

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

**BÁRBARA JORDANI**

**HIDRATAÇÃO DO CIMENTO PORTLAND NA PRESENÇA DE ELEVADOS  
TEORES DE FÍLER DOLOMITO COM DIFERENTES FINURAS**

**São Leopoldo  
2020**

Bárbara Jordani

**HIDRATAÇÃO DO CIMENTO PORTLAND NA PRESENÇA DE ELEVADOS  
TEORES DE FÍLER DOLOMITO COM DIFERENTES FINURAS**

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

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dra Marlova Piva Kulakowski

Co-orientador: Prof. Dr. Mauricio Mancio

São Leopoldo

2020

J82h

Jordani, Bárbara.

Hidratação do cimento Portland na presença de elevados teores de filer dolomito com diferentes finuras / Bárbara Jordani. – 2020.

141 f. : il. ; 30 cm.

Tese (doutorado) – Universidade do Vale do Rio dos Sinos, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, 2020.

“Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dra Marlova Piva ; co-orientador: Prof. Dr. Mauricio Mancio”.

1. Engenharia civil. 2. Calcário dolomito. 3. Hidratação. 4. Taumasita. I. Título.

CDU 624

## ATA DE BANCA EXAMINADORA DE TESE DE DOUTORADO 4/2020

**Aluna:** Bárbara Jordani

**Título da Tese:** HIDRATAÇÃO DO CIMENTO PORTLAND NA PRESENÇA DE ELEVADOS TEORES DE FILER DOLOMITO COM DIFERENTES FINURAS

**Banca:** **Profa. Dra Marlova Piva Kulakowski**  
 Presidente da Banca e Orientadora- UNISINOS  
**Prof. Dr. Mauricio Mancio**  
 Coorientador - UNISINOS  
**Profa. Dra. Fernanda Macedo Pereira**  
 Membro da Banca – ULBRA  
**Prof. Dr. Francisco Manoel Wohnrath Tognoli**  
 Membro da Banca- UNISINOS  
**Prof. Dra. Feliciane Andrade Brehm**  
 Membro da Banca – UNISINOS

Aos trinta dias de outubro de 2020, às 13h reuniu-se em webconferência, a Comissão Examinadora de Defesa de Tese composta por: Dra Marlova Piva Kulakowski, Presidente da Banca e Orientadora, da Universidade do Vale do Rio dos Sinos (participação por webconferência); Prof. Dr. Mauricio Mancio, coorientador, da Universidade do Vale do Rio dos Sinos (participação por webconferência); Profa. Dra. Fernanda Macedo Pereira, da Universidade Luterana do Brasil (participação por webconferência); Prof. Dr. Francisco Manoel Wohnrath Tognoli, da Universidade do Vale do Rio dos Sinos (participação por webconferência) e Prof. Dra. Feliciane Andrade Brehm, da Universidade do Vale do Rio dos Sinos (participação por webconferência), para analisar e avaliar a Tese apresentada por Bárbara Jordani (participação por webconferência).

*Considerações da banca examinadora (indicar neste campo se houver alteração de título):*

A banca destaca a qualidade da pesquisa, cuja temática apresenta relevância internacional e atual, recomendando fortemente a publicação da tese para que o conhecimento gerado tenha a merecida divulgação. Desta forma, a banca considera a aluna aprovada, devendo a mesma adotar para a versão final as sugestões efetuadas pela banca.

A Banca Examinadora, em cumprimento ao requisito exigido para a obtenção do Título de Doutor em Engenharia Civil, julga esta tese:

APROVADA  
 REPROVADA

Para a versão definitiva da Tese, o aluno deve observar o artigo 51, incisos 1º, 2º e 3º do Regimento Interno do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, válido na sua data de ingresso no Programa. A emissão do Diploma está condicionada à entrega da versão final da Tese.

O resultado da banca é de consenso entre os avaliadores.

A sessão ocorreu integralmente em modo online para atender às recomendações da OMS e Ministério da Saúde com relação ao Covid-19. A Ata de Defesa é assinada pelo orientador do aluno.

São Leopoldo, 30 de outubro de 2020.



Prof. Dra. Marlova Piva Kulakowski  
Orientadora

Bárbara Jordani

**HIDRATAÇÃO DO CIMENTO PORTLAND NA PRESENÇA DE ELEVADOS  
TEORES DE FÍLER DOLOMITO COM DIFERENTES FINURAS**

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

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dra Marlova Piva Kulakowski

Co-orientador: Prof. Dr. Mauricio Mancio

**BANCA EXAMINADORA**

Prof<sup>a</sup>. Dra. Feliciane Andrade Brehm (UNISINOS)

Prof. Dr. Francisco Manoel Wohnrath Tognoli (UNISINOS)

Prof<sup>a</sup>. Dra. Fernanda Macedo Pereira (ULBRA)

Aprovado em 30 de Outubro de 2020.

## AGRADECIMENTOS

Dedico estas páginas às pessoas que de alguma forma contribuíram para a realização deste sonho:

À Deus, por me dar a vida e saúde;

Aos meus pais Márcia e Duarte, que muito ouviram minhas reclamações e muito choro durante os quatro anos de doutorado, mas que sempre estavam ali para dar todo o suporte que eu precisava e pelo investimento financeiro disponibilizado para esta conquista. E não posso esquecer de agradecer o rabinho abanando sempre ao chegar em casa, ao pet da casa Pérola! Amo vocês!

Ao meu namorado Gustavo, pelos momentos de paciência e de discussões sobre o tema estudado no decorrer do doutorado;

A minha orientadora, Professora Marlova Piva Kulakowski, que me proporcionou vivenciar esta experiência.

Ao meu co-orientador Professor Mauricio Mancio, que contribuiu com suas experiências e conhecimentos para o desenvolvimento deste trabalho e por ter me dado o suporte psicológico quando tudo parecia não ter/fazer sentido.

Ao pessoal do LMC – Jeremias, Bianca, Igor, Leo e André; com quem convivi quase que diariamente durante meses, e que tornaram os meus dias mais divertidos;

Ao pessoal do NORIE – Rayara e Mailon que me acolheram e deram suporte durante o ensaio de calorimetria;

Aos colegas do PPGEC – David, um piauiense que dê cara não gostei, mas que aos poucos foi transformando aquela primeira impressão em uma grande parceria, no laboratório, nas discussões técnicas, no desespero, e ah e claro nas cachaças! O cearense, Roger, o que dizer para este Satanás? Um anjo que contribuiu em muito no desenvolvimento da pesquisa. Angélica, que me acompanha há anos, aquele ombro amigo para todas as horas, mas neste trabalho tem uma parcela importantíssima “o fluxograma”!. Munique, pelos momentos que compartilhamos juntas ao longo desta caminhada; Apenas Gratidão por ter vocês por perto ao longo destes quatro anos.

À Michele Goulart, laboratorista do Itt Fossil, pelas análises de DRX, e a Andrea Brum por estar comigo nas interpretações dos DRX, sem vocês teria sido muito mais difícil;

Aos profissionais - Marcus Daniel Friederich, Bernardo Tutikian, Roberto Christ, César Daher, Feliciane Brehm, Claudio Kazmierczack e Andrea Sander, pelas trocas de ideias e experiências compartilhadas na trajetória desta pesquisa;

Aos colegas de trabalho – Angelina, Uilian, Mari, Ana Paula, Rejane e Carlos pela parceria ao longo dos últimos meses;

Aos amigos – que de uma forma geral acompanharam minha trajetória neste trabalho;

Aos bolsistas de iniciação científica, em especial a Brenda pelo interesse em aprender e pela dedicação no desenvolvimento dos ensaios;

A Votorantim e a FIDA pela doação de materiais;

Sem essas pessoas nada disto seria possível. Foi um trabalho árduo, que demandou esforço, físico e mental, mas que no final toda lágrima e todo o suor foram de fundamental importância para desenvolver uma boa pesquisa.



## RESUMO

JORDANI, B. **Hidratação do cimento Portland na presença de elevados teores de fíler dolomito com diferentes finuras**. São Leopoldo, 2020. Tese de Doutorado em Engenharia Civil – Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, UNISINOS. São Leopoldo. 2020.

Devido à crescente demanda por cimentos e à necessidade de reduzir as emissões de CO<sub>2</sub> durante a sua produção, novos cimentos contendo elevados teores de fíler e materiais cimentícios suplementares têm sido investigados. O fíler calcário em substituição parcial ao cimento é uma dessas alternativas, observando-se a adoção de teores crescentes em cimentos de diferentes países, inclusive no Brasil, com a aprovação recente da norma NBR 16697. Entretanto, o emprego de calcário dolomítico como fíler ainda é pouco difundido e a formação de produtos de hidratação provenientes da reação de finos de calcário dolomito – como presente na região sul do Brasil, com elevado teor de MgO – em pastas de cimento Portland ainda é pouco conhecida. Embora o desempenho do fíler calcário tenha sido investigado no passado, em termos de durabilidade, a formação de taumasita ainda é pouco estudada no Brasil, pois a maioria das publicações internacionais relatam que a taumasita se desenvolve em temperaturas baixas, na faixa de 5° e 15°C. Desta forma, esta pesquisa buscou investigar os produtos de hidratação do cimento na presença de dolomita, buscando-se a formação de taumasita. Adotou-se um fíler dolomito com 20% de MgO, empregado em teores de 0%, 15%, e 35% em substituição ao cimento, com D50 de 10 µm, 6 µm e 4 µm. As pastas foram curadas em temperaturas de 5°C e 20°C. Os resultados da pesquisa indicam que, em relação ao comportamento reológico, todas as pastas de cimento com incorporação de dolomito apresentaram melhor homogeneidade em relação as pastas sem a presença de dolomito, e que o teor de 35% de fíler apresentou a maior taxa de viscosidade. A análise por calorimetria isotérmica apontou que a presença de dolomito apresentou efeito de nucleação e diluição reduzindo o calor de hidratação das pastas. Nos resultados de resistência à compressão, identificou-se comportamento semelhante entre as pastas analisadas. Quanto aos diferentes teores de dolomito, os mesmos não apresentaram diferenças significativas, e a finura 4µm demonstrou o melhor empacotamento em microescala,

também evidenciando maiores valores de resistência. O DRX detectou a presença de taumasita apenas na temperatura de 20°C, indicando a possibilidade de formação deste composto em temperaturas mais elevadas.

**Palavras-chave:** calcário dolomito; hidratação; taumasita.

## ABSTRACT

JORDANI, B. **Hydration of Portland cement in the presence of high levels of dolomite filler with different finess.** São Leopoldo, 2020. Doctoral Thesis in Civil Engineering – Post Graduate Program in Civil Engineering, UNISINOS. São Leopoldo. 2020.

Due to the growing demand for cements and the need to reduce CO<sub>2</sub> emissions during their production, new cements containing high levels of filler and additional cementitious materials have been investigated. The limestone filler in partial replacement to cement is one of these alternatives, observing the adoption of increasing levels in cement from different countries, including Brazil, with the recent approval of the NBR 16697 standard. However, the use of dolomitic limestone as a filler is still it is not widespread and the formation of hydration products from the reaction of dolomite limestone fines - as present in southern Brazil, with high MgO content - in Portland cement pastes is still little known. Although the performance of limestone filler has been investigated in the past, in terms of durability, the formation of thaumasite is still poorly studied in Brazil, as most international publications report that thaumasite develops at low temperatures, in the range of 5° and 15°C. Thus, this research sought to investigate the cement hydration products in the presence of dolomite, looking for the formation of thaumasite. A dolomite filler with 20% MgO was adopted, used in contents of 0%, 15%, and 35% to replace cement, with D50 of 10 µm, 6 µm and 4 µm. The pastes were cured at temperatures of 5°C and 20°C. The research results indicate that, in relation to rheological behavior, all cement pastes with dolomite incorporation showed better homogeneity compared to pastes without the presence of dolomite, and that the 35% filler content had the highest viscosity rate. The analysis by isothermal calorimetry showed that the presence of dolomite showed a nucleation and dilution effect, reducing the hydration heat of the pastes. In the results of resistance to compression, it was identified that the pastes submitted to a temperature of 5°C showed the best mechanical performance. As for the different levels of dolomite, they did not present significant differences, and the 4µm fineness showed the best packaging in microscale, also showing higher strength values. The

XRD detected the presence of thaumasite only at a temperature of 20°C, indicating the possibility of formation of this mineral at higher temperatures.

**Key-words:** limestone; dolomite; thaumasite; cement hydration.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Limites de material carbonático em cimentos.....	25
Figura 2 – Esquema da redução da porosidade da pasta por meio da adição de partículas finas (a) Falha de empacotamento e (b) empacotamento adequado.....	27
Figura 3 - Gráfico da porosidade em função da relação água/finos (cimento + calcário) e teor de substituição de calcário .....	28
Figura 4 – Diagrama de distribuição de partículas .....	29
Figura 5 – Taxa de liberação de calor x Tempo de hidratação: Cimento Portland ....	37
Figura 6 - Diagrama simplificado para as rotas de diretas e indiretas de TF e TSA..	43
Figura 7 – Estrutura cristalina (a)Etringita (b) Taumasita .....	44
Figura 8 – Diferentes comportamentos reológicos .....	49
Figura 9 - Padrões de DRX de pasta de cimento e pasta de alta resistência a sulfatos expostos a 5% de MgSO <sub>4</sub> durante 6 meses.....	51
Figura 10 – Análise térmica de dolomita .....	52
Figura 11 - Taxa de evolução de calor em pastas de cimento com dolomita produzidas com relação a/c = 0,4 .....	53
Figura 12 – Retração química ao longo do processo de hidratação .....	56
Figura 13 – Fluxograma geral do programa experimental.....	58
Figura 14 – Forma de Silicone .....	64
Figura 15 – Ilustração do procedimento de preparo das amostras .....	68
Figura 16 – Amostras do ensaio de retração química: (a) amostra pronta, (b) amostras acondicionadas a 5°C e (c) amostras em banho-maria em 20°C .....	68
Figura 17 – Cálculo do IDE .....	72
Figura 18 – Análise térmica do cimento e do calcário .....	75
Figura 19 – Curvas de distribuição granulométrica dos materiais: (a) frequência acumulada e (b) frequência.....	77
Figura 20 - Difratoograma do calcário dolomito.....	78
Figura 21 – Difratoograma do cimento .....	79
Figura 22 – Tensão de cisalhamento versus taxa de cisalhamento de cada mistura	81
Figura 23 – Viscosidade versus tensão de cisalhamento.....	83
Figura 24 – Torque versus velocidade de rotação .....	84
Figura 25 – Resultado das resistências à compressão nas idades estudadas .....	85

Figura 26 - Simulação das misturas de acordo com o teor de dolomito .....	88
Figura 27 – Taxa de evolução do calor .....	91
Figura 28 – Calor acumulado .....	94
Figura 29 - Curvas TG/DTG para as diferentes misturas .....	95
Figura 30 - Conteúdo de portlandita e de água combinada das pastas cimentícias aos 28 dias.....	96
Figura 31 – Difrátogramas de raios X das pastas curadas na temperatura de 5°C sem formação de taumasita .....	99
Figura 32 - Difrátogramas de raios X das pastas curadas na temperatura de 20°C com formação de taumasita .....	99
Figura 33 –Difrátograma de raio X (Temperatura 20°C, mistura D15F6): .....	104
Figura 34 – Difrátograma de raio X (Temperatura 5°C, mistura D15F6): Picos de Etringita (E) .....	104
Figura 35 –Retração química das diferentes misturas .....	106
Figura 37 – Mistura D15F10 x padrão .....	129
Figura 38 – Mistura D15F6 x padrão .....	129
Figura 39 – Mistura D15F4 x padrão .....	129
Figura 40 – Mistura D35F10 x padrão .....	129
Figura 41 – Mistura D35F6 x padrão .....	129
Figura 42 – Mistura D35F4 x padrão .....	129
Figura 43 – Mistura REF x padrão .....	130

**LISTA DE TABELAS**

Tabela 1 – Classificação de calcários pelo teor .....	24
Tabela 2 – Principais compostos do cimento Portland.....	34
Tabela 3 – Limites de MgO pela NBR 16697 (ABNT, 2018) .....	37
Tabela 4 – Diferentes procedimentos para o ensaio de retração química.....	54
Tabela 5 – Parâmetros de moagem do calcário dolomítico.....	60
Tabela 6 – Característica do aditivo superplastificante .....	60
Tabela 7 – Proporções de mistura e parâmetros de dosagens .....	63
Tabela 8 – Fichas Catalográficas .....	65
Tabela 9 – Caracterização química dos materiais.....	73
Tabela 10 – Caracterização física dos materiais.....	76
Tabela 11 – Índice de desvio de empacotamento das misturas.....	90
Tabela 12 - Medições dos teores de $\text{Ca(OH)}_2$ e água combinada das pastas cimentícias aos 28 dias .....	96
Tabela 13 – Intensidades e posição dos picos de Etringita e Taumasita .....	103
Tabela 14 – Resultados de resistência a compressão axial.....	126
Tabela 15 – Resultados obtidos no ensaio de retração química .....	139

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>17</b>
1.1	JUSTIFICATIVA .....	20
1.2	OBJETIVOS.....	22
1.2.1	<b>1Objetivo Geral.....</b>	<b>22</b>
1.2.2	<b>Objetivos Específicos.....</b>	<b>22</b>
1.3	ESTRUTURA DA TESE.....	22
<b>2</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....</b>	<b>24</b>
2.1	FÍLER CALCÁRIO.....	24
2.1.1	<b>Rochas calcárias .....</b>	<b>24</b>
2.1.2	<b>Cimentos com filer calcário.....</b>	<b>26</b>
2.1.3	<b>Influência do processo de moagem do calcário dolomítico na estrutura cristalina.....</b>	<b>31</b>
2.2	MECANISMO DE HIDRATAÇÃO DO CIMENTO PORTLAND .....	33
2.2.1	<b>Efeito do magnésio e do calcário dolomito na hidratação do cimento</b>	<b>37</b>
2.2.2	<b>Taumasita .....</b>	<b>40</b>
2.2.3	<b>Formação da taumasita na hidratação (TF) e no ataque por sulfatos (TSA).....</b>	<b>41</b>
2.3	REOLOGIA E MONITORAMENTO DA HIDRATAÇÃO EM PASTAS.....	47
2.3.1	<b>Estudo da reologia da pasta de cimento .....</b>	<b>47</b>
2.3.2	<b>Métodos de monitoramento da hidratação de cimentos .....</b>	<b>50</b>
<b>3</b>	<b>PROGRAMA EXPERIMENTAL .....</b>	<b>57</b>
3.1	MATERIAIS.....	59
3.1.1	<b>Cimento Portland .....</b>	<b>59</b>
3.1.2	<b>Fíler Calcário Dolomito.....</b>	<b>59</b>
3.1.3	<b>Processo de moagem do calcário dolomito .....</b>	<b>60</b>
3.1.4	<b>Aditivo.....</b>	<b>60</b>
3.1.5	<b>Água.....</b>	<b>60</b>
3.2	CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DOS MATERIAIS.....	61
3.3	CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DOS MATERIAIS.....	61
3.4	MÉTODOS DE ENSAIO .....	61
3.4.1	<b>Produção das pastas de cimento .....</b>	<b>62</b>



3.4.2	Moldagem e cura dos corpos de prova .....	63
3.4.3	Difração de raios X (DRX).....	64
3.4.4	Análise termogravimétrica.....	66
3.4.5	Retração química.....	66
3.4.6	Resistência à compressão axial .....	68
3.4.7	Calorimetria de condução isotérmica .....	69
3.4.8	Viscosidade .....	69
3.4.9	Análise do empacotamento das misturas.....	71
4	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	73
4.1	CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DOS MATERIAIS.....	73
4.2	CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DOS MATERIAIS.....	75
4.3	CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA DOS MATERIAIS.....	77
4.4	CARACTERIZAÇÃO DA REOLOGIA DAS PASTAS.....	79
4.5	RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO AXIAL .....	85
4.6	CALORIMETRIA DE CONDUÇÃO ISOTÉRMICA .....	90
4.7	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG/DTG).....	94
4.8	ANÁLISE MINERALÓGICA .....	98
4.9	RETRAÇÃO QUÍMICA.....	105
5	<b>CONCLUSÃO</b> .....	108
5.1	CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	108
5.2	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	110
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	112
	<b>APÊNDICE A</b> .....	126
	<b>APÊNDICE B</b> .....	128
	<b>APÊNDICE C</b> .....	129
	<b>APÊNDICE D</b> .....	131
	<b>APÊNDICE E</b> .....	139

## 1 INTRODUÇÃO

O setor da construção civil causa impactos sociais, econômicos e ambientais sobre a sociedade em geral. Considerando os materiais utilizados, uma parcela significativa destes impactos está ligada a produção de concreto, pois é o material mais consumido na construção civil e suas propriedades estão associadas ao consumo de cimento Portland, o que representa uma parte significativa das emissões de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) desse setor. Com base no Sindicato Nacional da Indústria do Cimento – SNIC, o consumo de cimento no Brasil em 2019 foi de aproximadamente 46 milhões de toneladas, sendo que no Rio Grande do Sul o consumo fechou em 2,2 milhões toneladas neste período (SNIC, 2019).

A indústria cimenteira gera impactos ambientais negativos, como a emissão de CO<sub>2</sub> durante a fabricação do cimento e áreas degradadas para mineração de matérias primas. O setor é responsável por cerca de 5% a 8% das emissões globais de CO<sub>2</sub> liberado anualmente na atmosfera (CSI, 2017; LEHNE & PRESTON, 2018), e vem sofrendo crescente pressão internacional para reduzir suas emissões. Atualmente, se a indústria de cimento global fosse um país, seria o terceiro maior emissor mundial de CO<sub>2</sub>, atrás apenas de China e Estados Unidos (RODGERS, 2018). A previsão é que a produção de cimento aumente nos próximos anos, portanto pesquisadores estão buscando novas possibilidades, como materiais e técnicas inovadoras para substituição do cimento, e conseqüentemente a redução deste impacto.

Portanto, com o aumento da conscientização das emissões de CO<sub>2</sub> da produção de cimento em larga escala, aumentou o interesse em estratégias de mitigação, incluindo uma variedade de abordagens, como a consideração da eficiência do equipamento, substituição de combustível (incluindo o aumento do uso de biocombustíveis), uso de matérias-primas alternativas e uso de substitutos de materiais, entre outros (MILLER *et al.* 2018). Desse modo, cimentos com elevados teores de fíler têm sido explorados.

A utilização de fíler calcário é uma alternativa para substituição parcial do cimento, e maiores teores de material carbonático vêm sendo empregados em muitos países, até mesmo no Brasil, com a ratificação da norma NBR 16697.

Além disso, a dosagem por empacotamento de partículas é uma técnica que vem sendo utilizada para aumentar o teor de material carbonático e diminuir o consumo de cimento na produção de concretos (DAMINELI *et al.* 2017). Castro e

Pandolfelli (2011) ressaltam que a maioria dos engenheiros que estão ligados à construção civil pouco conhecem ainda os conceitos de empacotamento de partículas para a produção de concreto.

Hunger (2010) menciona que o empacotamento está ligado à seleção da proporção e do tamanho adequado das partículas, de maneira que os vazios maiores sejam preenchidos com partículas menores. Desta forma, o autor explica que o empacotamento de partículas possui algumas vantagens para as propriedades do concreto, tanto no estado fresco como no estado endurecido. Ao adicionar partículas finas na mistura, estas auxiliam a preencher os vazios da estrutura deixando um mínimo espaço para água. Assim, as partículas finas ocasionam uma diminuição da porosidade do concreto e também minimizam o consumo de pasta de cimento (DE LARRARD, 2010). Este é um outro aspecto que torna necessário o estudo de fíleres, com destaque para os carbonáticos.

Dentre os diversos tipos de fíleres existentes, o fíler calcário na visão de García (2017) parece ser uma opção relevante para contribuir para a sustentabilidade, visto que há grande extração deste material e possui um bom potencial de exploração. O autor ainda reforça que, mesmo estando presente em torno de 4% na crosta terrestre, o calcário ainda é pouco investigado. Os fíleres, de acordo com Ye *et al.* (2007), são partículas inertes que não apresentam interação com os produtos de hidratação, apesar de formarem núcleos que favorecem a hidratação do  $C_3S$  (silicato tricálcico) e  $C_2S$  (silicato dicálcico). Porém, os autores acreditam que o fíler pode interagir com as reações de hidratação, pois com a aceleração do processo de hidratação, ocorre um aumento no calor de hidratação, favorecendo a formação de etringita e, provocando fissuras precoces em concretos e argamassas. Wolf (2010) investigou o efeito do calcário calcítico em cimentos brancos, e menciona que até os 14 dias de idade o calcário altera o pH da solução dos poros. Segundo o autor, é clara a existência de algum tipo de interação química entre o calcário e o meio, ou seja, o calcário reagiria com os produtos de hidratação do cimento, em menor ou maior grau. Deste modo, observa-se que o fíler calcário calcítico não só atua como ativador de algumas reações, como também pode estar participando das reações de hidratação do cimento.

Na busca por referências, percebe-se que em grande parte, os trabalhos e estudos sobre o emprego de fíler calcário e referem-se à calcita. Por outro lado, surge

a dúvida quanto ao uso do fíler calcário dolomítico, e principalmente do dolomito, com elevador teor de MgO.

O calcário dolomítico é um mineral de carbonato de cálcio e magnésio,  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ , abundante na natureza na forma de rochas dolomíticas, com teor de MgO variando tipicamente entre 4 e 10%. O dolomito, por sua vez, tem teor de MgO variando entre 19% e 22% (BISSEL e CHILINGAR, 1967). Ao contrário do calcário calcítico, a dolomita não é aceita como material suplementar em matriz cimentícias, porque algumas formas de agregados dolomíticos podem causar danos ao concreto devido à desdolomitização e reações expansivas relacionadas.

No entanto, já foi relatado que a adição de dolomita na forma de pó não é problemática e, quando adicionada ao cimento, tem uma resistência à compressão semelhante à do cimento Portland-calcário (SCHÖNE *et al.* 2011; MIKHAILOVA *et al.* 2013). Além disso, a dolomita pode estar envolvida no processo de hidratação do cimento, resultando na formação de carboaluminatos e na estabilização da etringita. Também pode-se considerar 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 (ZAJAC *et al.* 2014).

Porém, ainda não se tem um consenso na literatura sobre a interação do calcário dolomítico no processo de hidratação do cimento, desta forma se faz necessário investigar parâmetros das reações. Zajac *et al.* (2014), Lou (2016) destacam 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. Os autores ainda mencionam que baixas temperaturas favorecem a sua formação, mas que em temperatura ambiente (20°C) também foi detectada taumasita. À vista disso, Hou *et al.* (2017) explicam que a presença de óxido de magnésio em contato com a água, se hidrata formando hidróxido de magnésio ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ), também conhecido como brucita, e durante a reação de hidratação, pode-se observar a formação de um gel expansivo. O estudo ainda menciona que esta expansão tenciona a estrutura, podendo causar fissuras, provocando uma futura desintegração do concreto.

A hidratação do cimento na presença do calcário dolomítico, com teores significativos de MgO ainda apresenta lacunas, o que remete à questão de pesquisa:

qual a sua influência nas reações de hidratação do cimento? Neste contexto, foi proposta a presente pesquisa.

## 1.1 JUSTIFICATIVA

Pesquisas extensas vem sendo realizadas sobre o uso de materiais cimentícios suplementares em substituição parcial ao cimento Portland. O fíler calcário, de acordo com Wang *et al.* (2018), é caracterizado como um pó fino, originário da rocha calcária, e possui diversas classificações.

Abrahão (1983) apresenta a classificação do calcário segundo o teor de MgO. Enquanto que o calcário calcítico tem teor de MgO tipicamente abaixo de 1%, o calcário dolomítico tem teor de MgO variando entre 4% e 10%. Entretanto, para ser considerado um dolomito é necessário um teor de MgO acima de 19% em sua composição. De acordo com a versão atual da NBR 16697 (ABNT, 2018) não há qualquer limitação para o teor de MgO presente para cimentos do tipo CP II-F, II-E, II-Z, III, e IV, enquanto para os cimentos dos tipos CP I, I-S e V é permitido no máximo 6,5% MgO. Porém a norma faz uma observação para o tipo CP V, salientando que, no caso de cimentos resistentes a sulfatos e derivados, não há limitação de MgO e resíduo insolúvel na composição. Cabe ressaltar ainda que, conforme a norma NBR 16697, o teor máximo de material carbonático presente no cimento, antes limitado a 10%, foi aumentado para 25% no caso do cimento CP II-F. Diante destes novos teores, o fíler dolomítico pode ser apto a ser incorporado em misturas cimentícias, em elevados teores, mesmo na ausência de pesquisas aprofundadas sobre o tema no País, e em particular no sul do País, com os materiais encontrados na região, com elevados teores de MgO.

As extrações de calcário dolomítico no Rio Grande do Sul, (RS), segundo a ABRACAL, estão localizadas nas regiões de Caçapava do Sul, Rio Pardo, Pinheiro Machado, Candiota e Pantano Grande. Estas regiões são responsáveis por uma produção de cerca 3 milhões de toneladas e há no estado, reserva disponível para extração de 295 milhões de toneladas. Os números de produção de calcário, revelam que o estado contribui com 10% do total da extração no Brasil, sendo uma opção para ser explorada para diminuir o consumo de clínquer no cimento (ABRACAL, 2018). De acordo com a USGC, a produção e a reserva mundial de calcário, no ano de 2019,

fechou em aproximadamente 430 milhões de toneladas, confirmando o amplo interesse e utilização deste mineral no mundo.

Szybalski e Nocuń-Wczelik (2015) investigaram o desempenho do calcário dolomítico na hidratação do cimento, e observaram que o aumento do teor de calcário dolomítico é acompanhado por maior quantidade de produtos de hidratação, como resultado da cristalização dos grãos finos de dolomita. No entanto, os investigadores não deixam claro qual é o resultado de fato da interação química do filer dolomítico com o cimento.

Os pesquisadores Zajac *et al.* (2014) mencionam que em pesquisas anteriores não há justificativa técnica para excluir dolomitos da composição do cimento, pois a reação química entre a dolomita e o clínquer resulta principalmente em hidrotalcita ( $Mg_6 Al_2 CO_3(OH)_{16} \cdot 4(H_2O)$ ), com nenhum diagnóstico de expansão. Justnes (2015) salienta em sua pesquisa que considera as propriedades do calcário dolomítico melhores que as do calcário calcítico, pois ele atua como preenchedor na mistura e não ocasiona expansão. Por outro lado, outros estudos apontam que a presença de dolomita pode ocasionar expansão, devido a formação de taumasita (PINHEIRO-ALVES, 2007; JUSTNES, 2015).

A formação da taumasita acontece quando há presença simultânea de sulfatos, carbonatos (existentes no agregado calcário ou dolomito), água e baixas temperaturas (cerca de 15° C) (CRAMMOND e HALLIWELL, 1997; HARTSHORN *et al.* 1999). Os cimentos Portland resistentes a sulfatos não impedem a formação de Taumasita por possuírem menores teores de aluminatos, que reagem com os sulfatos para a formação de produtos, como a etringita (NEVILLE, 2016).

John *et al.* (2018) destacam que a utilização de filer calcário de alto teor de MgO em matriz cimentícia pode ser considerada uma tecnologia inovadora. Os autores também ressaltam, entretanto, que o estudo da durabilidade, como os parâmetros de carbonatação, retração e ataque de sulfatos, ainda não está bem compreendido até o momento. No Brasil, poucos trabalhos discutem o uso de dolomita com formação de taumasita no processo de hidratação do cimento, pois as condições climáticas não são favoráveis para seu desenvolvimento. No entanto, Crammond (2003) menciona que a presença de taumasita (TF) formada no processo de hidratação, mesmo que seja inofensiva para estruturas de concreto, pode ser um precursor para o ataque de sulfatos gerando uma taumasita (TSA) pela combinação

com sulfato externo. Lou (2016) salienta em sua pesquisa que ao longo de muitos anos somente considerou-se a formação de gesso e de etringita como condição única de ataque por sulfatos e somente mais tarde foi descoberta outra forma de ataque, a TSA. O pesquisador evidencia que a estrutura cristalina da etringita é muito parecida com a da taumasita, e por esse motivo, ao longo dos anos as duas foram confundidas.

Assim, a revisão da bibliografia evidencia diversas lacunas ainda sobre a influência do calcário dolomítico – e principalmente do dolomito, com maior teor de MgO – na hidratação do cimento e nas propriedades de durabilidade de materiais cimentícios.

## 1.2 OBJETIVOS

### 1.2.1 1Objetivo Geral

Esta pesquisa tem por objetivo investigar a hidratação do cimento na presença de fíler dolomito.

### 1.2.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos são:

- a) Realizar a caracterização física, química e mineralógica do calcário dolomito utilizado;
- b) Analisar o comportamento reológico das pastas com diferentes teores de fíler;
- c) Avaliar a formação dos produtos de hidratação na presença de diferentes teores de dolomito;
- d) Analisar a composição mineralógica das pastas de cimento hidratadas;
- e) Investigar a reatividade em função da finura do fíler.

## 1.3 ESTRUTURA DA TESE

Esta pesquisa é dividida em cinco capítulos. O primeiro capítulo inclui a introdução e justificativa, demonstrando a problemática do estudo e sua relevância, e na sequência estão descritos os objetivos do estudo.

O segundo capítulo descreve a revisão bibliográfica dos assuntos pertinentes ao tema de pesquisa, com enfoque na hidratação do cimento Portland na presença de filer calcário dolomítico.

O capítulo três contempla o programa experimental da pesquisa, assim como os materiais e métodos utilizados no estudo, bem como o programa experimental executado.

Os resultados, as análises e discussões pertinentes para cada técnica aplicada são apresentados no quarto capítulo.

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



## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo serão discutidas as principais características e propriedades conferidos ao emprego de calcário em cimentos, mecanismos de hidratação, microestrutura e estudos em pastas de cimento.

### 2.1 FÍLER CALCÁRIO

#### 2.1.1 Rochas calcárias

Rochas carbonatadas ou calcários são rochas sedimentares, não puras em carbonatos, e geralmente possuem impurezas como quartzo, argilas e outros. O calcário é um material em abundância na natureza, e o Brasil possui extensos depósitos que estão espalhados por todo o território (GUIMARÃES, 1997).

De acordo com Cincotto *et al.* (2010) o principal mineral que compõe a rocha calcária é o carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ), porém outros constituintes são encontrados em menor quantidade como o carbonato de magnésio ( $\text{MgCO}_3$ ), a dolomita ( $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$ ), o quartzo ( $\text{SiO}_2$ ), o óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), a gipsita ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), os sulfetos, a fluorita, as argilominerais, entre outros. O teor de dolomita presente no calcário determina a sua classificação, sendo possível ser calcário calcítico, calcário dolomítico, dolomito calcítico e dolomito. Abrahão (1983) apresenta a classificação do calcário conforme sugerido por Bigarella (1956), que é definida pelo teor de MgO (Tabela 1).

Tabela 1 – Classificação de calcários pelo teor

Classificação	MgO (%)
Calcário calcítico	0 - 1,1
Calcário magnesiano	1,1 - 4,3
Calcário dolomítico	4,3 - 10,5
Dolomito calcítico	10,5 - 19,1
Dolomito	19,1 - 22

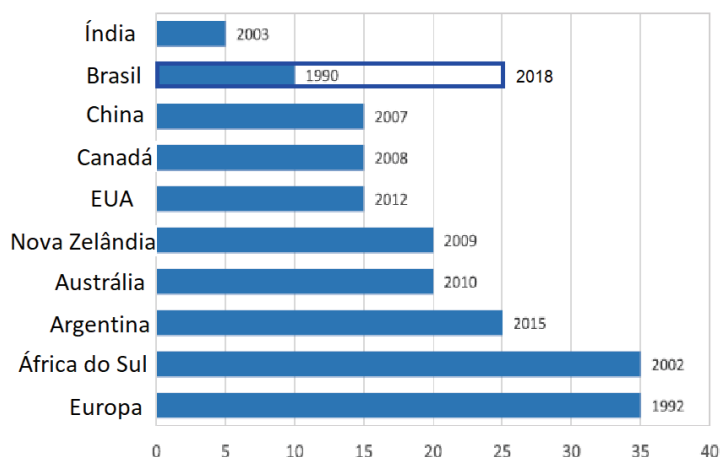
Fonte: Bigarella (1956) apud Abrahão (1983).

O fíler calcário é um material obtido através da moagem do calcário e apresenta uma granulometria fina, ou seja, material passante na peneira 0,075 mm. Segundo a NBR 7211 (ABNT, 2009), este material é classificado como pó ou material pulverulento.

Os calcários dolomíticos, segundo Crnkovic e Polito (2004), são compostos por sal duplo de cálcio e magnésio ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ). A presença de  $\text{MgO}$ , quando entra em contato com a água, em misturas cimentícias, se hidrata e modifica-se em hidróxido de magnésio  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , e seu volume aumenta. Este aumento ocasiona uma expansão podendo gerar tensões internas, produzindo trincas e fissuras nas estruturas (MANCIO, 2001; MEHTA e MONTEIRO, 2014). Por outro lado, Unluer e Al-Tabbaa (2015) afirmam que a pressão proveniente da formação de cristal hidratado de  $\text{MgO}$  é muito baixa e, deste modo, tais cristais não poderiam se formar em elementos de concreto sujeitos a tensões de compressão significativas.

As normas técnicas limitavam o uso de material carbonático no cimento, até 2018, no Brasil. O limite de adição de material carbonático era de até 10%, porém em julho do mesmo ano entrou em vigor a NBR 16697 (ABNT, 2018), que permite adição de até 25% em cimentos do tipo CP II-F (Figura 1). Na Europa é permitido adição de até 35% de calcário na produção de cimento, de acordo com a EN 197-1 (CEN, 2011). Para os cimentos do tipo CP I, CP-S e CP-V a norma brasileira define um limite de 6,5% para o teor de  $\text{MgO}$ , deixando em aberto o limite de  $\text{MgO}$  para todos os demais tipos de cimento.

Figura 1 – Limites de material carbonático em cimentos.



Fonte: Adaptado de John *et al.* (2017).

John *et al.* (2018) mencionam que não há justificativas técnicas para limitar o uso de calcário de elevada pureza, como é o caso da calcita, como fillers. Entretanto, Schöne *et al.* (2011), descrevem que existem duas razões pelas quais os dolomitos não são levados em conta na produção cimentos. Os autores destacam que não há

padrões e recomendações quanto ao uso de dolomita, embora o calcário ( $\text{CaCO}_3$ ) seja um dos componentes de produção de cimentos Portland e cimentos mistos. Além disso, salientam que existem algumas dúvidas sobre a durabilidade quando há incorporação de dolomita, porque em ambiente altamente alcalino, na pasta de cimento pode ocorrer um processo chamado de desdolomitização (Equação 1), levando à formação de brucita (hidróxido de magnésio). O elevado pH favorece a dissolução de  $\text{CO}_2$  na água levando à formação de ácido carbônico ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ). Este ácido ataca o  $\text{MgO}$  formando carbonato de magnésio ou magnésio, desencadeando uma expansão, permitindo a entrada de agentes agressivos levando a degradação do material. Por outro lado, Grattan-Bellew *et al.* (2010) descrevem que este processo de desdolomitização pode não levar a expansão no estado endurecido da pasta, uma vez que pode ser acompanhada da redução do volume sólido.



A hidrotalcita ( $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), também conhecida como hidróxido duplo lamelar, é decorrente da reação proveniente da dolomita que reage com portlandita e alumina na solução de poros, fornecendo íons carbonato ao sistema, o qual poderá reagir parcialmente com o carbonato de cálcio (BEN HAHHA *et al.* 2011). Dependendo do teor de hidrotalcita gerado, ele pode atuar como uma barreira protetora contra a hidratação do  $\text{MgO}$  ou gerar níveis de expansão volumétrica aparente muito maiores que aqueles produzidos pela brucita devido à sua menor densidade, de acordo com Salomão *et al.* (2010).

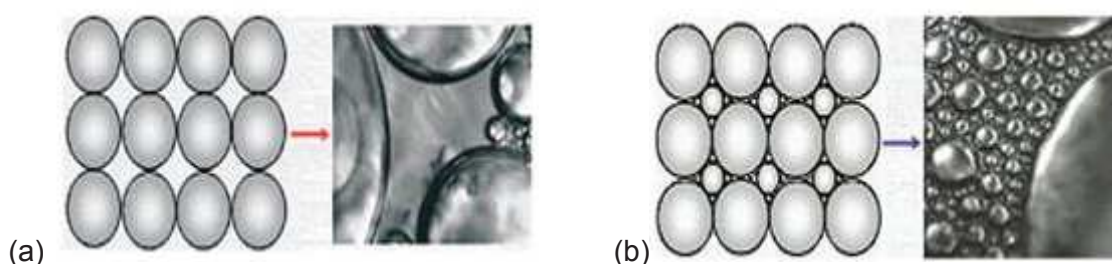
Sob condições ambientais naturais, o calcário dolomito é conhecido por ter uma menor solubilidade, comparada ao calcítico, em soluções aquosas com pH quase neutro. No entanto, sob condições altamente alcalinas, a mudança de baixas para altas relações de  $\text{Ca}/\text{Mg}$ , desencadeadas pela precipitação espontânea da brucita, transforma o campo de estabilidade de dolomita para calcita. (FUCHS *et al.* 2017).

### 2.1.2 Cimentos com fíler calcário

Para obter uma maior densidade de empacotamento, e, como consequência, uma mistura mais coesa, uma das alternativas é a incorporação de fíler no processo de dosagem do concreto. De acordo com Oliveira *et al.* (2017) as partículas finas

atuam como preenchedores na pasta, ocasionando uma modificação na porosidade. A Figura 2, ilustra um esquema da redução da porosidade da pasta por meio da adição de partículas finas.

Figura 2 – Esquema da redução da porosidade da pasta por meio da adição de partículas finas (a) Falha de empacotamento e (b) empacotamento adequado.



Fonte: Furquim (2012).

Existem diferentes tipos de materiais finos que podem ser empregados como fíler para aprimorar o empacotamento da pasta de cimento. Segundo Wang *et al.* (2018) o fíler calcário vem se destacando devido aos benefícios ecológicos e nas propriedades dos materiais cimentícios, o que, associado à sua disponibilidade, viabilizou um aumento no seu consumo em países europeus e latino-americanos.

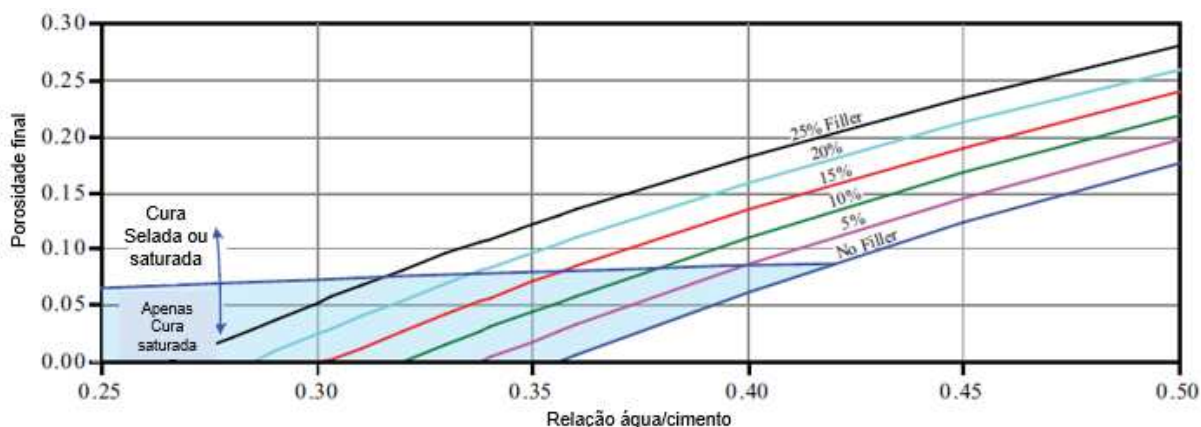
Conforme Schutter (2011), por muito tempo o fíler calcário foi classificado como sendo um material inerte, ou seja, as partículas finas atuam somente como preenchedoras de vazios entre as partículas maiores, o que resulta em um refinamento dos poros da pasta de cimento hidratada e da zona de transição. Porém, o autor salienta que, parte do calcário participa de algumas reações de hidratação relacionadas com as fases de aluminato, apresentando uma interação química com o cimento.

O fíler calcário, segundo Elgalhud *et al.* (2016) refina e melhora a porosidade da mistura, resultando uma redução da demanda de água. O estudo ainda explana que as partículas de calcário funcionam como local de nucleação, elevando a hidratação precoce do cimento e, criando uma cristalização adicional misturada com hidrato de silicato de cálcio. Os autores também apontam que, os teores de 20% a 30% não afetam significativamente a porosidade da pasta de cimento, e, com o maior aumento destes teores a porosidade pode aumentar linearmente.

Bentz *et al.* (2009) avaliaram a variação da porosidade em função do teor de calcário em pastas de cimentos com diferentes relações água/cimento ( $a/c$ ). Na Figura

3 é possível observar que, mesmo com um alto teor de substituição de calcário (25%) pode-se chegar a uma baixa porosidade para baixas relações a/c.

Figura 3 - Gráfico da porosidade em função da relação água/finos (cimento + calcário) e teor de substituição de calcário



Fonte: Adaptado de BENTZ *et al.* (2009).

Ao estudar cimento com altos teores de calcário, Palm *et al.* (2016) evidenciam que a resistência à compressão dos concretos analisados pode estar diretamente relacionada com a porosidade total. Os autores explicam que, a porosidade total depende principalmente da água evaporável na mistura de concreto. Desta forma, uma redução adicional do excesso de água total, levaria a uma menor porosidade total e, conseqüentemente, a uma maior resistência.

De acordo com Huang *et al.* (2017) ao investigar o efeito do calcário na microestrutura de concreto de alto desempenho, os pesquisadores observaram que com substituições de cimento por calcário calcítico nos teores de 54% e 74%, as misturas de concreto apresentaram melhor trabalhabilidade, menor porosidade e maior resistência à compressão. No teor de 54% foi possível atingir 170 MPa aos 56 dias, enquanto o concreto sem calcário apresentou 155 MPa na mesma idade. O estudo explica que o calcário reage com as fases da alumina e produz carboaluminatos, aumentando a resistência à compressão e reduzindo a porosidade. O estudo também indica que o calcário atuou como filler inerte, ou seja, proporcionou uma melhor distribuição dos hidratos, novos pontos de nucleação e formação de C-S-H (silicato de cálcio hidratado).

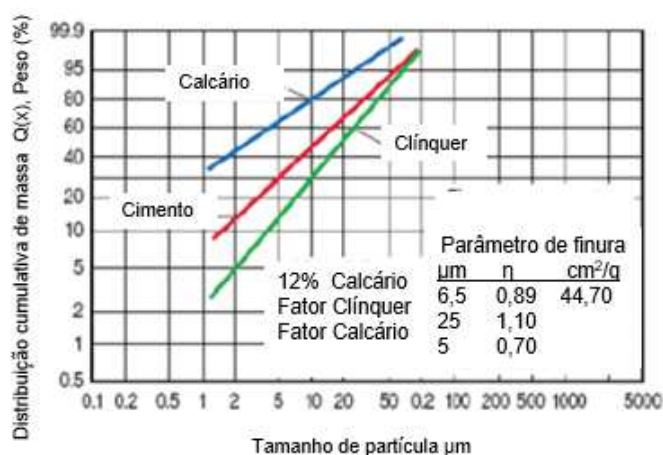
A incorporação de filler calcário refina a estrutura do poro e reduz a porosidade de materiais cimentícios em função dos efeitos de enchimento e nucleação. Wang *et al.* (2018), justificam que incorporando filler calcário aumenta a porosidade dos

materiais à base de cimento devido ao efeito de diluição. Porém, o efeito químico do fíler calcário gera carboaluminato, estabiliza a etringita e, assim, reduz a porosidade.

Ao ser incorporado em misturas cimentícias, Irassar *et al.* (2015) mencionam que o fíler calcário pode influenciar nas suas propriedades, devido ao empacotamento de partículas, nucleação, diluição e efeitos químicos que o calcário promove. O mecanismo de ação do fíler calcário depende principalmente do tamanho e da quantidade de partículas. A distribuição do tamanho de partícula de calcário depende do método de preparação. E o processo de moagem fornece distribuições de tamanho de partícula totalmente diferentes.

Na Figura 4 é apresentado o diagrama de Rosin, Rammler, Sperling e Bennet (Schiller e Ellerbrock, 1992), que demonstra a distribuição do tamanho de partículas para um clínquer moído, um fíler calcário mais finamente moído e uma mistura destes dois. É possível observar que a distribuição do tamanho de partícula é mais restrita para clínquer, sendo que 38% das partículas possuem diâmetro de 25  $\mu\text{m}$ , enquanto o calcário possui 5  $\mu\text{m}$ .

Figura 4 – Diagrama de distribuição de partículas



Fonte: Adaptado de Schiller e Ellerbrock (1992).

Ainda segundo o estudo, para a produção de um cimento que atinja resistência de 50 MPa, sem uso de aditivos, é necessário que o tamanho de partícula seja em torno de 30  $\mu\text{m}$ , para cimento com 10% de calcário é preciso tamanho de partículas em torno de 26  $\mu\text{m}$ , e para 20% de calcário cerca de 14  $\mu\text{m}$ .

A distribuição de tamanho e a finura das partículas de calcário possuem um papel fundamental nas propriedades de concreto fresco e endurecido, de acordo com Palm *et al.* (2016). Os autores relatam que parte das partículas de calcário deve ser

moída mais fina que o clínquer, para servir como local de nucleação e, portanto, melhorar o progresso da hidratação. E outras partes do calcário devem ser mais grosseiras que clínquer para fornecer uma distribuição de tamanho de partículas mais homogênea, aumentando a densidade de empacotamento e reduzindo a demanda de água.

Ao substituir uma parcela de cimento por filer, mantendo a relação água/finos constante, ocorre o efeito de diluição, que é o resultado da substituição parcial de uma parte do cimento pelo filer calcário, reduzindo a quantidade de cimento e que provoca um aumento da relação água cimento efetiva (IRASSAR *et al.* 2015).

De acordo com Aqel e Panesar (2016), um efeito adverso da diluição é a redução dos produtos de hidratação. O estudo explica que quando o filer calcário é incorporado para substituir mais de 5% de cimento, o efeito de diluição mascara os outros efeitos, como a modificação da distribuição do tamanho de partículas, nucleação heterogênea e reação química. A diluição reduz a resistência do concreto em todas as idades, no entanto, é principalmente observado na idade mais tardia (ou seja, após 3 dias). Isto é devido ao efeito de nucleação heterogênea do filer calcário que compensa o efeito de diluição em idades mais precoces.

Entretanto, o efeito de empacotamento do filer calcário refina a microestrutura reduz a porosidade e seu efeito de nucleação acelera a hidratação do  $C_3S$  (silicato de cálcio), o que aumenta a quantidade de produtos de hidratação. Existe ainda um efeito químico que promove o aparecimento de um terceiro pico de hidratação com a formação de carboaluminato, advinda da reação dos carbonatos do filer com aluminatos ( $C_3A$ ) (WANG *et al.* 2018), sempre que houver a disponibilidade de aluminatos para reagir com os carbonatos.

Barcelo *et al.* (2013) destacam três benefícios que o uso de calcário no cimento pode trazer. O primeiro aspecto abordado pelos autores é a aceleração da cinética de hidratação devido aos pontos de nucleação heterogênea proporcionados pelas partículas finas de calcário; seguido da formação de carboaluminatos, fornecendo hidratos estáveis de preenchimento de espaço; e a redução da porosidade, com base no empacotamento de partículas.

A pesquisa de Moon *et al.* (2017) reforça que a formação de monocarboaluminato, da reação do filer calcário com  $C_3A$  (aluminato tricálcico), irá aumentar a densidade de produtos hidratados de cimento, podendo melhorar as



microestruturas densas do concreto. Além disso, os autores explicam que os locais de maior nucleação de fíler calcário podem aumentar a resistência à compressão devido a hidratação ativa do cimento. O estudo ainda justifica que a área superficial do cimento e do fíler calcário afetam significativamente a microestrutura da matriz do concreto. Desta forma, o aumento da finura do cimento e do calcário promoveu uma densificação da estrutura dos poros, aumentando a resistência à compressão. Os autores relatam que o aumento na resistência à compressão observado nas misturas de concreto com fíler calcário ocorreu porque a adição de calcário acelerou a hidratação do cimento, levando à formação de novos produtos de hidratação e densificação da estrutura interna de concreto devido ao preenchimento. Além disso, mencionam que a reação de hidratação do  $C_3S$ , que é um dos os componentes do cimento mineral, foi acelerada após a adição 15% em massa de calcário, o que também resultou no aumento de resistência à compressão.

Embora haja diversos debates sobre a contribuição do calcário no aumento da hidratação do cimento Portland, os trabalhos estudados tendem a concordar que o calcário tem um efeito de enchimento, pelo qual partículas finas de calcário preenchem as lacunas entre as partículas de cimento e acelera o desenvolvimento da resistência inicial devido a afinidade do produto hidratado com as superfícies de carbonato (KRAUSS e BUDELMANN, 2011).

### 2.1.3 Influência do processo de moagem do calcário dolomítico na estrutura cristalina

A distribuição de tamanho de partículas é a principal especificação quando os calcários (sejam eles calcínicos ou dolomíticos) são empregados como fíleres e materiais suplementares. Por exemplo, o tamanho máximo do calcário moído para fabricação de papel deve ser menor que  $5\ \mu\text{m}$  e o teor de impurezas deve ser menor que 1% (VARELA *et al.* 2006; SAMPAIO e ALMEIDA, 2008). É difícil alcançar essas especificações simultaneamente usando moinhos de bolas rotativas devido ao alto consumo de energia para produzir partículas ultrafinas e a subsequente contaminação com ferro. Para partículas ultrafinas na faixa de  $10\ \mu\text{m}$ , o uso de moinhos que fornecem uma enorme quantidade de energia para quebra de partículas são os moinhos vibratórios, a jato e planetários; estes foram considerados uma boa alternativa para processamento mineral (WELLENKAMP, 1999; HE *et al.* 2004).



No moinho planetário, um número de duas ou quatro tigelas com as bolas de esmeril são instaladas equidistantes em um suporte de disco. As tigelas e o disco são girados simultaneamente e separados em uma alta velocidade em direções opostas. A alta velocidade de rotação das tigelas e a velocidade de rotação do disco de suporte geram forças centrífugas extremamente altas que atuam nas esferas. Isso resulta em um efeito de atrito (com as bolas de moagem que correm ao longo da parede interna da tigela) combinado com um efeito de impacto (as bolas impactam fortemente contra parede oposta da tigela e uma contra a outra) (MIO *et al.* 2002). A moagem pode ocorrer à seco ou em suspensão com o auxílio de líquidos, com a finalidade de reduzir o efeito de aglomeração entre as partículas (HASEGAWA *et al.* 2001).

Transformações na estrutura cristalina de minerais industriais devido à ação mecânica de moagem ultrafina já foram detectadas em caulinita (Aglietti *et al.* 1986a, 1986b), gesso (Zhang *et al.* 1996), talco, mineral de silicato (Mio *et al.* 2002) e ortoclásio, mineral de composição em rochas ígneas (Sánchez *et al.* 2004).

A moagem ultrafina de rochas carbonáticas geralmente ocorre em sistemas secos, onde interações entre partículas e alterações estruturais cristalinas coexistem com mecanismos de ruptura. A dolomita ideal possui uma estrutura cristalina composta por camadas alternadas de Ca e Mg, separadas por camadas de  $\text{CO}_3^{2-}$  e é representada por uma composição química estequiométrica de  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ , onde cálcio e magnésio estão presentes em proporções iguais (KRISTÓF e JUHÁSZ, 1993).

De acordo com Ramasamy (2009), o tempo de moagem é fator fundamental para a ocorrência de alterações químicas da dolomita. Em seu estudo, identificou que a dolomita foi decomposta diretamente para aragonita ( $\text{CaCO}_3$ ) em 240 horas de processamento, acompanhada pela formação de periclásio ( $\text{MgO}$ ), suportando o descrito na reação da Equação 2:



Essa hipótese é também validada pelo estudo de Samtani *et al.* (2001) que descreve que a moagem prolongada e ainda a alta intensidade do processamento resulta na decomposição da dolomita em aragonita e periclásio.

Estudos posteriores com calcário mostraram que a dolomita é muito mais afetada pela ação mecânica do processo de moagem do que seu principal

constituente, a calcita (GUZZO, SANTOS e DAVID, 2014 e GUZZO, TINO e SANTOS, 2015). Por outro lado, o estudo de Sánchez-Jiménez *et al.* (2016) utilizou a técnica de Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS) em dolomita moída e percebeu que há uma distribuição homogênea de cálcio e magnésio em toda a amostra, indicando que o processo de moagem não afeta a composição química original da rocha (mas não se referem, entretanto a mudanças na composição mineralógica).

Barros (2019) ao investigar a influência do tempo de moagem sobre a distribuição granulométrica, as modificações estruturais e a decomposição térmica em partículas ultrafinas de calcário calcítico e dolomítico, utilizando o moinho planetário de bolas, concluiu que após a moagem de 1920 minutos, o calcário dolomítico apresentou uma diminuição no tamanho do cristalito, cerca de 50% e uma evolução da deformação plástica, cerca de 145%, o que caracterizou a modificação do comportamento frágil para dúctil, na dispersão de energia relacionado à moagem, comprovando assim que o calcário dolomítico é mais vulnerável às modificações geradas pela ação mecânica da moagem do que o calcítico.

## 2.2 MECANISMO DE HIDRATAÇÃO DO CIMENTO PORTLAND

A definição da palavra hidratação no âmbito da química do cimento está relacionada à o conjunto de alterações que ocorrem quando o cimento anidro é combinado com a água. O processo envolve reações químicas na transformação de espécies químicas anidras em produtos hidratados correspondentes. Estes novos produtos formados tendem a produzir uma massa firme e dura, chamada de pasta de cimento endurecida ou hidratada (TAYLOR, 1998).

Os silicatos e aluminatos são os principais compostos do clínquer Portland (Tabela 2), porém também há outros óxidos em pequenas quantidades na composição do cimento, conhecidos como óxidos secundários, como o MgO, TiO<sub>2</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O e Na<sub>2</sub>O (NEVILLE,2016).

Tabela 2 – Principais compostos do cimento Portland.

Nome do composto	Reação	Composição de óxidos	Abreviatura
Silicato tricálcico	$\text{CaO} + \text{SiO}_2$	$3\text{CaO}.\text{SiO}_2$	$\text{C}_3\text{S}$
Silicato dicálcico	$\text{CaO} + \text{SiO}_2$	$2\text{CaO}.\text{SiO}_2$	$\text{C}_2\text{S}$
Aluminato tricálcico	$\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3$	$3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{C}_3\text{A}$
Ferroaluminato tetracálcico	$\text{CaO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$	$4\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{C}_4\text{AF}$

Fonte: Adaptado de Neville (2016).

O  $\text{C}_3\text{S}$  encontra-se exposto em torno de 75% na composição do cimento, possui um papel significativo nas características de endurecimento, principalmente na taxa de desenvolvimento da resistência nas primeiras idades, ao mesmo tempo que o  $\text{C}_2\text{S}$  é o composto responsável pelo ganho resistência ao longo prazo (BULLARD *et al.* 2011).

O silicato de cálcio hidratado (C-S-H), o hidróxido de cálcio (CH) e os sulfoaluminatos de cálcio, e também as partículas de clínquer não hidratadas são os compostos dominantes da hidratação do cimento Portland.

O C-S-H compõe entre 50 a 60% do volume de sólidos de uma pasta de cimento Portland hidratada, sendo encarregado pelas suas propriedades mecânicas. A estrutura do C-S-H apresenta uma variação desde as formas semicristalinas até altamente cristalinas, apesar de não se ter descoberto todas as estruturas possíveis para esta fase. Uma série de C-S-H já é conhecida, e sabe-se que as suas fases cristalinas são formadas a altas temperaturas (Anjos *et al.* 2011). Já as fases semicristalinas e amorfas são observadas nas hidratações a temperatura ambiente. O CH, chamado de portlandita, é encontrado na pasta de cimento hidratada em torno de 20 a 25% do volume de sólidos. Quando comparado ao C-S-H, o CH apresenta pequena colaboração na resistência, porém este composto prejudica negativamente a resistência química dos materiais cimentícios quando sujeitos às soluções ácidas (MEHTA e MONTEIRO, 2011).

Estes produtos formados são resultados das reações estequiométricas para a hidratação dos silicatos, conforme Equação 3 e Equação 4.



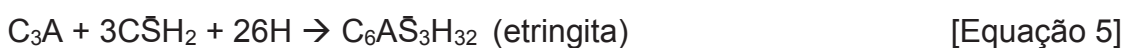
O surgimento das fases de aluminatos possui velocidade de hidratação distintas da formação dos silicatos ( $C_3S$  e  $C_2S$ ), uma vez que os aluminatos estão presentes em menor quantidade no cimento (NEVILLE,2016).

No momento em que o  $C_3A$  entra em contato com água, ocorre uma imediata reação, formando hidratos cristalinos como  $C_3AH_6$ ,  $C_4AH_9$  e  $C_2AH_8$ , e também acontece uma alta liberação de calor. Por esta razão, adiciona-se gipsita ( $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ), a fim de desacelerar o processo (MEHTA e MONTEIRO, 2011).

As discussões apresentadas para os produtos de formação do  $C_3A$  e do  $C_4AF$  são válidas para os dois, pois estes apresentam estruturas semelhantes. A principal diferença está na reatividade, pois o  $C_4AF$  ocorre lentamente quando comparada com o  $C_3A$ , porém esta reatividade se fortalece com o aumento do teor de alumina e baixa temperatura no processo de hidratação (MINARD *et al.* 2007).

A gipsita reage com o  $C_3A$ , formando o primeiro composto que se cristaliza chamado de etringita (Equação 5). A etringita se cristaliza na forma de agulhas na superfície do  $C_3A$ , devido à elevada relação de sulfato/aluminato no início da hidratação (MEHTA e MONTEIRO, 2011). Porém, a teoria que a etringita cria uma barreira que dificulta a hidratação do  $C_3A$  é contestada por Scrivener (2017), mencionando em sua pesquisa que a etringita não cria barreiras e explica que os íons de sulfatos dissolvidos se aderem na superfície do  $C_3A$  diminuindo a solubilidade do composto no meio aquoso.

As reações continuam ocorrendo, porém lentamente, em um fluxo constante de calor, até o consumo total de sulfato. Após o gesso ser completamente consumido, o  $C_3A$  ainda existente reage com a etringita formando um monossulfoaluminato de cálcio hidratado, o monossulfato (Equação 6), que se apresenta em forma de placa hexagonal delgada (MEHTA e MONTEIRO, 2014).



Onde: C = CaO;  $\bar{S}$  =  $SO_4$ ; H =  $H_2O$ .

Com o intuito de aprimorar o entendimento sobre o processo de hidratação do cimento Portland, Scrivener (1989) simplificou em seis etapas a evolução da

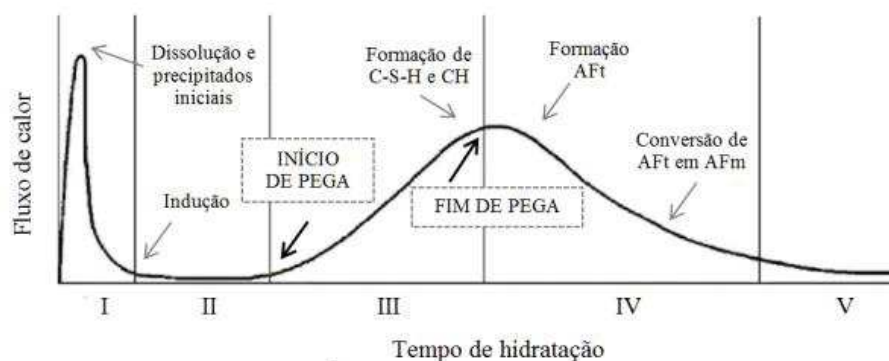
microestrutura da pasta de cimento durante a hidratação: etapa I: Grão de cimento anidro; etapa II: 10min: formação de etringita em forma de pequenos bastonetes; etapa III: 10h: formação de C-S-H externo, formando um envoltório no grão anidro; etapa IV: 18h: hidratação secundária da etringita, formando longos bastonetes; etapa V: 1 a 3 dias: formação de monossulfato internamente; etapa VI: 14 dias: preenchimento do espaço de  $1\mu\text{m}$  entre o envoltório e o grão anidro pela formação de C-S-H oriundo da hidratação interna.

A formação de etringita pode se desenvolver de duas formas de acordo com Mehta e Monteiro (2014) primária e tardia, a etringita primária ocorre na hidratação do  $\text{C}_3\text{A}$ , onde cristais se unem com o C-S-H, durante a etapa de pré-cura o que provoca nenhuma deterioração significativa, pois a mistura cimentícia está em estágios iniciais. A etringita tardia (DEF) manifesta-se através da presença de íons de sulfato provenientes do uso de um agregado contaminado com gipsita ou de cimento com alto teor de sulfato. Quando as temperaturas das misturas cimentícias ultrapassam  $65^\circ\text{C}$ , oriundas do calor de hidratação ou tratamento térmico, os sulfatos são dissolvidos formando a DEF provocando expansões e fissuras (GODART e DIVET, 2012). A DEF é desencadeada após o endurecimento, sem contato com sulfato externo, mas submetido a umidade (NANAYAKKARA, 2011).

Por outro lado, o estudo de Collepardi (2003) menciona que a DEF pode ser formada por fontes internas e externas de sulfato (SEF). Comenta ainda que não existe um entendimento consolidado sobre o processo de formação da DEF, mas que o estado da arte explica que a expansão causada pela DEF se desencadeia quando a mistura é exposta a altas temperaturas em idades iniciais.

O processo de hidratação do cimento Portland é acompanhado pela liberação de calor, ou seja, as reações que ocorrem são exotérmicas. A Figura 5 apresenta um esquema referente à taxa de calor ao longo da hidratação. Aonde é possível observar que na fase de pré-indução a taxa de liberação de calor é alta, na fase de indução ou dormência a taxa de calor liberada é baixa e constante, na fase de aceleração ocorre uma forte liberação de calor, na fase de desaceleração apresenta um decréscimo da quantidade de calor liberada e na última fase de difusão a taxa de calor é baixa e constante (RAMACHANDRAM, 2002). Desta forma, percebe-se que os compostos não se hidratam a uma mesma velocidade, pois apresentam taxa de liberação de calor individual para cada composto.

Figura 5 – Taxa de liberação de calor x Tempo de hidratação: Cimento Portland



Fonte: Adaptado de Ramachandram (2002).

### 2.2.1 Efeito do magnésio e do calcário dolomito na hidratação do cimento

Um dos principais componentes limitantes na fabricação de materiais cimentícios é o óxido de magnésio (MgO) ou magnésia. De acordo com a NBR 16697 (ABNT, 2018) são estabelecidos limites desse componente conforme o tipo de cimento. A Tabela 3 demonstra estas limitações expressas pela norma.

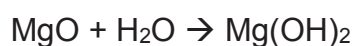
Tabela 3 – Limites de MgO pela NBR 16697 (ABNT, 2018)

Tipos de Cimento Portland (ABNT)	Teor de MgO (%)
CP I	≤ 6,5
CP I - S	≤ 6,5
CP II - F	-
CP II - E	-
CP II - Z	-
CP III	-
CP IV	-
CP V	≤ 6,5

Fonte: Adaptado de NBR 16697 (ABNT, 2018)

Observa-se que, mesmo para o tipo CP II – F, que permite atualmente até 25% de material carbonático na composição do cimento, não há qualquer limitação no teor de MgO do material.

Duas principais implicações da utilização de magnésio são encontradas na literatura. Uma delas é conhecida como o efeito de expansão volumétrica aparente, que representa em torno de três vezes a expansão do volume na reação de hidratação do MgO (Equação 7) (Salomão *et al.* 2010).



[Equação 7]

O mesmo estudo esclarece que esta expansão ocorre pela distinção da taxa de densidade entre o óxido de magnésio ( $\rho_{\text{MgO}} = 3,5 \text{ g/cm}^3$ ) e hidróxido de magnésio ( $\rho_{\text{Mg(OH)}_2} = 2,4 \text{ g/cm}^3$ ), também chamado de brucita. Isto se dá, pois, uma vez que os concretos apresentam uma boa eficiência de empacotamento, a expansão ocasiona tensões internas de tração na estrutura, o que pode gerar danos mecânicos, e podendo romper o material através de trincas e fissuras. O outro efeito identificado é referente à utilização de partículas parcialmente hidratadas de MgO na fabricação de concretos (MEHTA e MONTEIRO, 2014).

A reação das partículas de MgO ocorre de forma acelerada ao reagir com a umidade do ar ou com a água, durante o processo de mistura e cura dos concretos, resultando em uma fina camada em sua superfície de brucita, que pode implicar em um bloqueio da difusão da água logo no início das reações de hidratação, em algumas condições de umidade e temperatura, ou até mesmo suspender as reações. No entanto, a dissolução dos cristais de  $\text{Mg(OH)}_2$  é impedida por uma reação de superfície ou pela incorporação de prótons, prejudicando a aceleração da difusão dos doadores de prótons, tais como ácidos carboxílicos ou oxiânions inorgânicos. Desde modo, o MgO se comporta como uma brucita em pH baixo e como  $\text{Mg(OH)}_2$  cristalino em pH maior (VERMILEYA, 1969; BIRCHAL, *et al.* 2000).

O desempenho mecânico e a vida útil de concretos produzidos com altos teores de adições minerais estão relacionados com o processo de hidratação, visto que as adições minerais em substituição ao cimento podem acarretar uma queda da resistência quando comparados a concretos sem adições. Ainda assim, em idades mais avançadas a expectativa é que as adições promovem um aumento na resistência, pelo fato que a reação pozolânica ocorre de forma mais lenta (MALHOTRA, 2002).

A incorporação de dolomita na matriz cimentícia ocasiona um efeito acelerador no processo de hidratação de materiais cimentícios suplementares. Szybilski e Nocuń-Wczelik (2015) comprovaram em seu estudo este efeito acelerador, ainda destacaram que em baixa porcentagem de incorporação, a dolomita desempenha um papel de substituição do cimento, e em dosagem mais alta o efeito de diluição é observado. No entanto, os autores comentam que o aumento do teor de dolomita é acompanhado por maiores quantidades de produtos hidratados, como resultado da cristalização dos grãos finos de dolomita e melhor absorção de água.



Em outro estudo Machner *et al.* (2017) investigaram o uso potencial de calcário dolomito em vez de calcítico como adição ao cimento Portland com metacaulim (5, 10 e 20% de adição de dolomito) observando o desenvolvimento da resistência à compressão nas temperaturas de cura 5°, 20° e 38°C. Os autores salientam que a adição de dolomita afeta o cimento Portland com metacaulim em uma maneira similar à da adição de calcário calcítico. Ambos resultam na formação de fases adicionais de AFm de carbonato e estabilização da etringita e podem ser usados para substituir parte do cimento Portland com metacaulim sem prejudicar a resistência à compressão. O estudo ainda complementa que em baixos níveis de adição, eles podem até melhorar a resistência. No caso da dolomita, o efeito positivo não foi visível na temperatura de 5°C, mas a resistência foi aumentada quando curada a 38°C. De modo geral, os autores mencionam que a dolomita pode substituir até 10% do cimento sem comprometer a resistência a 20°C ou 38°C. O estudo também ressalta que a reatividade da dolomita pode ser aumentada elevando a temperatura de cura.

Ao investigar a reação de hidratação de pastas cimentícias contendo dolomita, Machner *et al.* (2017) identificaram que a reação de finos de dolomita, quando usados como substitutos do clínquer, resulta na formação de hidrotalcita, quando curados a uma temperatura de 60° C. Além disso, na condição de cura de 38° C, os pesquisadores observaram a estabilização da etringita devido à formação de monocarbonato. Também mencionam que ao contrário da reação comumente assumida da dolomita em ambientes de alto pH, nenhuma brucita foi detectada. A hidrotalcita foi o único produto contendo magnésio da reação da dolomita. Os autores concluem que a reação de finos de dolomita em sistemas cimentícios não é, portanto, considerada como forma de produtos de hidratação prejudiciais.

Da mesma forma, Barsi, Trezza e Irassar (2020) não detectaram a formação de brucita em amostras de dolomita considerando o período de análise de 28 dias, porém apenas identificou-se a formação de etringita e portlandita em suas amostras.

Em estudos posteriores, Machner *et al.* (2018) estudaram pastas de cimento contendo 40% de dolomita e uma combinação de dolomita e metacaulim em substituição ao cimento Portland, curados em duas condições, a 38°C e 60°C, em que foram expostas a cloreto de sódio e cloreto de cálcio. Os autores observaram que a hidrotalcita que se formou em amostras contendo dolomita contribuiu consideravelmente para penetração de cloreto. O estudo também menciona que a



hidrotalcita é visível nas amostras contendo dolomita curada a 60°C, pois em altas temperaturas de cura ocorre uma aceleração da reação.

A concepção da utilização de calcário dolomítico em cimentos não é totalmente nova, os resultados da pesquisa e de projetos realizados na Alemanha foram relatados por Zajac *et al.* (2011) e Schöne *et al.* (2011), e referem-se à obras e estudos mais antigos. Existem algumas dúvidas sobre a durabilidade potencial da dolomita porque no ambiente altamente alcalino da pasta de cimento pode ocorrer o chamado processo de desdolomitização, acompanhado da formação de brucita sem propriedades de ligação e possível risco de destruição. Esse fenômeno é observado nos concretos com agregado dolomito na interface pasta-agregado. No entanto, verificou-se que a ação da dolomita como componente do aglomerante é muito semelhante ao efeito do calcário calcítico, de acordo com Zajac *et al.* (2011) e Schöne *et al.* (2011).

Dentro deste contexto, o estudo de Szybilski e Nocuń-Wczelik (2015) menciona que a dolomita será utilizada no futuro como uma adição ao cimento, pois indicam que existem muitos depósitos de calcário pelo mundo.

No item 2.2.2 é discutido o processo de formação da taumasita, relacionado ao uso de calcário junto ao cimento Portland, sob determinadas condições.

### 2.2.2 Taumasita

A durabilidade das estruturas de concreto é uma das principais preocupações de técnicos e engenheiros da construção civil, devido à possível degradação precoce dos materiais e surgimento de manifestações patológicas nas estruturas. Durabilidade conforme a NBR 6118 (ABNT, 2014) consiste na capacidade de a estrutura manter-se em condições plenas de utilização, não devendo apresentar danos que comprometam em parte ou totalmente o uso para qual foi projetada.

A necessidade de concretos mais duráveis, motiva os pesquisadores a investigar a microestrutura do concreto. Segundo Mehta e Monteiro (2014), a durabilidade e os mecanismos de transporte de fluidos dependem da pasta de cimento e da zona de transição pasta-agregado, em especial da sua porosidade e da conectividade dos poros, pois os poros capilares são os responsáveis pela permeabilidade de fluidos através da estrutura porosa, funcionando como via de

acesso ou de saída da água para o equilíbrio hidrotérmico do concreto com o meio externo.

O entendimento sobre durabilidade de estruturas de concreto é fundamental para auxiliar na previsão do comportamento do concreto em longo prazo, prevenir manifestações patológicas nas estruturas, colaborar para a sustentabilidade, economia e durabilidade das mesmas (MEDEIROS *et al.* 2011). Outro aspecto importante relacionado à durabilidade de concreto é a retração, manifestação que provoca fissuras nas estruturas de concreto. Estudos de Ollivier e Torrenti (2014) e Elgalhud *et al.* (2016) alertam sobre a utilização de adições minerais em misturas cimentícias, que podem desencadear a formação de novos produtos de hidratação.

À vista disso, possibilidade de ocorrência de manifestações patológicas relacionadas à formação de taumasita em misturas cimentícias contendo calcário vem sendo investigada.

### 2.2.3 Formação da taumasita na hidratação (TF) e no ataque por sulfatos (TSA)

A taumasita é um mineral identificado em pastas de cimento, que pode ser originada de duas formas distintas: durante a hidratação do cimento na presença de carbonatos, denominada taumasita TF, e originada do ataque por sulfatos, a taumasita TSA.

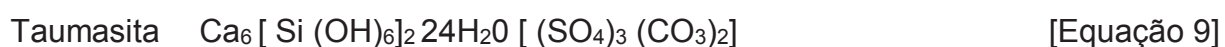
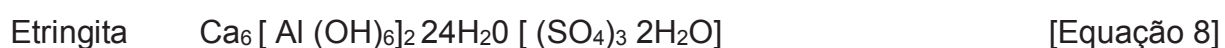
O ataque por sulfatos a materiais cimentícios é um dos mais danosos nos processos de deterioração do concreto. Este ataque é decorrente das reações químicas entre os íons de sulfato e os compostos provenientes da hidratação do cimento, ou seja, o ataque a sulfato pode ocorrer de diversas maneiras, pois a origem de íons de sulfato pode ser interna ou externa. Como resultado destas reações químicas pode-se formar na matriz cimentícia produtos expansivos, possibilitando a geração de tensões internas que se expressam na forma de fissuras e desintegração do concreto, causando perda de resistência e rigidez (ÇULLU e ARSLAN, 2014).

Durante muitos anos, de acordo com Neville (2016), considerou-se apenas a formação de gesso e de etringita como única forma de ataque por sulfatos e só mais tarde foi encontrada outra forma de ataque: a taumasita. O autor menciona que, a água na presença de sulfato penetra pelos poros da pasta de cimento endurecida e reage com os compostos da hidratação do cimento, formando compostos como etringita e gipsita. A etringita primária, formada a partir do processo de hidratação do

cimento, após o sulfato de cálcio ( $\text{CaSO}_4$ ) ser consumido, se converte em monossulfato ( $\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12} \cdot \text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). Quando entra em contato com o sulfato externo se transforma novamente em etringita, conhecida como etringita tardia, o que gera a expansão do composto. O estudo ainda salienta que em situações onde a presença de compostos de  $\text{Al}^{2+}$  for consumida, sobram  $\text{SO}_4^{2-}$  livres, assim o monossulfato com o  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{Ca}^{2+}$  ocasionam a formação da gipsita e não mais etringita. Quando há presença simultânea de sulfatos, carbonatos e baixas temperaturas pode ocorrer formação de taumasita.

A composição da taumasita é dada por  $\text{CaCO}_3$ ;  $\text{CaSO}_4$ ;  $\text{CaSiO}_3$  e  $\text{H}_2\text{O}$ . Para a geração deste composto são empregados silicatos de cálcio que compõem o gel C-S-H, deste modo acontece a transformação da pasta de compostos de cimento em um material inadequado. Além da presença de sulfatos é necessária a presença de cal e de dióxido de carbono para que ocorra a reação e, em condições de elevada umidade, baixa temperatura e pH em torno de 9 para a formação de taumasita (BERTOLINI, 2010).

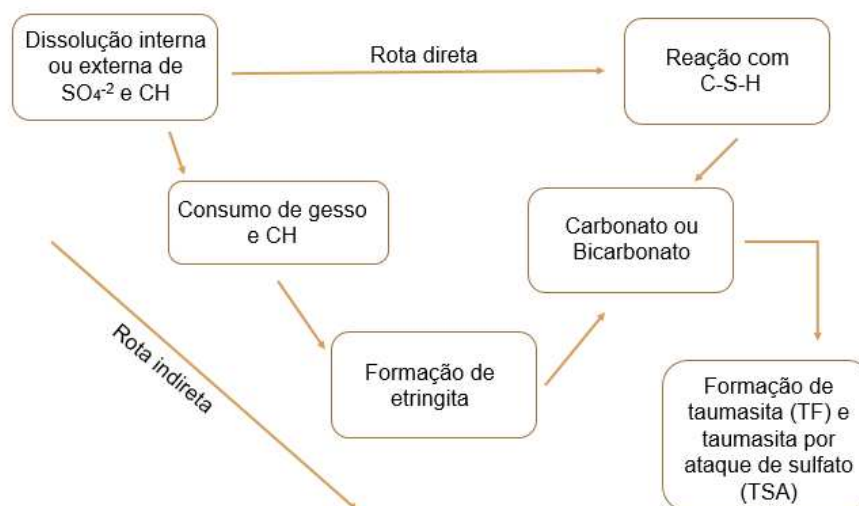
Existem três hipóteses para explicar o surgimento da taumasita. Pinheiro-Alves *et al.* (2007) explicam que, a primeira hipótese se baseia no princípio que a mesma surge devido a uma evolução da etringita (Equação 8 e Equação 9). A transferência de íons de  $\text{Al}^{3+}$  por  $\text{Si}^{4+}$  como substituição, e a presença de  $\text{CO}_3^{2-}$  como adição, justifica a primeira hipótese.



A segunda hipótese descreve que a formação de taumasita (TSA) está relacionada com uma maior disponibilidade de C-S-H e não do conteúdo de  $\text{C}_3\text{A}$  como acontece com a etringita, sendo assim, os cimentos Portland resistentes aos sulfatos, que são cimentos com redução de conteúdos de  $\text{C}_3\text{A}$ , não inibem a formação de taumasita e conseqüentemente a ocorrência de TSA (thaumasite sulfate attack) (PINHEIRO-ALVES *et al.* 2007). A terceira hipótese é que a taumasita pode ser formada diretamente sem a influência de etringita no processo de hidratação

(RAHMAN E BASSUONI (2014); CRAMMOND (2003)). A Figura 6 apresenta um esquema simplificado para o desenvolvimento de TF e TSA.

Figura 6 - Diagrama simplificado para as rotas de diretas e indiretas de TF e TSA



Fonte: Adaptado de Rahman e Bassuoni (2014).

A formação de taumasita (TF) é um processo contínuo e sua formação não é interrompida mesmo quando há consumo de etringita na matriz cimentícia (BENSTED, 2003; BASSUONI e NEHDI, 2009). Nesse caso, o avanço da TF ocorre dependendo da presença de carbonato ou  $\text{CO}_2$  atmosférico na matriz por via direta. O ataque convencional de sulfato e a TSA estão associados à expansão volumétrica do concreto, que causa rachaduras finas paralelas à superfície do concreto). A TSA é prejudicial ao concreto, pois desintegra o C-S-H e transforma a matriz em uma massa não coesa, sem capacidade de ligação (HOBBS e TAYLOR, 2000).

Em geral, a TSA ocorre preferencialmente a baixa temperatura ( $\leq 15^\circ\text{C}$ ) com a disponibilidade de íons silicato de cálcio, sulfato, carbonato e abundância de umidade (CRAMMOND e HALLIWEL, 1995); no entanto, a TSA foi relatada em sistemas cimentícios a temperaturas mais altas. A ocorrência de taumasita (TF) em sistemas cimentícios não implica necessariamente a deterioração da matriz, mas a formação excessiva de taumasita na microestrutura de sistemas cimentícios é uma indicação para taumasita (TSA) (BASSUONI e NEHDI, 2009).

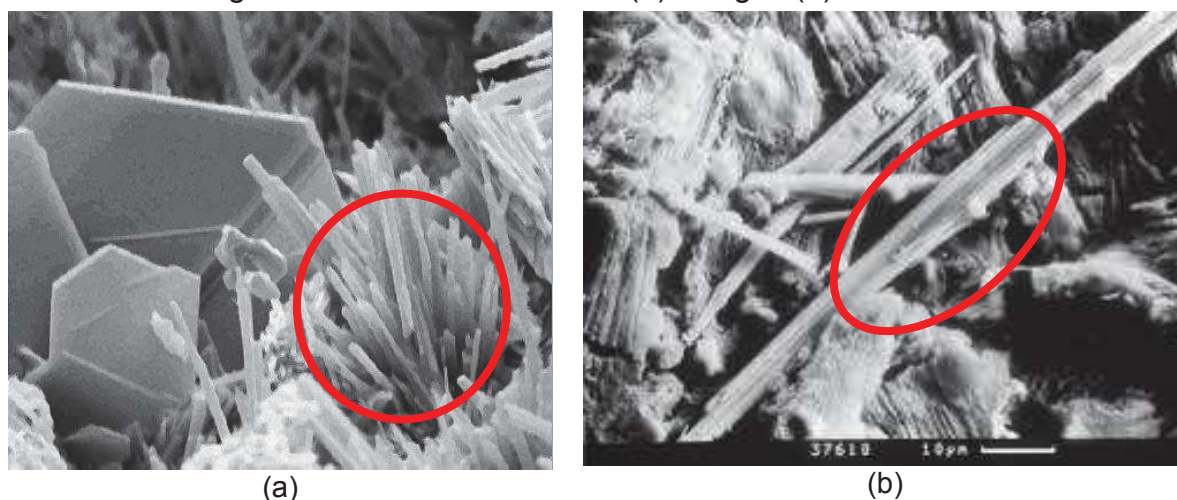
A formação progressiva de taumasita tem sido correlacionada com a degradação de etringita (GAZE e CRAMMOND, 2000). Pressupõe-se que a TF acontece após o consumo de íons Al para formar a etringita em uma razão molar de

$\text{SO}_3 / \text{Al}_2\text{O}_3$  maior que 3. Além disso, outras fases, como o gesso,  $\text{C}_3\text{A}$  e  $\text{C}_4\text{AF}$ , afetam a TF (SCHMIDT *et al.* 2008).

Nos estudos de Bassuoni e Nehdi (2009) há menção que é impossível que a TSA se desenvolva sem a formação de etringita e a maioria dos estudos de caso de deterioração relacionada à TSA mostra que a taumasita e a etringita coexistem na microestrutura do concreto.

A formação de etringita, segundo Weritz *et al.* (2009), está ligada com a expansão e a fissuração e, a formação de TSA, é associada a uma consequência mais prejudicial, capaz de modificar o concreto endurecido em uma massa não coesa, devido à dissolução do C-S-H, composto responsável pela resistência do concreto. Lou (2016) reforça que a estrutura cristalina da etringita é muito similar com à da taumasita, e ainda comenta que por muitos anos as duas foram confundidas. A Figura 7 evidencia, através de imagens de microscópio eletrônico de varredura (MEV), a diferença cristalina destes compostos, destacadas nas figuras pelos círculos vermelhos, aonde é possível visualizar que a estrutura da etringita apresenta-se em formato de agulhas e a taumasita em formato de bastões.

Figura 7 – Estrutura cristalina (a) Etringita (b) Taumasita



Fonte: (a) HOLLIS *et al.* (2006); (b) Mittermayr *et al.* (2012).

Liu *et al.* (2013) relataram que a adição de filer de calcário calcítico pode melhorar a resistência ao sulfato de magnésio em argamassas. Os autores descrevem que as argamassas contendo 5% de filer calcário, tendem a ser mais tolerante ao ataque de sulfato, mesmo com formação de taumasita, quando comparado com o cimento Portland.

Diferentes estudos investigaram a ocorrência de TSA na presença de dolomita. Leemann e Loser (2011) destacam que a dolomita é menos estável que o calcário calcítico em pH fortemente alcalino. O estudo relata que a longo prazo, o conteúdo de dolomita diminui quase linearmente com o aumento da ocorrência de TSA e, portanto, tem sido apontado que a dolomita desempenha um papel importante no aumento de TSA.

Rahman e Bassuoni (2014), realizaram um levantamento de pesquisas relacionadas com a formação de TSA. Os autores investigaram dados de alguns estudos laboratoriais e de campo que mostraram que a TSA pode ser provocada sob a combinação de ataque de sulfato com geada, ciclos de molhagem e secagem, mesmo em temperaturas normais. Outros dados investigados no estudo revelaram que a localização da estrutura e a existência de um processo de evaporação desempenha um papel fundamental no mecanismo da TSA. Diante disso, os pesquisadores mencionam que o entendimento de que a TSA só é possível sob condições úmidas e frias deve ser reconsiderado, uma vez que foi observado a formação de TSA em regiões que não apresentam estas condições.

Alguns pesquisadores, como Ramezani pour e Hooton (2013) e Hossack e Thomas (2015), têm estudado a correlação entre a baixa temperatura e a taxa de deterioração, observando o desenvolvimento de TSA também em casos de temperatura mais elevadas (20°C). Os autores mencionam que além da formação de TSA devido à influência da temperatura, a formação de etringita e gipsita também são afetadas por esta variação, pois pode estimular ou retardar o processo de formação das mesmas.

A presença de adições minerais é renomada por afetar a estrutura dos poros, porque as misturas minerais alteram a microestruturas das pastas e da zona de transição interfacial entre pastas e agregados (SUN *et al.* 2018). De acordo com estudos anteriores de Elgalhud *et al.* (2016), o fíler calcário possui efeitos significativos sobre a estrutura do poro, prejudicando a durabilidade do concreto.

A pesquisa de Tosun-Felekoglu (2012), explorou amostras com diferentes teores de C<sub>3</sub>A (4,6% e 11,2%) e fíler calcário (0%, 5%, 10%, 20% e 40%), em duas condições de temperatura (5 e 20° C), expostos em sulfato de magnésio e de sódio. A autora verificou que a deterioração das amostras foi muito mais significativa em concretos contendo maiores teores de fíler calcário do que as amostras contendo



teores de  $C_3A$ , nas duas soluções. Ainda explica que, com o aumento do teor da substituição, a permeabilidade aumentou, principalmente em idades iniciais, e, somando a este fato houve um aumento na formação de TSA, sendo agravada em baixas temperaturas. Hossack e Thomas (2014) também investigaram amostras com teores de  $C_3A$  (8 e 9%) e fíler calcário (11 e 12%) e obtiveram resultados semelhantes ao estudo de Tosun-Felekoglu (2012).

A influência do pH na formação de TSA, foi estudada por Ghrob *et al.* (2017), em uma solução composta de silicato de sódio e etringita, armazenada a uma temperatura constante de 7°C e pH 11. Após 7 meses, a mistura foi submetida a um carburamento por  $CO_2$ , sendo que o pH diminuiu de 11,1 para 9,5. Aos 9 meses o pH foi aumentado para 12,5 pela adição de água de cal. Os resultados indicaram que uma certa reação ocorreu na mistura armazenada por 7 meses em pH 11, no entanto, foram identificados padrões inalterados de etringita com fase de calcita fraca. A fase de etringita desaparece baixando o pH para 9,5, e forma-se uma fase amorfa. Esta fase amorfa é formada por um complexo carbonatado de silicato hidratada e de etringita decomposta. E este complexo carbonatado é então convertido em TSA, a partir do fornecimento de cal e aumento do pH para 12,5.

Ao avaliar a suscetibilidade de misturas cimentícias produzidas com calcário no ataque de sulfatos e penetração de cloretos, Sotiriadis e Tsvivilis (2018) observaram que, o emprego parcial de calcário em substituição ao cimento resultou em concretos mais suscetíveis a formação de TSA, quando submerso a solução de sulfato de cloreto. Os pesquisadores esclarecem que a presença de calcita é atribuída ao teor de calcário utilizados na produção dos concretos, o alto teor de calcário em conjunto com a presença de sulfatos, baixa temperatura e excesso de umidade, ocasionou o desenvolvimento de TSA.

O estudo de Stomka-Stupik e Zybura (2017) comprovou que a corrosão do concreto devido à taumasita é possível mesmo que o meio corrosivo não seja uma solução salina de sulfato, em condições normais. Os resultados obtidos no estudo confirmaram que a etringita é instável, em pH mais baixo sofreu dissolução. A taumasita e o gesso se formaram a partir de íons liberados de sulfatos, além disso, os autores comentam que a formação de taumasita na amostra atacado por meio sem sulfato pode ser surpreendente. O estudo explica que a taumasita foi formada a partir de solução sólida, no caso de pasta de cimento Portland, mas no caso da pasta de

cimento com escória, cristalizou diretamente às custas da fase C-S-H, e a combinação de escória com cimento aumentou a presença de taumasita. Alertam que na amostra de cimento Portland a taumasita cristalizada se apresenta em maior quantidade, mas em menor largura de profundidade. A taumasita é estável em um certo intervalo de pH (8 a 12), mas este não é o único fator importante. O estudo ainda aponta que também houve presença de portlandita, consumida a favor da formação de taumasita. Finalmente, os autores propõem a criação de um novo termo denominado TnSA (*thaumasite non sulfate attack*), ou seja, uma reação deletéria (“ataque”) mesmo sem a presença de uma fonte externa de sulfato.

Perante o exposto, realizou-se uma busca no estado da arte e não foi possível encontrar nenhuma outra pesquisa abordando a TnSA. Os estudos publicados até o momento exploraram o desenvolvimento da taumasita e o ataque externo de sulfato.

Esta pesquisa, como descrito anteriormente, se propõe a investigar a formação de taumasita em pastas de cimento com elevados teores de calcário dolomito, em diferentes finuras, assim como identificar a presença de brucita e outros compostos relacionados à elevada presença de MgO no filer utilizado.

## 2.3 REOLOGIA E MONITORAMENTO DA HIDRATAÇÃO EM PASTAS

Pesquisas sobre o monitoramento da hidratação e propriedades reológicas da pasta de cimento, em estado fresco, contemplando alto teores de finos na mistura são necessárias para entender como isso afeta o comportamento de materiais à base de cimento. A seguir serão discutidos alguns parâmetros que auxiliam a compreender tais análises.

### 2.3.1 Estudo da reologia da pasta de cimento

A reologia das pastas de cimento vem sendo investigada com medidas que variam entre métodos de ensaio simples, como o ensaio de mini slump test ou mini abatimento de tronco de cone, até equipamentos mais aprimorados que determinam as curvas de cisalhamento do material, como os reômetros e viscosímetros.

A consistência dos compósitos é observada por meio do ensaio de espalhamento conforme Kantro (1980), que determina as condições de trabalhabilidade do material por meio da sua fluidez/plasticidade. O método de espalhamento é um método simples e rápido para estudar a reologia da pasta de



cimento, os resultados dos testes são previamente quantitativos ligada aos valores de tensão de escoamento obtidos a partir da teoria e modelagem numérica, mostrando o potencial do método para fornecer informações importantes sobre a tensão de escoamento de pastas cimentícias (ROUSSEL e COUSSOT,2005). No entanto, Roussel (2012) menciona que a operação prática inadequada desse método pode levar a teste menos confiável ou muito disperso, dificultando a estimativa de valores confiáveis da tensão de escoamento da pasta.

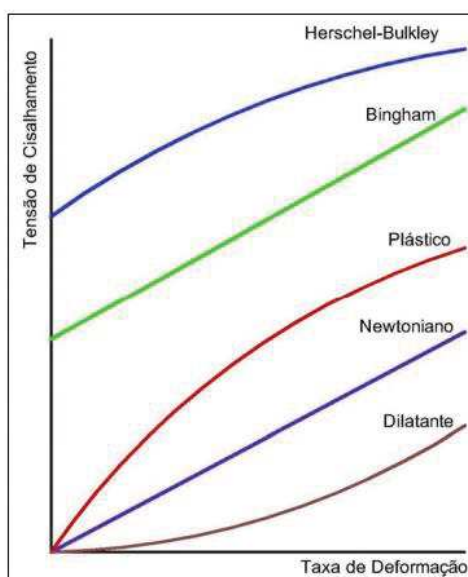
Esta técnica precisa de métodos de mistura adequados para serem reproduzíveis. Portanto, um método de mistura com energia suficiente para separar partículas aglomeradas formadas por forças atrativas é uma condição prévia para os métodos de teste reológico de pastas, argamassas e concretos (PANDOLFELLI *et al.* 2000). Trabalhos anteriores que avaliaram o efeito da energia de mistura no comportamento reológico mostraram que quanto maior a energia de mistura, maior a desaglomeração de partículas (WILLIAMS, SAAK e JENNINGS, 1999; YANG; JENNINGS, 1995). O uso de aditivos superplastificantes também é uma alternativa para desaglomerar partículas, pois age na defloculação e na dispersão das partículas, permitindo o desenvolvimento de misturas cimentícias com baixa segregação e com alta fluidez (AITCIN, 2000).

Ainda assim, algumas propriedades reológicas da pasta, como viscosidade, tensão de cisalhamento, tensão de escoamento, e outros, não são possíveis de se obter pelo ensaio de mini abatimento de tronco de cone. Porém, a utilização de equipamentos automatizados e controlados, como o viscosímetro, é eficiente para a obtenção de informações mais precisas a respeito do fluido em análise.

Camões (2005) explica que o viscosímetro de Brookfield é um dispositivo que contempla um cilindro coaxial, mergulhado no fluido a ensaiar, que realiza um movimento de rotação em torno do seu eixo, sujeito a velocidades angulares constantes diferentes, que estão relacionados com um momento torsor. O cilindro mergulhado no fluido está conectado a um transdutor através de uma haste rígida (*spindle*). Durante o processo de rotação, o atrito do fluido sobre o cilindro faz com que se desenvolva um momento torsor, o qual é apontado pelo transdutor. Ao alcançar o equilíbrio, a força que contraria o movimento é igual à força registada no transdutor. Para cada velocidade angular o viscosímetro de Brookfield regista a respectiva viscosidade aparente,  $\eta_0$ , como se o fluido exibisse um comportamento newtoniano

( $\tau_0 = 0$ ). Fluidos Newtonianos são aqueles que em condições estabelecidas de tensão ou taxa de cisalhamento, a sua viscosidade se conserva constante com a variação da taxa de cisalhamento, como por exemplo, água, óleo mineral, entre outros. E ainda, os fluidos podem ser classificados como não-Newtonianos, aonde a relação entre a taxa de deformação e a tensão de cisalhamento não é constante. (CASTRO *et al.* 2011). Os fluidos não-Newtonianos podem ser subdivididos em fluidos pseudoplásticos, fluidos dilatantes e fluidos Binghamianos ou plásticos. A Figura 8 ilustra os diferentes comportamentos reológicos independentes do tempo.

Figura 8 – Diferentes comportamentos reológicos



Fonte: SCHRAMM (2006).

Diante deste cenário, Tregger *et al.* (2008) destacam que os pesquisadores concentram sua atenção em relacionar propriedades reológicas fundamentais a resultados do mini abatimento de tronco de cone, o qual é amplamente utilizado. Vários estudos publicados mostraram uma forte correlação para pasta de cimento e concreto entre tensão de escoamento e espalhamento final da mistura. A importância de estabelecer essa correlação é evidente, devido ao papel chave que a viscosidade desempenha na determinação da estática e estabilidade dinâmica do concreto fresco (ASSAAD *et al.* 2004).

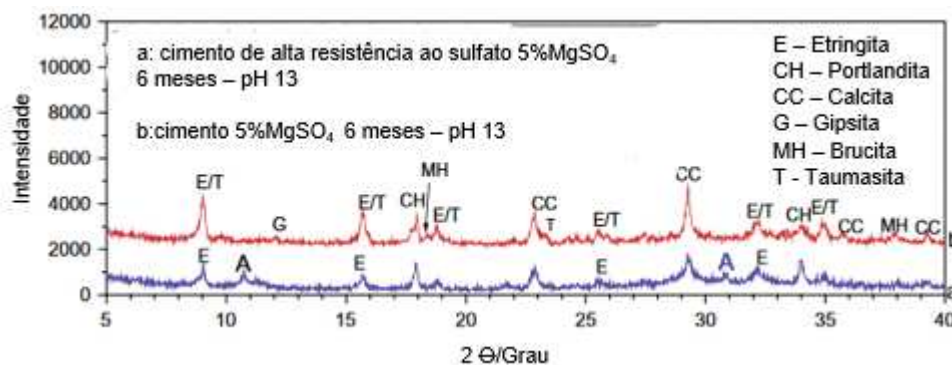
### 2.3.2 Métodos de monitoramento da hidratação de cimentos

Para detectar a presença de novos compostos na microestrutura de materiais cimentícios, alguns autores nos últimos anos, estão utilizando técnicas como a DRX, a TG, a calorimetria de indução isotérmica e métodos de retração para analisar e monitorar a microestrutura e identificar os produtos da interação de adições minerais os produtos da hidratação do cimento Portland (LOTHENBACH *et al.* 2011; BERODIER, 2015; LOU, 2016; ZHOU *et al.* 2017; SOTIRIADIS e TSIVILIS, 2018; BARSI *et al.* 2020).

A DRX é um fenômeno no qual os átomos de um cristal, em virtude de seu espaçamento uniforme, causam um padrão de interferência das ondas presentes em um feixe incidente de raios X. Este ensaio tem como objetivo identificar as fases cristalinas presentes na amostra, através de picos gerados na difração dos raios produzidos pelos átomos característicos do mineral. O resultado da análise é apresentado em forma de gráfico, cujas variáveis são o ângulo  $2\theta$  (eixo horizontal) e a intensidade dos picos difratados (eixo vertical) (BLEICHER E SASAKI, 2000).

Ao investigar o efeito do sulfato de magnésio na formação de TSA, Liu *et al.* (2013) utilizaram a técnica de DRX para identificar os produtos de formação na microestrutura de pastas de cimento expostas a sulfato. Os autores destacam que os padrões de DRX de etringita e taumasita mostram semelhanças. Na Figura 9 é possível observar que há pequenas diferenças nos espaçamentos dos dois picos maiores, em torno de  $9,1^\circ$  e  $16,0^\circ$ . Os autores mencionam ainda que, pode ser difícil distingui-los quando apenas quantidades pequenas estão presentes, uma diferença relativamente clara é que outro pico principal de taumasita em torno de  $23,4^\circ$  em  $2\theta$  está ausente da etringita. Portanto, este pico é um sinal principal para identificar a taumasita no DRX.

Figura 9 - Padrões de DRX de pasta de cimento e pasta de alta resistência a sulfatos expostas a 5% de  $MgSO_4$  durante 6 meses.



Fonte: Adaptado de LIU et al. (2013).

A TG, segundo Alarcon-Ruiz (2005) 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. Os autores comentam que através da curva termogravimétrica (TG) é possível obter a curva termogravimétrica derivada (DTG). A DTG expressa a derivada primeira da variação da massa ( $m$ ) em relação ao tempo ( $dm/dt$ ), sendo registrada em função do tempo ou temperatura. O estudo ainda explica que na curva DTG são obtidos picos cujas áreas são proporcionais a variação de massa da amostra, apresentando informações mais fáceis de visualizar, como eventos sobrepostos, na curva TG.

Estas técnicas de TG e DTG ao serem empregada em misturas cimentícias contendo adições minerais, auxiliam a investigação da influência da adição na quantidade de água quimicamente combinada com relação ao CH, e a outros sais hidratados, como o C-S-H e demais compostos das reações de hidratação (MEHTA e MONTEIRO, 2014). John *et al.* (2019) explicam que a água combinada se refere a água quimicamente combinada pelo ligante durante a evolução da hidratação. O mesmo estudo menciona que a quantificação de água combinada pode ser expressa pela seguinte forma (Equação 10).

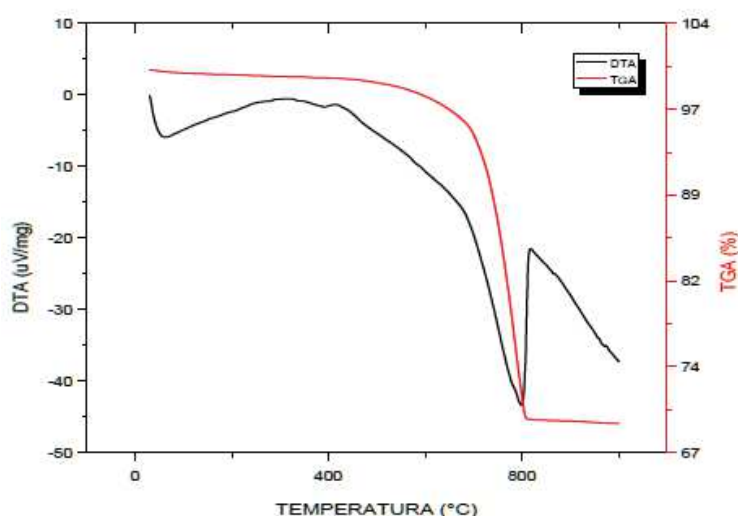
$$Cw = \frac{W_{40} - W_{550}}{W_{550}} \quad \text{[Equação 10]}$$

Onde o  $W_{40}$  e  $W_{550}$  é o percentual de perda de massa em temperatura  $x$ , em graus Celsius. A água combinada é um parâmetro essencial de um cimento e está

relacionada com o acréscimo da fração de sólidos, a qual é responsável pelo desenvolvimento da resistência. Ela mensura a quantidade de hidratação da fração ligante no intervalo entre a mistura e o ensaio. Os autores reforçam que a técnica de termogravimetria é o método de pesquisa mais utilizado para medir água combinada porque fornece mais informações sobre as fases hidratadas, evidenciando pozolanas ou outras reações de materiais cimentícios suplementares.

Marinho *et al.* (2014), ao caracterizarem rochas de calcário dolomítico, utilizaram a técnica de análise térmica para observar a variação da massa no decorrer do aquecimento e as possíveis transformações de origem do calcário. A Figura 10 mostra o resultado da TG apresentada pelos autores. Na temperatura próxima aos 100°C acontece um pico endotérmico, relativo a perda de água. Aos 400°C ocorre uma reação pertinente à perda de hidroxila estrutural da riebequite ( $\text{Na}_2\text{Fe}^{2+}_3 + 3\text{Fe}^{3+}_2\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ ) e aos 800°C acontece a decomposição da dolomita. O estudo ainda salienta que aos 500°C não ocorre perda de massa significativa, porém entre as temperaturas de 500° e 800°C percebe-se uma elevada perda de massa, sendo esclarecida pela decomposição das matérias orgânicas e os voláteis, por meio da reação que ocorre na dolomita, demonstrando uma perda de aproximadamente 30% em massa. É importante destacar, que a principal diferença na análise térmica de um calcário dolomito para um calcário calcítico, por exemplo, é a decomposição térmica referente ao carbonato de magnésio, a qual deve ser observado entre 500 e 600 °C.

Figura 10 – Análise térmica de dolomita

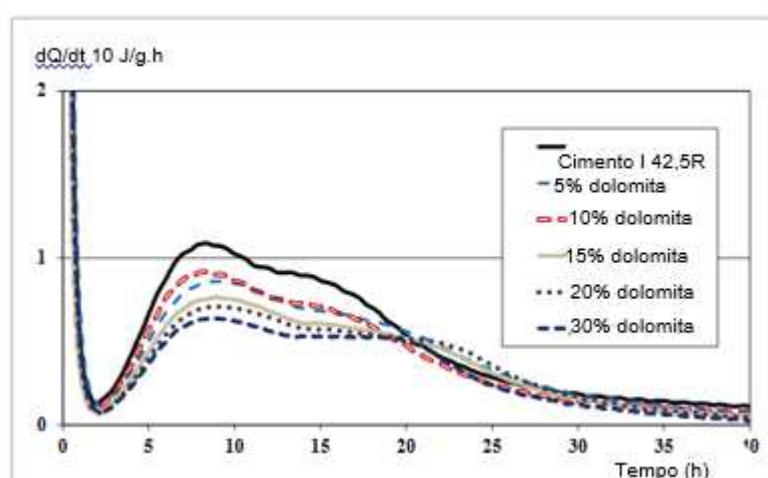


Fonte: Marinho *et al.* (2014)

A calorimetria, por sua vez, permite avaliar a termodinâmica de uma reação química, isto é, a quantidade de energia (na forma de calor) liberada ou absorvida por uma reação (ATKINS, 2003). Quarcioni (2008) menciona que a reatividade do cimento e a influência da nanossílica, bem como das adições minerais, podem ser avaliadas pela evolução da hidratação. O estudo ainda explica que, na calorimetria de condução isotérmica, o calor liberado na hidratação do cimento é quantificado diretamente pelo monitoramento do fluxo de calor da pasta, quando este e o seu meio ambiente circundante são, simultaneamente, mantidos em condições isotérmicas, sem a aceleração provocada pelo calor liberado. De acordo com a ASTM C 1679 (2009), os estudos em pastas são favoritos quando se tem a finalidade de explorar a mecânica das reações exotérmicas, pois consegue-se picos significativos para cada configuração particular de calorimetria.

Ao analisar o efeito da dolomita na hidratação do cimento, Szybilski e Nocuń-Wczelik (2015) utilizaram a técnica de calorimetria para observar a velocidade de hidratação da pasta. A investigação dos autores percebe que a presença de dolomita em até 30% na mistura não prolonga o período de indução e a taxa de calor relacionado à quantidade de cimento puro é maior nas pastas com dolomita. Isso significa que a hidratação do cimento é desacelerada na presença de dolomita, conforme apresentado na Figura 11.

Figura 11 - Taxa de evolução de calor em pastas de cimento com dolomita produzidas com relação a/c = 0,4



Fonte: Adaptado de Szybilski e Nocuń-Wczelik (2015)

Materiais cimentícios apresentam variação dimensional durante a hidratação, uma vez que os produtos ocupam espaços diferentes em comparação com os reagentes, podendo retrair ou expandir. Swayze (1942) descreveu o princípio para medir a retração química, também chamado de dilatometria, o qual consiste na medição da mudança no nível de água (ou óleo) em um tubo inicialmente preenchido, sem que ocorra a troca de material com o meio ambiente. Este princípio de medição foi normatizado através da ASTM C1608 (2012).

Geiker (2016) realizou uma síntese de procedimento utilizado por alguns autores para a elaboração do ensaio de retração química. A Tabela 4 apresenta a comparação de protocolos selecionados para monitorar a retração química de materiais cimentícios.

Tabela 4 – Diferentes procedimentos para o ensaio de retração química

Parâmetros	ASTM C1608 (2012)	Schöler <i>et al.</i> (2014)	Costoya (2008) após Berodier, (2014b)
Temperatura	*Banho-maria, 23,0 ± 0,5°C *Cubra a água com tampa flutuantes *Sala com temperatura controlada (23 ± 2°C)	*Banho-maria, 20°C *Reabasteça o banho de água quando necessário	*Banho-maria, 20°C
Frascos	*Vidro, diâmetro 22 mm, altura 55 mm	*Vidro, diâmetro 20 mm, altura 60 mm	*Plástico, diâmetro 20 mm, altura
Pipeta	*Capacidade de 1,0 mL, graduação ≤ 0,01 mL	*Capacidade de 1 mL, classificação de 0,1 mL	*Capacidade 1 mL
Rolhas	*Borracha *Pipeta é fixada na rolha por usando adesivo adequado	*Borracha *Pipeta é inserida na rolha	-
Água	*Desaerada (fervido e resfriado) *água potável	*Água desionizada decarbonatada (fervida)	-
<b>Pasta de cimento</b>	*5–10 mm (≤ 3 mm se a/c ≤ 0,40) *Vibrando a pasta	*Mistura realizada no misturador por 2 min *10 mm, 3 gramas *Misturado manualmente	* Mistura realizada em misturador de alta velocidade, 1600 rpm por 2 min * < 10 mm de altura, 5 gramas *Misturado manualmente e submetido a banho para remover bolhas de ar



<b>Montagem</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>*Adicione cuidadosamente água desaerada</li> <li>*Coloque a rolha com o pipeta firmemente no frasco de vidro; evitar bolhas de ar aprisionadas</li> <li>*Coloque uma gota de óleo de parafina no topo da pipeta para limitar a evaporação</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>*Adicione cuidadosamente água descarbonatada</li> <li>*Encha o frasco completamente 1 mL de água; encha o tubo de ensaio com óleo de parafina</li> <li>*Frasco de vidro com vedação de rolha de borracha com pipeta</li> <li>*Coloque um pouco de óleo de parafina colorido por cima de água na pipeta para limitar a evaporação e facilitar leituras</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>*Adicione água utilizando o processo de gota a gota afim de minimizar as bolhas na conjunto</li> <li>*Frasco de plástico cheio de vedação com rolha de borracha com pipeta</li> <li>*Coloque algumas gotas de óleo colorido em cima da água usando um seringa</li> </ul>
<b>Número de amostras</b>	*Mínimo duas amostras	*Três amostras	*Três amostras
<b>Registros</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>*Medidas efetuadas manualmente</li> <li>*A cada 30 a 60 minutos nas primeiras 8 h (ponto zero 1 h após a mistura), incluindo 1 h após a mistura, a cada 8 horas, incluindo 24 h após a mistura</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>*Medidas efetuadas manualmente</li> <li>*A cada 30–60 minutos primeiro dia (ponto zero 1 h após a mistura), três leituras no segundo dia, sequência reduzida mais tarde</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>* Medidas por gravação automática por webcam;</li> <li>*A cada 15 min; até 6 meses</li> </ul>

Fonte: Adaptado de Geiker (2016)

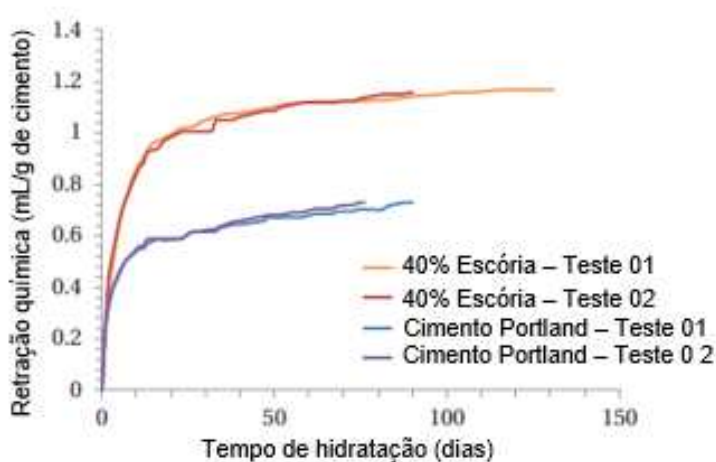
Em sua pesquisa, Zhang *et al.* (2013) realizaram um estudo de monitoramento da retração química em pasta de cimento, comparando o método proposto pela norma ASTM C1608 e um método aprimorado, utilizando diferentes espessuras de pasta de cimento e adicionando uma barra de agitação magnética com o intuito de impedir a formação do esqueleto estrutural da pasta de cimento. O estudo acompanhou por 28 dias as pastas de cimento, e concluiu que o ensaio baseado na ASTM apresentou baixa precisão dos resultados tendo influência direta com a relação a/c e a espessura da pasta. Os autores explicam que este fenômeno pode estar atribuído à geração de vazios na matriz cimentícia e à restrição da formação da estrutura cristalina geradas pelas partículas, especialmente quando foram utilizadas baixas relações a/c e/ou alta



espessura da pasta de cimento. Ainda explicam que, ao adicionar uma barra de agitação magnética para impedir a formação da estrutura esquelética da pasta de cimento, o monitoramento da retração química foi simplificada e apresentou precisão e repetibilidade superiores ao método proposto pela ASTM.

Berodier (2015), também aplicou a técnica de retração química, porém adaptou o procedimento descrito na ASTM C1608, subtendo os frascos de vidro contendo a pasta de cimento em um banho ultrassônico por 30 segundos com a finalidade de remover as bolhas presas na pasta. Em seguida os frascos foram colocados em banho-maria com temperatura de 20° C, utilizou-se três amostras para cada traço estudado e foram monitorados durante seis meses. O autor explica que a retração química está relacionada com as mudanças de volume durante o processo de hidratação. O volume dos hidratos é menor que o volume inicial dos reagentes; isto é, água, cimento e adições minerais. Este efeito é devido à ligação da água nos hidratos, o que diminui o volume total. A partir da Figura 12 é possível perceber que ambas as curvas mostram uma taxa lenta linear em idades superiores a 20 dias. A pesquisa salienta que o mecanismo controlador deste estágio não é bem conhecido e geralmente presume-se que a difusão seja o mecanismo controlador quando o aumento de um dos reagentes se torna limitado. O autor ainda menciona que a técnica de retração química é mais conveniente do que a calorimetria isotérmica para hidratação a longo prazo, uma vez que a medição da retração é cumulativa.

Figura 12 – Retração química ao longo do processo de hidratação



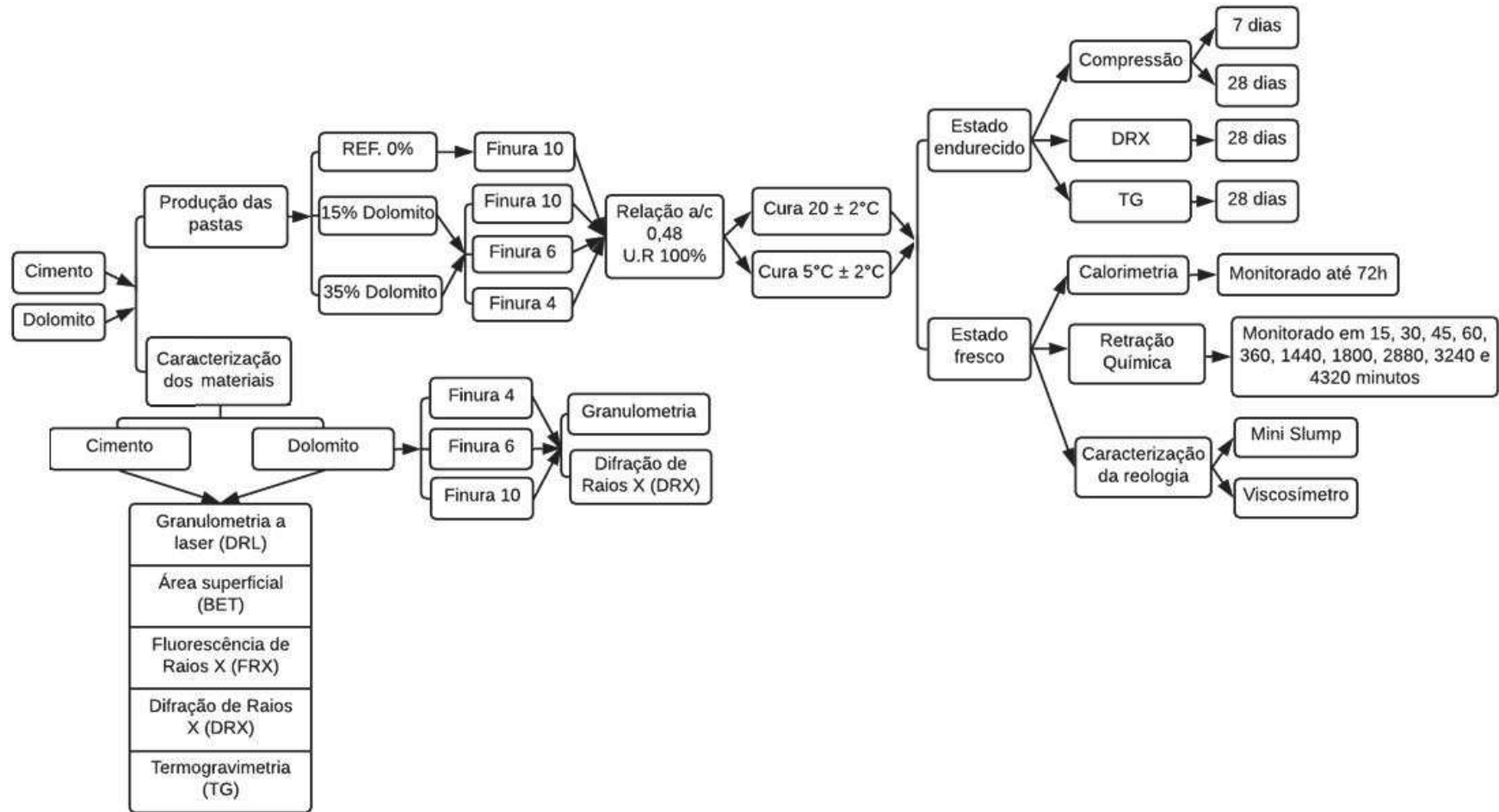
Fonte: Adaptado de Berodier (2015).

### **3 PROGRAMA EXPERIMENTAL**

Este capítulo apresenta o programa experimental desenvolvido no trabalho, incluindo a descrição dos materiais utilizados, com sua preparação e caracterização química e física, e os métodos de ensaio adotados, incluindo a produção das pastas, moldagem e cura, difração de raios-x, análise termogravimétrica, retração química, resistência, calorimetria, viscosidade e análise do empacotamento das misturas.

A Figura 13 apresenta o fluxograma geral do programa experimental da pesquisa, relacionando-se os ensaios aplicados na caracterização dos materiais aglomerantes e das pastas estudadas, evidenciando os ensaios realizados.

Figura 13 – Fluxograma geral do programa experimental



Fonte: Elaborado 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. Considerando os objetivos específicos do trabalho, as caracterizações física, química e mineralógica serão apresentadas no capítulo de resultados (itens 4.1 a 4.3).

#### 3.1.1 Cimento Portland

A escolha do cimento foi baseada pelo fato de possuir menor teor de adições em sua composição, visto que o objetivo da pesquisa é analisar novos produtos de hidratação. O cimento escolhido foi o tipo CP-V ARI, cimento de alta resistência inicial, concedido pela empresa VOTORANTIM.

#### 3.1.2 Fíler Calcário Dolomito

O fíler calcário dolomito utilizado para a realização da pesquisa foi proveniente de doação, fornecida pela empresa FIDA, extraído da fábrica de Caçapava do Sul, RS. Este calcário foi fornecido em sacos de plástico de 50 kg e com granulometria de 18  $\mu\text{m}$ . Foram utilizados dois teores (15% e 35%) de substituição de cimento Portland por calcário dolomito, além do cimento referência sem substituição (0%).

O calcário teve sua granulometria ajustada por moagem, conforme método descrito no item 3.1.3. O critério de moagem estabelecido neste estudo foi obter o d50 igual e duas granulometrias mais finas que o cimento, com a finalidade de potencializar o grau de hidratação e proporcionar os efeitos de nucleação heterogênea.

É importante destacar que após o processo de moagem, o calcário foi seco em estufa a 105°C até constância de massa e depositado em sacos plásticos. O cimento foi retirado da embalagem original e embalado em sacos plásticos armazenados em tonéis lacrados, afim de facilitar o manuseio e minimizar o contato com a umidade.

### 3.1.3 Processo de moagem do calcário dolomítico

Para conseguir obter as faixas granulométricas estabelecidas foi necessário submeter o calcário dolomítico por um processo de moagem. A Tabela 5 indica os parâmetros utilizados de acordo com cada tamanho de partícula. O corpo moedor utilizado em todos os processos foi esferas de alumina de diâmetro de 2 cm.

Tabela 5 – Parâmetros de moagem do calcário dolomítico

Tempo de moagem (h)	Equipamento	Eixo de rolagem	Corpo Moedor	Quantidade de material	Tamanho de partícula ( $\mu\text{m}$ )
4	Moinho de bolas	Horizontal	5 kg	1,5 kg	<b>10</b>
12	Moinho de bolas	Horizontal	5 kg	1,5 kg	<b>6</b>
12	Moinho de bolas	Horizontal	5 kg	1,5 kg	<b>4</b>
1	Moinho excêntrico	Horizontal	210 g	160 g	

Fonte: Elaborado pela autora.

### 3.1.4 Aditivo

O aditivo utilizado na pesquisa foi um superplastificante da GCP do tipo TEC FLOW 8000. Foi determinado o teor máximo de aditivo a ser adicionado com base na massa de cimento e no teor de sólidos para que não houvesse alteração na relação água/cimento das pastas. A Tabela 6 apresenta as informações técnicas do aditivo, segundo o fabricante. Os teores utilizados são apresentados no item 3.4.1.

Tabela 6 – Característica do aditivo superplastificante

Teste	Especificação		Unidades
	Mínimo	Máximo	
Aparência	Líquido laranja		-
pH à 25°C	4,5	6,5	-
Cloretos	-	0,050	%
Teor de Sólidos (H1)	44,35	49,01	%
Peso específico à 25° C	1,08	1,12	$\text{g/cm}^3$

Fonte: Elaborado pela autora.

### 3.1.5 Água

Foi utilizada água proveniente da rede de abastecimento local de São Leopoldo/RS, onde o órgão responsável pela sua potabilidade é o SEMAE.

### 3.2 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DOS MATERIAIS

O ensaio de Espectrometria de Fluorescência de raios X (FRX) foi utilizado para a caracterização química dos materiais. O método empregado foi o de dispersão de energia, com análise qualitativa e quantitativa da composição química dos materiais estudados. A análise química do cimento foi realizada no laboratório de Caracterização e Valorização de Materiais (LCVMAT), localizado na Universidade do Vale do Rio dos Sinos - Unisinos. O equipamento utilizado é um modelo EDX 720 HS, marca Shimadzu. O FRX do calcário foi elaborado no laboratório de Análise de Minerais e Rochas (LAMIR), localizado na Universidade Federal do Paraná, em equipamento Espectrômetro PANalytical Axios Max, em pastilha fundida.

Também se realizou no LCVMAT análise térmica do cimento e do calcário, com a finalidade de complementar a caracterização dos materiais. A análise térmica foi realizada em termobalança PerkinElmer, modelo STA 8000, utilizando cadinhos de alumina, preenchido por aproximadamente 20 mg de material. Adotou-se uma taxa de aquecimento de 10 °C/min em atmosfera de N<sub>2</sub>, com faixa de temperatura de 25 a 1000 °C.

### 3.3 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DOS MATERIAIS

Para a realização da caracterização física dos materiais foram utilizadas três técnicas: área superficial específica por adsorção de nitrogênio (BET), massa específica por picnometria a gás hélio e granulometria por difração a laser, todas estas realizadas no laboratório LCVMAT.

A técnica de BET foi determinada pelo equipamento TriStar II Plus da marca Micromeritics®. A massa específica foi caracterizada por picnometria a gás hélio pelo equipamento Picnômetro modelo AccuPyc II 1340 da Micromeritics®. Para o ensaio de granulometria por difração a laser utilizou o equipamento Microtac modelo S3500, analisado por via úmida e solvente álcool isopropílico.

### 3.4 MÉTODOS DE ENSAIO

A seguir serão apresentados os métodos de ensaio que foram utilizados para no desenvolvimento da pesquisa.

### 3.4.1 Produção das pastas de cimento

Nesta pesquisa, investigou-se pastas de cimentos produzidas com filler de calcário dolomito. Optou-se por trabalhar com pasta de cimento para evitar outros compostos, como agregado miúdo e graúdo, que possam interferir no processo de hidratação e aumentar o número de variáveis do estudo.

As pastas de cimento foram produzidas na sala climatizada no Laboratório de Materiais de Construção (LMC), na Unisinos. A sala tem temperatura controlada de  $21^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$  e umidade relativa de  $60\% \pm 10\%$ .

A mistura das pastas foi realizada em um mixer, através da adaptação de uma Tupia Modelo RT 0700c marca Makita, um conjunto de haste e hélice tipo “Cowles” de 35mm de diâmetro e copo Becker plástico. A mistura foi realizada a 10.000 rpm que equivale a velocidade mais baixa do equipamento.

A mistura foi realizada 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.

Foi fixado a relação a/c de 0,48 para todas as pastas, com a consistência ajustada com aditivo superplastificante em função da pasta de referência, com limite de espalhamento de  $70 \pm 3\text{mm}$ . O método utilizado para determinar a consistência foi o mini slump test ou mini abatimento de tronco de cone, desenvolvido por Kantro (1980). O ensaio foi realizado sobre uma placa de vidro sobre papel milimetrado, onde são medidos o diâmetro horizontal, o diâmetro vertical e uma diagonal da pasta de cimento, posteriormente foi calculado o diâmetro médio.

A Tabela 7 apresenta as proporções de mistura e parâmetros de dosagem das pastas. É importante destacar que as amostras foram identificadas como REF5 (pasta referência curada a  $5^{\circ}\text{C}$ ), REF20 (pasta referência curada a  $20^{\circ}\text{C}$ ), D15F10 (15% de substituição de dolomita com finura  $10\mu\text{m}$ ), D15F6 (15% de substituição de dolomita com finura  $6\mu\text{m}$ ), D15F4 (15% de substituição de dolomita com finura  $4\mu\text{m}$ ), D35F10 (35% de substituição de dolomita com finura  $10\mu\text{m}$ ), D35F6 (35% de substituição de dolomita com finura  $6\mu\text{m}$ ) e D35F4 (35% de substituição de dolomita com finura  $4\mu\text{m}$ ).

Tabela 7 – Proporções de mistura e parâmetros de dosagens

Amostra	Teor (%)	Relação a/c	Finura ( $\mu\text{m}$ )	Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )	Cimento (g)	Dolomito (g)	Água (g)	Aditivo (g)	Mini Slump Test (mm)
REF5	0	-		5	300	0	144	0	69
				20	300	0	144	0	
				5	300	0	144	0	
				20	300	0	144	0	
				5	300	0	144	0	
D15F10			10	5	255	45	122,2	0,207	71
				20	255	45	122,2	0,207	
D15F6	15	0,48	6	5	255	45	122,2	0,270	70
				20	255	45	122,2	0,270	
D15F4			4	5	255	45	122,2	0,270	72
				20	255	45	122,2	0,270	
D35F10			10	5	195	105	93,6	0,598	72
				20	195	105	93,6	0,598	
D35F6	35		6	5	195	105	93,6	0,643	72
				20	195	105	93,6	0,643	
D35F4			4	5	195	105	93,6	0,682	69
				20	195	105	93,6	0,682	

Fonte: Elaborado pela autora.

### 3.4.2 Moldagem e cura dos corpos de prova

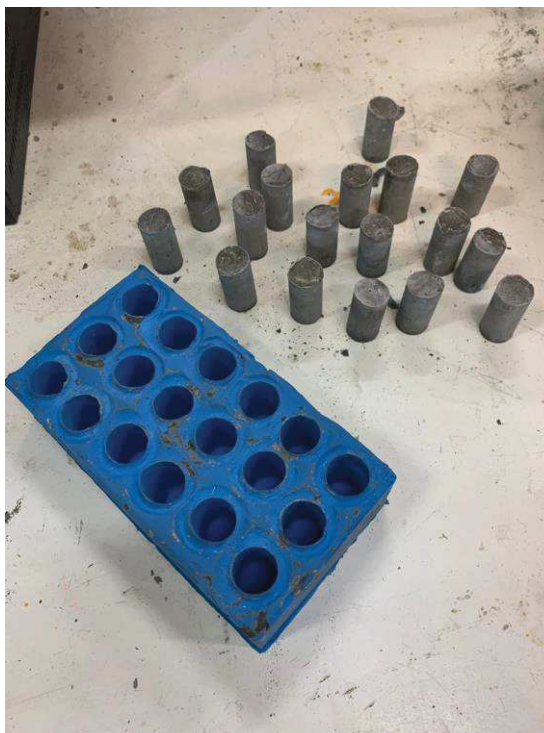
As pastas foram moldadas em forma de silicone, com corpos de provas cilíndricos de diâmetro 16,5 mm e altura de 33 mm (Figura 14). A moldagem dos corpos de prova foi em camada única e adensadas durante 1 minuto na potência mais baixa do agitador de peneiras da marca Bertel, máquina 1204 e série 9704, para a remoção de bolhas de ar.

Após 24h foram desmoldadas, identificadas e armazenadas em sacos plásticos com água fechados hermeticamente e acondicionadas no ambiente de cura até a data de cada ensaio. As amostras foram submetidas a duas condições de temperatura, a 20° C e 5° C (variação de  $\pm 5^{\circ}\text{C}$ ), com umidade relativa de 100%. É importante destacar que as amostras foram colocadas nas temperaturas de cura logo após a moldagem. As amostras a 5°C foram acondicionadas em uma câmara fria.

As amostras cilíndricas ainda passaram pelo processo de retificação das faces superior e inferior. Este processo foi realizado em lixadeira de bancada de disco 300 mm, da marca MAKSIWA, com lixa de gramatura 80 mm.



Figura 14 – Forma de Silicone



Fonte: Elaborado pela autora.

### 3.4.3 Difração de raios X (DRX)

O ensaio de DRX foi empregado para analisar a caracterização do filer dolomítico, e para identificar os compostos cristalinos, como a presença de etringita e taumasita nas amostras. O ensaio foi realizado em difratômetro da marca PANalytical modelo Empyrean no Instituto Tecnológico de Micropaleontologia – itt FOSSIL, localizado na Universidade do Vale do Rio dos Sinos - Unisinos. Os difratogramas resultantes para as todas as amostras foram obtidos através de uma fonte de cobre, com tensão de operação de 40kV e corrente de 40mA, com intervalo angular variando de 5 a 100°, com passo de 0,1 e tempo de 50s em cada passo.

Os difratogramas foram interpretados com o auxílio do software Highscore Plus versão 2.0. Para a interpretação dos picos foi utilizada a base de dados PDF2 2003 dentro do software. A Tabela 8 apresenta as fichas catalográficas usadas neste estudo. Adotou-se uma mesma ficha catalográfica para todas as misturas analisadas, com o objetivo de fazer uma comparação direta entre elas. A ficha catalográfica de cada mineral foi definida a partir da pasta referência (CP V) e do calcário dolomítico. A interpretação do difratograma completo foi realizada no intervalo entre 5 e 60° (2 $\theta$ ).

Tabela 8 – Fichas Catalográficas

Nome do composto químico	Fórmula química	Mineral	Ref. Ficha (Code)	2 $\theta$
Hidróxido de silicato de alumínio, titânio, potássio e magnésio	$K_2(Fe_{2.786}Mg_{2.321}Ti_{0.550}).(Al_{2.413}Si_{5.587}O_{20}).(OH)_4$	Biotite	01-083-1366	8,76
Cloreto de silicato de alumínio e cálcio	$Ca_{1.5}((Al_2Si_4)O_{12})Cl$	Chabazite	01-085-1063	9,4
Óxido de silicato de cálcio	$Ca_3(SiO_4)O$	Calcium Silicate Oxide	01-073-0599	34,3
Carbonato de cálcio	$CaCO_3$	Calcite	01-072-1214	29,4
Óxido de alumínio e cálcio	$C_2H_2CaO_4.Al_2O_3.3CaO.11H_2O$	Calcium Aluminum Oxide Formate Hydrate	00-041-0725	10,9
Carbonato de cálcio e magnésio	$CaMg(CO_3)_2$	Dolomite	01-075-1759	31
Óxido de silício	$SiO_2$	Quartz	01-085-0930	26,6
Hidróxido de cálcio	$Ca(OH)_2$	Portlandite	00-004-0733	34,1
Silicato de alumínio e magnésio	$Mg_2Al_{3.96}Si_{5.04}O_{18}$	Magnesium Aluminum Silicate	01-075-1439	10,5
Sulfato de cálcio hidratado	$CaSO_4(H_2O)_2$	Gypsum	01-076-1746	11,7
Carbonato de sulfato de silicato de cálcio hidratado	$(Ca_3Si(OH)_6).(H_2O_{12}).(SO_4).(CO_3)$	Thaumasite	01-073-0965	9,26
Hidrato de cálcio e sulfato de alumínio hidratado	$Ca_6(Al(OH)_6)_2(SO_4)_3(H_2O)_{25.7}$	Ettringite	01-072-0646	9,06
Hidrato de Silicato de Alumínio, Magnésio e Cálcio	$Ca_{18.56}Mg_{8.64}(Al_{92}Si_{100}O_{384})(H_2O)_{109.4}$	Zeolite	01-079-1130	6,1

Fonte: Elaborado pela autora.

A interrupção da hidratação das pastas para DRX foi realizada aos 28 dias de idade, e o procedimento utilizado é descrito por Deschner *et al.* (2012), Schöler *et al.* (2015) e Frohlich (2019). No primeiro momento, a amostra foi moída em almofariz de ágata; com a amostra já em pó, permaneceu em imersão em álcool isopropílico durante 15 minutos; depois foi removida a parte líquida e realizada uma rápida

lavagem com éter etílico, a fim de remover qualquer impureza. Por fim, a amostra foi armazenada em estufa à 40°C até a secagem total, por aproximadamente 15 minutos. As amostras foram levadas imediatamente após a interrupção da hidratação para as análises.

#### 3.4.4 Análise termogravimétrica

As técnicas de TG e DTG foram empregadas para analisar o desenvolvimento da hidratação do cimento por quantificação dos compostos hidratados formados e para obter a quantidade de água quimicamente combinada referente aos hidratos.

O ensaio foi realizado conforme exposto no item 3.2, as amostras foram ensaiadas aos 28 dias e o procedimento de interrupção da hidratação foi o mesmo descrito no item 3.4.3.

Para quantificar a perda de massa (PM) de portlandita na curva de TG/DTG foi utilizado o método da integral, o mesmo apresentado por Villagrán-zaccardi *et al.* (2017) e Fröhlich (2019), que utiliza a área do pico, entre 400° e 500°C, da curva DTG, em percentual (Equação 11), usando as massas moleculares de portlandita ( $m_{Ca(OH)_2} = 74 \text{ g/mol}$ ) e água ( $m_{H_2O} = 18 \text{ g/mol}$ ). Para encontrar o valor da área do vale foi utilizado o software *Origin*.

$$Ca(OH)_2 = \frac{Ca(OH)_2_{medido}}{1-H_2O} = \frac{Ca(OH)_2_{medido}}{PM \text{ a } 500^\circ} \quad [\text{Equação 11}]$$

O teor de água combinada das amostras foi calculado de acordo com procedimento descrito no item 2.3.2, pela equação 10. Porém, é importante ressaltar que se utilizou o percentual de PM nas temperaturas de 40°C e 500°C, adequando-se aos resultados deste estudo.

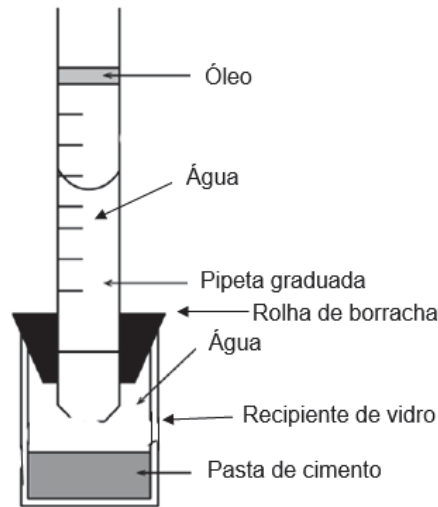
#### 3.4.5 Retração química

Este princípio de medição de retração química é normatizado através da ASTM C1608 (2012). Para realizar este procedimento foi adaptado o método descrito na norma e adotou-se as seguintes etapas:

- 1) Mistura das pastas, conforme descrito no item 3.4.1;
- 2) Foi colocado 5g de pasta dentro de um recipiente de vidro, medindo 2 cm diâmetro e 5 cm altura;
- 3) O recipiente de vidro com pasta foi preenchido com água (que passou anteriormente por um processo de fervura e resfriamento rápido, com o objetivo de eliminar o ar);
- 4) O recipiente de vidro foi vedado com um sistema de rolha de borracha combinada a uma pipeta com graduação de 0,01 ml;
- 5) Na extremidade superior da pipeta foi introduzido uma pequena quantidade de óleo, afim de evitar a evaporação da água;
- 6) Após os recipientes vedados e com óleo, as amostras eram direcionadas para duas condições de temperatura;
- 7) As amostras direcionadas a 5°C, eram mantidas dentro de uma câmara fria e as amostras de 20°C, permaneceram em banho-maria com temperatura controlada de 20°C ± 2°C;

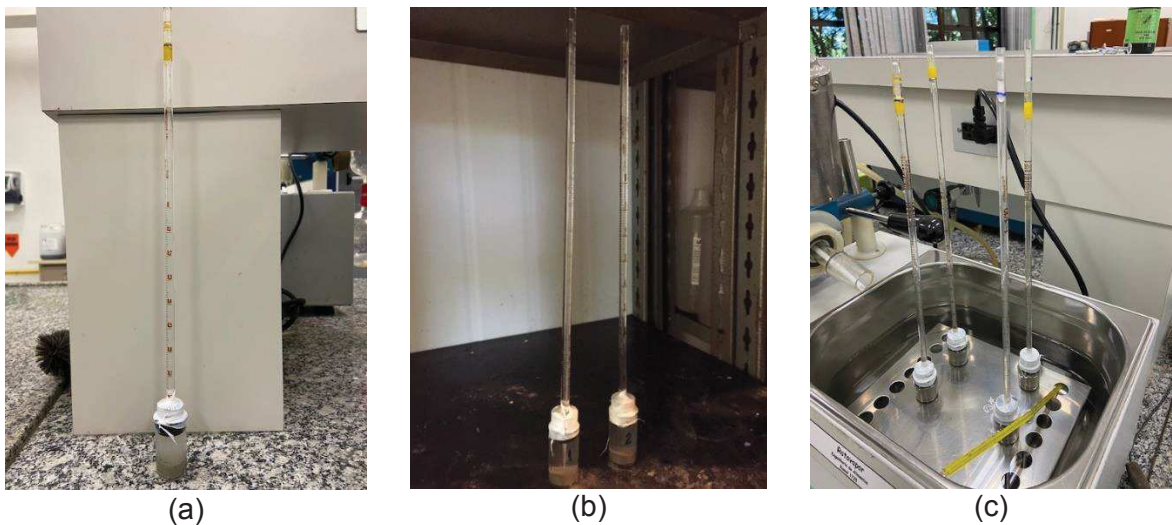
Este ensaio foi empregado com o intuito de verificar a retração química da pasta ainda no estado fresco. O ensaio foi realizado no laboratório de Análises Ambientais e no laboratório de Análises em Alimentos, na Universidade do Vale do Rio dos Sinos - Unisinos. Foram produzidas duas amostras para cada traço. As medições foram efetuadas a cada 15 min na primeira hora, e posteriormente monitoradas em 6 h, 24h, 30h, 48h, 54h e 72h, totalizando 3 dias de monitoramento. A Figura 15 representa o esquema de produção das amostras. A Figura 16 ilustra as amostras prontas em cada temperatura analisada. É importante salientar que a fita branca que aparece nas imagens, é uma fita veda rosca utilizada para vedar por completo o sistema da pipeta com a rolha de borracha.

Figura 15 – Ilustração do procedimento de preparo das amostras



Fonte: Adaptado de ASTM C1608 (2012).

Figura 16 – Amostras do ensaio de retração química: (a) amostra pronta, (b) amostras acondicionadas a 5°C e (c) amostras em banho-maria em 20°C



Fonte: Elaborado pela autora.

### 3.4.6 Resistência à compressão axial

A resistência mecânica foi avaliada a partir do ensaio de resistência à compressão, adaptando a norma NBR 7215 (ABNT, 2019). As pastas foram preparadas, moldadas e armazenadas conforme descrito nos itens 3.4.1 e 3.4.2. Para este ensaio as amostras foram monitoradas aos 7 e 28 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. O ensaio foi executado na prensa EMIC – INSTRON, modelo DL-200, classe I, com capacidade de carga de 2000kgf, com erro menor que 0,5% faixa de velocidade de 0,01 a 1000mm/min. Para este ensaio foi aplicada velocidade de carregamento de 0,008mm/s.

#### 3.4.7 Calorimetria de condução isotérmica

O ensaio de calorimetria isotérmica foi realizado em um calorímetro modelo TAMAir, TA Instruments, localizado no Laboratório de Inovação em Cimentos Ecoeficientes (LINCE), na Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Esta técnica foi programada com objetivo de monitorar a velocidade de hidratação das pastas.

Para a execução deste ensaio as misturas das pastas foram realizadas conforme o item 3.4.1, 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 uma ampola e lacradas. Após este procedimento, a ampola era inserida no equipamento para aquisição dos dados. Foram produzidas uma ampola para cada traço e monitoradas durante 72 horas. Destaca-se que este ensaio foi realizado somente na temperatura de 20° C, pois o equipamento não estabilizava na temperatura de 5° C.

#### 3.4.8 Viscosidade

O estudo reológico da pasta de cimento é relevante pois permite conhecer as propriedades do fluido e como este vai se portar durante o processo de bombeamento de um concreto ou argamassa, por exemplo. A viscosidade da matriz é outro ponto de ênfase no entendimento do comportamento reológico do concreto, visto que quanto menor for sua viscosidade, mais rápida e acessível será a fluidez da mistura. Cabe ressaltar que em misturas cimentícias de baixo teor de pasta, se esta pasta for muito viscosa, a mobilidade será baixa (DAMINELI, 2013).

O instrumento de medição das misturas para a avaliação quantitativa de propriedades reológicas das pastas de cimento foi o Viscosímetro Brookfield DV – II Pró. O ensaio foi executado no laboratório de Polímeros, na Universidade do Vale do Rio dos Sinos – Unisinos.

Para a realização do ensaio, as pastas de cimento foram preparadas conforme descrito no item 3.4.1 e seguiu-se o procedimento:

- 1) Utilização do spindle SC4-31, com diâmetro de 11,76 mm, comprimento lateral 25,15 mm, comprimento efetivo 30,68, com velocidade (RPM) controlada de 20 a 0,3 e temperatura definida de 20°C;
- 2) O recipiente utilizado para inserção da pasta de cimento tem volume máximo de 16ml de amostra, o mesmo com compartimento removível com RTD integrado ao Sensor de Temperatura e cabo conector;
- 3) Após o recipiente com pasta era colocado no equipamento;
- 4) Com auxílio do programa computacional específico para o viscosímetro (Rheocalc), se iniciava as medições pré-determinadas, com 10 medidas nos pontos para aceleração e 10 pontos para desaceleração seguindo as velocidades em RPM do spindle;
- 5) Cada ensaio era realizado no tempo de 30 minutos após a mistura;
- 6) Após a finalização de cada teste, o spindle SC4-31 e o recipiente para inserção da pasta de cimento, eram lavados para que fosse totalmente removido o excesso de pasta de cimento.

Os testes mediram a tensão de cisalhamento durante a aceleração e desaceleração das pastas trazendo uma curva reológica de ida-e-volta. Sendo assim, foram obtidos os seguintes parâmetros reológicos: viscosidade (cP); tensão de cisalhamento, taxa de cisalhamento; rotação e torque; e área de histerese, que mede a diferença entre as curvas de aceleração e desaceleração.

O equipamento utiliza diversos modelos matemáticos para apresentar o expoente que define o comportamento reológico do material em termos de dilatância ou pseudoplasticidade, sendo adotados neste trabalho os modelos Herschel-Bulkley e Binghamiano. É importante salientar que este ensaio foi realizado somente na temperatura de 20°C, pois na temperatura de 5°C o equipamento apresentava erro nas leituras.



### 3.4.9 Análise do empacotamento das misturas

Com o objetivo de investigar o empacotamento entre os materiais presentes nas misturas estudadas, utilizou-se o software EMMA (Elkem Materials Mixture Analyzer), o qual permite avaliar o empacotamento de partículas através do controle das distribuições granulométricas destas composições. Este programa é fornecido gratuitamente e, dentre os dois modelos disponíveis, optou-se pelo modelo de empacotamento A&A Modificado (Andreassen Modificado), que determina uma curva granulométrica ideal a ser empregada na mistura, conforme a Equação 12 (WALKER,2003).

$$\frac{PAD}{100\%} = \frac{D^q - D_{min}^q}{D_{máx}^q - D_{min}^q} \quad \text{[Equação 12]}$$

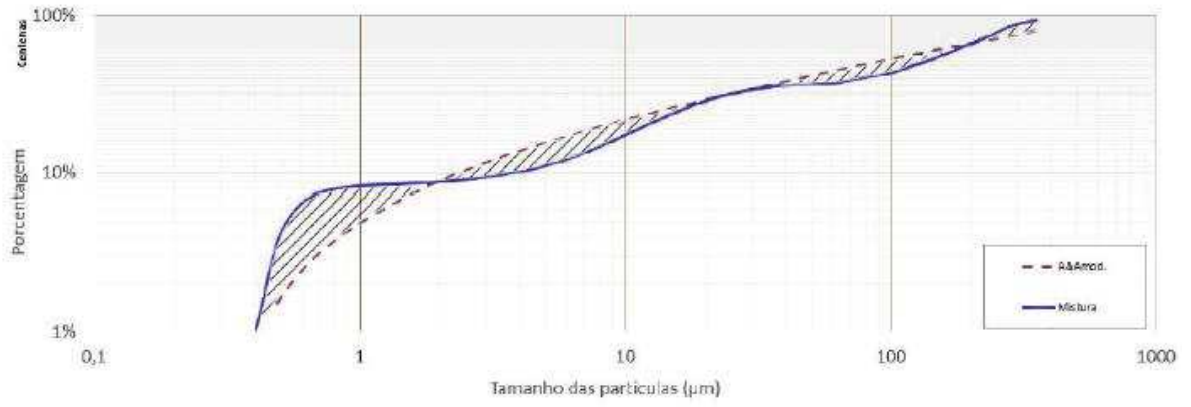
Onde: PAD = Percentual acumulado do diâmetro avaliado; D = Diâmetro a ser avaliado em mm; D<sub>máx</sub> = Diâmetro da maior partícula em mm; D<sub>min</sub> = Diâmetro da menor partícula em mm; q = coeficiente de distribuição.

Ao inserir estes dados no software é possível gerar uma curva que corresponde ao empacotamento ideal da mistura. Para esta pesquisa foram utilizados os seguintes parâmetros: menor diâmetro de partícula (0,48 µm), maior diâmetro de partícula (74 µm) e valor do coeficiente q igual a 0,25, pois a literatura recomenda este valor para partículas ultrafinas (OLIVEIRA et al. 2000). A partir destas definições foi possível gerar as curvas de empacotamento de todas as misturas.

Após a geração das curvas também calculou-se o índice de desvio de empacotamento (IDE) das misturas. O método de cálculo é proposto por Christ (2019). A Figura 17 apresenta um exemplo do cálculo do IDE, o qual é calculado a partir das áreas geradas entre as curvas de empacotamento ideal e as curvas de empacotamento reais das misturas (área hachurada).



Figura 17 – Cálculo do IDE



Fonte: Christ (2019).

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

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

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DOS MATERIAIS

As caracterizações químicas dos materiais utilizados nesta pesquisa estão apresentadas na Tabela 9.

Tabela 9 – Caracterização química dos materiais

Composto químico	Teores (%)	
	CP V	Calcário Dolomito
SiO <sub>2</sub>	16,56	12,26
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,56	0,92
FeO <sub>3</sub>	4,23	0,74
CaO	60,60	28,72
Na <sub>2</sub> O	1,21	0,09
TiO <sub>2</sub>	0,51	0,04
K <sub>2</sub> O	2,10	0,14
<b>MgO</b>	1,87	<b>20,11</b>
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,09	0,02
SO <sub>3</sub>	2,11	N.D.
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,01	N.D.
MnO	0,15	0,03
SrO	0,36	0,01
ZnO	0,04	N.D.
PF	7,61	37,43

N.D. = não detectado

Fonte: Elaborado pela autora

O calcário em estudo apresentou 28,72% de CaO e 37,43% de perda ao fogo. O teor de óxido de cálcio elevado, em relação aos outros compostos químicos que compõem o calcário, pode ser associado a presença predominante de CaCO<sub>3</sub> no material. A perda ao fogo encontrado pode ser correlacionada a perda CO<sub>2</sub> devido ao processo de descarbonatação do carbonato de cálcio que ocorre durante o ensaio. O teor de MgO foi de 20,11%, portanto é classificado como **calcário dolomito** conforme descrito por Bissell e Chilingar (1967), por apresentar teor de MgO entre 19% a 22%.

A partir dos teores de CaO e MgO é possível, através de cálculo estequiométrico<sup>1</sup> (Equação 13 e Equação 14), estimar as quantidades de carbonato de cálcio e de magnésio presentes na amostra:

$$0,56\text{g CaO} = 28,72\%$$

$$1\text{g CaCO}_3 = x \quad \text{[Equação 13]}$$

$$\text{Então, } x = 51,3\% \text{ de CaCO}_3$$

$$0,48\text{g MgO} = 20,11\%$$

$$1\text{g MgCO}_3 = x \quad \text{[Equação 14]}$$

$$\text{Então, } x = 41,9\% \text{ de MgCO}_3$$

A Figura 18 apresenta a curva de DTG do calcário dolomito, onde é possível observar que até 600°C não ocorre perda de massa significativa, porém em torno de 800°C é visível o pico de decomposição do dolomito, com perda de massa em torno de 83,92%, o que conforme Makó e Juhász (1999) representa as etapas de decomposição da dolomita em MgO e CaO. Além disso, não é possível diferenciar a descarbonatação desses óxidos, uma vez que esse fenômeno tende a ocorrer na mesma faixa de temperatura (KRISHNAN e BISHNOI, 2018). As porcentagens supracitadas foram obtidas pelo método tangencial apresentado por Lothenbach *et al.* (2016).

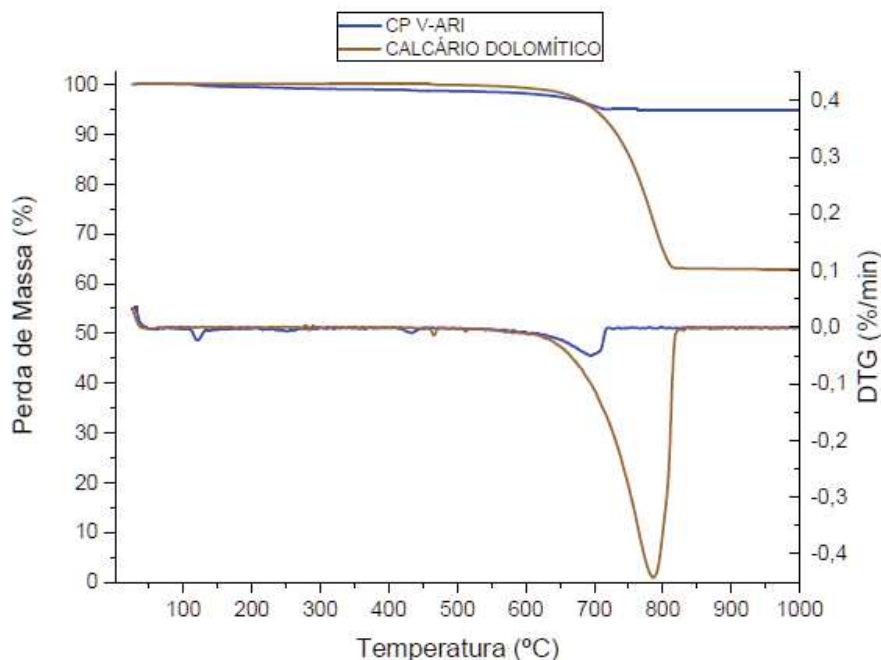
O cimento CP V, utilizado nesta pesquisa, foi produzido durante a vigência da NBR 16697 (ABNT, 2018), que estabelece perda ao fogo (PF) máxima de 6,5%. O resultado de perda ao fogo alcançado foi de 7,61%, acima do permissível. A partir da análise térmica do cimento, apresentada na Figura 18, observa-se que na faixa entre 100°C e 150°C ocorre uma perda de massa que pode ser atribuída à presença de etringita, o que foi comprovado no item 4.3. Entre 400 e 500°C ocorre uma perda de massa relacionada à portlandita, equivalente a 0,63%, o que segundo Dubina *et al.* (2011) se deve à formação de Ca(OH)<sub>2</sub> a partir da pré-hidratação da cal livre, o que também é validado no item 4.3. Por fim, entre as temperaturas de 550°C e 1000°C acontece uma perda de massa relacionada à uma descarbonatação de 8,43%. As

---

<sup>1</sup>  $1\text{g CaCO}_3 \rightarrow 0,56\text{g CaO} + 0,44\text{g CO}_2$   
 $1\text{g MgCO}_3 \rightarrow 0,48\text{g MgO} + 0,52\text{g CO}_2$

porcentagens supracitadas também foram obtidas pelo método da integral segundo Lothenbach *et al.* (2016).

Figura 18 – Análise térmica do cimento e do calcário



Fonte: Elaborado pela autora

## 4.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DOS MATERIAIS

O parâmetro de finura do cimento influencia significativamente na reação do cimento com a água, pois quanto mais fino ele for, mais rápido irá reagir, portanto quanto menor for a dimensão da partícula mais reativo será (MEHTA e MONTEIRO, 2011). As partículas finamente moídas produzem dois efeitos físicos na pasta de cimento, o efeito fíler e a nucleação heterogênea, que fazem com que estas pequenas partículas preencham o espaço vazio entre os grãos de cimento, transformando seu empacotamento e acarretando uma alteração da porosidade inicial da pasta (CYR *et al.* 2006). Por isso, o critério de moagem definido neste estudo foi que o calcário utilizado como substituição ao cimento atingisse valores de d50 igual e menores do que o cimento.

Os resultados da caracterização física dos materiais estão apresentados na Tabela 10. Buscou-se trabalhar com os valores de d50 do calcário próximo ao do cimento e duas outras granulometrias mais finas (6 $\mu$ m e 4 $\mu$ m) com a finalidade de investigar a reatividade das partículas e o seu empacotamento.

Tabela 10 – Caracterização física dos materiais

Parâmetros	CP-V	Dolomito natural <sup>2</sup>	Dolomito moagem 4h	Dolomito moagem 12h	Dolomito moagem 12 + 1h	
Área específica (m <sup>2</sup> /g)	1,64	1,86	3,55	3,10	7,12	
Massa específica (g/cm <sup>3</sup> )	2,94	2,81	2,79	2,78	2,77	
Análise granulométrica (µm)	d10	3,64	4,12	3,37	1,68	1,17
	d50	<b>10,26</b>	<b>17,86</b>	<b>10,69</b>	<b>6,64</b>	<b>3,99</b>
	d90	24,66	66,70	26,39	19,8	12,02

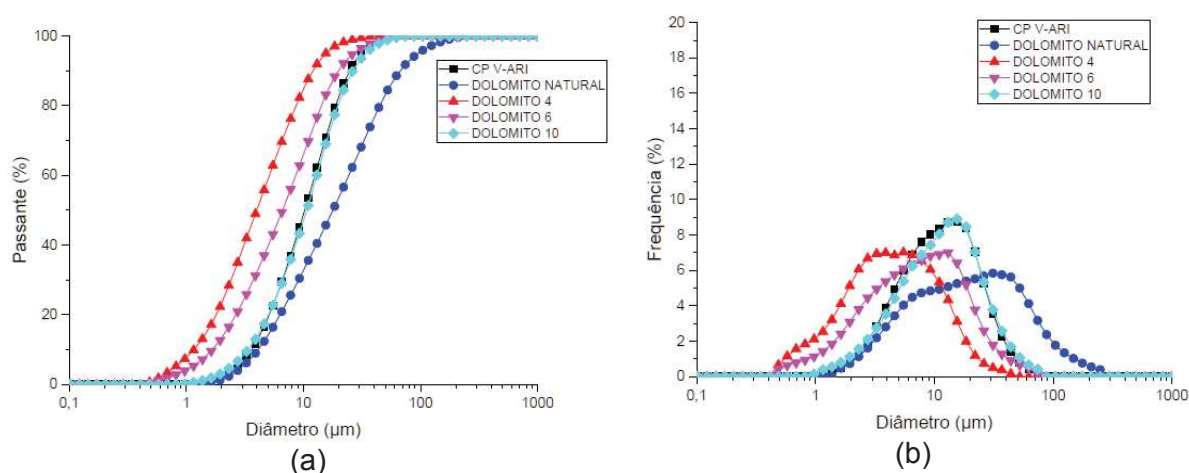
Fonte: Elaborado pela autora

A dureza Mohs do calcário dolomito, conforme Barros (2019), encontra-se na faixa de 3,5 a 4,0 enquanto o calcário calcítico tem dureza 3,0, ou seja, o dolomito tende a ser mais resistente ao desgaste do que o calcário calcítico, dificultando a moagem.

O processo de moagem do calcário dolomito está descrito no item 3.1.3. A redução do tamanho das partículas de calcário foi limitada a 12h em função da aglomeração das partículas e da limitação do equipamento. Desta forma, a opção de processar mais 1h no moinho excêntrico, foi bem sucedida chegando-se à finura na faixa de 4 µm. As curvas de distribuição granulométrica do calcário dolomito e do cimento CP V, são apresentadas na Figura 19 e atendem aos parâmetros do programa experimental.

<sup>2</sup> É apresentada aqui também a caracterização do calcário dolomito natural, porém este não foi utilizado nas produções das pastas, pois sua granulometria não estava de acordo com as premissas estabelecidas neste estudo.

Figura 19 – Curvas de distribuição granulométrica dos materiais: (a) frequência acumulada e (b) frequência



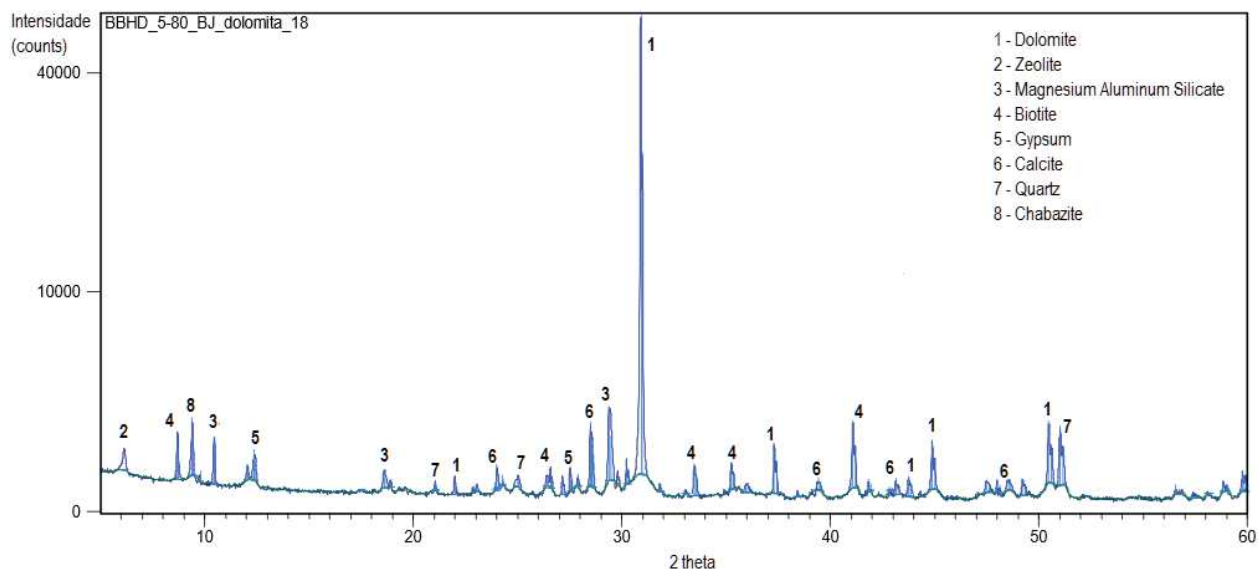
Fonte: Elaborado pela autora

Os resultados de área específica (BET), indicam que o dolomito tem área superficial próximo à do cimento, o que está relacionado à necessidade de inserir nas pastas de cimento que continham partículas de dolomito, uma quantidade maior de aditivo (Tabela 6) para manter-se a consistência, visto que, quanto menor o tamanho do grão, maior é a área de superfície específica e, portanto, maior a quantidade de água necessária para homogeneizar todos os grãos.

#### 4.3 CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA DOS MATERIAIS

A caracterização mineralógica dos materiais foi realizada através da técnica de DRX. Na Figura 20 é apresentado o difratograma do calcário dolomito, no qual foi identificado o principal pico cristalino de dolomito, estando de acordo com os resultados obtidos na FRX (Tabela 9) e com o estudo de Souza e Bragança (2013).

Figura 20 - Difratoograma do calcário dolomito



Fonte: Elaborado pela autora

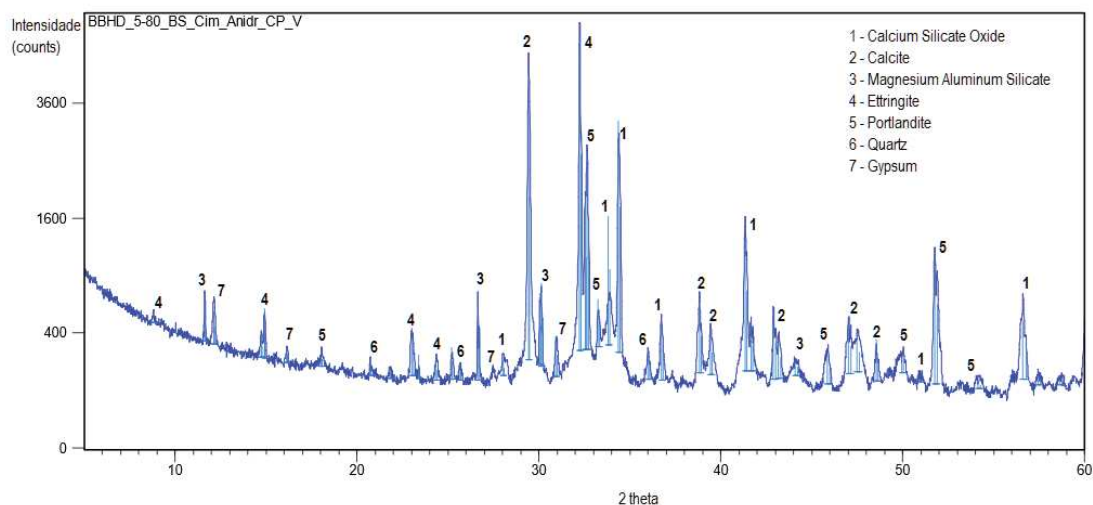
Ainda na análise da Figura 20, também se identificou picos de calcita, quartzo, gesso e silicato de alumínio e magnésio. A presença de pico de quartzo no calcário, representa impureza e pode ser atribuído ao fato que nas proximidades das reservas de calcário possui veios de jazidas de argilas (SOARES *et al.* 2010), como impureza.

Os picos detectados de zeólita e chabazita (espécie de zeólita) são minerais compostos por aluminossilicatos cristalinos hidratados, pertencentes ao grupo de tectosilicatos com pouco mais de 90 espécies (PAIVA *et al.* 2008). Segundo *Mindat* (2020) as ocorrências destes compostos são raros em calcários mas podem ocorrer.

A biotita identificada é um mineral do grupo das micas, que possui mais de 30 espécies, entre elas a moscovita e a biotita. Todas as micas são constituídas por lâminas de silicatos tetraédricos (CAVALCANTE *et al.* 2005). Mineral também detectado por Souza e Bragança (2013) na caracterização do calcário.

A Figura 21 apresenta o difratograma de raios X do cimento CP V anidro.

Figura 21 – Difratoograma do cimento



Fonte: Elaborado pela autora

No difratograma do cimento, é possível observar picos cristalinos de calcita, quartzo, gesso, óxido de silicato de cálcio e silicato de alumínio e magnésio. O difratograma mostra a presença de algumas fases hidratadas, como etringita e portlandita, o que indica uma pré-hidratação no cimento comercial. O estudo de Winnefeld *et al.* (2016) esclarece que é normal o cimento se apresentar levemente pré-hidratado, pois o mesmo é submetido a umidade no silo de produção e transita por vários processos até o emprego final. As fases de  $C_3S$  e  $C_2S$  não identificadas podem estar atribuídas as suas possíveis hidratações na superfície externa dos grãos do cimento, sendo manifestadas pelas fases identificadas de C-S-H e CH (MONTEIRO e MEHTA, 2014). A fase de  $C_4AF$  também não detectada é explicada pela transformação em AFt (etringita) devido a pré hidratação do cimento (CUBEROS *et al.* 2010; CHEN e JUENGER, 2011). Já a fase de  $C_3A$  também não detectada no difratograma está relacionada com a presença de gesso, que ao se hidratar é precipitado na forma de etringita (MONTEIRO e MEHTA, 2014).

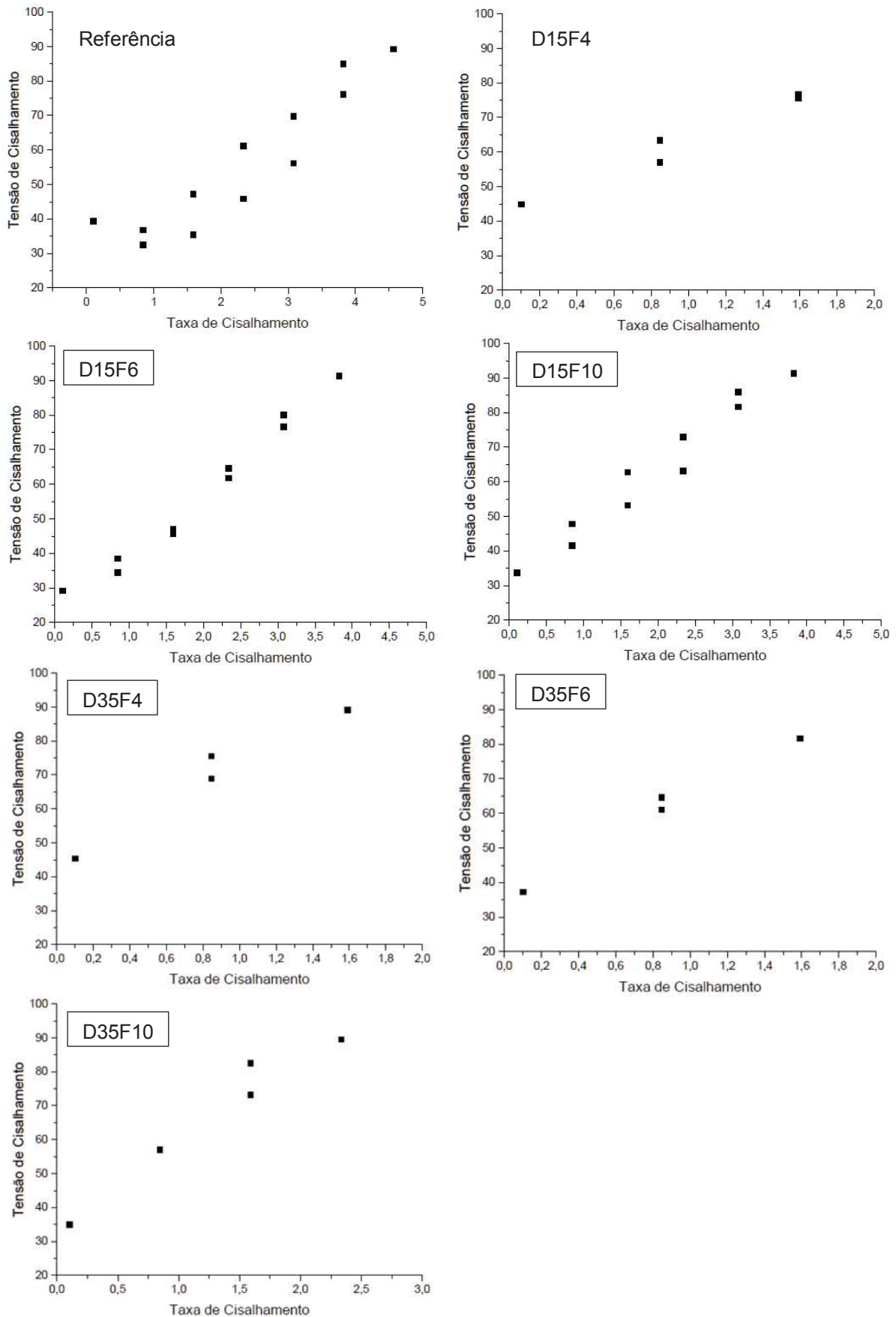
#### 4.4 CARACTERIZAÇÃO DA REOLOGIA DAS PASTAS

A Figura 22 apresenta os resultados de tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento. É possível verificar que para todas as pastas estudadas houve a necessidade de uma tensão de cisalhamento para iniciar a escoar. Observa-se também, por meio da relação tensão e taxa de cisalhamento, que as pastas de cimento apresentam uma tendência não linear, indicando um comportamento de um



fluido não-Newtoniano, classificado como Herschel-Bulkley (ROUSSEL e LE ROY, 2005). Alguns resultados reológicos alcançados pelas pastas de cimento em estudo apresentam poucos pontos de medição devido o aparelho não mensurar valores que ultrapassam o torque de 90% do limite do equipamento.

Figura 22 – Tensão de cisalhamento versus taxa de cisalhamento de cada mistura



Fonte: Elaborado pela autora

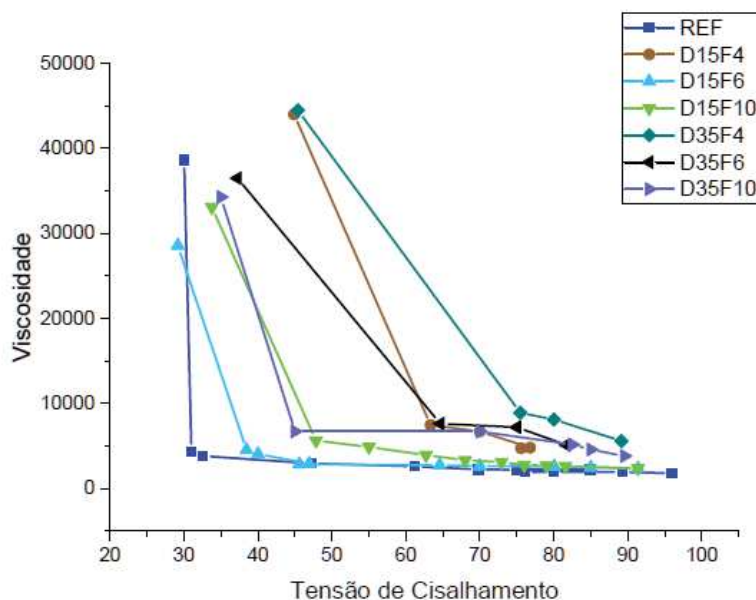
Analisou-se também a área de histerese formada entre as curvas de aceleração e desaceleração de cada pasta. A pasta referência apresentou a maior área de histerese, uma avaliação indica a eficiência do processo de mistura, ou seja, aponta o estado de dispersão das partículas, pois quanto menor é a área, maior é a eficiência da mistura (PILEGGI, 2001). As pastas com presença de dolomita apresentaram melhor homogeneização de mistura, com menores áreas de histereses. Este resultado indica que a presença do fíler atuando como agente empacotador, ou seja, preenchendo os vazios da mistura, resultou em uma pasta mais homogênea quando comparada com a pasta referência.

Os resultados de viscosidade em função da tensão de cisalhamento são apresentados na Figura 23. Viscosidade refere-se à medida da resistência interna de uma substância ao fluxo quando submetida a uma tensão, desta forma quanto mais viscoso for o fluido, mais difícil será o escoamento e maior será o seu coeficiente de viscosidade (PANDOLFELLI, 2000).

Com base na Figura 23, verifica-se que todas as misturas apresentam um comportamento similar em relação à viscosidade. Esta tendência de comportamento pode ser justificada pelo fato que foi fixada a relação a/c em 0,48 para todas as pastas, e ajustadas com aditivo em função da pasta de referência, com limite de espalhamento fixado em  $70 \pm 3$ mm. Deste modo, os valores de viscosidade estão ligados diretamente aos valores do ensaio de mini slump test, uma vez que as misturas foram formuladas para terem comportamentos similares no ensaio. Por outro lado, observa-se que a pasta com 35% de substituição de dolomito apresenta a maior taxa de viscosidade. Este efeito pode estar atribuído à fricção interna das partículas, quando se aumenta a quantidade de finos até certo limite, as partículas tendem a preencher o espaço vazio, diminuindo a fricção interna e reduzindo a viscosidade, porém quando a quantidade de finos é elevada ainda mais, acontece o aumento da viscosidade, por causa do aumento da superfície específica. A amplitude do acréscimo da taxa de viscosidade também pode estar vinculada a forma das partículas finas (WESTERHOLM *et al.* 2008). Estas evidências são confirmadas nos resultados encontrados anteriormente por Yahia (2005), que relata que a adição de altas parcelas de finos apresenta dois efeitos, poderá aumentar a demanda de água da mistura ou alterar a consistência da pasta. Assim, é possível observar que a participação do calcário acarreta em um aumento da coesão, e conseqüentemente promove um aumento da viscosidade da

pasta. Da mesma forma, Nehdi (2000) salienta que o aumento de MgO no calcário provoca um acréscimo da viscosidade do concreto, porém o autor não deixa claro a relação do MgO com a viscosidade.

Figura 23 – Viscosidade versus tensão de cisalhamento



Fonte: Elaborado pela autora

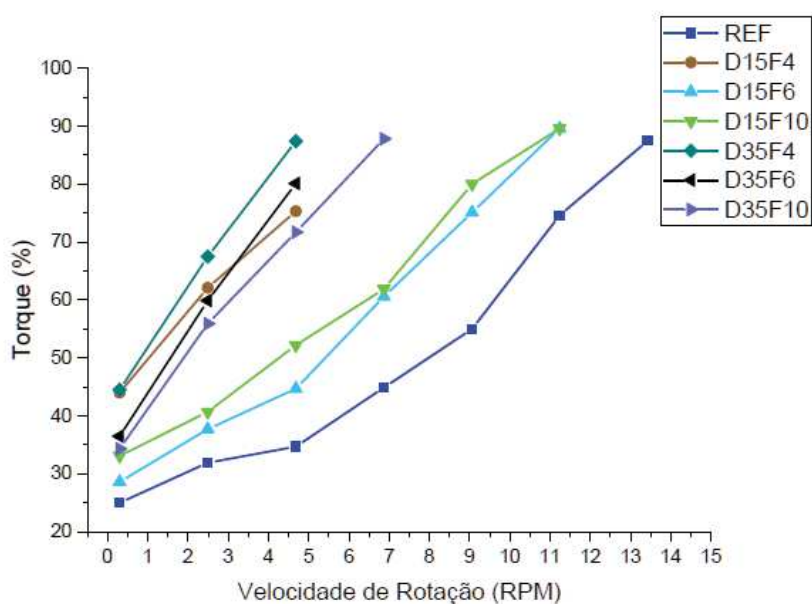
Também foi possível investigar o valor obtido de torque nas pastas de cimentos estudadas. O parâmetro de torque está relacionado com a dificuldade do *spindle* em rotacionar dentro da pasta de cimento. O viscosímetro mede o torque gerado pelo fluido no contato com o *spindle* do equipamento em rotação, isto é, quando o torque é aplicado no *spindle*, ocasiona uma deflexão na mola e o equipamento registra o valor do torque (NELSON e GUILLOT, 2006). As curvas da Figura 24 corroboram com os resultados encontrados na tensão de cisalhamento, evidenciando que a pasta referência registra o menor torque quando comparadas ao conjunto de pastas estudadas. O torque inicial está associado a alta demanda de energia que o equipamento precisa para proporcionar o escoamento das pastas. Sendo assim, de acordo com a Figura 24, as pastas contendo dolomito registram as maiores faixas de torque. Também é possível visualizar que quanto maior é a substituição de dolomito maior é o torque.

Em relação a granulometria, as misturas com a finura 4  $\mu\text{m}$  mostraram indicadores de torque mais elevados quando comparados com as finuras de 6  $\mu\text{m}$  e 10  $\mu\text{m}$ . Na mesma linha, Costa, Cardoso e John (2017) identificaram em sua pesquisa

que partículas mais finas (3,97  $\mu\text{m}$ ) ocasionam um aumento no torque em comparação com misturas confeccionadas com partículas mais grossas (16,27  $\mu\text{m}$ ) porém os autores não deixam claro os mecanismos que levaram a este resultado. No entanto, Jiao *et al.* (2017) ressaltam que alguns pesquisadores identificaram que a presença de calcário aumentou a tensão de cisalhamento e a viscosidade, levando a uma redução na trabalhabilidade da mistura. Enquanto outros autores mostraram que a adição de calcário resultou em uma diminuição na tensão de cisalhamento e na viscosidade. Além disso, Vance *et al.* (2013) alertam que a influência do calcário nas propriedades reológicas depende do empacotamento de partículas e da demanda de água. Eles afirmaram que as partículas menores que o cimento Portland geralmente aumentavam a tensão de cisalhamento e a viscosidade, enquanto a adição de partículas mais grossas que o cimento induzia um efeito oposto. Desta forma, pode-se observar que isso ocorre porque as partículas finas reduzem o espaçamento e aumentam o contato entre as partículas, enquanto as partículas grossas tendem a aumentar o espaçamento e reduzir a resistência ao cisalhamento da mistura.

Por fim, de acordo com Jiao *et al.* (2017) e Wang *et al.* (2018) o efeito da finura do calcário nas propriedades reológicas pode ser atribuído ao efeito morfológico, efeito de preenchimento e ao efeito de absorção pela distribuição do tamanho de partículas e métodos de produção de partículas pequenas de calcário.

Figura 24 – Torque versus velocidade de rotação



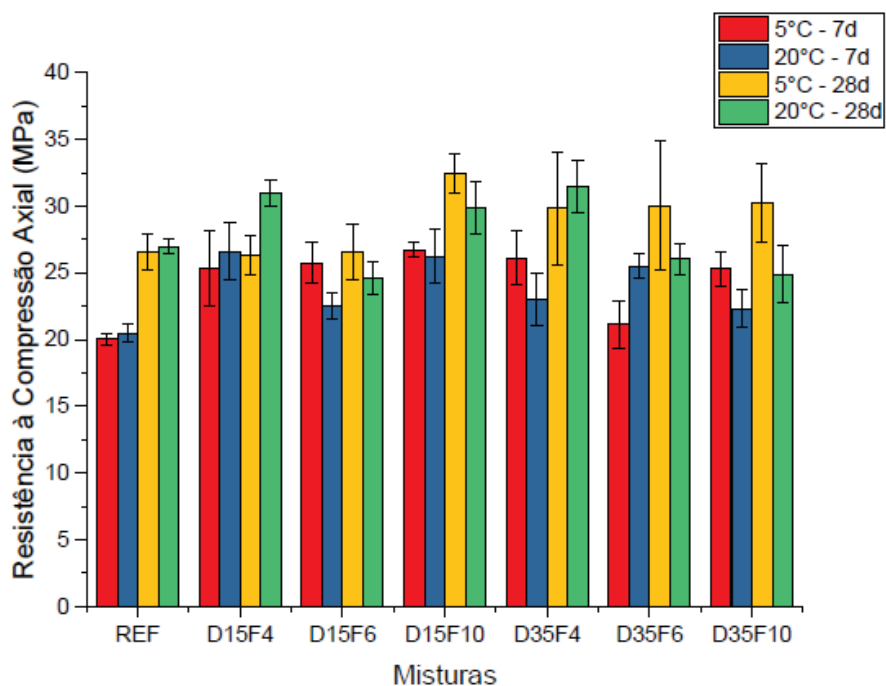
Fonte: Elaborado pela autora

#### 4.5 RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO AXIAL

A totalidade dos resultados de resistência à compressão axial, bem como o valor das médias e o desvio padrão de cada conjunto estão apresentados na Tabela 10 (Apêndice A). Para o cálculo da média foram considerados os valores cujo desvio relativo fosse menor ou igual a 5%. É importante destacar que se optou por excluir do conjunto de dados o valor de resistência discrepante dos demais, afim de minimizar a variabilidade dos resultados.

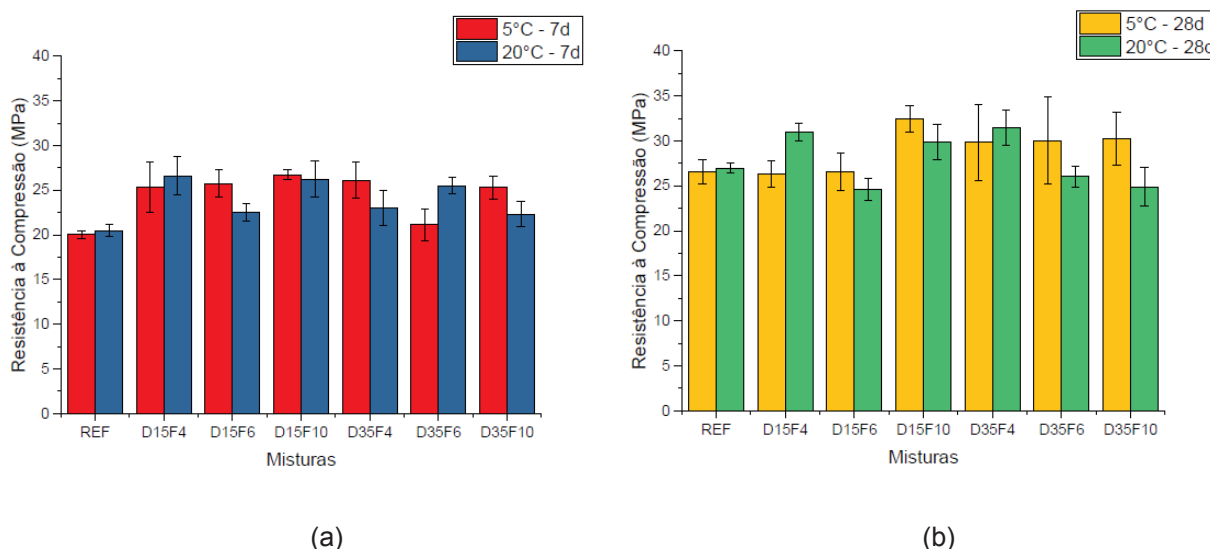
Na Figura 25 apresentam-se as médias com as barras de desvio padrão dos resultados, nas duas temperaturas de cura e nas idades estudadas. E para uma melhor visualização a Figura 26 apresenta os resultados de resistência por idade estudada.

Figura 25 – Resultado das resistências à compressão nas idades estudadas



Fonte: Elaborado pela autora

Figura 266 – Resultado das resistências à compressão (a)7 dias (b)28 dias



Fonte: Elaborado pela autora

Pela análise preliminar das Figura 25 e Figura 26 observa-se que todos os traços contendo dolomita apresentaram valores de resistência igual ou superior ao traço referência, quando comparadas a todo o conjunto de dados.

Ao comparar as temperaturas de cura, é possível observar que na temperatura de 5° C, aos 7 e 28 dias, o traço D15F10 apresentou o maior valor de resistência. Na temperatura de 20° C, aos 7 dias, o traço D15F4 apresentou o maior valor de resistência, e aos 28 dias o traço D35F4 que apresentou o melhor desempenho mecânico. Porém, quando se analisa o conjunto de dados é possível observar que a temperatura de 5°C apresentou o maior valor de resistência, chegando a aproximadamente 33 MPa.

Mehta e Monteiro (2008) enfatizam que é importante ter um entendimento dos possíveis efeitos da temperatura nas propriedades do concreto nas primeiras idades. Conforme os autores, quando as amostras são moldadas e mantidas a baixas temperaturas nas primeiras idades, ocorre uma melhoria do processo de hidratação, podendo contribuir para o ganho de resistência. Do mesmo modo, Ceconello e Tutikan (2012) estudaram a influência das baixas temperaturas na evolução da resistência do concreto, e observaram que concretos curados em temperatura mais baixas nas idades iniciais podem contribuir para o aumento de resistência. Os autores explicam

que quanto mais demorada for a hidratação do cimento Portland, a formação da estrutura cristalina será melhor, esclarecendo assim que concretos curados em baixa temperatura nas primeiras idades podem ter um comportamento mecânico superior aos curados em temperaturas mais elevadas. No entanto, Reginato, Foiato e Piovesan (2013) destacam que uma temperatura excessivamente baixa durante o processo de cura do concreto nas idades iniciais pode atrasar, ou até mesmo impedir, o desenvolvimento de reações que garantem a sua resistência. Nessas condições, as reações de hidratação podem acontecer de forma lenta, retardando a pega e o endurecimento do concreto, ou nem mesmo ocorrer, em razão de falta de água. Conforme Mehta e Monteiro (2008), quando o concreto está congelado e é mantido nessa condição, nenhum ganho de resistência acontece. Assim, o concreto fresco deve ser mantido protegido de congelamento até que o ganho de resistência alcançado seja adequado.

Conforme discutido no item 2.2.1, Machner *et al.* (2017) identificaram um aumento na resistência à compressão na presença de dolomita, nas temperaturas de 20°C e 38°C, entretanto nesse estudo foi possível identificar um acréscimo na temperatura de 5°C.

Quando se analisa o teor de substituição utilizado, o traço de D15F4 e o D15F10 apresentaram os valores mais elevados de resistência, aos 7 e 28 dias, respectivamente. O traço de D35F4 demonstra valores de resistência superior tanto aos 7 dias como aos 28 dias. De uma maneira geral, os teores de 15% e 35% apresentaram resultados de resistência à compressão similares. Desta forma, pode-se afirmar que a finura 4 apresenta o melhor desempenho mecânico do conjunto de dados, o que já era esperado, pois quanto menor é a partícula, melhor é o empacotamento dos grãos e conseqüentemente maior será a resistência a compressão. Palm *et al.* (2016) corroboram com esta teoria, os autores relatam que parte das partículas de calcário deve ser moída mais fina do que o clínquer, para servir como locais de nucleação e promover um aperfeiçoamento no processo de hidratação, elevando a performance mecânica. No entanto, Mikhailova *et al.* (2013) apontam que a substituição parcial do cimento por dolomita resulta em um aumento da resistência à compressão com um limite de até 25% de substituição, acima deste limite os autores descrevem que ocorre uma redução da resistência. De acordo com os autores, isto se deve ao fato de que as partículas ultrafinas (4µm e 2,79 µm) de

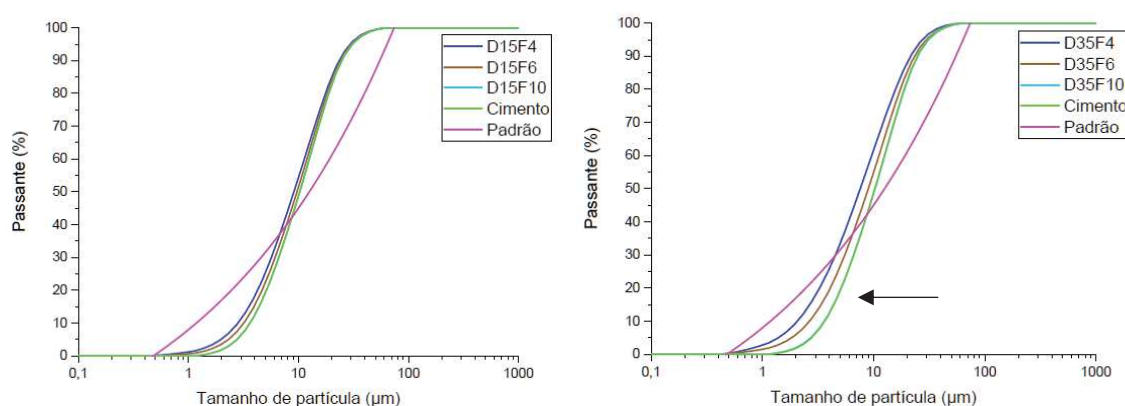


dolomita atuam como locais de nucleação, onde ocorre o aumento da taxa de cristalização de silicatos, que facilita a hidratação dos minerais do cimento Portland.

Os resultados de resistência a compressão axial foram submetidos a análise de variância (ANOVA) para verificar a existência de médias estatisticamente diferentes entre os grupos. Baseado nos resultados da ANOVA verifica-se que, com um intervalo de confiança de 95%, há diferença estatisticamente significativa em pelo menos um dos grupos. Deste modo, foi aplicado o teste F para comparar a média dos grupos, de duas a duas variáveis, com o objetivo de identificar quais os grupos que possuem diferenças significativas. Os resultados da ANOVA, bem como o teste F estão disponibilizados no Apêndice B. As principais considerações que se pode fazer, para um intervalo de confiança de 95%, é que as variáveis de idade, temperatura e teor não apresentaram diferença significativa entre as médias de resistência à compressão. Apenas a variável de finura evidenciou diferença significativa nas médias de resistência à compressão.

Para um melhor entendimento da ação do efeito físico do filler de dolomito realizou-se uma simulação das pastas de cimento no software EMMA (Elkem Materials Mixture Analyzer) com o intuito de investigar o efeito de empacotamento das partículas. A simulação aconteceu em duas etapas, a primeira avaliando por teor de substituição e a segunda por finura utilizada. A Figura 27 apresenta a curva de empacotamento ideal sugerida pelo software (curva padrão) e as demais curvas são referentes às misturas realizadas.

Figura 277 - Simulação das misturas de acordo com o teor de dolomito

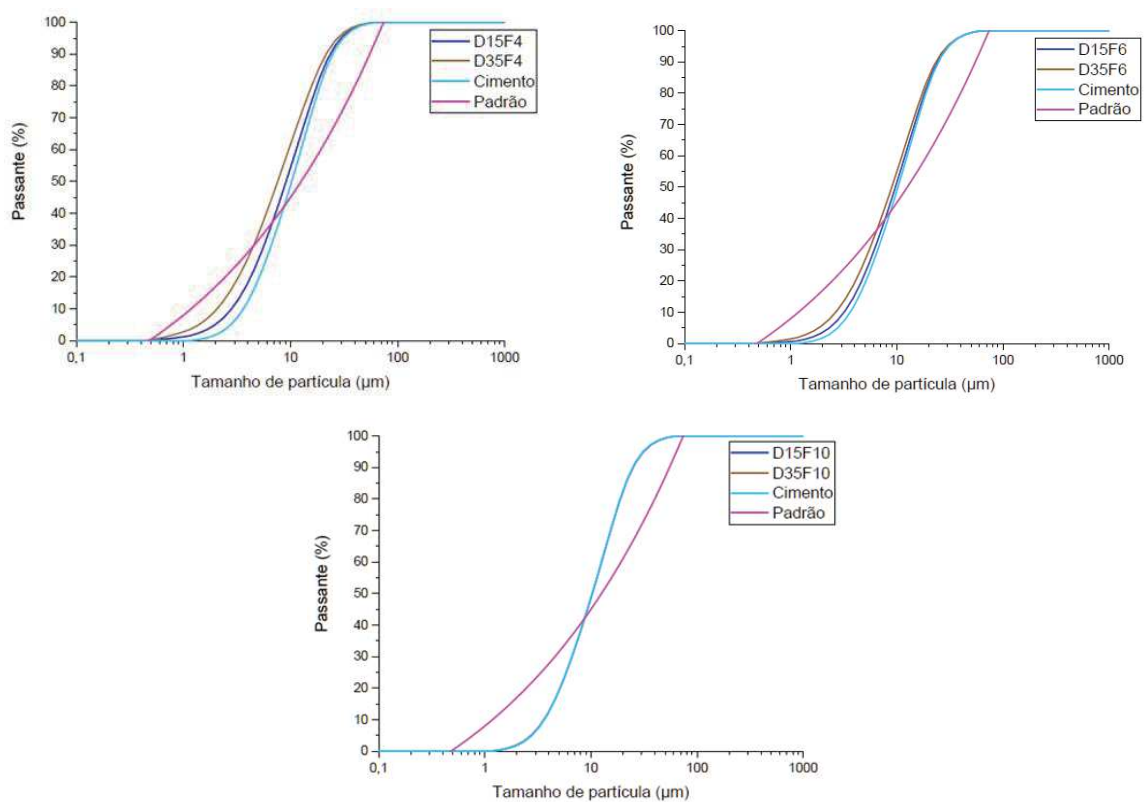


Fonte: Elaborado pela autora

Através da Figura 26 pode-se perceber que a incorporação do dolomito de menores dimensões levou a um melhor empacotamento nas frações mais finas,

auxiliando a preencher os vazios das misturas. Observa-se que todas as curvas estão exibindo este mesmo comportamento, porém ao analisar a influência do teor de substituição verifica-se que quando se trata de preenchimento de vazios em microescala, o teor de 35% apresenta maior aproximação da configuração da curva ideal de empacotamento. A Figura 28 exibe as curvas ideais de empacotamento em função da finura. É possível observar que a menor finura estudada demonstra o melhor empacotamento em microescala, principalmente para o teor de 35%, o que é consistente com os resultados alcançados na resistência à compressão.

Figura 28 - Simulação das misturas de acordo com a finura



Fonte: Elaborado pela autora

A partir desses destes resultados do EMMA, foi possível calcular o IDE (Índice de desvio de empacotamento das misturas) de todas as pastas de cimento, estes resultados estão expostos no Apêndice C. A Tabela 11 apresenta um resumo dos IDE obtidos.

Tabela 11 – Índice de desvio de empacotamento das misturas

MISTURAS	IDE
REF	1682,83
D15F4	1663,09
D15F6	1668,90
D15F10	1747,00
D35F4	1669,09
D35F6	1657,40
D35F10	1741,00

Fonte: Elaborado pela autora

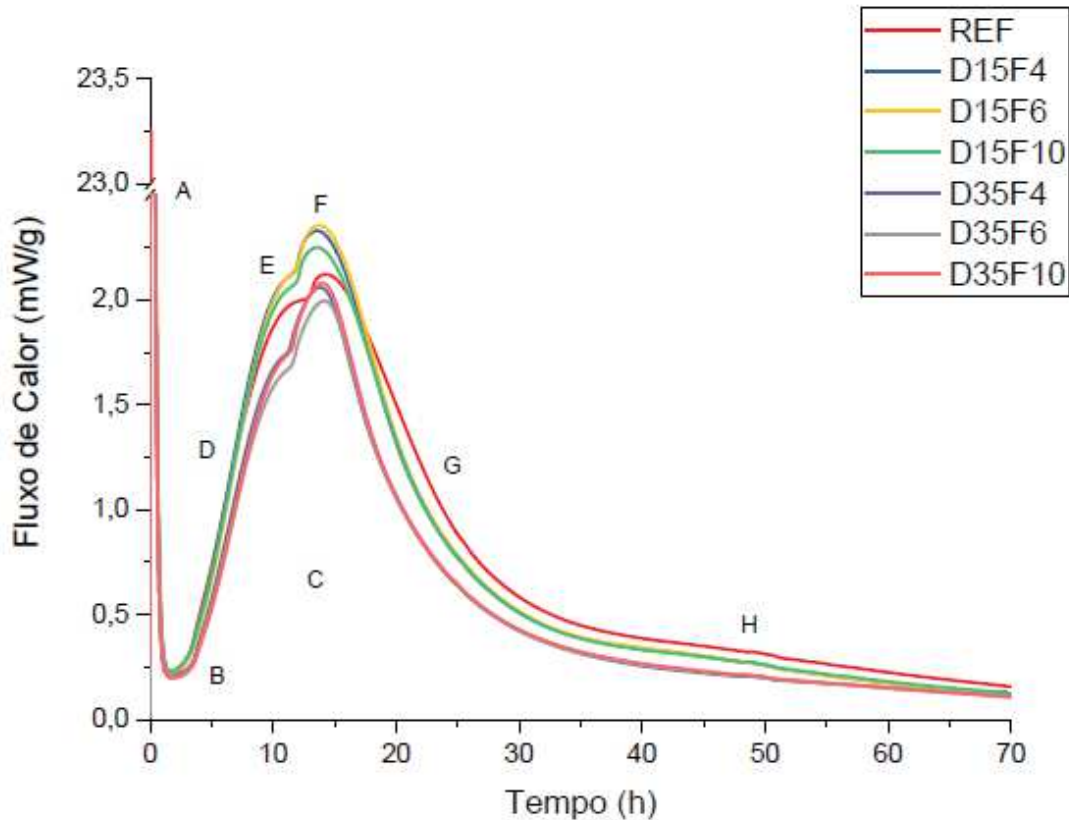
Christ (2019) aplicou este cálculo de IDE para dosagem de concreto de ultra alto desempenho e menciona que quanto menor é área das curvas, menor será o IDE, por conseguinte, melhor será o empacotamento da mistura. O estudo ainda ressalta que é difícil alcançar uma mistura com o empacotamento igual a curva ideal, pois na maioria das vezes existe uma variação devido a faixa granulométrica de cada material.

Não se encontrou no estado da arte trabalhos que aplicaram este cálculo para pasta de cimento, porém é possível fazer uma analogia dos conceitos apresentados por Christ. Desta forma, analisando os índices obtidos na Tabela 10, constata-se que os menores valores de IDE encontrados foram para a finura 4  $\mu\text{m}$ , onde novamente é possível identificar que esta granulometria apresentou um desempenho superior em relação às outras granulometrias estudadas.

#### 4.6 CALORIMETRIA DE CONDUÇÃO ISOTÉRMICA

A Figura 29 apresenta as curvas de taxa de evolução do calor das pastas estudadas. As curvas de hidratação evidenciam que o teor de dolomito modificou a velocidade de hidratação das misturas, bem como observa-se alterações nos períodos de indução, aceleração e desaceleração das reações.

Figura 289 – Taxa de evolução do calor



Fonte: Elaborado pela autora

Ao analisar o conjunto de dados através da Figura 27, é possível observar que no ponto A ocorre a liberação de calor inicial, o que é devido à dissolução do cimento e início do processo de hidratação de todas as misturas, ao mesmo tempo que ocorre uma reação de pequena parcela de  $C_3A$  com o sulfato de cálcio, formando etringita. No ponto B percebe-se o período de dormência associado com o baixo calor da reação liberado, indicando uma hidratação controlada em todas as pastas de cimento. Neste estágio de acordo com TURCRY *et al.* (2005) a concentração de  $SO_4^{-2}$  permanece constante, uma vez que este íon é proveniente da dissolução do sulfato de cálcio, sendo consumido pela formação de etringita. Também é possível verificar que neste estágio a duração e a taxa de calor liberado são pequenas.

No ponto D observa-se o início da precipitação de C-S-H e CH, o que caracteriza o período de aceleração, atribuído à hidratação do  $C_3S$ . Neste período também transcorre a hidratação do  $C_2S$ , a precipitação do hidróxido de cálcio, a dissolução completa do sulfato de cálcio e a formação da etringita. O ponto E refere-se ao esgotamento de consumo de sulfatos seguido da aceleração de hidratação dos

aluminatos de cálcio até que se atinja o pico máximo de desenvolvimento de calor, ponto F. A pega chega ao fim e o endurecimento se inicia.

O período C está relacionando com o momento principal de hidratação, ligado as reações de hidratações e a evolução da resistência mecânica. E por fim, o estágio G onde as reações de hidratações começam a desacelerar e o processo que predomina é a difusão, neste estágio o C-S-H e CH continuam a ser formados devido a hidratação do  $C_3S$  e do  $C_2S$ , mas em uma menor taxa (CORDEIRO, 2006). Ainda é possível visualizar um pico H, que pode estar relacionado a formação de monossulfoaluminato de cálcio (AFm), pela reação entre a etringita com o  $C_3A$  e  $C_4AF$  (ODLER, 1998). Este fato não é confirmado pelo ensaio de DRX, que não identificou picos cristalinos de AFm,  $C_3A$  e  $C_4AF$ , os quais já foram discutidos no item 4.3 deste trabalho. Em seguida, as reações continuam até as partículas se hidratarem por completo ou não existir mais água no sistema. Os espaços são preenchidos pelos produtos de hidratação e as reações seguem por mecanismo topoquímico (QUARCIONI, 2008).

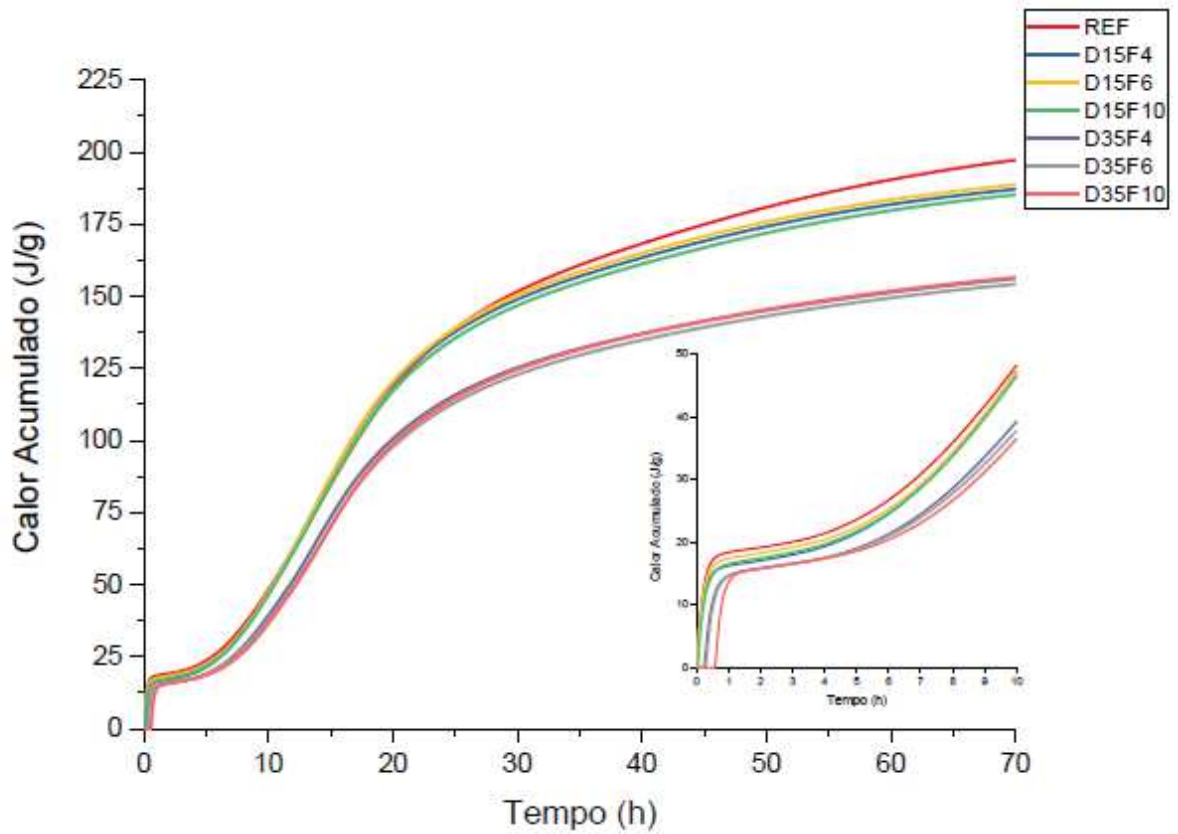
A presença de 15% de dolomito ocasionou uma taxa maior de fluxo de calor no estágio de aceleração, o que segundo os estudos de Szybilski e Nocuń-Wczelik (2015) e Elgalhud *et al.* (2016) pode ser atribuído ao efeito de nucleação do fíler calcário. Isto ocorre por causa das partículas mais finas da adição mineral que promovem mais espaços disponíveis para a formação de hidratos e também atuam como locais para precipitação e crescimento destes (SCRIVENER *et al.* 2015). Por outro lado, a substituição de 35% de dolomita apresentou uma menor taxa de fluxo de calor, o que pode estar associado ao efeito de diluição, pois a menor quantidade de cimento na mistura resulta no desenvolvimento de menos produto de hidratação (LAWRENCE *et al.* 2003). Esta tendência de comportamento também foi observada no estudo de Szybilski e Nocuń-Wczelik (2015). É importante salientar que a substituição de mais de 30% de adições minerais tende a diminuir a intensidade de hidratação. Wolf (2010) explica que uma grande quantidade de material inerte provoca um distanciamento entre os grãos de fíler e os grãos do cimento, fazendo com que parte do material inerte não contribua nas reações. Na mesma linha, a pesquisa de Zhu *et al.* (2019) aponta que para reduzir efetivamente o calor de hidratação, é necessária uma quantidade maior de finos de calcário (mais de 30%) na mistura de concreto. Também pode ser

observado que no teor de 35% o esgotamento de sulfatos ocorre de maneira mais rápida quando comparado com o teor de 15% de dolomito (Ponto E da Figura 27).

Investigando a influência das finuras estudadas, é possível visualizar que no teor de 15% as finuras de 6  $\mu\text{m}$  e 4 $\mu\text{m}$  apresentaram as maiores taxas de fluxo de calor, seguidas da finura 10  $\mu\text{m}$ , o que é consistente com o fenômeno de nucleação. No teor de 35% de dolomito, com o comportamento dominado pelo processo de diluição, não se observa essa mesma tendência. Nesse caso, as finuras 10  $\mu\text{m}$  e 4 $\mu\text{m}$  apresentaram taxas de fluxo de calor muito semelhantes, acompanhadas da finura 6  $\mu\text{m}$ , com menores taxas. Não se pode observar uma tendência de comportamento das misturas baseado no parâmetro de finura. A literatura relata que o aumento da finura das partículas de calcário resulta em um maior número de locais de nucleação, promovendo uma aceleração na reação de hidratação do  $\text{C}_3\text{S}$ , um componente importante do cimento Portland, enquanto outras reações de hidratação do cimento permanecem limitadas (MOON *et al.* 2017). No entanto a pesquisa de Briendl *et al.* (2020) menciona que resultados divergentes podem ser observados em relação a finura de partícula e os devidos fluxos de calor, ainda ressalta que não há explicações teórica para tal comportamento.

A Figura 30 apresenta o calor acumulado das misturas, resultados que confirmam as discussões realizadas nos resultados de fluxo de calor das misturas. Percebe-se que o calor total liberado durante as primeiras 72h de endurecimento apresentou um decréscimo na presença de calcário devido ao efeito de diluição, que diminuiu a quantidade de partículas reativas na matriz de cimento estando de acordo com o estudo de Thongsanitgarn *et al.* (2014). Indicando um aspecto positivo na utilização do dolomito, visto que o alto calor de hidratação está diretamente relacionado com uma das principais manifestações patológicas encontradas nas estruturas, as fissuras (BAUER, 2014).

Figura 30 – Calor acumulado



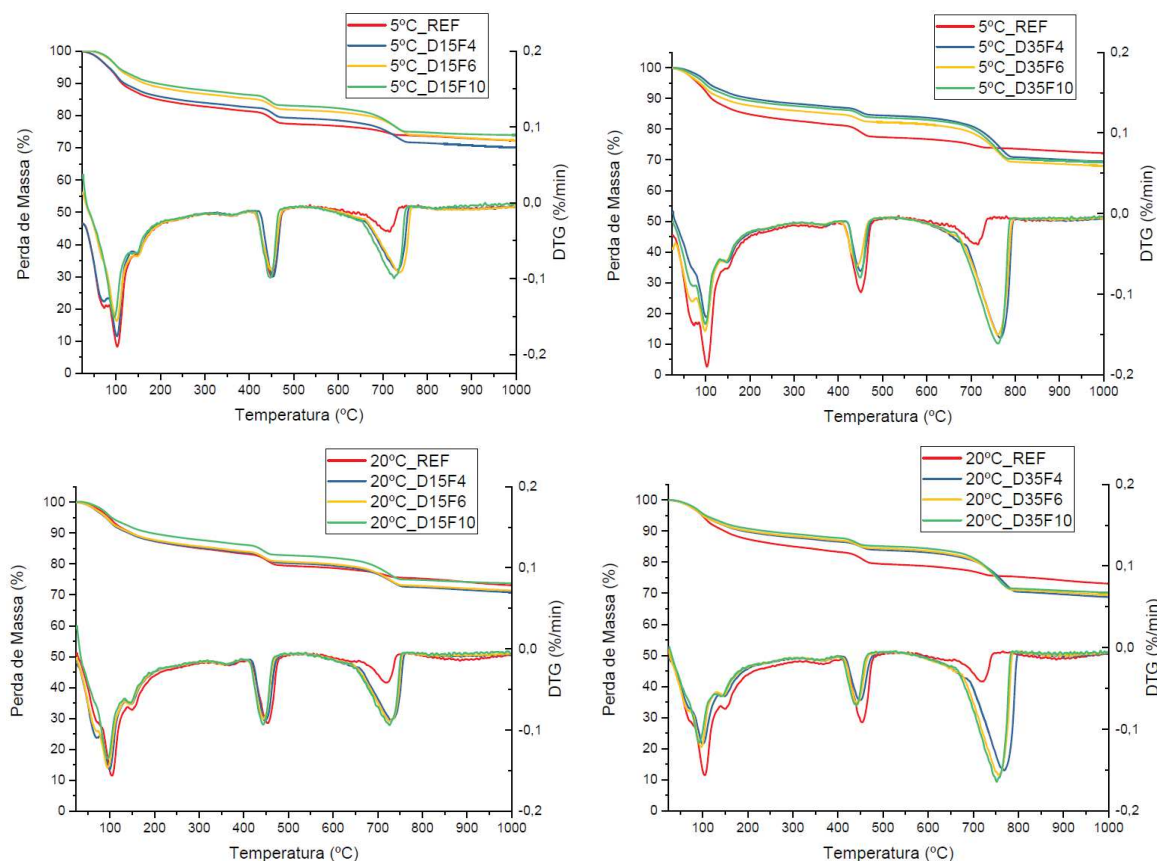
Fonte: Elaborado pela autora

#### 4.7 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG/DTG)

A Figura 31 ilustra as curvas de TG/DTG de todas as misturas realizadas no presente estudo, com as devidas distinções de incorporação de dolomita e de finura na matriz cimentícia.



Figura 29 - Curvas TG/DTG para as diferentes misturas



Fonte: Elaborado pela autora

Por meio da curva de DTG observa-se, em todas as formulações, um pico endotérmico em torno de 100°C relacionado à decomposição da etringita e início da desidratação do C-S-H, um pequeno ombro em 150°C referente ao hemi/monocarbonato, um segundo pico em torno de 450°C devido à decomposição de portlandita, com áreas distintas para os eventos, e um terceiro pico devido à decomposição dos carbonatos (cálcio e magnésio) de 550°C a 1000°C (LOTHENBACH *et al.* 2016).

Pode-se constatar também que a amostra referência de todas as misturas apresenta o maior pico endotérmico de decomposição da etringita, independente de finura, temperatura e quantidade de dolomita incorporada. Esse fato pode ser atribuído ao menor suprimento de  $\text{CO}_3^{2-}$  pela dolomita, o que causa menor formação de hemicarbonato e previne a transformação de AFt em AFm devido a maior estabilidade das fases de carboaluminato (LOTHENBACH *et al.* 2007).

Em independentes níveis de reposição e a partir das curvas de DTG, as amostras com dolomita mostram diferenças notáveis nas quantidades de fases de



etringita e carbonatos, uma vez que todas as amostras com dolomita apresentam menores decomposições em relação à amostra REF com o aumento de temperatura de cura, fato também observado por Machner *et al.* (2017).

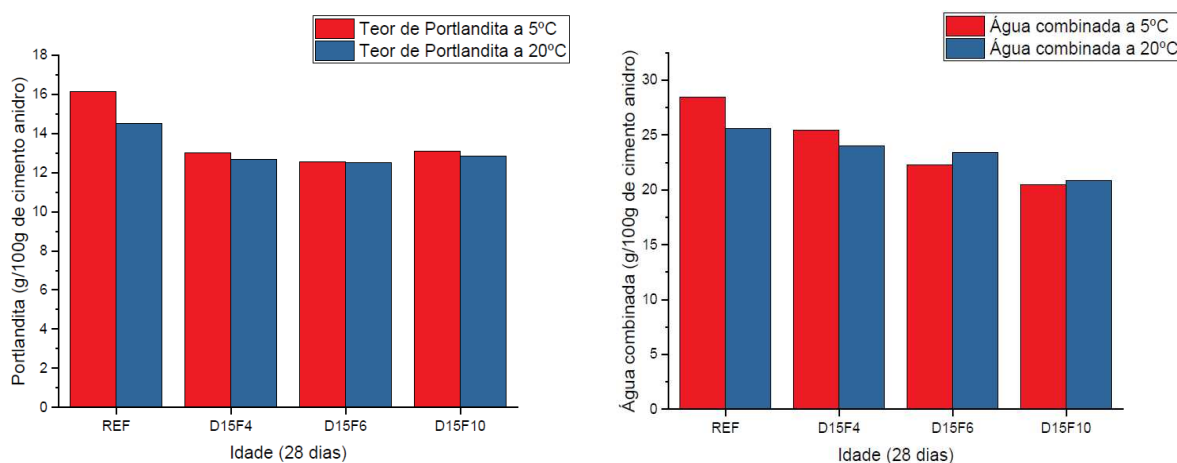
A partir das DTG's, também é possível constatar e diferenciar as misturas pelo teor de portlandita por 100 gramas de cimento anidro e pelos resultados de água quimicamente combinada aos 28 dias de hidratação das pastas, apresentados na Figura 32 e com as quantificações na Tabela 12.

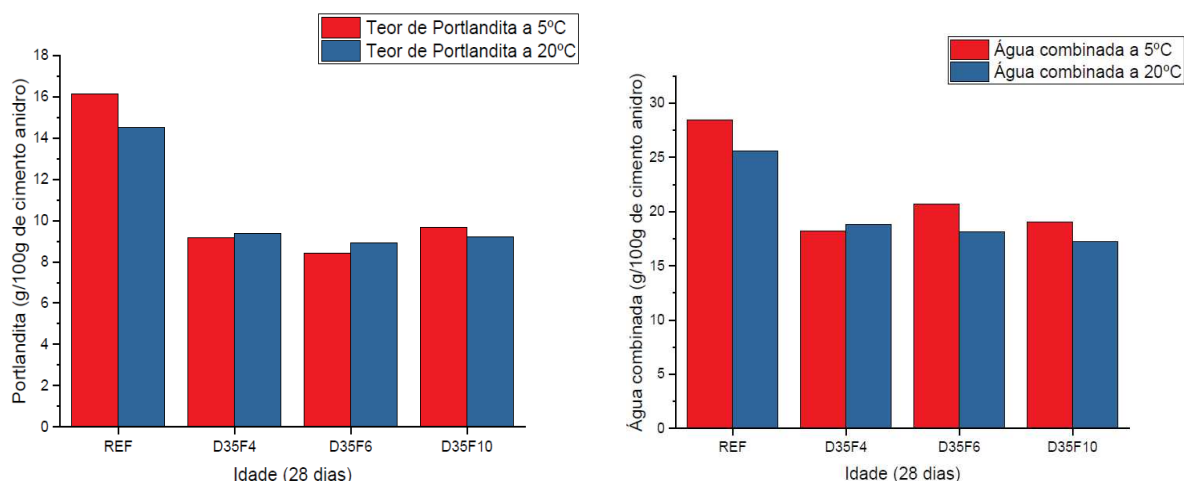
Tabela 12 - Medições dos teores de  $\text{Ca(OH)}_2$  e água combinada das pastas cimentícias aos 28 dias

Misturas	Teor de Portlandita a 5°C	Teor de Portlandita a 20°C	Água combinada a 5°C	Água combinada a 20°C
REF	16,13	14,53	28,43	25,62
D15F4	13,02	12,67	25,46	24,03
D15F6	12,56	12,49	22,28	23,41
D15F10	13,08	12,84	20,44	20,81
D35F4	9,19	9,40	18,20	18,84
D35F6	8,44	8,93	20,72	18,14
D35F10	9,69	9,23	19,06	17,25

Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 30 - Conteúdo de portlandita e de água combinada das pastas cimentícias aos 28 dias





Fonte: Elaborado pela autora.

A Tabela 12 mostra que a amostra REF, sem incorporação de dolomita, foi a que decompôs mais portlandita e a que mais combinou água quimicamente devido deter de maior quantidade de fases reativas, tanto em 5°C quanto em 20°C, podendo ser comparada com os resultados de calorimetria para 72 horas onde se apresentou mais reativa e devido as reações de hidratação do CP-V ocorrerem nas primeiras idades.

Além disso, pode-se observar que todas as misturas, em ambas as temperaturas, não apresentaram uma decomposição maior de portlandita em relação a amostra REF devido à ausência de pozolanas e devido ao aumento dos teores de fíleres em suas composições. Com o incremento de dolomita há uma redução na decomposição de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , com exceção das amostras D15F10 e D35F10. Isso deve-se, possivelmente, à presença do filer dolomito que pode ter intensificado as reações de hidratação, proporcionando mais pontos de nucleação para o aumento da quantidade de produtos hidratados, corroborando com os resultados encontrados por Dal Molin (2011).

Sob uma outra perspectiva, as amostras D15F10 e D35F10 diminuíram a decomposição de portlandita aos 28 dias em 19% e 40% a 5°C, respectivamente, em relação a pasta referencial. Já para a temperatura de 20°C, houve uma diminuição de portlandita aos 28 dias em 12% e 36% para as mesmas amostras, respectivamente, em relação a pasta referencial. Isso significa que quanto maior teor de incorporação de dolomita com o aumento de temperatura de cura, há uma redução do consumo de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

As misturas D15F4, D15F6 e D15F10 apresentaram maiores quantidades de água combinada, nessa ordem, talvez pelo fato de que quanto menor a finura do dolomito, maior sua área superficial, maior demanda de água para envolver os grãos para ambas as temperaturas de análise e de igual tendência apresentada pelas misturas com 35% de incorporação de dolomita a 20°C da seguinte forma: D35F4, D35F6 e D35F10. Já para as misturas de 35% de dolomita a 5°C os valores parecem estar muito próximos, sem apresentar a mesma tendência de comportamento observada nas demais variáveis.

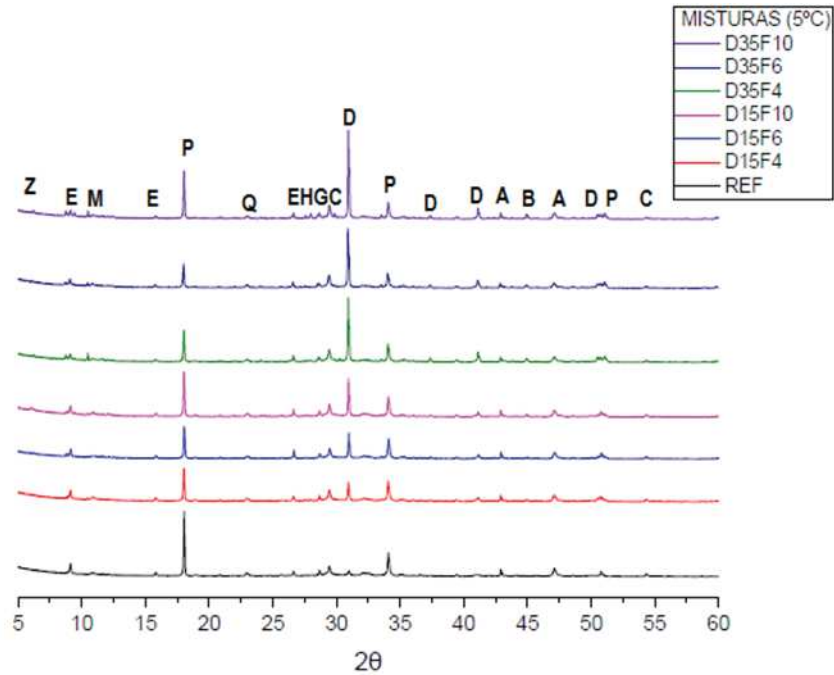
Comparando as amostras entre si quanto aos níveis de incorporação e de finura da dolomita, a quantidade de água quimicamente combinada diminuiu com o incremento de dolomita e com o aumento da finura até as amostras de 6µm em comparação com as amostras referências. Esse fato pode ser explicado pelo efeito de diluição devido a substituição de material reativo por um material menos reativo que resultou na referida diminuição de água combinada, corroborando com os estudos de Machner *et al.* (2017).

O efeito das diferentes temperaturas de cura é semelhante para os teores de portlandita e de água quimicamente combinada. As amostras curadas a 5°C mostram os maiores teores e com o aumento da temperatura de cura, os resultados diminuem. O fato da diminuição dos teores de água combinada com o aumento da temperatura de cura pode ser atribuído à densificação da fase de C-S-H em temperaturas mais altas (>20°), estando relacionada a uma diminuição na sua água estrutural (LOTHENBACH *et al.* 2007; GALUCCI *et al.* 2013).

#### 4.8 ANÁLISE MINERALÓGICA

Por meio da técnica de DRX foi possível observar os produtos formados a partir da hidratação do cimento com o calcário dolomito. A Figura 33 apresenta os difratogramas da pasta referência e das misturas com dolomito curadas na temperatura de 5°C e na Figura 34 estão os difratogramas das amostras curadas na temperatura de 20°C. Analisando todo o conjunto de dados observa-se uma tendência de comportamento de todas as misturas.

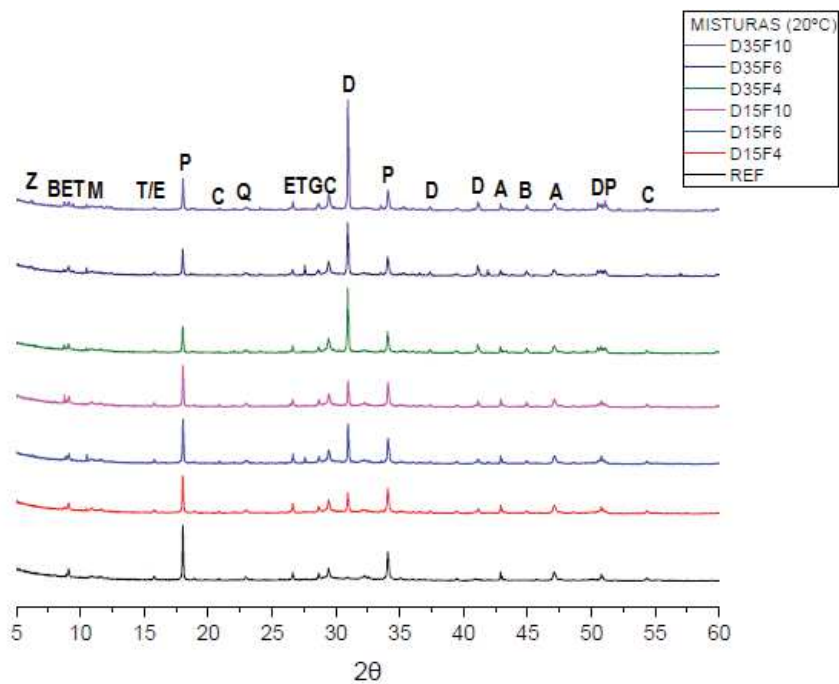
Figura 31 – Difratoogramas de raios X das pastas curadas na temperatura de 5°C sem formação de taumasita



Legenda: Z= Zeólita; E=Etringita; M= Silicato de Alumínio, Magnésio e Cálcio; P=Portlandita; Q=Quartzo; H=Chabazita; G=Gesso; C=Calcita; D=Dolomita; A= Óxido de alumínio e cálcio; B=Biotita

Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 324 - Difratoogramas de raios X das pastas curadas na temperatura de 20°C com formação de taumasita



Legenda: Z= Zeólita; E=Etringita; T=Taumasita; M= Silicato de Alumínio, Magnésio e Cálcio; P=Portlandita; Q=Quartzo; H=Chabazita; G=Gesso; C=Calcita; D=Dolomita; A= Óxido de alumínio e cálcio; B=Biotita

Fonte: Elaborado pela autora.

Através dos difratogramas expostos na Figura 31 e na Figura 32 observa-se que ocorreram diferentes formações de produtos de hidratação entre as misturas, evidenciando que na temperatura de 5°C identificou-se apenas a formação de etringita e na temperatura de 20°C detectou-se a presença de etringita e taumasita. Dados que podem reforçar a teoria de Lou (2016), discutida no item 2.3.1 deste trabalho, que menciona que a estrutura cristalina da etringita é muito semelhante com a da taumasita, e por isso, ao longo dos anos as duas foram confundidas na literatura.

Na temperatura de cura de 5°C com o teor de 15% de dolomito em todas as misturas é possível verificar a formação de três picos cristalinos de maiores intensidades, a portlandita, a dolomita e a etringita. Picos de menores intensidades são identificados nas misturas, porém os compostos identificados são diferentes à medida que a finura de dolomita aumenta. A mistura D15F4 apresentou picos de menor intensidades características de calcita, quartzo e óxido de alumínio e cálcio hidratado. A mistura D15F6 apresenta os mesmos compostos, porém se observa mais um pico identificado de silicato de alumínio, magnésio e cálcio. Na mistura D15F10 é detectado a soma de todos os minerais identificados nas outras finuras e mais um pico característico de zeólita.

Ao aumentar o teor de dolomita mantendo a mesma temperatura de análise, constata-se a presença de outros minerais, o que já era esperado, pois à medida que se diminuiu a quantidade de cimento da pasta, compostos característicos da rocha calcária surgem. As pastas produzidas com 35% de dolomita apresentam quatro picos cristalinos de maiores intensidades: dolomita, portlandita, etringita e biotita, picos comuns em todas as misturas. A mesma tendência de comportamento observada nas pastas com 15% em relação as finuras, é presenciada no teor de 35%. Os picos cristalinos de menor intensidade na mistura de D35F4 são de calcita, quartzo, gesso, óxido de alumínio e cálcio hidratado, picos também identificados na mistura D35F6, porém identifica-se adicionalmente um pico cristalino de zeólita. Outra tendência que se verifica é que a mistura D35F10 exibe todos estes minerais com a adição de outros dois picos, chabazita e silicato de alumínio e magnésio.

Analisando a temperatura de 20°C, no teor de 15% de dolomito se detecta os mesmos minerais formados na temperatura de 5°C, porém em todas as misturas é identificado a formação de taumasita. O mesmo é observado no teor de 35% de dolomito, no entanto não foi observado a presença de gesso nas misturas.

As pastas referências apresentaram a formação dos mesmos minerais nas temperaturas de 5°C, como na temperatura de 20°C, sendo observado a presença de portlandita, etringita e calcita com picos de maiores intensidades. E óxido de alumínio e cálcio hidratado, quartzo e gesso com picos cristalinos de menores intensidades.

À vista disso, é possível notar que todos os minerais identificados nas pastas, com exceção da taumasita, fazem parte das composições dos materiais utilizados para a produção das mesmas, conforme apresentado no item 4.3 deste trabalho.

A grande quantidade de pesquisas sobre o desenvolvimento de taumasita refere-se a TSA, que está ligada à penetração de sulfato externo. Coutinho (2001) destaca que para a ocorrência de TSA é fundamental a presença de íons sulfatos, íons carbonatos, silicatos cálcicos ou silicatos cálcicos hidratados, umidade e alerta que baixas temperaturas parecem potencializar o desenvolvimento de taumasita. O autor comenta que uma fonte de íons carbonatos é a utilização de calcário. Ainda no mesmo estudo, ressalta que a taumasita, por se desenvolver pela disponibilidade de C-S-H, é mais agressiva, pois este componente é o principal colaborador do desenvolvimento da resistência do cimento Portland. Entretanto, Aleksic (2010) menciona que fontes internas de ataques incluem sulfatos que originalmente estão presentes no cimento e também aqueles que possam ser providos por agregados específicos como a pirita. Em outro estudo, os autores relatam que existem três reações que envolvem o ataque de sulfatos em matriz cimentícia, sendo uma delas a combinação de gesso e do carbonato de cálcio com o C-S-H, formando a taumasita. Porém o estudo não se refere a temperatura (DUCHESNE E FOURNIER, 2013).

No processo que envolve a taumasita, assim como em todas as outras formas de ataques por sulfatos, a água e a umidade são determinantes para a degradação do concreto, visto que elas são os meios de transporte que carregam os sulfatos pela estrutura, de forma a desencadear tais reações deteriorantes (NEVILLE, 2016). Outro estudo complementa que a taumasita é formada principalmente em cimento, argamassa e concreto pela entrada de sulfatos externos na presença de excesso de água. Menciona ainda que, a taumasita pode ser gerada internamente. Onde o gesso já está presente no sistema em contato com carbonato de cálcio ou atmosfera, dióxido de carbono a base de água na presença de íons de cálcio, existe a possibilidade de geração interna de taumasita, principalmente se houver excesso de água regularmente no cimento endurecido (HARTSHORN *et al.* 1999).

Após realizada uma extensa busca pelo estado da arte em relação a formação de taumasita, foi possível levantar quatro hipóteses para explicar o desenvolvimento deste mineral nas amostras curadas a 20°C.

A primeira hipótese levantada refere-se à reação álcali-carbonato, que ocorre entre alguns tipos de calcário dolomítico e os álcalis presentes na matriz cimentícia. Esta reação é explicada pelo processo de desdolomitização, isto é, uma decomposição do carbonato duplo de cálcio e magnésio por ação da solução intersticial alcalina, o que desencadeia um enfraquecimento da ligação pasta de cimento-inerte. Não há evolução de gel expansivo, mas sim a expansão pela formação de brucita. Os fatores que potencializam esta reação estão associados a: temperatura, quanto maior a temperatura, maior será a expansão; alta umidade; alta alcalinidade da solução intersticial; e granulometria, tendo a maior força de expansão, quanto menor a medida da superfície específica do material (HASPARYK, 2011). Desta forma, os resultados deste estudo não apontaram a formação de brucita, destacando que foi realizada a tentativa de inserir a ficha de brucita para certificasse que a mesma não iria identificar algum pico, sendo assim não é possível validar esta hipótese.

A segunda hipótese está associada a qualidade da água utilizada na produção das pastas de cimento. Conforme discutido neste item, é necessário a presença de sulfato e água para provocar o desenvolvimento de taumasita. As amostras foram produzidas e curadas submersas em água proveniente da rede de abastecimento local, hipoteticamente pode ter ocorrido que, no período que foram produzidas as pastas, o teor de sulfato na água estivesse elevado, ocasionando o contato com sulfato e a formação de taumasita. De acordo com a NBR 15900 (ABNT, 2009) o limite permitido de sulfato na água para amassamento do concreto é de 2000 mg/L. A norma ainda destaca que a água de abastecimento público é considerada adequada para o uso em concreto e não necessita ser ensaiada. No entanto, não foi analisada a qualidade da água neste trabalho, não podendo evidenciar esta condição.

A terceira possibilidade de formação de taumasita está relacionada com a presença de chabazita e zeólita identificadas nos difratogramas, elementos que foram encontrados na composição do dolomito. Não foram encontradas pesquisas que abordam a presença destes compostos para a formação de taumasita, não sendo possível afirmar esta opção.



A quarta e mais provável explicação para o desenvolvimento de taumasita neste estudo, é de que está ocorrendo uma divergência na literatura quanto a identificação da taumasita e etringita no ensaio de DRX. Alguns estudos, Ramachandran e Beaudoin (2001), Lou (2016), Stomka-Stupik e Zybura (2017) mencionam que as fases de etringita e taumasita possuem estruturas cristalinas muito semelhantes. Estes estudos destacam que é necessário utilizar um padrão interno nas amostras, para proporcionar uma melhor precisão ao espectro de raios X para identificar os picos. Do mesmo modo, Chinchón-Payá *et al.* (2020) explicam que erros de interpretação são frequentemente cometidos, identificando como etringita o que poderia realmente ser taumasita. Esses erros podem ocorrer após rápida interpretação dos espectros de difração de raios-X, destacando que os picos característicos de ambos os minerais estão muito próximos um do outro. Desta forma, realizou-se uma análise detalhada nos picos dos difratogramas buscando-se analisar esta teoria.

No Apêndice D, estão disponibilizadas as fichas catalográficas dos minerais de etringita e taumasita, porém foi elaborada a Tabela 13 com os três picos principais de cada mineral para facilitar as discussões.

Tabela 13 – Intensidades e posição dos picos de Etringita e Taumasita

	Intensidade	2 Theta
ETRINGITA	100%	9,06°
	41,40%	15,72°
	30,80%	22,86°
TAUMASITA	100%	9,26°
	30,80%	16,08°
	30,10%	23,57°

Fonte: Elaborado pela autora.

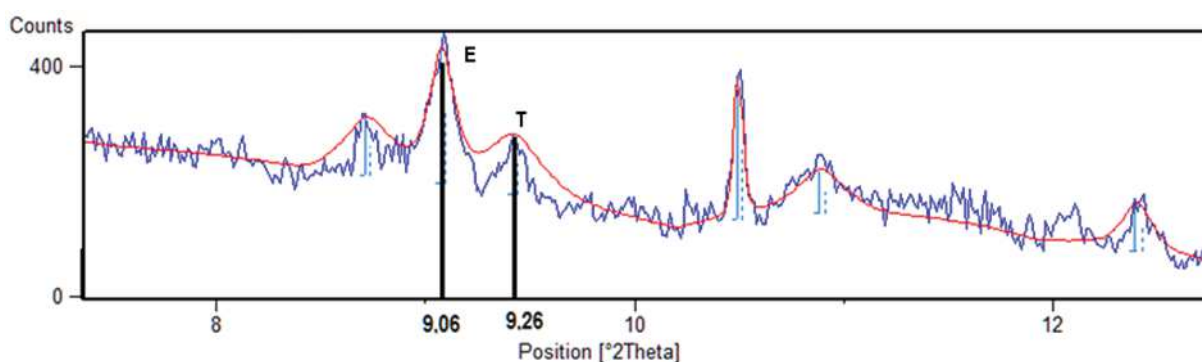
Através da Tabela 13 é possível observar que os picos cristalinos destes minerais são muito próximos, o que pode levar a erros de identificação dos minerais. Uma vez que, ao realizar a interpretação dos difratogramas no software, iniciando-se com a ficha catalográfica da etringita, esta pode eliminar a possibilidade de identificação da taumasita, por possuírem picos cristalinos similares. A Figura 35 e a Figura 36 evidencia esta hipótese, expondo a similaridade dos minerais. Portanto, os resultados obtidos permitem corroborar com os apontamentos realizados pelos demais autores citados neste item. Também é importante ressaltar que a taumasita



identificada neste trabalho não se refere ao ataque de sulfato (TSA). Na pesquisa de Stomka-Stupik e Zybura (2017) os autores propõem um novo termo para esta formação, chamado de TnSA (thaumasite non sulfate attack), que significa thaumasita sem ataque de sulfato.

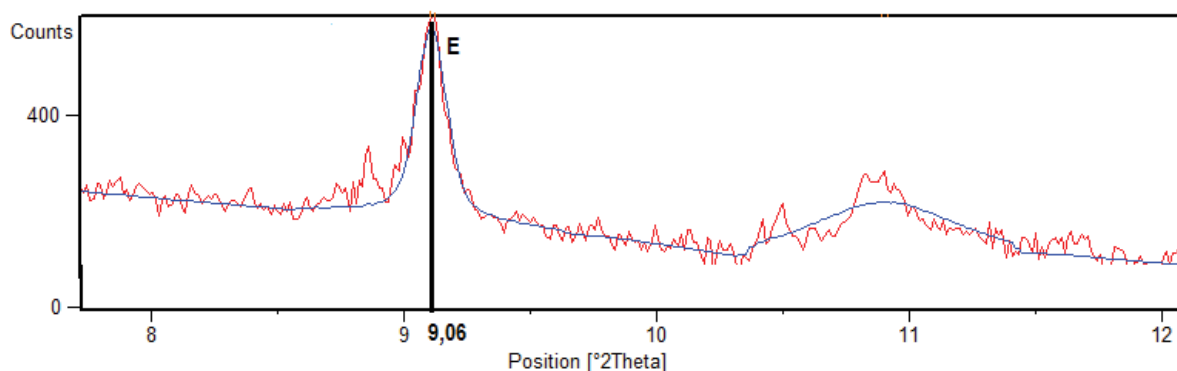
Figura 33 –Difratograma de raio X (Temperatura 20°C, mistura D15F6):

Picos de Etringita (E) e Thaumasita (T)



Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 34 – Difratograma de raio X (Temperatura 5°C, mistura D15F6): Picos de Etringita (E)



Fonte: Elaborado pela autora.

Ainda, pela análise dos resultados obtidos, não se detectou a formação de brucita e hidrotalcita nas misturas, reforçando o estudo de Barsi *et al.* (2020). Grande parte das discussões encontradas na bibliografia e já apresentadas no item 2.2.1, sobre a utilização de dolomito em matrizes cimentícias é devido ao fato de conter magnésio em sua composição, o que desencadeia a formação de géis expansivos dentro da matriz. Desta forma, com o presente estudo pode-se verificar que a reação

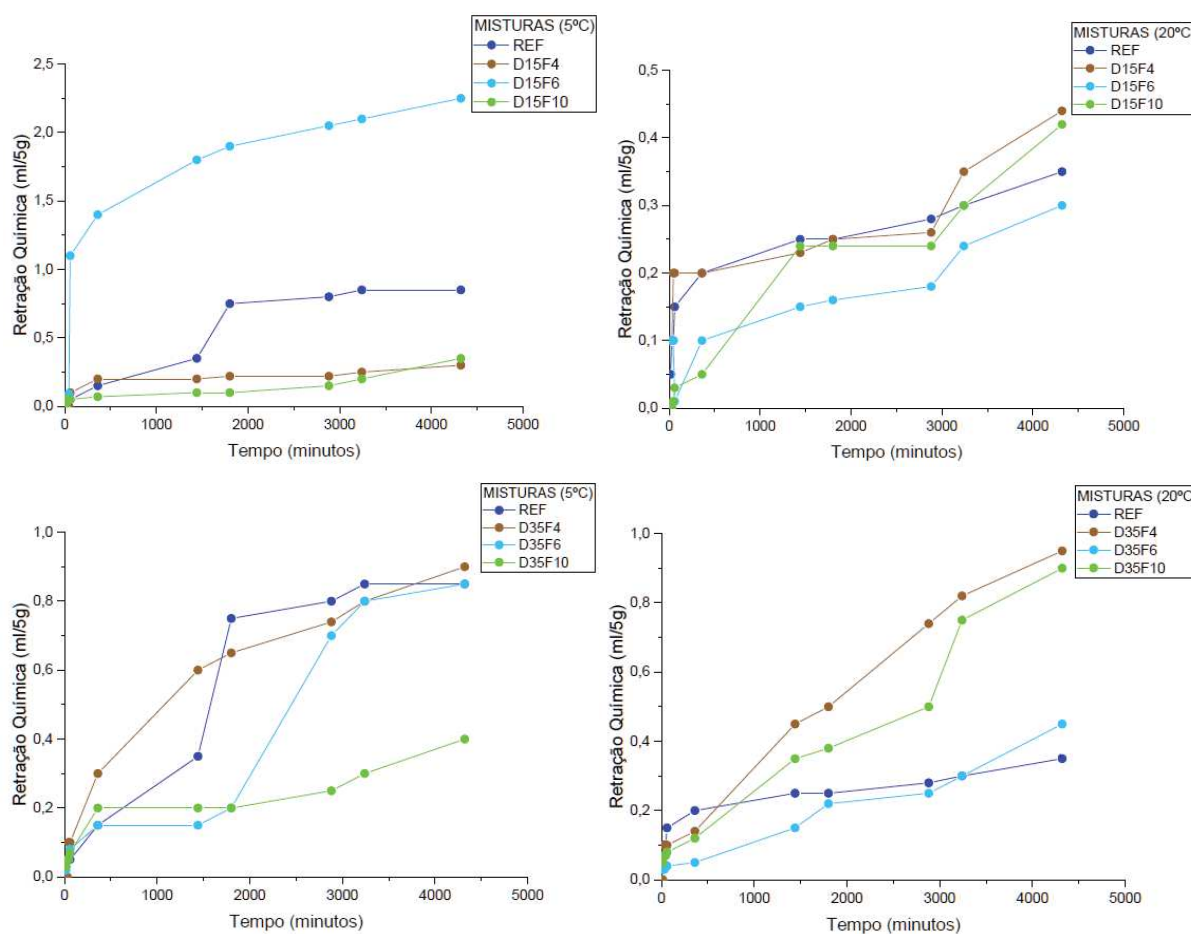
de dolomita em sistemas cimentícios não é, necessariamente, considerada uma forma de produtos de hidratação prejudiciais, pois o único composto identificado como resultado da reação da dolomita com o cimento Portland foi um silicato de alumínio e magnésio. Além disso, observou-se que a presença de dolomito reduziu o calor acumulado na hidratação das pastas, indicando uma menor probabilidade de ocorrer fissuras por retração.

#### 4.9 RETRAÇÃO QUÍMICA

A medida da retração química é importante para investigar as transformações precoces do volume da pasta de cimento, possibilitando compreender os fatores que influenciam a retração na perspectiva de limitar ou impedir a fissuração de materiais à base de cimento (GEIKER,2016).

A Figura 37 demonstra os resultados obtidos de retração química das pastas curadas nas temperaturas de 5°C e 20°C. É importante salientar que os valores apresentados são os valores obtidos em somente uma das amostras, optou-se por realizar uma seleção dos resultados, pois algumas amostras indicaram erro no ensaio. A totalidade dos resultados estão no Apêndice E.

Figura 357 –Retração química das diferentes misturas



Fonte: Elaborado pela autora.

Através da Figura 37 é possível observar que todas as misturas apresentam um aumento nos valores de retração química ao longo dos 3 dias de monitoramento nas duas temperaturas estudadas.

Ao analisar o teor de dolomito, verifica-se que na temperatura de 5°C as misturas apresentam uma tendência de comportamento quando comparadas a cura de 20°C, demonstrando que a mistura D15F6 apresentou a maior retração química e a mistura D15F10 a menor retração, ao analisar o conjunto de dados obtidos no teor de 15%. Na temperatura de 20°C é possível visualizar um comportamento instável das misturas, onde a mistura D15F4 indica a maior retração química e o D15F6 a menor retração. Porém, este comportamento se modifica quando o teor de dolomito aumenta. No teor de 35% observa-se que as misturas que apresentam uma tendência de comportamento foram curadas na temperatura de 20°C, sendo que a mistura D35F4 aponta o maior valor de retração e a mistura D35F6 o menor valor. Na temperatura de

5°C, os comportamentos instáveis das misturas são visualizados, e a mistura que apresentou a maior retração foi a D35F4 e o menor valor de retração a mistura D35F6.

Este comportamento instável pode estar atribuído a dois fatores, a evaporação da água devido a problemas de isolamento do sistema e a perturbação da mistura no momento da adição da água, o que pode levar partículas da pasta para dentro da pipeta, ocasionando divergências na leitura (GEIKER, 2016).

De maneira geral, é possível constatar que o teor de 15% de dolomito apresentou a maior retração química do conjunto total de misturas. Resultados diferentes aos encontrados por Varhen *et al.* (2016) aonde mencionam que quanto maior é a porcentagem de calcário adicionada na mistura, menor é o valor absoluto de retração. Em relação a finura do dolomito não se pode chegar em um consenso pois, os resultados obtidos apresentam uma alta variabilidade. É válido ressaltar que o resultado obtido na mistura referência na temperatura de 20°C foi de 0,07 ml/g, sendo similar ao resultado obtido por Geiker (2016), que menciona que a retração química final do cimento Portland na temperatura de 20°C é cerca de 0,06 ml/g.

Ainda no estudo de Geiker (2016), o autor aponta que este é um método indireto de obter informações sobre o grau de hidratação do cimento Portland e outras misturas cimentícias, destacando que podem ocorrer diversas falhas na montagem do sistema, bem como, requer operadores treinados para realizar as leituras. Conforme já discutido no item 2.4.2 deste trabalho, a pesquisa de Zhang *et al.* (2013) expõe que o método de retração química pela ASTM C1608 (2012), exibe baixa precisão nos resultados, salientando que o método proposto na sua pesquisa pode ser considerado como um método de ensaio mais confiável para medidas de retração química. Ainda no mesmo estudo, os autores destacam que vários fatores podem afetar a precisão e a repetibilidade dos resultados, como por exemplo, a forma e o tamanho dos frascos de vidros, relação a/c, espessura da pasta de cimento e a adição da água sem ar utilizada no processo de montagem do ensaio.

## 5 CONCLUSÃO

Neste capítulo são apresentadas as considerações finais deste trabalho e as sugestões para trabalhos futuros.

### 5.1 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Considerando os dados apresentados e discutidos nesta pesquisa, a seguir são apresentados de forma resumida as principais evidências decorrentes dessa análise, focando-se nos objetivos propostos no item 1.2.

Ao analisar as caracterizações físicas, químicas e mineralógica do calcário dolomito percebeu-se que o mesmo apresenta alto teor de MgO em sua composição, confirmando que é um dolomito. Também foi possível observar os diferentes minerais presentes na composição da rocha calcária, servindo de alerta para investigar as interações destes minerais com o cimento. Ao submeter o dolomito ao processo de moagem, deparou-se com o grau de dureza da rocha, o qual dificultou atingir a granulometria na faixa de 4 $\mu$ m. Se analisou estes mesmos parâmetros para o cimento anidro, que indicou uma pré hidratação do material.

O comportamento reológico das pastas com diferentes teores de filler foi investigado, e apontou que todas as pastas apresentaram um comportamento não linear, classificando-as em um fluido não-Newtoniano, do tipo Herschel-Bulkley. As pastas com presença de dolomita demonstraram melhor homogeneização de mistura, com menores áreas de histereses. Ainda, foi possível observar que a pasta com 35% de substituição de dolomito apresentou a maior taxa de viscosidade.

Ao investigar o processo de hidratação das pastas de cimento, as curvas de calor de hidratação indicaram que o teor de dolomito modificou a velocidade de hidratação das misturas, bem como provocou alterações nos períodos de indução, aceleração e desaceleração das reações. Ao comparar com a pasta referência, o teor de 15% de dolomito ocasionou uma taxa maior de fluxo de calor, e quando incorporado 35% de dolomito ocorreu uma redução da taxa de fluxo de calor. O que indica que a presença de dolomita reduz o calor acumulado das pastas de cimentos. Ainda, a partir das curvas de termogravimétricas, revelaram que independentes dos teores de substituição, as pastas com dolomita apresentaram diferenças significativas nas quantidades de fases de etringita e carbonatos, já que todas as pastas com dolomita indicaram menores decomposições em relação à pasta referência com o aumento da

temperatura de cura. Foi possível também analisar o teor de portlandita e água combinada das amostras, que demonstrou que as amostras sem a incorporação de dolomita, foi a que mais consumiu portlandita e a que mais combinou água quimicamente, tanto em 5°C quanto em 20°C. Com o incremento de dolomita verificou-se que há uma redução no consumo de  $\text{Ca(OH)}_2$ .

Em relação a retração química, identificou que todas as misturas apresentaram um acréscimo nos valores de retração química, no decorrer dos 3 dias de monitoramento e nas duas temperaturas estudadas. Porém não se conseguiu chegar a um consenso, pois percebeu-se que são muitos os fatores que podem influenciar e causar confusões e erros nas leituras do ensaio, desta forma recomenda-se uma padronização e aperfeiçoamento deste método de ensaio, para alcançar resultados mais representativos com baixa variabilidade.

Quanto a resistência à compressão axial evidenciou que todas as misturas contendo dolomita apontaram valores de resistência igual ou superior ao traço referência. Observou que a temperatura de 5°C apresentou o maior valor de resistência, chegando a aproximadamente 33 MPa. Quanto aos teores de dolomito os resultados de resistência foram similares, indicando que tanto 15%, como 35% de dolomito, apresentaram desempenho mecânico superior quando comparada as demais misturas estudadas. Quanto a finura, o traço de D15F4 e o traço de D35F4 expressam os valores de resistência superiores, tanto aos 7 dias como aos 28 dias, indicando que a finura 4 $\mu\text{m}$  apresentou o melhor desempenho. Também se realizou análise de variância para identificar quais variáveis apresentaram significância nos resultados de resistência à compressão, e foi possível verificar que somente a variável de finura demonstrou ter significância nos resultados.

Desta forma, para compreender o comportamento da reatividade das pastas em função da finura do dolomito realizou-se uma análise de empacotamento das misturas, o qual foi possível observar que a menor finura estudada (4 $\mu\text{m}$ ) expõe o melhor empacotamento em microescala, particularmente para o teor de 35%, o que está de acordo com os resultados alcançados na resistência à compressão.

Sobre a análise da composição mineralógica das pastas de cimento hidratadas a técnica de DRX permitiu identificar uma tendência de comportamento de todas as misturas, apresentando literalmente uma mistura dos minerais encontrados no cimento e no dolomito, destacando que na temperatura de 5°C identificou-se apenas

a formação de etringita e na temperatura de 20°C detectou-se a presença de etringita e taumasita. É importante destacar que não se detectou a formação de brucita e hidrotalcita em nenhuma das misturas.

Ao investigar o desenvolvimento da taumasita na temperatura de 20°C foi necessário realizar um estudo extensivo para compreender as possíveis causas deste desenvolvimento, e identificou-se que está acontecendo um desentendimento na bibliografia quanto a identificação da taumasita e etringita pela técnica de DRX. Isto se deve pelo fato que as estruturas cristalinas destes compostos são muito semelhantes, assim como os picos cristalinos também são muitos próximos. Desta forma, pode-se induzir ao erro no momento da identificação do mineral. Assim, na análise dos difratogramas, recomenda-se iniciar sempre pela ficha catalográfica da taumasita, pois esta exclui a possibilidade da etringita identificar o pico. Outro ponto de contribuição é a sugestão da padronização do termo TnSA (thaumasite non sulfate attack) para facilitar a comunicação na literatura, quando se identifica a presença de taumasita no processo de hidratação de compósitos cimentícios. Por fim, foi possível verificar que a incorporação de partículas finas e alto teor de magnésio presente no calcário dolomito, nestas condições de estudo, indicam um potencial de utilização em pastas de cimento.

## 5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

São registradas, a seguir, indicações para a continuidade dessa pesquisa, sinalizando alguns aspectos que ainda ficaram em aberto:

- a) Realizar uma análise quantitativa pelo método de Rietveld nos resultados de difração de raio X;
- b) Realizar um ensaio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para identificar e mapear a presença de etringita e taumasita;
- c) Aprimorar a técnica de retração química para pastas de cimentos;
- d) Realizar uma análise detalhada sobre a mineralogia da rocha calcária empregada;
- e) Aplicar a metodologia desenvolvida nesta pesquisa em argamassa;
- f) Avaliar pasta de cimento com outros teores de substituição de dolomita e outras faixas de temperaturas de cura;
- g) Investigar a influência de Chabazita e Zeólitas na pasta de cimento;

h) Realizar ensaios acelerados de expansibilidade com as pastas produzidas.



## REFERÊNCIAS

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**. 2005.

ALEKSIC, M. **Development and Standardization of the NIST Rapid Sulphate Resistance Test**. University of Toronto, 2010.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS: **ASTM – C1679**: Standard Practice for Measuring Hydration Kinetics of Hydraulic Cementitious Mixtures Using Isothermal Calorimetry. West Conshohochen, 2009.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS: ASTM C1608 (2012). Test method for chemical shrinkage of hydraulic cement paste. West Conshohochen, 2012.

ASSAAD, J.; KHAYAT, K.; DACZKO, J. Evaluation of Static Stability of Self-Consolidating Concrete. **ACI Materials Journal**. V. 101, No. 3, pp. 207-215, May-June 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR 6118**: Projeto de Estrutura de Concreto – Procedimento. Rio de Janeiro, 2014.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR 16697**: Cimento Portland – Requisitos. Rio de Janeiro, 2018.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR 7211**: Agregados para concreto – Especificações. Rio de Janeiro, 2009.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR 15900**: Água para amassamento do concreto - Parte 1: Requisitos. Rio de Janeiro, 2009.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR 7215**: Cimento Portland – Determinação da resistência à compressão. Rio de Janeiro, 2019.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DOS PRODUTORES DE CALCÁRIO AGRÍCOLA. **Relatório anual**. Porto Alegre. ABRACAL, 2018. Disponível em: < <http://www.abracal.com.br>>. Acesso em: 01 março 2020.

AQEL, M.; PANESAR, D.K. Hydration kinetics and compressive strength of steam cured cement pastes and mortars containing limestone filler. **Construction Building Materials**. 2016.

ATKINS, P. W. **Físico-química: fundamentos**. Rio de Janeiro: LCT, 2003. 476p.

BARCELO, L., THOMAS, M. D., CAIL, K., DELAGRAVE, A., & BLAIR, B. Portlance Limestone Cement Equivalent Strength Explained. **Concrete International**, pp. 41-47.2013, November.

BARSI, D.S.A.; TREZZA, M.A.; IRASSAR, E.F. Comparison of dolostone and limestone as filler in blended cement. **Bulletin of Engineering Geology and the Environment**. 2020.

BARSI, D.S.A.; MARCHETTI, G.; TREZZA, M.; IRASSAR, E.F. Carbonate rocks as fillers in blended cements: Physical and mechanical properties. **Construction and Building Materials**.2020.

BARROS, F. **Caracterização dimensional, morfológica e estrutural de partículas de calcário e dolomito cominuídas em moinho planetário e o estudo da aglomeração de ultrafinos**. Universidade Federal de Pernambuco. Dissertação de mestrado. Recife, 2019.

BASSUONI, M. T.; NEHDI, M. L. Durability of self-consolidating concrete to different exposure regimes of sodium sulfate attack. **Materials and Structures/Materiaux et Constructions**, v. 42, n. 8, p. 1039–1057, 2009.

BAUER, L. A. F. **Materiais de construção**. 5.ed. revisada. Rio de Janeiro: LTC, 2014. 488p.

BEDERINA, M.; MAKHLOUFI, Z., BOUZIANI, T. Effect of limestone fillers the physic-mechanical properties of limestone concrete. **Phys. Procedia**. (2011).

BEN HAHAM, M.; LOTHENBACH, B.; LE SAOUT, G.; WINNEFELD, F. Influence of slag chemistry on the hydration of alkali-activated blast-furnace slag — Part I: Effect of MgO. **Cement and Concrete Research**.2011.

BERODIER, E. **Impact of the supplementary cementitious materials on the kinetics and microstructure development of cement hydration**. PhD thesis, Ecole Polytechnique Federale de Lausanne, Switzerland, 2014b.

BENTZ, et al. Limestone Fillers Conserve Cement. Part 1: An analysis based on Powers' model. **Concrete International**, 2009.

BIRCHAL, V.S.S.; ROCHA, S.D.; CIMINELLI, V.S.T. The effect of magnesia calcination conditions on magnesia hydration. *Minerals Engineering*, 13, p. 1629-1633.2000.

BLEICHER, L.; SASAKI, J.M. **Apostila de Introdução a Difração de Raio X em Cristais**. UFC, 2000.

BRIENDLA, L.G.; MITTERMAYRA, F.; BALDERMANN, A.; STEINDL, F.R.; MARLENE SAKOPARNIGA, B.; LETOFSKY-PAPSTC, I.; GALAN, I. Early hydration of cementitious systems accelerated by aluminium sulphate: Effect of fine limestone. **Cement and Concrete Research**. 2020.

BULLARD, J.W.; JENNINGS, H.M.; LIVINGSTON, R.A.; NONAT, A.; SCHERER, G.W.; SCHWEITZER, J.S.; SCRIVENER, K.L. and THOMAS, J.J. Mechanisms of cement hydration. **Cement and Concrete Research**. 2010.

CAMÕES, A. Influência do superplastificante nos parâmetros reológicos do betão fresco. Universidade do Minho, Departamento de Engenharia Civil, Guimarães, Portugal. Número 24, 2005.

CASTRO, A. L.; PANDOLFELLI, V.C. Revisão: Conceitos de dispersão e empacotamento de partículas para a produção de concretos especiais aplicados na construção civil. **Cerâmica**, São Paulo, v.55, n.333, p. 18-32, 2011.

CASTRO, A.L.; LIBORIO, J.B.K.; PANDOLFELLI, V.C. Reologia de concretos de alto desempenho aplicados na construção civil – revisão. **Cerâmica**. n. 57. Pg 63-75. 2011.

CAVALGANTE, P.; BALTAR, C.; SAMPAIO, J. **Mica**. Rochas e Minerais industriais. Cap. 25. CETEM/2005.

CECCONELLO, V.; TUTIKIAN, B. A influência das Baixas Temperaturas na Evolução das Resistências do Concreto. **Revista Ibracon de Estruturas e Materiais**, v. 5, n. 1, p. 68-83, jan. 2012.

CEMBUREAU – **THE EUROPEAN CEMENT. Activity Report 2018**. (2018). Disponível em: <[http://cembureau.eu/media/1503/2015activityreport\\_cembureau.pdf](http://cembureau.eu/media/1503/2015activityreport_cembureau.pdf)>. Acessado em: 30 março de 2020.

COLLEPARDI, M. A state-of-art review on delayed ettringite attack on concrete. **Cement and Concrete Composites**, nº25, p.401-407, 2003.

CORDEIRO, G. C. **Utilização de cinzas ultrafinas do bagaço de cana-de-açúcar e da casca de arroz como aditivos minerais em concreto**. Tese (Doutorado) – PEC/COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2006.

COUTINHO, J. S. **Ataque por sulfatos**. Durabilidade – FEUP, Porto, Portugal, 2001.

CUBEROS, A.J.M. et al. Phase development in conventional and active belite cement pastes by Ritveld analysis and chemical constrain. **Cement and Concrete Research**. 2011.

CHINCHÓN-PAYÁ, S.; AGUADO, A.; CHINCHÓN, S. Ettringite dependence in thaumasite formation. **Materials Science and Engineering**. 2020.

CHEN, I.A; JUENGER, M.C.G. Synthesis and hydration of calcium sulfoaluminate-belite cement with varied phase compositions. **Journal of Materials Science**.2011.

CHOWANIEC, O. **Limestone Addition in Cement**. Thèse no 5335 (2012). École polytechnique fédérale de lausanne. Suisse, 2012.

CRAMMOND, N. J.; HALLIWELL, M. A. “**Assessment of conditions required for the thaumasite form of sulphate attack.**” In: SCRIVENER, K. L.; YOUNG, J.F., eds. Mechanisms of chemical degradation of cement- based systems. Boston, E & FN SPON, 1997. p. 193- 200.

CRAMMOND N. The thaumasite form of sulfate attack in the UK. **Cement and Concrete Composites**. 2003.

CRNKOVIC, P.M.; POLITO, W.L. O Efeito da granulometria na decrepitação durante a decomposição térmica de calcários e carvão. **Química Nova**. 2004.

CHRIST, R. Proposição de um método de dosagem para concreto de ultra alta desempenho (UHPC). Tese (Doutorado) – Universidade do Vale do Rio dos Sinos, São Leopoldo, 2019.

DAMINELI, L.B.; PILEGGI, G.R.; JOHN, M.V. Influência do empacotamento e dispersão de partículas no consumo de cimento de concretos. **Revista IBRACON Estruturas e Materiais**.vol.10. São Paulo. Setembro/outubro de 2017.

DE LARRARD, F. **Concrete optimisation with regard to packing density and rheology**. In: 3 RILEM International Symposium on Rheology of Cement Suspensions such as Fresh Concrete, France, v. 1. 2011.

DE WEERDT, K., JUSTNES, H., LOTHENBACH, B., BEN HAHHA, M., 2011. “**The effect of limestone powder additions on strength and microstructure of fly ash blended cements**”, Proceedings of the 13th International Congress on the Chemistry of Cement (13th ICC), 3-8 July 2011, Madrid.

DUBINA, E.; PLANK J.; WADSÖ, L, BLACK, L.; KÖNIG, H. **Investigation of the longterm stability during storage of cement in dry mix mortars**. Part 1. Pre-hydration of clinker phases, free lime and sulfate phases under different relative humidities (RH). Alitinform, v. 3, pg. 38–45, 2011.

DUCHESNE, J.; FOURNIER, B. Deterioration of Concrete by the Oxidation of Sulphide Minerals in the Aggregate. **Journal of Civil Engineering and Architecture**. vol. 7, nº. 8, pp. 922-931, 2013.

ELGALHUD AA, DHIR RK AND GHATAORA GS. Carbonation resistance of concrete: limestone addition effect. **Magazine of Concrete Research** 2017.

ELGALHUD AA.; DHIR RK AND GHATAORA GS. Limestone addition effects on concrete porosity. **Cement and Concrete Composites**. 2016.

FELDMAN, S. B. et al. **Phase composition and reaction kinetics of OPC hydration by in situ transmission XRD using a focusing elliptical mirror**. In: INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT, Montreal, 2007.

FENNIS, S.A.A.M. **Design of ecological concrete by particle packing optimization**. Tese Doutorado – Technische Universiteit Delft, Amersfoort, Holanda, 2011.

FENNIS, S.A.A.M., WALRAVEN J.C. **Using particle packing technology for sustainable concrete mixture design**. HERON Vol. 57, No. 2, pp. 73-101, 2012.

FUCHS, R.; MITTERMAYR, F.; BALDERMANN, C.; KÖHLER, S.; LEIS, A.; DIETZEL, M. Leaching of  $\text{Ca}^{2+}$  ions from backfill material for tunnelling - an experimental approach with  $\text{CO}_2$  loaded water. **Appl. Geochem**. 2017.

FURQUIM; P. R. V. **Adições Minerais ao Concreto de Cimento Portland**. Disponível em: <<http://blogdopetcivil.com/2012/05/11/adicoes-minerais-ao-concreto-de-cimento-portland/>>. Acesso em: 25/agosto 2018.

FRÖHLICH, J. **Uso de resíduo cerâmico em cimentos ternários tipo LC3: estudo dos produtos da hidratação**. Dissertação de Mestrado. Universidade do Vale do Rio dos Sinos. 2019.

GALAUP, S.; LIU, Y.; CEREPÍ, A. New integrated 2D–3D physical method to evaluate the porosity and microstructure of carbonate and dolomite porous system. **Microporous and Mesoporous Materials**. 2012.

GALLUCCI, E.; ZHANG, X.; SCRIVENER, K.L. Effect of temperature on the microstructure of calcium silicate hydrate C-S-H. **Cement Concrete Research**, v.53 p. 185–195, 2013.

GARCÍA, V.M.C. **Avaliação do impacto do uso de filer calcário como substituição ao cimento no comportamento reológico e retração de micro concretos**. Dissertação de Mestrado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2017.

GEIKER, M. **Characterisation of development of cement hydration using chemical shrinkage. A practical guide to microstructural analysis of cementitious materials.** CRC Press, Oxford, pp 75–105. 2016.

GODART B.; DIVET L. DEF prevention in France and temperature control at early age, CONCRACK 3 - RILEM-JCI International Workshop on Crack Control of Mass Concrete and Related Issues concerning Early-Age of Concrete Structures, 15-16 March 2012, Paris, France, Eds. F. Toutlemonde and J.M. Torrenti, **RILEM Publications.**

GOLDSTEIN, et al. Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis. **Springer**, 2017.

GRATTAN-BELLEW, P.E.; MITCHELL, L.D.; MARGESON, J.; MIN ISALKALI, D.-Carbonate reaction just avarian to falkali-silica reaction. **Cement and Concrete Research.** 2010.

HASPARYK, N.P. **Reação álcali-Agregado no Concreto.** In: CONCRETO: CIENCIA E TECNOLOGIA. Editor Geraldo C. Isaia. 1ª Edição, v. 2, p. 933- 1001, 2011.

HARTSHORN, S. A.; SHARP, J. H.; SWAMY, R. N. **Thaumasite formation in Portland-limestone cements.** Thaumasite and other forms of concrete deterioration and protection. The centre for cement and concrete. Halifax Hall, University of Sheffield, 1999.

HOLLIS, N.; WALKER, D.; STEPHEN L, AND STUTZMAN, P.E. **Petrographic Methods of Examining Hardened Concrete: A Petrographic Manual.** Virginia Transportation Research Council (VTRC).2006.

HOSSACK, A.M. THOMAS, M.D.A. The effect of temperature on the rate of sulfate attack of Portland cement blended mortars in Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution. **Cement and Concrete Research.** 2015.

HUANG, W.; KAMYAB, H.; SUN, W.; SCRIVENER, K. Effect of cement substitution by limestone on the hydration and microestructural development of ultra high performance concrete (UHPC). **Cement and Concrete Composites.** 2017.

HUNGER, M. **An integral Design Concept for Ecological Self-Compacting Concrete.** Bouwkunde. PhD Thesis. Eindhoven: Eindhoven University of Technology. 2010.

IEA, WBCSD. **Cement Technology Roadmap 2009–Carbon emissions reductions up to 2050.** 2009.

IRASSAR, E. F. BOANAVETTI, G. MENÉNDIS, M. F. C. Hidratação e propriedades de cimentos compostos com fíler calcário e escória. **Revista ALCONPAT**, Yucatan, v. 05, n. 2, p. 83-95, mai – ago. 2015.

JIAO, D.; SHI, C.; YAUN, Q.; AN, X.; LIU, Y.; LI, H. Effect of constituents on rheological properties of fresh concrete—A review. **Cement and Concrete Composites**. 2017.

JOHN, V.M.; QUATTRONE, M.; ABRÃO, C.R.A. P.; CARDOSO, F.A. Rethinking cement standards: Opportunities for a better future. **Cement and Concrete Research**. 2019.

JUSTNES, H. Influence of SCMs on hydration and durability of blended cements: chemical and physical principles. **Ceram**. 2015.

KANTRO, D.L. Influence of water-reducing admixtures on properties of cement paste—a miniature slump test. **Cem Concr Aggreg** 2(2):95–102. 1980.

KRAUSS, H. W. & BUDELMANN, H. Hydration kinetics of cement paste with very fine inert material additives. **International RILEM Conference on Advances in Construction Materials through Science and Engineering** (pp. 93-99). (2011). RILEM Publications SARL.

KRISTÓF, É. JUHÁSZ, A. Z., The effect of intensive grinding on the crystal structure of dolomite. *Powder Technol.* 75, pp. 45–152. 1993.

KRISTÓF, É. JUHÁSZ, A. Z., The effect of mechanical treatment on the crystal structure and thermal decomposition of dolomite, *Thermochim Acta*. 342, pp.105–114.1999.

KRISHNAN, S.; BISHNOI, S. High Level Clinker Replacement in Ternary Limestone-Calcined Clay-Clinker Cement. **Advances in Structural Engineering: Dynamics**, Volume Two, n. May, p. 921–932, 2015.

LAWRENCE, P.; CRY, M.; RINGOR, E. Mineral admixtures in mortars: Effect of inert materials on short-term hydration. **Cement and Concrete Research**. 2003.

LEEMANN, A.; LOSER, R. Analysis of concrete in a vertical ventilation shaft exposed to sulfate-containing groundwater for 45 years. **Cement and Concrete Composites**.2011.

LEHNE, J.; PRESTON, F. Making concrete change innovation in low-carbon cement and concrete; Chatham house: The royal institute of international affairs: CAMBRIDGE, UK, 2018.

LI, G. LEO. KWAN, H.K. ALBERT. Adding limestone fines as cementitious paste replacement to improve tensile strength, stiffness and durability of concrete. **Cement and Concrete Composites**.2015.

LIMA, S.F.S.; GOMES, C.S.; OLIVEIRA, G.W.; QUINTANILHA, C.L.; MENDES, S.A.; TOCHTROP, H. **Estudo da influência do método de empacotamento do agregado miúdo na resistência do**

**concreto convencional.** Anais do 58º Congresso Brasileiro do Concreto, CBC2016. INSSN 2175-8182. Belo Horizonte, outubro 2016.

LIU, S.; YAN, P.; FENG, J. Effect of limestone powder and fly ash on magnesium sulfate resistance of mortar, **J. Wuhan Univ. Technol.** 25 (2010) 700–703.

LIU, Z.; DENG, D.; DE SCHUTTER, G.; YU, Z. The effect of  $MgSO_4$  on thaumasite formation. **Cement and Concrete Composites.** 2013.

LONDERO, C.; LENZ, L.A.; DOS SANTOS, Í.M.R.; KLEIN, N.S. Determinação da densidade de empacotamento de sistemas granulares compostos a partir da areia normal do IPT: comparação entre modelos de otimização de distribuição granulométrica e composições aleatórias. **Cerâmica.** 2017.

LOTHENBACH, B.; WINNEFELD, F.; ALDER, C.; WIELAND, E.; LUNK, P. Effect of temperature on the pore solution, microstructure and hydration products of Portland cement pastes. **Cement Concrete Research**, v. 37, 483–491, 2007.

LOTHENBACH, B.; DURDZINKI, P.; DE WEERDT, K. **Thermogravimetric Analysis.** In **A practical guide to microstructural analysis of cementitious materials.** Scrivener, K. Chapter 5. Pg. 178-208, 2016.

LOU, L. Influence of curing duration on thaumasite formation of portland-limestone cement pastes. **Journal of Wuhan University of Technology-Mater.** 2016.

MACHNER, A.; ZAJAC, M.; BEM HAHA, M.; KYELLEN, K.O.; GEIKER, M.R.; DE WEERDT, K. Investigation of the products of the dolomite reaction in Portland cement pastes. **Nordic Concrete Research.** 2017.

MACHNER, A.; ZAJAC, M.; BEM HAHA, M.; KYELLEN, K.O.; GEIKER, M.R.; DE WEERDT, K. Portland metakaolin cement containing dolomite or limestone – Similarities and differences in phase assemblage and compressive strength. **Construction and Building Materials.** 2017.

MACHNER, A.; ZAJAC, M.; BEM HAHA, M.; KYELLEN, K.O.; GEIKER, M.R.; DE 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.** 2018.

MACHNER, A.; ZAJAC, M.; BEM HAHA, M.; KYELLEN, K.O.; GEIKER, M.R.; DE WEERDT, K. Chloride-binding capacity of hydrotalcite in cement pastes containing dolomite and metakaolin. **Cement and Concrete Research.** 2018.



MALHOTRA, V., High-Performance High-Volume Fly Ash Concrete. *Concrete International*. **ACI**. 24 (7), 30-34 (2002).

MANCIO, M. **Contribuição ao estudo do fenômeno da Instabilidade Volumétrica das Escórias de Aciaria elétrica**. Rio Grande do Sul, Universidade Federal do Rio Grande do Sul – Escola de Engenharia, 2001 (Dissertação de Mestrado).

MEDEIROS, F. H. M; ANDRADE, O. J. J; HELENE, P. **Durabilidade e vida útil das estruturas de concreto, Concreto ciência e tecnologia**. Vol 1, cap. 22. São Paulo. 2011.

MEHDIPOUR, I.; KHAYAT, H.K. Effect of Supplementary Cementitious Material Content and Binder Dispersion on Packing Density and Compressive Strength of Sustainable Cement Paste. **ACI Materials Journal**.2016.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto Microestrutura, Propriedade e Materiais**. 3ª edição. Ed.: IBRACON, 2008.

MEHTA, P.K.; MONTEIRO, P.J. **Concreto: Microestrutura, Propriedades e Materiais** 4ª edição (inglês) / 2ª edição (português) Departamento de Engenharia Civil e Ambiental da Universidade da Califórnia em Berkeley, Estados Unidos, 2014.

MINDAT. Chabazite. Disponível em <https://www.mindat.org/min-956.html>. Acesso em junho de 2020.

MIKHAILOVA, O.; YAKOVLEV, G.; MAEVA, I.; SENKOV, S. Effect of Dolomite Limestone Powder on the Compressive Strength of Concrete. 11th International Conference on Modern Building Materials, Structures and Techniques, MBMST 2013. **Procedia Engineering**, 2013.

MITTERMAYR, F.; KLAMMER, D.; HÖLLEN, D.; KÖHLER, S.; BÖTTCHER, M.; LEIS, A.; DIETZEL, M. Deterioration of Concrete: Application of Stable Isotopes. **Proceedings of the 10th International Congress for Applied Mineralogy (ICAM)**, pp 435-443.2012.

MOON, D.G.; OH, S.; JUNG, H.S.; CHO, C.Y. Effects of the fineness of limestone powder and cement on the hydration and strength development of PLC concrete. **Construction Building Materials**. 2017.

NANAYAKKARA, A. Importance of controlling temperature rise due to heat of hydration in massive concrete elements. IESL-SSMS - **Joint International Symposium on Social Management Systems**, Sri Lanka, 2011.

NEHDI, M. Why some carbonate fillers cause rapid increase of viscosity in dispersed cement based materials, **Cement and Concrete Research**. 2000.

NETO, J. M. R., FIORI, A. P., LOPES, A. P., MARCHESE, C., PINTO-COELHO, C. V., VASCONCELLOS, E. M. G., SILVA, G. F., SECCHI, R. A microtomografia computadorizada de raios x integrada à petrografia no estudo tridimensional de porosidade em rochas. **Revista Brasileira de Geociências**. 2011.

NEVILLE, A. M. **Propriedades do concreto**. Trad. Ruy Alberto Cremonini. 5. ed. Porto Alegre: BOOKMAN Editor Ltda, 2016.

OLIVERA, I.R.; STUDART, A.R.; PILEGGI, R.G.; PANDOLFELLI, V.C. **Dispersão e empacotamento de partículas – princípios e aplicações em processamento cerâmica**, Fazendo Arte Editorial, São Paulo, SP. (2000).

OLLIVIER, J. P.; TORRENTI, J. M. **A estrutura porosa dos concretos e as propriedades de transporte**. In: OLLIVIER, J. P.; VICHOT, A. Durabilidade do concreto: Bases científicas para a formulação de concretos duráveis de acordo com o ambiente. CASCUDO, O; CARASEK, H. (Ed. Trad.). 1 ed. São Paulo: IBRACON, 2014. 615 p. ISBN: 978-85-98576-22-0.

PILEGGI, R. G., et al. Técnicas de caracterização reológica de argamassas. **Revista de Ciência e Tecnologia de Materiais de Construção Civil**, [S.n.], v. 3, n.2, p. 103-120, novembro, 2006.

PAIVA, P.; MONTE, M.; RESENDE, N. **Zeólitas naturais**. Rochas e Minerais industriais. Cap. 39. CETEM/2008. 2ª Edição.

PALM, S.; PROSKE, T.; REZVANI, M.; HAINER, S.; MULLER, C.; GRAUBNER, C.A. Cements with a high limestone content – mechanical properties, durability and ecological characteristics of the concrete. **Construction and Building Materials**. 2016.

QUARCIONI, V. A. **Influência da cal hidratada nas idades iniciais da hidratação do cimento Portland: estudo em pasta**. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Construção Civil. São Paulo, 2008.

REGINATO, L. A., FOIATO, M., PIOVESAN A. Z. **Avaliação da resistência à compressão do concreto curado em baixa temperatura**. UNOESC & Ciência ACET. V.4, n.2 (2013).

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

RAMEZANIANPOUR, A. M.; HOOTON, R. D. Thumasite sulfate attack in Portland and Portland-limestone cement mortars exposed to sulfate solution. **Construction and Building Materials**. 2013.

ROUSSEL, N. COUSSOT, P. "Fifty-cent rheometer" for yield stress measurements: from slump to spreading flow. **J Rheol**, 49(3):705. 2005.

ROUSSEL, N.; Le ROY, R. The Marsh cone: a test or a rheological apparatus. **Cement and Concrete Research**. Elmsford, v. 35, n. 5, p. 823-830, May. 2005.

ROUSSEL, N. Understanding the rheology of concrete. Woodhead, Abingdon.2012.

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.

SAMTANI, M.; SKRZYPCZAK-JANKTUN, DOLLIMORE, E. D; ALEXANDER, K. Thermal analysis of ground dolomite, confirmation of results using an X-ray powder diffraction methodology. *Thermochim Acta*, 367–368, pp. 297-309, 2001.

SANCHEZ-JIMENEZ, E.; VALVERDE, J.M.; PEREJÓN, A.; DE LA CALLE, A.; MEDINA, S.; PÉREZ-MAQUEDA, A.L.A. **Influence of ball milling on CaO crystal growth during limestone and dolomite calcination: effect on CO<sub>2</sub> capture at Calcium Looping conditions**, *Cryst. Growth Des.* 16 (12) 7025–7036,2016.

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.D., BRAGANÇA S.R. Caracterização tecnológica de um calcário dolomítico in natura, calcinado e sulfatado como meio dessulfurante. **Cerâmica**. 2013.

SCHRAMM, G. **Reologia e reometria: fundamentos teóricos e práticos**. São Paulo: Artliber Editora, 2006. 234p.

SCHILLER, B.; ELLERBROCK, H.G. The Grinding and Properties of Cement with Several Main Constituents. **Zement-Kalk-Gips** 45 (1992), 325-334.

SCRIVENER, K. L.; FULMANN, T.; GALLUCCI, E.; WALENTA, G.; BERMEJO, E. Quantitative study of Portland cement hydration by X-ray diffraction/Rietveld analysis and independent methods. **Cement and Concrete Research**. v.34, p.1541-1547, 2004.

SCRIVENER, K. L. **Options for the future of cement**. Indian Concrete Journal, v. 88, n. 7, p. 11-21, 2014.

SCRIVENER, K.; B. LOTHENBACH, B.; N.D. BELIE, E.N.D.; GRUYAERT, R. SKIBSTED, J. SNELLINGS. J., VOLLPRACHT, A. Hydration and microstructure of concrete with SCMs– State of the art on methods to determine degree of reaction of SCMs. **Materials and Structures**.2015.

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

SCRIVENER, K.; BAZZONI, A.; MOTA, B.; ROSSEN, J. E. Electron microscopy. In: SCRIVENER, K.; SNELLINGS, R.; LOTHENBACH, B. (Ed.). **A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials**. Boca Raton: CRC Press, Cap. 8, p. 351-418, 2016.

SCHUTTER, G. Effect of limestone filler as mineral addition in self-compacting concrete. **36th conference on our world in concrete & structures**. Singapore, 2011

SCHÖNE S, DIENEMANN W, WAGNER W. **Portland dolomite cement as alternative to portland limestone cement**. Proc. 13th Int. Congress on the Chemistry of Cements. Madrid, 2011.

SNIC – SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DO CIMENTO. **Relatório anual**. Rio de Janeiro: SNIC, 2018. Disponível em: <http://www.snic.org.br/pdf/snic-r>.

SNELLINGS, R. **X-Ray powder diffraction applied to cement**. Em: A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials. Editores: K. Scrivener, R. Snellings e B. Lothenbach. Cap. 4., Pg. 107-162, 2016.

SZYBILSKI M.; NOCUŃ-WCZELIK, W. The effect of dolomite additive on cement hydration. 7th Scientific-Technical Conference Material Problems in Civil Engineering (MATBUD'2015). **Procedia Engineering**, 2015.

SWAYZE, M. A. 'Early concrete volume changes and their control'. **Journal of the American Concrete Institute**, 1942. (13):425–440.

TOSUN-FELEKOGLU, K. The effect of C3A content on sulfate durability of Portland limestone cement mortars. **Construction and Building Materials**. 2012.

THONGSANITGARN, P.; WONGKEO, W.; CHAIPANICH, A.; POON, C.S. Heat of hydration of Portland high-calcium fly ash cement incorporating limestone powder: effect of limestone particle size. **Construction and Building Materials**.2014.

TURCRY, PH.; LOUKILI, A.; MOUNANGA, P.; LGRAND, J. Influence of limestone filler on cement hydration and chemical shrinkage at early age. **Sciences et techniques**. Paris, 2005.

UNLUER, C.; AL-TABBAA, A. The role of brucite, ground granulated blastfurnace slag, and magnesium silicates in the carbonation and performance of MgO cements. **Construction Building Materials**. 2015.

VANCE, K.; KUMAR,A.; SANT,G. The rheological properties of ternary binders containing Portland cement, limestone, and metakaolin or fly ash. **Cement and Concrete Research**, 52 (2013).

VERMILEYA, D. A. The dissolution of MgO and Mg(OH)<sub>2</sub> in aqueous solutions. **Journal of The Electrochemical Society**. p. 1179-1183, 1969.

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**. V50. I. 179, 10 pg., 2017.

WANG, D.; SHI, FARZADNIA, N.; SHI, Z.; JIA, H.; OU, Z. A review on use of limestone powder in cement-based materials: Mechanism, hydration and microstructures. **Construction Building Materials**. 2018.

WESTERHOLM, M. et al. Influence of fine aggregate characteristics on the rheological properties of mortars. **Cement & Concrete Composites**. v.30, pp. 274-282, 2008.

WILLIAMS, D. A.; SAAK, A. W.; JENNINGS, H. M. The influence of mixing on the rheology of fresh cement paste. **Cement and Concrete Research**, v. 29, n. 9, p. 1491–1496, set. 1999.

WINNELFELD, F.; SCHÖLER, A.; LOTHENBACH, B. **Sample Preparation**. Em: A Practical guide to microstructural analysis of cementitious materials. Ed.: K. Scrivener, R. Snellings e B. Lothenbach. Cap. 1, pg. 1-32, 2016.

WOLF, J. **Influência do calcário na carbonatação de argamassa de cimento branco**. Tese de Doutorado (Doutorado em Engenharia) – Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, UFRGS, Porto Alegre.2010.

WHITTAKER, M.; DUBINA, E.; AL-MUTAWA, F.; ARKLESS, L.; PLANK, J.; BLACK, L. **The effect of prehydration on the engineering properties of CEM I Portland Cement**. Advances in Cement Research. V. 25 (1), p. 12-20, 2013.

ZAJAC, M.; BREMSETH, S.K.; WHITEHEAD, M.; BEN HAHA M. Effect of CaMg (CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> on hydrate assemblages and mechanical properties of hydrated cement pastes at 40 °C and 60 °C. **Cement and Concrete Research**. 2014.

ZHANG, T.S.; GAO,P.; LUO,R.F.; GUO, T.Q.; WEI, J.X.; YU, Q.J. Measurement of chemical shrinkage of cement paste: Comparison study of ASTM C 1608 and an improved method. **Construction Building Materials**. 2013.

ZHANG, R.; PANESAR, K.D. Water absorption of carbonated reactive MgO concrete and its correlation with the pore structure. **Journal of C02 Utilization**. 2018.

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**. 2017.

ZHU, P.; JIANG, L.; SHI, Y.; XU, N.; JIN,M. Influence of retarders on hydration and microstructure development of cement containing high-volume limestone powder. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**.2019.

YAHIA, A.; TANIMURA, M.; SHIMOYAMA, Y. Rheological properties of highly flowable mortar containing limestone filler-effect of powder content and W/C ratio. **Cement and Concrete Research**. 2005.

YANG, M.; JENNINGS, H. M. Influences of mixing methods on the microstructure and rheological behavior of cement paste. **Advanced Cement Based Materials**, v. 2, n. 2, p. 70– 78, 1995.

YE, G., LIU, X., SCHUTTER, G., POPPE, A. M., TAERWE, L., Influence of limestone powder used as filler in SCC on hydration and microstructure of cement pastes, **Cement and Concrete Composites**. 2007.

## APÊNDICE A

Tabela 14 – Resultados de resistência a compressão axial

Temperatura	5° C	20° C	20° C	5° C	5° C	20° C	20° C	5° C	5° C	20° C	20° C	5° C
Idade	7 DIAS	7 DIAS	28 DIAS	28 DIAS	Média 7 dias	Média 7 dias	Média 28 dias	Média 28 dias	Desvio Padrão 7 dias	Desvio Padrão 7 dias	Desvio Padrão 28 dias	Desvio Padrão 28 dias
REF	19,43	19,52	26,30	26,72								
	20,21	20,32	27,20	24,46								
	19,78	21,44	27,59	28,32	20,01	20,47	26,97	26,54	0,48	0,68	0,59	1,38
	20,71	20,53	27,37	26,69								
	19,94	20,55	26,40	26,49								
D35F4	27,26	22,97	33,05	30,52								
	28,87	20,67	32,39	25,81								
	24,57	26,07	33,22	35,54	26,13	23,00	31,48	29,81	2,03	1,95	1,96	4,24
	26,13	22,51	29,58	25,46								
	23,84	22,79	29,15	31,73								
D35F6	20,15	24,49	24,63	35,18								
	20,00	25,57	25,08	27,29								
	20,84	26,65	26,33	27,27	21,15	25,51	26,03	30,04	1,80	0,96	1,14	4,89
	20,44	24,61	26,82	25,05								
	24,31	26,24	27,31	35,42								
D35F10	24,04	22,04	27,30	32,12								
	26,80	21,00	23,27	31,00								
	24,65	24,27	27,12	31,56	25,28	22,32	24,88	30,27	1,25	1,43	2,14	2,93
	24,45	23,24	23,15	25,08								
	26,44	21,03	23,53	31,58								
D15F4	24,43	24,95	31,06	28,26	25,34	26,62	30,97	26,34	2,76	2,14	1,00	1,44

	24,27	24,51	30,14	25,57								
	23,57	26,45	32,63	25,64								
	30,25	29,86	30,78	24,80								
	24,18	27,32	30,26	27,42								
	26,92	21,55	22,99	24,79								
	26,61	22,01	25,15	28,92								
D15F6	26,73	23,49	25,80	24,59	25,76	22,53	24,58	26,52	1,54	0,99	1,21	2,09
	23,27	21,91	23,64	25,68								
	25,25	23,71	25,34	28,60								
	26,25	24,57	29,73	33,68								
	27,49	27,84	32,38	34,31								
D15F10	26,87	24,90	31,24	31,98	26,70	26,25	29,86	32,50	0,54	1,99	1,98	1,47
	26,78	25,03	28,37	31,81								
	26,13	28,92	27,60	30,72								

Fonte: Elaborado pela autora.



## APÊNDICE B

ANOVA						
<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	35342,2	4	8835,6	124,6	4,9596E-80	2,38
Dentro dos grupos	48922,0	690	70,9			
Total	84264,2	694				

Fonte: Elaborado pela autora.

## Teste F - duas amostras para variâncias

	<i>Resistência</i>	<i>temperatura</i>		<i>Resistência</i>	<i>idade</i>
Média	27,08	12,5	Média	27,08	17,5
Variância	19,72	56,59	Variância	19,72	110,91
Observações	168	168	Observações	168	168
gl	167	167	gl	167	167
F	0,35		F	0,18	
P(F<=f) uni-caudal	1,42799E-11		P(F<=f) uni-caudal	0	
F crítico uni-caudal	0,77		F crítico uni-caudal	0,77	

	<i>Resistência</i>	<i>teor</i>		<i>Resistência</i>	<i>finura</i>
Média	27,08	21,43	Média	27,08	5,71
Variância	19,72	163,22	Variância	19,72	10,84
Observações	168	168	Observações	168	168
gl	167	167	gl	167	167
F	0,12		F	1,82	
P(F<=f) uni-caudal	0		P(F<=f) uni-caudal	6,366E-05	
F crítico uni-caudal	0,77		F crítico uni-caudal	1,29	

Fonte: Elaborado pela autora.

APÊNDICE C

Figura 38 – Mistura D15F4 x padrão

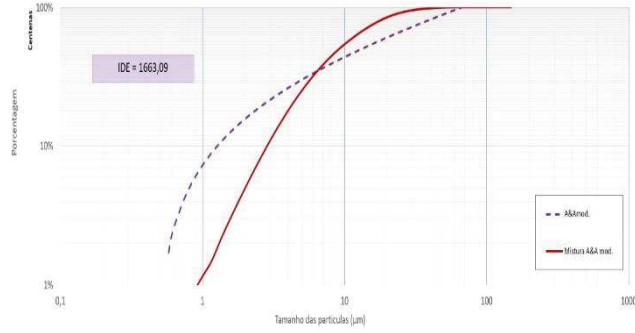


Figura 37 – Mistura D15F6 x padrão

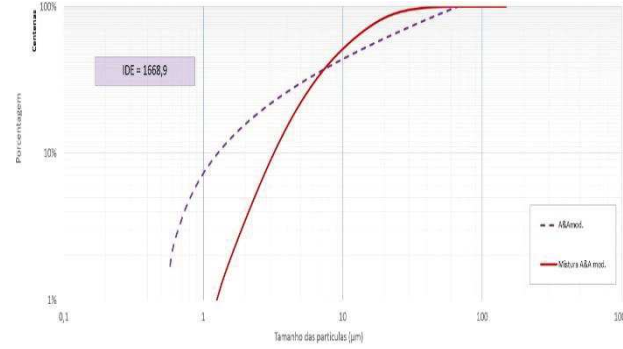


Figura 36 – Mistura D15F10 x padrão

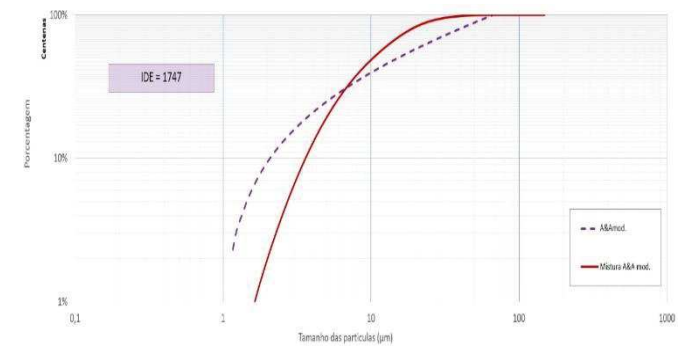


Figura 41 – Mistura D35F4 x padrão

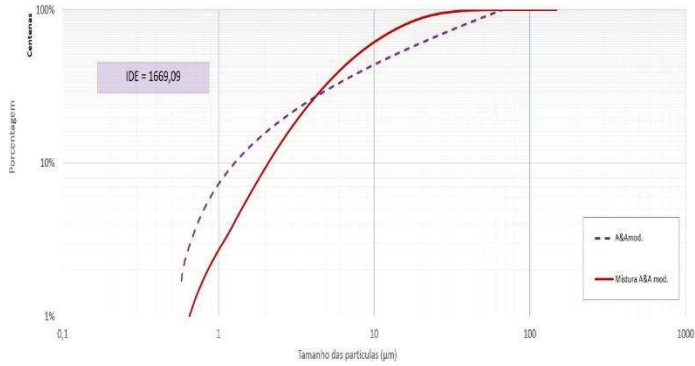


Figura 40 – Mistura D35F6 x padrão

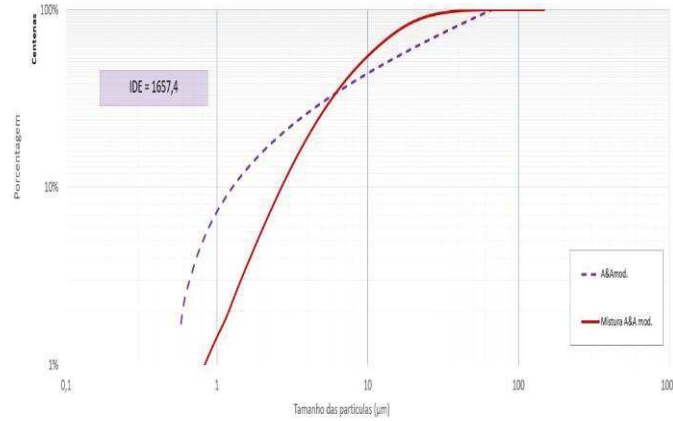


Figura 39 – Mistura D35F10 x padrão

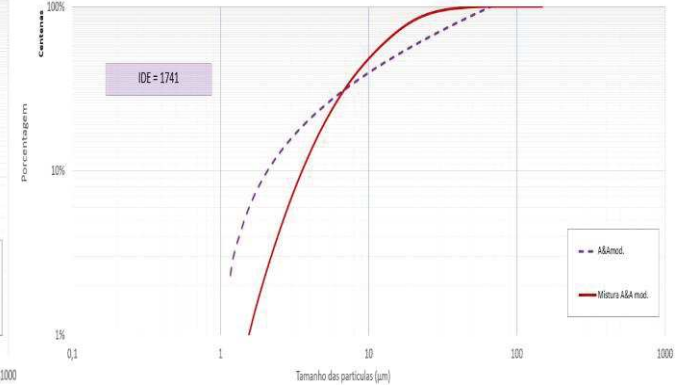
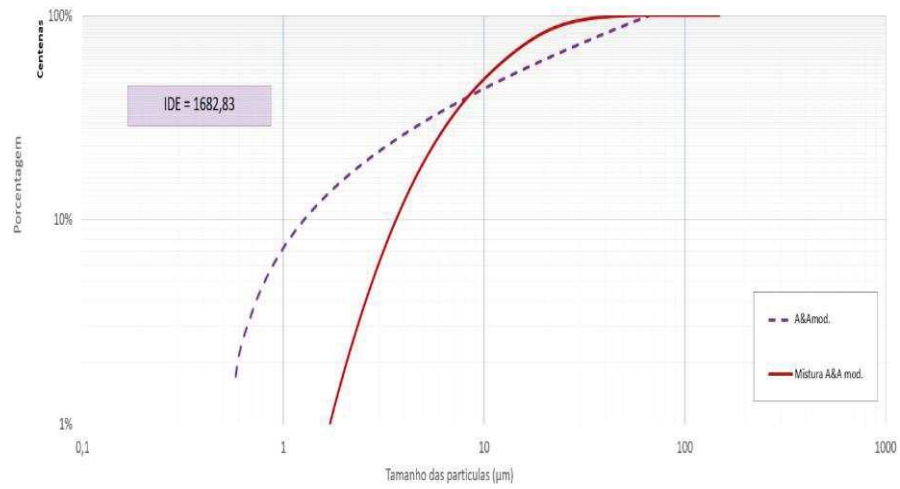


Figura 42 – Mistura REF x padrão



Fonte: Elaborado pela autora.

## APÊNDICE D

### I - FICHA CRISTALOGRÁFICA DA ETRINGITA

#### Name and formula

Reference code:	01-072-0646
Mineral name:	Ettringite
ICSD name:	Calcium Aluminum Hydroxide Sulfate Hydrate
Empirical formula:	$\text{Al}_2\text{Ca}_6\text{H}_{63.4}\text{O}_{49.7}\text{S}_3$
Chemical formula:	$\text{Ca}_6(\text{Al}(\text{OH})_6)_2(\text{SO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_{25.7}$

#### Crystallographic parameters

Crystal system:	Hexagonal
Space group:	P31c
Space group number:	159
a (Å):	11,2600
b (Å):	11,2600
c (Å):	21,4800
Alpha (°):	90,0000
Beta (°):	90,0000
Gamma (°):	120,0000
Calculated density (g/cm <sup>3</sup> ):	1,76
Measured density (g/cm <sup>3</sup> ):	1,77
Volume of cell (10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> ):	2358,53
Z:	2,00
RIR:	1,66

#### Subfiles and Quality

Subfiles:	Inorganic Mineral Corrosion ICSD Pattern
Quality:	Calculated (C)

#### Comments

Sample source:	Specimen from Scawt Hill, Northern Ireland.
Additional pattern:	See PDF 41-1451.
ICSD collection code:	016045

#### References

Primary reference:	<i>Calculated from ICSD using POWD-12++</i>
Structure:	Moore, A.E., Taylor, H.F.W., <i>Acta Crystallogr., Sec. B</i> , <b>26</b> , 386, (1970)

#### Peak list

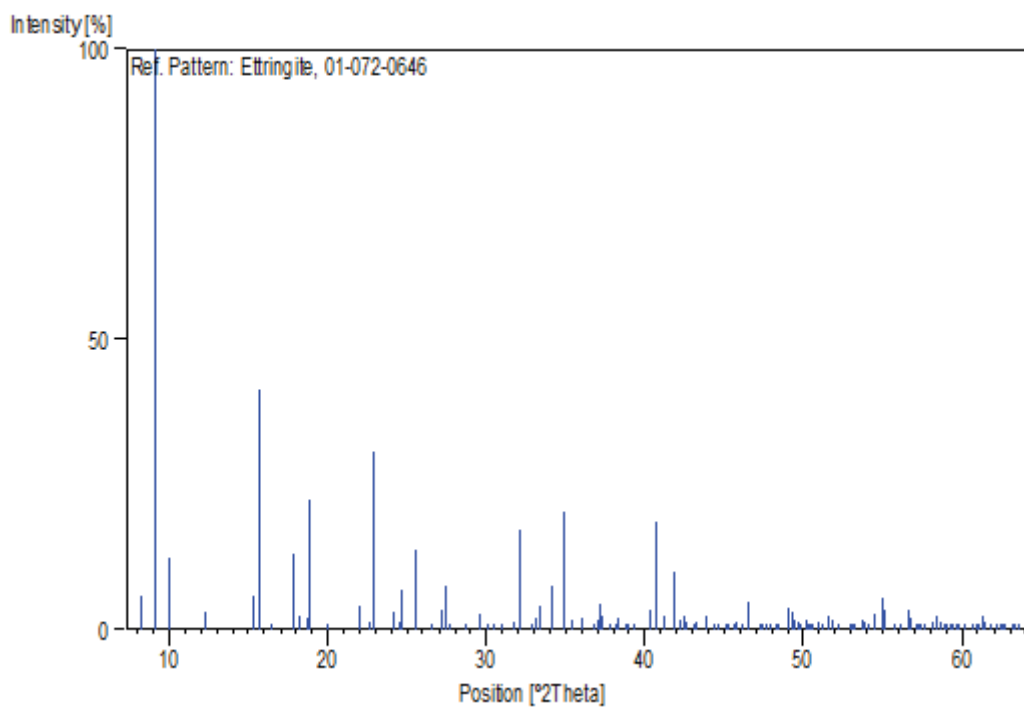
No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
-----	---	---	---	-------	--------------	-------

1	0	0	2	10,74000	8,226	5,9
2	1	0	0	9,75145	9,061	100,0
3	1	0	1	8,87929	9,954	12,4
4	1	0	2	7,21956	12,250	3,0
5	1	0	3	5,77134	15,340	5,8
6	1	1	0	5,63000	15,728	41,4
7	0	0	4	5,37000	16,494	0,2
8	-1	-1	2	4,98641	17,773	13,0
9	2	0	0	4,87572	18,180	2,4
10	2	0	1	4,75477	18,647	1,9
11	1	0	4	4,70391	18,850	22,5
12	2	0	2	4,43964	19,983	0,7
13	2	0	3	4,03005	22,039	4,1
14	1	0	5	3,93140	22,599	1,2
15	-1	-1	4	3,88583	22,867	30,8
16	2	1	0	3,68570	24,127	2,9
17	-2	-1	1	3,63261	24,485	1,4
18	2	0	4	3,60978	24,642	6,7
19	-2	-1	2	3,48613	25,531	13,9
20	1	0	6	3,36068	26,501	0,2
21	-2	-1	3	3,27701	27,191	3,5
22	3	0	0	3,25048	27,417	7,4
23	3	0	1	3,21389	27,735	0,6
24	3	0	2	3,11112	28,671	0,4
25	-1	-1	6	3,02097	29,545	2,6
26	3	0	3	2,95976	30,171	0,1
27	1	0	7	2,92707	30,516	0,2
28	2	0	6	2,88567	30,964	0,1
29	2	2	0	2,81500	31,762	1,2
30	3	0	4	2,78074	32,164	17,3
31	2	2	2	2,72302	32,865	0,8
32	3	1	0	2,70456	33,096	2,0
33	0	0	8	2,68500	33,344	4,0
34	3	1	2	2,62268	34,160	7,5
35	-2	-1	6	2,56800	34,911	20,4
36	-3	-1	3	2,53008	35,451	1,8
37	-2	-2	4	2,49321	35,993	2,0
38	4	0	0	2,43786	36,839	0,6
39	-1	-1	8	2,42350	37,065	1,7
40	-3	-1	4	2,41551	37,193	4,5
41	3	0	6	2,40652	37,337	2,4
42	4	0	2	2,37738	37,811	0,1
43	-2	-1	7	2,35824	38,130	0,7
44	2	0	8	2,35196	38,236	1,9
45	1	0	9	2,31824	38,814	0,4
46	4	0	3	2,30776	38,998	0,5
47	-3	-1	5	2,28877	39,334	0,2
48	3	2	0	2,23713	40,281	3,4
49	3	0	7	2,23135	40,390	2,2
50	-2	-2	6	2,21284	40,743	18,7
51	-3	-2	2	2,19013	41,184	2,3
52	-3	-1	6	2,15798	41,827	9,8
53	-3	-2	3	2,13533	42,291	1,6
54	4	1	0	2,12794	42,445	2,2
55	4	0	5	2,12026	42,607	1,2
56	1	0	10	2,09771	43,087	0,2
57	-4	-1	2	2,08736	43,312	1,3
58	-3	-2	4	2,06510	43,803	2,3
59	-4	-1	3	2,03976	44,375	0,2
60	-3	-1	7	2,02897	44,624	0,2
61	-1	-1	10	2,00690	45,142	0,7

62	-2	-1	9	2,00333	45,227	0,5
63	-3	-2	5	1,98422	45,687	0,5
64	-4	-1	4	1,97828	45,832	1,4
65	2	0	10	1,96570	46,142	0,1
66	5	0	0	1,95029	46,528	4,7
67	3	0	9	1,92378	47,208	0,2
68	5	0	2	1,91891	47,335	0,2
69	1	0	11	1,91471	47,445	0,2
70	-3	-1	8	1,90546	47,689	0,9
71	-3	-2	6	1,89717	47,911	0,5
72	5	0	3	1,88173	48,329	0,3
73	3	3	0	1,87667	48,468	0,7
74	-2	-1	10	1,85583	49,047	3,8
75	-3	-3	2	1,84866	49,250	2,9
76	4	2	0	1,84285	49,416	1,5
77	5	0	4	1,83314	49,695	1,4
78	-4	-1	6	1,82920	49,810	0,9
79	-4	-2	2	1,81631	50,188	1,5
80	2	0	11	1,81275	50,293	0,9
81	-3	-2	7	1,80772	50,443	0,6
82	4	0	8	1,80489	50,527	0,9
83	0	0	12	1,79000	50,978	1,4
84	-4	-2	3	1,78468	51,141	0,9
85	-3	-3	4	1,77160	51,546	2,2
86	1	0	12	1,76058	51,892	1,5
87	5	1	0	1,75141	52,184	0,9
88	-4	-1	7	1,74863	52,274	0,5
89	-5	-1	2	1,72858	52,927	0,8
90	-2	-1	11	1,72551	53,028	0,5
91	-3	-2	8	1,71873	53,254	0,1
92	1	1	12	1,70586	53,688	1,8
93	-5	-1	3	1,70125	53,845	1,3
94	4	2	5	1,69360	54,108	0,1
95	3	1	10	1,68204	54,511	2,8
96	-4	-1	8	1,66770	55,019	5,5
97	-5	-1	4	1,66509	55,112	3,5
98	5	0	7	1,64598	55,808	0,1
99	-4	-2	6	1,63851	56,084	0,2
100	6	0	0	1,62524	56,583	3,5
101	5	1	5	1,62181	56,714	1,9
102	-2	-1	12	1,61015	57,162	0,3
103	6	0	2	1,60695	57,287	0,2
104	4	3	0	1,60313	57,436	0,9
105	-4	-3	1	1,59868	57,611	0,5
106	-4	-3	2	1,58556	58,133	1,2
107	5	0	8	1,57795	58,440	2,5
108	-5	-1	6	1,57323	58,632	1,3
109	3	0	12	1,56797	58,848	0,5
110	-4	-3	3	1,56439	58,996	0,6
111	5	2	0	1,56148	59,117	0,4
112	-5	-2	1	1,55737	59,289	0,2
113	6	0	4	1,55556	59,365	0,2
114	-3	-2	10	1,54942	59,624	0,2
115	-5	-2	2	1,54523	59,802	0,5
116	-4	-3	4	1,53614	60,192	0,2
117	4	0	11	1,52408	60,718	0,2
118	-4	-2	8	1,51940	60,925	0,7
119	1	0	14	1,51564	61,093	0,4
120	-2	-2	12	1,51049	61,323	2,2
121	-2	-1	13	1,50773	61,448	1,2
122	-5	-2	4	1,49938	61,827	0,9

123	-3	-1	12	1,49268	62,136	0,5
124	6	1	0	1,48708	62,396	0,2
125	-6	-1	1	1,48353	62,562	0,1
126	1	1	14	1,48030	62,714	0,2
127	-3	-2	11	1,47113	63,150	0,3
128	-5	-1	8	1,46692	63,352	0,7
129	4	3	6	1,46313	63,535	1,0

### Stick Pattern



## II- FICHA CRISTALOGRÁFICA DA TAUMASITA

**Name and formula**

Reference code: 01-073-0965

Mineral name: Thaumasite  
 ICSD name: Calcium Silicate Sulfate Carbonate Hydrate

Empirical formula:  $\text{CCa}_3\text{H}_{30}\text{O}_{25}\text{SSi}$   
 Chemical formula:  $(\text{Ca}_3\text{Si}(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_{12})(\text{SO}_4)(\text{CO}_3)$

**Crystallographic parameters**

Crystal system: Hexagonal  
 Space group: P63  
 Space group number: 173

a (Å): 11,0100  
 b (Å): 11,0100  
 c (Å): 10,3500  
 Alpha (°): 90,0000  
 Beta (°): 90,0000  
 Gamma (°): 120,0000

Calculated density (g/cm<sup>3</sup>): 1,90  
 Measured density (g/cm<sup>3</sup>): 1,91  
 Volume of cell (10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>): 1086,54  
 Z: 2,00

RIR: 1,91

**Subfiles and Quality**

Subfiles: Inorganic  
 Mineral  
 ICSD Pattern

Quality: Calculated (C)

**Comments**

Sample source: Specimen from Paterson, New Jersey, USA.  
 Additional pattern: See PDF 25-128 and PDF 75-1688.  
 ICSD collection code: 023410

**References**

Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++*, (1997)  
 Structure: Laffaille, A., Protas, J., *C. R. Seances Acad. Sci., Ser. D*, **270**, 2151, (1970)

**Peak list**

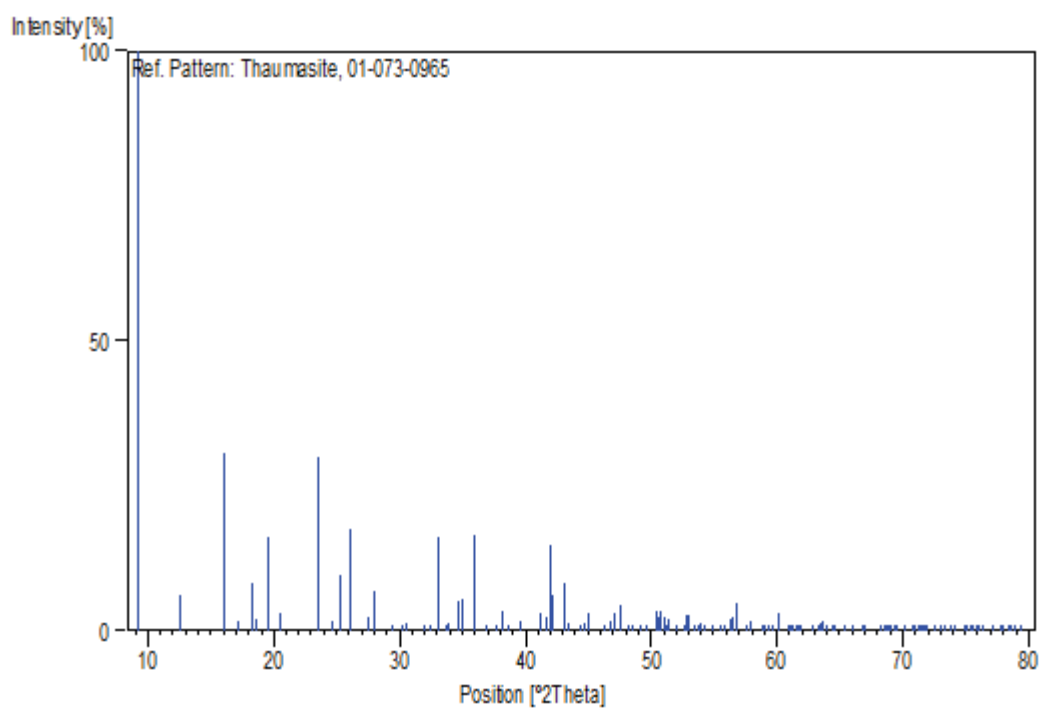


No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	1	0	0	9,53494	9,268	100,0
2	1	0	1	7,01269	12,613	6,3
3	1	1	0	5,50500	16,087	30,8
4	0	0	2	5,17500	17,121	1,6
5	1	1	1	4,86027	18,238	8,1
6	2	0	0	4,76747	18,597	2,1
7	1	0	2	4,54829	19,501	16,2
8	2	0	1	4,33017	20,494	3,1
9	1	1	2	3,77055	23,576	30,1
10	1	2	0	3,60387	24,684	1,8
11	2	0	2	3,50634	25,381	9,7
12	1	2	1	3,40345	26,162	17,4
13	1	0	3	3,24417	27,471	2,5
14	3	0	0	3,17831	28,052	6,8
15	3	0	1	3,03828	29,373	0,7
16	2	1	2	2,95740	30,195	0,8
17	1	1	3	2,92335	30,556	1,4
18	2	0	3	2,79494	31,996	0,5
19	2	2	0	2,75250	32,503	0,8
20	3	0	2	2,70831	33,048	16,3
21	2	2	1	2,66004	33,666	0,2
22	3	1	0	2,64452	33,869	1,2
23	0	0	4	2,58750	34,639	5,0
24	3	1	1	2,56220	34,992	5,6
25	2	1	3	2,49214	36,009	16,5
26	2	2	2	2,43014	36,960	0,7
27	4	0	0	2,38373	37,707	0,2
28	1	3	2	2,35486	38,187	3,4
29	4	0	1	2,32292	38,733	0,1
30	2	0	4	2,27414	39,598	1,7
31	2	3	0	2,18747	41,237	3,1
32	4	0	2	2,16509	41,683	2,3
33	2	2	3	2,15162	41,956	14,7
34	3	2	1	2,14019	42,191	6,2
35	3	1	3	2,09885	43,063	8,1
36	1	4	0	2,08069	43,458	1,2
37	4	1	1	2,03988	44,373	0,4
38	1	0	5	2,02288	44,766	1,4
39	3	2	2	2,01486	44,954	2,9
40	4	0	3	1,96114	46,255	0,8
41	1	1	5	1,93755	46,852	1,5
42	1	4	2	1,93050	47,033	3,1
43	5	0	0	1,90699	47,649	4,3
44	2	2	4	1,88527	48,232	0,4
45	5	0	1	1,87542	48,502	0,3
46	1	3	4	1,84947	49,227	1,0
47	3	3	0	1,83500	49,642	0,2
48	3	3	1	1,80682	50,470	3,3
49	2	4	0	1,80193	50,616	2,2
50	2	1	5	1,79497	50,826	3,3
51	5	0	2	1,78936	50,997	2,4
52	1	4	3	1,78174	51,231	0,5
53	4	2	1	1,77523	51,433	2,0
54	4	0	4	1,75317	52,128	0,8
55	3	0	5	1,73456	52,730	0,5
56	3	3	2	1,72949	52,897	2,6
57	0	0	6	1,72500	53,045	2,6
58	1	5	0	1,71253	53,462	0,5
59	2	4	2	1,70172	53,829	0,3

60	1	0	6	1,69745	53,975	1,3
61	5	1	1	1,68955	54,248	0,9
62	2	3	4	1,66899	54,973	0,1
63	2	2	5	1,65438	55,500	0,1
64	1	1	6	1,64608	55,804	1,1
65	3	1	5	1,63002	56,403	2,1
66	1	5	2	1,62582	56,561	2,4
67	1	4	4	1,62148	56,726	4,7
68	2	4	3	1,59720	57,669	0,2
69	6	0	0	1,58916	57,988	1,8
70	3	4	0	1,56753	58,867	0,6
71	4	0	5	1,56295	59,056	0,3
72	2	1	6	1,55594	59,349	0,3
73	4	3	1	1,54986	59,605	1,0
74	5	0	4	1,53512	60,236	3,0
75	6	0	2	1,51914	60,937	0,3
76	3	0	6	1,51610	61,072	0,4
77	5	2	1	1,51047	61,324	0,2
78	3	2	5	1,50352	61,638	0,4
79	4	3	2	1,50022	61,789	0,5
80	3	3	4	1,49681	61,945	0,2
81	2	4	4	1,47870	62,789	0,6
82	4	1	5	1,46748	63,325	0,6
83	5	2	2	1,46441	63,473	1,2
84	2	2	6	1,46168	63,605	1,7
85	1	6	0	1,45406	63,978	0,2
86	3	1	6	1,44480	64,438	0,4
87	6	1	1	1,43992	64,682	0,2
88	1	5	4	1,42713	65,334	0,7
89	2	0	7	1,41221	66,112	0,1
90	1	6	2	1,39986	66,771	0,5
91	2	5	3	1,39620	66,969	0,9
92	3	3	5	1,37314	68,247	0,6
93	2	1	7	1,36792	68,543	0,5
94	4	4	1	1,36424	68,754	0,4
95	7	0	0	1,36213	68,876	0,2
96	4	2	5	1,35912	69,050	0,3
97	3	2	6	1,35451	69,318	0,7
98	3	5	1	1,35049	69,554	0,5
99	3	4	4	1,33992	70,183	0,2
100	4	4	2	1,33002	70,784	0,4
101	4	1	6	1,32797	70,909	0,2
102	6	2	0	1,32226	71,262	0,1
103	5	1	5	1,31950	71,434	0,2
104	7	0	2	1,31727	71,573	0,2
105	5	2	4	1,31495	71,719	0,2
106	2	6	1	1,31160	71,931	1,1
107	2	2	7	1,30254	72,510	0,1
108	0	0	8	1,29375	73,082	0,2
109	1	3	7	1,29055	73,293	0,3
110	1	0	8	1,28200	73,863	0,7
111	5	0	6	1,27829	74,113	1,0
112	3	5	3	1,26696	74,889	0,3
113	1	7	0	1,26293	75,169	0,2
114	6	0	5	1,25944	75,414	0,2
115	3	3	6	1,25685	75,596	0,5
116	7	1	1	1,25364	75,824	0,9
117	4	3	5	1,24966	76,109	0,4
118	4	2	6	1,24607	76,367	0,1
119	2	6	3	1,23468	77,201	0,3
120	7	1	2	1,22693	77,780	0,8

121	2	3	7	1,22498	77,927	0,7
122	1	2	8	1,21766	78,485	0,1
123	1	5	6	1,21532	78,666	0,4
124	4	5	1	1,21242	78,891	0,3
125	7	0	4	1,20532	79,447	0,2

### Stick Pattern



## APÊNDICE E

Tabela 15 – Resultados obtidos no ensaio de retração química

Temperatura	5°C		20°C		
	Tempo (minutos)	1Medida (ml/5g)	2Medida	1Medida (ml/5g)	2Medida
D15F4	15	0	0,3	0,1	0,1
	30	0	0,35	0,1	0,1
	45	0	0,43	0,2	0,2
	60	0,1	0,6	0,2	0,2
	360	0,2	0,98	0,2	0,7
	1440	0,2	-	0,23	0,75
	1800	0,22	-	0,25	0,77
	2880	0,22	-	0,26	1,32
	3240	0,25	-	0,35	1,35
	4320	0,3	-	0,44	1,40
D15F6	15	0,05	0,06	0,1	0,01
	30	0,05	0,05	0,1	0,01
	45	0,09	0,13	0,1	0,01
	60	1,1	1,5	0,01	0,01
	360	1,4	2,0	0,1	0,1
	1440	1,8	-	0,15	0,28
	1800	1,9	-	0,16	0,35
	2880	2,05	-	0,18	0,75
	3240	2,10	-	0,24	0,80
	4320	2,25	-	0,30	0,92
D15F10	15	0,01	0	0	0,02
	30	0,05	0,01	0	0,07
	45	0,05	0,04	0,01	0,23
	60	0,05	0,04	0,03	0,28
	360	0,07	0,34	0,05	0,56
	1440	0,1	1,1	0,24	0,93
	1800	0,1	1,15	0,24	1,1
	2880	0,15	1,42	0,24	1,15
	3240	0,20	1,56	0,30	1,20
	4320	0,35	1,71	0,42	1,25
D35F4	15	0	0,1	0	0
	30	0	0,2	0,1	0,1
	45	0,1	0,3	0,1	0,1
	60	0,1	0,33	0,1	0,3
	360	0,3	0,35	0,14	0,6
	1440	0,6	0,75	0,45	-
	1800	0,65	0,75	0,5	-
	2880	0,74	-	0,74	-
3240	0,8	-	0,82	-	

	4320	0,9	-	0,95	-
D35F6	15	0,02	0,02	0,03	0,05
	30	0,05	0,05	0,03	0,06
	45	0,05	0,05	0,04	0,06
	60	0,08	0,08	0,04	0,07
	360	0,15	0,15	0,05	0,08
	1440	0,15	0,15	0,15	0,25
	1800	0,20	0,20	0,22	0,31
	2880	0,70	0,80	0,25	0,38
	3240	0,80	1,00	0,30	0,40
	4320	0,85	1,20	0,45	0,45
D35F10	15	0,03	0,03	0,05	0,01
	30	0,05	0,04	0,07	0,01
	45	0,05	0,05	0,07	0,02
	60	0,07	0,05	0,08	0,02
	360	0,20	0,23	0,12	0,07
	1440	0,20	0,25	0,35	0,76
	1800	0,20	0,30	0,38	0,80
	2880	0,25	0,90	0,50	-
	3240	0,3	1,05	0,75	-
	4320	0,40	1,15	0,90	-
REF	15	0,03	0,03	0,05	0,1
	30	0,05	0,06	0,1	0,2
	45	0,05	0,06	0,1	0,3
	60	0,05	0,06	0,15	0,45
	360	0,15	0,10	0,2	0,3
	1440	0,35	0,15	0,25	1,0
	1800	0,75	0,18	0,25	1,2
	2880	0,80	1,20	0,28	1,16
	3240	0,85	1,30	0,30	1,20
	4320	0,85	1,47	0,35	1,24

Fonte: Elaborado pela autora.