da pasta hidratada e para o ganho de resistência nas primeiras idades. Já o C_2S (silicato dicálcico) auxilia na resistência em idades mais avançadas (FRÖHLICH, 2019).

A hidratação dos compostos do C_3S e C_2S formam o silicato de cálcio hidratado (C-S-H) e Portlandita ($Ca(OH)_2$) de acordo com Mehta e Monteiro (2014). Já a formação de produtos a partir das fases de aluminatos (C_3A e C_4AF), ocorre em proporções bem menores quando comparados aos silicatos, mas são importantes devido ao comportamento durante a hidratação e como se relacionam com as outras fases (FRÖHLICH, 2019).

Uma grande quantidade de calor de hidratação é liberada quando o C_3A reage com a água, sendo esse processo desacelerado através da inserção da gipsita. Neville (2016) explica que devido a rápida solubilização da gipsita que consequentemente enfraquece a solubilidade do C_3A , pela presença de hidroxilas,

álcalis e íons de sulfato, ocorre a desaceleração da hidratação. O primeiro produto formado é a etringita, que após todo o consumo da gipsita, pode reagir com o C_3A ainda presente e formar monossulfato.

Ainda segundo Leão (2019), outros compostos podem ser formados durante a hidratação do cimento, podendo dar origem a compostos de duas famílias distintas, as fases AFt e AFm. A fase mais importante AFt é a etringita, enquanto dentre as fases AFm tem-se o hemicarboaluminato, monocarboaluminato e o monossulfoaluminato.

Fröhlich (2019) explica que a formação do monossulfoaluminato é devido a adição da gipsita no cimento Portland, já as fases hemi e monocarboaluminato são formadas através da adição do calcário, que fornece íons de carbonatos.

Ainda Fröhlich (2019), relata que entende-se que há alterações químicas quando substituído parcialmente o cimento por MCS, e isso gerará novos produtos hidratados diferentes do cimento Portland.

2.4 HIDRATAÇÃO DE COMPOSIÇÕES TERNÁRIAS DE LC3

Qinfei *et al.* (2019) relatam que a menor temperatura de calcinação da argila calcinada aliada ao filer calcário diminuem as emissões de dióxido de carbono (CO_2) pela indústria do cimento, logo o LC3 é uma combinação promissora para um novo cimento no século XXI. A combinação de argilas calcinadas caulíníticas e filer calcário em cimentos calcários argilosos (LC3) permitem a redução do teor de clínquer a 50% para uma composição de LC3-50 (AVET *et al.*, 2019).

O LC3 é uma composição relativamente complexa, pois produz uma variedade alta de produtos de hidratação. Algumas formulações de LC3 desenvolvidas, usam argilas caulíníticas calcinadas de grau inferior (AVET *et al.*, 2016; AVET *et al.*, 2018), e usam também algumas fontes diferentes de carbonatos, como calcário, dolomita e até mesmo pó de mármore (KRISHNAN; BISHNOI, 2018; KRISHNAN *et al.*, 2018). Porém, Maraghechi *et al.* (2018) constataram que o principal fator que controla a difusividade do LC3 é o conteúdo de caulinita da argila.

Dhandapani e Santhanam (2020), relatam que esta combinação de argila calcinada com filer calcário produz uma interação química sinérgica. Anteriormente Dhandapani *et al.* (2018) e Santhanam e Dhandapani (2019) mostraram que as

propriedades mecânicas iniciais e a resistência ao cloreto são significativamente melhoradas em concreto feito com ligantes do tipo LC3.

Estudos de Barbalho (2018) relatam que no cimento LC3, a formação de novos produtos de hidratação se dá pela reação do aluminato, que é proveniente da argila calcinada, junto do carbonato de cálcio, que é o principal componente do fíler calcário na presença do hidróxido de cálcio, formando assim o carboaluminato hidratado.

A hidratação do cimento Portland tem como compostos dominantes o silicato de cálcio hidratado (C-S-H), o hidróxido de cálcio (CH), os sulfoaluminatos de cálcio e as partículas de clínquer não hidratadas. Os estudos de Krishnan *et al.* (2018) explicam que durante a hidratação do cimento portland comum, os íons de sulfato (adicionados para evitar a rápida reação) reagem com o C₃A (aluminato tricálcico) presente no cimento para formar a fase de etringita. No consumo completo de íons sulfato, a etringita formada combina com a fase C₃A para formar monossulfato. Porém, no caso da adição de calcário ou calcita, são introduzidos os íons CO₃²⁻ no sistema, resultando na modificação da montagem da fase final.

Barbalho (2018) explica que nesta composição ternária que compõe o LC3, a reação entre o fíler calcário e a argila calcinada é potencializada devido a combinação entre as adições, e isso pode contribuir com a resistência mecânica e a durabilidade do material. A explicação para isto, se dá apartir da formação do carboaluminato hidratado, que possibilita o preenchimento de vazios no sistema cimentício, e então reduz o tamanho dos poros do material. O mesmo autor ainda relata que, em função da formação do carboaluminato, ocorre ainda à estabilização da etringita e, conseqüentemente, a redução do monossulfoaluminato.

Para a proporção de composições ternárias de LC3 utilizando argila calcinada e fíler calcário, grande parte das pesquisas utilizam a relação de 2:1, encontrada através de um modelo termodinâmico pelos autores Damidot *et al.* (2011). Antoni *et al.* (2012), utilizaram a proporção 2:1 (metacaulim: fíler calcário), e os resultados mostram que a formação de fases de carboaluminato foi observado no LC3 nas primeiras idades de hidratação.

Bonavetti, Rahhal e Irassar (2001) e Antoni *et al.* (2012) relatam em seus estudos que a parte reativa da argila calcinada na presença de calcário, forma uma quantidade aumentada de fases de AFm (monocarboaluminato e hemicarboaluminato) levando a uma reatividade complementar entre a argila

calcinada e o calcário. Estudos anteriores de Matschei, Lothenbach e Glasser (2007), relatam que a estabilização de etringita rica em água e com baixa densidade, resulta em redução da porosidade e aprimoramento da resistência.

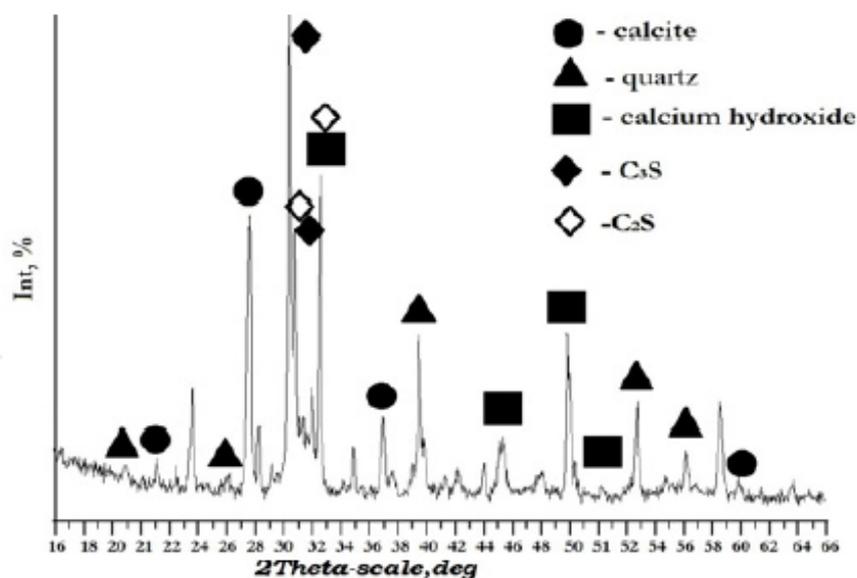
Em seus estudos, Antoni *et al.* (2012) mostram que quando se utiliza o cimento é necessário a realização de um ajuste no teor de sulfato de cálcio, em função da modificação na reatividade das fases de aluminatos pelas argilas calcinadas: quanto maior o teor de metacaulim na mistura, mais intenso e mais cedo corre o pico de aluminato que corresponde ao esgotamento de sulfato. A adição da gipsita no cimento Portland faz com que seja formado monossulfato, já a presença de carbonatos que são oriundos das adições de calcários que atuam como uma fonte de calcita (CaCO_3) formam fases como o hemi e monocarbonato (FRÖHLICH, 2019).

Em seus estudos Mishra, Emmanuel e Bishnoi (2019), realizaram uma análise entre o cimento de argila calcinada e calcário (LC3) e o cimento composto de cinzas volantes (CC) curado a 27 °C e 50 °C, e compararam com o cimento Portland comum (OPC). Os resultados mostraram que as quantidades de fases de etringita e carboaluminato reduzem significativamente quando o LC3 é curado a 50 °C.

Ainda no estudo anterior observou-se que, com o aumento da temperatura, a redução na resistência das composições de OPC e CC pode ser atribuída principalmente ao aumento na densidade de C–A–S–H, no caso do LC3, esta redução parece estar ligada a supressão da hidratação das fases de clínquer após 24h, e a redução das fases de etringita e carboaluminato. O C–A–S–H formado no LC3 pareceu estar mais misturado com outros produtos e mais distribuído homogeneamente por toda a microestrutura, levando a poros mais finos. No entanto, a distribuição do produto torna-se mais heterogênea a 50°C, levando a um aumento dos poros, apesar de não haver uma mudança significativa na densidade do produto.

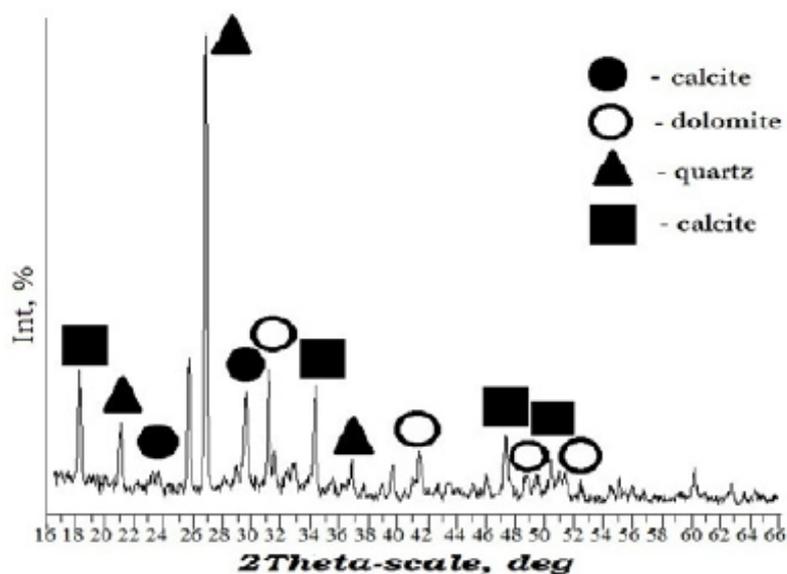
Mikhailova *et al.* (2013) em suas pesquisas utilizando o fíler dolomítico em substituição parcial ao cimento visualizaram um aumento da resistência à compressão com substituições em até 25%. Os resultados do difratograma de raios X de suas pesquisas são mostrados nas Figuras 7 e 8.

Figura 7 – Difratoograma de raios x da composição do cimento sem dolomita



Fonte: Mikhailova *et al.* (2013).

Figura 8 – Difratoograma de raios X da composição do cimento com dolomita



Fonte: Mikhailova *et al.* (2013).

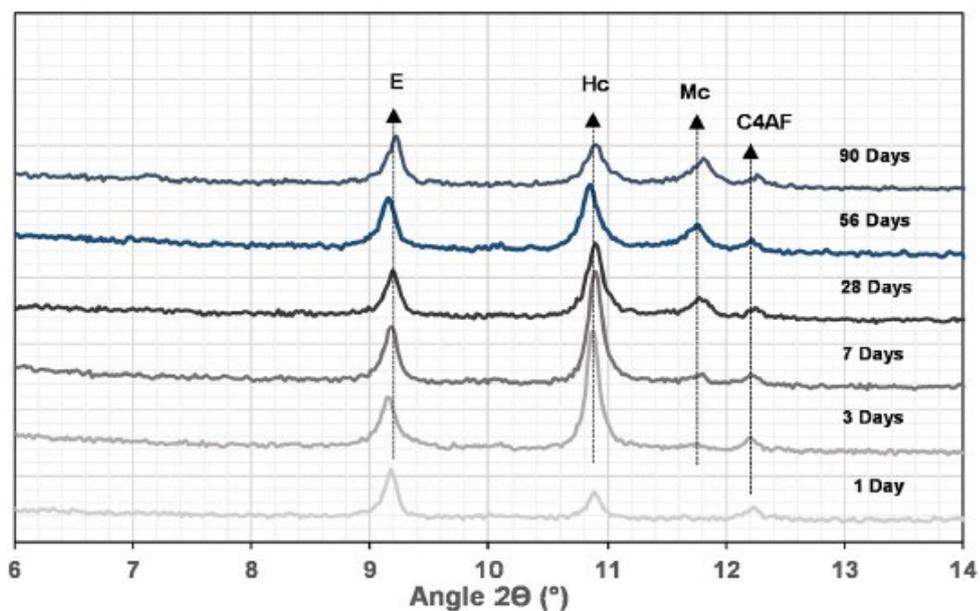
No difratograma de raios X da amostra de cimento sem dolomita, as principais linhas de reflexão correspondem aos minerais C₃S e C₂S, Ca(OH)₂ (hidróxido de cálcio) e CaCO₃ (calcita). No difratograma de raios X da amostra de cimento com dolomita é possível ver que o quartzo (composto de calcário dolomítico) que domina. Ainda de acordo com Mikhailova *et al.* (2013), também existem linhas correspondentes a hidróxido de cálcio, calcita e dolomita, no entanto, os minerais

correspondentes da linha de reflexão do cimento Portland são muito fracos, o que significa que a hidratação do cimento com substituição parcial pelo calcário dolomítico fino é mais intensa.

Zajac *et al.* (2014) estudaram composições ternárias utilizando calcário dolomítico, e explicam que a dolomita pode estar envolvida no processo de hidratação do cimento, resultando na formação de carboaluminatos e na estabilização da etringita.

O DRX da Figura 9 apresenta resultados encontrados na pesquisa de Krishnan e Bishnoi (2018), que mostram no sistema de LC3 estudado, picos agudos e distintos de etringita ($2\theta = 9,1^\circ$) em todas as idades estudadas. O hemicarboaluminato de cálcio ($2\theta = 10,8^\circ$) foi a principal fase AFm. Como no LC3, o calcário é a fonte de carbonato, a transformação do hemicarboaluminato em monocarboaluminato começa a partir de 28 dias com uma redução na intensidade do pico do hemicarboaluminato ($10,8^\circ$), e aumento da intensidade do pico do monocarboaluminato ($2\theta = 11,7^\circ$).

Figura 9 – Difratoograma de raios X da composição de LC3 hidratada



Fonte: Krishnan e Bishnoi (2018).

Portanto, Krishnan e Bishnoi (2018) alcançaram resultados que possibilitam a utilização de dolomita e calcários dolomíticos em sistemas ternários do tipo LC3. Observaram em seus estudos que, a formação das fases carbonato-AFm ocorre nos

sistemas de dolomita semelhantes aos sistemas de calcário (usado no clínquer). Não observaram formação de brucita ($Mg(OH)_2$) até os 90 dias de hidratação, com os íons Mg^{2+} sendo provavelmente incorporados na fase de hidrotalcita ($Mg_4Al_2(OH)_{14}$). Além disso, foi observado que o efeito sinérgico no sistema Portland-argila calcinada-dolomita resultou em uma estrutura de poros refinada em idades precoces e uma melhora nas propriedades mecânicas, como resistência à compressão que foi testada.

Com a demanda por materiais cimentícios crescendo, requer a substituição de quantidades altas de clínquer pelos possíveis materiais substitutos para reduzir o impacto ambiental da produção de clínquer. Por isso, a sustentabilidade envolve não somente o design ideal da mistura do ligante mas também a obtenção de uma melhoria no desempenho do ligante. Para isso, é necessário que ambos os requisitos característicos de qualquer novo sistema de ligantes sejam avaliados, para que os mesmos funcionem como um cimento industrial convencional (DHANDAPANI *et al.*, 2018).

2.4.1 Influência do Mg do calcário dolomítico na composição de LC3

O óxido de magnésio (MgO) ou magnésia é um dos principais componentes que limitam a fabricação de materiais cimentícios. A NBR 16697 (ABNT, 2018), estabelece limites com relação à quantidade de óxido de magnésio em cimentos, que são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Limites de MgO nos cimentos Brasileiros

Cimento	Óxido de magnésio (MgO)
CP I	≤ 6,5
CP I-S	≤ 6,5
CP II-E	-
CP II-F	-
CP II-Z	-
CP III	-
CP IV	-
CP V ^b	≤ 6,5
CPB estrutural	≤ 6,5
CPB não estrutural	≤ 10,0

Fonte: Adaptada de NBR 16697 (ABNT, 2018).

É possível observar que, para alguns tipos de cimento não há qualquer limitação no teor de MgO na composição do material, como os cimentos CP II-E e

CP II-Z que permitem até 15% de substituição de material carbonático, e o CP II-F com a substituição por material carbonático sendo ainda maior, em até 25%.

Silveira (2006) relata em seu estudo que várias reações envolvem rochas carbonáticas, sendo ela dolomitas ou não. Uma dessas reações é a desdolomitização, que como já relatado, é conhecida por causar a expansão no concreto. Ela ocorre quando o conteúdo dolomítico é atacado quimicamente pelos álcalis do cimento, o que resulta na formação de brucita, carbonato alcalino ou carbonato cálcico. O carbonato alcalino produzido pela desdolomitização, no concreto, reage com os produtos de hidratação do cimento, como a portlandita. Essa reação tende a regenerar o hidróxido alcalino, e a desdolomitização continuará até que a dolomita tenha reagido por completo. Quando a calcita e a dolomita estão presentes em quantidades aproximadamente iguais ou finamente divididas, a reação ocorre com máxima intensidade. Sendo que Xu *et al.* (2021) corroboram dizendo que a reação de desdolomitização convencional leva a formação de calcita e brucita.

Pesquisas de Zajac *et al.* (2014), mostram que, com a dissolução do magnésio presente no calcário dolomítico, pode ser formada a hidrotalcita, que é apresentada nos estudos de Myers *et al.* (2015), como $Mg_6Al_2(OH)_{18} \cdot 3(H_2O)$, podendo essa reação ajudar no aumento da resistência a compressão.

Machner *et al.* (2018) explicam que a hidrotalcita é um mineral do grupo de hidróxidos duplos em camadas (LDHs) que contêm magnésio e alumínio, com sua estrutura cristalina podendo ser derivada da brucita. Os autores apresentam a fórmula geral (Equação 2) para a hidrotalcita. Onde a camada principal consiste em metais (representados por Me) especificadamente octaedro de hidróxido de magnésio sendo Me^{2+} e de alumínio como Me^{3+} . A substituição do alumínio por magnésio na camada principal carrega essa camada positivamente.



Ainda de acordo com Machner *et al.* (2018), íons bivalentes, como CO_3^{2-} , são mais facilmente incorporados do que os monovalentes, como Cl^- , logo, íons CO_3^{2-} raramente são trocados por íons de cloreto em fases sintetizadas semelhantes à hidrotalcita, e a presença de íons de carbonato conseqüentemente, reduz a capacidade de ligação de cloreto. Um maior grau de substituição de alumínio na

camada principal, leva a uma menor relação Mg/Al da hidrotalcita, e aumenta a carga positiva da camada principal. Como a camada intermediária busca a neutralidade elétrica, mais ânions e cloretos, são incorporados na camada intermediária da hidrotalcita com uma relação Mg/Al mais baixa. A redução da razão Mg/Al da hidrotalcita pode ser causada pela presença de um MCS entregador de alumínio, como a argila calcinada. A reação do metacaulim resulta na formação de C-S-H adicional, que pode adsorver cloretos adicionais. Ainda, de acordo com Zunino, Martirena e Scrivener (2021), a maior preocupação relacionada a durabilidade para estruturas de concreto é a corrosão das armaduras de aço em concreto devido ao ataque químico de íons de cloreto.

Além disso, estudos concluíram que a reação da dolomita, especialmente em temperaturas elevadas como 60 °C, levou a formação de hidrotalcita que contribuíram significativamente para a ligação de cloretos das pastas estudadas e diferentemente da maioria das fases de hidratação, a hidrotalcita pode suportar altos graus de lixiviação e carbonatação (MACHNER *et al.*, 2018). Os autores ainda relataram que a formação de hidrotalcita foi fortemente limitada pelo conteúdo de portlandita das pastas de cimento e pela alcalinidade da solução dos poros.

Zajac *et al.* (2014) e Lou (2016) mostram que a presença de calcário e óxido de magnésio (MgO) podem favorecer a formação de taumasita, o que, segundo Rahmann e Bassuoni (2014), ocorre na presença de íons de cálcio, silicato, sulfato, carbonato e água. Porém os autores relatam que a formação de taumasita acontece preferencialmente em baixas temperaturas.

Ainda, Zajac *et al.* (2014) em seus estudos relatam que não há motivos técnicos para excluir o calcário dolomítico das composições cimentícias, devido a reação da dolomita e do clínquer resultar em hidrotalcita, uma vez que, todos os estudos até o momento excluem qualquer diagnóstico de expansão devido a formação de hidrotalcita. Já com relação a formação de taumasita existe esta possibilidade, de acordo com Serina e Justnes (2015).

A dolomita pode reagir com fontes de alumina e portlandita para formar hidrotalcita e calcita, segundo Machner *et al.* (2018). A hidrotalcita formada pode consumir a alumina disponível no sistema, e por sua vez, resultar na decomposição ou redução dos produtos contendo Al, como monocarbonato, monossulfato e etringita, devido a sua maior solubilidade, segundo estudos de Xu *et al.* (2021). Os resultados dos autores mostraram através do DRX, que os picos de hidrotalcita

apenas apareceram em altas adições (30%) e altas temperaturas de cura (60 °C), e que na cura a 60 °C, os picos de etringita foram semelhantes ao traço referência com 3 e 7 dias de idade, porém, com 28 dias diminuíram drasticamente com adições mais altas de dolomita.

Szczerba *et al.* (2013) apresentam em seus estudos que a hidratação da magnésia é causada pela água na forma líquida e vapor ou com umidade ambiental, sendo que depende fortemente da área superficial e temperatura.

Duran *et al.* (2011), apresentam dois principais mecanismos que explicam a hidratação da magnésia. O primeiro refere-se a magnésia altamente reativa, sendo o mecanismo de encolhimento do núcleo onde, primeiramente na superfície, a camada de brucita é formada e nos limites entre os monocristais são criados grãos policristalinos. Em seguida, a brucita preenche os poros e os espaços livres nas bordas dos cristais e provoca tensões no interior dos grãos. A partir daí, quando as tensões são fortes o suficiente, eles quebram um grão em vários grãos menores, uma vez que a taxa de hidratação aumenta drasticamente, paralelamente à área total da superfície. No segundo mecanismo de hidratação do MgO, o óxido de magnésio é um doador do elétron para o próton da água e a superfície está carregada positivamente atrai íons OH⁻ eletrostaticamente negativos e os adsorve, após isto, os íons Mg²⁺ e OH⁻ são adsorvidos na superfície de dissolução no meio aquoso. Os íons dissolvidos atingem a supersaturação na solução e a precipitação da camada de brucita começa na superfície do óxido de magnésio. Após a formação da camada de brucita o processo passa a ser controlado pela difusão de água pela camada de brucita.

A presença de óxido de magnésio quando em contato com a água se hidrata formando hidróxido de magnésio (Mg(OH)²), também conhecido como brucita, e durante a reação de hidratação, pode-se observar a formação de um gel expansivo (ZHOU *et al.*, 2017). Os autores ainda relatam que esta expansão tenciona a estrutura, o que pode causar fissuras, provocando uma futura desintegração do concreto.

2.4.2 Interação do alumínio e magnésio em cimentos ternários

Os efeitos na composição de fases com adição de calcário a cimentos ricos em alumínio (ANTONI *et al.*, 2012; PUERTA-FALLA *et al.*, 2015; NIED; STABLER;

ZAJAC, 2015) também podem ser mostrados para adição de dolomita e metacaulim ao cimento Portland. Isso sugere que as duas fontes de carbonato afetam o sistema de maneira semelhante.

Porém, nos estudos de Machner *et al.* (2017), a composição de fase nas amostras contendo dolomita diferiu ao longo dos vários níveis de substituição das amostras contendo calcário. Com a substituição de 5%, houve uma diferença no tipo de fases AFm de carbonato formadas. Em amostras contendo dolomita, foram formados hemi e monocarbonato, enquanto a fase AFm de carbonato formada em amostras contendo calcário foi quase inteiramente monocarbonato. No entanto, em níveis de substituições mais elevadas, essa diferença desapareceu. Em todas as amostras contendo 20% de qualquer fonte de carbonato, o monocarbonato foi a principal fase AFm de carbonato formada.

Isso pode ser devido às diferentes taxas de reação da dolomita e do calcário. Como o calcário é mais reativo que a dolomita (POKROVSKY *et al.*, 2009), ele fornece CO₂ ao sistema mais rapidamente. E, de acordo com Machner *et al.* (2017), após 28 dias, o calcário foi capaz de reagir com o alumínio e formar monocarbonato. A menor reatividade da dolomita reduz a relação CO₂/Al₂O₃ presente no sistema, o que promove a formação de hemicarbonato sobre monocarbonato segundo Matschei, Lothenbach e Glasser (2007).

Segundo Machner *et al.* (2017), é importante notar que as diferenças no tipo de fase AFm formada são amplificadas devido ao teor de metacaulim no cimento composto, e que está diminuindo a relação CO₂/Al₂O₃ no sistema. Além disso, esses autores apontam que, a dolomita contém mais CO₂ que o calcário utilizado, e por isso, uma quantidade ligeiramente menor de dolomita precisa reagir para entregar a mesma quantidade de CO₂ ao sistema e, conseqüentemente, formar fases AFm de carbonato semelhantes.

Ainda nos estudos de Machner *et al.* (2017), foi observado níveis mais altos de substituição de CO₂/Al₂O₃. E, esta maior razão CO₂/Al₂O₃ levou à formação de monocarbonato em amostras contendo dolomita em altos níveis de reposição, o que também é mostrado nos estudos de Matschei, Lothenbach e Glasser (2007). Conseqüentemente, em níveis de substituição de 20%, as fase AFm de carbonatos foram semelhantes para amostras contendo dolomita e calcário, como relatado também por Zajac *et al.* (2014). Os autores ainda sugerem que, o magnésio liberado a partir da dolomita interaja com os aluminatos do cimento para formar hidrotalcita, o

que causa uma diminuição na porosidade e um aumento na resistência à compressão. Mas, os estudos já realizados discutindo a hidrotalcita, se conflitam. Pois de acordo com Salomão, Amaral e Pandolfelli (2010), dependendo do teor de hidrotalcita gerado, o mesmo pode atuar como uma barreira protetora contra a hidratação do MgO ou gerar níveis de expansão volumétrica aparente muito maiores que aqueles produzidos pela brucita devido à sua menor densidade.

Com relação as temperaturas de cura testadas, Machner *et al.* (2017) relatam que, as amostras contendo dolomita não apresentaram alterações significativas na razão hemicarbonato/monocarbonato em temperaturas elevadas (38 °C) quando comparadas com as amostras curadas a 20 °C, pois o hemicarbonato foi detectado já em baixas temperaturas. A menor reatividade da dolomita em comparação ao calcário, fornece uma baixa proporção de $\text{CO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ em todas as temperaturas testadas e nenhuma mudança de fase foi observada quando a proporção foi reduzida ainda mais.

2.4.3 Métodos de análise da hidratação em cimentos ternários

A grande maioria dos estudos encontrados dos últimos anos, utilizam as técnicas de Termogravimetria (TG) e a DRX (Difração de raio-x) para estudarem os novos produtos de hidratação na microestrutura de materiais cimentícios (ZAJAC *et al.*, 2014; MACHNER *et al.*, 2017; KRISHNAM, BISHNOI, 2018).

De acordo com Alarcon-Ruiz *et al.* (2005), a TG é uma técnica de análise térmica em que a variação da massa da amostra é determinada como uma função da temperatura, ou tempo de aquecimento, utilizando um programa controlado de temperatura. Através da curva termogravimétrica (TG) é possível obter a curva termogravimétrica derivada (DTG).

A TG foi utilizada nos estudos de Machner *et al.* (2017) para quantificar a perda de massa devido à perda de água combinada (H) e a decomposição da portlandita (CH). Determinaram a perda de peso da portlandita entre aprox. 400 °C e 550 °C com uma etapa tangencial. A água ligada foi determinada pela diferença entre a massa da amostra a 50 °C e aprox. 550 °C usando um degrau horizontal. A massa da amostra em aprox. 550 °C considerou a massa do ligante seco, que permaneceria constante durante a hidratação do cimento. Em temperaturas mais

altas, os carbonatos presentes nos cimentos compostos se decomporiam e causariam perda de massa adicional. As equações para a quantificação de água combinada (H) e portlandita (CH) em relação à massa seca ou conteúdo de clínquer utilizadas por Machner *et al.* (2017) são apresentadas nas Equações de 3 a 6.

$$H_{dry} = \frac{W_{50} - W_{550}}{W_{550}} \quad \text{[Equação 3]}$$

$$CH_{dry} = \frac{W_{400} - W_{550}}{W_{550}} \times \frac{74}{18} \quad \text{[Equação 4]}$$

$$H_{clinker} = \frac{W_{50} - W_{550}}{W_{550}} \times \frac{100}{\% \text{ clinker}} \quad \text{[Equação 5]}$$

$$CH_{clinker} = \frac{W_{400} - W_{550}}{W_{550}} \times \frac{74}{18} \times \frac{100}{\% \text{ clinker}} \quad \text{[Equação 6]}$$

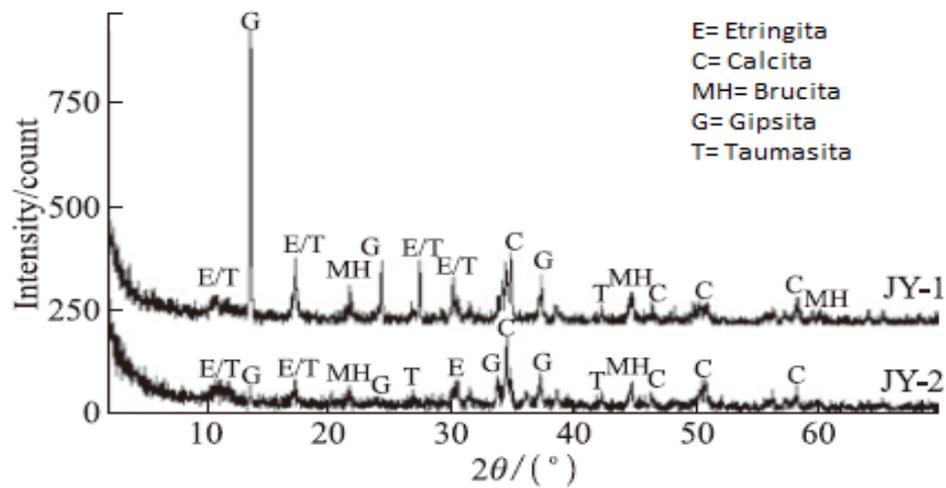
Obter o parâmetro de água combinada de uma composição é essencial e está relacionada com o acréscimo da fração de sólidos, que é responsável pelo desenvolvimento da resistência. É ela quem mensura a quantidade da hidratação da fração ligante no intervalo entre a mistura e o ensaio.

A difração de raios X (DRX) é o fenômeno de interação entre o feixe incidente de raios X e os elétrons dos átomos componentes de um material, em relação ao espalhamento coerente. Essa técnica consiste na incidência de radiação em uma amostra e na detecção dos fótons difratados, que compõem o feixe difratado (GOBBO, 2009). Ainda de acordo com o autor, o feixe difratado é expresso normalmente através de picos que se destacam da linha de base, registrados num espectro de intensidade versus o ângulo 2θ (eixo horizontal) constituindo o padrão difratométrico ou difratograma. O objetivo da aplicação da técnica de DRX, é identificar nas amostras as fases cristalinas, por meio dos picos gerados na difração dos raios produzidos pelos átomos característicos do mineral.

Lou (2016) utilizou a técnica de DRX para investigar os produtos formados na microestrutura das pastas de cimento substituídas por fíler calcário expostas a

sulfatos de magnésio. Os autores relatam que os padrões de DRX da etringita e taumasita demonstram semelhanças com relação aos picos para as amostras curadas com água à 7 e 14 dias (JY-1 e JY-2, respectivamente). Na Figura 10 é possível observar os resultados obtidos através do DRX, em que mostram picos de etringita, taumasita, gesso, calcita e muita brucita que são atribuídos a reação da solução de Mg^{2+} e da dissolução da hidroxila (OH^-) na pasta de cimento.

Figura 10 – Padrões de DRX de pastas de cimento substituídas por fíler calcário expostas a sulfato de magnésio após 240 dias



Fonte: Adaptada de Lou (2016).

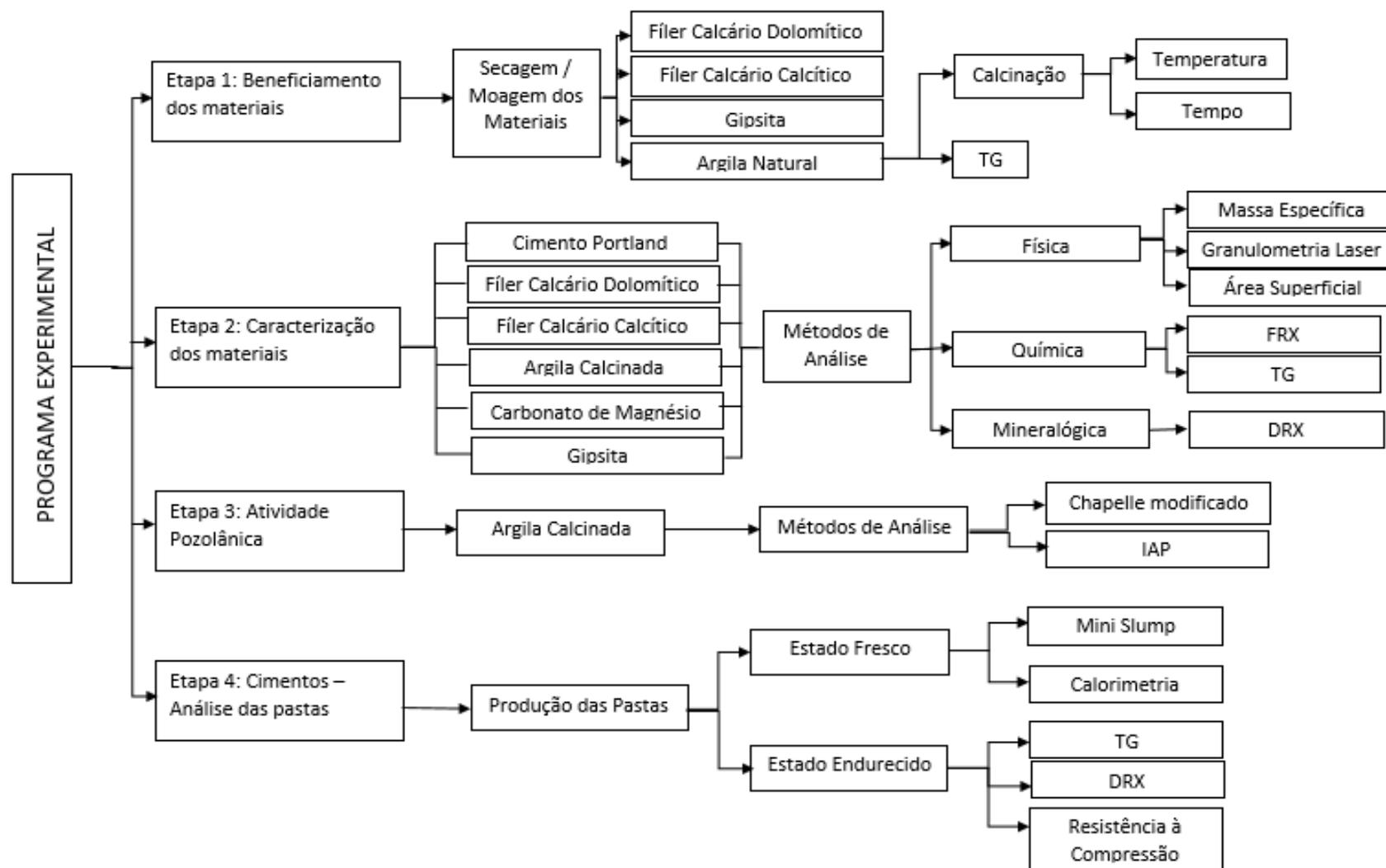
3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Este capítulo apresenta o programa experimental da pesquisa, que foi dividido em quatro etapas.

Conforme o resumo apresentado no fluxograma da Figura 11, as etapas do programa experimental iniciam-se com o beneficiamento dos materiais, seguido da caracterização de todos os materiais utilizados para as composições ternárias. A terceira etapa, consiste em verificar a atividade pozolânica da argila calcinada, e a última e quarta etapa, visa investigar as pastas de cimento ternário tanto no estado fresco quanto endurecido.

Com essas análises procura-se discutir com os resultados encontrados a caracterização dos materiais, e principalmente avaliar os produtos de hidratação das pastas levando em consideração a temperatura de cura, em busca de respostas sobre a influência do magnésio em composições contendo calcário dolomítico, além de respostas relativas à interação do alumínio/magnésio.

Figura 11 – Organograma do programa experimental



Fonte: Elaborada pela autora.

3.1 MATERIAIS

A composição dos materiais é fundamental para interpretar o comportamento das pastas com a evolução da hidratação. Na sequência são descritos os materiais que foram empregados nesta pesquisa. Os materiais utilizados para o desenvolvimento desta pesquisa foram cimento, calcário dolomítico, calcário calcítico, gesso, argila calcinada, carbonato de magnésio e aditivo superplastificante. As caracterizações física, química e mineralógicas serão apresentadas nos resultados.

Como a proposta da pesquisa é analisar novos produtos de hidratação nas pastas de composições ternárias com os materiais cimentícios suplementares, procurou-se utilizar um tipo de cimento que tivesse a menor quantidade de adição mineral possível. Optou-se então pelo uso do cimento tipo CP-V ARI que de acordo com a NBR 16697:2018 – Cimento Portland – Requisitos, permite a adição de até 10% de material carbonático, além de ter uma alta resistência inicial. O cimento a granel utilizado na pesquisa foi doado pela empresa VOTORANTIM.

A gipsita utilizada nessa pesquisa é proveniente da produção de cimentos de uma empresa cimenteira localizada na cidade de Porto Velho-RO, para que fosse utilizado na correção do cimento CP-V ARI na composição ternária. Os mesmos realizaram o ensaio para quantificar o teor de SO_3 , que é apresentado na Tabela 4.

Tabela 4 – Parâmetros gipsita

Indicador	SO₃	Umidade	P.F.	R.I.
Média	42,82	0,25	21,2	4,32

Fonte: Cimenteira Porto Velho-RO.

O carbonato de magnésio utilizado nessa pesquisa, foi adquirido no mercado com a empresa Benzolimp. O carbonato de magnésio foi utilizado como material puro em magnésio, a fim de verificar os produtos hidratados e buscar entender a influência do magnésio em composições ternárias. A seguir, a Tabela 5 apresenta as caracterizações físicas, químicas e microbiológicas do carbonato de magnésio entregue pelo fabricante.

Tabela 5 – Características físico-químicas e microbiológicas do carbonato de magnésio

Determinação	Resultado
Óxido de magnésio	42%
Perda por calcinação	56,50%
Substâncias insolúveis em ácidos	0,07%
Óxido de ferro (Fe ₂ O ₃)	0,06%
Óxido de cálcio (CaO)	0,58%
Cloretos (Cl ⁻)	0,10%
Viscosidade	54 cpS
Aspecto: pó branco, fino e amorfo	P.T.
Densidade aparente	0,30 g/cm ³

Fonte: Fornecedor.

Um dos calcários utilizado na pesquisa para comparações em composições ternárias com diferentes calcários, foi doado por uma cimenteira localizada em Porto Velho-RO. Este calcário é proveniente da jazida de Cuiabá – MT, e utilizado na fabricação de clínquer da cimenteira.

Este calcário foi utilizado como referência para comparação entre composições com o calcário dolomítico (maior teor de magnésio), uma vez que, a cimenteira faz uso como calcário calcítico tanto para utilização como filer quanto para fabricação do clínquer. Logo, para este trabalho assume-se como calcário calcítico.

Inicialmente análises de FRX foram realizadas nas amostras das três jazidas de calcário do estado de Rondônia. Os resultados da composição química das amostras de calcário se encontram no Apêndice A, na Tabela 19. A definição do calcário dolomítico para ser estudado neste trabalho foi em razão da proximidade e localização da jazida para logística de busca e retirada do material, portanto, seguiu-se os estudos com o calcário dolomítico da jazida da cidade de Nova Brasilândia D'oeste.

Amostras de cinco jazidas do estado de Rondônia foram coletadas e testada. O ensaio de FRX foi realizado para obtenção de características iniciais das amostras, sendo os resultados detalhados apresentados no Apêndice A, na Tabela 20.

A argila natural escolhida para utilização neste trabalho foi da jazida advindo de Candeias do Jamari devido à localização, sendo a jazida mais próxima para realização da coleta do material, por tal motivo, a mesma foi escolhida para seguimento de testes e realização do estudo.

A água utilizada para a produção de pastas foi proveniente da rede pública de abastecimento do município de São Leopoldo – RS.

O aditivo utilizado para a correção da consistência das pastas foi do tipo superplastificante de terceira geração a base de éter-policarboxilato, uma vez que, a maioria das pesquisas publicadas sobre o uso de misturas químicas concordam que superplastificantes à base de éter-policarboxilato (EPC) são os mais eficazes para dispersar as partículas de cimentos misturados com argila calcinada e calcário (SAHMARAN; CHRISTIANTI; YAMAN, 2006; ARTELT; GARCIA, 2008; ALONSO; PALACIOS; PUERTAS, 2013; ANTONI *et al.*, 2015; SERINA; JUSTNES, 2015; FERREIRO *et al.*, 2017).

O aditivo utilizado nesta pesquisa é o ADVA 880, doado pela GCP Applied Technologies, sendo classificado como um aditivo superplastificante a base de policarboxilato. A Tabela 6 apresenta as características do aditivo utilizado.

Tabela 6 – Características do aditivo utilizado

Descrição	Unid.	Limites		Texto	Método
		Mín.	Máx.		
Cor		-	-	Âmbar a marrom	GMT 4001
Massa específica a 25 °C	g/cm ³	1,060	1,100	-	GMT 4003
pH a 25 °C	-	4,50	6,50	-	GMT 4004
Teor de sólidos (H1)	%	42,00	46,00	-	GMT 4030
Cloretos	%	-	0,150	-	GMT 4017

Fonte: Elaborada pela autora.

3.2 BENEFICIAMENTO – TAMANHO DE PARTÍCULAS

Para melhorar o efeito filer, os MCS tiveram sua finura ajustada para apresentarem distribuições granulométricas similares.

Vários estudos (CASTILLO *et al.*, 2011; DANNER; JUSTNES, 2018; FERREIRO *et al.*, 2019) mostram quanto o tamanho de partículas influenciam nas propriedades das pastas, tanto no estado fresco quanto endurecido. Fatores como, demanda de água, trabalhabilidade, resistência, permeabilidade, são controladas pelas características físicas das partículas, além de garantir a alta pozolanicidade.

De acordo com a classificação para materiais pozolânicos da NBR 12653 (ABNT, 2015) na tabela 2, estabelece que os materiais retidos na peneira de 45µm devem ser inferiores a 20% de massa. E, a fim de se obter partículas mais finas que

a do cimento, todos os materiais passaram por beneficiamento, ao qual serão explicados a seguir.

A argila natural, foi seca em estufa a uma temperatura de 105°C até massa constante, e então destorroada. Em seguida foi realizada a calcinação, conforme item 3.3. A argila calcinada passou por dois processos de moagem, o primeiro foi com o moinho de bolas de jarro cerâmico, utilizando 1,5 kg de argila calcinada e 3 kg de bolas cerâmicas de 2 cm de diâmetro, durante um período de 4 horas como já testado pelos autores Cachepa (2017) e Fröhlich (2019). Em seguida, foi cominuído no moinho de anéis de modelo SPEX Shatterbox – 8510, que fica no laboratório de laminação, sendo utilizado 40 gramas de material por 2 minutos. A intenção da aplicação dos dois processos de moagens foi a obtenção de uma granulometria menor que do cimento. O processo de moagem proporciona uma maior reatividade da argila calcinada visto que, ocorre o aumento da área superficial e quebra das placas da metacaulinita, propiciando assim a formação de mais produtos de hidratação secundários (NUNES, 2021).

Quanto aos dois calcários utilizados, os mesmos foram pré-moído em um britador de mandíbulas para adequação de suas dimensões, em seguida foram transferidos ao moinho de facas e por fim no moinho de rolos. Após esse processo de cominuição, o material foi passado por uma peneira com abertura de 0,3mm, para selecionar o material que deveria passar novamente pelo moinho de rolos. Em seguida todo material foi homogeneizado, quarteado e seco em estufa a 105 °C até constância de massa.

Para a gipsita, o procedimento inicial foi similar ao realizado com os calcários dolomítico e calcítico. A gipsita foi pré-moído em um britador de mandíbulas para adequação de suas dimensões, em seguida foi transferido ao moinho de facas, porém, durante esse processo foi observado visualmente que a partícula já estava muito fina, e então foi utilizado a peneira de abertura de 0,6mm para separar o restante do material que deveria voltar ao moinho de facas. Em seguida todo material foi homogeneizado, quarteado e seco em estufa a 40 °C até constância de massa.

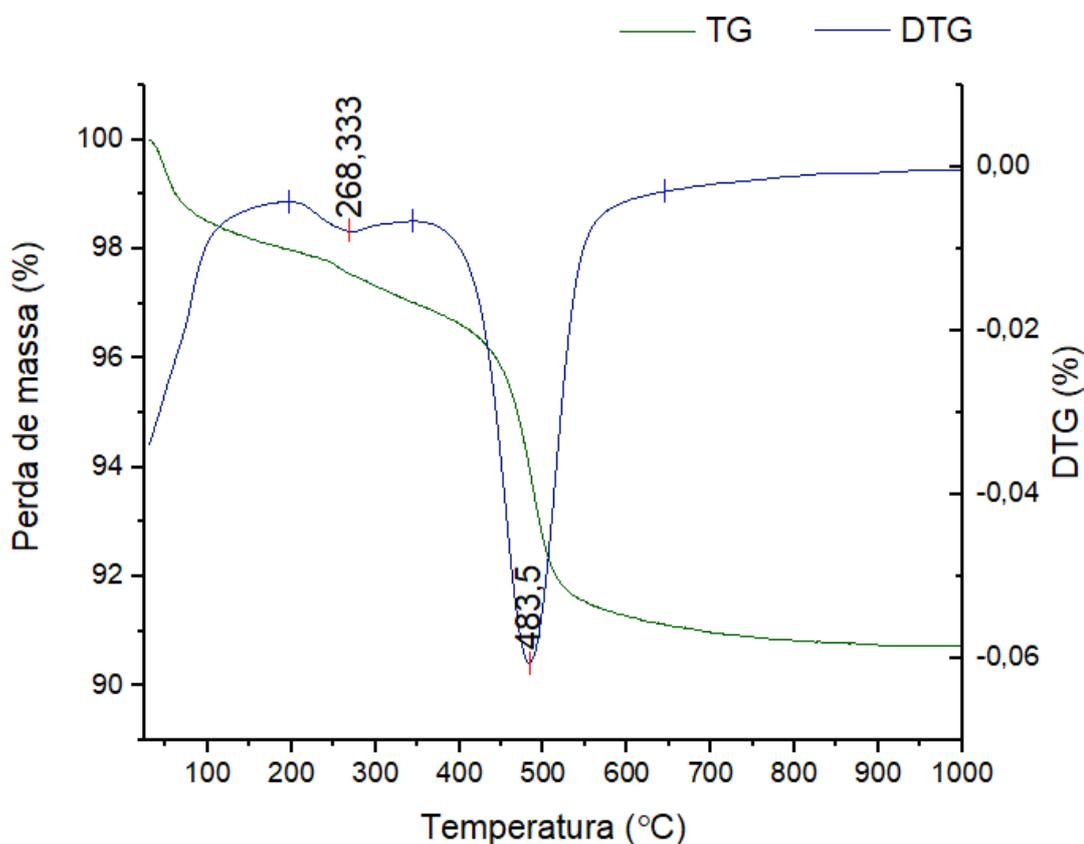
No caso do carbonato de magnésio, não houve beneficiamento, uma vez que o mesmo já foi adquirido com a granulometria necessária exigida pelo trabalho. Apenas foi seco em estufa a 40 °C até constância de massa, a fim de evitar qualquer umidade no material.

3.3 CALCINAÇÃO DA ARGILA

Nos quesitos tempo e temperatura de calcinação, existem muitos estudos que mostram as melhores temperaturas para que a argila se torne altamente pozolânica (FERNANDEZ *et al.*, 2011; TIRONI *et al.*, 2013; TIRONI *et al.*, 2014; TEKLAY *et al.*, 2015; GARG, SKIBSTED, 2016; HOLLANDERS *et al.*, 2016; DANNER, JUSTNES, 2018; FERREIRO *et al.*, 2019), porém não há enfoque na literatura encontrada sobre o tempo de calcinação; portanto, não se tem uma conclusão definitiva.

Para que a escolha do tempo e temperatura de calcinação, fossem otimizados e direcionados, optou-se pela realização da termogravimetria – TG na argila natural, para obtenção de dados mais claros e verificação do ponto de desidroxilação da argila em estudo, podendo assim definir o tempo e a temperatura para calcinação da argila a ser utilizada neste estudo. A Figura 12 apresenta os resultados da TG e DTG da argila natural. O ensaio foi realizado no LINCE – Laboratório de Inovação em Cimentos Ecoeficientes.

Figura 12 – TG da argila natural



Fonte: Elaborada pela autora.

Os resultados da TG/DTG mostram que, o material perde massa visivelmente até 800 °C, podendo ser observado ainda um pequeno avanço de perda de massa até aproximadamente 900 °C. Porém, conforme estudos do levantamento bibliográfico, e mais recentemente Zunino, Martirena e Scrivener (2021), a faixa ideal de calcinação é entre 700 e 850 °C, em que a desidroxilação total é alcançada e a reatividade pozolânica máxima é observada, sendo que, acima dessa faixa de temperatura, observa-se uma redução na área superficial específica devido à sinterização causando um impacto negativo na reatividade, além do risco da recristalização dos minerais não reativos. Portanto, através da aplicação da tangente paralela com o eixo X, foi possível observar uma estabilização da perda de massa em 791,65 °C. Buscando um valor exato e próximo a estabilização, optou-se pela calcinação da argila natural a 800 °C por 45 minutos.

Foi utilizado um forno tipo mufla da marca Sanchis, modelo Att, potência de 2.6 KW com variação de temperatura de 20 °C a 1200 °C, sendo as amostras calcinadas em cadinhos de cerâmica contendo aproximadamente 80 g cada uma. Esse procedimento foi padronizado para garantir uma calcinação homogênea para todo o material inserido na mufla. E, a fim de obter uma maior quantidade de fases vítreas, optou-se por realizar choque térmico das amostras no resfriamento.

Ainda de acordo com a TG/DTG da figura 9, a maior de perda de massa que pode ser vista no intervalo de 250 °C a 800 °C, é decorrente do evento de desidroxilação. O conteúdo de caulinita (%) do material *in natura* pode estimado a partir do percentual de perda de massa conforme a Equação 7 (AVET; SCRIVENER, 2018).

$$\%caulinita = \%caulinita - OH \frac{M_{caulinita}}{2xM_{\acute{a}gua}}$$

[Equação 7]

Onde:

%caulinita-OH: perda de massa no intervalo de 250 °C a 800 °C (%);

Mcaulinita: massa molar da caulinita;

Mágua: massa molar da água.

3.4 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DOS MATERIAIS

Para entender as características dos materiais utilizados na pesquisa, os materiais passaram pelo ensaio de Espectroscopia de Fluorescência de Raios X (FRX) por dispersão de energia em análise qualitativa e quantitativa da composição química. Os FRX do cimento (CP V) e do calcário de referência foram realizados no Laboratório de Caracterização e Valorização dos Materiais (LCVMat) da Unisinos, enquanto o FRX da argila calcinada foi realizado no ITT FOSSIL – Instituto Tecnológico de Micropaleontologia. Já o FRX do calcário dolomítico foi realizado no LAMIR da UFPR.

Ainda, para caracterização química, foi necessário a realização do ensaio de análise térmica no cimento CP-V ARI anidro e nas duas amostras de filer calcários, para que assim pudesse ser determinado o teor de carbonato de cálcio presente nas amostras de calcário e no cimento CP-V ARI anidro. O ensaio de análise térmica, também foi realizado na amostra de argila natural e calcinada. Estas análises foram realizadas no LINCE - Laboratório de Inovação em Cimentos Ecoeficientes. A Tabela 7 apresenta todos os FRX dos materiais que foram possíveis quantificar.

Tabela 7 – FRX dos materiais

Composto químico	Teores (%)			
	CP-V	Calcário calcítico (CC)	Calcário dolomítico (CD)	Argila calcinada
Na ₂ O	0,026	N.D.	0,308	N.D.
MgO	5,251	4,152	14,573	N.D.
Al ₂ O ₃	3,207	0,894	2,616	32,807
SiO ₂	17,563	10,997	8,405	60,360
P ₂ O ₅	0,141	0,381	0,080	0,398
SO ₃	2,499	0,251	N.D.	0,070
K ₂ O	1,029	0,504	0,448	0,479
CaO	61,294	44,687	31,553	0,218
TiO ₂	0,269	0,144	0,119	1,896
Cr ₂ O ₃	0,017	N.D.	N.D.	N.D.
MnO	0,071	0,023	0,577	0,016
Fe ₂ O ₃	3,019	1,425	1,104	3,445
ZnO	0,030	N.D.	N.D.	N.D.
SrO	0,128	N.D.	0,010	0,004
ZrO ₂	N.D.	N.D.	N.D.	0,249
L.O.I	5,456	36,543	40,207	0,060
Total	100	100	100	100

Fonte: Elaborada pela autora.

O cimento CP-V ARI utilizado nesta pesquisa está de acordo com a NBR 16697 (ABNT, 2019), que estabelece perda ao fogo (PF) máxima de 6,5%. O

resultado de perda ao fogo alcançado com o FRX foi de aproximadamente 5,45%, e a TG (Figura 13) mostra um resultado ainda menor, somando um total de aproximadamente 3,5% de perda ao fogo, o que está dentro do permissível pela norma.

Com relação a classificação dos tipos de calcários, Pettijohn (1957) na Tabela 01 do item 2.2, o calcário calcítico que obteve um MgO de 4,152 se classifica como Calcário Dolomítico, e o calcário dolomítico que obteve 14,573 de MgO como Dolomito Calcítico. Segundo o autor para ser um calcário calcítico é necessário que o teor de MgO seja menor que 1,1%. Porém, cabe ressaltar que conforme explicado no item 3.1.4, para este trabalho assume-se o calcário referência com a nomenclatura de calcário calcítico.

Os dois tipos de calcários utilizados neste estudo, tiveram uma alta perda ao fogo, sendo o CC de 36,543% e o CD de 40,207%, resultados semelhantes a esse também foi observado por Malacarne (2019). E, de acordo com Jordani (2019), essa perda ao fogo pode estar relacionada ao processo de descarbonatação do carbonato de cálcio devido à perda de CO₂ durante o ensaio.

Observa-se também um teor de óxido de cálcio elevado em ambos os tipos de calcários em comparação a outros compostos químicos, sendo que o CC obteve 44,68 de CaO, e o CD 31,55 de CaO, o que pode estar relacionado a presença predominante de CaCO₃ nos materiais, principalmente no calcário calcítico.

Ainda sobre os calcários utilizados neste estudo, com os teores de CaO e MgO, foi possível estimar as quantidades de carbonato de cálcio e de magnésio presentes nas amostras, através de cálculo estequiométrico.

Para o calcário calcítico (Equações 8 e 9):

$$0,56g/mol CaO = 44,687\% CaO$$

$$1g/mol CaCO_3 = x$$

[Equação 8]

Então, x = 79,79% de CaCO₃

$$0,48g/mol MgO = 4,152\% MgO$$

$$1g/mol MgCO_3 = x$$

[Equação 9]

Então, x = 8,65% de MgCO₃

Para o calcário dolomítico (Equações 10 e 11):

$$0,56g/mol CaO = 31,553\% CaO$$

$$1g/mol CaCO^3 = x$$

[Equação 10]

Então, $x = 56,34\%$ de $CaCO_3$

$$0,48g/mol MgO = 14,573\% MgO$$

$$1g/mol MgCO^3 = x$$

[Equação 11]

Então, $x = 30,36\%$ de $MgCO_3$

Em relação ao carbonato de magnésio e o gesso, não foi possível quantificar os elementos devido ao equipamento não ter os padrões de calibração necessários. Portanto, foram apenas detectados os compostos de cada um, que são apresentados na Tabela 8, e somam-se aos resultados de caracterização apresentados pelos fornecedores dispostos nas Tabela 4 e Tabela 5.

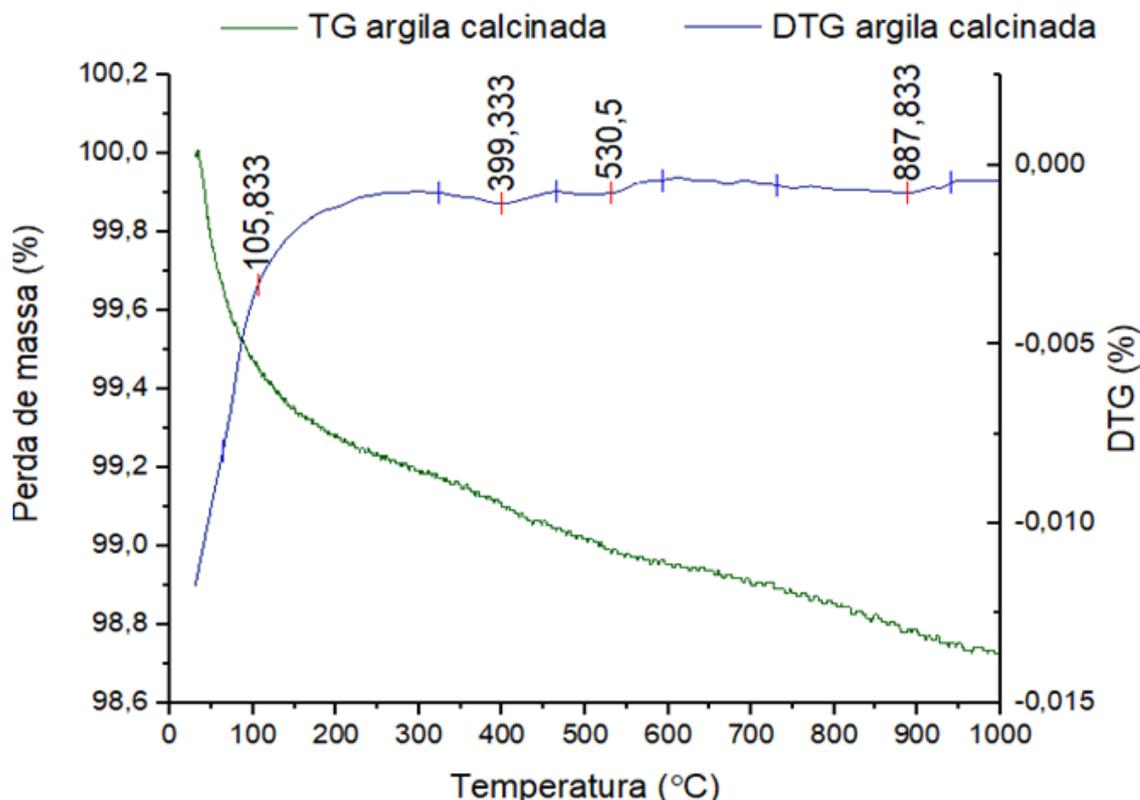
Tabela 8 – FRX carbonato de magnésio e gesso

Material	Elementos majoritários (>50%)	Elementos de menor quant. (5% <x< 50%)	Traços de elementos (<5%)
Carbonato de magnésio	Mg	Ca	Si, Fe, S, Cu, Mn
Gipsita	Ca	S	Si, Fe, P, Al, Sr, K

Fonte: Elaborada pela autora.

Foram realizados ainda para auxiliar nas análises dos resultados, a termogravimetria da argila calcinada, apresentada na Figura 13 mostrando a TG/DTG da argila calcinada a 800 °C em 45 minutos, que foi utilizada nas composições ternárias deste estudo.

Figura 13 – TG/DTG argila calcinada a 800 °C em 45 min



Fonte: Elaborada pela autora.

Aplicando a Equação 7 descrita no item 3.3, proposta por Avet e Scrivener (2018), o teor de caulinita da argila em estudo é estimado em 49,47% a partir da perda de massa observada no intervalo entre 250 e 800°C. Apesar da argila calcinada desse estudo não obter um teor de caulinita maior, cabe ressaltar os estudos de Avet *et al.* (2016) e Avet e Scrivener (2018) relatam a importância do estudo da eficácia do uso de argilas com teores menores de caulinita nas propriedades do LC3.

Os resultados corroboram com estudos de Alujas *et al.* (2015), onde mostraram que a argila caulínica contendo aproximadamente 40% de caulinita e 40% de fases de argila 2:1, apresentou uma maior reatividade pozolânica quando calcinada a 800°C, sendo essa a temperatura de calcinação que apresentou um melhor desempenho entre o alto grau de desordem estrutural e uma superfície específica alta.

Além disso, Zunino, Martirena e Scrivener (2021) explicam que a faixa ideal em termos de custo/desempenho está entre 40 e 60% de teor de caulinita, logo, o

resultado de teor de caulinita obtido na argila calcinada desse estudo está dentro da faixa ideal relatada pelos autores.

Para o cálculo do grau de desidroxilação, foi utilizado o método usado por Nunes (2021), calculado a partir da relação entre a TGA da argila natural e a TGA da argila calcinada. Utilizando este método, é possível observar que o processo de calcinação adotado foi eficiente para a argila utilizada, uma vez que o evento de desidroxilação aparenta ter sido praticamente eliminado, comprovado com o cálculo do grau de desidroxilação onde o valor obtido foi de 99,74%.

Outra análise realizada com o resultado do FRX da argila calcinada é com relação a “Tabela 1 – Exigências químicas” para materiais pozolânicos da NBR 12653 (ABNT, 2014), que apresenta parâmetros químicos que devem ser alcançados para determinados tipos de materiais pozolânicos. A argila calcinada está na classe “N” de materiais pozolânicos, e se observados os itens: porcentagens mínimas de $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$, porcentagem máxima de SO_3 , porcentagem máxima de perda ao fogo e porcentagem máxima de Na_2O nos resultados do FRX, a argila calcinada deste estudo atende a todos os itens citados.

3.5 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DOS MATERIAIS

Quanto à caracterização física dos materiais, foram realizados diferentes tipos de análises, sendo elas: a área superficial específica por adsorção de nitrogênio (BET), a massa específica por picnometria a gás hélio e o ensaio de granulometria a laser para determinar a dimensão das partículas. Todas as análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização e Valorização dos Materiais (LCVMat) da Unisinos. Os resultados da caracterização física dos materiais são mostrados na Tabela 9.

Tabela 9 – Caracterização física dos materiais

Parâmetros	CaMg (CO_3) ₂	CaCO ₃	Gesso	AC	MgCO ₃	CP V	C+CD	C+Mg	LC ³ - CC	LC ³ - CD	LC ³ - Mg
Análisis. d10	2,68	1,7	1,18	1,47	4,23	3,72	4,05	4,17	3,03	3,14	3,26
granul. d50	11,91	8,3	5,47	3,11	11,69	9,07	11,72	11,39	8,56	8,98	8,65
(μm) d90	40,43	25	63,03	6,82	27,28	31,79	28,80	27,80	21,82	23,60	22,60
Massa específica (g/cm^3)	2,77	2,66	2,59	2,62	1,98	3,04	3,01	2,92	2,86	2,87	2,78
Área superficial específica (m^2/g)	2,6	4,26	9,82	22,38	35,55	2,08	2,14	5,94	8,62	8,43	12,24

Fonte: Elaborada pela autora.

O item 3.2 que trata do beneficiamento dos materiais, explica como foi realizado o processo para atingir as granulometrias apresentadas na Tabela 9, quanto as granulometrias das composições, foram calculadas utilizando a média ponderada considerando a composição x diâmetro de cada material que está compondo. No caso do cimento CP V e o carbonato de magnésio, já chegaram para uso prontos.

Buscou-se trabalhar com as granulometrias dos MCS o mais próximo possível, a fim de tentar diminuir as diferenças acometidas pelo efeito físico da hidratação do cimento. O cimento CP V apresentou um d50 de 11,69 μm , o que é uma granulometria característica para esse tipo de cimento, uma vez que o aumento da finura aumenta a reatividade a curto prazo (FRÖHLICH, 2019).

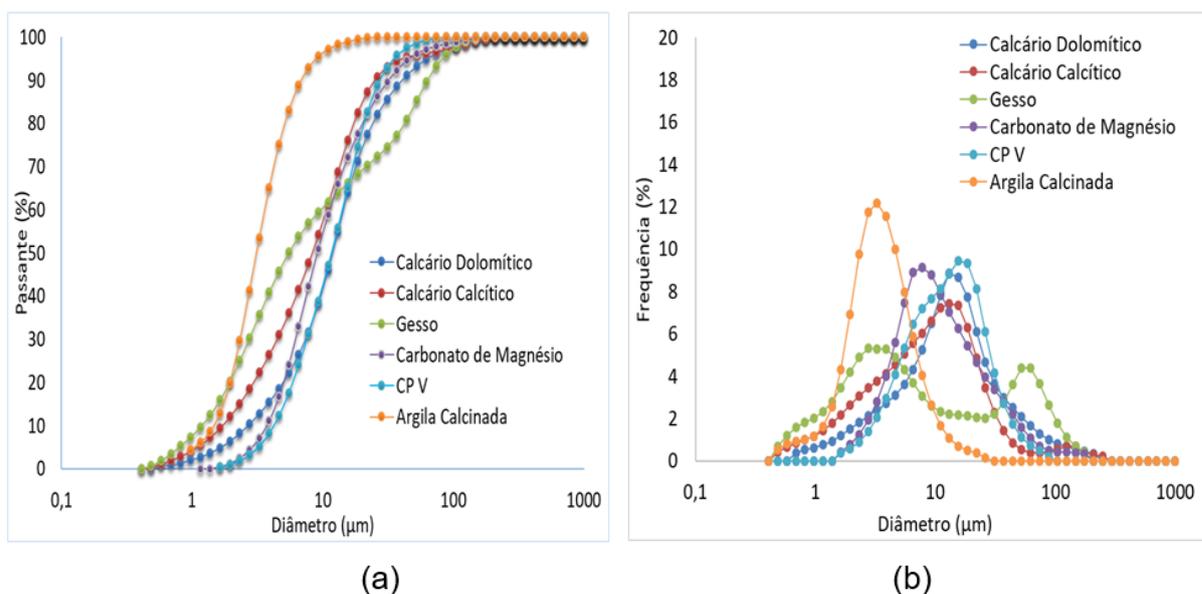
O carbonato de magnésio que foi adquirido, após ensaio de granulometria observou-se um d50 de 9,07 μm , que se comparado aos resultados do CP V, não somente o d50, mas também o d10 e d90 apresentaram uma proximidade, portanto não passou por processo de beneficiamento. O gesso obteve uma granulometria pequena quando observado o d10 e d50 alcançado, respectivamente de 1,18 e 5,47, porém, o d90 foi superior ao d90 do CP V. Cabe ressaltar que durante o segundo processo de moagem percebeu-se uma partícula muito fina e que começava a aglomerar, por este motivo optou-se por não passar em outro processo de moagem. Algo semelhante ocorreu no gesso utilizado por Malacarne (2019), que obteve granulometrias próximas a esse resultado e observou também a aglomeração do material no processo de moagem.

Os calcários calcítico e dolomítico, tiveram granulometrias distintas, sendo o CD com um d50 de 11,91 μm , e o CC um d50 de 8,30 μm . Mas, conforme já explicado por Barros (2019), a dureza de Mohs do calcário dolomítico se encontra na faixa de 3,5 a 4,0, enquanto o calcário calcítico tem dureza na faixa de 3,0, o que explica os resultados. Comparados ao cimento CP V, o calcário calcítico obteve um d50 de aproximadamente 28% inferior, e o calcário dolomítico um d50 de 1,88% superior.

A granulometria de d50 obtida pela argila calcinada após todo o processo de beneficiamento foi de 3,11 μm . A moagem realizada apenas no moinho de bolas seguida por Cachepa (2017) e Fröhlich (2019) não foi suficiente para redução da partícula do tipo de argila calcinada utilizada, sendo necessário uma moagem complementar no moinho de anéis para redução da partícula. Observou-se que após

passar pelo moinho de anéis, as partículas reduziram consideravelmente, obtendo a menor granulometria entre todos os demais materiais. As partículas do d10, d50 e d90 da argila calcinada ficaram abaixo do CP V utilizado neste estudo. A Figura 14 apresenta a curva (a) e o histograma da distribuição granulométrica (b) de todos os materiais sobrepostos.

Figura 14 – a) Curva e b) histograma de distribuição granulométrica



Fonte: Elaborada pela autora.

No que tange aos resultados de massa específica dos materiais, o CP V obteve o valor de $3,04 \text{ g/cm}^3$, o que está próximo ao encontrado na literatura (FRÖHLICH, 2019; JORDANI, 2019). No caso dos calcários, o calcário calcítico e o calcário dolomítico alcançaram resultados de 2,66 e 2,77 respectivamente, o que corrobora com resultados da literatura, pois de acordo com Barros (2019), a massa específica encontrada para a calcita é de 2,71 e para a dolomita de 2,85, aproximadamente, afirmando ainda que a massa específica da dolomita é maior do que a da calcita.

A massa específica e área superficial do carbonato de magnésio encontrada foi de $1,98 \text{ g/cm}^3$ e $35,55 \text{ g/m}^2$, respectivamente. Já a massa específica e a área superficial (BET) do gesso foi de $2,59 \text{ g/cm}^3$ e $9,82 \text{ g/m}^2$ respectivamente, o que pode ser comparado com Câmara (2020) que obteve $2,60 \text{ g/cm}^3$ de massa específica e $5,09 \text{ g/m}^2$ com o BET para o gesso. Já a argila calcinada obteve uma

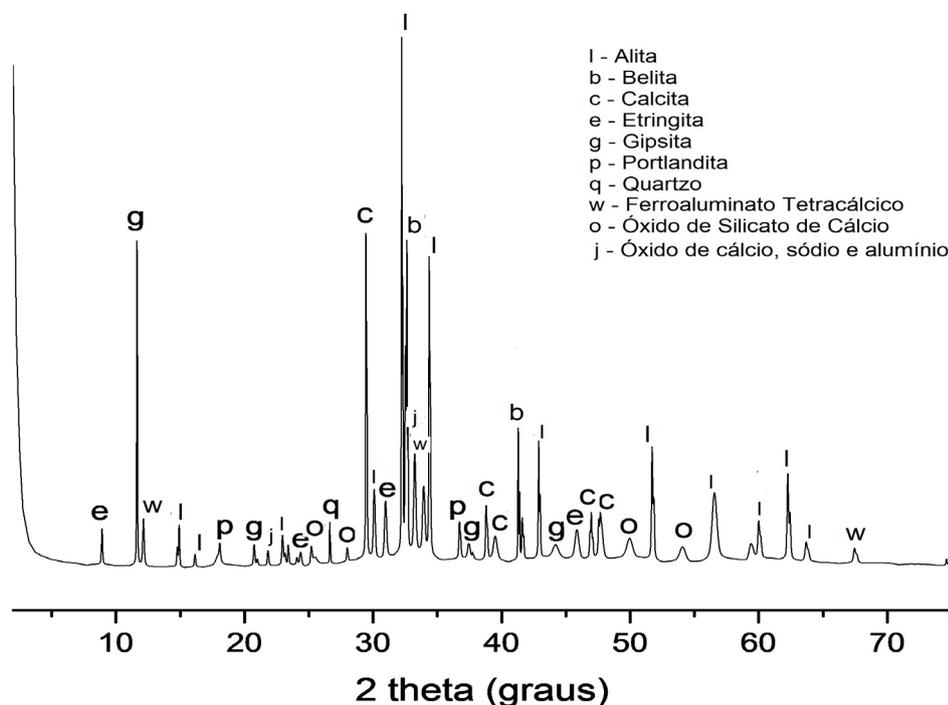
massa específica de 2,62 g/cm³ e área superficial de 22,38 g/m², valores esses próximos aos resultados encontrado por Barbalho (2018) e Câmara (2020).

Além disso, o resultado de BET do fíler calcário utilizado pelo estudo de Barbalho (2018), foi de 4,87 g/m², sendo que nos calcários utilizados neste estudo foram de 2,60 e 4,26 g/m² para o calcário dolomítico e o calcário calcítico, respectivamente.

3.6 CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA DOS MATERIAIS

Em relação a caracterização dos compostos mineralógicos dos materiais, a difração de raio X (DRX) foi realizada, para que assim fosse possível as análises qualitativas nas amostras para discussões nos resultados. Os ensaios de DRX dos materiais foram realizados no ITT FOSSIL – Instituto Tecnológico de Micropaleontologia. A Figura 15 apresenta a difração de raio-x do cimento CP V anidro.

Figura 15 – Difratoograma de raios X do cimento CP V ARI



Fonte: Elaborada pela autora.

A fase C₃S identificada por alguns picos, se trata da alita ou silicato tricálcico, que segundo Cirino (2016) é o composto mais abundante e que dá origem a

resistência inicial do cimento. A fase C_2S também identificada, é a belita ou silicato dicálcico, um composto que influencia pouco na resistência inicial do cimento, porém, é muito importante para a resistência ao longo do tempo. E, a fase C_4AF se trata da ferrita ou ferroaluminato tetracálcico, que é um composto resistente a sulfatos, e tem pouca influência na resistência mecânica do cimento.

Fröhlich (2019), relata ainda que o C_3S contribui extensivamente no endurecimento da pasta hidratada, e que enquanto o C_3S é responsável pelo ganho de resistência nas idades iniciais, o C_2S é responsável pelo ganho de resistência ao longo do tempo, corroborando com estudos de Cirino (2016).

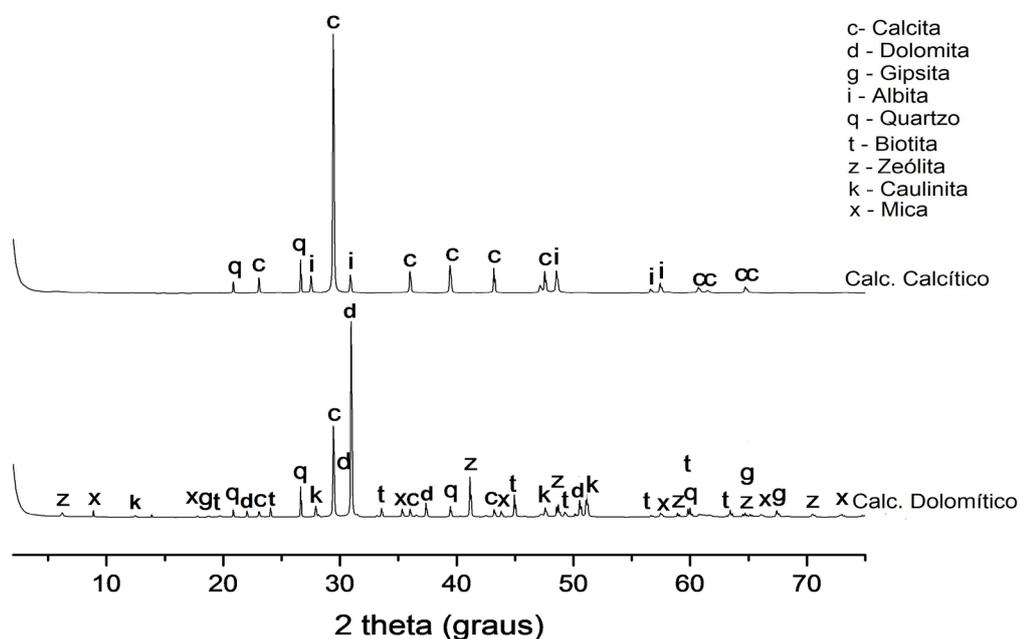
A fase C_3A foi encontrada utilizando os dados de Malacarne (2019), representado pelo óxido de cálcio, sódio e alumínio, classificado por C_3A ortorrômbico. Esta fase se trata do aluminato ou aluminato tricálcico, dentre os constituintes do clínquer, este é o que possui uma maior velocidade e calor de hidratação (CIRINO, 2016).

É possível observar no difratograma do cimento, picos cristalinos de gipsita, calcita, óxido de silicato de cálcio e quartzo. Também é observado algumas fases hidratadas, como a portlandita e a etringita, o que indica que o cimento comercial está pré-hidratado. Alguns estudos relatam a normalidade do cimento se apresentar pré-hidratado, uma vez que, é possível umidade no próprio silo de produção e por transitar por vários processos até o uso final (WINNELFELD; SCHÖLER; LOTHENBACH, 2016; JORDANI, 2020).

Estudos de Cirino (2016) aponta que é possível encontrar alguns elementos químicos que caracterizam impurezas no cimento Portland, como sódio, alumínio, magnésio, ferro, entre outros, e também compostos individualizados, como a magnésia (MgO) e a cal livre (CaO). O autor salienta que as impurezas presentes no cimento Portland podem alterar o processo e a velocidade de hidratação dos cimentos, e como consequência podem gerar problemas para as matrizes cimentícias.

Já na Figura 16 é apresentada a difração de raio-x dos calcários utilizados no estudo para fins de comparação. A partir do DRX dos calcários, é possível identificar que o principal pico cristalino do calcário calcítico foi a calcita (Carbonato de Cálcio), e o principal pico cristalino do calcário dolomítico é o dolomito, estando de acordo com os resultados do FRX (Tabela 7) e os resultados de Malacarne (2019) para o calcário calcítico e Jordani (2020) para o calcário dolomítico.

Figura 16 – Difratoograma de raios X dos calcários CC e CD



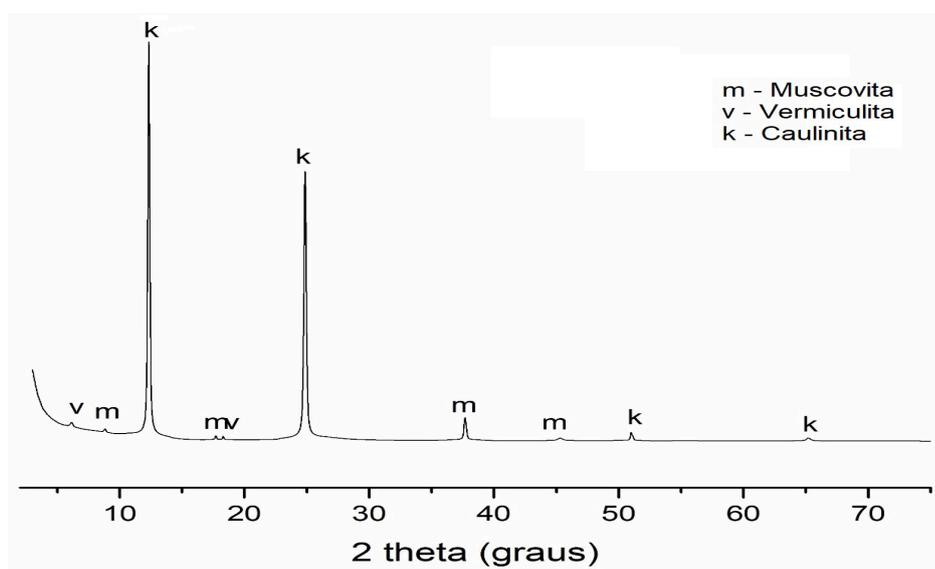
Fonte: Elaborada pela autora.

No difratograma do calcário calcítico foi identificado quase que exclusivamente calcita, que é um dos carbonatos de cálcio mais encontrados na natureza. É possível verificar uma pequena ocorrência de quartzo, observada também por Malacarne (2019) em seus calcários de estudo, e alguns picos cristalinos de albita (que é um mineral pertencente à família dos feldspatos plagioclásicos) com menor intensidade, que também foram observados por Barbalho (2018).

Para análise do DRX do calcário dolomítico, foi utilizado como referência os estudos de Jordani (2020), sendo observadas muitas fases idênticas, como a dolomita, calcita, quartzo, biotita, zeólita e a gipsita. Porém, como o calcário é de uma região diferente, outros picos cristalinos foram observados na amostra de calcário dolomítico deste estudo, entre eles, uma fase característica de argilominerais que é a caulinita (argilomineral do grupo 1:1), também identificada no DRX do calcário em estudo por Câmara (2020). A presença de caulinita e quartzo na amostra representam impurezas, e podem ser explicadas pelo fato de que próximo as reservas de calcários, podem existir traços de jazidas de argilas (SOARES *et al.*, 2010).

A mica é um grupo de minerais constituído por silicatos hidratados de alumínio, potássio, sódio, ferro, magnésio e lítio, possuindo mais de 30 espécies diferentes. Na amostra de calcário dolomítico deste estudo foi possível identificar a biotita que é um dos minerais do grupo da mica, que também foi detectado por Jordani (2020), porém na amostra ainda há tipos de mica que somente poderiam ser identificadas com ensaios específicos para argilominerais. A Figura 17 apresenta o DRX da argila natural.

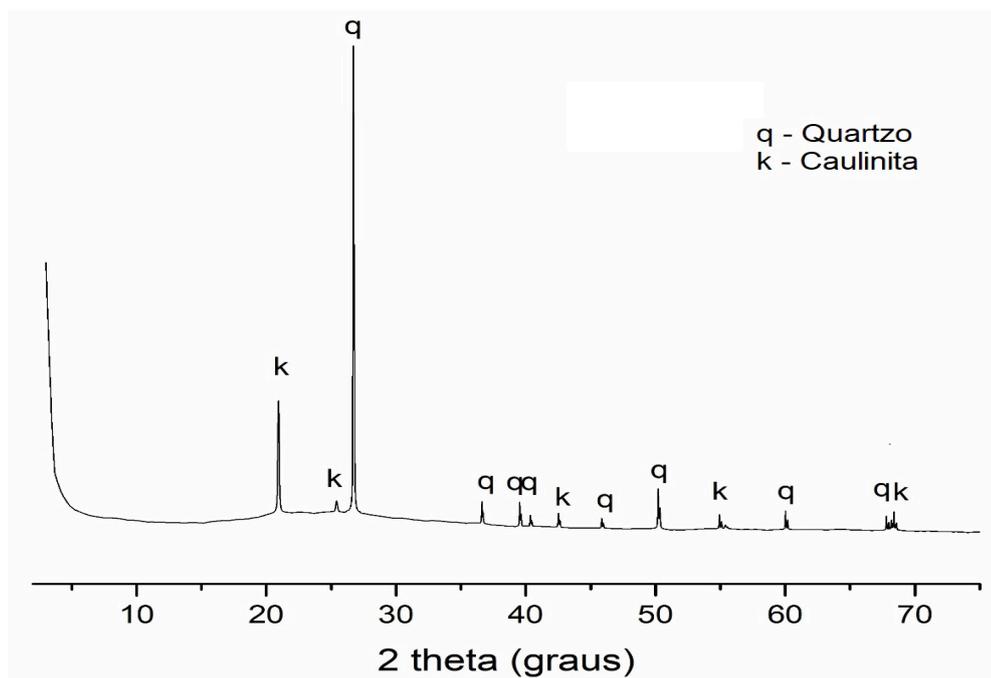
Figura 17 – Difrátograma de raios X da argila natural



Fonte: Elaborada pela autora.

É possível observar no DRX da argila natural, que foram encontrados picos cristalinos muito intensos de caulinita, sendo esta a fase mais dominante, porém também foram encontrados picos menores de muscovita e vermiculita. Para fins de diferenciação após o tratamento térmico, a Figura 18 mostra o DRX da argila calcinada.

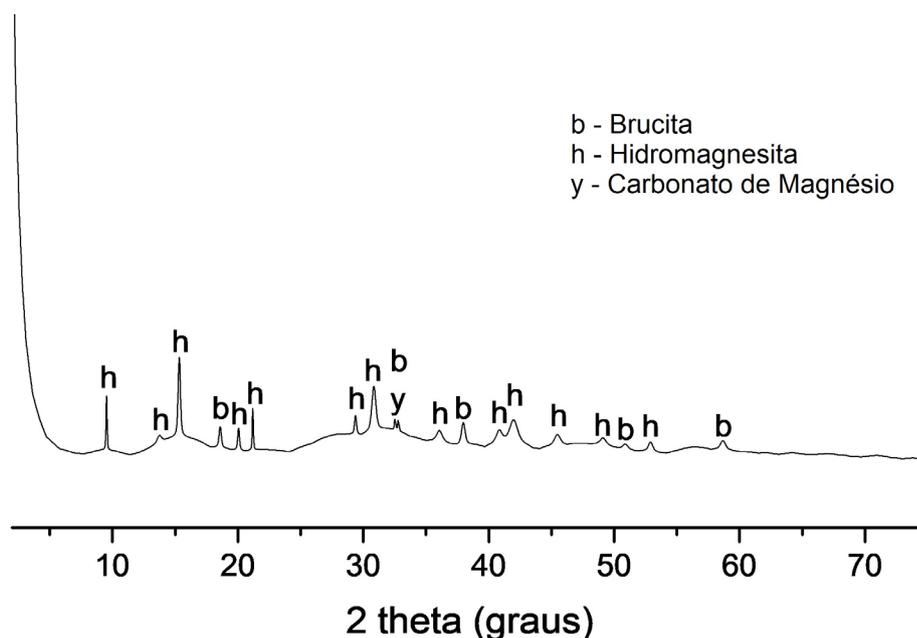
Figura 18 – Difratoograma de raios X da argila calcinada



Fonte: Elaborada pela autora.

Verifica-se no DRX da argila calcinada que os maiores picos de caulinita desapareceram por completo e outros reduziram, indicando que apenas uma proporção limitada da amostra ainda é cristalina, resultados também encontrados por Hollanders *et al.* (2016). Porém, os picos de muscovita e vermiculita desapareceram por completo, sugerindo que as estruturas de redes dessas fases podem ser alteradas nesta temperatura e tempo de calcinação (FERNANDES *et al.*, 2019). O halo amorfo da argila calcinada se apresenta entre 20° e 30° 2 θ , logo, dentro do observado nos estudos de Alujas *et al.* (2015), Hollanders *et al.* (2016) e Malacarne (2019). A Figura 19 apresenta o DRX do carbonato de magnésio.

Figura 19 – Difratoograma de raios X do carbonato de magnésio

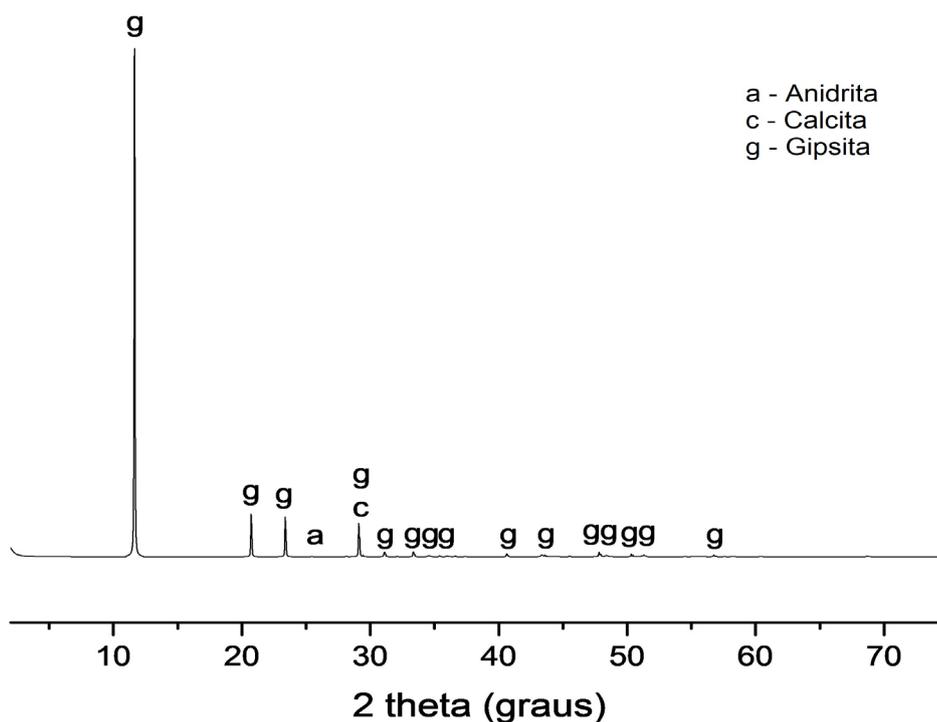


Fonte: Elaborada pela autora.

A partir do DRX do carbonato de magnésio, é possível observar três fases distintas, sendo a hidromagnesita a fase mais encontrada, uma vez que a hidromagnesita é um mineral do carbonato de magnésio. Também é observado picos de menor intensidade de brucita, e apenas um pico de magnesita. De acordo com Langmuir (1965), em geral a estabilidade dos tipos de carbonato de magnésio aumentam das fases mais hidratadas para as menos hidratadas, na seguinte ordem: lansfordita < nesquehonita < dipingita < hidromagnesita < magnesita, portanto, o resultado do DRX sugere que o carbonato de magnésio utilizado nesta pesquisa não estava hidratado.

Já a ocorrência natural mais comum da brucita é como o produto da alteração do periclásio (MgO) em contato com dolomitas metamorfoseadas. Consequentemente é normal encontrar algumas impurezas nos seus minérios como dolomita, talco e outros minerais de magnésio (ARÍZAGA, 2004). Além disso, há a possibilidade de formação de magnesita ($MgCO_3$) e brucita ($Mg(OH)_2$) quando o CO_2 estiver presente na solução (KLUNK, 2009). A Figura 20 trata sobre o DRX da gipsita utilizada na composição.

Figura 20 – Difratoograma de raios X da gipsita



Fonte: Elaborada pela autora.

No DRX da gipsita, observa-se que a grande maioria dos picos, além do pico principal encontrado é a gipsita. Há apenas um único pico de carbonato de cálcio ($29,40^\circ 2\theta$) e outro de anidrita ($25, 43^\circ 2\theta$). Este pico de carbonato de cálcio, indica uma possível impureza no material. Todas essas fases também foram encontradas pela gipsita utilizada nos estudos de Malacarne (2019).

3.7 REATIVIDADE DA ARGILA CALCINADA

O Índice de Atividade Pozolânica (IAP) da argila calcinada foi determinado através de dois ensaios: Método Chapelle modificado, orientado pela NBR 15895 (ABNT, 2010) e o índice de atividade pozolânica (IAP) normalizado pela NBR 5752 (ABNT, 2014).

O método de Chapelle modificado 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 $90 \pm 5^\circ \text{C}$ pelo período de 16 ± 1 hora. O resultado é expresso em miligramas (mg) de Ca(OH)_2 por grama (g) de material, aproximado à dezena. O ensaio foi realizado no Laboratório de

Inovação em Cimentos Ecoeficientes (LINCE), na Universidade Federal do Rio Grande do Sul, em duplicata afim de se obter um resultado mais assertivo.

Já o ensaio do índice de atividade pozolânica (IAP), é um dos mais utilizados da literatura, e foi realizado no Laboratório de Materiais de Construção (LMC), na Unisinos. Conforme preconizado na NBR 5752 (ABNT, 2014), o ensaio foi realizado utilizando apenas cimento. Além disso, foi testado em dois métodos diferentes, sendo em argamassa (exatamente de acordo com a norma) e em pastas utilizando o método de Fröhlich (2019). Para este ensaio foi utilizado o cimento CP V-ARI, o mesmo de todo o programa experimental. A Tabela 10 apresenta o consumo de materiais para os traços das pastas.

Tabela 10 – Consumo de materiais para os traços das pastas

Traço	Cimento (g)	Adição mineral (g)	Água (g)	Aditivo (%)	Consistência (mm)
REF	200	-	96	-	75,65
AC+Cim.	150	50	96	0,40	79,10

Fonte: Elaborada pela autora.

Com relação as nomenclaturas utilizadas, REF é o traço referência e AC+Cim. é o traço utilizando argila calcinada juntamente com cimento. As pastas foram preparadas e armazenadas conforme descrito no item 3.6.1. Para este ensaio foi analisado a resistência a compressão axial na idade de 28 dias. A Tabela 11 apresenta o consumo de materiais para os traços de argamassa.

Tabela 11 – Consumo de materiais para os traços de argamassa

Traço	Cimento (g)	Adição mineral (g)	Areia (g)	Água (g)	Aditivo (%)	Consistência (mm)
REF	624	-	1872	300	-	212,5
AC+Cim.	468	156	1872	300	0,43	212,5

Fonte: Elaborada pela autora.

As argamassas foram confeccionadas utilizando os preceitos de misturas dos materiais, modelagem dos corpos de prova e condições de cura da NBR 7215 (ABNT, 2018). As misturas foram produzidas no LMC, da Unisinos, utilizando uma argamassadeira modelo AG-5, do ano de 2012, fabricada pela Metal Cairo LTDA.

3.8 RESULTADOS DA ATIVIDADE POZOLÂNICA

Neste item serão apresentados os resultados das análises de atividade pozolânica da argila calcinada, sendo que a discussão será realizada através de embasamento teórico.

3.8.1 Método Chapelle modificado

O ensaio utilizando o método Chapelle Modificado foi realizado na argila calcinada utilizada nesse estudo obtendo um resultado de 527,51 mg Ca(OH)₂ por grama (g) de material.

Esperava-se através do Chapelle uma maior atividade pozolânica em função do teor de caulinita da argila, porém, usando como parâmetro que um material pode ser considerado pozolânico quando obtiver um IAP acima de 436 mg Ca(OH)₂/g pozolana (RAVERDY *et al.*, 1980; MEDEIROS *et al.*, 2017; MALACARNE, 2019), a fonte de argila utilizada pode ser considerada pozolânica.

3.8.2 Resistência mecânica e índice de atividade pozolânica

Os resultados da resistência à compressão axial das amostras em pastas e argamassas obtidos em 28 dias, são apresentados na Tabela 12 juntamente dos seus respectivos DPM (desvio padrão médio).

Tabela 12 – Resultados da resistência à compressão do IAP em 28 dias

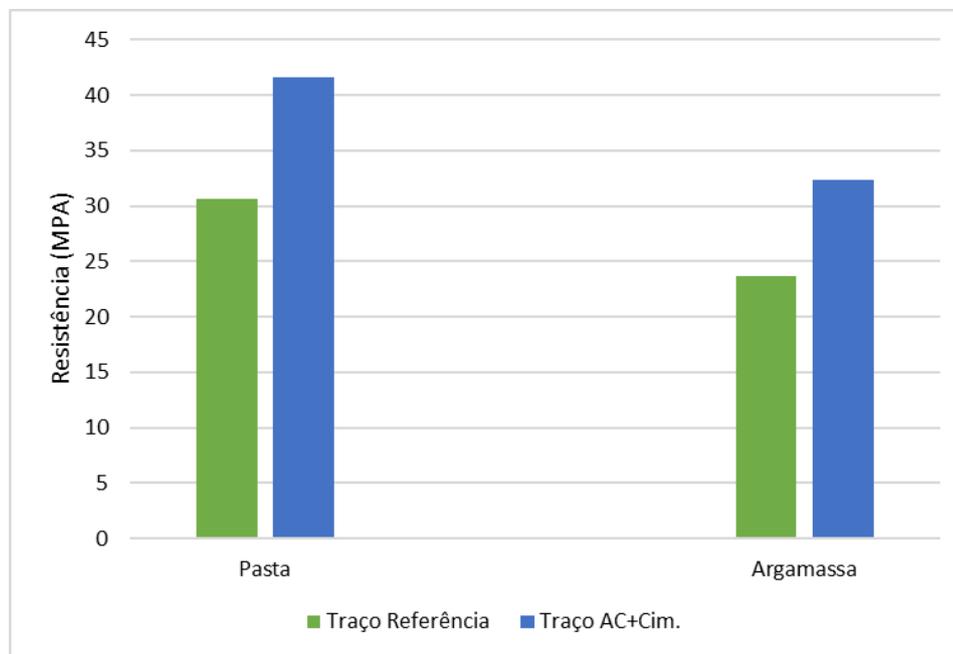
Mistura	Pasta (MPa)	DPM pasta (MPa)	Argamassa (MPa)	DPM argamassa (MPa)
Referência	30,60	4,19	23,72	5,76
Arg. calc.+ cim.	41,63	5,65	32,36	2,80

Fonte: Elaborada pela autora.

Para todas as misturas (pasta e argamassa), é possível observar um aumento de resistência à compressão nos traços contendo argila calcinada. Estudos de Alujas *et al.* (2015), mostram que argilas calcinadas a 800 °C apresentaram uma maior contribuição para o aumento da resistência à compressão, uma vez que o traço com argila calcinada a essa temperatura teve resultados de resistência à compressão iguais ou superiores aos de controle em todas as idades testada.

A Figura 21 apresenta uma melhor visualização das resistências das pastas e argamassas realizadas para determinação do IAP.

Figura 21 – Resistência à compressão em argamassas de IAP em 28 dias e pastas



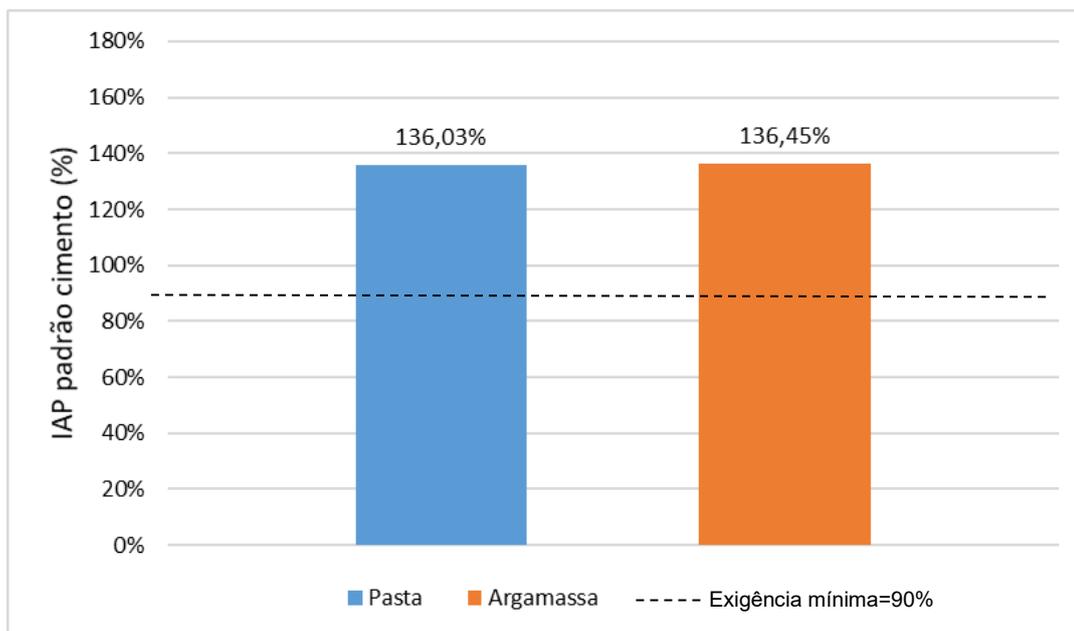
Fonte: Elaborada pela autora.

Alujas *et al.* (2015) complementam relatando que esse aumento da resistência a compressão na temperatura de 800 °C de calcinação, pode estar relacionado a uma ativação térmica mais completa da fração da argila. Com os resultados da resistência à compressão é possível determinar o índice de atividade pozolânica tanto para a argamassa quanto testando a adaptação da norma para pastas, conforme o que descreve a NBR 5752 (ABNT, 2010).

O IAP das pastas e argamassas foram calculados em relação as amostras com 100% de cimento CP V, no caso, os traços referências de cada amostra (pasta e argamassa). De acordo com a NBR 12653 (ABNT, 2014) o índice de desempenho mínimo em argamassa relacionando ao controle com 100% de cimento, é de 90%. Portanto esse valor foi utilizado como base para as amostras em argamassa e também em pasta.

A Figura 22 apresenta o gráfico com o índice de atividade pozolânica das amostras contendo argila calcinada em relação a pasta e a argamassa referência de cimento CP V.

Figura 22 – Índice mecânico de atividade pozolânica em pastas e argamassas



Fonte: Elaborada pela autora.

É possível observar que o valor mínimo exigido de 90% para o IAP pela NBR 12653 (ABNT, 2014) foi ultrapassado nas amostras contendo argila calcinada tanto de pasta quanto de argamassa. Além disso, observou-se também uma porcentagem similar dos valores de IAP encontrados para a pasta e a argamassa. Os traços com argila calcinada foram de aproximadamente 136% superiores aos traços de referência da pasta e argamassa.

Portanto, considerando o que descreve a NBR 12653 (ABNT, 2014) estabelecendo que o IAP em argamassa deve ser considerado aos 28 dias, a partir dos resultados de resistência à compressão axial obtidos tanto para a argamassa quanto pasta adaptada, pode-se afirmar que a argila calcinada deste estudo atende os requisitos se mostrando ser pozolânica.

Ainda de acordo com estudos de Tironi *et al.* (2014), a reatividade das argilas calcinadas está relacionada com a área superficial específica desenvolvida pelo material após a calcinação. Os resultados mostram que dependem principalmente da estrutura da caulinita em argilas brutas: quando a caulinita em argilas brutas apresenta uma estrutura desordenada, após adequada calcinação e moagem, possui uma atividade pozolânica muito alta e permite alto nível de substituição (30%) em cimentos misturados para atingir a mesma eficiência mecânica da mistura de controle. Para argilas cauliniticas com estrutura ordenada, após calcinação e

moagem, o nível de substituição é limitado em baixa porcentagem (15%) para atingir nível de resistência à compressão semelhante a mistura de controle.

3.9 MÉTODOS

A seguir são apresentados os métodos aplicados na pesquisa.

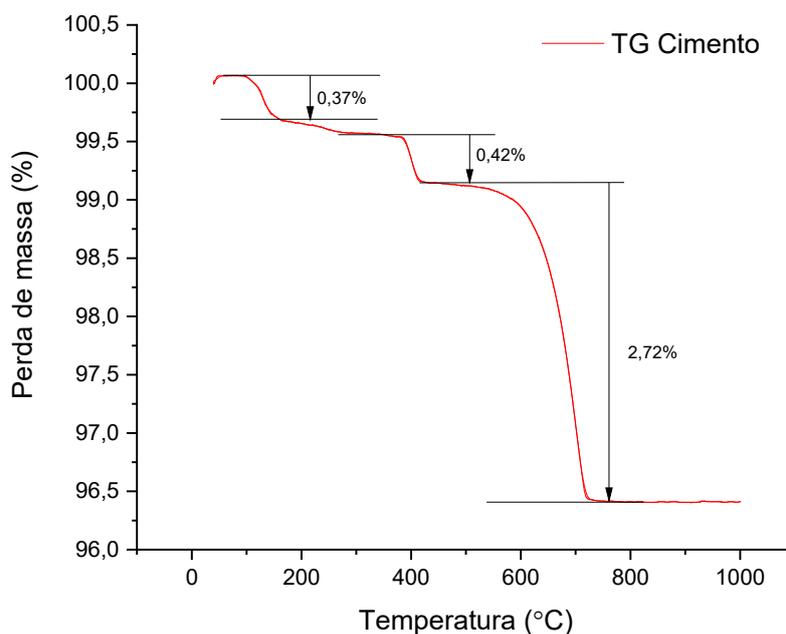
3.9.1 Composição dos cimentos estudados

Com o objetivo final de analisar a influência do magnésio nos produtos de hidratação das pastas de cimento ternários produzidos com argila calcinada e calcário dolomítico, comparando a cimentos ternários com argila calcinada e calcário calcítico e/ou carbonato de magnésio, foram definidas diferentes combinações análogas as composições ternárias confeccionadas. Optou-se por manter a proporção 2:1 entre a fonte de argilominerais e o filer das composições, que, conforme evidenciado na revisão bibliográfica, é uma prática usualmente adotada. A literatura apresenta a seguinte composição: 50% de clínquer, 5% de gipsita, 30% de argila calcinada e 15% de filer calcário.

Optou-se pela utilização do cimento CP-V ARI para as composições ternárias, devido ao fato de não se dispor de um processo de moagem adequado que garanta a temperatura necessária para que não ocorra a carbonatação do clínquer, sendo assim, foi necessário a realização da correção das porcentagens devido ao cimento CP-V ARI já possuir em sua composição gesso e filer adicionado.

Foram realizados cálculos estequiométricos baseados nos resultados dos ensaios de caracterização realizados no cimento para obter as porcentagens de SO_3 e de carbonatos adicionados. A TG do cimento apresentada na Figura 23 mostra que a porcentagem de perda de massa devido a carbonatação do CP-V ARI é de 2,72%.

Figura 23 – TG do cimento CP-V ARI



Fonte: Elaborada pela autora.

Além do valor de carbonatação do cimento, foi realizado também um FRX no LCVmat para verificação dos compostos. Os resultados completos do FRX estão no item 4.1, na tabela 14, sendo possível observar que o SO_3 encontrado foi de 2,006%, porém, como a somatória total do ensaio não chegou à 100%, foi realizado o ajuste utilizando operações matemáticas para a obtenção do valor considerando a somatória total de 100%, resultando no valor de 2,51% de SO_3 .

A fim de quantificar o conteúdo de gesso e fíler calcário presentes no CP-V ARI, foram utilizados cálculos estequiométricos baseado na massa molecular dos compostos e utilizando operações matemáticas. O quantitativo de gesso (Equação 12) e o de fíler calcário (Equação 13) presentes em 100% de CP-V ARI foi determinado conforme as seguintes equações.

$$\%CaSO_4 = \frac{\%SO_3 \times \text{massa molar}_{CaSO_4}}{\text{massa molar}_{SO_3}} \quad \text{[Equação 12]}$$

Então:

$$\%CaSO_4 = \frac{2,51 \times 136,14}{80,06} = 4,26\%$$

$$\%CaCO_3 = \frac{\%CO_2 \times \text{massa molar}_{CaCO_3}}{\text{massa molar}_{CO_2}} \quad \text{[Equação 13]}$$

Então:

$$\%CaCO_3 = \frac{2,72 \times 100}{44} = 6,20\%$$

Logo, a partir do cálculo estequiométrico, foi possível calcular que para 100% deste CP-V ARI em estudo, tem-se 89,54% de clínquer, 4,26% de gipsita e 6,20% de fíler calcário, este último atendendo à norma NBR 16697 (ABNT, 2018), que admite até 10% de adição de material carbonático no cimento do tipo CP V-ARI.

Porém, como já dito anteriormente, a formulação do LC³ é baseada em 50% de clínquer, por isso, foram corrigidos os percentuais da composição considerando essa informação. A Equação 14 mostra o cálculo para o teor de cimento CP-V ARI para aportar 50% de clínquer na formulação. A partir dessa quantidade, calcula-se o aporte de gipsita e fíler (Equações 15 e 16) presentes nesse teor de CP-V ARI, respectivamente. A partir disso, faz-se a suplementação de gesso e fíler carbonático.

$$\%CPVARI = \frac{50\%Clínquer \times 100\%LC^3}{\%Clínquer_{CPVARI}} \quad \text{[Equação 14]}$$

Então:

$$\%CPVARI = \frac{50\%Clínquer \times 100\%LC^3}{89,54\%} = 55,84\%$$

$$\%Gesso = \frac{\%Gesso_{CPVARI} \times \%CPVARI_{LC^3}}{100\%CPVARI} \quad \text{[Equação 15]}$$

Então:

$$\%Gesso = \frac{4,26\% \times \%55,84CPVARI_{LC^3}}{100\%CPVARI} = 2,38\%$$

$$\%Fíler = \frac{\%Fíler_{CPVARI} \times \%CPVARI_{LC^3}}{100\%CPVARI} \quad \text{[Equação 16]}$$

Então:

$$\%Fíler = \frac{6,20\% \times \%55,84CPVARI_{LC^3}}{100\%CPVARI} = 3,46\%$$

Ainda sobre a gipsita, alguns autores como Malacarne (2019) e Cardoso (2020) consideram o teor de 5% de gipsita para a composição do LC³. Sendo assim, considerando o teor de 2,38% de gipsita já aportado pelo emprego de CP-V ARI foi necessário adicionar 2,62% de gipsita ao sistema LC³, considerado como teor de correção de gesso na composição do LC³.

A mesma consideração foi realizada em relação ao fíler carbonático. Conforme demonstrado, o emprego de 55,84% de CP-V ARI na composição do LC³ fornece ao sistema 3,46% de fíler carbonático ao sistema. A fração considerada ideal de fíler carbonático na composição de LC³ é de 15%. Portanto, para alcançar 15% fíler carbonático nas composições estudadas empregou-se uma complementação de 11,54% desse material. Observa-se, dessa forma, que a presença de fíler de calcário dolomítico não substituiu 15% de fíler, mas sim 11,54%.

O mesmo critério foi adotado para as composições que contêm apenas cimento CP-V ARI e o material adicionado como fíler. Assim, optou-se por fixar os materiais empregados como fíler (calcário dolomítico, calcário calcítico e carbonato de magnésio) em 11,54%.

A partir desses cálculos, a Tabela 13 apresenta a relação de combinações de cimento definidas para este programa experimental. Com relação as nomenclaturas utilizadas neste estudo, as amostras foram identificadas como LC3 utilizando fíler calcário dolomítico (LC3-CD), LC3 utilizando fíler calcário calcítico (LC3-CC), LC3 utilizando o carbonato de magnésio (LC3-MG), pasta de cimento com calcário dolomítico (C-CD) e pasta de cimento com carbonato de magnésio (C-MG).

Tabela 13 – Composições dos cimentos estudados

Amostra	T (°C)	CI (%)	G (%)	AC (%)	CD (%)	CC (%)	MG (%)	A (%)
REF	21	100						0,48
	60	100						0,48
LC3 – CD	21	55,84	2,62	30	11,54			0,48
	60	55,84	2,62	30	11,54			0,48
LC3 – CC	21	55,84	2,62	30		11,54		0,48
	60	55,84	2,62	30		11,54		0,48
LC3 – MG	21	55,84	2,62	30			11,54	0,48
	60	55,84	2,62	30			11,54	0,48
C-CD	21	88,46			11,54			0,48
	60	88,46			11,54			0,48
C-MG	21	88,46					11,54	0,48
	60	88,46					11,54	0,48

Nota: CI = Cimento Portland | AC = Argila Calcinada | CD = Calcário Dolomítico | CC = Calcário Calcítico | MG = Magnesita | G= Gesso | A = Água | AD = Aditivo

Fonte: Elaborada pela autora.

3.9.2 Produção das pastas

As pastas de cimento foram produzidas na sala climatizada no Laboratório de Materiais de Construção (LMC), na Unisinos, a uma temperatura de $21^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$.

As composições das pastas foram executadas em um mixer descrito em Fröhlich (2019), dotado de um conjunto de haste e hélice tipo “Cowles” de 35mm de diâmetro e copo Becker plástico, ajustando-se em 10.000 rpm, o que equivale a velocidade mais baixa do equipamento.

As composições foram confeccionadas adotando as seguintes etapas: I) homogeneização dos materiais secos em Becker de plástico utilizando haste de vidro; II) adição de água com aditivo aos materiais secos e mistura manual durante 50 segundos; e III) mistura mecânica durante 1 minuto e 30 segundos.

A relação a/c de 0,48 foi fixada para todas as pastas, com a consistência ajustada com aditivo superplastificante em função da pasta de referência, com limite de espalhamento $\pm 5\text{mm}$. O método utilizado para determinar a consistência foi o mini Slump Test ou mini abatimento de tronco de cone, desenvolvido por Kantro (1980). Este ensaio foi realizado com uma placa de vidro sobre papel milimetrado, que foram medidos o diâmetro vertical, o diâmetro horizontal e uma diagonal da pasta de cimento, e então calculado o diâmetro médio. A Tabela 14 apresenta as combinações dos traços de referência e composições ternárias em massa e os parâmetros do mini Slump test.

Tabela 14 – Proporções das composições e parâmetros de dosagem das pastas

Amostra	T (°C)	CI (g)	G (g)	AC (g)	CD (g)	CC (g)	MG (g)	A (g)	Aditivo (g)	Mini slump (mm)
REF	21	400,00						192	-	84,87
	60	400,00						192	-	
LC3 – CD	21	223,36	10,48	120,00	46,16			192	1,67	89,64
	60	223,36	10,48	120,00	46,16			192	1,67	
LC3 – CC	21	223,36	10,48	120,00		46,16		192	1,64	88,51
	60	223,36	10,48	120,00		46,16		192	1,64	
LC3 – MG	21	223,36	10,48	120,00			46,16	192	8,00	-
	60	223,36	10,48	120,00			46,16	192	8,00	
C-CD	21	353,84			46,16			192	-	92,82
	60	353,84			46,16			192	-	
C-MG	21	353,84					46,16	192	4,00	-
	60	353,84					46,16	192	4,00	

Fonte: Elaborada pela autora.

3.9.3 Moldagem e cura das pastas ternárias

Para a produção de corpos de prova destinados à resistência à compressão, empregou-se formas cilíndricas com 16,5 mm de diâmetro interno (18 mm externo) e 36 mm de altura. Para se obter corpos de prova com relação altura/diâmetro igual a 2,0, estes foram retificados nas extremidades até obter-se a altura de 33,00 mm e faces paralelas.

A moldagem dos corpos de prova foi executada em sala com temperatura controlada de $21\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$ e adensadas por 50 segundo em uma placa vibratória. As pastas foram desmoldadas depois de 24h, identificadas e armazenadas em recipientes com água saturado em cal e mantidos no ambiente de cura até a data de cada ensaio.

Figura 24 – Pastas após a desmoldagem



Fonte: Registrada pela autora.

As amostras foram acondicionadas em duas condições diferentes de temperatura, a 21 °C e 60 °C (variação de $\pm 5\text{ °C}$), com umidade relativa de 100%.

Em relação à cura em 60 °C, foi utilizado um banho maria da marca AKSO, modelo BHS-02-1220 de controle digital e temperatura de operação de 10 °C a 100 °C.

3.9.4 Cinética de hidratação

O ensaio de calorimetria isotérmica foi realizado no calorímetro do Laboratório de Inovação em Cimentos Ecoeficientes (LINCE), na Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Para a execução deste ensaio as misturas das pastas foram realizadas conforme o item 3.9.2, utilizando uma luva espessa, com o intuito de não trocar calor das mãos do operador com o sistema em reação. As pastas foram colocadas em ampolas padrão e lacradas. Após este procedimento, as ampolas foram inseridas no equipamento para aquisição dos dados. Foi produzida uma ampola para cada composição de cimento e o monitoramento ocorreu durante 72 horas. Destaca-se que este ensaio foi realizado somente na temperatura de 21 °C, pois o equipamento não estabilizava na temperatura de 60 °C.

3.9.5 Análise termogravimétrica

As análises por termogravimetria TG e DTG foram utilizadas para analisar o desenvolvimento da hidratação do cimento, quantificando os compostos hidratados formados e para obter a quantidade de água quimicamente combinada referente aos hidratos.

Foram seguidas as orientações de Scrivener, Snellings e Lothenbach (2016) para quantificar o teor de hidróxido de cálcio, onde primeiramente foi utilizado o método de integração para descobrir a área do pico de decomposição de CH da curva de DTG empregando-se o software Origin. Esta técnica também foi utilizada por Fröhlich (2019), Jordani (2020) e Nunes (2021). A área correspondente à perda de massa utilizada fica entre as temperaturas de 400 °C e 500 °C. Esta perda representa à evaporação de água, portanto sendo necessário o cálculo estequiométrico (Equação 17), considerando o peso molecular do hidróxido e da água, para identificação da porcentagem de hidróxido de cálcio na amostra.

$$CH_{medido} = \text{área} * \frac{74}{18}$$

[Equação 17]

Após encontrado o CH medido, é necessário a normalização do teor de hidróxido de cálcio medido para pastas de cimento. O cálculo é realizado a partir da Equação 18, que leva em consideração a porcentagem de massa a 600 °C (P_{600}) e a relação entre água e cimento (SCRIVENER; SNELLINGS; LOTHENBACH, 2016).

$$CH = \frac{CH_{medido}}{P_{600} * (1 + a/c)}$$

[Equação 18]

O teor de água combinada foi calculado utilizando a Equação 19 conforme estudo de John *et al.* (2019), que relata a necessidade da verificação da água combinada que é a água quimicamente ligada em matrizes cimentícias, uma vez que, a resistência à compressão não é característica de hidratação do cimento, tendo em vista que existem as variações de relação água/cimento e implementação de materiais cimentícios suplementares sendo possível alterar a resistência das amostras. Esta equação também foi utilizada por Fröhlich (2019), Jordani (2020) e Nunes (2021).

$$C_w = \frac{W_{inicial} - W_{550}}{W_{550}}$$

[Equação 19]

Além disso, foi realizado o cálculo da água combinada efetiva proposta por Nunes (2021), que de acordo com o autor, otimiza o cálculo da água combinada. Onde soma-se a massa de decomposição da portlandita (calculada com o método da integral) à massa final no cálculo da água combinada, de acordo com o apresentado na Equação 20, onde EC_w é a água combinada efetiva; $W_{inicial}$ representa a massa da amostra na temperatura inicial desejada para análise; W_{550} é a massa da amostra a 550 °C; e W_{CH} é a massa de decomposição de hidróxido de cálcio.

$$EC_w = \frac{W_{inicial} - (W_{550} + W_{CH})}{W_{550} + W_{CH}}$$

[Equação 20]

As análises do teor do hidróxido de cálcio, água combinada e água combinada efetiva foram realizadas em pastas de cimento com idades de 28 e 91 dias para que fosse possível avaliar o grau de hidratação dos sistemas.

3.9.6 Difração de raio-X (DRX)

A técnica de difração de raio-X permite a identificação de fases cristalinas de materiais pulverulentos como cimentos, adições minerais e resíduos. De modo geral, é utilizada para fins qualitativos, porém com possibilidade de quantitativação de fases presentes utilizando o refinamento de dados através do método de Rietveld.

O ensaio de DRX foi utilizado para analisar a caracterização dos materiais e das pastas a fim de identificar os compostos cristalinos, como a presença de etringita, brucita, taumasita, hidrotalcita entre outras nas amostras.

O ensaio foi realizado em difratômetro no itt FOSSIL, localizado na Universidade do Vale do Rio dos Sinos – Unisinos. A ficha catalográfica de cada mineral foi definida a partir da pasta referência.

A hidratação dos sistemas em pastas de cimento foram analisadas aos 7, 28 e 91 dias de idade. Os difratogramas foram interpretados com o auxílio do software Highscore Plus versão 2.0, e para a interpretação dos picos foi utilizado a base de dados PDF2 2003 dentro do software.

O Quadro 1 apresenta as fichas catalográficas usadas neste estudo. Adotou-se uma mesma ficha catalográfica para todas as composições analisadas, com o objetivo de fazer uma comparação direta entre elas.

Quadro 1 – Fichas catalográficas

Composto químico	Fórmula química	Mineral	Ref. (code)	20
Óxido de silicato de cálcio	$\text{Ca}_3(\text{SiO}_4)\text{O}$	Calcium Silicate Oxide	01-073-0599	34,37
Etringita	$\text{Ca}_{12,00}\text{Al}_4,00\text{S}_{6,00}\text{O}_{100,00}\text{H}_{128,00}$	Etringite	96-901-5085	9,08
Silicato de alumínio e magnésio	$\text{Mg}_2\text{Al}_{3,96}\text{Si}_{5,04}\text{O}_{18}$	Magnesium Aluminum Silicate	01-075-1439	10,45
Óxido de silício	SiO_2	Quartz	01-083-2465	26,63
Hidróxido de cálcio	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	Portlandite	00-004-0733	34,08
Alita	$\text{O}_{30,00}\text{Ca}_{18,00}\text{Si}_{6,00}$	Alite	96-154-0705	32,19
Belita (β C_2S)	$\text{Ca}_2\text{O}_4\text{Si}$	Calcium Silicate	01-070-0388	32,07
Óxido de cálcio, sódio e alumínio (C_3A ortorrômbico)	$\text{Ca}_{8,5}\text{NaAl}_6\text{O}_{18}$	Calcium Sodium Aluminum Oxide	01-070-0859	33,24
Sulfato de cálcio hidratado	$\text{CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$	Gypsum	01-074-1433	20,73
Sulfato de Cálcio	$\text{Ca}(\text{SO}_4)$	Anhydrite	01-072-0916	25,40
Carbonato de Cálcio	CaCO_3	Calcite	00-005-0586	29,4
Carbonato de cálcio e magnésio	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	Dolomite	01-075-1759	30,95
Hidrato de silicato de alumínio, magnésio e cálcio	$\text{Ca}_{18,56}\text{Mg}_{8,64}(\text{Al}_{92}\text{Si}_{100}\text{O}_{384})(\text{H}_2\text{O})_{109,4}$	Zeolite	01-079-1130	6,10
Hidróxido de silicato de alumínio, titânio, potássio e magnésio	$\text{K}_2(\text{Fe}_{2,786}\text{Mg}_{2,321}\text{Ti}_{0,550}).(\text{Al}_2,413\text{Si}_{5,587}\text{O}_{20}).(\text{OH})_4$	Biotite	01-083-1366	8,76
Mica	$\text{Rb}_{1,98}\text{Fe}_{8,14}\text{Si}_{5,92}$	Mica	96-900-7176	33,58
Sodalita	$\text{P}_{6,00}\text{Al}_{6,00}\text{O}_{24,00}\text{N}_{2,00}\text{C}_{192,00}\text{H}_{576,000}$	Sodalite	96-900-5050	13,83
Hidróxido de silicato de alumínio	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	Kaolinite	01-075-0938	12,38
Albita	$\text{Na}_{4,00}\text{Si}_{12,00}\text{Al}_{4,00}\text{O}_{32,00}$	Albite	96-900-0709	21,67
Hidromagnesita	$\text{Mg}_{10,00}\text{C}_{8,00}\text{O}_{36,00}\text{H}_{20,00}$	Hydromagnesite	96-900-7621	15,24
Hidróxido de magnésio	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	Brucite	01-082-2454	39,50
Carbonato de magnésio	MgCO_3	Magnesite	00-003-0773	32,53
Hidrato de silicato de potássio e alumínio	$\text{Al}_3\text{Si}_3\text{K}(\text{OH})_2\text{O}_{10}$	Muscovite	01-074-1392	35,02
Hidróxido de silicato de magnésio	$\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	Vermiculite	01-074-1732	6,13
Tetracálcio dialumínio dodecahidróxido carbonato pentahidratado	$\text{Ca}_{4,00}\text{Al}_{2,00}\text{O}_{20,00}\text{C}_{1,00}\text{H}_{22,00}$	Tetracalcium dialuminium dodecahydroxide carbonate pentahydrate	96-100-0460	11,70
Tetracálcio dialumínio dodecahidróxido hemicarbonato hidróxido n-hidrato	$\text{Al}_{6,00}\text{Ca}_{12,00}\text{O}_{55,50}\text{C}_{1,50}$	Tetracalcium dialuminium dodecahydroxide hemicarbonate hydroxide n-hydrate	96-210-5253	10,86
Óxido de ferro, cálcio e alumínio	$\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_{2+3}\text{O}_{10}$	Brownmillerite	00-011-0124	34,06
Hidróxido de carbonato de alumínio e magnésio	$\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Hydrotalcite	00-014-0191	11,49
Estratlingita	$\text{Al}_{6,33}\text{Ca}_{6,00}\text{Si}_{3,33}\text{O}_{42,00}\text{At}_{6,75}$	Stratlingite	96-900-5060	17,96

Fonte: Elaborado pela autora.

3.9.7 Resistência à compressão axial

A resistência mecânica foi avaliada a partir do ensaio de resistência à compressão, adaptando a norma NBR 7215 (ABNT, 2019), visto que foi aplicado em pasta. As pastas foram preparadas, moldadas e armazenadas conforme descrito nos itens 3.9.2 e 3.9.3.

Para este ensaio, as amostras foram monitoradas com três idades diferentes, 7, 28 e 91 dias. Foram moldados 12 corpos de prova cilíndricos para cada traço, sendo 6 acondicionados em cada temperatura estudada durante o período de cura. O ensaio de resistência à compressão axial foi realizado no Laboratório de Materiais de Construção, na Universidade do Vale do Rio dos Sinos - Unisinos.

Tendo em vista que dificilmente se utilizaria a magnesita para compor um LC3, ela foi utilizada apenas para ter um parâmetro para análise dos produtos de hidratação. Portanto, nas amostras contendo carbonato de magnésio não foram realizados teste de compressão, apenas calorimetria, termogravimetria e DRX.

Foi realizada a análise estatística para os resultados de resistência à compressão das composições ternárias, considerando as variáveis isoladas e a interação entre elas, utilizando o programa Statistica StatSoft.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste item são apresentados, analisados e discutidos os resultados obtidos durante a execução do programa experimental.

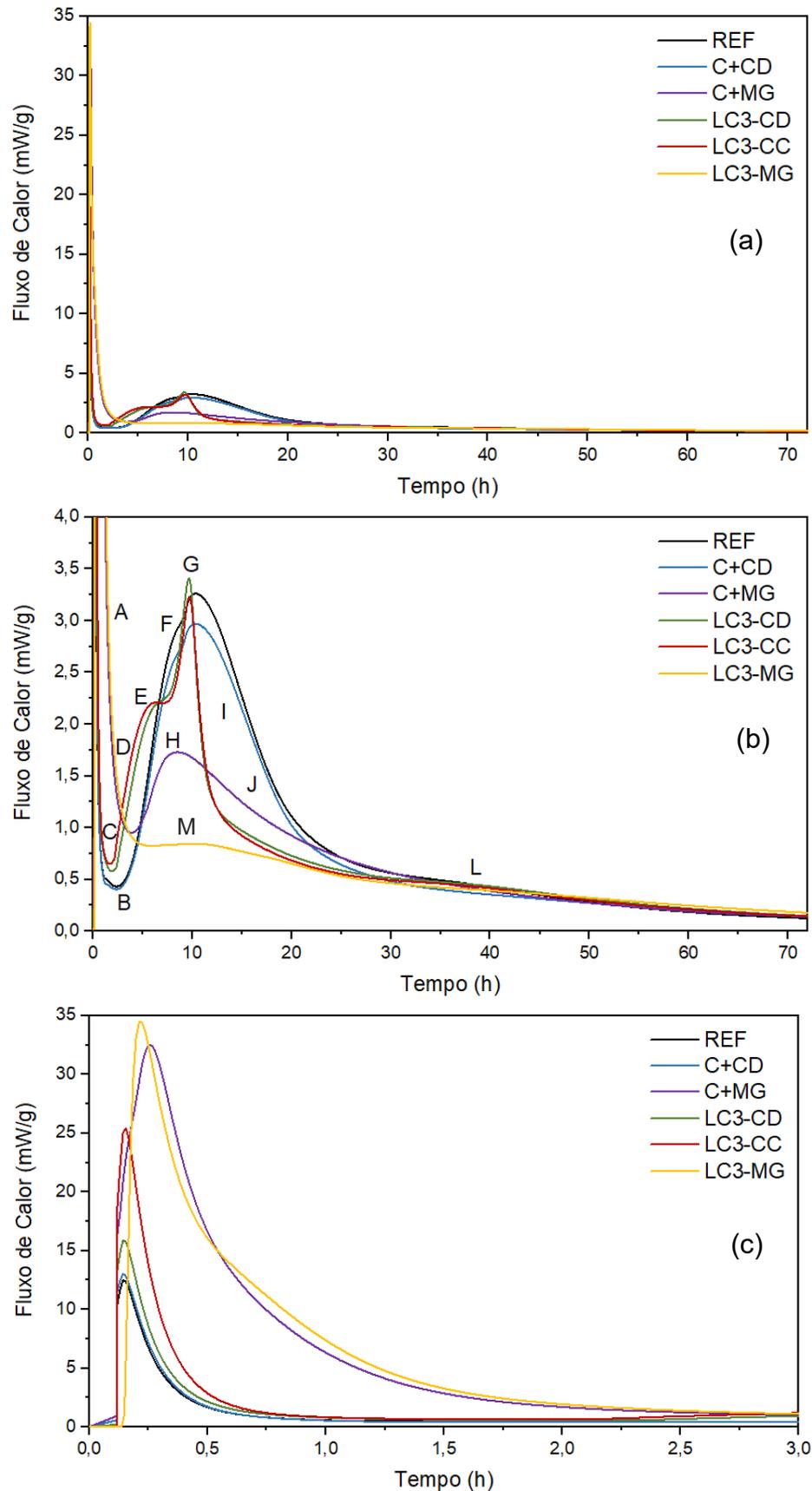
4.1 CIMENTOS TERNÁRIOS TIPO LC3

A seguir são apresentados os resultados referentes aos cimentos ternários tipo LC³.

4.1.1 Cinética de hidratação

A Figura 25 apresenta as curvas da taxa de evolução do fluxo de calor das pastas estudadas ao longo das 72 horas. As curvas evidenciam três conjuntos distintos de comportamento quanto à evolução das reações associadas à hidratação ao longo do tempo, retratadas pelos picos máximos de fluxo de calor devidos à, principalmente, que, as composições de LC3-CC e LC3-CD apresentam tendências de evolução do fluxo de calor similares entre si, o mesmo ocorrendo entre as composições REF e C+CD. A diferença entre esses dois grupos parece se dá pela presença da argila calcinada e uma terceira tendência de comportamento é a apresentada por C+MG.

Figura 25 – Taxa de evolução do calor: (a) curvas completas; (b) identificação dos eventos; (c) primeiras horas de hidratação



Fonte: Elaborada pela autora

Analisando a Figura 25 (b), é possível observar que, no ponto A acontece a liberação de calor inicial, que está relacionada à dissolução do cimento ao entrar em contato com a água e o início do processo de hidratação das composições. Nessa fase do processo as pastas de C+MG e LC3-MG apresentam as maiores taxas de liberação de calor, conforme Figura 25 (c). Este comportamento refere-se à presença de magnesita, cuja reação de dissolução é altamente exotérmica, já tendo sido relatado por Machado (2015), que o magnésio em contato com a água reage rapidamente, com liberação de calor.

Os pontos B (REF e C+CD) e C (LC3-CD e LC3-CC) mostram um período de dormência das composições, que está associado ao baixo calor de reação liberado, o que pode indicar uma hidratação controlada nessas pastas.

O ponto D indica o início da precipitação do C-S-H e CH, caracterizando o período de aceleração que está atribuído à hidratação das fases de silicato (principalmente o C₃S). Segundo Jordani (2020), nesse mesmo período também ocorre a hidratação do C₂S, seguida da precipitação do hidróxido de cálcio, a completa dissolução do sulfato de cálcio e a formação de etringita.

Já os pontos E (LC3-CD e LC3-CC) e F (REF e C+CD) estão relacionados ao esgotamento do consumo de sulfatos e à dissolução dos aluminatos presentes no cimento e na argila calcinada, até que seja atingido o pico máximo de taxa de liberação de calor, mostrado nos pontos G e H, e que pode ser relacionado ao fim de pega e início do endurecimento com desenvolvimento de resistência mecânica. É possível observar que o pico máximo das composições de LC3-CC e LC3-CD são antecipados em comparação com as composições REF e C+CD, o que segundo Malacarne (2020) pode ocorrer devido à maior área superficial destes cimentos. Lothenbach, Scrivener e Hooton (2011) relatam em seus estudos que o espaço extra que é proporcionado pela adições finas, atuam como ponto de nucleação para a precipitação dos produtos de nucleação, podendo assim explicar o porque os LC3 apresentaram igual ou maior fluxo de calor do que a composição REF. Outros estudos anteriores (JEONG *et al.*, 2017) relataram que o pó de calcário pode acelerar a hidratação das composições, o que é comprovado com esse estudo.

Os pontos I e J mostram uma desaceleração das reações, neste estágio o C-S-H e CH continuam a ser formados por causa da hidratação do C₃S e do C₂S, porém em menor taxa. Do ponto L em diante, as reações continuam até que todas as partículas se hidratem por completo ou que não exista mais água no sistema.

Os estudos de Krishnan e Bishnoi (2018) relatam que a hidratação das pastas de cimento é afetada pela presença de MCS, e as partículas mais finas de MCS aceleraram a hidratação das fases do clínquer, fornecendo uma área de superfície adicional para a nucleação da fase C-S-H, o chamado de efeito de enchimento, que é possível ser observado nas composições de LC3 deste estudo, em que a finura da argila calcinada utilizada pode ter auxiliado nessa aceleração da hidratação em idades iniciais.

Além disso, esse comportamento de curva de calorimetria para as composições de LC3-CC e LC3-CD tem sido muito relatada para cimentos misturados de calcário e argila calcinada, nos estudos de Vizcaíno *et al.* (2015), Scrivener *et al.* (2017) e Krishnan e Bishnoi (2018). Ainda observa-se na Figura 25 (b) que as composições de LC3-CC e LC3-CD demonstram que o calor liberado durante as primeiras 72 horas é menor que a composição REF, corroborando com os estudos de Krishnan *et al.* (2019), o que é esperado, pois o fator clínquer é reduzido. Deve ser ressaltado, que o LC3-CD apresenta, nesse ponto, uma taxa de liberação de calor 5,21% maior que o LC3-CC, provavelmente em função do aporte de Mg, mas mesmo assim, menor que REF. Nesse sentido, para produção de concretos mesmo em climas de temperatura elevada, o uso do calcário dolomítico ainda pode ser favorável.

Os estudos de Shah *et al.* (2020) confirmam que o primeiro pico de hidratação, que normalmente é mais suave, é considerado o das fases de silicato no clínquer, enquanto o segundo pico é atribuído à alumina originária do clínquer ou da argila calcinada. A ocorrência precoce do pico de aluminato tem sido associada ao menor desenvolvimento de resistência a longo prazo, de acordo com Sharma *et al.* (2021), por isso é desejável ajustar a quantidade de sulfato para que esse pico ocorra pelo menos 1 h após o pico de silicato. Um terceiro pico adicional, após o pico de aluminato (aproximadamente a 34h), está associado à formação de carboaluminatos (PARASHAR; BISHNOI, 2021). Na Figura 25 (b) as composições de LC3-CC e LC3-CD demonstram um leve pico exatamente próximo a 34h.

Sobre os carboaluminatos, Sharma *et al.* (2021) relatam que, enquanto uma parte da alumina da argila é incorporada na composição, o restante da alumina reage com as fases de carbonato para formar carboaluminatos, e que somente após a exaustão dos sulfatos na solução dos poros, é que as fases de carboaluminato começam a se formar. Posteriormente, a presença de quaisquer aluminatos

adicionais na solução dos poros leva à formação das fases de carboaluminato, conseqüentemente impedindo a conversão de etringita em monossulfato.

Em relação às composições que contém carbonato de magnésio (C+MG e LC3-MG), observa-se que o calor de hidratação ocorre de forma acelerada, porém em um fluxo menor que as demais composições, e ainda menor no LC3-MG.

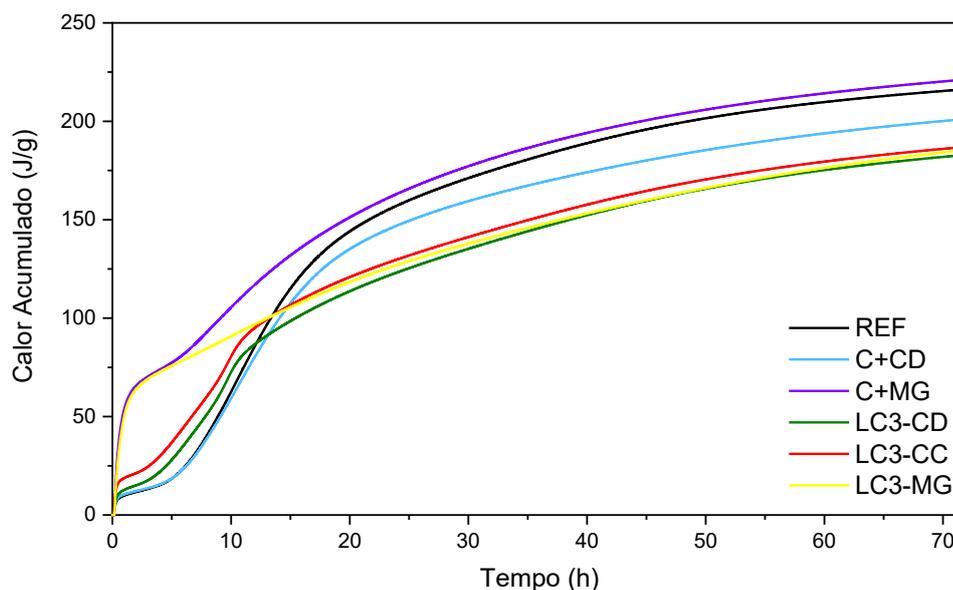
Segundo Santos (2015), a hidratação da magnésia acontece por meio da adsorção (química ou/e física) de moléculas de água que formam uma camada de hidróxido de magnésio e de acordo com Brandão *et al.* (1998) pode atuar como uma barreira para a difusão da água nos estágios iniciais da hidratação. Ainda Salomão e Pandolfelli (2007), complementam dizendo que em determinadas condições de umidade e temperatura, a camada de hidróxido de magnésio, pode interromper totalmente a reação.

Além disso, Santos (2015) relata que a formação de hidróxido de magnésio se intensifica com o aumento da temperatura, e que normalmente a taxa de conversão em hidróxido é mais rápida na primeira hora de reação e a medida que o tempo aumenta, vai ficando mais lenta.

Ainda cabe observar na Figura 25 a diferença da curva do fluxo de calor na composição LC3-MG em relação aos demais LC3 estudados, o que deixa claro que a argila calcinada e/ou o gesso reduzem ainda mais o fluxo de calor quando misturados com o carbonato de magnésio. Esse mesmo comportamento já foi observado por Ahari *et al.* (2002), ou seja, o carbonato de magnésio na presença de alumina tem a sua atividade hidráulica com atraso, enquanto que a presença de carbonato de magnésio parece acelerar a hidratação da alumina. Ainda em relação ao comportamento da hidratação do carbonato de magnésio na presença de argila calcinada, observou-se uma quase ausência do trecho da curva de fluxo de calor relativo ao período de dormência (Figura 25 (b), ponto M). A explicação para esse comportamento, conforme Ahari *et al.* (2002), provavelmente seja de que a reação de hidratação tenha iniciado quase imediatamente após a molhagem, com grande liberação de calor em período curto. Essa velocidade de hidratação pode trazer como prejuízo a deficiência de produtos hidratados.

A Figura 26 apresenta o calor acumulado das composições. Percebe-se que, o calor total liberado durante as primeiras 72h de endurecimento das composições que contém carbonato de magnésio tiveram um acréscimo em comparação as demais.

Figura 26 – Calor acumulado



Fonte: Elaborada pela autora.

As composições de LC3-CC e LC3-CD tiveram uma liberação inicial de calor maior, quando comparado com a composição REF. O calor acumulado das composições contendo carbonato de magnésio (C+MG e LC3-MG) foi maior nas primeiras horas em comparação as demais composições. Esse resultado corrobora com os estudos de Szybalski e Nocuń-Wczelik (2015), indicando que a hidratação dos componentes do silicato é primeiramente modificado pela adição dos calcários e da argila calcinada, além de pressumidamente indicar que a barreira de nucleação é diminuída.

Nos primeiros minutos que as amostras contendo carbonato de magnésio foram misturadas, observou-se que a condição térmica era elevada através do próprio recipiente, o que é comprovado pelos resultados da Figura 26, que mostra um acúmulo de calor maior para as composições C+MG e LC3-MG.

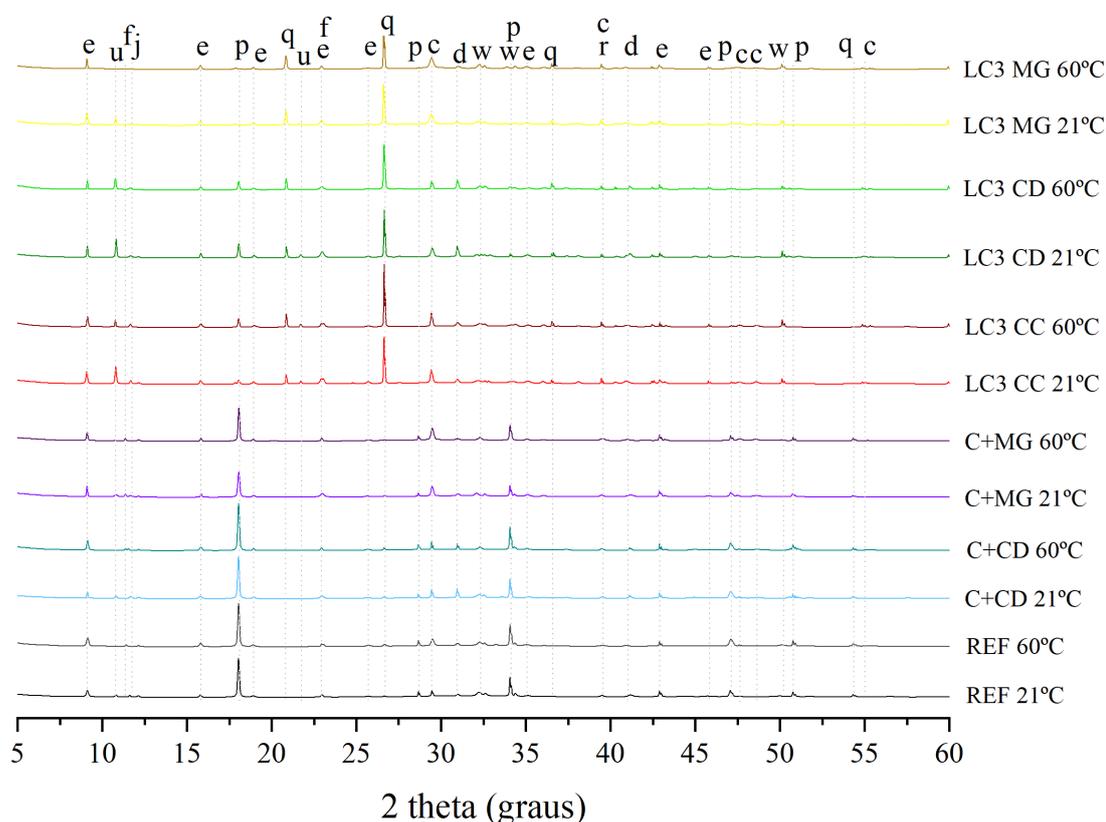
Porém, após as primeiras 10 horas de ensaio, o calor acumulado da amostra de LC3-MG tem uma queda no calor, e se junta ao nível de calor das demais composições de LC3, o que pode estar atrelado ao uso da argila calcinada, uma vez que, o C+MG continua com o calor acumulado maior que as demais composições.

4.1.2 Análise dos produtos de hidratação por difração de raio-X (DRX)

Por meio da técnica de DRX, foi possível observar os produtos formados a partir da hidratação das pastas de cimento estudados.

As Figuras 27, 28 e 29 apresentam os difratogramas das pastas de cimento curadas durante 7, 28 e 91 dias respectivamente nas temperaturas estabelecidas, de 21 °C e 60 °C. Analisando todo o conjunto de dados, é possível estabelecer uma tendência de comportamento entre todas as composições, principalmente quando se compara as composições REF com C+CD e C+MG, e as composições de LC3 entre si.

Figura 27 – Difratogramas das pastas com 7 dias de idade



Legenda: e=Etringita; p=Portlandita; c=Calcita; u=Hemicarbonato; j=Monocarbonato; q=Quartzo; f=Hidrotalcita; d=Dolomita; r=Brucita; w=Ferroaluminato Tetracálcico

Fonte: Elaborada pela autora.

O DRX das pastas de cimento com 7 dias de idade (Figura 27) mostra que em relação à mudança de temperatura, nos traços REF, C+CD e C+MG, observa-se a formação de alguns novos picos; já com os LC3, apenas houve o aumento ou diminuição dos picos já existentes.

As composições REF e C+CD, em ambas as temperaturas de cura, apresentam os mesmos picos principais, alguns diferenciando-se na intensidade, o que pode acusar interferência do aporte de fíler dolomítico na estrutura cristalina das pastas hidratadas. Ao analisar-se a portlandita, por exemplo, já era esperado o pico ser mais intenso na pasta REF, pois devido ao maior teor de clínquer, o aporte de produtos hidratados oriundos dos silicatos é maior. Porém, no cimento C+CD, cuja composição contém 11,54% de fíler calcário em substituição ao cimento CP V-ARI, a intensidade do pico de portlandita é muito parecida com a do REF. Ou seja, mesmo não sendo uma quantificação por Rietveld, a geometria do pico pode ser um indicativo do teor do mineral, e, desta forma à similaridade dos picos sugere que o fíler dolomítico, mesmo com um tamanho de grão maior que o REF, está induzindo uma maior hidratação pelo efeito de nucleação compensando o menor teor de clínquer.

Ainda em relação à análise de Portlandita nos cimentos REF e C+CD, também se observa que quando acontece o aumento da temperatura de cura, a intensidade do pico da portlandita aumenta em ambas as composições e, novamente como o esperado indica a influência do aumento da temperatura na velocidade de hidratação. Já na composição C+MG, os picos de portlandita são menores. Com relação as composições de LC3 percebe-se a diminuição da intensidade dos picos de portlandita, o que indica o seu consumo devido a reação pozolânica da argila calcinada, observado também por Shah *et al.* (2022).

Ainda nos difratogramas de LC3, além das fases encontradas nas demais composições de cimento, a partir dos 7 dias de idade são identificados também a ocorrência de várias fases AFt e AFm, em todas as amostras, exceto na amostra contendo carbonato de magnésio curada a 60 °C. De acordo com Malacarne (2020), a presença dessas fases é devido a reação entre o calcário e a alumina fornecida pelo metacaulim, tanto que elas ocorrem em maiores intensidades nas composições de LC3-CC e LC3-CD. Além disso, Krishnan *et al.* (2018) relatam que a formação das fases AFt e AFm, previnem a transformação de etringita em monossulfato, devido à maior estabilidade e baixa solubilidade das fases de carboaluminatos.

A principal fase AFm foi o hemicarbonato de cálcio (10,8° 2 θ). Identifica-se que a fase de hemicarbonato é encontrada em maior intensidade nas composições de LC3 curadas a 21 °C, contudo, quando submetidas a cura de 60 °C, essa intensidade diminui. Em todas as pastas (exceto LC3-MG 60°C) observa-se picos de

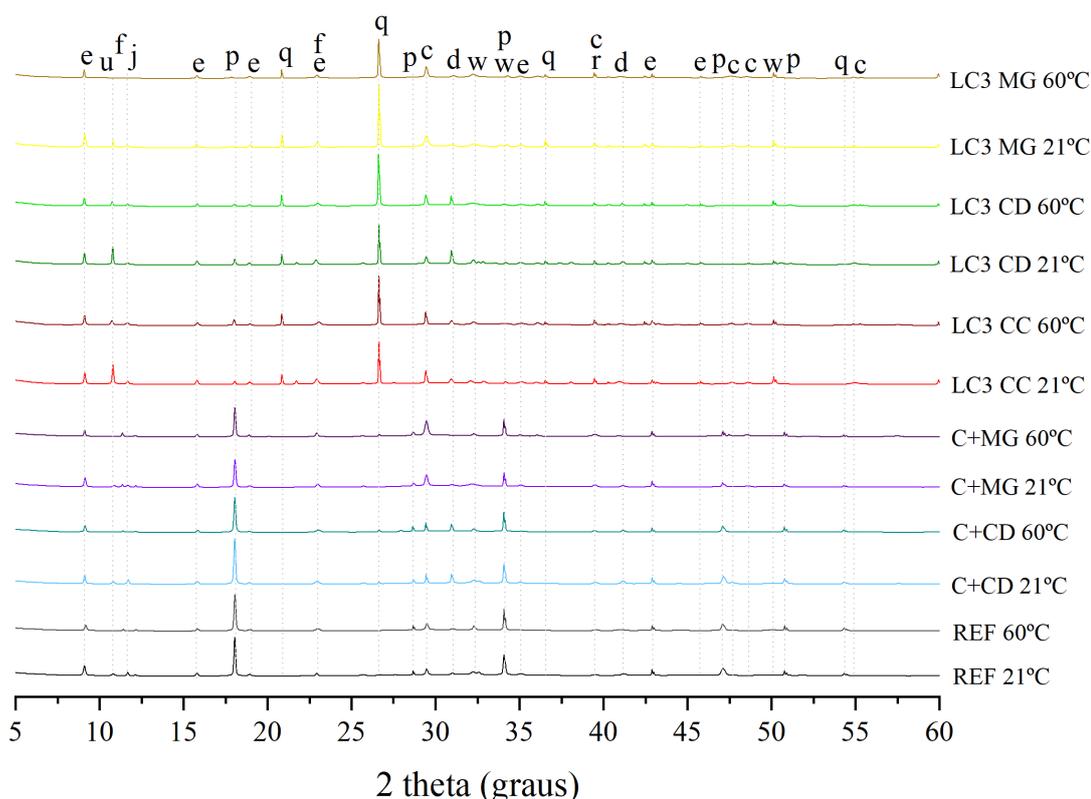
monocarbonato ($11,7^\circ 2\theta$), porém a 7 dias de idade a intensidade desses picos são relativamente menores. Na composição de LC3-MG, curada a 21°C , é possível observar a formação de hemicarbonato, monocarbonato e portlandita, no entanto, em menor intensidade que as demais composições, sendo que na composição curada a 60°C não há ocorrência dessas fases.

Não são encontrados picos de quartzo nas composições REF, C+CD e C+MG, porém essa fase aparece em todas as composições de LC3. Os picos de quartzo também foram encontrados por Fröhlich (2019) e Malacarne (2020) em suas composições de LC3, mas não foram explicados. Os DRX dos calcários e do cimento CP-V mostram pico de quartzo, porém em pequena intensidade, ao contrário do pico encontrado na argila calcinada com uma intensidade muito maior. Portanto, sugere-se que esses picos de quartzo nas pastes de LC3 estejam relacionados ao quartzo presente na argila calcinada.

Ainda analisando a hidratação em pastas com 7 dias de idade, observa-se a formação de etringita (uma das fases AFt), em $9,08^\circ 2\theta$, em todas as amostras, sendo os picos de maiores intensidades nas composições de LC3, onde íons de carbonato reagem com o excesso de alumina na presença de portlandita na solução, para formar hemi ou monocarbonato, inibindo assim a transformação da etringita em monossulfato. Além disso, é observada a formação de picos de calcita nas composições, e Zajac *et al.* (2014) sugerem que a calcita é formada pela reação da dolomita com a portlandita.

Conforme Shah *et al.* (2022), íons de magnésio remanescentes da dissolução da magnesita/dolomita, podem precipitar como brucita ($39,50^\circ 2\theta$) ou hidrotalcita ($11,49^\circ 2\theta$), porém, não foi observado picos de hidrotalcita ou taumasita ($9,26^\circ 2\theta$) nas amostras curadas em 7 dias. Em relação à ocorrência de brucita, os resultados sugerem uma sobreposição de picos, entre a brucita e a calcita. Porém essa formação geralmente é melhor avaliada com os resultados de DRX aos 28 e 91 dias que são apresentados nas Figuras 28 e 29 respectivamente.

Figura 28 – Difratomogramas das pastas com 28 dias de idade



Fonte: Elaborada pela autora.

A pasta de C-MG apresentou um pico de pequena intensidade de hidrotalcita, para ambas as temperaturas de cura, sendo mais intenso na cura a 60°C, provavelmente formado a partir da brucita também identificada na composição com carbonato de magnésio.

Nas composições que tem em sua composição carbonato de magnésio, C-MG e LC3-MG, observa-se picos de brucita, uma vez que foi adicionado 2,91% de Mg na forma de carbonato de magnésio. Nos difratogramas dos demais LC3 (CC e CD) são observados picos em ângulos próximos ao ângulo 39,50° 2θ do pico principal da brucita. No entanto, para esses casos, sugere-se que sejam picos de calcita (ângulo 39,4° 2θ) que aparecem em sobreposição com o pico da brucita, uma vez que, conforme será apresentado no item 4.1.3 na análise por DTG não aparece o pico relativo à decomposição de brucita para essas composições.

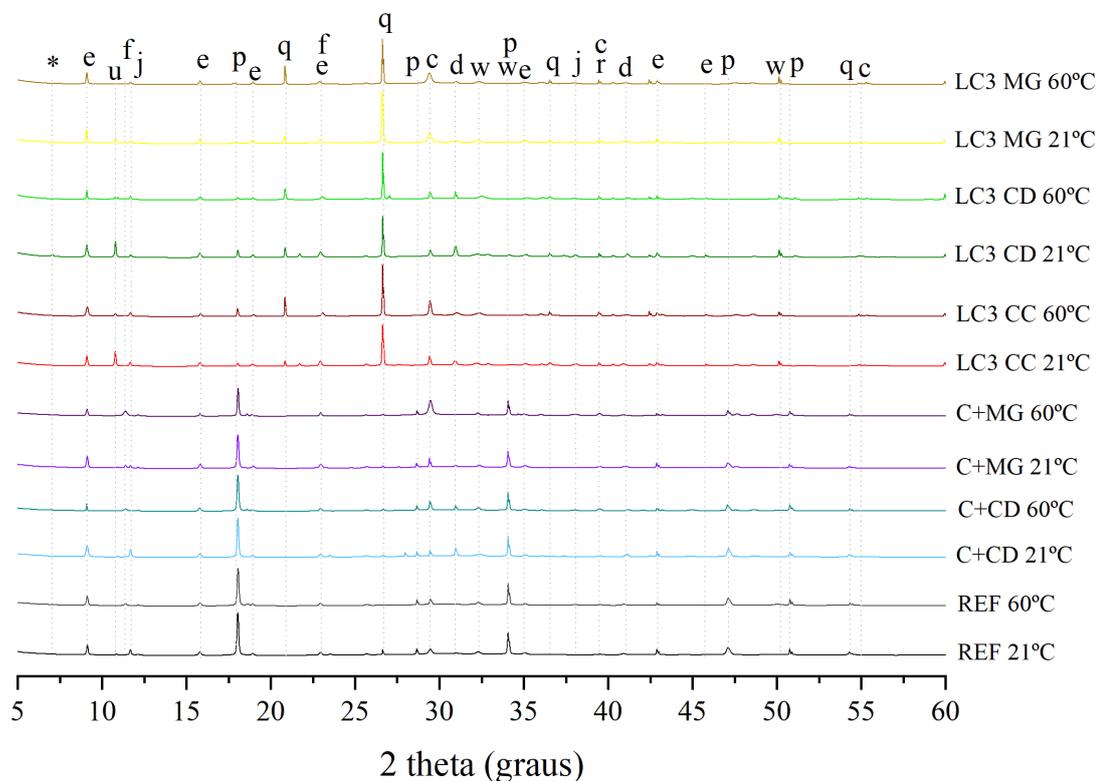
Nas pastas de LC3 CD e CC, em ambas temperatura de cura, houve uma diminuição de intensidade do pico relativo à fase de hemicarbonato e um aumento no pico relativo à fase monocarbonato, quando compara-se 7 e 28 dias. Esse

comportamento indica que a hidratação do LC3 com fíler dolomítico segue a tendência de comportamento observado para LC3 compostos com fíler calcítico. Essa evolução na hidratação de LC3 com fíler calcítico é comentada por Ipavec *et al.* (2011) e Zajac *et al.* (2014) como sendo comum ocorrer na matriz cimentícia primeiramente a formação de hemicarbonato, que lentamente será transformada em monocarbonato. Ainda, Fröhlich (2019) complementa que esse comportamento é devido à relação Al/CO_3 alta em idades iniciais, e, com o avanço da hidratação ao longo do tempo, um teor maior de CO_3 é liberado por conta das condições termodinâmicas originadas pelas reações de hidratação, induzindo à transformação de hemicarbonato em monocarbonato. Como o aporte de CO_3 no fíler dolomítico é menor do que no fíler calcítico, respectivamente 48% e 60%, o comportamento observado indica que, mesmo com uma relação Al/CO_3 menor quando se usa fíler dolomítico, a hidratação segue o mesmo padrão de comportamento.

Comparando-se os difratogramas das pastas de LC3 de 28 e 91 dias (Figura 29) é possível observar, com a evolução da hidratação, a diminuição da intensidade do pico de portlandita e o aumento da intensidade dos picos de hemicarbonato. Esse comportamento é explicado pelo consumo da portlandita para compor o hemicarbonato, junto com o Al aportado pela argila calcinada, sendo essa uma característica essencial da hidratação de LC3 (MACHNER *et al.*, 2017).

Em relação ao difratograma das pastas curadas a 91 dias (Figura 29), uma das observações nítida é a diferença dos picos de hemicarbonato nas composições de LC3 durante a mudança de temperatura de cura (de 21 °C para 60 °C). Na cura em temperatura elevada, houve uma redução da fase de hemicarbonato e um leve aumento dos picos de monocarbonato para ambos os LC3.

Figura 29 – Difratomogramas das pastas com 91 dias de idade



Legenda: e=Etringita; p=Portlandita; c=Calcita; u=Hemicarbonato; j=Monocarbonato; q=Quartzo; f=Hidrotalcita; d=Dolomita; r=Brucita; w=Ferroaluminato Tetracálcico; *=Estratlingita

Fonte: Elaborada pela autora.

Em geral, as configurações de picos dos difratogramas aos 91 dias segue aqueles observados aos 28 dias, sendo as maiores diferenças na diminuição ou aumento da intensidade de alguns picos que já haviam sido identificados a 7 e 28 dias de idade. Porém, foi identificada uma nova fase, a estratlingita (C_2ASH_8) na posição de $7,2^\circ 2\theta$, apenas na composição de LC3-CD curada a $21^\circ C$, mostrando um pico de intensidade pequena, e que também foi encontrado na composição de LC3 com dolomita de Shah *et al.* (2022).

No caso do metacaulim, quando há concentrações elevadas de alumina, ocorre um aumento da incorporação de alumina na estrutura do C-S-H, dessa forma ocorre a precipitação adicional de C-A-S-H (RICHARDSON e GROVES, 1993). Conforme explicam Matschei, Lothenbach e Glasser (2007), a fase C-A-S-H mais comum para metacaulim é como estratlingita pertencente à fase AFm, e Krishnan e Bishnoi (2018) relatam que a condição básica para o aparecimento dessa fase é o esgotamento da portlandita no sistema, apesar de, no DRX da composição de LC3-

CD ainda ser possível observar picos pequenos de portlandita, o que demonstra haver uma disponibilidade restrita. Além disso, a formação dessa fase é conhecida por melhorar as propriedades mecânicas dos sistemas cimentícios.

De acordo com Fröhlich (2019), as fases C-A-S-H e/ou C-A-H não são detectáveis pelo DRX por serem semicristalinos, porém como os aluminatos oriundos da argila calcinada combinaram parcialmente para formar as fases de hemi e monocarbonato, podem também ter formado as fases C-A-S-H e C-A-H. Logo, somente no LC3-CD aos 91 dias de idade curado a 21 °C que houve o aparecimento de uma das fases de C-A-S-H, sendo a estratlingita.

Com 91 dias de idade, o pico de brucita continua aparecendo nas composições contendo carbonato de magnésio (LC3-MG e C+MG), independente das temperaturas de cura. Porém nas análises de DTG, conforme será visto, há uma maior perda de massa devida à decomposição térmica da brucita em pastas curadas a 60 °C, estando em consonância com os resultados da literatura (MACHNER *et al.*, 2018).

Em relação à composição de LC3-MG, no DRX em todas as idades, 7, 28 e 91 dias, quase não é possível detectar portlandita na cura a 21 °C devido à baixa intensidade do pico. Já nas amostras curadas a 60 °C, não há nenhum pico de portlandita, corroborando com os resultados de termogravimetria realizados.

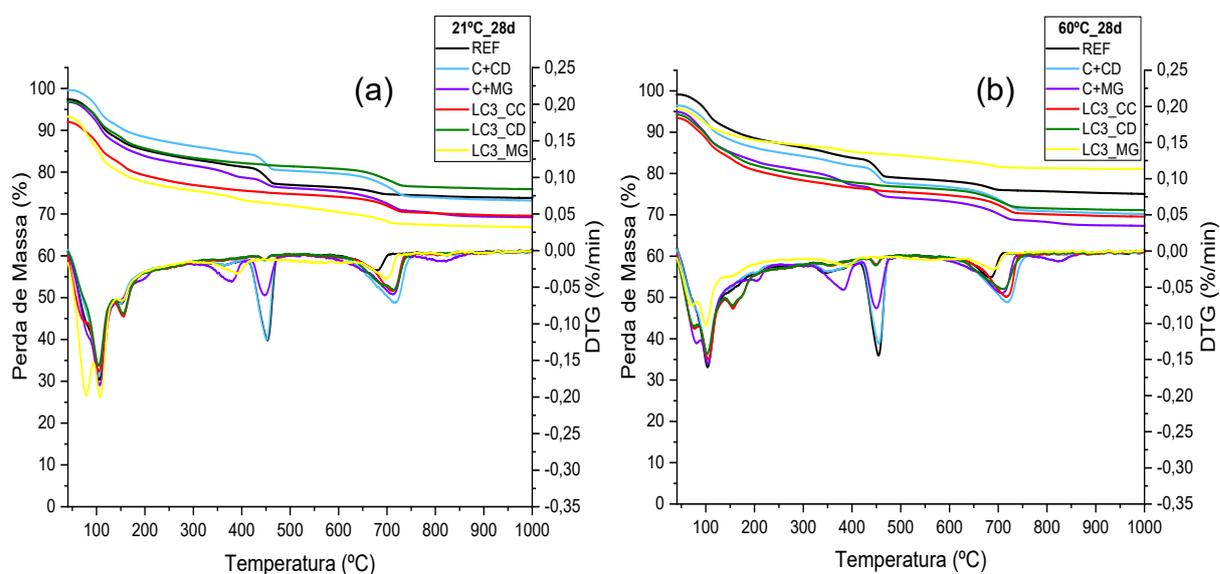
O monossulfoaluminato, cujos ângulos 2θ de difração típicos são 9,3° e 9,7°, não foi identificado ao longo das idades nas pastas estudadas. Essa ausência de monossulfoaluminato é relatada por Ipavec *et al.* (2011), associa esse comportamento à presença de calcita que modifica a formação dos produtos hidratados, mesmo sendo em pequena quantidade, e faz com que os aluminatos sejam estabilizados como hemicarbonato no lugar no monossulfato. Como o CP V-ARI, empregado como fonte de clínquer nesse estudo, tem na sua composição 6,20% de fíler calcário, isso explica a ausência generalizada de monossulfoaluminato nas pastas estudadas.

Quando grande quantidade de hidróxido de cálcio está disponível pode-se ter a formação da fase hidrogranada (C_4AH_{13}), porém, não foi observada em nenhum DRX, sendo explicado por Antoni *et al.* (2012), que provavelmente foi estabilizada na forma de hemicarbonato devido à presença de calcário, podendo ainda, ter sofrido transformação ao longo das idades, para fase de monocarbonato.

4.1.3 Análise termogravimétrica (TG/DTG)

A Figura 30 ilustra as curvas de TG/DTG das composições de cimento do presente estudo com idade de 28 dias e cura em 21 e 60 °C.

Figura 30 – Curvas TG/DTG para 28 dias curadas em (a) 21 °C e (b) 60 °C



Fonte: Elaborada pela autora.

Ao analisar as curvas de DTG das composições com 28 dias, é possível observar o primeiro pico endotérmico em todas as formulações próximo aos 100 °C, exceto para a composição de LC3-MG. A pasta LC3-MG curada a 21 °C apresentou, no início da decomposição térmica dois picos, sendo o primeiro por volta de 80 °C e o próximo pico acompanhando as demais formulações, e curada a 60 °C, apresentou um pico endotérmico menor que as demais formulações. O pico endotérmico em torno de 100 °C está relacionado à decomposição da etringita e início da desidratação do C-S-H.

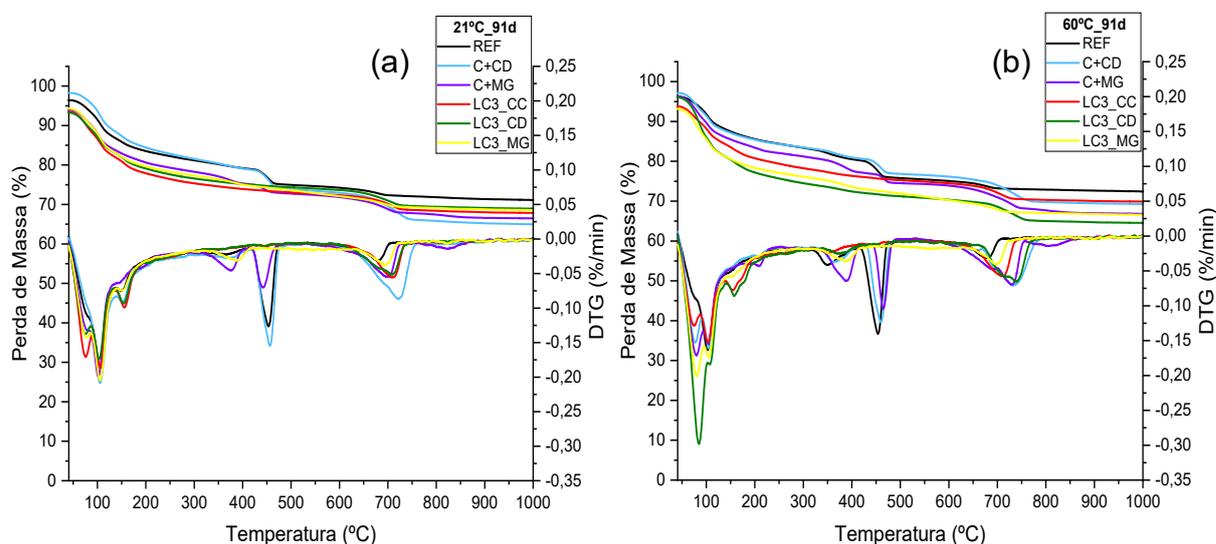
Na análise geral das pastas com 28 dias curadas a 21 °C, é possível observar um ombro por volta dos 150 °C que está relacionado à perda de massa associada à decomposição de hemi/monocarbonato, porém, para a cura a 60 °C, apenas as composições de LC3-CC e LC3-CD apresentaram este ombro, corroborando com o resultado de DRX desta idade, que apresenta uma maior decomposição de hemi/monocarbonato com a mudança da temperatura para essas composições. O segundo pico endotérmico ocorre por volta de 450 °C, associado à decomposição da portlandita, e apresenta áreas distintas para o evento térmico em cada pasta. E o

terceiro pico endotérmico pode variar de 550 °C a 1000 °C, e acontece devido à decomposição dos carbonatos (LOTHENBACH *et al.* 2016).

Ainda na Figura 30 é possível observar picos diferentes para as composições que tem em sua composição magnesita. Para as pastas curadas a 21 °C, aparece um pico inicial (aproximadamente 75 °C) na curva DTG da amostra constituída por LC3-MG. Nas temperaturas de 383 °C e 395 °C, pouco antes de alcançar 400 °C, há um pico maior para a composição de C+MG e um pico menor para LC3-MG, respectivamente. Em relação às pastas que contém MgCO₃ curadas a 60 °C, a amostra C+MG também apresenta na curva DTG um pico na temperatura 387 °C, pouco antes dos 400 °C, e observado para a amostra LC3-MG um pico de pequena intensidade na temperatura de 395 °C. De acordo com Krishnan *et al.* (2018), a brucita se decompõe em torno de 400 °C a 420 °C enquanto a portlandita em torno de 460 °C. Logo, os picos que aparecem nesse intervalo, para as composições que contém magnésio, podem ser picos de brucita confirmando as análises dos difratogramas.

As curvas de TG/DTG das composições realizadas no presente estudo com idade de 91 dias e cura em 21 °C e 60 °C são apresentadas na Figura 31.

Figura 31 – Curvas TG/DTG para 91 dias curadas a (a) 21 °C e (b) 60 °C



Fonte: Elaborada pela autora.

Na sequência são apresentadas as descrições e análises da Figura 31. Os ensaios de DTG para todas as pastas na idade de 91 dias, curadas a 21 °C e 60 °C, também mostram os três picos endotérmicos de maior perda de massa, relacionados

à decomposição da etringita e início da desidratação do C-S-H (por volta de 100 °C); decomposição da portlandita (próximo a 450 °C); e decomposição dos carbonatos (entre 550°C e 1000°C). Observa-se, ainda, nas curvas de DTG das pastas curadas a 21 °C, o pequeno ombro devido à presença de hemi/monocarbonato (por volta de 150°C), porém com áreas diferentes, alguns indicando menor quantidade desse composto hidratado.

A curva DTG da pasta REF, submetida à cura em 60 °C em ambas as idades (28 e 91 dias), mostra um pico por volta de 340 °C, que pode ser relacionado à presença de hidrogranada, uma das fases hidratadas de aluminatos, onde boa parte do Fe precipita como hidrogranada C_3AH_6 ou C_4AH_{13} , o que também foi encontrado por Fröhlich (2019). Na hidratação do cimento a altas temperaturas ou na presença excessiva de $Fe(OH)_3$ é reportada a formação de hidrogranada com Al, Fe e Si (SOUZA, 2019). O cimento CP V-ARI, que compõem 100% o aglomerante da pasta REF, apresenta um teor de 3,019% de óxido de Fe e, talvez, as explicações apresentadas possam ser adotadas. Outra hipótese para justificar a presença de hidrogranada pode ser adotada a partir de Antoni *et al.* (2012), que explicam que a formação de C_4AH_{13} ocorre quando está disponível uma grande quantidade de hidróxido de cálcio, que, na presença de pequenos teores de calcário é estabilizado na forma de hemicarbonato. No caso do presente estudo, o aglomerante da pasta REF possui 6,20% de fíler carbonático. Föhlich (2019) ainda relata que a hidrogranada que contém sílica, faz parte do sistema C-A-S-H, e desidroxila próximo a 340 °C. Dessa forma, ficam aqui lacunas que podem ser discutidas em estudos posteriores.

Para 91 dias de cura, as duas pastas contendo carbonato de magnésio, C+MG e LC3-MG, em ambas as temperaturas de cura, ainda apresentam os mesmos picos próximos a 400 °C, identificados nas pastas com idade de 28 dias, sugerindo ser um pico de brucita. Destaca-se, porém, quando analisa-se as pastas curadas à 60 °C, que a perda de massa relativa à brucita é maior. O pico de portlandita é claro e detectado em todas as composições aos 91 dias em ambas as temperaturas de cura, exceto no traço LC3-MG.

Ainda, o pico observado entorno de 400 °C, nas composições com carbonato de magnésio (LC3-MG e C+MG), pode ser explicado como perda de massa relativa à decomposição de brucita. Mas, de acordo com as análises de Machner *et al.* (2018), também é possível ser hidrotalcita ($Mg_6Al_2(OH)_{16}(CO_3).4H_2O$), que é visto

com mais intensidade na cura a 60 °C de ambas as idades, 28 e 91 dias, para a composição de C+MG. O Mg liberado pelo carbonato de magnésio interage com os aluminatos do cimento e formam hidrotalcita.

Outra diferença notável é o pico que representa a decomposição da etringita da composição de LC3-CD em 91 dias a 60 °C, que indica uma maior perda de massa que os demais.

Também é possível calcular e diferenciar as composições pelo teor de portlandita e pelos resultados da água quimicamente combinada aos 28 e 91 dias de hidratação das composições utilizando os resultados das DTG's. A Tabela 15 apresenta a quantificação do teor de hidróxido cálcio presente nas pastas curadas a diferentes temperaturas ao longo do tempo.

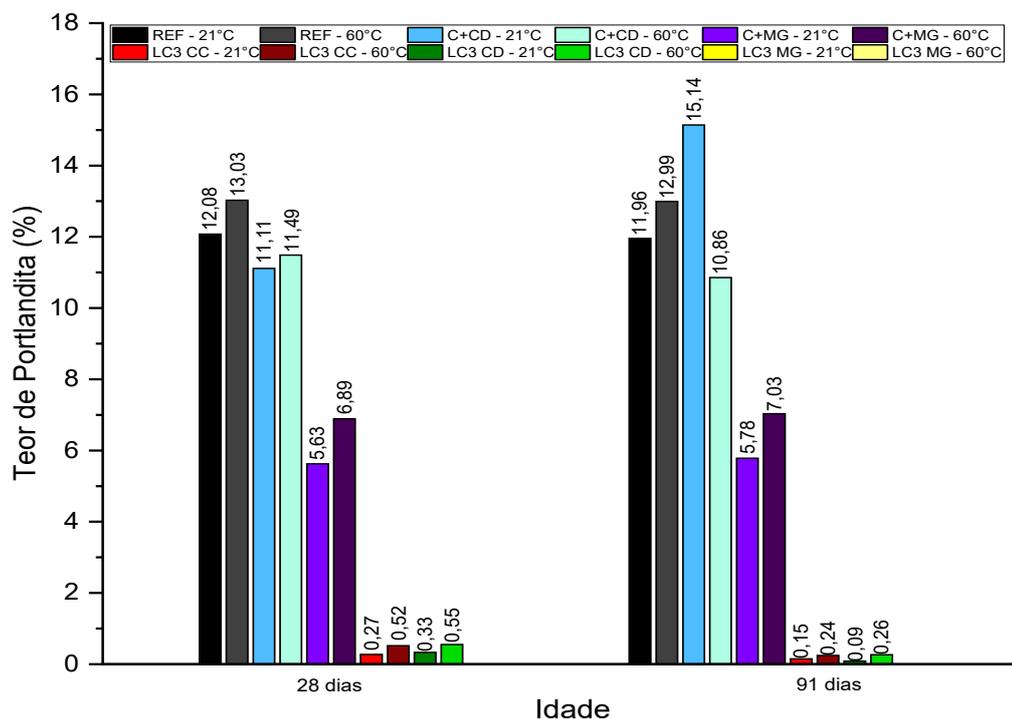
Tabela 15 – Ca(OH)₂ medido nas pastas

Composições	Teor de portlandita – 28 dias		Teor de portlandita – 91 dias	
	21 °C	60 °C	21 °C	60 °C
REF	12,08	13,03	11,96	12,99
C+CD	11,11	11,49	15,14	10,86
C+MG	5,63	6,89	5,78	7,03
LC3 CC	0,27	0,52	0,15	0,24
LC3 CD	0,33	0,55	0,09	0,26
LC3 MG	0	0	0	0

Fonte: Elaborada pela autora.

A Figura 32 apresenta o gráfico com o teor de portlandita (Ca(OH)₂) presente nas pastas com as diferentes temperaturas de cura ao longo do tempo.

Figura 32 – Teor de portlandita presente nas pastas ao longo do tempo



Fonte: Elaborada pela autora.

A primeira observação possível de realizar é que para idade de 28 dias, em geral, as pastas curadas a 21 °C tiveram decomposição de portlandita maior do que as pastas curadas a 60 °C. Logo, percebe-se que, em idades mais elevadas, a temperatura de cura influencia no processo de consumo da portlandita. Na idade de 91 dias, apenas a pasta C+CD à 21 °C obteve uma decomposição menor que as demais curadas à 60 °C, sendo todas as demais composições obtendo uma decomposição maior.

A pasta referência (REF) e as que não continham argila calcinada (C+CD e C+MG) foram as que apresentaram o maior teor de hidróxido de cálcio, respectivamente, enquanto as composições de LC3 retornaram um menor valor de hidróxido de cálcio, resultado esse também encontrado por Fröhlich (2019), o que indica a pozolânica presente, bem como a combinação dos carbonatos com aluminatos. Ainda comparando as amostras sem a presença de argila calcinada, percebe-se que o C+MG obteve valores bem menores que o REF e C+CD, sugerindo que a magnesita pode ter induzido uma maior combinação com a portlandita.

O teor de portlandita foi menor nas composições contendo uma combinação de argila calcinada (metacaulim) e carbonato (dolomítico e magnésio), e decrescem

ao longo do tempo. Esse comportamento mostra que as reações pozolânicas superam a formação de CH devida à hidratação do cimento (MACHNER *et al.*, 2018), bem como que a argila calcinada é uma pozolana de ação rápida que consome portlandita rapidamente (KRISHNAN; BISHNOI, 2018).

Foi realizada uma estimativa de consumo de CH nos LC3 CC e CD (Tabela 16), com base no teor do cimento REF, uma vez que o LC3 é composto por 55,84% do cimento REF, o teor estimado de CH no LC3 equivale à 55,84% do teor de CH determinado no cimento REF, com isto é possível realizar os cálculos de forma estimada e simplificada, pois sabe-se que a formação de CH e seu consumo nos LC3 estão sujeitos a uma condição termodinâmica diferente do REF. Entende-se que a formação de CH e seu consumo nos LC3 estão sujeitos à uma condição termodinâmica diferente do REF, porém foi tomado como estimativa para mostrar valores aproximados do que acontece. Nas pastas de LC3-CC e LC3-CD em ambas as idades, houve quase o consumo total de hidróxido de cálcio, mostrando que a proporção entre argila calcinada e cimento é adequada, pois a argila calcinada consome quase 100% do CH gerado por aquele teor de cimento. Apesar da similaridade entre os resultados, percebe-se um consumo menor no LC3 CD, podendo sugerir que o fato de ter menos cálcio no calcário dolomítico, faça com que haja um menor consumo de hidróxido de cálcio. Porém, cabe ressaltar que de acordo com os resultados, a temperatura de cura elevada altera o consumo de portlandita nas composições.

Tabela 16 – Consumo de hidróxido de cálcio

Composições	28 dias		91 dias	
	21 °C	60 °C	21 °C	60 °C
LC3-CC	96,00%	92,85%	97,75%	96,69%
LC3-CD	95,11%	92,44%	98,65%	96,42%

Fonte: Elaborada pela autora.

Além disso, em relação às amostras contendo carbonato de magnésio, a decomposição da portlandita é maior de acordo com os resultados. A composição C+MG teve uma decomposição maior da portlandita em comparação as composições REF e C+CD, e já o LC3 contendo carbonato de magnésio teve a decomposição total da portlandita.

Logo, a composição que contém apenas material carbonático em sua composição (C+CD) tem perda de massa relativa à decomposição da portlandita; já

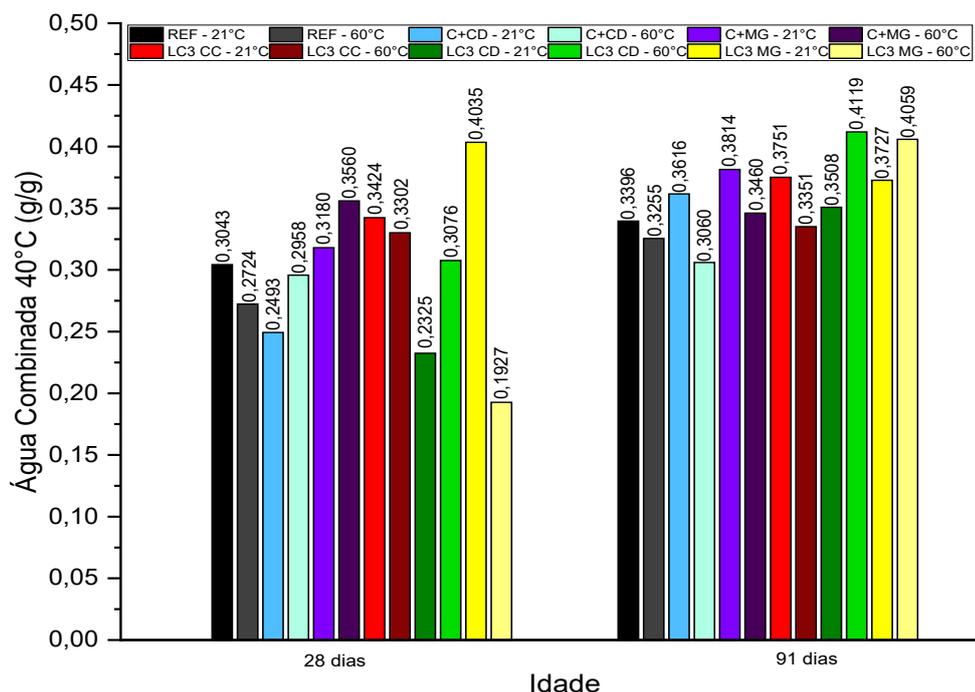
as composições que contêm argila calcinada (LC3) tem uma perda de massa devida à decomposição da portlandita ainda maior. Esses resultados corroboram com o resultado da alta pozolanicidade da argila calcinada utilizada, destacando o consumo quase total do CH pela argila calcinada em idades avançadas.

Ainda, de acordo com Machner *et al.* (2017), para as composições de LC3, a queda da portlandita pode ser explicada pela formação de hemicarbonato que consome portlandita (LOTHENBACH *et al.*, 2008; WEERDT *et al.*, 2010) e há um aumento da reação da argila calcinada quando adicionado dolomita, calcário ou carbonato de magnésio. Os estudos de Machner *et al.* (2017) comprovam que em níveis de substituição maiores que 5% em massa, os valores de portlandita aumentam, o que acontece com as composições C+CD e C+MG, e pode ser explicado pelo efeito de nucleação da adição de filer carbonáticos na matriz cimentícia. O efeito de nucleação das adições carbonáticas é a potencialização da dissolução e da reação de hidratação, o que leva à maior produção de portlandita. Por sua vez, a elevada reatividade da argila caulinítica calcinada faz com que haja um maior consumo de CH, reduzindo o conteúdo de portlandita remanescente.

Para o cálculo da água quimicamente combinada de cada amostra aos 28 e 91 dias, foi realizada uma relação entre a perda de massa de acordo com as temperaturas com a formação de produtos hidratados, de acordo com o descrito nas Equação 19 do item 3.9.5.

O gráfico da Figura 33 mostra os valores de água combinada, obtidos utilizando as perdas de massas registradas a partir de 40 °C, e a Figura 34 contém os resultados de perda de massa registradas a partir de 105 °C.

Figura 33 – Água combinada considerando a perda de massa a partir de 40 °C

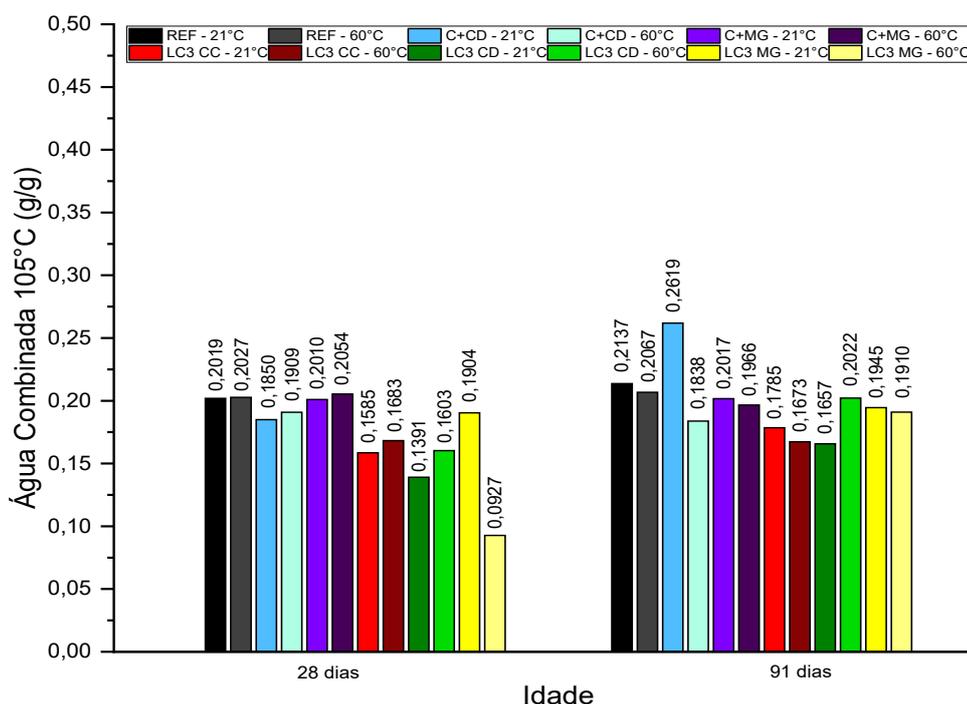


Fonte: Elaborada pela autora.

Nos resultados da água combinada com temperatura inicial a 40 °C, é possível observar na idade de 28 dias que a composição que mais obteve água combinada foi a LC3-MG curada a 21 °C, que contém carbonato de magnésio, e que aos para 91 dias esse teor de água combinada reduziu. Todas as amostras tiveram mudança do valor de água combinada obtido ao longo das idades.

Já a Figura 34 apresenta os resultados de perda de massa devida à água combinada a partir de 105 °C. Nota-se que, ao longo do tempo, todas as amostras tiveram um aumento da água quimicamente combinada, apenas as amostras C+CD 60 °C, C+MG 60 °C e LC3-CC 60 °C tiveram uma redução do resultado da água combinada ao longo das idades, o que pode estar relacionado a temperatura de cura das amostras, uma vez que, todas essas citadas, foram curadas a 60°C, sugerindo que para regiões de clima mais quente, o emprego do calcário dolomítico para LC3, seja mais favorável.

Figura 34 – Água combinada considerando a perda de massa a partir de 105 °C

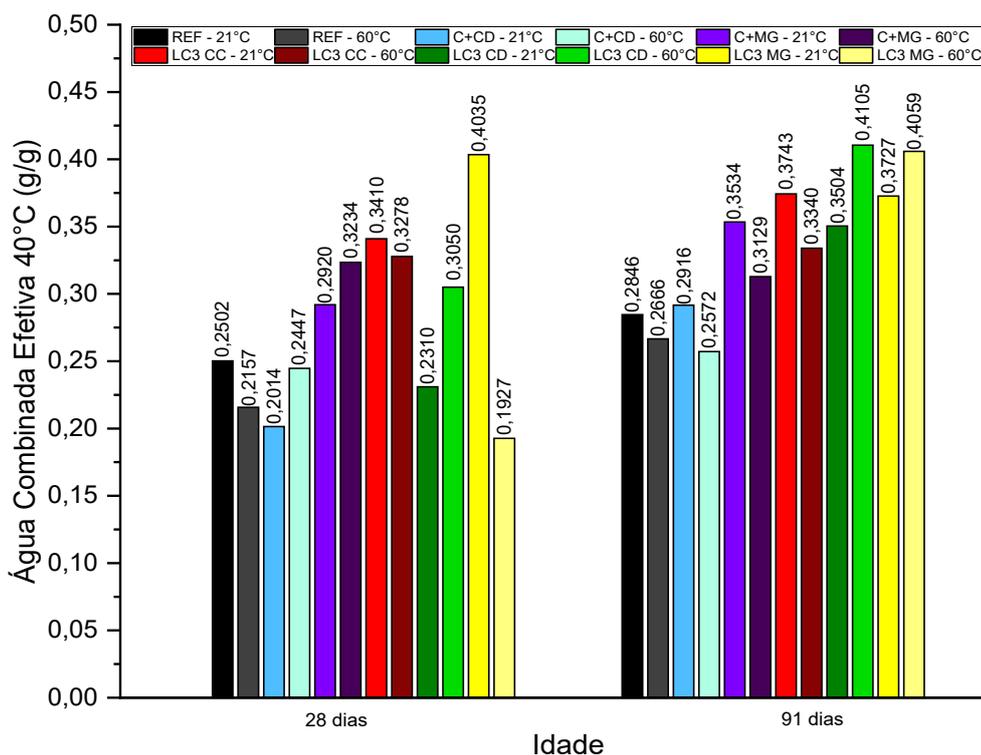


Fonte: Elaborada pela autora.

Ainda, foi realizado o cálculo da água combinada efetiva utilizando a Equação 20 do item 3.9.5, pois Nunes (2021) comprovou estatisticamente através da correlação de Pearson que, a água combinada efetiva elimina parte do resultado da água combinada quando não considera a massa de hidróxido de cálcio (que não confere resistência às composições), e assim, é possível comparar os produtos hidratados efetivos para ganho de resistência de amostras com 100% de cimento com os dados de resistência, podendo considerar, dessa forma, as amostras que possuem algum tipo de material cimentício suplementar.

Logo, a Figura 35 apresenta os valores obtidos da água combinada efetiva, utilizando as massas com temperatura inicial de 40 °C.

Figura 35 – Água combinada efetiva com temperatura inicial de 40 °C



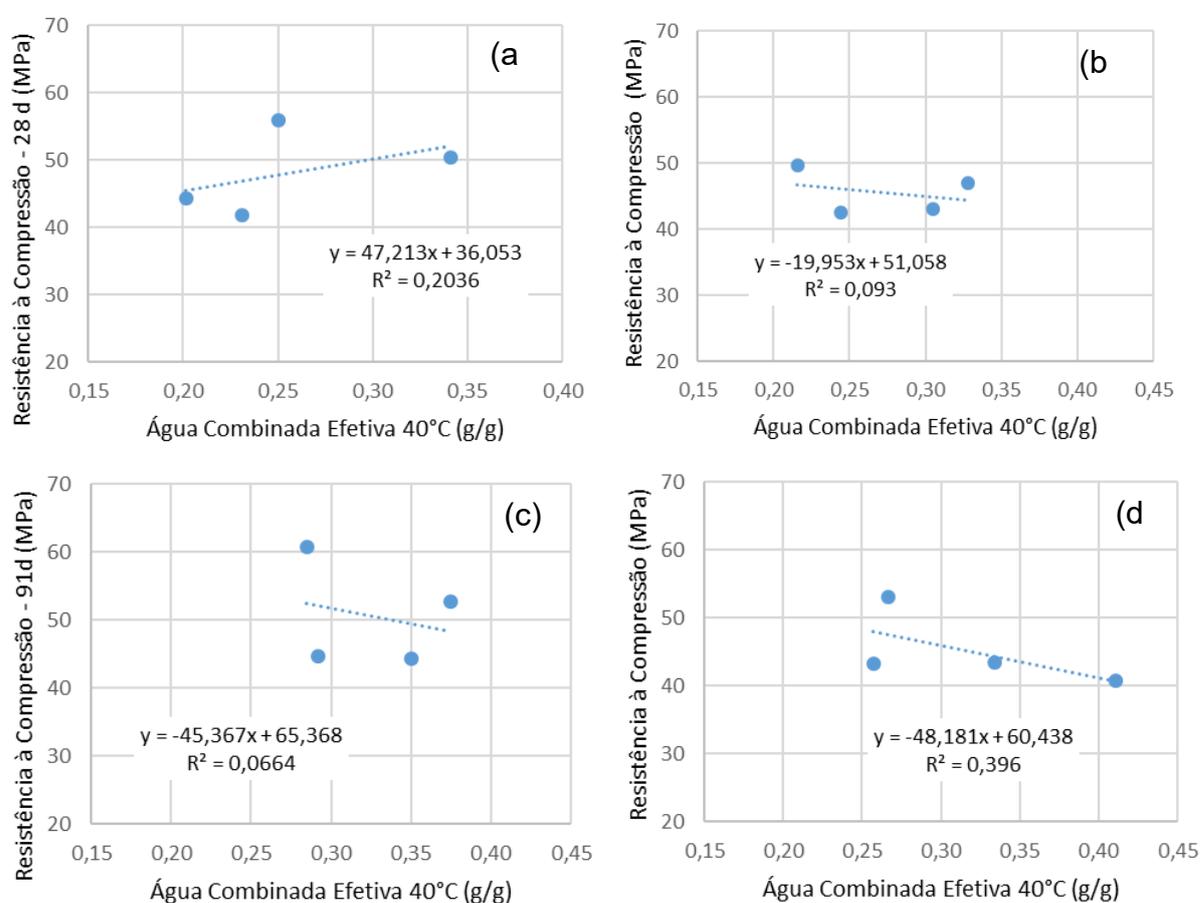
Fonte: Elaborada pela autora.

Em relação à água combinada efetiva na temperatura inicial de 40 °C, observa-se que quase todas as composições tiveram um aumento da água combinada efetiva ao longo do tempo, para ambas as temperaturas de cura. Porém, as composições C+MG 60 °C e LC3-MG 21 °C reduziram o valor da água combinada efetiva ao longo do tempo. A redução da água combinada efetiva de C+MG 60 °C pode estar relacionado ao conteúdo de carbonato de magnésio e à temperatura de cura da composição. Já a de LC3-MG 21 °C pode ter sofrido influência da presença da pozolana. O maior calor liberado inicialmente para as composições contendo carbonato de magnésio, pode estar envolvido nesse resultado de perda de água, podendo prejudicar a produção dos produtos de hidratação.

Ainda em relação aos dados apresentados na Figura 35, percebe-se a grande variação de resultados quando se compara a água combinada efetiva das amostras de acordo com as temperaturas de cura, 21 °C e 60 °C. Aos 28 dias, os resultados são variados; entretanto, aos 91 dias é possível identificar que as amostras curadas a 60 °C obtiveram resultado de água combinada efetiva menores do que as amostras curadas a 21 °C (exceto as composições LC3-CD e LC3-MG). Com

relação aos resultados obtidos no LC3-CD e LC3-MG, Machner *et al.* (2017), relatam que a temperatura de cura influencia a água combinada efetiva e mostra resultados maiores para cura a 60 °C, podendo estar relacionado com o conteúdo de magnésio misturado a pozolana, além disso, a hidratação do clínquer e a reação pozolânica do metacaulim são aceleradas em elevadas temperaturas de cura, o que deve, portanto, levar a um aumento no teor de água ligado. Ainda, conforme a Figura 36, é possível observar uma tendência de que ao se aumentar a água combinada efetiva com temperatura inicial a 40 °C, há uma queda na resistência, exceto aos 28 dias no regime de cura a 21 °C. Além disso, percebe-se que em idades mais avançadas e com o aumento da temperatura de cura, a resistência diminui, sugerindo-se que esteja relacionado aos produtos hidratados ao longo do tempo, uma vez que, é possível observar nos resultados do DRX, que há uma formação menor de fases hemi/monocarbonato.

Figura 36 – Relação entre água combinada a 40 °C e resistência à compressão das composições curadas a (a) 28 d-21°C, (b) 28-60°C, (c) 91 d-21°C e (d) 91 dias-60°C

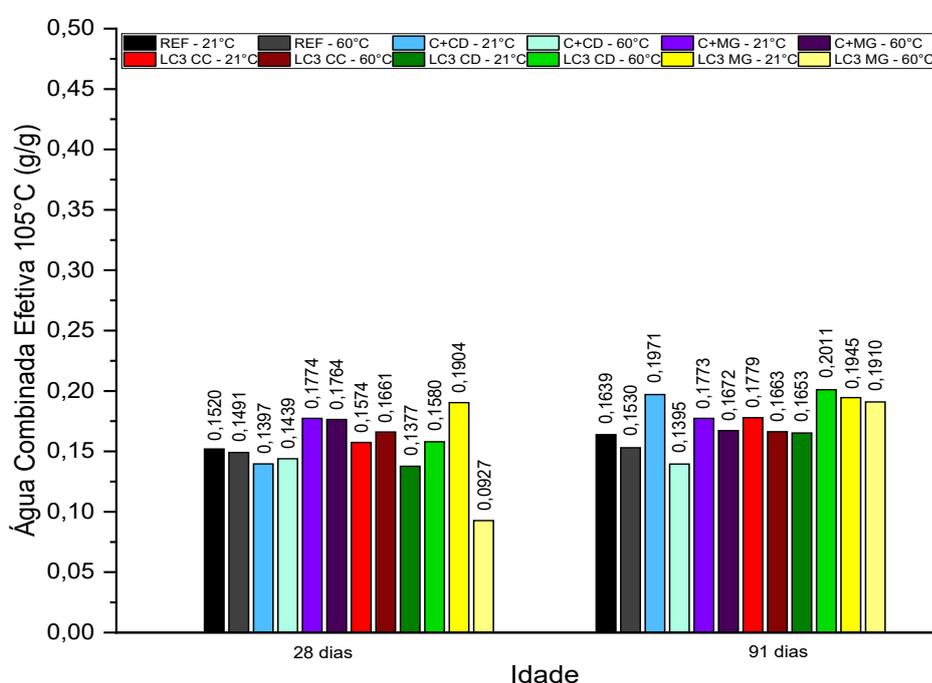


Fonte: Elaborada pela autora.

Aos 91 dias, observa-se que as amostras contendo argila calcinada (LC3) têm um teor de água combinada superior ou semelhante em comparação ao traço referência para ambas as temperaturas de cura, corroborando com estudos de Machner *et al.* (2018), sugerindo que a reação pozolânica da argila calcinada, que forma fases C–S–H e AFm adicionais, é capaz de compensar uma menor quantidade de cimento Portland nessas amostras.

Na Figura 37 é possível observar os resultados da água combinada efetiva com a temperatura inicial de 105 °C.

Figura 37 – Água combinada efetiva com temperatura inicial de 105°C



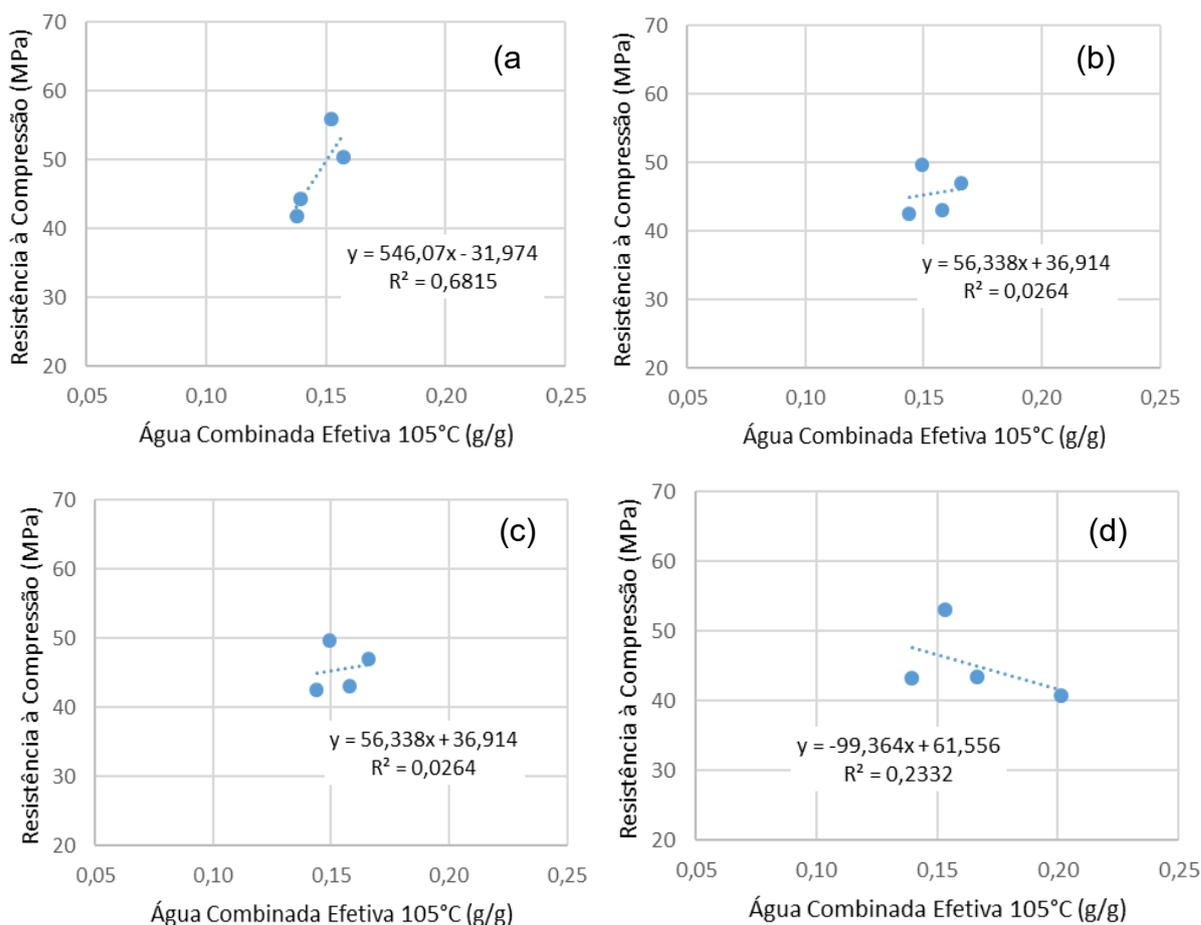
Fonte: Elaborada pela autora.

Já na água combinada efetiva a 105 °C, na idade de 28 dias, os resultados obtidos entre as amostras (REF com REF; C+CD com C+CD; C+MG com C+MG; LC3-CC com LC3-CC e LC3-CD com LC3-CD) não apresentam maiores diferenças entre si, mesmo com a mudança da temperatura de cura, exceto a composição de LC3-MG, que obteve valores de água combinada efetiva a 105 °C distantes, sendo 0,1904 a 21 °C e 0,0927 a 60 °C. Ao longo do tempo a hidratação também muda, sendo que aos 91 dias os resultados tendem para a mesma linha da água combinada efetiva a 40 °C, uma vez que quase todas as amostras curadas a 60 °C tem redução no valor da água combinada efetiva, exceto as composições LC3-CD e LC3-MG.

Verifica-se que na idade de 91 dias, as amostras contendo argila calcinada mantiveram uma tendência observada na temperatura inicial de 40 °C, no teor de água combinada sendo superior ou semelhante em comparação com o traço referência.

Ao analisar a Figura 38, percebe-se uma relação inversa ao observado na Figura 36, onde as linhas de tendência apresentam coeficiente angular crescente, exceto a correlação entre água combinada e resistência das composições curadas à 60°C com 91 dias de idade. Portanto, uma menor razão da água combinada à 105°C propicia um aumento na relação resistência x água combinada efetiva.

Figura 38 – Relação entre água combinada a 105 °C e resistência à compressão das composições curadas a (a) 28 d-21°C, (b) 28-60°C, (c) 91 d-21°C e (d) 91 dias-60°C



Fonte: Elaborada pela autora.

4.1.4 Resistência à compressão axial

O detalhamento dos resultados de resistência à compressão axial, bem como o valor das médias e o desvio padrão de cada conjunto estão apresentados nas Tabelas 22 a 27 (Apêndice C). Para seguimento das análises, foram escolhidos os três maiores valores de resistência a compressão de cada composição, uma vez que, foram os menores valores de desvio padrão obtido, e entende-se, que os cimentos apresentam potencial para atingir esses valores. A média dos resultados à compressão das pastas são apresentadas na Tabela 17.

Tabela 17 – Resistências à compressão dos cimentos estudados

Composições	Temperatura	Resistência à compressão (MPa)		
		7 dias	28 dias	91 dias
REF	21 °C	44,86	55,88	60,70
	60 °C	48,51	49,79	53,12
C+CD	21 °C	36,09	44,38	44,67
	60 °C	39,40	42,60	43,33
LC3-CC	21 °C	43,12	50,44	52,71
	60 °C	52,97	46,95	43,41
LC3-CD	21 °C	34,71	41,84	44,37
	60 °C	46,32	43,08	40,79

Fonte: Elaborada pela autora.

Em relação à temperatura de cura elevada a 60 °C, todas as composições obtiveram resultados de resistência a compressão maiores que as amostras curadas à 21°C na idade de 7 dias, o que corrobora com estudos de Zajac *et al.* (2014) e Xu *et al.* (2021), sugerindo estar associado a hidratação inicial acelerada do cimento por altas temperaturas.

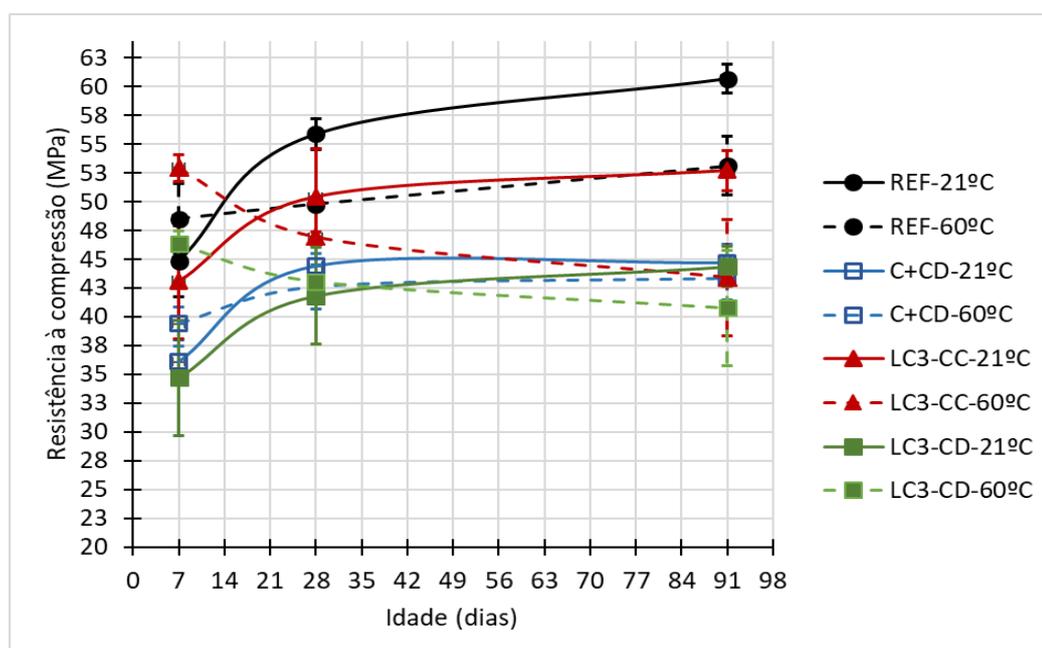
De acordo com Zunino, Martirena e Scrivener (2021), um refinamento da fração calcária aumenta a resistência em idades precoces, devido a contribuição do calcário para hidratação do clínquer, o que explica uma alta resistência aos 7 dias, principalmente para o LC3-CC devido a menor partícula do calcário calcítico em relação ao calcário dolomítico, conseqüentemente um melhor empacotamento das partículas, também relatado por Machner *et al.* (2017) e Shah *et al.* (2022).

A menor resistência observada para o LC3 com CD em relação ao LC3-CC sugere que o tipo de calcário presente na composição (calcita ou dolomita) afeta o desenvolvimento da resistência dentro do sistema o que conflita com os estudos de Krishnan e Bishnoi (2018), uma vez que o mesmo encontrou resultados similares. Isto pode estar associado, ao tamanho da partícula de CD, pois a tendência de

comportamento é a mesma e a formação de carboaluminatos é semelhante em todas as idades, de acordo com o DRX.

Comparando LC3-CD com C+CD, percebe-se um melhor desempenho do segundo, podendo indicar que a argila pode ter sido o problema. Além disso, o comportamento obtido para o LC3-CC ficou aquém do esperado, pois na literatura geralmente o desempenho é compatível com o cimento referência (MACHNER *et al.*, 2017; KRISHNAN; BISHNOI, 2018), indicando que a qualidade da argila calcinada pode ter influenciado. O pequeno aumento de resistência de 28 a 91 dias do LC3-CD curado à 21°C, pode estar relacionado ao surgimento da fase de estratlingita mostrado no DRX aos 91 dias, uma vez que, essa fase assim como os carboaluminatos são conhecidas por serem responsáveis pela melhoria da resistência a compressão ao longo do tempo (SHAH *et al.*, 2022). A Figura 39 apresenta os resultados em formato de gráfico para uma melhor compreensão.

Figura 39 – Resistências à compressão nas idades estudadas



Fonte: Elaborada pela autora.

Ainda em relação às composições de LC3 que tem em seu arranjo dois tipos de calcários diferentes (LC3-CC e LC3-CD), é possível observar que os resultados de resistência a compressão da composição LC3-CC foram maiores que os de LC3-CD, o que corrobora com resultados de Machner *et al.* (2017), que relata que esse efeito pode ser explicado pela taxa mais lenta da reação da dolomita, reação essa mostrada também pelo resultado do ensaio de calorimetria. A dolomita fornece uma

menor quantidade de íons de carbonato para o sistema, de modo que, a quantidade total de fases AFm de carbonato e etringita que podem ser formadas em idades precoce, é menor.

Em relação às composições contendo dolomita, a pasta C+CD, teve um aumento de resistência ao longo das idades na cura elevada. E, apesar de haver uma queda na resistência ao longo das idades para a composição de LC3-CD curada a 60°C, é possível observar que, os valores obtidos na cura a 60 °C são maiores que os da cura a 21 °C, estando de acordo com os resultados de Machner *et al.* (2017), que relata uma taxa aumentada de reação da dolomita em altas temperaturas.

A ANOVA da análise estatística da Tabela 18, apresenta os testes univariados de significância para resistência a compressão, considerando que para não haver diferença significativa é necessário o valor de $p \geq 0,05$, percebe-se que existem diferenças estatísticas entre na comparação isolada da composição e da idade, e da comparação realizada entre todos os grupos.

Tabela 18 – ANOVA das composições elaboradas

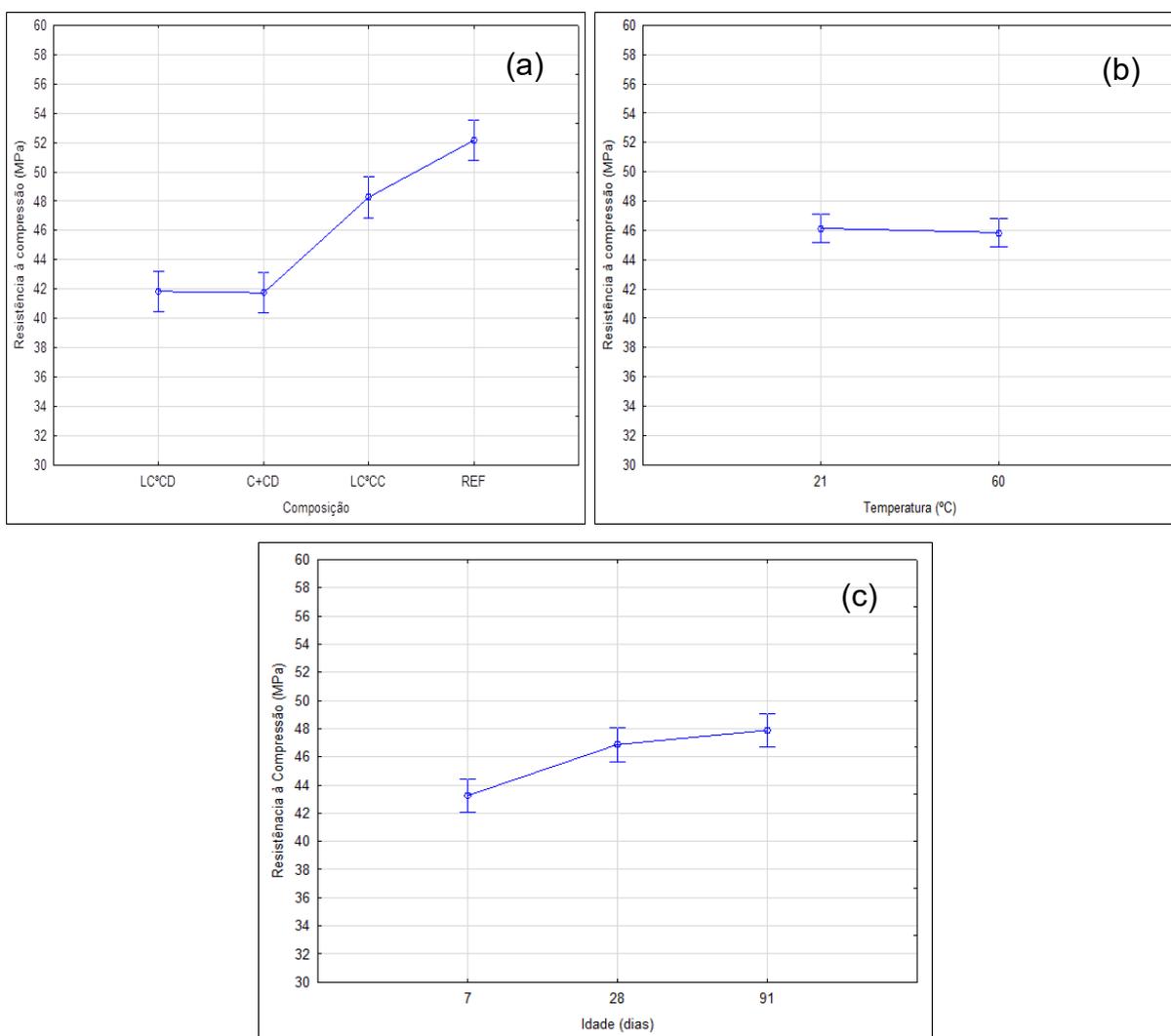
	SQ	GL	MQ	Teste F	p	Efeito significativo
Intercept	152364,9	1	152364,9	17740,24	0,000000	Sim
Composição (COM)	1407,6	3	469,2	54,63	0,000000	Sim
Temperatura (TMP)	1,5	1	1,5	0,18	0,674735	Não
Idade (IDD)	285,5	2	142,8	16,62	0,000003	Sim
COM*TMP	96,3	3	32,1	3,74	0,017135	Sim
COM*IDD	195,2	6	32,5	3,79	0,003616	Sim
TMP*IDD	518,2	2	259,1	30,17	0,000000	Sim
COM*TMP*IDD	87,3	6	14,6	1,69	0,142711	Não
Error	412,3	48	8,6			

Onde: SQ= soma quadrada; GL= grau de liberdade; MQ= média quadrada

Fonte: Elaborada pela autora.

São apresentados na Figura 40 os gráficos da análise estatística isolada das variáveis. A Figura 40 (a) apresenta a diferença estatística isolada da composição, mostrando que o efeito é significativo em função das resistências alcançadas pelo REF e o LC3-CC, porém as composições C+CD e LC3-CD não diferem significativamente entre si, demonstrando um comportamento semelhante. A Figura 40 (b) apresenta a diferença estatística isolada da temperatura, mostrando que não há diferença significativa para essa variável. A Figura (c) apresenta a diferença estatística isolada da idade, mostrando que há diferença estatística, uma vez que, como esperado, ela evolui com o tempo.

Figura 40 – Gráfico da análise estatística isolada da composição (a), temperatura (b) e idade (c)

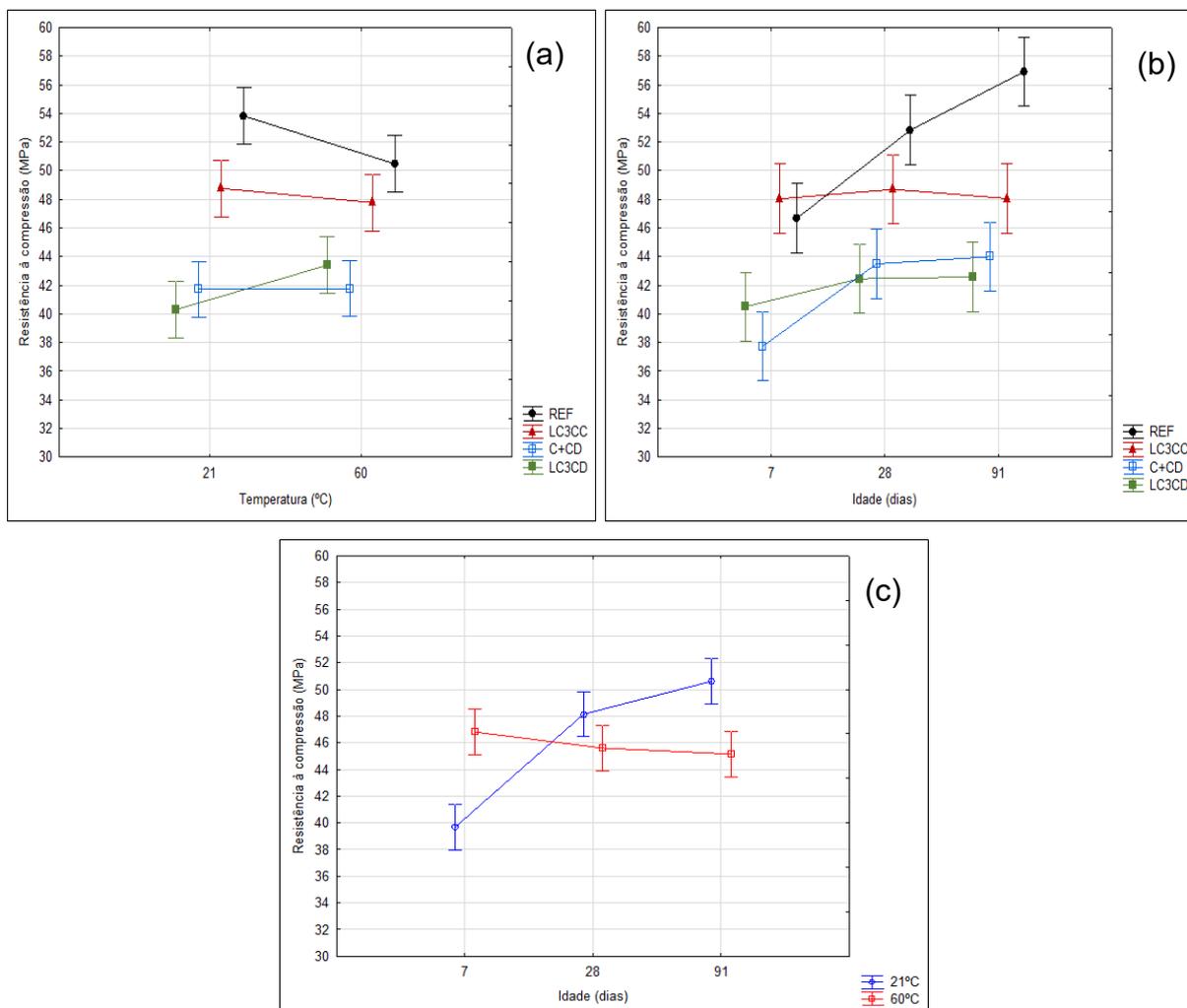


Fonte: Elaborada pela autora.

A Figura 41 apresenta os gráficos de análise estatística realizando a interação entre variáveis. Percebe-se com a Figura 40 (a), que o REF e o LC3 CC apresentam um comportamento semelhante, que é a diminuição da resistência com a cura em temperatura elevada. Já no C+CD não se percebe um efeito significativo entre as duas temperaturas de cura, porém no LC3-CD ao aumentar a temperatura a resistência também aumenta o que vai de encontro com os estudos de Machner et al. (2017). Já na interação entre composição x idade (Figura 40 b), observa-se que cada composição tem um comportamento diferente na idade, principalmente porque está associado ao efeito da temperatura, mas que todas as composições evoluem ao longo do tempo, com exceção aos LC3 CC e CD que parecem estabilizar a

temperatura em uma certa idade, cabendo ressaltar que o efeito é melhor ao LC3-CD que sofre um aumento de resistência.

Figura 41 – Gráfico da análise estatística da interação entre variáveis (a) composição x temperatura, (b) composição x idade e (c) temperatura x idade



Fonte: Elaborada pela autora.

A Figura 41 (c) apresenta a análise estatística entre temperatura x idade, onde observa-se que na temperatura convencional de cura (21 °C) há um aumento de resistência como esperado, porém na temperatura elevada observa-se um aumento da resistência aos 7 dias de idade, mas, ao longo do tempo há uma perda de resistência, sugerindo que essa temperatura elevada pode prejudicar o desenvolvimento da microestrutura. Não foi apresentado o gráfico da composição x temperatura x idade, uma vez que, de acordo com o resultado estatístico nesta relação, não há diferença estatística.

A partir de todas as análises estatísticas é possível observar que principalmente nos LC3, que são compostos por argila calcinada, essa maior temperatura de cura incrementa e eleva as resistências inicialmente, porém, isto pode comprometer a formação da microestrutura, fazendo com que ao longo do tempo a resistência a compressão diminua.

5 CONCLUSÃO

Neste capítulo de encerramento do trabalho são apresentadas as considerações finais, que respondem aos objetivos propostos, além das sugestões para futuros trabalhos, que apresentam as necessidades de investigações que o presente estudo gerou.

5.1 CONSIDERAÇÕES FINAIS

De acordo com os resultados obtidos, é possível observar pequenas diferenças em relação a influência do conteúdo de magnésio do calcário dolomítico em estudo, nas reações do cimento Portland, podendo ser comparado utilizando principalmente as composições REF e C+CD. A mistura com calcário dolomítico apresentou uma taxa de liberação de calor e calor acumulado menor que o REF. Em relação ao DRX, os produtos hidratados formados foram similares em ambas as temperaturas de cura, apresentando os mesmos picos principais, diferenciando-se alguns na intensidade, o que está relacionado ao aporte de fíler dolomítico na estrutura cristalina das pastas hidratadas de C+CD. Em relação à portlandita, apresentaram picos muito parecidos, sendo que essa similaridade sugere que o fíler dolomítico, mesmo com um tamanho de grão maior que o REF, está induzindo uma maior hidratação pelo efeito de nucleação compensando o menor teor de clínquer. Além disso, percebe-se que a temperatura de cura influencia os produtos hidratados para essas composições. A TG/DTG mostrou comportamento similar. Não foi detectado pela TG/DTG e pelo DRX a formação de brucita, taumasita ou hidrotalcita na mistura C+CD em ambas as temperaturas de cura. A ANOVA mostrou que há diferença estatística na resistência a compressão, principalmente em função do REF ter alcançado uma resistência a compressão elevada.

Em relação à temperatura de cura, percebeu-se que há uma influência da temperatura de cura elevada principalmente na resistência a compressão. Porém, cabe ressaltar que essa influência é verificada em todas as composições, e não somente nas composições que contém calcário dolomítico. A análise estatística mostrou que nas composições curadas à temperatura ambiente (21°C), há uma tendência de elevar a resistência a compressão, porém, que quando curadas a temperatura elevada (60°C) há o aumento inicial da resistência, mas ao longo do

tempo ela tende a diminuir. Essa interferência da elevada temperatura é observada principalmente nas composições de LC3, onde acontecem as reações da argila calcinada com o calcário, começando com uma resistência e obtendo uma queda nas próximas idades, provavelmente pela dissolução mais rápida inicialmente prejudicando posteriormente o desenvolvimento das resistências. Neste caso, sugere-se que os produtos de hidratação são gerados rapidamente nas primeiras idades gerando uma má formação desses produtos prejudicando o desenvolvimento da microestrutura e conseqüentemente da resistência a compressão. Além disso, analisando a relação água combinada x resistência a compressão, observa-se que a temperatura também influenciou negativamente esse parâmetro, uma vez que, apenas a 28 dias na cura em temperatura ambiente que os resultados foram positivos, indicando uma proposta promissora para se avaliar a potencialidade de resistência aos 28 dias a partir da formação de água combinada efetiva a 105 °C.

Percebeu-se que a temperatura de cura junto do magnésio influencia no processo de decomposição da portlandita. Para ambas as idades de cura, 28 e 91 dias, as amostras contendo carbonato de magnésio e dolomita, curadas a 60 °C tiveram uma maior decomposição de portlandita, exceto a composição de LC3-CD com 91 dias de idade, que teve uma decomposição menor. Outra conclusão é que a interação entre maiores quantidades de magnésio e alumínio formam menores picos de hemicarbonato, como é observado na composição do LC3-MG. As diferentes temperaturas de cura influenciaram na mudança de fases como AFm e AFt, para algumas composições, uma vez que, foi observado nas composições de LC3, que maiores temperaturas de cura (60 °C) formam menores picos de hemicarbonato, porém mantém os picos de monocarbonato.

A composição mineralógica das pastas de cimento hidratadas utilizando a técnica de difração de raio X, permitiu identificar uma tendência no comportamento de algumas composições, como REF e C+CD e o LC3-CC com LC3-CD, com fases idênticas porém em alguns casos, com intensidades diferentes. Uma pequena quantidade de calcário no cimento Portland é suficiente para formar fases AFm como carbonatos. Quando uma fonte de alumina (como a argila calcinada) é combinada com o calcário, essas reações se intensificam, ocorrendo a formação de hemicarbonato, posteriormente se transformando em monocarbonato, o que é possível verificar nos resultados obtidos.

Ficou evidente que o magnésio em maiores concentrações, gera reações e fases diferentes através dos resultados das composições C+MG e LC3-MG, o que pode estar ligado a rápida liberação de calor inicial, mas, poucas são as diferenças de produtos hidratados mostrados com o uso do calcário dolomítico em comparação ao calcário calcítico. A hidrotalcita foi detectada apenas na composição C+MG aos 28 e 91 dias de idade, uma vez que, quando se tem magnésio em excesso, uma parte significativa dos íons de Mg^{2+} liberados, foram consumidos preferencialmente na geração de hidrotalcita ao invés de serem convertidos em brucita. Não foi detectada hidrotalcita nas composições de LC3-CD e LC3-MG, o que sugere que a presença de alumina reativa da argila calcinada reage com o magnésio reduzindo a relação Mg/Al da hidrotalcita e afetando a sua formação. A brucita foi detectada a partir do DRX e confirmada com a TG/DTG, em ambas as composições com conteúdo de carbonato de magnésio, C+MG e LC3-MG, porém, não foi observada nas composições com calcário dolomítico, indicando que, o conteúdo de magnésio presente no calcário dolomítico não é suficiente para gerar brucita.

É importante destacar que não foi detectado em nenhuma das composições com idades e temperaturas de cura diferentes, a fase de monossulfato, o que sugere que aconteceu a estabilização da etringita durante a hidratação das composições e por isso não se transformou em monossulfato. Também não foi detectada a formação de taumasita em nenhuma das composições. A formação de estratlingita foi observada com um pequeno pico apenas na composição de LC3-CD curado a 21°C em 91 dias, podendo sugerir que a mesma foi responsável pelo aumento da resistência a compressão aos 91 dias de idade dessa composição.

De forma geral pode-se concluir que, a dissolução do carbonato de magnésio é altamente exotérmica o que pode gerar inicialmente uma má formação dos produtos de hidratação devido à alta velocidade de hidratação inicial, e ainda produtos como brucita e hidrotalcita sendo que, quando misturadas a cargas maiores de alumina, tendem a consumir toda a portlandita, e no caso da brucita, contribuindo para a queda da resistência e podendo causar uma reação de desdolomitização, que conseqüentemente gerará em expansões futuramente impactando na durabilidade da composição.

Porém, ao observar os resultados obtidos a partir das análises nas pastas cimentícias, é possível afirmar que, em relação ao uso do calcário dolomítico em pastas de LC3, não se tem o mesmo desempenho que se teria com o calcário

calcítico, mas é possível observar semelhanças relacionadas aos novos produtos de hidratação, a análise térmica e a demanda de calor, estando a maior diferença na resistência a compressão, sugerindo-se que podem estar relacionadas ao tamanho e a dispersão das partículas, ou seja, o empacotamento, e considerando as resistências de todas composições, a qualidade da argila calcinada. Mas, cabe ressaltar que as resistências alcançadas, são resistências satisfatórias para uma composição que tem um menor consumo de clínquer e tendo em vista todas as questões regionais que envolvem a disponibilidade de materiais. Por fim, os resultados obtidos nesse estudo, indica que o calcário dolomítico tem potencial para ser utilizado como fíler calcário para fabricação de novos cimentos, como o LC3 nos percentuais dessa pesquisa, no entanto se fazem necessárias mais investigações, conforme indicado nas sugestões para futuros trabalho.

5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

De acordo com os resultados encontrados e discutidos neste trabalho, são sugeridas algumas lacunas de estudo para futuros trabalhos:

- a) Realizar uma análise detalhada através de outros ensaios sobre a mineralogia das rochas calcárias empregada;
- b) Realizar uma análise quantitativa através do método de Rietveld nos resultados de difração de raio X;
- c) Avaliar a reologia e a porosidade das composições em LC3 com calcário dolomítico;
- d) Aplicar a metodologia desenvolvida nesta pesquisa em argamassa e/ou concreto;
- e) Verificar através de ensaios o efeito de desdolomitização no emprego do magnésio.

REFERÊNCIAS

- AHARI, K. G.; SHARP, J. H.; LEE, W. E. Hydration of refractory oxides in castable bond systems-I: alumina, magnesia, and alumina-magnesia mixtures. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 22, p. 495-503, 2002.
- ALARCON-RUIZ, L.; PLATRET, G.; MASSIEU, E.; EHRLACHER, A. The use of thermal analysis in assessing the effect of temperature on a cement paste. **Cement and Concrete Research**, v. 35, p. 609-613, 2005.
- ALONSO, M. M.; PALACIOS, M.; PUERTAS, F. Compatibility between polycarboxylate-based admixtures and blended-cement pastes. **Cement & Concrete Composites**, v. 35, p. 151-162, 2013.
- ALUJAS, A.; FERNÁNDEZ, R.; QUINTANA, R.; SCRIVENER, K. L.; MARTIRENA, F. Pozzolanic reactivity of lowgrade kaolinitic clays: influence of calcination temperature and impact of calcination products on OPC hydration. **Applied Clay Science**, v. 108, p. 94-101, 2015.
- ANTONI, M. BAQUERIZO, L. MATSCHEI, T. Investigation of ternary mixes made of clínquer limestone and slag or metakaolin: importance of reactive alumina and silica content. **Calcined Clays for Sustainable Concrete**, v. 10, p. 545-553, 2015.
- 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.
- AQEL, M.; PANESAR, D. K. Hydration kinetics and compressive strength of steam-cured cement pastes and mortars containing limestone filler. **Construction and Building Materials**, v. 113, p. 359-368, 2016.
- ARÍZAGA, G. G. C. **Modificação química de superfícies da brucita (hidróxido de magnésio) e hidroxinitrato de zinco com ácidos mono e dicarboxílicos**. 2004. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba. 2004.
- ARTELT, C.; GARCIA, E. Impact of superplasticizer concentration and of ultra-fine particles on the rheological behaviour of dense mortar suspensions. **Cement and Concrete Research**, v. 38, p. 38-42, 2008.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 12653**: materiais pozolânicos – requisitos. Rio de Janeiro: ABNT, 2015.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 15895**: materiais pozolânicos – determinação do teor de hidróxido de cálcio fixado – método Chapelle modificado. Rio de Janeiro: ABNT, 2010.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 16697**: cimento Portland – requisitos. Rio de Janeiro: ABNT, 2019.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 5752**: materiais pozolânicos – determinação do índice de desempenho com cimento Portland aos 28 dias. Rio de Janeiro: ABNT, 2014.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 7215**: cimento Portland – determinação da resistência à compressão de corpos de prova cilíndricos. Rio de Janeiro: ABNT, 2019.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DOS PRODUTORES DE CALCÁRIO AGRÍCOLA. **Relatório anual**. Porto Alegre. ABRACAL, 2019. Disponível em: <http://www.abracal.com.br>. Acesso em: 14 jan. 2021.

AVET, F.; SNELLINGS, R.; ALUJAS, A.; SCRIVENER, K. Development of a new rapid, relevant and reliable (R3) testing method to evaluate the pozzolanic activity of calcined clays. **Cement and Concrete Research**, v. 85, p. 1–11, 2016.

AVET, F.; BOEHM-COURJAULT, E.; SCRIVENER, K. Investigation of C-A-S-H composition, morphology and density in Limestone Calcined Clay Cement (LC3). **Cement and Concrete Research**, v. 115, p. 70-79, 2019.

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.

BANERJEE, A. Estimation of dolomite formation: dolomite precipitation and dolomitization. **Journal Geological Society of India**, v. 87, p. 561-572, 2016.

BANFILL, P. F. G. Additivity effects in the rheology of fresh concrete containing water-reducing admixtures. **Construction and Building Materials**, v. 25, p. 2955-2960, 2011.

BARBALHO, E. A. **Estudo da proporção de argila calcinada e filler calcário no cimento lc3 para diferentes teores de substituição**. 2018. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Faculdade de Tecnologia, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, 2018.

BARROS, F. B. M. **Caracterização dimensional, morfológica e estrutural de partículas de calcário e dolomito cominuídas em moinho planetário e o estudo da aglomeração de ultrafinos**. 2019. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares, Universidade Federal do Pernambuco, Recife, 2019.

BATTAGIN, A. F.; BATTAGIN, I. L. S. O Cimento Portland no Brasil. *In*: ISAIA, G. C. (org.). **Materiais de construção civil e princípios de ciência e engenharia de materiais**. São Paulo: IBRACON, 2010. v.1, p. 761-790.

BERGAYA, F.; LAGALY, G. **Handbook of clay science**. 2. ed. v. 5. Newnes: Elsevier, 2013.

BIBI, L.; ICENHOWER, J.; NIAZI, N. K.; NAZ, T.; SHAHID, M.; BASHIR, S. Clay minerals: structure, chemistry, and significance in contaminated environments and

geological CO₂ sequestration. **Environmental Materials and Waste – Resource Recovery and Pollution Prevention**, p. 543-567, 2016.

BISSELL, H. J.; CHILINGAR, G. V. Chapter 4: classification of sedimentary carbonate rocks. **Developments in Sedimentology**, v. 9., part A, p. 87-168, 1967.

BONAVETTI, V. L.; RAHHAL, V. F.; IRASSAR, E. F. Studies on the carboaluminate formation in limestone filler-blended cements. **Cement and Concrete Research**, v. 31, p. 853-859, 2001.

BRANDÃO, P.; GONÇALVES, G. E.; DUARTE, A. K. Mechanisms of hydration/carbonation of basic refractories – part I. **Refraction Applied News**, v. 3, n. 2, p. 6-9, 1998.

BULLARD, J. W.; JENNINGS, H. M.; 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, p. 1208-1223, 2011.

BULLERJAHNA, F.; ZAJACA, M.; PEKARKOVAB, J.; NIEDA, D. Novel SCM produced by the co-calcination of aluminosilicates with dolomite. **Cement and Concrete Research**, v. 134, 2020.

BURGOS-MONTES, O.; PALACIOS, M.; RIVILLA, P.; PUERTAS, F. Compatibility between superplasticizer admixtures and cements with mineral additions. **Construction and Building Materials**, v. 31, p. 300-309, 2012.

CACHEPA, M. M. **Mitigação da reação álcali-agregado em concreto com o emprego de resíduo de cerâmica vermelha e metacaulim**. 2017. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade do Vale do Rio dos Sinos (UNISINOS), São Leopoldo, 2017.

CÂMARA, M. Y. F. **Estudo da durabilidade de concretos com utilização do cimento LC³**. 2020. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Faculdade de Tecnologia, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, 2020.

CASTILLO, L. R.; MARTIRENA, H. J. F.; SCRIVENER, K.; ANTONI, M. Evaluation of calcined clayey soils as supplementary cementitious material. **13th International Congress on the Chemistry of Cement**, Madri, n. 213, 2011.

CEMBUREAU. **Activity report 2015**. Brussels: CEMBUREAU, 2016.

CHEN, I. A.; JUENGER, M. C. G. Synthesis and hydration of calcium sulfoaluminate-belite cements with varied phase compositions. **Journal of Materials Science**, v. 46, p. 2568-2577. 2011.

CHOU, L.; GARRELS, R. M.; WOLLAST, R. Comparative study of the kinetics and mechanisms of dissolution of carbonate minerals. **Chemical Geology**, v. 78, p. 269-282, 1989.

CIRINO, M. A. G. **Estudo de pasta de cimento Portland com adições de cinzas de carvão mineral para uso na cimentação de poços de petróleo**. 2016.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil: Estruturas e Construção Civil, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2016.

COSTA, U.; MASSAZZA, F. Influence of the thermal treatment on the reactivity of some natural pozzolanas with lime. **II Cimento**, v. 3, p. 105-122, 1977.

CYR, M.; LAWRENCE, P.; RINGOT, E. Mineral admixtures in mortars: quantification of the physical effects of inert materials on short-term hydration. **Cement and Concrete Research**, v. 35, p. 719-730, 2005.

DAL MOLIN, D. C. C. Técnicas experimentais para estudos da microestrutura. *In*: ISAIA, G. C. (org.). **Materiais de construção civil e princípios de ciência e engenharia dos materiais**. São Paulo: IBRACON, 2010. v.1, p. 405-438.

DAMIDOT, D.; LOTHENBACH, B.; HERFORT D.; GLASSER, F. P. Thermodynamic sand cement science. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 7, p. 679-695, 2011.

DANNER, T.; JUSTNES, H. The influence of production parameters on pozzolanic reactivity of calcined clays. **Nordic Concrete Research**, v. 2, p. 1-12, 2018.

DHANDAPANI, Y.; SAKTHIVEL, T.; SANTHANAM, M.; GETTU, R.; PILLAI, R. G. Mechanical properties and durability performance of concretes with Limestone Calcined Clay Cement (LC3). **Cement and Concrete Research**, v. 107, p. 136-151, 2018.

DHANDAPANI, Y.; SANTHANAM, M.; KALADHARAN, G.; RAMANATHAN, S. Towards ternary binders involving limestone additions – a review. **Cement and Concrete Research**, v. 143, 2021.

DURÁN, T.; PENA, P.; AZA, S.; GÓMEZ-MILLÁN, J.; ALVAREZ, M.; AZA, A. H. DE. Interactions in calcium aluminate cement (CAC)-based castables containing magnesia. Part I: hydration–dehydration behavior of MgO in the absence of CAC. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 94, p. 902-908. 2011.

FERNÁNDEZ LÓPEZ, R.; MARTIRENA FERNÁNDEZ, J. F.; SCRIVENER, K. The origin of the pozzolanic activity of calcined clay minerals: a comparison between kaolinite, illite and montmorillonite. **Cement and Concrete Research**, v. 41, p. 113-122, 2011.

FERNANDEZ, R.; NEBREDA, B.; VIGIL DE LA VILLA, R.; GARCIA, R.; FRIAS, M. Mineralogical and chemical evolution of hydrated phases in the pozzolanic reaction of calcined paper sludge. **Cement and Concrete Composites**, v. 32, p. 775-82, 2010.

FERRARI L.; KAUFMANN J.; WINNEFELD F.; PLANK J. Interaction of cement model systems with superplasticizers investigated by atomic force microscopy, zeta potential, and adsorption measurements. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 347, p. 15-24, 2010.

- FERREIRO, S.; CANUT, M. M. C.; LUND, J.; HERFORT, D. Influence of fineness of raw clay and calcination temperature on the performance of calcined clay-limestone blended cements. **Applied Clay Science**, v. 169, p. 81-90, 2019.
- 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.
- FRENCH, W. J. POOLE, A. B. Deleterious reactions between dolomites from Bahrain and cement paste. **Cement and Concrete Research**, v. 4, p. 925-937, 1974.
- FRÖHLICH, J. **Uso de resíduo cerâmico em cimentos ternários tipo LC³: estudo dos produtos da hidratação**. 2019. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade do Vale do Rio dos Sinos (UNISINOS), São Leopoldo, 2019.
- GALÍ, S.; AYORA, C.; ALFONSO, P.; TAULER, E.; LABRADOR, M. Kinetics of dolomite-portlandite reaction – application to portland cement concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 31, p. 933-939, 2001.
- GARCÍA, E.; ALFONSO, P.; LABRADOR, M.; GALÍ, S. Dedolomitization in different alkaline media: application to Portland cement paste. **Cement and Concrete Research**, v. 33, p. 1443-1448, 2003.
- GARG, N.; SKIBSTED, J. Pozzolanic reactivity of a calcined interstratified illite/smectite (70/30) clay. **Cement and Concrete Research**, v. 79, p. 101-111, 2016.
- GETTU, R.; PATEL, A.; RATHI, V.; PRAKASAN, S.; BASAVARAJ, A. S.; PALANIAPPAN, S.; MAITY, S. Influence of supplementary cementitious materials on the sustainability parameters of cements and concretes in the Indian context. **Materials and Structures**, v. 10, p. 2-11, 2019.
- GMÜR, R.; THIENEL, K.; BEUNTNER, N. Influence of aging conditions upon the properties of calcined clay and its performance as supplementary cementitious material. **Cement and Concrete Composites**, v. 72, p. 114-124, 2016.
- GOBBO, L. A. **Aplicação da difração de raio-x e método de rietveld no estudo de cimento portland**. 2009. Tese (Doutorado em Recursos Minerais e Hidrogeologia) – Instituto de Geociência, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.
- GOLASZEWSKI J.; SZWABOWSKI J. Influence of superplasticizers on rheological behaviour of fresh cement mortars. **Cement and Concrete Research**, v. 235, p. 34-48, 2004.
- GOMES, C. F. **Argilas: o que são e para que servem**. 1. ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1988.

- GRATTAN-BELLEW, P. E. E.; MITCHELL, L. D.; MARGESON, J.; MIN, D. Is alkali-carbonate reaction just a variant of alkali-silica reaction ACR=ASR?. **Cement and Concrete Research**, v. 40, p. 556-562, 2010.
- HALLAL, A.; KADRI, E. H.; EZZIANE, K.; KADRI, A.; KHELAFI, H. Combined effect of mineral admixtures with superplasticizers on the fluidity of the blended cement paste. **Construction and Building Materials**, v. 24, p. 1418-1423, 2010.
- HOLLANDERS, S.; ADRIAENS, R.; SKIBSTED, J.; CIZER, Ö.; ELSEEN, J. Pozzolanic reactivity of pure calcined clays. **Applied Clay Science**, v. 132, p. 552-560, 2016.
- IPAVEC, A.; GABROVSEK, R.; VUK, T.; KAUCIC, MACEK, J.; MEDEN, A. Carboaluminate phases formation during the hydration of calcite – containing Portland cement. **Journal American Ceramic**, v. 94, p. 1238-1242, 2011.
- JEONG, Y.; HARGIS, C. W.; CHUN, S.; MOON, J. Effect of calcium carbonate fineness on calcium sulfoaluminate-belite cement. **Materials (Basel)**, v. 10, n. 8, 2017.
- JIN, W.; JIANG, L.; HAN, L.; CHEN, L.; YAN, X.; CHEN, C. Influence of curing temperature on the mechanical properties and microstructure of limestone powder mass concrete. **Structural Concrete**, v. 22, n. 1, p. 745-755, 2021.
- JOHN V. M.; QUATTRONE, M.; ABRÃO, P. C. R. A.; CARDOSO, F. A. Rethinking cement standards: opportunities for a better future. **Cement and Concrete Research**, v. 124, 2019.
- JOHN, V. M.; DAMINELI, B. L.; QUATTRONE, M.; PILEGGI, R. G. Fillers in cementitious materials – experience, recent advances and future potencial. **Cement and Concrete Research**, v. 114, p. 65-78, 2018.
- JORDANI, B. **Hidratação do cimento Portland na presença de elevados teores de fíler dolomítico com diferente finuras**. 2020. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade do Vale do Rio dos Sinos (UNISINOS), Porto Alegre, 2020.
- JUENGER, M. C. G.; SNELLINGS, R.; BERNAL, S. A. Supplementary cementitious materials: new sources, characterization, and performance insights. **Cement and Concrete Research**, v. 122, p. 257-273, 2019.
- KATAYAMA, T. The so-called alkali-carbonate reaction (ACR) – its mineralogical and geochemical details, with special reference to ASR. **Cement and Concrete Research**, v. 40, p. 643-675, 2010.
- KLUNK, M. A. **Sequestro de CO₂ sob a forma mineral: precipitação de carbonato de magnésio**. 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais) – Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.
- 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.

KRISHNAN, S.; EMMANUEL, A. C.; BISHNOI, S. Hydration and phase assemblage of ternary cements with calcined clay and limestone. **Construction and Building Materials**, v. 222, p. 64-72, 2019.

KRISHNAN, S.; KANAUIA, S. K.; MITHIA, S.; BISHNOI, S. Hydration kinetics and mechanisms of carbonates from stone wastes in ternary blends with calcined clay. **Construction and Building Materials**, v. 164, p. 265-274, 2018.

LANGMUIR, D. Stability of carbonates in the system MgO-CO₂-H₂O. **The Journal of Geology**, v. 73, n. 5, p. 730-754, 1965.

LEÃO, A. L. S. **Utilização da lignina alcalina como aditivo em pastas de cimento Portland classe G e sua influência no processo de carbonatação**. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2019.

LEI, L.; PALACIOS, M.; PLANK, J.; JEKNAVORIAN, A. A. Interaction between polycarboxylate superplasticizers and non-calcined clays and calcined clays: a review. **Cement and Concrete Research**, v. 154, 2022.

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

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

LOU, L. Influence of curing duration on thaumasite formation of portland-limestone cement pastes. **Journal of Wuhan University of Technology – Mater. Sci. Ed.**, v. 31, p. 1038-1042, 2016.

MACHADO, M. V. T. **Efeito da adição de terras raras na liga ZK60 fundida no estado semi-sólido por meio tratamento térmico T6**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Programa de Pós-graduação de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de São João Del-Rei, São João Del-Rei, 2015.

MACHNER, A.; ZAJAC, M.; HAHN, M. B.; KJELLSSEN, K. O.; GEIKER, M. R.; WEERDT, K. Portland metakaolin cement containing dolomite or limestone – similarities and differences in phase assemblage and compressive strength. **Construction and Building Materials**, v. 157, p. 214-225, 2017.

MACHNER, A.; ZAJAC, M.; HAHN, M. B.; KJELLSSEN, K. O.; GEIKER, M. R.; WEERDT, K. Limitations of the hydrotalcite formation in Portland composite cement pastes containing dolomite and metakaolin. **Cement and Concrete Research**, v. 105, p. 1-17, 2018.

MACHNER, A.; ZAJAC, M.; HAHN, M. B.; KJELLSSEN, K. O.; GEIKER, M. R.; WEERDT, K. Chloride-binding capacity of hydrotalcite in cement pastes containing dolomite and metakaolin. **Cement and Concrete Research**, v. 107, p. 163-181, 2018.

MACHNER, A.; ZAJAC, M.; HABA, M. B.; KJELSEN, K. O.; GEIKER, M. R.; WEERDT, K. Stability of the hydrate phase assemblage in Portland composite cements containing dolomite and metakaolin after leaching, carbonation, and chloride exposure. **Cement and Concrete Composites**, v. 89, p. 89-106, 2018.

MAGAROTTO R.; TORRESAN I.; ZEMINIAN N. Influence of the molecular weight of polycarboxylate superplasticizers on the rheological properties of fresh cement pastes, mortar and concrete. *In*: PROCEEDING 11TH INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT, N° 53, 2003.

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

MALHOTRA, V. M.; MEHTA, P. K. **Pozzolanic and cementitious materials**. Londres: CRC Press, 1996.

MARAGHECHI, H.; AVET, F.; WONG, H.; KAMYAB, H.; SCRIVENER, K. Performance of Limestone Calcined Clay Cement (LC3) with various kaolinite contents with respect to chloride transport. **Materials and Structures**, v. 51, p. 125-142, 2018.

MARTIRENA, F.; SCRIVENER, K. Ecomaterials in low-cost housing. connecting cutting-edge science with the grassroots. **Technologies and Innovations for Development**, p. 101-111, 2012.

MATSCHEI, T.; LOTHENBACH, B.; GLASSER, F. P. The role of calcium carbonate in cement hydration. **Cement and Concrete Research**, v. 37, p. 551-558, 2007.

MATSCHEI, T.; LOTHENBACH, B.; GLASSER, F. P. The role of calcium carbonate in cement hydration. **Cement and Concrete Research**, v. 37, p. 551-558, 2007.

MEDDAH, M. S.; LMBACHIYA, M. C.; DHIR, R. K. Potential use of binary and composite limestone cements in concrete production. **Construction and Building Materials**, v. 58, p. 193-205, 2014.

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.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto**: microestrutura, propriedades e materiais. 4. ed. São Paulo: McGraw-Hill Education, 2014.

MIKHAILOVA, O.; YAKOVLEV, G.; MAEVA, I.; SENKOV, S. Effect of Dolomite Limestone Powder on the Compressive Strength of Concrete. *In*: 11TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON MODERN BUILDING MATERIALS, STRUCTURES AND TECHNIQUES, MBMST 2013. Procedia Engineering, 2013.

MILLER, S. A.; HORVATH, A.; MONTEIRO, P. J. M. Readily implementable techniques can cut annual CO₂ emissions from the production of concrete by over 20%. **Environmental Research Letters**, v. 11, 2016.

MILLER, S. A.; JOHN, V. M.; PACCA, S. A.; HORVATH, A. Carbon dioxide reduction potential in the global cement industry by 2050. **Cement and Concrete Research**, v. 114, pag. 115-124, 2018.

MISHRA, G.; EMMANUEL, A. C.; BISHNOI, S. Influence of temperature on hydration and microstructure properties of limestone-calcined clay blended cement. **Materials and Structures**, p. 52-91, 2019.

MOHAMMED, S. Processing, effect and reactivity assessment of artificial pozzolans obtained from clays and clay wastes: a review. **Construction and Building Materials**, v. 140, p. 10-19, 2017.

MORSE, J. W.; ARVIDSON, R. S. The dissolution kinetics of major sedimentary carbonate minerals. **Earth-Science Reviews**, v. 58, p. 51-84, 2002.

MYERS, R. J.; LOTHENBACH, B.; BERNAL, S. A.; PROVIS, J. L. Thermodynamic modelling of alkali-activated slag cements. **Applied Geochemistry**, v. 61, p. 233-247, 2015.

NAIR, N.; MOHAMMED HANEEFA, K.; SANTHANAM, M.; GETTU, R. A study on fresh properties of limestone calcined clay blended cementitious systems. **Construction and Building Materials**, v. 254, 2020.

NEVILLE, A. M. Propriedades do concreto. Tradução Ruy Alberto Cremonini. 5ª Edição. Cap. 1. **Editora Bookman**, recurso eletrônico. Porto Alegre, 2016.

NIED, D.; STABLER, C.; ZAJAC, M. Assessing the synergistic effect of limestone and metakaolin. *In*: CALCINED CLAYS FOR SUSTAINABLE CONCRETE: PROCEEDINGS OF THE 1ST INTERNATIONAL CONFERENCE ON CALCINED CLAYS FOR SUSTAINABLE CONCRETE. Lausanne, Switzerland, p. 245–251, 2015.

NUNES, D. B. **Influência dos óxidos de ferro na reação pozolânica da metacaulinita**. 2021. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade do Vale do Rio dos Sinos (UNISINOS), São Leopoldo, 2021.

OLIVEIRA, C. E. S. **Rochas carbonáticas do estado de Rondônia**. Informe de recursos minerais – série insumos minerais para agricultura, n. 16. Porto Velho: CPRM – Serviço Geológico do Brasil, 2015.

PAPO, A.; PIANI, L. Effect of various superplasticizers on the rheological properties of portland cement pastes. **Cement and Concrete Research**, v. 34, p. 2097-2101, 2004.

PARASHAR, A.; BISHNOI, S. Hydration behaviour of limestone-calcined clay and limestone-slag blends in ternary cement. **RILEM Technical Letters**, v. 6, p. 17-24, 2021.

PETTIJOHN, F. J. **Sedimentary rocks**. 2. ed. Nova York: Harper & Brothers, 1957.

POKROVSKY, O. S.; GOLUBEV, S. V. SCHOTT, J. CASTILLO, A. Calcite, dolomite and magnesite dissolution kinetics in aqueous solutions at acid to circumneutral pH, 25 to 150 °C and 1 to 55 atm pCO₂: new constraints on CO₂ sequestration in sedimentary basins. **Chemical Geology**, v. 265, p. 20-32, 2009.

PUERTA-FALLA, G.; BALONIS, M.; LE SAOUT, G.; NEITHALATH, N.; SANT, G. The influence of metakaolin on limestone reactivity in cementitious materials. *In*: CALCINED CLAYS FOR SUSTAINABLE CONCRETE: PROCEEDINGS OF THE 1ST INTERNATIONAL CONFERENCE ON CALCINED CLAYS FOR SUSTAINABLE CONCRETE. Lausanne, Switzerland, p. 11-19, 2015.

QINFEI, L.; HAN, W.; PENGKUN, H.; HENG, C.; YANG, W.; XIN, C. The microstructure and mechanical properties of cementitious materials comprised of limestone, calcined clay and clinker. **Ceramics-Silikáty**, v. 63, p. 356-364, 2019.

RAHMANN, M. M.; BASSUONI, M. T. Thaumassite sulfate attack on concrete: Mechanisms, influential factors and mitigation. **Construction and Building Materials**, p. 652-662, 2014.

RAVERDY, M.; BRIVOT, F.; PAILLIERE, A. M.; DRON, R. Appreciation de l'activité pouzzolanique des constituants secondaires. **7th Congrès international de la chimie des ciments**, Paris, 1980.

RICHARDSON, I. G.; GROVES, G. W. The incorporation of minor and trace elements into calcium silicate hydrate (C-S-H) gel in hardened cement pastes. **Cement and Concrete Research**, v. 23, p. 131-138, 1993.

SAHMARAN M.; CHRISTIANTI H. A.; YAMAN I. O. The effect of chemicals admixtures and mineral additives on the properties of self-compacting mortars. **Cement and Concrete Composites**, v. 432, p. 28-40, 2006.

SAID-MANSOUR, M.; KADRI, E. H.; KENAI, S.; GHRICI, M.; BENNACEUR, R. Influence of calcined kaolin on mortar properties. **Construction and Building Materials**, v. 25, p. 2275-2282, 2011.

SALOMÃO, R.; AMARAL, L.F.; PANDOLFELLI, V.C. Adição de cimento de aluminato de cálcio e seus efeitos na hidratação do óxido de magnésio (MgO). **Cerâmica**, 2010.

SALOMÃO, R.; PANDOLFELLI, V. C. Magnésia sinter hydration-dehydration behavior in refractory castables. **Ceramics International**, 2007.

SAMET, B.; MNIF, T.; CHAABOUNI, M. Use of a kaolinitic clay as a pozzolanic material for cements: formulation of blended cement. **Cement and Concrete Composites**, v. 29, p. 741-749, 2007.

SANTHANAM, M.; DHANDAPANI, Y.; GETTU, R.; PILLAI, R. Perspectives on durability of blended systems with calcined clay and limestone. *In*: 3RD INTERNATIONAL CONFERENCE ON CALCINED CLAYS FOR SUSTAINABLE CONCRETE, 2019.

SANTOS, A. M. **Efeito químico de aditivos em suspensões aquosas de magnésia para potenciais aplicações em concretos refratários**. 2015. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2015.

SANTOS, F. N.; SOUSA, S. R. G.; BOMBARD, A. J. F.; VIEIRA, S. L. Rheological study of cement paste with metakaolin and/or limestone filler using mixture design of experiments. **Construction and Building Materials**, v. 143, p. 92-103, 2017.

SCHEYDT, J. C.; HEROLD, G.; MÜLLER, H. S.; KUHN, M. Development and application of UHPC convenience blends. *In*: PROCEEDINGS OF THE 2ND INT. SYMPOSIUM ON ULTRA HIGH PERFORMANCE CONCRETE, Kassel, p. 69-76. 2008.

SCHÖNE, S.; DIENEMANN, W.; WAGNER, E. Portland dolomite cement as alternative to Portland limestone cement. *In*: 13TH INT. CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENTS, Madrid, pag. 1–7. 2011.

SCHÖNE, S.; DIENEMANN, W.; WAGNER, W. Portland dolomite cement as alternative to portland limestone cement. *In*: PROC. 13TH INT. CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENTS, Madrid, 2011.

SCHULZE, S. E.; RICKERT, J. Suitability of natural calcined clays as supplementary cementitious material. **Cement and Concrete Composites**, v. 95, p. 92-97, 2019.

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

SCRIVENER, K. L.; 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. L.; JOHN, V. M.; GARTNER, E. M. Eco-efficient cements: potential eco- nomically viable solutions for a low-CO2 cement-based materials industry. **Cement and Concrete Research**, v. 114, p. 2-26, 2018.

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

SCRIVENER, K.; AVET, F.; MARAGHECHI, H.; ZUNINO, F.; STON, J.; HANPONGPUN, W.; FAVIER, A. Impacting factors and properties of limestone calcined clay cements (LC3). **Green Materials**, v. 7, p. 3-14, 2019.

SERINA, N. G.; JUSTNES, H. **COIN Project report n. 58**. Rheology of blended cements with superplasticizers: FA:environmentally friendly concrete structures sp 1.1 binders with low emission and reduced resource consumption. Oslo: SINTEF Building and Infrastructure, 2015.

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

SHAH, V.; PARASHAR, A.; SCOTT, A. Understanding the importance of carbonates on the performance of Portland metakaolin cement. **Construction and Building Materials**, v. 319, 2022.

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

SHEKARCHI, M.; BONAKDAR, A.; BAKHSHI, B.; MIRDAMADI, A.; MOBASHER, B. Transport properties in metakaolin blended concrete. **Construction and Building Materials**, v. 24, p. 2217-2223, 2010.

SNIC (Sindicato Nacional da Indústria do Cimento) (2019). Cement Technology Roadmap: Carbon Emissions Reduction Potential in the Brazilian Cement. **France: IEA**. Industry by 2050, Rio de Janeiro. Available at: <http://snic.org.br/relatorio-roadmap.php>.

SOARES, R. A. L.; CASTRO, R. J. S.; NASCIMENTO, R. M.; MARTINELLI, A. E. Influência do teor de calcário no comportamento físico, mecânico e microestrutural de cerâmicas estruturais. **Cerâmica Industrial**, v. 15, n. 2, p. 38-42, 2010.

SOUZA, F. DE; BRAGANÇA, S. R. Caracterização tecnológica de um calcário dolomítico *in natura*, calcinado e sulfatado como meio dessulfurante. **Cerâmica**, v. 59, p. 331-337, 2013.

SOUZA, J. S. C. **A influência do metacaulim na cristalização das hidrogranadas nas pastas de cal**. 2019. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2019.

SOUZA, P. S. L.; DAL MOLIN, D. C. C. Viability of using calcined clays, from industrial byproducts, as pozzolans of high reactivity. **Cement and Concrete Research**, v. 35, p. 1993-1998, 2005.

SZCZERBA, J.; PROROK, R.; SNIEZEK, E.; MADEJ, D.; MASLONA, K. Influence of time and temperature on ageing and phases synthesis in the MgO–SiO₂–H₂O system. **Thermochimica Acta**, v. 567, p. 57-64. 2013.

SZYBILSKIA, M.; NOCUŃ-WCZELIK, W. The effect of dolomite additive on cement hydration. **Procedia Engineering**, v. 108, p. 193-198. 2015.

TEKLAY, A.; YIN, C.; ROSENDAHL, L.; KOHLER, L. L. Experimental and modeling study of flash calcination of kaolinite rich clay particles in a gas suspension calciner. **Applied Clay Science**, v. 103, p. 10-19, 2015.

TIRONI, A.; CASTELLANO, C. C.; BONAVETTI, V. L.; TREZZA, M. A.; SCIAN, A. N. Kaolinitic calcined clays – Portland cement system: hydration and properties. **Construction and Building Materials**, v. 64, p. 215-221, 2014.

TIRONI, A.; TREZZA, M. A.; SCIAN, A. N.; IRASSAR, E. F. Assessment of pozzolanic activity of different calcined clays. **Cement and Concrete Composites**, v. 37, p. 319-327, 2013.

VILAGRÁN-ZACCARDI, Y. A.; EGÜEZ-ALAVA, H.; DE BUYSSER, K.; GRUYAERT, E.; DE BELIE, N. Calibrated quantitative thermogravimetric analysis for the determination of portlandite and calcite content in hydrated cementitious systems. **Materials and Structures**, v. 50, 2017.

VIZCAÍNO ANDRÉS, L. M.; ANTONI, M.; ALUJAS DIAZ, A.; MARTIRENA HERNÁNDEZ, J. F.; SCRIVENER, K. L. Effect of Fineness in clinker-calcined clays-limestone Cements. **Advances Cement Research**, v. 27, p. 546-556, 2015.

WEERDT, K. DE; JUSTNES, H.; KJELLEN, K. O.; SELLEVOLD, E. Fly ash-limestone ternary composite cements: synergetic effect at 28 days. **Nordic Concrete Research**, v. 42, p. 51-70, 2010.

WINNELFELD, F.; SCHÖLER, A.; LOTHENBACH, B. Sample preparation. *In*: SCRIVENER, K.; SNELLINGS, R.; LOTHENBACH, B; (eds.). **A practical guide to microstructural analysis of cementitious materials**. Boca Raton: CRC Press, 2016. cap. 1, p. 1-32.

XU, J.; LU, D.; ZHANG, S.; XU, Z.; HOOTON, RD. Reaction mechanism of dolomite powder in Portland-dolomite cement. **Construction and Building Materials**, v. 270, 2021.

ZAJAC, M.; BREMSETH, S. K.; WHITEHEAD, M.; HAHA, M. B. Effect of $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ on hydrate assemblages and mechanical properties of hydrated cement pastes at 40 °C and 60 °C. **Cement and Concrete Research**, v. 65, p. 21-29, 2014.

ZAMPIERI, V. A. **Mineralogia e mecanismos de ativação e reação das pozolanas de argila calcinada**. 1989. Dissertação (Mestrado em Mineralogia e Petrologia) – Programa de Pós-Graduação em Mineralogia e Petrologia, Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 1989.

ZARIBAF, B. H.; KURTIS, K. E. Admixture compatibility in metakaolin–portland-limestone cement blends. **Materials and Structures**, v. 51, p. 33-46, 2018.

ZHANG, X.; GLASSER, F. P.; SCRIVENER, K. L. Reaction kinetics of dolomite and portlandite. **Cement and Concrete Research**, v. 66, p. 11-18, 2014.

ZHOU, Y.; MA, B.; HUANG, J.; LI, X.; TAN, H.; LV, Z. Influence of Ca/Si ratio of concrete pore solution on thaumasite formation. **Construction Building Materials**, v. 153, p. 261-267, 2017.

ZUNINO, F.; MARTIRENA, F.; SCRIVENER, K. Limestone calcined clay cements (LC3). **ACI Materials Journal**, v. 118, p. 49-60, 2021.

APÊNDICE A – CARACTERIZAÇÕES COMPLEMENTARES

O calcário dolomítico utilizado é proveniente de jazidas naturais do estado de Rondônia. Em um primeiro momento, foram coletadas amostras de calcário de três jazidas distribuídas pelo estado localizadas nos municípios de Pimenta Bueno, Parecis e Nova Brasilândia, todas já estudadas e catalogadas pela CPRM – Serviços Geológicos do Brasil do estado de Rondônia.

Inicialmente foi realizada a caracterização química através do ensaio de Espectrometria de Fluorescência de raios X (FRX), no Laboratório de Análises de Mineiras e Rochas (LAMIR) da UFPR, com o equipamento Espectômetro PANalytical Axios Max, em pastilha fundida. A Tabela 19 apresenta os resultados de composição química das amostras de calcário dolomítico.

Tabela 19 – Composição química das amostras de calcário dolomítico

Elementos	Amostras de calcário dolomítico		
	Espigão do Oeste – 234/19 02	Parecis – 234/19 03	Nova Brasilândia – 234/19 04
CaO (%)	23,42	26,68	31,72
MgO (%)	17,03	16,57	14,65
SiO ₂ (%)	14,99	11,11	8,45
Al ₂ O ₃ (%)	4,36	3,00	2,63
Fe ₂ O ₃ (%)	1,86	1,77	1,11
Na ₂ O ₃ (%)	0,09	0,27	0,31
K ₂ O (%)	1,25	0,68	0,45
SrO (%)	0,01	0,01	0,01
TiO ₂ (%)	0,19	0,17	0,12
MnO (%)	0,27	0,68	0,58
P ₂ O ₅ (%)	0,07	0,06	0,08
P.F. (%)	36,93	39,07	40,42
Soma final (%)	100,50	100,08	100,53

Fonte: Elaborada pela autora.

Quanto às argilas, foram levantadas por meio de consulta ao mapa geológico da CPRM as cinco maiores jazidas em exploração do estado de Rondônia, e coletadas cinco amostras em cada uma delas, totalizando assim 25 amostras de argilas para análise. As jazidas se encontram nas cidades de Cacoal, Pimenta Bueno, Ji-Paraná, Candeias do Jamari e Porto Velho.

A metodologia de coletar os cinco pontos em cada jazida, foi para uma melhor caracterização geral da jazida, sendo esses pontos escolhidos de forma aleatória dentro de toda a extensão da jazida.

Inicialmente, para todas as amostras de argila foi realizada a caracterização química determinada pelo ensaio de Espectrometria de Fluorescência de raios x

(FRX) por dispersão de energia, com análise qualitativa e quantitativa da composição química dos materiais que estão sendo utilizados no estudo. O FRX das amostras de argila, foi realizado na Votorantim cimentos de Porto Velho, com o equipamento modelo X-Supreme 8000, Benchtop Bulk Analysis da marca Oxford. Os resultados destas análises são apresentados na Tabela 20 Tabela 20.

Tabela 20 – Composição química das amostras de argila

Amostra	Al₂O₃	SiO₂	K₂O	CaO	TiO₂	Fe₂O₃	Soma	
Porto Velho	1	22,45	66,28	2,17	0,54	1,18	8,97	101,60
	2	23,86	65,30	1,79	0,29	1,19	8,60	101,32
	3	24,97	64,20	1,60	0,14	1,27	8,93	101,11
	4	24,86	64,81	1,92	0,38	1,21	6,65	99,840
	5	22,90	65,65	1,97	0,14	1,20	9,59	101,46
Candeias do Jamari	6	29,97	59,72	0,92	0,15	2,37	6,06	99,18
	7	28,74	61,69	0,89	0,07	2,45	5,76	99,61
	8	29,82	61,89	0,86	0,11	2,49	4,70	99,86
	9	29,04	61,63	0,88	0,07	2,44	5,39	99,45
	10	29,91	61,41	0,86	0,06	2,48	4,89	99,62
Pimenta Bueno	11	19,11	70,88	1,33	0,10	0,94	9,00	101,37
	12	21,87	66,97	1,56	0,11	1,01	9,49	101,01
	13	18,88	70,59	1,33	0,10	0,91	9,14	100,95
	14	20,14	69,20	1,37	0,10	0,98	10,25	102,03
	15	19,32	70,08	1,25	0,11	0,91	9,00	100,66
Cacoal	16	16,64	75,80	1,92	0,17	1,02	6,23	101,79
	17	14,73	78,84	1,96	0,17	0,91	5,51	102,12
	18	14,19	78,43	1,78	0,15	0,88	5,83	101,26
	19	16,46	75,22	2,11	0,17	1,07	6,07	101,09
	20	16,86	74,93	2,09	0,14	1,05	6,13	101,21
Ji-Paraná	21	12,07	82,94	1,49	0,10	0,79	4,71	102,10
	22	12,62	82,02	1,57	0,11	0,83	5,83	102,99
	23	13,07	81,76	1,64	0,11	0,81	4,88	102,27
	24	12,68	81,10	1,56	0,10	0,80	5,57	101,82
	25	13,80	80,46	1,64	0,12	0,86	5,52	102,40

Fonte: Elaborada pela autora.

APÊNDICE B – IAP – PASTAS E ARGAMASSAS

Tabela 21 – IAP pastas 28 dias

Traço	Amostra	D1 (mm)	D2 (mm)	D3 (mm)	Média (D)	H1 (mm)	H2 (mm)	Média (H)	Relação h/D	Carga (N)	Resistência (MPa)	Média (MPa)	DRM (MPa)	IAP
Referência	REF 01	17,48	17,26	17,31	17,35	34,65	34,50	34,58	1,99	11084,00	46,88	30,60	4,19	-
	REF 02	17,34	17,26	17,29	17,30	34,50	34,45	34,48	1,99	7990,00	34,00			
	REF 03	17,16	17,65	17,42	17,41	34,70	34,53	34,62	1,99	4648,00	19,52			
	REF 04	17,52	17,55	17,33	17,47	34,88	34,81	34,85	1,99	6278,00	26,20			
	REF 05	17,41	17,19	17,26	17,29	34,45	34,50	34,48	1,99	8004,00	34,10			
	REF 06	17,23	17,34	17,12	17,23	34,01	34,15	34,08	1,98	6155,00	26,40			
	REF 07	17,84	17,69	17,88	17,80	34,52	34,65	34,59	1,94	6940,00	27,88			
	REF 08	17,58	17,89	17,64	17,70	34,75	34,68	34,72	1,96	8620,00	35,02			
Argila calcinada + cimento	AC+C 01	17,39	17,28	17,43	17,37	34,60	34,69	34,65	1,99	7631,00	32,21	41,63	5,65	136,03%
	AC+C 02	17,72	17,77	17,56	17,68	34,88	34,66	34,77	1,97	6154,00	25,06			
	AC+C 03	17,28	17,46	17,27	17,34	34,60	34,55	34,58	1,99	6583,00	27,89			
	AC+C 04	17,88	17,93	17,61	17,81	34,87	34,73	34,80	1,95	11545,00	46,36			
	AC+C 05	17,23	17,32	17,29	17,28	34,27	34,33	34,30	1,98	10616,00	45,27			
	AC+C 06	17,15	17,34	17,10	17,20	34,30	34,25	34,28	1,99	9513,00	40,96			
	AC+C 07	17,40	17,29	17,33	17,34	34,33	34,37	34,35	1,98	10232,00	43,33			
	AC+C 08	17,30	17,09	17,15	17,18	34,30	34,20	34,25	1,99	11916,00	51,40			

Fonte: Elaborada pela autora.

Tabela 22 – IAP argamassas 28 dias

Traço	Amostra	D1	H1	Relação h/D	Carga (N)	Resistência (MPa)	Média (MPa)	DRM (MPa)	IAP
Referência	1	50,60	100,56	1,99	37065,00	18,43	23,72	5,76	-
	2	50,41	100,44	1,99	55661,00	27,89			
	3	50,47	100,52	1,99	63451,00	31,72			
	4	51,11	100,74	1,97	49002,00	23,88			
	5	50,40	100,42	1,99	48243,50	24,18			
	6	50,64	100,87	1,99	32626,00	16,20			
Argila calcinada + cimento	1	50,20	99,95	1,99	73377,00	37,07	32,36	2,80	136,45%
	2	50,20	100,05	1,99	61064,00	30,85			
	3	49,98	99,69	1,99	58048,00	29,59			
	4	50,30	100,25	1,99	59933,00	30,16			
	5	49,97	99,67	1,99	64037,00	32,65			
	6	50,52	100,53	1,99	67849,00	33,85			

Fonte: Elaborada pela autora.

APÊNDICE C – COMPRESSÃO CIMENTOS LC3

Neste capítulo serão apresentados os resultados da resistência a compressão e o desvio padrão (DP) obtido através das pastas de cimento referência, C+CD e LC3 CC e CD. As amostras em vermelho foram excluídas do cálculo de amostragem conforme explicado no item 4.1.4.

Tabela 23 – Resistência à compressão pastas de cimento referência e LC3 aos 7 dias e cura a 21 °C

Traço	Amostra	D1 (mm)	D2 (mm)	D3 (mm)	Média (D)	H1 (mm)	H2 (mm)	Média (H)	Relação h/D	Carga (N)	Resistência (MPa)	Média (MPa)	DP (%)
REF	REF 01	17,69	17,72	17,66	17,69	34,87	34,91	34,89	1,97	8682,00	35,32	44,86	3,07
	REF 02	17,66	17,42	17,90	17,66	34,03	34,20	34,12	1,93	6824,00	27,86		
	REF 03	17,06	17,31	17,08	17,15	34,10	34,30	34,20	1,99	10766,00	46,61		
	REF 04	17,12	17,15	17,20	17,16	33,90	34,07	33,99	1,98	8172,00	35,35		
	REF 05	17,34	17,40	17,35	17,36	34,48	34,72	34,60	1,99	11049,00	46,66		
	REF 06	17,46	17,51	17,39	17,45	34,63	34,62	34,63	1,98	9884,00	41,31		
C – CD	C-CD 01	17,63	17,65	17,55	17,61	34,00	34,03	34,02	1,93	7820,00	32,11	36,09	1,33
	C-CD 02	17,40	17,36	17,33	17,36	34,51	34,69	34,60	1,99	6705,00	28,32		
	C-CD 03	17,85	17,79	17,63	17,76	34,19	34,46	34,33	1,93	8563,00	34,58		
	C-CD 04	17,36	17,72	17,94	17,67	34,77	34,81	34,79	1,97	6703,00	27,32		
	C-CD 05	17,63	17,45	17,65	17,58	33,58	33,48	33,53	1,91	8880,00	36,60		
	C-CD 06	17,23	17,47	17,39	17,36	33,72	34,03	33,88	1,95	8780,00	37,08		
LC3-CC	LC3-CC 01	17,62	17,70	17,71	17,68	34,69	34,58	34,64	1,96	8311,00	33,87	43,12	5,01
	LC3-CC 02	17,36	17,47	17,25	17,36	34,19	34,29	34,24	1,97	8854,00	37,41		
	LC3-CC 03	17,67	17,85	17,68	17,73	34,62	34,75	34,69	1,96	9073,00	36,73		
	LC3-CC 04	17,39	17,14	17,18	17,24	34,35	34,40	34,38	1,99	10555,00	45,23		
	LC3-CC 05	17,68	17,43	17,65	17,59	34,29	34,56	34,43	1,96	11352,00	46,73		
	LC3-CC 06	17,38	17,35	17,37	17,37	34,19	34,13	34,16	1,97	8501,00	35,89		
LC3-CD	LC3-CD 01	17,11	17,58	17,72	17,47	34,15	34,05	34,10	1,95	6717,00	28,02	34,71	3,36
	LC3-CD 02	17,82	17,26	17,21	17,43	33,41	33,48	33,45	1,92	7396,00	31,00		
	LC3-CD 03	17,98	17,82	17,60	17,80	34,65	34,95	34,80	1,96	7680,00	30,86		
	LC3-CD 04	17,40	17,41	17,14	17,32	34,34	34,40	34,37	1,98	6181,00	26,24		
	LC3-CD 05	17,64	17,72	17,27	17,54	34,33	34,58	34,46	1,96	8601,00	35,58		
	LC3-CD 06	17,10	17,43	17,68	17,40	34,07	34,46	34,27	1,97	8930,00	37,54		

Fonte: Elaborada pela autora.

Tabela 24 – Resistência à compressão pastas de cimento referência e LC3 aos 28 dias e cura a 21 °C

Traço	Amostra	D1 (mm)	D2 (mm)	D3 (mm)	Média (D)	H1 (mm)	H2 (mm)	Média (H)	Relação h/D	Carga (N)	Resistência (MPa)	Média (MPa)	DP (%)
REF	REF 01	17,45	17,39	17,66	17,50	34,82	34,93	34,88	1,99	9822	40,84	55,88	1,34
	REF 02	17,59	17,45	17,44	17,49	34,85	34,88	34,87	1,99	13780	57,33		
	REF 03	17,89	17,88	17,8	17,86	35,5	35,69	35,60	1,99	13279	53,02		
	REF 04	17,75	17,68	17,76	17,73	34,2	34,5	34,35	1,94	13734	55,63		
	REF 05	17,62	17,63	17,78	17,68	34,24	34,5	34,37	1,94	10975	44,72		
	REF 06	17,32	17,49	17,34	17,38	33,47	33,52	33,50	1,93	12980	54,69		
C – CD	C-CD 01	17,33	17,35	17,3	17,33	34,24	34,15	34,20	1,97	10102	42,84	44,38	1,16
	C-CD 02	17,66	17,8	17,9	17,79	34,55	34,71	34,63	1,95	10325	41,55		
	C-CD 03	17,54	17,37	17,42	17,44	32,88	32,85	32,87	1,88	10431	43,65		
	C-CD 04	17,72	17,84	17,69	17,75	34,13	34,25	34,19	1,93	7784	31,46		
	C-CD 05	17,55	17,27	17,32	17,38	34,25	34,05	34,15	1,96	10388	43,79		
	C-CD 06	17,53	17,41	17,28	17,41	32,71	32,89	32,80	1,88	10879	45,72		
LC3-CC	LC3-CC 01	17,78	17,81	17,26	17,62	34,32	34,26	34,29	1,95	11033	45,26	50,44	4,23
	LC3-CC 02	17,26	17,16	17,36	17,26	34,55	34,28	34,42	1,99	10578	45,21		
	LC3-CC 03	17,24	17,28	17,33	17,28	34,22	34,37	34,30	1,98	10705	45,63		
	LC3-CC 04	17,26	17,49	17,25	17,33	34,56	34,36	34,46	1,99	12640	53,57		
	LC3-CC 05	17,48	17,31	17,24	17,34	34,32	34,41	34,37	1,98	10479	44,36		
	LC3-CC 06	17,74	17,94	17,63	17,77	34,75	34,69	34,72	1,95	12926	52,12		
LC3-CD	LC3-CD 01	17,76	17,34	17,22	17,44	34,53	34,7	34,62	1,98	9950	41,65	41,84	0,54
	LC3-CD 02	17,25	17,23	17,35	17,28	34,44	34,32	34,38	1,99	8214	35,04		
	LC3-CD 03	17,78	17,67	17,5	17,65	34,16	34,36	34,26	1,94	10386	42,45		
	LC3-CD 04	17,36	17,33	17,4	17,36	33,37	33,76	33,57	1,93	9806	41,41		
	LC3-CD 05	17,67	17,3	17,18	17,38	33,81	34,05	33,93	1,95	7582	31,95		
	LC3-CD 06	17,19	17,25	17,29	17,24	34,35	34,45	34,40	1,99	7450	31,90		

Fonte: Elaborada pela autora.

Tabela 25 – Resistência à compressão pastas de cimento referência e LC3 aos 91 dias e cura a 21 °C

Traço	Amostra	D1 (mm)	D2 (mm)	D3 (mm)	Média (D)	H1 (mm)	H2 (mm)	Média (H)	Relação h/D	Carga (N)	Resistência (MPa)	Média (MPa)	DP (%)
REF	REF 01	17,45	17,25	17,17	17,29	34,1	34,32	34,21	1,98	7051	30,03	60,70	1,28
	REF 02	17,79	17,97	17,4	17,72	34,68	34,85	34,77	1,96	14765	59,87		
	REF 03	17,75	17,63	17,8	17,73	35,25	35,45	35,35	1,99	14020	56,81		
	REF 04	17,69	17,85	17,77	17,77	33,63	33,66	33,65	1,89	15422	62,18		
	REF 05	17,48	17,47	17,36	17,44	33,28	33,32	33,30	1,91	12306	51,53		
	REF 06	17,53	17,39	17,39	17,44	34,61	34,57	34,59	1,98	14341	60,06		
C – CD	C-CD 01	17,71	17,78	17,74	17,74	34,41	34,49	34,45	1,94	10479	42,38	44,67	1,68
	C-CD 02	17,75	17,69	17,55	17,66	32,58	32,61	32,60	1,85	10650	43,46		
	C-CD 03	17,3	17,22	17,27	17,26	33,24	33,42	33,33	1,93	9669	41,31		
	C-CD 04	17,17	17,31	17,37	17,28	32,21	32,7	32,46	1,88	10312	43,95		
	C-CD 05	17,26	17,2	17,28	17,25	33,08	33,21	33,15	1,92	10884	46,59		
	C-CD 06	17,67	17,26	17,07	17,33	32,05	32,09	32,07	1,85	9223	39,09		
LC3-CC	LC3-CC 01	18,03	17,57	18,14	17,91	33,65	33,87	33,76	1,88	13574	53,86	52,71	1,76
	LC3-CC 02	17,85	17,76	17,81	17,81	35,14	35,01	35,08	1,97	12621	50,68		
	LC3-CC 03	17,51	17,61	17,92	17,68	33,81	33,78	33,80	1,91	9993	40,70		
	LC3-CC 04	17,48	17,64	17,78	17,63	34,42	34,41	34,42	1,95	11796	48,30		
	LC3-CC 05	17,31	17,46	17,24	17,34	33,87	33,82	33,85	1,95	12652	53,60		
	LC3-CC 06	17,37	17,35	17,12	17,28	33,77	33,83	33,80	1,96	9305	39,68		
LC3-CD	LC3-CD 01	17,64	17,15	17,42	17,40	33,07	33,06	33,07	1,90	8675	36,47	44,37	5,97
	LC3-CD 02	17,53	17,42	17,45	17,47	34,03	34,06	34,05	1,95	8741	36,48		
	LC3-CD 03	17,47	17,37	17,46	17,43	33,94	33,87	33,91	1,94	8956	37,52		
	LC3-CD 04	17,86	17,73	17,91	17,83	34,02	34,06	34,04	1,91	9021	36,12		
	LC3-CD 05	17,81	17,41	17,78	17,67	34,4	34,4	34,40	1,95	11549	47,11		
	LC3-CD 06	17,3	17,22	17,35	17,29	33,97	34,4	34,19	1,98	11380	48,47		

Fonte: Elaborada pela autora.

Tabela 26 – Resistência à compressão pastas de cimento referência e LC3 aos 7 dias e cura a 60 °C

Traço	Amostra	D1 (mm)	D2 (mm)	D3 (mm)	Média (D)	H1 (mm)	H2 (mm)	Média (H)	Relação h/D	Carga (N)	Resistência (MPa)	Média (MPa)	DP (%)
REF	REF 01	17,27	17,38	17,33	17,33	33,62	33,63	33,63	1,94	6708,00	28,45	48,50	3,06
	REF 02	17,25	17,35	17,33	17,31	33,76	33,94	33,85	1,96	10585,00	44,98		
	REF 03	17,23	17,34	17,48	17,35	33,49	33,48	33,49	1,93	12011,00	50,80		
	REF 04	17,65	17,77	17,67	17,70	35,06	35,17	35,12	1,98	11076,00	45,03		
	REF 05	17,15	17,21	17,26	17,21	33,39	33,74	33,57	1,95	11553,00	49,68		
	REF 06	17,50	17,68	17,60	17,59	34,74	34,75	34,75	1,97	9412,00	38,72		
C – CD	C-CD 01	17,28	17,21	17,25	17,25	33,94	33,99	33,97	1,97	9208,00	39,42	39,40	1,43
	C-CD 02	17,29	17,45	17,22	17,32	34,18	34,43	34,31	1,98	8830,00	37,48		
	C-CD 03	17,49	17,58	17,47	17,51	34,60	34,70	34,65	1,98	8565,00	35,55		
	C-CD 04	17,25	17,10	17,34	17,23	33,78	33,51	33,65	1,95	7646,00	32,79		
	C-CD 05	17,36	17,35	17,38	17,36	33,21	33,31	33,26	1,92	8990,00	37,97		
	C-CD 06	17,33	17,26	17,22	17,27	33,29	33,64	33,47	1,94	9565,00	40,83		
LC3-CC	LC3-CC 01	17,38	17,35	17,32	17,35	34,65	34,55	34,60	1,99	11166,00	47,23	52,97	1,17
	LC3-CC 02	17,44	17,26	17,28	17,33	34,55	34,56	34,56	1,99	10291,00	43,65		
	LC3-CC 03	17,38	17,65	17,60	17,54	34,67	34,66	34,67	1,98	12484,00	51,65		
	LC3-CC 04	17,55	17,57	17,47	17,53	34,78	34,67	34,73	1,98	12893,00	53,42		
	LC3-CC 05	17,23	17,43	17,47	17,38	33,62	33,93	33,78	1,94	12769,00	53,84		
	LC3-CC 06	17,36	17,51	17,41	17,43	34,08	34,15	34,12	1,96	10195,00	42,74		
LC3-CD	LC3-CD 01	17,66	17,44	17,28	17,46	34,80	34,85	34,83	1,99	8731,00	36,47	46,32	1,13
	LC3-CD 02	17,43	17,35	17,39	17,39	34,74	34,60	34,67	1,99	11217,00	47,23		
	LC3-CD 03	17,66	17,63	17,98	17,76	34,66	34,73	34,70	1,95	9911,00	40,02		
	LC3-CD 04	17,57	17,44	17,50	17,50	34,91	34,85	34,88	1,99	9608,00	39,93		
	LC3-CD 05	17,48	17,53	17,26	17,42	34,36	34,51	34,44	1,98	10742,00	45,05		
	LC3-CD 06	17,32	17,28	17,39	17,33	34,60	34,50	34,55	1,99	11012,00	46,69		

Fonte: Elaborada pela autora.

Tabela 27 – Resistência à compressão pastas de cimento referência e LC3 aos 28 dias e cura a 60 °C

Traço	Amostra	D1 (mm)	D2 (mm)	D3 (mm)	Média (D)	H1 (mm)	H2 (mm)	Média (H)	Relação h/D	Carga (N)	Resistência (MPa)	Média (MPa)	DP (%)
REF	REF 01	17,18	17,23	17,44	17,28	34,54	34,4	34,47	1,99	12850	54,77	49,79	6,10
	REF 02	17,19	17,11	17,25	17,18	32,52	32,55	32,54	1,89	9970	42,99		
	REF 03	17,31	17,58	17,22	17,37	34,34	34,32	34,33	1,98	10091	42,58		
	REF 04	17,65	17,74	17,98	17,79	34,88	34,86	34,87	1,96	12831	51,62		
	REF 05	17,6	17,61	17,36	17,52	34,33	34,66	34,50	1,97	10102	41,89		
	REF 06	17,11	17,35	17,57	17,34	34,55	34,6	34,58	1,99	5516	23,35		
C – CD	C-CD 01	17,8	17,69	17,46	17,65	34,98	35,01	35,00	1,98	8978	36,69	42,60	1,91
	C-CD 02	17,74	17,77	17,89	17,80	33,74	33,83	33,79	1,90	9264	37,23		
	C-CD 03	17,7	17,48	17,82	17,67	34,13	34,31	34,22	1,94	10916	44,53		
	C-CD 04	17,55	17,94	17,7	17,73	34,0	34,12	34,06	1,92	9654	39,10		
	C-CD 05	17,64	17,67	17,56	17,62	34,75	34,95	34,85	1,98	9929	40,70		
	C-CD 06	17,35	17,27	17,59	17,40	33,56	33,58	33,57	1,93	10127	42,57		
LC3-CC	LC3-CC 01	17,56	17,35	17,57	17,49	34,74	34,82	34,78	1,99	8371	34,83	46,95	0,46
	LC3-CC 02	17,66	17,17	17,27	17,37	33,28	33,37	33,33	1,92	11106	46,88		
	LC3-CC 03	17,35	17,28	17,36	17,33	34,04	34,12	34,08	1,97	10942	46,39		
	LC3-CC 04	17,48	17,72	17,58	17,59	33,77	33,92	33,85	1,92	11532	47,44		
	LC3-CC 05	17,24	17,06	17,11	17,14	32,78	33,09	32,94	1,92	8491	36,81		
	LC3-CC 06	17,22	17,2	17,29	17,24	33,19	33,21	33,20	1,93	10855	46,52		
LC3-CD	LC3-CD 01	17,78	17,84	17,45	17,69	34,05	34,24	34,15	1,93	10543	42,90	43,08	0,92
	LC3-CD 02	17,33	17,41	17,37	17,37	33,08	33,21	33,15	1,91	8547	36,07		
	LC3-CD 03	17,3	17,14	17,12	17,19	33,54	33,47	33,51	1,95	6251	26,94		
	LC3-CD 04	17,46	17,47	17,68	17,54	33,89	34,31	34,10	1,94	7365	30,49		
	LC3-CD 05	17,39	17,26	17,22	17,29	33,54	33,34	33,44	1,93	10349	44,08		
	LC3-CD 06	17,25	17,33	17,14	17,24	33,3	33,27	33,29	1,93	9868	42,27		

Fonte: Elaborada pela autora.

Tabela 28 – Resistência à compressão pastas de cimento referência e LC3 aos 91 dias e cura a 60 °C

Traço	Amostra	D1 (mm)	D2 (mm)	D3 (mm)	Média (D)	H1 (mm)	H2 (mm)	Média (H)	Relação h/D	Carga (N)	Resistência (MPa)	Média (MPa)	DP (%)
REF	REF 01	17,37	17,4	17,53	17,43	33,38	33,76	33,57	1,93	12514	52,43	53,12	2,55
	REF 02	17,32	17,34	17,74	17,47	33,37	33,49	33,43	1,91	6957	29,03		
	REF 03	17,51	17,64	17,44	17,53	32,81	32,34	32,58	1,86	12304	50,98		
	REF 04	17,33	17,78	17,33	17,48	33,79	33,87	33,83	1,94	11789	49,13		
	REF 05	17,38	17,79	17,27	17,48	33,98	33,93	33,96	1,94	13426	55,95		
	REF 06	17,15	17,14	17,38	17,22	32,87	32,72	32,80	1,90	11333	48,64		
C – CD	C-CD 01	17,35	17,29	17,77	17,47	33,68	33,54	33,61	1,92	8758	36,54	43,33	1,83
	C-CD 02	17,67	17,71	17,86	17,75	33,63	33,76	33,70	1,90	9934	40,16		
	C-CD 03	17,6	17,44	17,5	17,51	33,19	32,77	32,98	1,88	10899	45,24		
	C-CD 04	17,57	17,52	17,34	17,48	33,28	33,31	33,30	1,91	9977	41,59		
	C-CD 05	17,36	17,6	17,25	17,40	32,82	32,93	32,88	1,89	8152	34,27		
	C-CD 06	17,18	17,36	17,3	17,28	31,8	31,87	31,84	1,84	10120	43,15		
LC3-CC	LC3-CC 01	17,07	17,12	17,3	17,16	32,45	32,77	32,61	1,90	11222	48,50	43,41	5,02
	LC3-CC 02	17,21	17,28	17,42	17,30	32,04	32,33	32,19	1,86	8323	35,39		
	LC3-CC 03	17,8	17,61	17,4	17,60	32,22	32,68	32,45	1,84	9361	38,46		
	LC3-CC 04	17,2	17,26	17,36	17,27	31,88	32,0	31,94	1,85	7777	33,19		
	LC3-CC 05	17,24	17,58	17,18	17,33	32,6	32,76	32,68	1,89	10211	43,27		
	LC3-CC 06	17,65	17,75	17,83	17,74	33,4	33,62	33,51	1,89	7810	31,59		
LC3-CD	LC3-CD 01	17,83	17,49	17,28	17,53	33,62	33,57	33,60	1,92	9576	39,66	40,79	1,73
	LC3-CD 02	17,26	17,23	17,36	17,28	32,61	33,02	32,82	1,90	8838	37,67		
	LC3-CD 03	17,16	17,27	17,23	17,22	33,5	33,74	33,62	1,95	7851	33,71		
	LC3-CD 04	17,29	17,42	17,29	17,33	33,02	32,94	32,98	1,90	10096	42,79		
	LC3-CD 05	17,19	17,15	17,3	17,21	33,12	33,02	33,07	1,92	7788	33,47		
	LC3-CD 06	17,27	17,65	17,5	17,47	33,31	33,43	33,37	1,91	9573	39,92		

Fonte: Elaborada pela autora.