

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

Lucas Goldenberg Py

**Balço de sulfatos e hidratao de cimentos ternários à base de
calcário e argilas calcinadas**

Porto Alegre

2021

LUCAS GOLDENBERG PY

**BALANÇO DE SULFATOS E HIDRATAÇÃO DE CIMENTOS
TERNÁRIOS À BASE DE CALCÁRIO E ARGILAS CALCINADAS**

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

Prof.^a Ana Paula Kirchheim

Dra. pela UFRGS

Orientadora

Márlon Augusto Longhi

Dr. pela UFRGS

Coorientador

Porto Alegre

2021

LUCAS GOLDENBERG PY

**BALANÇO DE SULFATOS E HIDRATAÇÃO DE CIMENTOS
TERNÁRIOS À BASE DE CALCÁRIO E ARGILAS CALCINADAS**

Esta Dissertação de Mestrado foi julgada como parte dos requisitos para obtenção do título de MESTRE EM ENGENHARIA CIVIL em sua forma final pelo Professor Orientador e pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil: Construção e Infraestrutura da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Porto Alegre, 31 de agosto de 2021.

Prof.^a Ana Paula Kirchheim

Dra. pela UFRGS
Orientadora

Márlon Augusto Longhi

Dr. pela UFRGS
Coorientador

Prof.^a Ângela Danilevicz

Coordenadora PPGCI/UFRGS

BANCA EXAMINADORA

Prof.^a Marlova Piva Kulakowski (UNISINOS)

Dra. pela UFRGS

Prof.^a Mônica Regina Garcez (UFRGS)

Dra. pela UFRGS

Prof. Paulo Ricardo Matos (UFSC)

Dr. pela UFSC

Seiiti Suzuki (INTERCEMENT)

Me. pelo IPT

Porto Alegre

2021

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus pelas oportunidades que tive até hoje em minha vida!

Agradeço à minha mãe por sempre acreditar em meus objetivos e ser a pessoa sempre presente em minha vida. Pela sua garra e superação.

Aos meus melhores amigos Gustavo e Vanessa por estarem sempre presentes em minha vida.

Agradeço imensamente a professora Ana, pelo aceite e orientação ao longo dos últimos três anos, por sua motivação, carinho, confiança e, acima de tudo, amizade.

Ao Márlon, pela coorientação neste trabalho, paciência, disponibilidade e credibilidade.

Certamente sua calma e tranquilidade foram essenciais ao longo destes últimos meses.

À indústria, ao Suzuki e sua equipe pela doação dos insumos para execução do estudo e trocas realizadas ao longo deste projeto.

Aos colegas do LINCE! Camila, José, Matheus, Micael, Rayara e Thiago que se tornaram uma segunda família dentro da UFRGS em meio aos diversos contratemplos. Um obrigado especial ao José, Leandro, Márlon pela parceria na reta final deste trabalho.

Aos professores do NORIE pelos conhecimentos e trocas proporcionados durante o mestrado. Em especial, às professoras Ângela e Denise pela disponibilidade de acesso ao LAMTAC para o desenvolvimento de grande parte dos experimentos.

Aos técnicos do LAMTAC Airton e Ari que enriqueceram os incansáveis dias de laboratório. Sem suas ajudas e disponibilidade, com certeza seria difícil cumprir os prazos estabelecidos para o cronograma deste trabalho.

Ao NORIE e as amizades que o castelinho me proporcionou, em especial, Marina!! Sem dúvidas foram fundamentais e tornaram a jornada acadêmica mais leve e divertida.

RESUMO

PY, L. G. **Balanço de sulfatos e hidratação de cimentos ternários à base de calcário e argilas calcinadas**. 2021. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil: Construção e Infraestrutura, Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2021.

A redução do teor de clínquer em cimentos compostos com materiais cimentícios suplementares (MCS) tem sido uma estratégia mundialmente utilizada para a redução das emissões de gases do efeito estufa pelas indústrias cimenteiras. Subprodutos de diferentes ramos industriais, tais como as cinzas volantes e escórias são utilizados pela indústria do cimento para produção de ligantes com reduzido impacto ambiental. Estudos alertam sobre a elevada demanda de cimento nos próximos anos e, conseqüentemente, o esgotamento de algumas fontes de MCS que não acompanharão esta demanda. Isto porque há uma tendência na redução de resíduos gerados pelas indústrias e da forte adoção de fontes de energias mais limpas. Desta forma, as argilas calcinadas se destacam, junto ao fíler calcário, como alternativa para a indústria, devido a sua ampla disponibilidade em diversas localidades. No entanto, a otimização de sulfatos e a potencial redução do fator clínquer são fatores que ainda precisam de um maior entendimento nesse tipo de cimento. Assim, o presente trabalho avaliou o balanço de sulfatos (teores entre 2,0 e 6,5% de SO_3) e a produção de cimentos ternários compostos com argilas calcinadas e fíler calcário, em teores de substituição de clínquer em 54% e 45%, variando as proporções argila e fíler em 2:1 e 4,4:1. Foram avaliados como referências, um cimento com alto teor de clínquer (OPC) e um cimento do tipo CP IV produzido comercialmente. Como fonte pozolânica, utilizaram-se uma argila com elevado teor de metacaulinita (HMK~80%) e uma argila residual de médio teor (MMK~46%). Pelas análises de termogravimetria, observou-se o elevado consumo de portlandita nas primeiras idades em virtude da reação pozolânica, assim como a formação de fases carboaluminatos a partir da reação sinérgica entre fíler calcário e a argila calcinada. As misturas ternárias apresentaram aumento da demanda mínima de água em relação aos sistemas de referência, sobretudo nas misturas contendo argila MMK. O desempenho mecânico das argamassas ternárias, de modo geral, superou as misturas de referência aos 3, 7 e 28 dias, embora para as dosagens com menor teor de clínquer e menor relação MCS tenham sido ligeiramente inferiores às referências.

Palavras-chave: argilas calcinadas; otimização de sulfatos; cimentos ternários; LC^3 .

ABSTRACT

PY, L. G. **Sulfate balance and hydration of calcined clay and limestone ternary blended cements**. 2021. Dissertation (Master's in Civil Engineering) – Postgraduate Program in Civil Engineering: Construction and Infrastructure, Engineering School, Federal University of Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2021.

The use of supplementary cementitious materials (SCM) has been the most viable strategy for clinker factor reduction in blended cements to reduce carbon dioxide emissions from cement industry worldwide. Byproducts from different industrial branches like fly ashes and slags are suitable as SCM for cement production with low environmental impact. However, studies have established a large demand for cement in the next few years and, hence, some of these materials will not follow the growing demand. Likewise, there is a tendency in the industry sector to reduce the amount of byproducts generated in their process, as well as renewable energy adoption and cleaner processes. Calcined clays and limestone filler arise as an alternative for the cement industry, given their wide availability in several locations. Yet, sulfate optimization in blended cements with low clinker factor is a field that needs more research and comprehension. The following study evaluated sulfate balance (SO_3 ratios from 2 to 6,5%) in ternary blended cements with a clinker substitution by SCM within the range of 54% and 45% and calcined clay:limestone ratios of 2:1 and 4.4:1. An Ordinary Portland Cement (OPC) within high amount of clinker produced in the laboratory and a commercial Pozzolanic Portland Cement (CP IV) produced in the industry were used as reference systems. Furthermore, a high metakaolinite clay (HMK~80%) and medium metakaolinite clay (MMK~46%) were used as pozzolanic sources. Portlandite consumption was observed in the thermogravimetric analysis due to pozzolanic reaction in the first days of hydration, as well as carboaluminate phases formation from the synergic effect of limestone and calcined clay reactions. Moreover, minimum water requirement increased significantly in ternary blended cements, mostly for the blends containing calcined clay MMK. Mechanical strength of the ternary compositions evaluated in mortars, in general, overcome the reference systems from 3 to 28 days of hydration. Although, for 54-2:1 dosage, the performance strength was slightly inferior to the reference.

Keywords: calcined clay; sulfate optimization; blended cements; LC^3 .

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Fluxo de liberação de calor de hidratação de cimento Portland comum.	23
Figura 2.2 – Distribuição de reservas lavráveis de caulim (marrom), argilas comuns (amarelo), calcário (roxo) no ano de 2010 em Mt, plantas industriais de cimento (preto).....	26
Figura 2.3 – Resistência à compressão de argamassas de cimento LC ³	29
Figura 2.4 – Diagrama ternário de classificação das laterítas.	30
Figura 2.5 – Diagrama esquemático de arranjo atômico dos minerais.....	31
Figura 2.6 – Padrão atômico estrutural de diferentes tipos de argilominerais.	31
Figura 2.7 – Perfil térmico de perda de massa da caulinita, ilita, montmorilonita e gibbsita. .	33
Figura 2.8 - Difratoograma de argilominerais com diferentes graus de desordem estrutural e respectivos patamares de calcinação K: caulinita, A: anatásio, Z: zincito.	34
Figura 2.9 – Difratoograma de raios-x em sistemas OPC, MK, LS e MK-LS aos 1, 7, 28 e 90 dias - Strat (stratlingita), Etrr (etringita), Ms (monossulfoaluminato), CH (portlandita), Mc (monocarboaluminato), Hc (hemicarboaluminato) C ₄ AF (ferrita).....	39
Figura 2.10 – Curvas de fluxo de calor de sistemas puros contendo diferentes adições de sulfatos (a) C ₃ A (b) C ₃ S.	42
Figura 2.11 – Cinética de reações de fases puras em sistemas contendo gipsita – DS: depleção de sulfato.	43
Figura 2.12 – Representação esquemática da morfologia de C-S-H e respectivas micrografias, (a) na ausência de sulfatos (b) na presença de sulfatos.	44
Figura 2.13 – Avaliação do teor de sulfatos (a) tempos de início e fim de pega (b) resistência à compressão.	45
Figura 2.14 – Curvas de fluxo de calor de sistemas binários e ternários sem ajuste de sulfatos.	46
Figura 2.15 – Fluxo de calor liberado: sistemas LC ³ contendo diferentes teores de gipsita (a) sistemas contendo fíler calcário finamente moído (b).....	46
Figura 2.16 – Curva de fluxo de calor de cimentos ternários comparados a diferentes graus de finura.....	47
Figura 3.1 – Fluxograma do programa experimental	50
Figura 3.2 – Curvas TG (linhas pontilhadas) e DTG (linhas contínuas) das argilas in natura e calcinadas.....	61
Figura 3.3 – Ensaio de reatividade R ³ , expresso em calor acumulado em 36 horas.	62

Figura 3.4 – Índice de atividade pozolânica por Chapelle modificado.	63
Figura 3.5 – Difratoograma de fases das argilas in natura e calcinadas HMK e MMK. C: caulinita, Q: quartzo, H: hematita, G: gibbsita; A: anatásio.	65
Figura 4.1 – Curvas de fluxo de calor e calor acumulado mistura referência OPC.	67
Figura 4.2 – Resistência à compressão em pastas de cimento mistura referência OPC.	69
Figura 4.3 – Curvas de fluxo de calor e calor acumulado mistura HMK54-2:1.	70
Figura 4.4 – Resistência à compressão em pastas de cimento mistura HMK54-2:1.	71
Figura 4.5 – Curvas de fluxo de calor e calor acumulado mistura HMK54-4,4:1.	72
Figura 4.6 – Resistência à compressão em pastas de cimento mistura HMK54-4,4:1.	73
Figura 4.7 – Curvas de fluxo de calor e calor acumulado mistura HMK45-2:1.	74
Figura 4.8 – Resistência à compressão em pastas de cimento mistura HMK45-2:1.	75
Figura 4.9 – Curvas de fluxo de calor e calor acumulado mistura MMK54-2:1.	76
Figura 4.10 – Resistência à compressão em pastas de cimento mistura MMK54-2:1.	77
Figura 4.11 – Curvas de fluxo de calor e calor acumulado mistura MMK54-4,4:1.	78
Figura 4.12 – Resistência à compressão em pastas de cimento mistura MMK54-4,4:1.	78
Figura 4.13 – Curvas de fluxo de calor e calor acumulado mistura MMK45-2:1.	79
Figura 4.14 – Resistência à compressão em pastas de cimento mistura MMK45-2:1.	80
Figura 4.15 – Tempo de ocorrência do fluxo máximo de calor do pico dos aluminatos.	81
Figura 4.16 – Curvas de fluxo de calor e calor acumulado dos sistemas otimizados OPC e HMK em 3,5% e MMK em 4,5% sobre o teor total de SO ₃	86
Figura 4.17 – Percentual de água na pasta de consistência normal.	89
Figura 4.18 – Tempos de início e fim de pega pelo método da agulha de Vicat.	89
Figura 4.19 – Relação água/cimento em volume em função do espalhamento relativo (Γ_p). ...	91
Figura 4.20 - Demanda mínima de água (β_p) e coeficiente de deformação (E_p).	92
Figura 4.21 – Água combinada determinada a partir da perda de massa entre 40 °C e 550 °C.	93
Figura 4.22 – Conteúdo de portlandita (CH) determinado pelo método da tangente.	93
Figura 4.23 – Índice de consistência em milímetros e percentual de aditivo policarboxilato utilizado em argamassas	96
Figura 4.24 – Resistência à compressão em argamassas (relação a/l = 0,48).	97
Figura 4.25 – Índice de desempenho em relação a mistura OPC.	97

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Principais características dos compostos anidros do cimento Portland.....	22
Tabela 3.1 – Matriz experimental inicial, percentual em massa	49
Tabela 3.2 – Ensaio e técnicas utilizados no programa experimental	51
Tabela 3.3 – Composições físico-químicas dos materiais	58
Tabela 4.1 – Dosagem das composições otimizadas expressas em percentual de massa	83
Tabela 4.2 – Características físicas e químicas dos cimentos anidros.....	84
Tabela 4.3 – Tempo relacionado ao período de indução, fluxo máximo da alita e aluminatos e depleção de sulfatos.....	87
Tabela 4.4 – ANOVA em relação aos cimentos e idades de rompimento.	99
Tabela 4.5 – ANOVA em relação ao tipo de argila e teor de clínquer para as proporções 2:1.	99
Tabela 4.6 – ANOVA em relação aos proporcionamentos entre MCS, tipo de argila para misturas com 46% de clínquer.	100
Tabela 4.7 – Cumprimento de requisitos físicos e mecânicos em relação ao CP IV-40.....	100

LISTAS DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

\$:	sulfato	C-S-H:	silicato de cálcio hidratado
AFm:	monossulfoaluminato hidratado	d:	média do espalhamento
Aft:	etringita	d ₀ :	diâmetro interno do mini-cone de Kantro
Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ ·2H ₂ O:	caulinita	DV ₁₀ :	diâmetro a 10% da curva de distribuição granulométrica acumulada, em volume
Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ :	metacaulinita	DV ₅₀ :	diâmetro a 50% da curva de distribuição granulométrica acumulada, em volume
Al ₂ O ₃ :	óxido de alumínio	DV ₉₀ :	diâmetro a 90% da curva de distribuição granulométrica acumulada, em volume
AA:	argila aluminosa	D _m :	diâmetro médio
AB:	argila branca	Ep:	coeficiente de deformação
BET:	Brunauer-Emmet-Teller	F, Fe ₂ O ₃ :	óxido férrico
BW:	água quimicamente ligada	FRX:	fluorescência de raios-X
C:	óxido de cálcio	H:	H ₂ O
C ₃ A:	aluminato tricálcico	Hc:	hemicarboaluminato
C ₃ S:	silicato tricálcico	IAP:	Índice de Atividade Pozolânica
C ₂ S:	silicato dicálcico	IPT:	Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo
C ₄ A\$H ₁₈ :	monossulfato	LC ³ :	<i>Limestone Calcined Clay Cement</i>
C ₄ AC _{0,5} H ₁₂ :	hemicarboaluminato	LS:	fíler calcário
C ₄ ACH ₁₁ :	monocarboaluminato	M _{caulinita} :	massa molar da caulinita – 258,16 g mol ⁻¹ ;
C ₄ AF:	ferroaluminato tetracálcico	M _{água} :	massa molar da água – 18,02 g mol ⁻¹ .
C ₆ A\$ ₃ H ₃₂ :	etringita	Mc:	monocarboaluminato
Ca(OH) ₂ :	hidróxido de cálcio, portlandita	MgO:	óxido de magnésio
CaCO ₃ :	carbonato de cálcio	MK:	metacaulim
CaO:	óxido de cálcio	PDF:	Powder Diffraction File
CaSO ₄ ·2H ₂ O:	sulfato de cálcio (gipsita)	S:	dióxido de silício
CaSO ₄ ·1/2H ₂ O:	sulfato de cálcio (hemidrato)	SiO ₂ :	dióxido de silício
CaSO ₄ :	sulfato de cálcio (anidrita)	SO ₃ :	trióxido de enxofre
CH:	hidróxido de cálcio, portlandita	Strat:	stratlingita
CO ₂ :	dióxido de carbono	TG:	termogravimetria
CO ₃ ⁻² :	fases carboaluminato		
CP I:	Cimento Portland comum		
CP II-F:	Cimento Portland composto com fíler		
CP IV:	Cimento Portland Pozolânico		

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
1.1	OBJETIVOS	17
1.2	DELIMITAÇÕES E LIMITAÇÕES	18
1.3	ESTRUTURA DO TRABALHO	18
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1	CIMENTO PORTLAND	20
2.1.1	Compostos anidros do clínquer Portland	20
2.1.2	Produtos formados e cinética de hidratação	22
2.2	CIMENTOS TERNÁRIOS À BASE DE CALCÁRIO E ARGILAS	25
2.2.1	Contextualização	25
2.2.2	Argilas pozolânicas	29
2.2.3	Método para estimativa do teor de caulinita	34
2.2.4	Fíler calcário	35
2.2.5	Produtos formados e cinética de hidratação	37
2.2.6	Demanda mínima de água	40
2.2.7	Otimização do teor de sulfatos	41
3	PROGRAMA EXPERIMENTAL	49
3.1	MÉTODOS	51
3.1.1	Área superficial específica (Blaine e BET)	51
3.1.2	Granulometria por difração à laser	52
3.1.3	Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X (FRX)	52
3.1.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	52
3.1.5	Índice de atividade pozolânica por Chapelle Modificado (IAP)	53
3.1.6	Ensaio de reatividade por R^3	53
3.1.7	Termogravimetria (TG)	53
3.1.8	Difração de Raios-X (DRX)	54
3.1.9	Calorimetria isotérmica	54
3.1.10	Demanda mínima de água	55
3.1.11	Resistência à compressão	55
3.2	MATERIAIS	56
3.2.1	Beneficiamento	56

3.2.2	Composições físico-químicas	58
3.2.3	Reatividade dos argilominerais	60
4	RESULTADOS	66
4.1	FASE 01 – OTIMIZAÇÃO DE SULFATOS	66
4.1.1	Cimento referência OPC	66
4.1.2	Cimentos ternários HMK	69
4.1.3	Cimentos ternários MMK	75
4.1.4	Considerações do capítulo	80
4.2	FASE 02 – PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS CIMENTOS	83
4.2.1	Caracterizações físico-químicas dos cimentos anidros	83
4.2.2	Cinética de hidratação	85
4.2.3	Tempos de início e fim de pega	88
4.2.4	Demanda mínima de água por <i>mini-slump</i>	90
4.2.5	Análises termogravimétricas	92
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	102
	REFERÊNCIAS	105
	APÊNDICE A – CURVAS DE DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICAS DOS MATERIAIS	116
	APÊNDICE B – ASPECTO VISUAL DE PASTAS DE CIMENTO	120
	APÊNDICE C – TERMOGRAMAS DAS PASTAS DE CIMENTO AOS 3, 7 E 28 DIAS	
	124	
	APÊNDICE D – RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO EM ARGAMASSAS	126

1 INTRODUÇÃO

A indústria da construção civil, em esfera global, vem apresentando elevação no consumo energético e emissões de gases poluentes e limitado progresso em desenvolver novas ou existentes políticas sustentáveis, conforme relatório divulgado pelo *International Energy Agency* (IEA, 2019). Cientistas e especialistas de diferentes áreas buscam alternativas de reduzir as emissões de poluentes atmosféricos, em especial o dióxido de carbono, que vêm sendo objeto de debate mundial acerca das mudanças climáticas. Segundo o relatório divulgado pelo Painel Intergovernamental de Mudanças Climáticas, um alerta sobre a crise climática, que poderá ocorrer até 2040 devido à elevação desses poluentes, amplifica o avanço de estratégias para mitigação destes fenômenos (IPCC, 2018).

Na grande crise pandêmica causada por COVID-19, um dos impactos descritos por Le Quére *et al.*, (2020) foi o decréscimo de 17% de CO₂ emitidos globalmente e diariamente se comparados ao mesmo período do ano anterior. Deste percentual, cerca de 19% correspondem às atividades industriais em geral, revelando o vasto impacto ao meio ambiente. Apesar deste cenário, o relatório setorial da indústria de cimento no Brasil registrou crescimento de 3,6% nas vendas do primeiro semestre de 2020 se comparado ao ano anterior (SNIC, 2020). O desempenho nas vendas mostrou um crescimento de 1,7%, em comparação ao mês de junho de 2020, e o aumento de 15,8% sobre o volume acumulado em comparação ao período de vendas do ano anterior, representando 31,5 milhões de toneladas (SNIC, 2021). Segundo os especialistas, este fenômeno de crescimento está atrelado ao aumento de melhorias em pequenas residências diante da permanência da população em seus lares e, também, pelo mantimento das atividades do setor como essenciais. Assim, a indústria da construção, segue sendo um dos setores que mais contribui para a emissão global de CO₂. Portanto, o avanço tecnológico e de pesquisas relativos à redução da pegada de carbono são imprescindíveis, de modo a melhorar o ecossistema como um todo e minimizar os impactos negativos que estes gases podem gerar futuramente.

A recente projeção estimada pelas Nações Unidas, relata o crescimento populacional mundial de 7,7 bilhões no ano de 2019 para 9,7 bilhões em 2050, podendo chegar até 10,9 bilhões em 2100 (UN, 2019). Resultante deste crescimento tem-se o aumento da demanda por habitabilidade e infraestrutura. O concreto é o material mais utilizado na indústria da construção

civil e segundo consumido no mundo. Estima-se uma produção anual de concreto de, aproximadamente, 30 bilhões de toneladas, da qual um sétimo corresponde a produção de cimento (MONTEIRO; MILLER; HORVATH, 2017). Segundo Biernacki *et al.* (2017) a produção de cimento é responsável por cerca de 7% das emissões totais de CO₂ antropogênico no mundo. Neste sentido, um dos grandes desafios das indústrias cimenteiras é produzir de forma limpa, acompanhando a demanda global, com componentes que resultem menores impactos ambientais e custo. No que tange o papel da indústria cimenteira, o IPCC (2018) elenca alternativas para redução da pegada de carbono até 2050. A primeira (i) indica melhoria da eficiência energética durante o processo produtivo, a qual pode chegar em 12% de redução de CO₂ equivalente ao atual cenário, a partir da instalação de processos via seca como pré-calcinadores, pré-aquecedores tipo ciclone com diversos estágios, fornos rotativos multicanais, recuperação de calor gerado e processos de moagem mais eficientes. A segunda alternativa (ii) é o uso de combustíveis alternativos como biomassa ou resíduos, o que representa diminuição de 42% dos gases emitidos. Já a terceira, (iii) captura e armazenamento de carbono a partir de absorção química, uso de membranas de captura ou sequestro de CO₂ a partir de injeção de óxidos à base de cálcio. Grande parte destas alternativas demandam elevado custo de implementação, pois são tecnologias relativamente caras, tornando-se inviáveis economicamente. Todavia, sem a adoção de medidas que resultem a redução de CO₂, projeções mostram que o percentual atual cresça em 25% até 2050 (IPCC, 2018). Assim, a quarta alternativa (iv), que é considerada uma das mais viáveis, baratas e rápida, é a redução do fator clínquer. Logo, reduzir o teor de clínquer em percentuais ainda maiores dos atualmente praticados se mostra a alternativa com melhor viés econômico e sustentável.

Segundo Scrivener (2014), 40% das emissões de carbono estão associadas ao processo de combustão e ao consumo de eletricidade dos processos de produção. Os demais 60% são associados a decomposição do carbonato de cálcio a temperaturas que podem chegar entre 800°C e 900° e, aproximadamente, 1450 °C a temperatura de clínquerização. A autora pondera a elevada eficiência energética atingida acerca dos processos térmicos de produção, em torno de 70%, o que indica uma reduzida margem de aprimoramento. Assim, tem-se a redução do fator clínquer como alternativa razoável e que vai de encontro com as recomendações descritas pelo IPCC (2018). A redução do fator clínquer se dá pela otimização de dosagens de cimentos onde uso de materiais cimentícios suplementares (MCS) disponíveis é uma das estratégias

comumente aceita e indispensável no combate às emissões de dióxido de carbono (HOLLANDERS *et al.*, 2016).

No contexto nacional, entre os anos de 1990 e 2014 houve crescimento na produção de 45 milhões de toneladas de cimento (SNIC, 2019). Neste mesmo período reduziu-se em 18% as emissões específicas de carbono (de 700 CO₂/t cimento para 564kg CO₂/t cimento). Já o consumo energético apresentou decréscimo de 17%, enquanto o uso de combustíveis alternativos e de substitutos ao clínquer aumentaram em 14% e 13%, respectivamente. Estes avanços são resultados de medidas propostas pelo IPCC (2018), que o Brasil adota ao longo dos anos como redução do fator clínquer pelo uso de MCS, uso de combustíveis alternativos, além de possui um parque industrial moderno e eficiente que garante economia energética.

Perante a normativa brasileira, os requisitos para cimentos Portland sofreram mudanças positivas que caminham junto às normativas internacionais. A NBR 16697 (ABNT, 2018a), reúne os diferentes tipos de cimentos, anteriormente regidos em oito normativas a parte, em um único documento e destaca-se pelo incremento dos limites de MCS. Tal avanço incentiva e permite as indústrias cimenteiras a reduzir cada vez mais o fator clínquer nos cimentos, além de atender às premissas recomendadas pelos órgãos de incentivo a redução de carbono mencionadas pelo IPCC (2018) e IEA (2019).

Os MCS são adicionados nos cimentos como estratégia sustentável, além da redução de custo, melhora nas propriedades físicas, mecânicas, reológicas ou de durabilidade. Por outro lado, Danner e Justnes (2018) relatam que disponibilidade em se adquirir subprodutos ou adições minerais naturais tornam-se um fator limitante para certos locais. Entre os materiais amplamente utilizados mundialmente na produção do cimento estão as escórias granuladas de alto-forno, cinzas volantes, fílers calcários, entre outros. No entanto, Scrivener *et al.* (2018) comentam que em um panorama mundial a produção de escórias representa entre 5 a 10% da demanda de atual de cimento. Por sua vez, as cinzas volantes oriundas de termoelétricas representam em torno de 30%, sendo menos de um terço com potencial de qualidade para uso em cimentos.

Em contrapartida, argilas e fílers calcários são materiais disponíveis em abundância capazes de suprir a atual e crescente demanda por cimentos a um custo razoável por até um milhão de anos (BIERNACKI *et al.*, 2017; AVET, 2017). Nos Estados Unidos, por exemplo, o uso de argilas

calcinadas em cimentos para construção de pontes se deu em meados de 1930 na cidade de São Francisco (IEA, 2018). No Brasil, o emprego de argilas iniciou-se em meados dos anos 60 a partir da construção da barragem de Jupia (ZAMPIERI, 1989). O autor ressalta que a disseminação de empresas siderúrgicas e usinas termoelétricas localizadas na região sul e sudeste do país possibilitou a produção de cimentos compostos com cinza volante e escória de alto-forno. Todavia, na região nordeste argilas naturais ou calcinadas foram as opções para produção de cimento pozolânico. De acordo com dados do Programa Ambiental das Nações Unidas, estima-se que desde os anos 70 o Brasil produza em torno de 2 milhões de toneladas de argilas calcinadas ao ano (SCRIVENER; JOHN; GARTNER, 2018).

Diante da ampla disponibilidade de argilas e fílers em escala mundial, associada com a necessidade de reduzir o fator de clínquer, conforme proposto pelo IPCC (2018) e com o atual conhecimento científico, surge a possibilidade de uma nova formulação de cimento com reduzido impacto ambiental. Paralelo às diretrizes e recomendações do painel de mudanças climáticas, um projeto que envolve pesquisadores de países como Cuba, Índia e Suíça possibilitou a partir de uma combinação ternária entre clínquer Portland, argila calcinada e fíler calcário, o desenvolvimento do cimento LC³ (*Limestone Calcined Clay Cement*). Este, por sua vez, revela ser um atrativo ambiental de baixa emissão de CO₂ além de apresentar desempenho similar ou superior se comparado ao cimento Portland convencional (ANTONI, 2013). Scrivener (2018) sugere a utilização de argilas de origem caulínicas por apresentarem maior reatividade se comparadas aos demais tipos como illita e montmorilonita. Todavia, estudos recentes mostram a necessidade da otimização de dosagem de cimentos LC³, uma vez que há elevada variabilidade de matérias-primas passíveis de utilização e que possam vir a comprometer o desempenho do produto. A composição química e componentes mineralógicos, que variam de acordo com a região do país em decorrência dos tipos de solos e climas, são fatores determinantes a serem avaliados a respeito da matéria-prima a ser utilizada. Da mesma forma, parâmetros físicos de beneficiamento e de reatividade de argilas calcinadas representam papel fundamental nas características e propriedades dos cimentos produzidos. Logo, surge a necessidade de otimizações a respeito do teor ideal de argila calcinada necessária para promover uma reação sinérgica com o fíler calcário e o teor máximo que se pode reduzir o fator clínquer. É importante ressaltar que estudos relacionados acerca desta temática ganharam destaque mundial nos últimos anos. No Brasil, todavia, estudos relacionados à temática são limitados (LINS, 2017; MALACARNE, 2019; BARBALHO; SILVA; RÉGO, 2020).

Sob outra perspectiva, o papel do sulfato de cálcio na hidratação e desempenho mecânico de cimentos convencionais, principalmente em sistemas ternários tem ganhado maior atenção (ADU-AMANKWAH *et al.*, 2018; ZUNINO; SCRIVENER, 2019, 2020). Por exemplo, um concreto produzido com cimento devidamente sulfatado deve apresentar a maior resistência à compressão e menor retração. Utilizado como controlador de pega, o sulfato de cálcio se apresenta em diferentes formas como a gipsita, hemidrato, anidrita ou até mesmo o fosfogesso, subproduto da indústria de fertilizantes ou outros resíduos à base de sulfato de cálcio. O teor ótimo a ser utilizado varia de acordo com a origem do sulfato, composição mineralógica do clínquer, presença de MCS e aditivos químicos. Eventualmente, o uso de argilas calcinadas em sistemas ternários poderá necessitar de percentual adicional de sulfatos. Andrade Neto *et al.* (2021) atribuem este efeito a hipóteses como (i) o incremento de alumínio na composição das argilas, que resulta maior formação de etringita e, conseqüentemente, maior demanda por sulfato; (ii) pela maior disponibilidade de área superficial das argilas que intensifica a cinética de hidratação diante da formação de C-S-H que supostamente adsorve sulfato em sua superfície. No entanto, muitas questões acerca dos fatores que influenciam o comportamento continuam não esclarecidos na literatura.

Visando contribuir para conhecimento acerca dos cimentos ternários, esta pesquisa propõe analisar a utilização de dois tipos de argilas calcinadas, uma de origem natural e outra oriunda de rejeito de mineração com diferentes teores de caulinita, bem como avaliar a influência do proporcionamento entre MCS, fator clínquer e dosagem de sulfatos, a fim de buscar a compreensão sobre o comportamento da cinética de hidratação e impactos nas propriedades reológicas e mecânicas do produto. Considerando a demanda emergente dos próximos anos pela redução da pegada de carbono, a incrementação nos teores de MCS e o uso de materiais com elevada disponibilidade se mostram a melhor alternativa a curto prazo e, possivelmente, financeiramente viável às indústrias de cimento.

1.1 OBJETIVOS

O presente trabalho tem como **objetivo geral** avaliar o comportamento de cimentos ternários à base de calcário e argilas calcinadas contendo diferentes mineralogias frente ao balanceamento de sulfatos e o efeito promovido nas propriedades microestruturais, reológicas e mecânica.

Os **objetivos específicos** a serem desenvolvidos ao longo desta pesquisa são:

- a) avaliar diferentes métodos de otimização de sulfatos;
- b) avaliar a influência de diferentes fontes de argila calcinada sobre as hidratação e resistência mecânica de cimentos ternários;
- c) avaliar a influência de diferentes proporcionamentos de argila calcinada e fíler calcário, teores de substituição de clínquer sobre a cinética de hidratação, reologia, microestrutura.

1.2 DELIMITAÇÕES E LIMITAÇÕES

O escopo do presente trabalho e matriz experimental tiveram de ser reduzidos devido ao longo período de fechamento da universidade devido a pandemia do COVID-19. Portanto, não foram avaliadas as influências dos parâmetros reológicos por ensaio de reometria, apenas por ensaios monoponto (*mini-slump*).

Das limitações do estudo: avaliação preliminar de pozolanicidade das argilas pelo método de Chappelle modificado, com base em uma repetição na etapa de beneficiamento, a qual sugeriu o melhor patamar de temperatura de ativação para a argila MMK em 750 °C; avaliação de área superficial dos argilominerais na etapa de beneficiamento, o que causou elevada diferença no comportamento das argilas calcinadas e que não possibilitou isolar o efeito fíler; não execução de estudo da solução de poros para embasamento da hipótese da dissolução de alumínio das argilas.

1.3 ESTRUTURA DO TRABALHO

O primeiro capítulo introduz a temática, as lacunas do conhecimento e os objetivos da pesquisa a ser desenvolvida neste programa experimental.

No segundo capítulo é apresentada a revisão bibliográfica contendo os principais conceitos, teorias e evidências científicas publicadas em artigos de alto impacto. Serão abordadas questões acerca da produção, das fases mineralógicas e da cinética de hidratação em cimento Portland; também, os principais aspectos sobre materiais cimentícios suplementares utilizados nesta matriz serão revisados; por fim serão apresentados os principais conceitos acerca dos cimentos ternários, cinética de hidratação, papel do sulfato de cálcio, produtos formados e propriedades no estado fresco e endurecido.

O terceiro capítulo descreve detalhadamente as etapas do programa experimental: métodos e técnicas empregadas para avaliação das características e compreensão do comportamento dos sistemas. São, também, descritos os procedimentos de beneficiamento dos materiais, além de apresentar as devidas caracterizações.

O quarto capítulo sintetiza os resultados obtidos nas duas fases propostas no programa experimental: (i) otimização de sulfatos e (ii) produção e caracterização dos cimentos, correlacionando-os com dados da literatura e do ponto de vista normativo.

Por fim, o quinto capítulo contempla as principais conclusões e considerações finais obtidas no estudo, bem como apresenta as sugestões para trabalhos futuros.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 CIMENTO PORTLAND

O cimento Portland tornou-se uma patente conhecida como “rocha artificial” em 1824 pelo inglês Joseph Aspdin, consolidada por sua ampla aplicação em obras de habitação e infraestrutura. A fabricação do cimento inicia-se pela produção de uma farinha crua a partir de fontes ricas em cálcio, sílica e alumina, provenientes de rochas carbonáticas, argilas e materiais corretivos (NEVILLE; BROOKS, 2010). Após a extração e britagem dos materiais, estes são dosados conforme a composição química desejada, homogeneizados e moídos. A fim de melhorar a eficiência do processo de queima, a farinha crua é submetida ao pré-aquecimento em ciclones verticais e conduzida ao pré-calcinador, etapa cujas reações de descarbonatação se iniciam (SNIC, 2019). A fase de clínquerização inicia-se com a entrada da mistura pré-calcinada ao interior do forno rotativo a temperatura de 900 °C, onde ocorre a fundição parcial do material e as transformações químicas que darão origem as fases finais do clínquer Portland, chegando ao final do forno a uma temperatura de 1450 °C. Após a queima, o material é estabilizado a partir de um resfriamento por injeção de ar frio. Por fim, o clínquer é misturado e moído com alguma fonte de sulfato de cálcio (gipsita, anidrita, fosfogesso ou outro resíduo rico em sulfato de cálcio), em moinho de bolas, a partículas próximas a 20 µm. Poderão, também, ser adicionados nesta etapa materiais cimentícios suplementares (cinza volante, escória, fíler, entre outros), conforme a disponibilidade regional (METHA; MONTEIRO, 2014).

Segundo dados do *Roadmap Tecnológico Brasileiro*, em 2016 o Brasil foi o sexto maior produtor e oitavo maior consumidor de cimento no mundo (SNIC, 2019). Assim, o consumo *per capita* do país está estimado em 260 kg por habitante, enquanto a média mundial é de, aproximadamente, 553 kg por habitante ao ano. No contexto mundial, o Brasil é considerado um dos países com produção mais sustentável pelas práticas adotadas ao longo dos anos, as quais refletem positivamente em seus indicadores de intensidade carbônica.

2.1.1 Compostos anidros do clínquer Portland

O clínquer Portland é composto por quatro principais fases anidras denominadas de silicato tricálcico (C_3S), silicato bicálcico (C_2S), aluminato tricálcico (C_3A) e ferroaluminato tetracálcico (C_4AF). Estas fases são comumente conhecidas como como alita, belita, celita e

ferrita, respectivamente, por apresentarem impurezas em sua estrutura cristalina original (TAYLOR, 1990).

O silicato tricálcico (C_3S) é o constituinte mais importante das fases anidras, representando entre 40 a 60% da massa de cimento, sendo o principal responsável pelo ganho de resistência nas primeiras idades (NEVILLE; BROOKS, 2010). Este composto apresenta diversos polimorfos cuja formação ocorre em função da cristalização em função de faixas temperatura e impurezas associadas à sua estrutura cristalina sendo sete polimorfos para três sistemas cristalinos: triclínico, monoclínico e romboédrico (STEPHAN; WISTUBA, 2006). Um aspecto importante, segundo Metha e Monteiro (2014) é o empacotamento atômico dos silicatos de cálcio que apresenta disposição cristalina arranjada em tetraedros de silício, íons de cálcio e oxigênio. Segundo estes autores, a estrutura do C_3S apresenta coordenação irregular de íons oxigênio ao redor de íons cálcio, do qual ocasiona vazios estruturais que contribuem para a elevada reatividade e energia deste composto. Em contrapartida, a reatividade do C_2S é menor por apresentar menores vazios em seu arranjo cristalino.

Os aluminatos de cálcio representam entre 4 e 12% da massa de cimento anidro e pode chegar a percentual inferior a 4% em cimentos com menores teores de clínquer (NEVILLE; BROOKS, 2010). Esta é a fase mais reativa, responsável pela pega e endurecimento instantâneo da matriz quando em contato com água e sem adição de alguma fonte de sulfato de cálcio. Desta forma, são adicionadas pequenas quantidades de sulfato de cálcio a fim de controlar este efeito. Assim como os silicatos, os aluminatos apresentam-se em polimorfo cúbico ou ortorrômbico, de acordo com o conteúdo de Na ou K presentes no clínquer (MYERS *et al.*, 2017).

A fase ferroaluminato presente em pequenas quantidades, menores que 10%, não afetam significativamente o comportamento da matriz cimentícia. Entretanto, sua reação com sulfatos presentes promove a formação de ferrosulfato de cálcio, cuja presença poderá acelerar a hidratação dos silicatos (NEVILLE; BROOKS, 2010). Um breve resumo da descrição e características das fases anidras em cimento Portland é apresentado na Tabela 2.1.

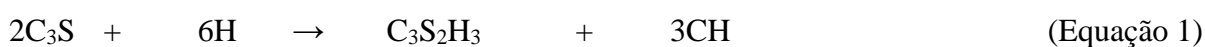
Tabela 2.1 – Principais características dos compostos anidros do cimento Portland

Fórmula abreviada	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
Composição aproximada	3CaO.SiO ₂	2CaO.SiO ₂	3CaO.Al ₂ O ₃	4CaO.Al ₂ O ₃ .Fe ₂ O ₃
Formas cristalinas comuns	Monoclínica	Monoclínica	Cúbica e ortorrômbica	Ortorrômbica
Composição média usual %	55	20	8	8
Reação com água	Rápida	Lenta	Rápida	Moderada
Resistência				
idades iniciais	Boa	Pequena	Boa	Boa
idades avançadas	Boa	Excelente	Média	Média
Calor de hidratação (cal/g)	Médio	Baixo	Alto	Médio
	120	60	320	100

Fonte: Metha e Moneiro (2014).

2.1.2 Produtos formados e cinética de hidratação

Os compostos anidros do cimento em contato com a água formam compostos hidratados a partir de reações químicas exotérmicas. Ao reagir com a água, os silicatos de cálcio têm como produtos o silicato cálcio hidratado (C-S-H) e o hidróxido de cálcio (CH). O primeiro apresenta-se na forma de um gel rígido, com estrutura pouco cristalina e altamente porosa, responsável pelo ganho de resistência mecânica (METHA; MONTEIRO, 2014). O segundo, conhecido como portlandita, é um produto cristalino que apresenta elevada solubilidade, estrutura prismática hexagonal, sendo responsável pela basicidade do pH na solução dos poros (MARCHON; FLATT, 2016). As reações químicas dos silicatos são descritas por Metha e Monteiro (2014) nas Equações 1 e 2.



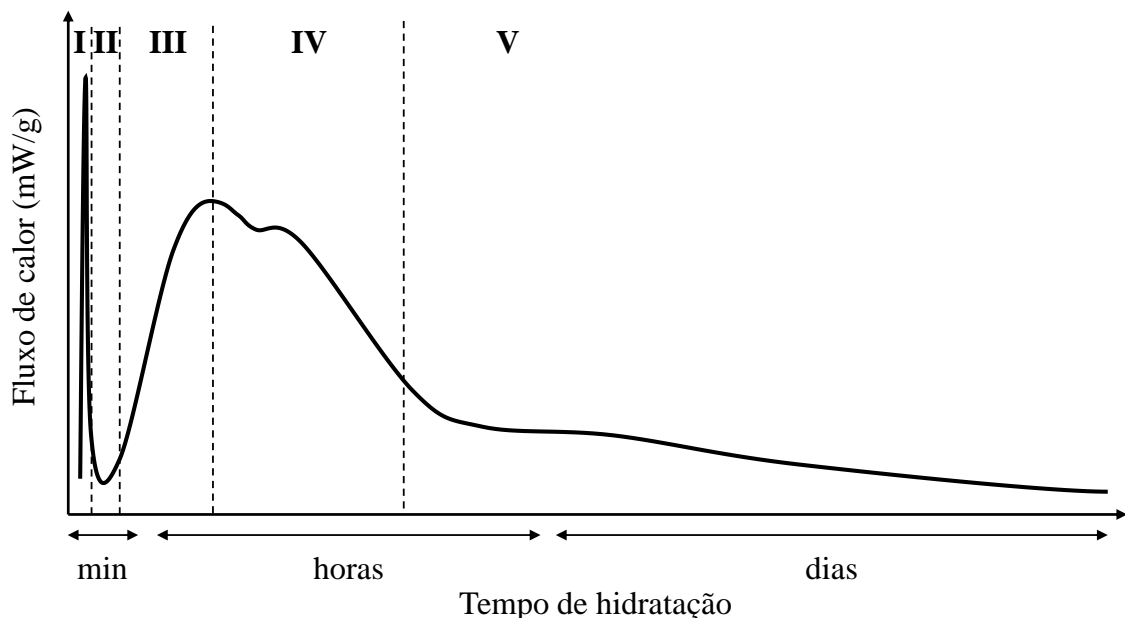
O aluminato tricálcico é o composto mais reativo e produz elevada liberação de calor. Quennoz e Scrivener (2012) relatam que a partir da adição de água e ausência de sulfato haverá formação de aluminatos de cálcio hidratados C₄AH₁₃, C₂AH₈ e possivelmente C₄AH₁₉ conforme o teor de água presente no sistema. Por serem compostos metaestáveis, eles se converterão em C₃AH₆ (cúbico hidrogranada). Claramente, este fenômeno é indesejável e impossibilitaria a aplicabilidade do cimento. Neste sentido, são adicionadas pequenas quantidades de sulfato de

cálcio que variam conforme a composição e proporção do clínquer no cimento, de modo a regular o início do endurecimento e enrijecimento da pasta. Na presença de sulfatos ocorre a formação inicial de etringita (AFt) de acordo com a Equação 3. À medida que ocorre a exaustão de sulfatos no sistema, Equação 4, o C_3A remanescente reage com a etringita formando o monossulfoaluminato (AFm) e hidróxi-AFm.



A cinética de reações do cimento envolve uma série de processos complexos que ocorrem de forma simultânea, cujos mecanismos ainda não são muito conhecidos. Estes processos químicos, segundo Bullard *et al.* (2011) envolvem a dissolução molecular de íons na solução, transporte molecular por difusão entre regiões de diferentes concentrações, a nucleação a partir de forças de atração entre superfícies para precipitação de sólidos em solução e crescimento. As fases de hidratação do cimento Portland convencional podem ser subdivididas em cinco etapas conforme Figura 2.1.

Figura 2.1 – Fluxo de liberação de calor de hidratação de cimento Portland comum.



Fonte: adaptado de AITICIN; FLATT, 2016

Scrivener e Nonat (2011) definem a etapa I pela rápida dissolução do C_3S e a liberação de íons Ca^{2+} , Si^+ e OH^- na solução. Este fenômeno ocorre até que se atinja o equilíbrio químico e supersaturação da solução. O mesmo acontece com o C_3A na presença de sulfatos que os levam a formação de etringita.

A etapa II, chamada de período de indução ou dormência, consiste na redução da atividade química dos compostos. Evidências acerca dos mecanismos que levam a este fenômeno não são totalmente conhecidas. Duas hipóteses são postuladas sobre o retardo das reações de hidratação dos silicatos. Uma membrana impermeável que se origina no entorno dos grãos de C_3S , restringindo a penetração de água e difusão de íons em sua superfície. No entanto, esta teoria não é evidenciada em estudos experimentais. Por outro lado, a teoria da dissolução controlada baseia-se entre a dissolução inicial lenta de C_3S com o crescimento inicial de C-S-H. Desta forma, a redução na taxa de crescimento dos silicatos hidratados consequentemente impactaria a redução da concentração de C_3S e aumento da relação Ca/Si (BULLARD *et al.*, 2011; SCRIVENER; JUILLAND; MONTEIRO, 2015).

Ainda na fase de indução, a respeito do mecanismo de retardo do C_3A , Bullard *et al.* (2011), descrevem como uma das hipóteses mais antigas a formação de uma membrana composta por etringita e fases AFm ao redor dos grãos de aluminatos, a qual limita o avanço da hidratação neste período. Scrivener *et al.* (2019) opõem-se a esta ideia, uma vez que a morfologia hexagonal da etringita não seria suficientemente capaz de formar uma barreira para o transporte de íons. Minard *et al.* (2007), Quennoz e Scrivener (2012) acreditam que a adsorção de íons cálcio ou sulfato na superfície de sítios ativos no C_3A , onde ocorre a redução da atividade química pela menor solubilidade dos aluminatos frente à presença de sulfatos na solução, é a teoria mais adequada para explicar este retardo.

A etapa III, chamada de período de aceleração, é marcada por uma rápida evolução do fluxo de calor e retomada das reações químicas. Bullard *et al.* (2011) debatem possíveis causas responsáveis pelo início deste fenômeno. Dentre elas são elencadas a ruptura de uma barreira, como postulada na etapa anterior, onde a nucleação de CH passaria a controlar as taxas de reações; ou a nucleação e crescimento de C-S-H como sendo um fenômeno responsável pelo aumento do fluxo de calor desta etapa. Bazzoni *et al.* (2014) descrevem esta fase predominantemente controlada pela nucleação e crescimento de C-S-H. Os autores ainda

destacam o efeito fíler como papel fundamental na cinética de hidratação, o qual promove sítios de nucleação para formação dos produtos hidratados.

Logo após o pico inicial de hidratação dos silicatos, é observado um período de desaceleração das reações (etapa IV). Scrivener *et al.* (2019) ressaltam a ausência de estudos que demonstrem os fatores que afetam o crescimento de C-S-H e, paralelamente, a redução nas taxas de reações nesta etapa. Ainda, pode-se observar em sistemas corretamente sulfatados a exaustão da concentração de íons sulfatos entre 15 e 18 horas e a retomada das reações dos aluminatos (SCRIVENER *et al.*, 2015). Joseph *et al.* (2019), sugerem que a taxa de reações após a exaustão seja controlada pela dessorção dos íons sulfatos e cálcio e a dissolução dos aluminatos levando a formação de fases AFt e AFm ao longo do tempo.

O grau de hidratação do cimento pode ser avaliado pelas taxas de calor liberado e acumulado, como também em ensaios térmicos como o de termogravimetria. Não apenas o percentual água quimicamente combinada (BW), ou seja, a água que integra a microestrutura dos produtos de hidratados, pode ser estimado, como o teor de hidróxido de cálcio (CH) formado pela reação dos silicatos ou consumido pela reação pozolânica. A estimativa é calculada e normalizada por grama de cimento anidro, conforme proposto por Lothenbach *et al.* (2018).

2.2 CIMENTOS TERNÁRIOS À BASE DE CALCÁRIO E ARGILAS

2.2.1 Contextualização

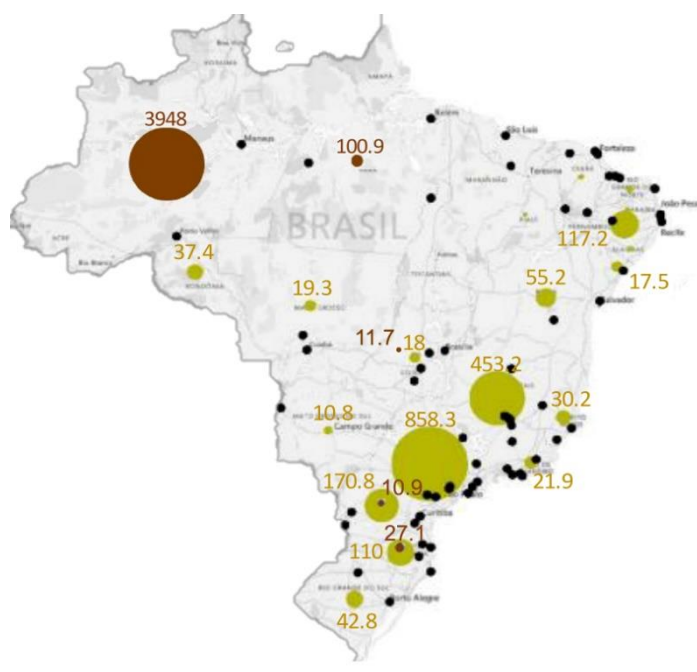
A concentração irrestrita de argilas em território nacional garante às indústrias de cimento uma cadeia de produção segura por muitos anos. As argilas calcinadas que apresentam propriedades pozolânicas enquadram-se em duas categorias de cimentos comerciais conforme a NBR 16697 (ABNT, 2018): o cimento Portland composto com material pozolânico (CP II-Z) e o cimento pozolânico (CP IV). O primeiro, por exemplo, permite substituição máxima de 14% e 15% de material pozolânico e carbonático, respectivamente. A respeito do segundo, os limites de substituição são maiores e correspondem em até 50% e 10% de substituição por pozolanas e material carbonático, respectivamente.

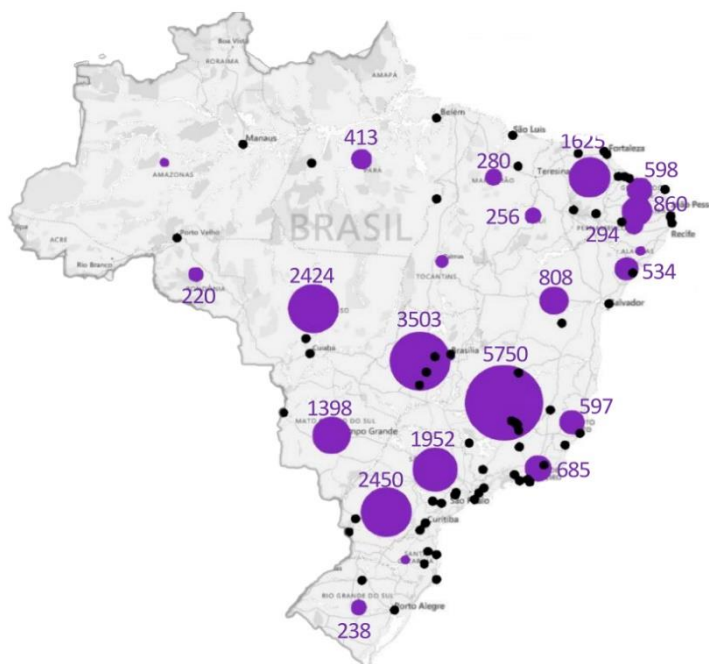
A NBR 12653 (ABNT, 2014) define materiais pozolânicos como sendo de composição silicosa ou sílico-aluminosa que, por si só possui pouco ou nenhuma propriedade aglomerante, porém quando finamente moído e na presença de água reagem com o hidróxido de cálcio para formar

compostos cimentícios hidratados. De amplo modo, as pozolanas podem ser classificadas como naturais ou artificiais. Montanheiro *et al.* (2002) ressaltam controvérsias no que se refere a esta classificação diante da necessidade de beneficiamento térmico. Abrão (2019) as classificam como: pozolanas naturais, cujo único beneficiamento é a moagem – entre elas consideram-se rochas piroclásticas, zeólitas, cinzas vulcânicas e rochas sedimentares, como as diatomáceas; pozolanas naturais processadas, onde há necessidade de tratamento térmico, como as argilas calcinadas; pozolanas artificiais cuja origem são subprodutos industriais ou resíduos como a cinza volante, lodo de caulim.

A diferença regional de distribuição de materiais cimentícios suplementares reflete na variação e produção dos diferentes tipos de cimentos Portland. Abrão (2019) apresenta a distribuição lavrável, estimada em 2010, de caulins, argilas comuns e reservas de calcário em território nacional, conforme Figura 2.2. As reservas de caulins se concentram na região norte do país, embora possam ser observadas, em menor quantidade, na região centro-oeste e sul. As argilas comuns que compreendem as argilas aluvionares quaternárias, siltios, folhelhos e ritmitos, apresentam distribuição mais homogênea ao longo do território, assim como as reservas lavráveis de calcários.

Figura 2.2 – Distribuição de reservas lavráveis de caulim (marrom), argilas comuns (amarelo), calcário (roxo) no ano de 2010 em Mt, plantas industriais de cimento (preto).





Fonte: Abrão (2019).

Segundo dados do sindicato da indústria de cimento, a utilização de argilas calcinadas e outras pozolanas concentra-se na região norte (14% a 16%), centro-oeste (8% a 10%) e nordeste (4,5% a 6,5%), com uma pequena parcela nas regiões sudeste e sul (SNIC, 2019). Ainda que seja discriminado o uso de argilas calcinadas como fonte de pozolanas em cimentos, há um déficit de dados na literatura sobre o atual cenário brasileiro. Concomitantemente, percebe-se a ausência de estudos acerca de argilas naturalmente pozolânicas, sem a necessidade de calcinação, para produção de cimentos, podendo ser citado o trabalho de Cardoso (2020).

Considerando que a produção de cimentos ternários no Brasil advém de alguns anos, a formulação de um novo cimento, conhecido como LC³, foi proposta por um projeto desenvolvido entre a Agência Suíça de Cooperação e Desenvolvimento e o Programa Global de Mudanças Climáticas. A parceria entre pesquisadores da Escola Federal Politécnica de Lausanne (EPFL), na Suíça, e de instituições localizadas em Cuba e Índia, vem ao encontro com a necessidade de países emergentes como Cuba e Índia pelo aumento da demanda de cimentos, sobretudo, com a utilização de matérias-primas locais e reduzido impacto ambiental (CANCIO DÍAZ *et al.*, 2017). A Índia é o segundo país que mais produz e consome cimento Portland no mundo, com uma produção estimada entre os anos de 2014 e 2015 em 270 milhões de toneladas.

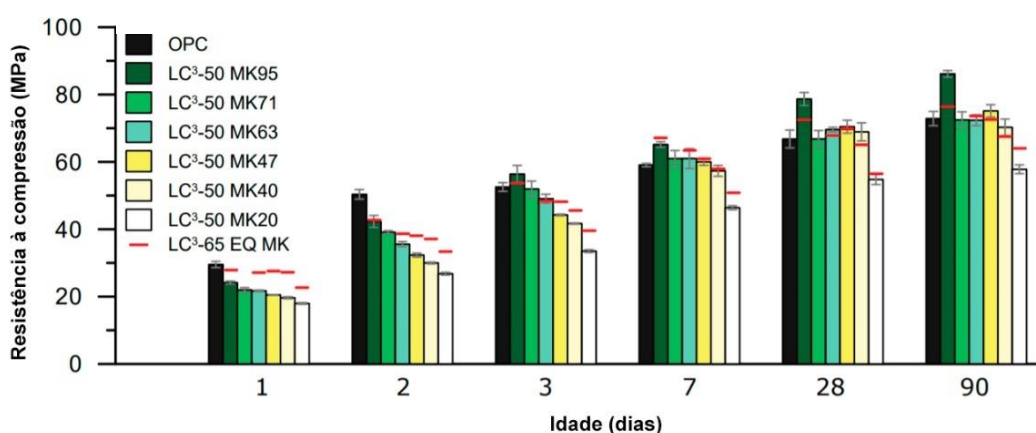
Estudos preliminares, acerca do comportamento destes cimentos ternários na Suíça, possibilitaram a execução do primeiro projeto piloto na região de Bangala Ocidental, Índia. Este possibilitou a produção em larga escala de tijolos, telhas e concreto utilizando cimento LC³, dos quais compunham a execução de uma habitação multifamiliar de dois pavimentos (BISHNOI *et al.*, 2014). Em 2016 um segundo projeto piloto foi conduzido em Guajarat, Índia (EMMANUEL *et al.*, 2016). Em Cuba, o primeiro projeto piloto desenvolvido na região de Siguaney foi reportado por Vizcaíno *et al.* (2015). Foram produzidas 130 toneladas de cimentos LC³ as quais deram origem a blocos de concretos e elementos pré-moldados com resistência de 25 MPa. Ainda que fosse necessário o transporte do clínquer de uma indústria localizada 100 km de distância, pode-se reduzir em até 31% as emissões de dióxido de carbono se comparado a produção do cimento convencional. A dosagem para produção dos cimentos nestes projetos consistiu na substituição de metade do clínquer em uma relação argila calcinada e fíler calcário (2:1), conforme os estudos obtidos pelos laboratórios da EPFL. Sem dúvidas, pode-se perceber os aspectos positivos e potencial de ampliação dos projetos pilotos em larga escala, como supracitado por Diaz *et al.* (2017) que demonstra ser o cenário mais apropriado para o contexto Cubano. Atualmente, na Colômbia este cimento é produzido comercialmente (GRUPO ARGOS, 2021; PROJECT, 2020).

Numa perspectiva futura, este cimento ternário se tornará atrativo ao mercado mundial visto sua alta substituição de clínquer. Outrossim, a relação argila calcinada e fíler (2:1), comumente utilizada em pesquisa, propicia adequada reação sinérgica entre os MCS e melhora nas propriedades. No entanto, Zunino (2020) relata que o emprego de argilas com maior teor de pureza seja interessante quando necessite reduzir esta proporção. Por sua vez, o fíler calcário com elevada finura contribuirá para a nucleação dos produtos hidratados e ganho de resistência nas idades iniciais (SCHÖLER *et al.*, 2015).

Zunino (2020) aponta o efeito da substituição de clínquer por MCS em teores de 35% e 50% sob diferentes relações argila:fíler, acerca do desempenho mecânico de LC³. No gráfico da Figura 2.3, é perceptível o efeito positivo sobre o desempenho mecânico de matrizes contendo menor substituição de clínquer nos três primeiros dias de idade. Isto é, as reações de hidratação do clínquer são mais pronunciáveis. A partir do sétimo dia, o desempenho destes sistemas basicamente equivale-se aos com maior substituição. A respeito dos proporcionamentos entre argila calcinada e fíler, em sistemas LC³-50, percebe-se um efeito negativo até os três primeiros

dias de idade conforme é reduzida a proporção. Este impacto é resultado da menor quantidade de clínquer e metacaulinita no sistema para reagir nas primeiras idades e desenvolver resistência mecânica. No entanto, este cenário se inverte a partir do sétimo dia quando parte dos sistemas apresentam desempenho mecânico semelhante, com exceção da mistura mais pobre (1:6) que, segundo autor, não houve mineral reativo suficiente para promover as reações pozolânicas.

Figura 2.3 – Resistência à compressão de argamassas de cimento LC³.



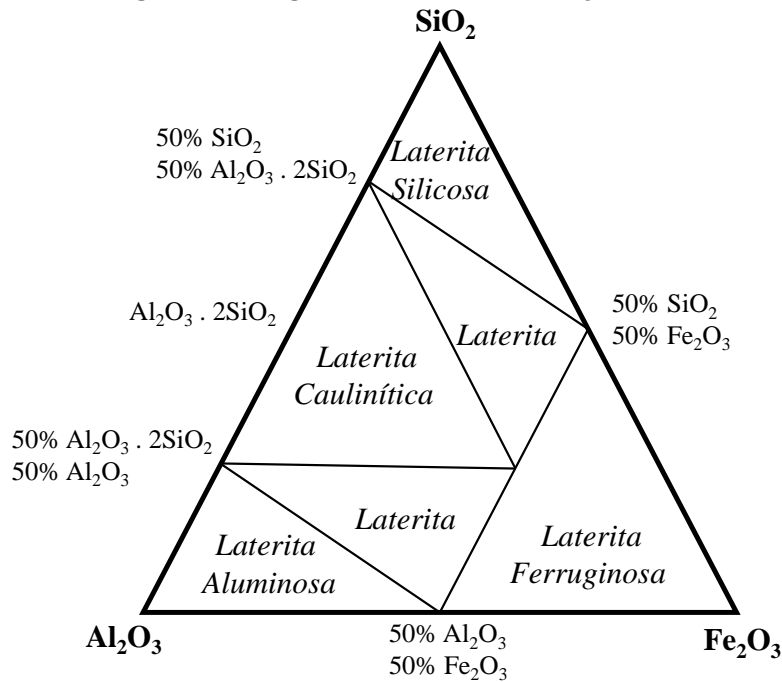
Fonte: Zunino (2020).

É interessante observar que Dhandapani e Santhanam (2020) verificaram um efeito negativo no que diz respeito a elevados teores de metacaulinita e baixo fíler calcário. Em concretos os autores relatam não haver ganho de resistência após 28 dias para sistemas contendo altos teores de argila, visto o esgotamento de portlandita e de metacaulinita não reagida, como reportado por Antoni *et al.*, (2012).

2.2.2 Argilas pozolânicas

A formação geológica do Brasil é, predominantemente, composta por solos lateríticos e abrange cerca de 65% do território nacional (BRAZETTI, 1999). Estes se concentram em regiões de clima tropical e resultam do acúmulo superficial ou subsuperficial de materiais advindos do intemperismo de rochas, sob condições de alta temperatura e pluviosidade à mobilidade de elementos alcalinos, silicosos e da imobilização de ferro e alumínio (SCHELLMANN, 1982 *apud* BRAZETTI, 1999). A classificação baseada em função dos teores de silício, alumínio e ferro é proposta pelo autor em um diagrama ternário apresentado na Figura 2.4.

Figura 2.4 – Diagrama ternário de classificação das lateritas.

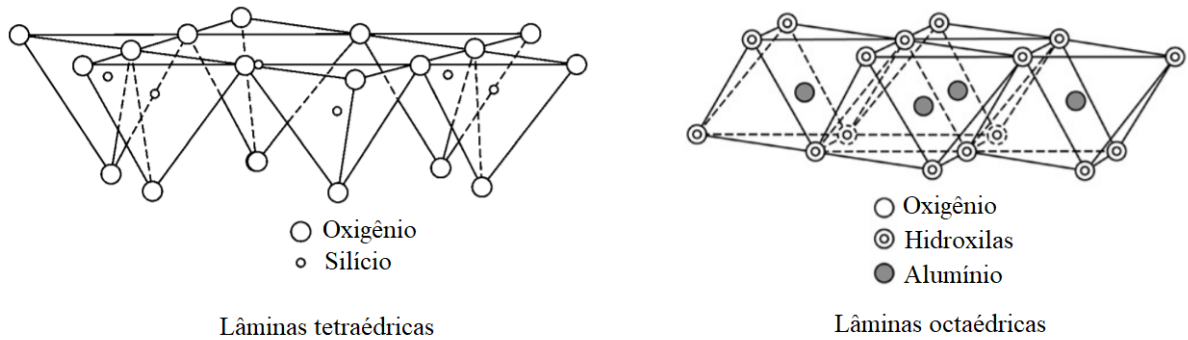


Fonte: Schellmann (1982) *apud* Brazetti (1998).

A fração argila, segundo Brazetti (1998), pode ser constituída de minerais cristalinos e amorfos, dos quais a caulinita é o mais comum. Além disso, frações de óxidos hidratados de ferro e alumínio (sesquióxidos) podem existir na forma de goethita e hematita (ferrosos), gibbsita e boehmita (aluminosos). Varajão, Gilkes e Hart (2002) ao analisarem solos lateríticos de regiões distintas, observaram maior ocorrência de alumino-silicatos amorfos em locais sob condições de saturação e acidez. Estas condições ambientais ligadas à elevada concentração de matéria orgânica promoveram a transformação de gibbsita e caulinita em uma fase amorfa com elevado teor de alumínio. Neste contexto, as pozolanas naturais apresentam variações consideráveis nas suas propriedades à medida que variam os componentes ativos das rochas, suas características físicas e mineralógicas (MONTANHEIRO *et al.*, 2002).

Argilas são materiais predominantemente compostos de sílica e alumina, contendo impurezas, matéria orgânica entre outros. Segundo Murray (2007) são definidas como minerais dispostos em diversas camadas, chamados de filossilicatos contendo água em sua estrutura. Sua estrutura atômica pode ser dividida entre lâminas tetraédricas (T) e octaédricas (O), conforme é mostrado na Figura 2.5.

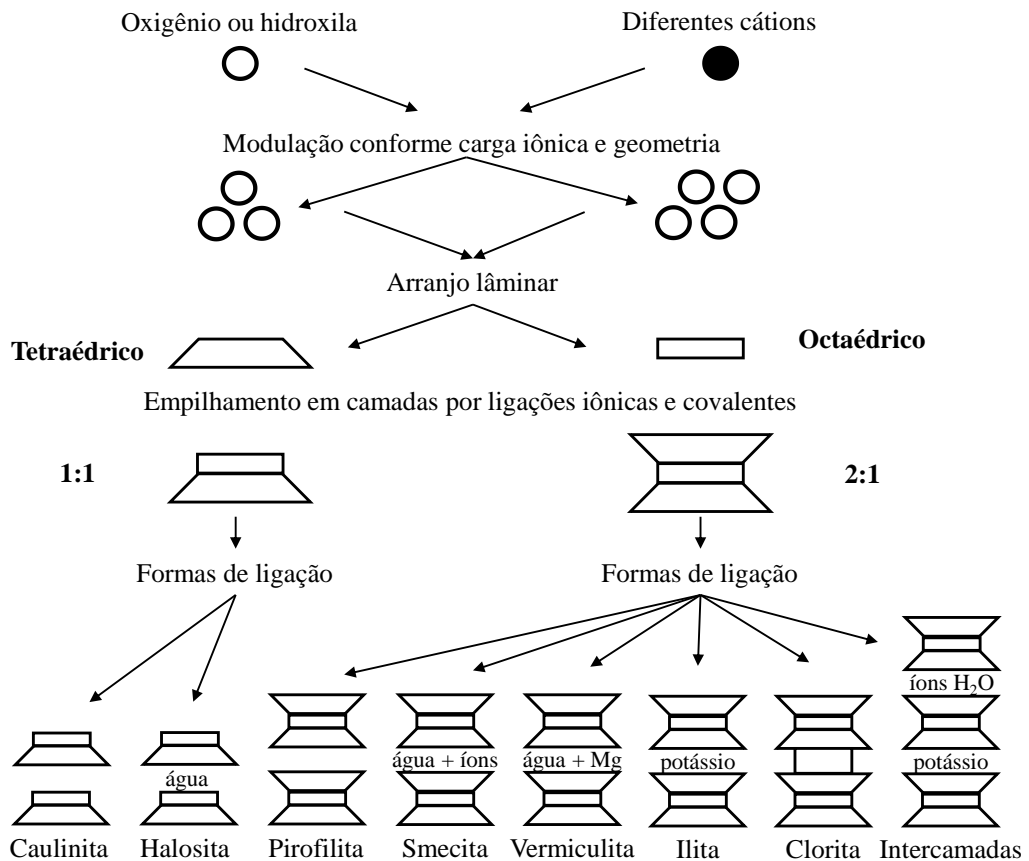
Figura 2.5 – Diagrama esquemático de arranjo atômico dos minerais.



Fonte: adaptado de Murray (2007).

A primeira é composta por arranjo tetraédrico de silício ligado a quatro átomos de oxigênio ou hidroxilas. A segunda é composta por cátion de alumínio, ferro ou magnésio ligados a átomos de oxigênio ou hidroxilas formando octaedros. Ainda, de acordo com o autor, estas lâminas compartilham oxigênios ou hidroxilas entre si podendo formar repetitivas camadas T-O (1:1), como por exemplo a caulinita ou, T-O-T (2:1), ou demais minerais como illita esquematizados na Figura 2.6.

Figura 2.6 – Padrão atômico estrutural de diferentes tipos de argilominerais.

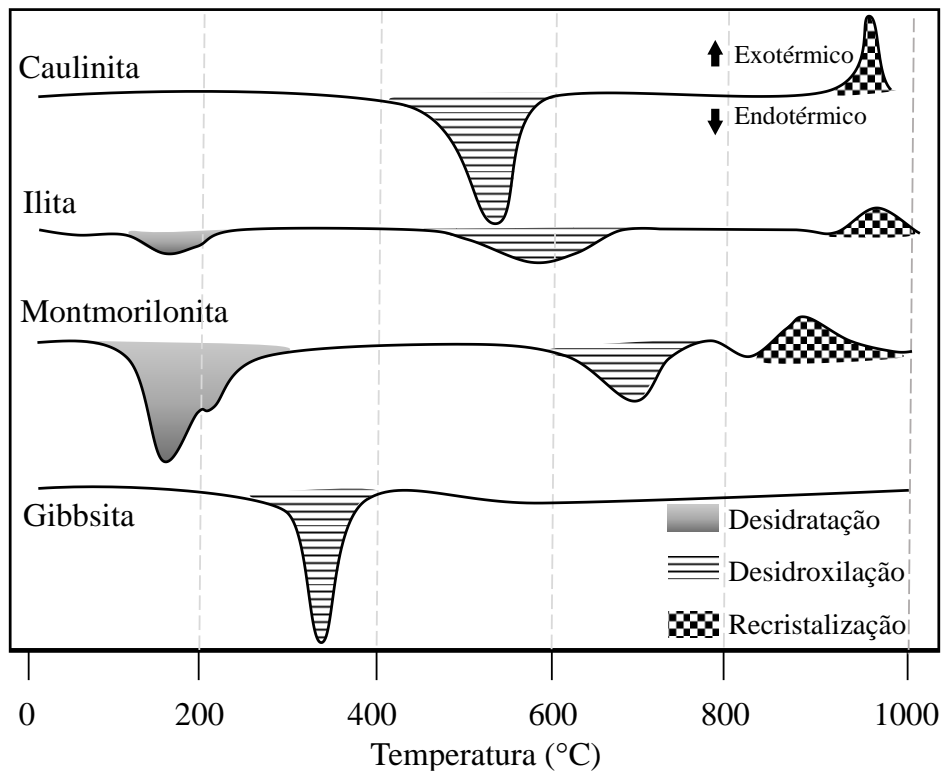


Fonte: adaptado de Mitchell e Soga (2005).

A ativação de argilas, segundo Fernandez *et al.* (2011), consiste na transformação de seu arranjo cristalino pela remoção do grupo hidroxila OH^- , de modo a tornar este material amorfo e mais reativo. Processos mecânicos, químicos ou térmicos são exemplos de mecanismos de ativação (HOLLANDERS *et al.*, 2016). Em outras palavras, a ativação térmica consiste na remoção da água estrutural de determinado argilomineral, submetendo-o a um patamar de temperatura e tempo ideais. Seu grau de amorfização estará completo após total desidroxilação das lâminas.

Fernandez *et al.* (2011) avalia as espécies caulinitas, ilitas e montmorilonitas sob diferentes tratamentos térmicos. O estudo atribui o elevado potencial reativo das caulinitas decorrente do alto conteúdo de grupos OH^- e localização no arranjo atômico, dos quais favorecem a exposição superficial de grupos Al na superfície durante a desidroxilação. Em contrapartida, percebe-se uma tendência dos demais minerais em preservarem uma ordenação estrutural mesmo após a total desidroxilação, além dos grupos Al permanecerem confinados entre as lâminas tetraédricas. Snellings *et al.* (2012) avaliam quatro principais tipos de minerais que se diferem quanto ao comportamento térmico de calcinação em fenômenos de desidratação, desidroxilação e de recristalização, conforme apresentado na Figura 2.7. Dentre eles, a gibbsita é considerado o mineral com desidroxilação mais precoce, seguido da caulinita, ilita e montmorilonita.

Figura 2.7 – Perfil térmico de perda de massa da caulinita, illita, montmorilonita e gibbsita.

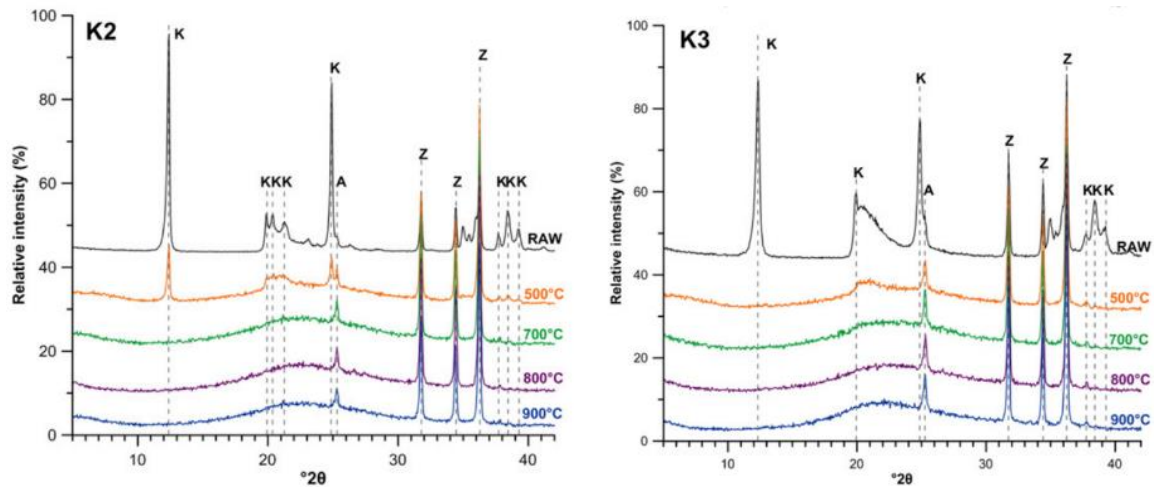


Fonte: adaptado de Snellings *et al.* (2012).

A respeito da reatividade das argilas calcinadas, Zunino (2020) aponta que entre o intervalo de 600 e 700 °C ocorre total desidroxilação da caulinita, pontuando uma faixa ideal entre 700 e 850 °C. A partir deste intervalo, há redução da área superficial específica e conseqüentemente da reatividade do argilomineral. Tal comportamento é confirmado por Alujas *et al.* (2015) que observam o aumento da área específica a partir da remoção da água estrutural.

Hollanders *et al.* (2016) avaliaram diversas fontes de argilominerais em diferentes níveis de desordem cristalina por difração de raio-X quando calcinados em diversas temperaturas, conforme Figura 2.8. Segundo os autores, ambas amostras são predominantemente compostas pelo mineral caulinita, sendo K2 de elevado grau de ordenação cristalina e K3 de médio grau. É evidenciado que a eliminação dos picos de caulinita em K3 se dá no primeiro patamar de ativação, aos 500°C, enquanto para as demais o feito só é percebido aos 700 °C. Do mesmo modo, Kakali *et al.* (2001) avaliaram caulins e seu comportamento quanto ao tratamento térmico. Os autores perceberam que há um grande impacto ao resultado após o tratamento em virtude da mineralogia inicial dos materiais. Pode-se concluir que argilas com estruturas pouco ordenadas tendem a resultar em um mineral mais reativo, enquanto as estruturas bem ordenadas em menor índice de reatividade.

Figura 2.8 - Difratoograma de argilominerais com diferentes graus de desordem estrutural e respectivos patamares de calcinação K: caulinita, A: anatásio, Z: zincito.



Fonte: Hollanders *et al.* (2016)

Algumas fontes de argilas caulínicas podem favorecer efeitos benéficos quanto a reologia decorrente de seu nível de orientação cristalina. Assim, sua morfologia tende a um padrão regular com área superficial relativamente baixa (8-15 m²/g) (MURRAY, 2007). Por outro lado, algumas espécies caulínicas tendem a apresentar maior porosidade e, portanto, maior área superficial (VARAJAO *et al.*, 2001; TIRONI *et al.*, 2014). Desta forma, o impacto relacionado às características reológicas será negativo.

2.2.3 Método para estimativa do teor de caulinita

O teor de caulinita e de metacaulinita podem ser estimados de acordo com o percentual de perda de massa entre o intervalo de 400 e 650 °C por análise termogravimétrica, conforme as equações 5 e 6, respectivamente (SCRIVENER *et al.*, 2019).

$$\% \text{ caulinita} = \%m_{\text{caul-OH}} \cdot \frac{M_{\text{caulinita}}}{2M_{\text{água}}} \quad (\text{Equação 5})$$

$$\% \text{ metacaulinita} = \%m_{\text{caul-OH}} \cdot \frac{M_{\text{caulinita}}}{2M_{\text{água}}} \cdot \frac{100}{100 - \%m_{\text{caul-OH}}} - \%m_{\text{caul,calcin-OH}} \cdot \frac{M_{\text{caulinita}}}{2M_{\text{água}}} \quad (\text{Equação 6})$$

onde: % caulinita – conteúdo presente de caulinita, expresso em percentual de massa;

$\%m_{\text{caul-OH}}$ – percentual de perda de massa da argila *in natura* obtida entre 400 °C e 650 °C;

$\%m_{\text{caul,calcin-OH}}$ – percentual de perda de massa da argila calcinada obtida entre 400 °C e 650 °C;

$M_{\text{caulinita}}$ – massa molar da caulinita – 258,16 g mol⁻¹;

$M_{\text{água}}$ – massa molar da água – 18,02 g mol⁻¹.

Paralelamente, um método alternativo desenvolvido por Avet e Scrivener (2020) possibilita quantificar o teor de caulinita presente nas argilas não sendo possível a análise via termogravimetria. O procedimento consiste na obtenção da perda de massa em patamares de 200, 400 e 600 °C, pelo período de 1 hora cada, em amostras contendo 10 g de material e partículas inferiores a 4 mm. Esta metodologia infere resultados fiéis à técnica tradicional, possibilitando a análise conjunta de diversas amostras. O percentual de mineral presente pode ser obtido conforme equação 7.

$$\% \text{ caulinita} = \frac{m_{400} - m_{600}}{m_{200} - m_i} \cdot \frac{M_{\text{caulinita}}}{2M_{\text{água}}} \quad (\text{Equação 7})$$

onde: % caulinita – conteúdo presente de caulinita, expresso em percentual de massa;

m_i – massa inicial da amostra, expressa em gramas;

m_{600} – perda de massa obtida aos 600 °C, expressa em gramas;

m_{400} – perda de massa obtida aos 400 °C, expressa em gramas;

m_{200} – perda de massa obtida aos 200 °C, expressa em gramas;

2.2.4 Fíler calcário

O fíler calcário, oriundo da rocha carbonática para produção do clínquer, é um material finamente moído, considerado inerte por inúmeros autores. Sua origem mineralógica pode variar entre calcítico (CaCO₃), de maior pureza, ou dolomítico (CaCO₃.MgCO₃), cuja presença de magnesita é observada (SAMPAIO; ALMEIDA, 2008). Contudo, podendo um elevado teor de óxido de magnésio estar presente neste último, a NBR16697 (ABNT, 2018) restringe um teor máximo de 6,5% de MgO sobre a massa de cimento, em virtude do efeito expansível que poderá ocorrer a longo prazo.

Vuk et al. (2001) observaram o impacto da finura e adição de fíler em sistemas binários com clínquer compostos com diferentes teores de C₃S. Os resultados mostraram efeito sobre a finura e o impacto positivo nas propriedades mecânicas em primeiras idades. Outrossim, Bonavetti *et al.* (2001) reforçam a contribuição do fíler calcário de forma a acelerar as reações de hidratação, promover sítios de nucleação ao CH, formação dos carboaluminatos de cálcio hidratados

resultando no melhor empacotamento e melhora da trabalhabilidade. A presença dos carboaluminatos é facilmente perceptível aos três primeiros dias com elevada formação ainda aos 28 dias. Nota-se maior formação de etringita, que é estabilizada pela presença das fases AFm-CO₃, em virtude da substituição de íons sulfatos por íons carbonatos.

Globalmente, a média de substituição de fíler calcário em cimentos gira entre 5 e 15 % (AQEL; PANESAR, 2020). Segundo dados do Sindicato Nacional da Indústria de Cimento (2019), estima-se que o consumo de fíler cresça de 4,0Mt em 2014 para 16,4Mt em 2030 e que possivelmente dobre para 33,5Mt em 2050.

John *et al.* (2018) ponderam a adição de fíler em elevados teores a partir de estratégias que conduzam ao aumento do empacotamento das matrizes. Isto promoveria a substituição em torno de 70% de fíler sem comprometer o desempenho mecânico. No entanto, o alcance deste efeito depende de uma minuciosa análise de distribuição granulométrica, similar ao do clínquer, a incorporação de fílers ultrafinos, o uso de agentes químicos de dispersão e redução da demanda de água necessária para compensar o efeito de diluição. A partir do rigoroso controle tecnológico, Palm *et al.* (2016) obtiveram concretos com desempenho superior ao sistema de referência, substituindo-se 50% de cimento por fíler, relação água/cimento igual a 0,35 e emprego de aditivo superplastificante de alto performance. Inquestionavelmente, quando se trata de manipulações a nível laboratorial o controle sobre as variáveis é mais rigoroso se comparado em larga escala.

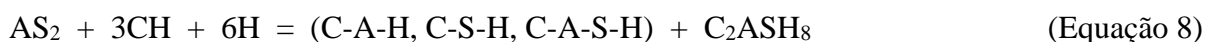
Em um panorama internacional sobre a produção de cimentos LC³, a diretriz americana ASTM C595 (2020) permite a produção da composição comumente adotada pela literatura L50(2:1). Em contrapartida, a norma inglesa BS EN197-1 (2011) prevê a comercialização de cimentos contendo apenas 35% de clínquer, denotados L65(2:1). Esta última, em fase de atualização, incluirá cimentos ternários com até metade de substituição por clínquer (ZUNINO, 2020).

No Brasil, a norma NBR 16697 ABNT (2018) limitou-se a um teor de substituição máxima de 25% de fíler calcário para cimento composto de material carbonático (CP II-F), anteriormente 10%. Para o cimento pozolânico (CP IV) este teor dobrou, permitindo um limite máximo de 10%. Ante o exposto, a prerrogativa de produção de cimentos LC³ em âmbito nacional estaria

limitada ao teor máximo de 10% em relação ao fíler calcário podendo se estender ao teor de 45% de pozolana.

2.2.5 Produtos formados e cinética de hidratação

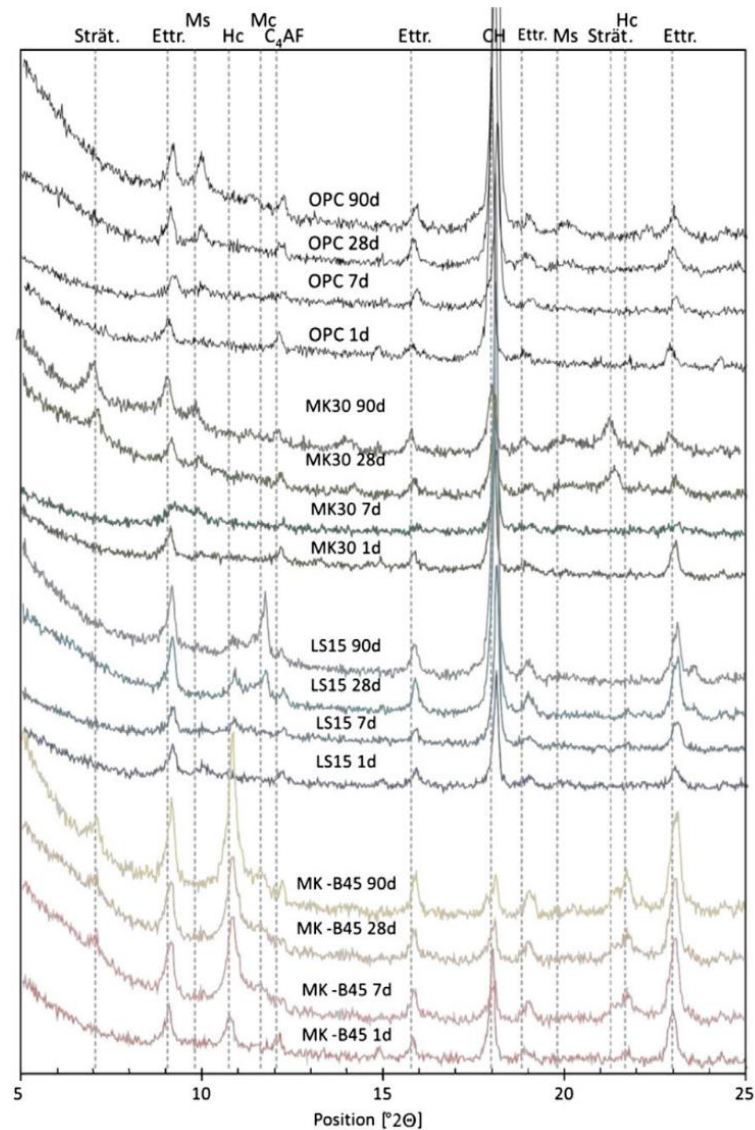
Inicialmente, em cimentos ternários compostos com argilas e fíler calcário a hidratação ocorre com a formação dos produtos primários e secundários como descrito nas Equações 3 e 4 (item 2.1.2). Considerando a grande quantidade de portlandita (CH) gerada no processo de hidratação da parcela de clínquer, e a reação pozolânica com a metacaulinita (AS₂) proporciona a formação de novos produtos. Segundo Antoni (2013) e Tironi *et al.* (2014) são formados produtos principais o C-S-H, C-A-H ou C-(A)-S-H e secundário como a stratlingita (C₂ASH₈) conforme Equação 8. A stratlingita, por sua vez, precipita-se apenas quando a capacidade dos silicatos hidratados em incorporar íons Al em sua estrutura cristalina se esgotar.



Na presença de fíler calcário, fases hemicarboaluminato (Hc) e monocarboaluminato (Mc) são formadas ao invés do monossulfoaluminato (Ms) em sistemas convencionais (ANTONI, 2013). A fase C₃A e a metacaulinita são as principais fontes de alumina para formação dos carboaluminatos. Conforme explicado anteriormente, na hidratação do C₃A, a presença de gipsita proporciona a formação de etringita, que no momento do esgotamento de sulfatos reagirá novamente com o C₃A remanescente para formar o monossulfoaluminato. Segundo Krishnan *et al.* (2019), a maior presença de íons carbonatos CO₃⁻² proveniente do uso de CaCO₃ (Cc) junto ao monossulfoaluminato tendem a formação de fases estáveis como monocarboaluminatos e etringita, conforme Equação 9. Bonavetti *et al.* (2001) sugerem que esta formação secundária de etringita decorre da liberação de íons sulfatos em solução sendo substituídos por íons carbonatos.

Por sua vez, a alumina amorfa oriunda da metacaulinita reage sinergicamente com íons carbonatos formando maiores teores de fases Hc e Mc. Estes são observados por produzir maior empacotamento da matriz reduzindo a porosidade, permeabilidade, contribuindo de forma positiva ao desempenho mecânico. A formação dessas fases ocorre a partir de diferentes reações entre os produtos primários e secundários.

Figura 2.9 – Difratoograma de raios-x em sistemas OPC, MK, LS e MK-LS aos 1, 7, 28 e 90 dias - Strat (stratlingita), Ettr (ettringita), Ms (monossulfoaluminato), CH (portlandita), Mc (monocarboaluminato), Hc (hemicarboaluminato) C₄AF (ferrita).



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

O proporcionamento argila calcinada e fíler calcário é muito importante quando se trata da cinética de hidratação, formação de fases CO₃-AFm, densificação da matriz e demais características do cimento ternário. Zunino e Scrivener (2021) realizaram uma abordagem relacionada a precipitação das fases hemicarboaluminatos (Hc) e monocarboaluminatos (Mc) sob diferentes conteúdos de MCS. Os autores ponderam o surgimento de um terceiro pico após os aluminatos em suas curvas calorimétricas associado a formação das fases AFm (Hc e Mc) a partir de, aproximadamente, 48 horas de hidratação se comparado ao cimento Portland de referência (contendo 3% de fíler) cuja formação pode ser observada após 7 dias. Não obstante, a precipitação das fases Hc e Mc no estudo são limitadas para formulações contendo alto teor

de argila calcinada em virtude da porosidade que é reduzida e impede o crescimento dos produtos hidratados. De acordo com Antoni (2013), os hemicarboaluminatos se formam com maior intensidade em sistemas com menor teor de fíler calcário. Ipavec *et al.*, 2011 discordam e defendem esta formação mesmo em grandes quantidades de carbonato no sistema. Os autores ponderam sobre a baixa proporção molar $\text{CO}_3/\text{alumina}$ que favorece a formação de Hc, que com passar do tempo desestabiliza e se transforma no monocarboaluminato Mc.

2.2.6 Demanda mínima de água

O teor de água adicionada na mistura é um parâmetro essencial quando se trata de materiais cimentícios. Além de permitir que as reações de hidratação se sucedam, é necessário que se adicione teor extra a fim de promover a lubrificação de todos os finos, mantendo uma adequada fluidez nas etapas de transporte e moldagem (ABRÃO *et al.*, 2020). Segundo Hunger e Brouwers (2009) um cimento Portland comum necessita em torno de 28% de água, em relação sua massa, para hidratar-se completamente. Qualquer teor adicionado além deste mencionado serve apenas para o ajuste da consistência e, portanto, o percentual em excesso provocará o aumento na porosidade da pasta, formando poros capilares (METHA; MONTEIRO, 2014). Em outras palavras, quanto maior a porosidade menor a resistência mecânica. Como alternativa, as relações água/ligante são reduzidas ao máximo com intuito de manter apenas o teor necessário às reações de hidratação. Felizmente, este fato pode ser alcançado com uso de aditivos químicos.

Os materiais cimentícios suplementares exercem um papel crucial quando se refere ao comportamento reológico e à demanda mínima de água. A cinza volante, conforme observado por Abrão *et al.* (2020) contribui de forma positiva na fluidez da pasta por apresentar morfologia esférica, cujo efeito de fricção dos finos é reduzido paralelamente com a demanda de água. Por outro lado, para adições como as argilas calcinadas que apresentam área superficial elevada e morfologia irregular, torna-se necessário um maior percentual de água no sistema, o que é indesejável.

Muzenda *et al.* (2020) analisaram os impactos de diferentes substituições de argila calcinada e fíler sobre os principais parâmetros reológicos. O estudo aponta a argila calcinada como principal contribuinte ao aumento da viscosidade plástica, módulo de elasticidade estático e

dinâmico, índice inicial de tixotropia e coesão. De maneira oposta, o uso de fíler calcário contribui de forma positiva na melhora da trabalhabilidade de cimentos ternários.

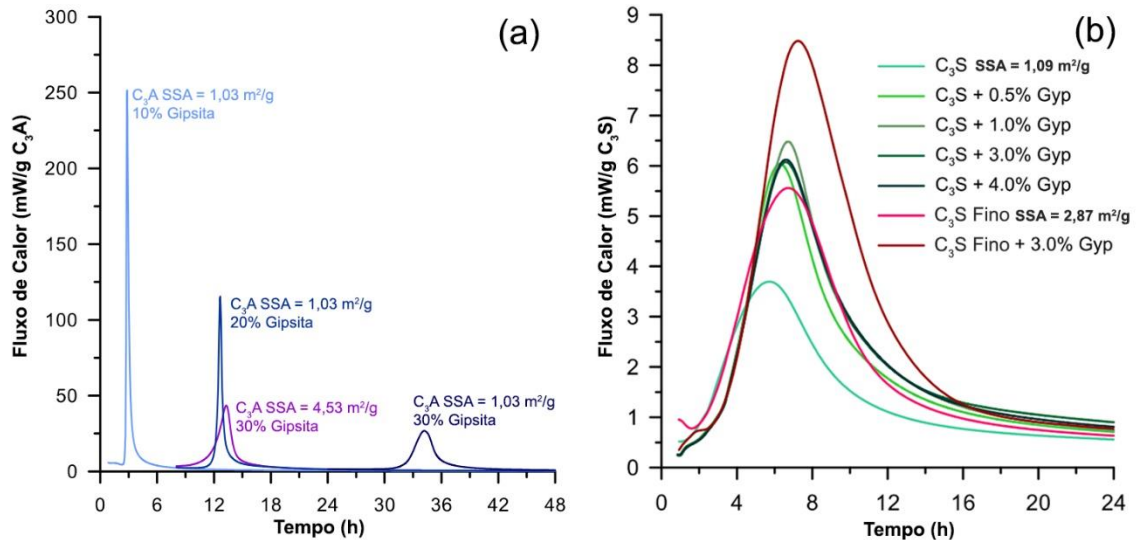
2.2.7 Otimização do teor de sulfatos

A adição de sulfato de cálcio tem como propósito controlar as reações iniciais de hidratação do C_3A e o tempo de início e fim de pega. Dentre os tipos de sulfato de cálcio, a gipsita ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) é a forma mais utilizada ou a anidrita ($CaSO_4$). O hemidrato ($CaSO_4 \cdot 1/2H_2O$), por sua vez, afeta negativamente as propriedades mecânicas, especialmente devido a variabilidade dimensional e maior retração (MOHAMMED; SAFIULLAH, 2018). Contudo, as fases hemidrato ou anidrita podem ser observadas nas composições cimentícias devido a desidratação da fonte primária de sulfato durante o processo de moagem. Assim, a forma em que o sulfato está presente nas composições e o teor adicionado é de fundamental importância para o adequado comportamento dos sistemas no estado fresco e endurecido.

Zunino e Scrivener (2020) avaliam o efeito isolado da adição de sulfato em sistemas puros de C_3A e C_3S e a influência da finura. Na Figura 2.10a é possível perceber a influência do sulfato no prolongamento do período de indução dos aluminatos para um mesmo parâmetro físico de área superficial. Contudo, a antecipação do pico C_3A contendo 30% de gipsita é identificado quando aumentada sua finura, equivalendo-se ao comportamento de uma partícula mais grosseira com menor teor de gipsita. Na Figura 2.10b é identificado o comportamento de sistemas puros C_3S sob diferentes adições de gipsita. Comparando-se ao sistema referência sem adição de sulfato, é evidenciado o aumento nas taxas de fluxo de calor para todos os sistemas sulfatados. Nota-se um ligeiro deslocamento das curvas e, portanto, o prolongamento do período de indução. Quennoz e Scrivener atribuem a hipótese que o alumínio presente na estrutura do C_3S estaria reagindo com sulfatos para formação de etringita e, desta forma, provocaria o aumento na taxa de dissolução do silicato tricálcico. Outra hipótese levantada acerca da aceleração da dissolução de C_3S é o efeito de nano agulhas de etringita inicialmente precipitadas que estariam disponibilizando uma maior área para nucleação heterogênea da alita (BERGOLD; GOETZ-NEUNHOEFFER; NEUBAUER, 2017). Por outro lado, como observado mais recentemente por Zunino e Scrivener (2020), em sistemas puros sem adição de alumínio o efeito no aumento das taxas de reação de C_3S com incremento de sulfato é similar. Neste sentido, os autores atribuem uma interação sobre as fases C_3S e/ou C-S-H, ao invés da

interação com alumínio. Ao que se refere a finura destes sistemas, igualmente aos aluminatos verifica-se o impacto com maior fluxo de calor liberado.

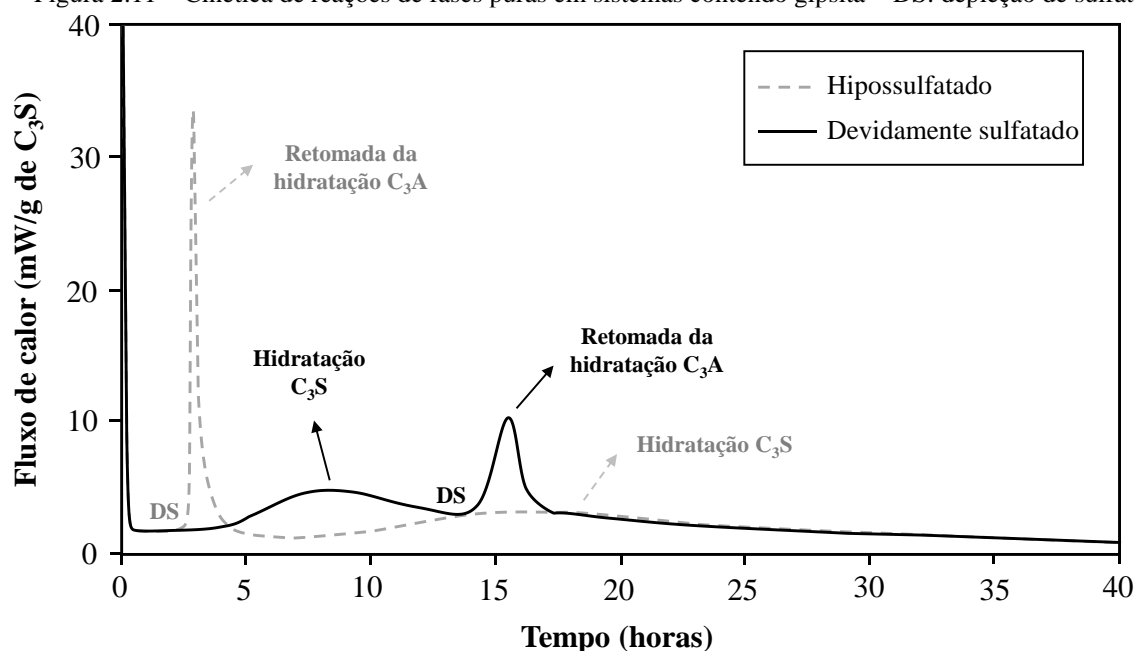
Figura 2.10 – Curvas de fluxo de calor de sistemas puros contendo diferentes adições de sulfatos (a) C_3A (b) C_3S .



Fonte: adaptado de Zunino e Scrivener (2020)

Ao tratar-se do balanceamento de sulfatos dois fatores devem ser observados: fornecimento e consumo. Quando abaixo o teor ótimo, menor será o período de indução e mais precocemente ocorre o esgotamento de sulfato em solução. Além do limite ideal, o efeito contrário é observado pelo prolongamento das reações, o qual afeta diretamente as propriedades mecânicas. Quennoz e Scrivener (2013) abordam em fases puras C_3S/C_3A na presença de gipsita um efeito interessante sobre a cinética de hidratação que pode ser observado na Figura 2.11. Quando há presença de reduzido teor de sulfato, as reações dos aluminatos acontecem nas primeiras horas, deslocando o pico de hidratação do C_3S para mais tardiamente. Esse comportamento ocorre em virtude do maior percentual de alumínio na solução que inibe a hidratação da alita e, conseqüentemente, afeta o desempenho mecânico nas primeiras idades. Quando o sistema está devidamente sulfatado, a reação do silicato ocorre primeiramente e, após o esgotamento do sulfato, a reação do C_3A é retomada.

Figura 2.11 – Cinética de reações de fases puras em sistemas contendo gipsita – DS: depleção de sulfato.

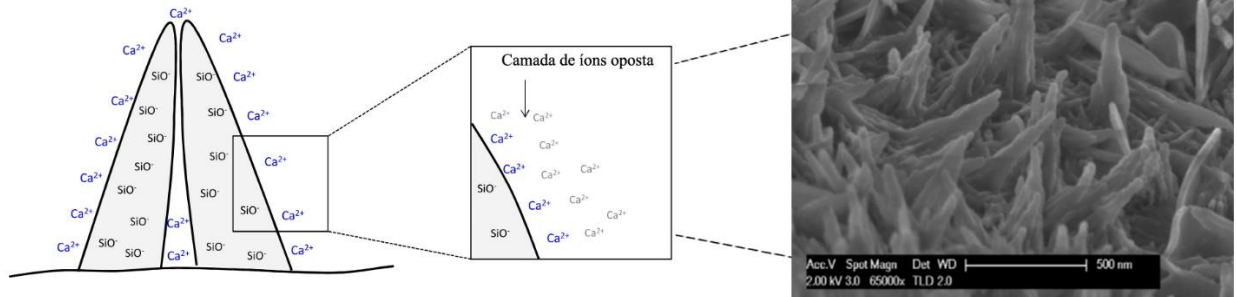


Fonte: adaptado de Andrade Neto, De La Torre e Kirchheim (2021)

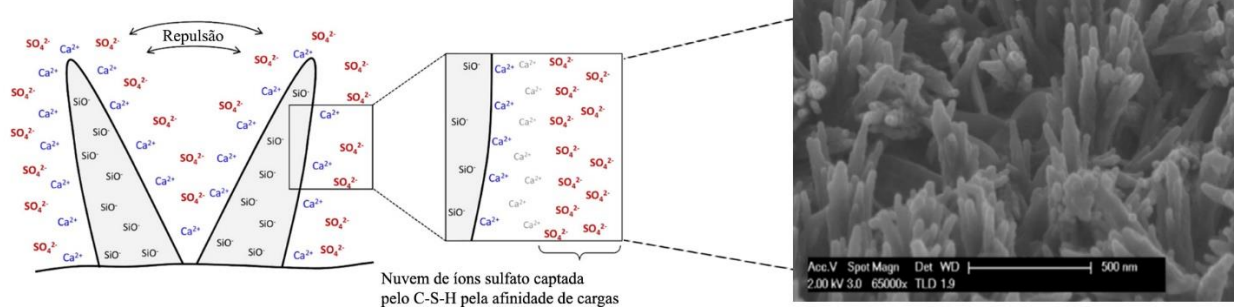
Mota *et al.* (2015) avaliam o impacto dos álcalis e sulfatos na hidratação da alita. Os autores observam a redução do período de indução e aceleração dos silicatos. Isto porque a presença de íons alcalinos (Na^+) reduzem a concentração de íons cálcio na solução, aumentando a taxa de dissolução da alita. Um aspecto observado pelos autores é morfologia de C-S-H na ausência e presença de sulfatos. Na presença de sulfato em solução, sua absorção ocorre na estrutura dos silicatos hidratados e a interação entre íons Ca^{2+} e SiO^- ocasiona, portanto, a repulsão entre as agulhas de C-S-H. Logo, a morfologia das agulhas de C-S-H é modificada e, de certa forma, torna-se mais porosa podendo impactar nas propriedades do produto final. O inverso é observado na ausência de sulfatos quando superfície se torna neutralizada, conforme a representação esquemática e suas respectivas micrografias eletrônicas de varredura na Figura 2.12.

Figura 2.12 – Representação esquemática da morfologia de C-S-H e respectivas micrografias, (a) na ausência de sulfatos (b) na presença de sulfatos.

(a) C-S-H superfície neutralizada (sem adição de sulfato)



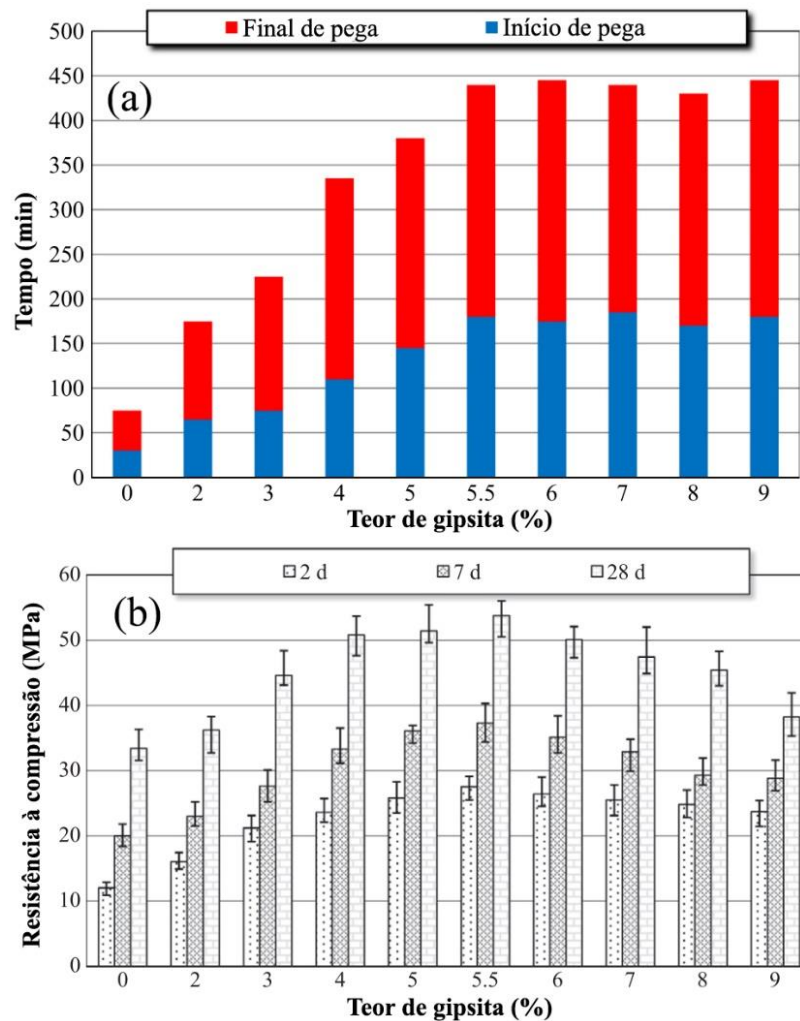
(b) C-S-H superfície com carga negativa (com adição de sulfato)



Fonte: adaptado de Mota *et al.* (2015).

Mohammed e Safiullah (2018) em estudo sobre otimização de sulfatos em um cimento Algeriano observaram mudanças nas propriedades cimentícias. Inicialmente, notou-se a redução da massa específica com o incremento de gipsita perante a diferença de densidades entre o clínquer ($3,17 \text{ g/cm}^3$) e sulfato ($2,52 \text{ g/cm}^3$). Conforme o incremento de sulfato, houve o aumento da área superficial específica dos cimentos, efeito esperado devido a fonte de sulfato apresenta moabilidade em relação ao clínquer. Concomitantemente, teve-se o aumento da demanda de água com o incremento de gipsita. A Figura 2.13a apresenta os tempos de início e fim de pega dos cimentos estudados. Nota-se a tendência do prolongamento dos tempos até o teor de 5,5% de gipsita. Acima deste teor, o comportamento não se altera. Entretanto, para elevados teores de adição devem ser avaliados a possível formação de etringita tardia. A Figura 2.13b ilustra os resultados de resistência à compressão em diferentes idades. Verifica-se um comportamento de crescimento de resistências com aumento dos teores de sulfato, até um teor ótimo. Ao passo que os sistemas se tornam supersulfatados, percebe-se efeito negativo pela perda de resistência.

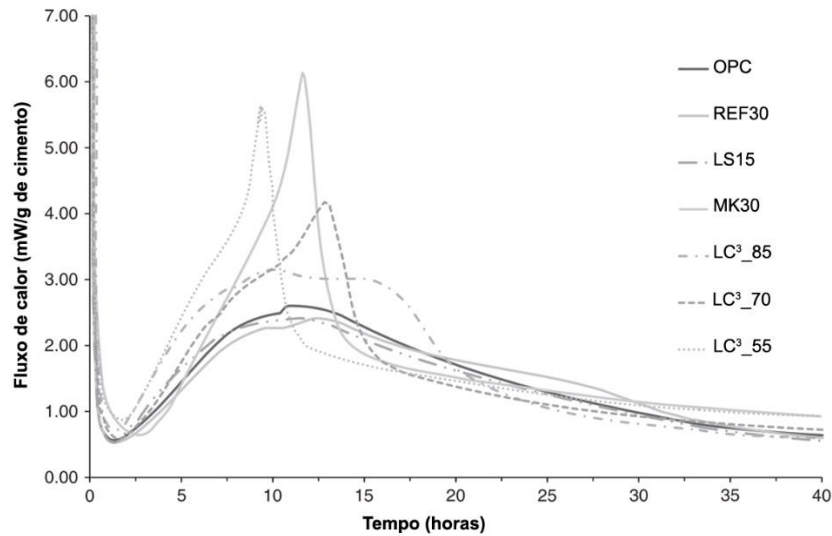
Figura 2.13 – Avaliação do teor de sulfatos (a) tempos de início e fim de pega (b) resistência à compressão.



Fonte: adaptado de Mohammed e Safiullah (2018).

Antoni *et al.* (2012) observaram o efeito da adição da metacaulinita (MK) e do fíler calcário (LS) sobre o comportamento em cimentos binários e ternários LC³ sem ajuste de sulfato, através de curvas de fluxo de calor como mostra a Figura 2.14. Em sistema binário contendo 30% de metacaulinita o pico dos aluminatos ocorre logo após o pico dos silicatos resultando em uma elevada taxa de liberação de calor e um sistema hipossulfatado. Este efeito é percebido mais pronunciadamente em cimentos ternários (LC³-55) contendo maior substituição de MCS, os quais antecipam as reações dos silicatos e aluminatos. Neste sentido, os autores atribuem este comportamento à elevada área superficial provocada pelos MCS que auxilia na nucleação dos produtos hidratados. À medida que o teor de substituição de MCS é reduzido, as curvas tendem a um comportamento similar ao do cimento referência.

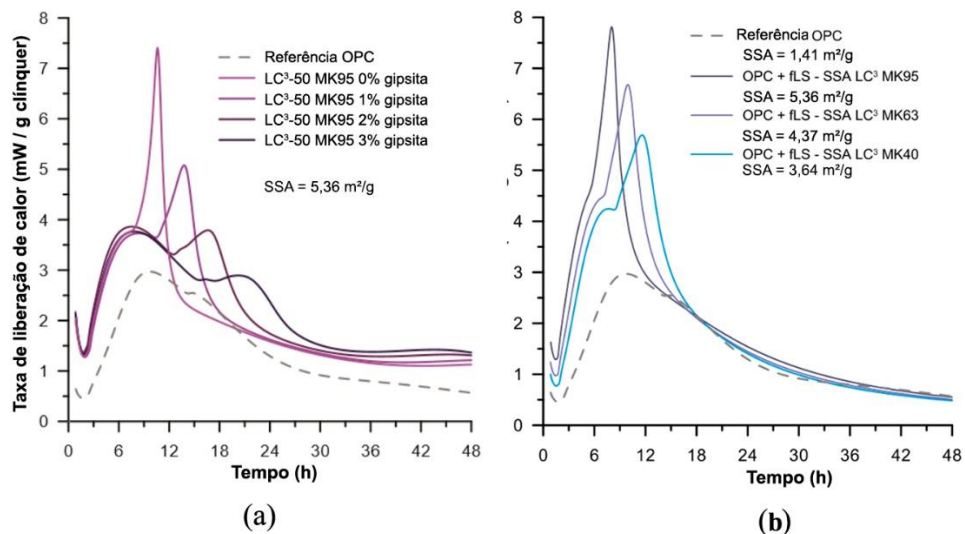
Figura 2.14 – Curvas de fluxo de calor de sistemas binários e ternários sem ajuste de sulfatos.



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

Zunino e Scrivener (2019) observaram comportamento similar ao reportado por Antoni *et al.* (2012) a respeito do balanceamento de sulfatos, conforme Figura 2.15a. Paralelamente, foram avaliados sistemas binários contendo apenas cimento e fíler calcário, cuja área superficial específica foi ajustada com intuito de reproduzir efeito similar às composições ternárias (Fig. 2.15b). Os autores, por sua vez, reforçam o relevante impacto que a finura promove sobre o balanço de sulfatos acelerando as reações de hidratação.

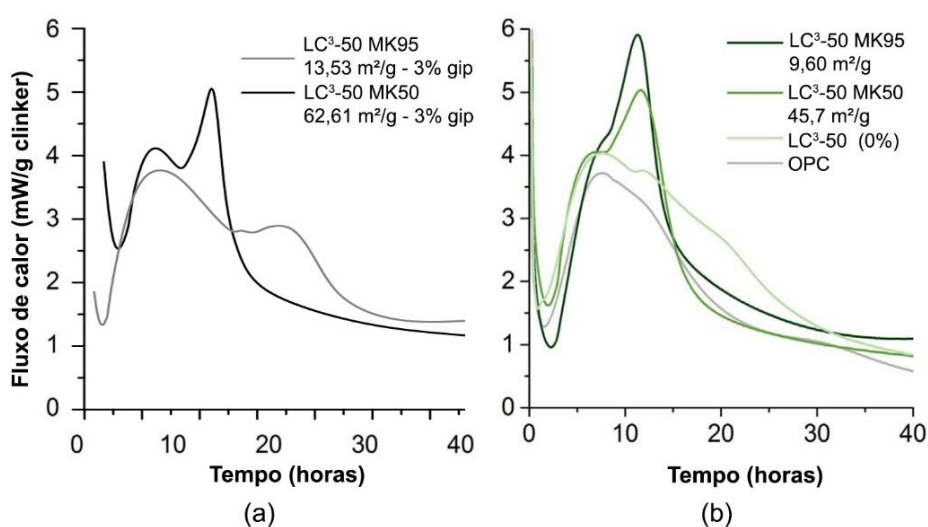
Figura 2.15 – Fluxo de calor liberado: sistemas LC³ contendo diferentes teores de gipsita (a) sistemas contendo fíler calcário finamente moído (b).



Fonte: adaptado de Zunino e Scrivener (2019).

Ainda neste mesmo estudo, os autores ponderam o efeito fíler sobre o comportamento dos MCS em relação a hidratação das composições, conforme Figura 2.16a. Novamente, eles sugerem a finura como fator predominante sobre o aumento pela demanda de sulfatos. Contrastando com resultados obtidos por Avet e Scrivener (2018), Figura 2.16b, não pode ser observado o mesmo comportamento com aumento de área superficial. Isto leva a crer que não somente a finura governa a cinética de reações e demanda por sulfatos como outros fatores ainda não abordados na literatura.

Figura 2.16 – Curva de fluxo de calor de cimentos ternários comparados a diferentes graus de finura.



Fonte: adaptado de Avet e Scrivener (2018), Zunino e Scrivener (2019).

Em síntese, múltiplos fatores estão relacionados à complexa temática e algumas observações podem ser inferidas: o efeito fíler dos MCS acelera as reações de hidratação, o que promove maior produção de C-S-H resultando em maior quantidade de sulfatos absorvida em sua estrutura e, portanto, a antecipação do esgotamento dos sulfatos; o impacto direto sobre o balanceamento de sulfatos em relação ao teor e finura das fases presentes no clínquer; a maior formação de etringita que se estabelece pelas reações descritas no item (2.2.4) que poderá antecipar seu esgotamento; por fim, o teor de adição de sulfatos nos sistemas cimentícios.

O ajuste do balanceamento de sulfatos pode ser obtido a partir das diretrizes da norma americana C563 (ASTM, 2018). Esta contempla o ajuste pelo maior calor acumulado em ensaio de calorimetria isotérmica e resistência à compressão, uma vez que há forte correlação entre os dados obtidos para idades entre 1 e 7 dias. Frølich *et al.* (2016) indicam o uso da técnica de calorimetria pela fácil e rápida obtenção de dados, não demandando elevado consumo de

material. Simultaneamente, tem-se o ensaio mecânico cujo ponto negativo é demandar mais insumos. Segundo a normativa americana, o teor ótimo é aquele que produz maior resistência em até 24 horas e menor retração em condições normais. Por outro lado, estes parâmetros devem ser analisados e otimizados conforme as necessidades do usuário. Sandberg e Bishnoi (2018) propõem a análise dos resultados de curva calorimétrica pela segunda derivada onde se percebe mais facilmente o esgotamento de sulfatos.

3 PROGRAMA EXPERIMENTAL

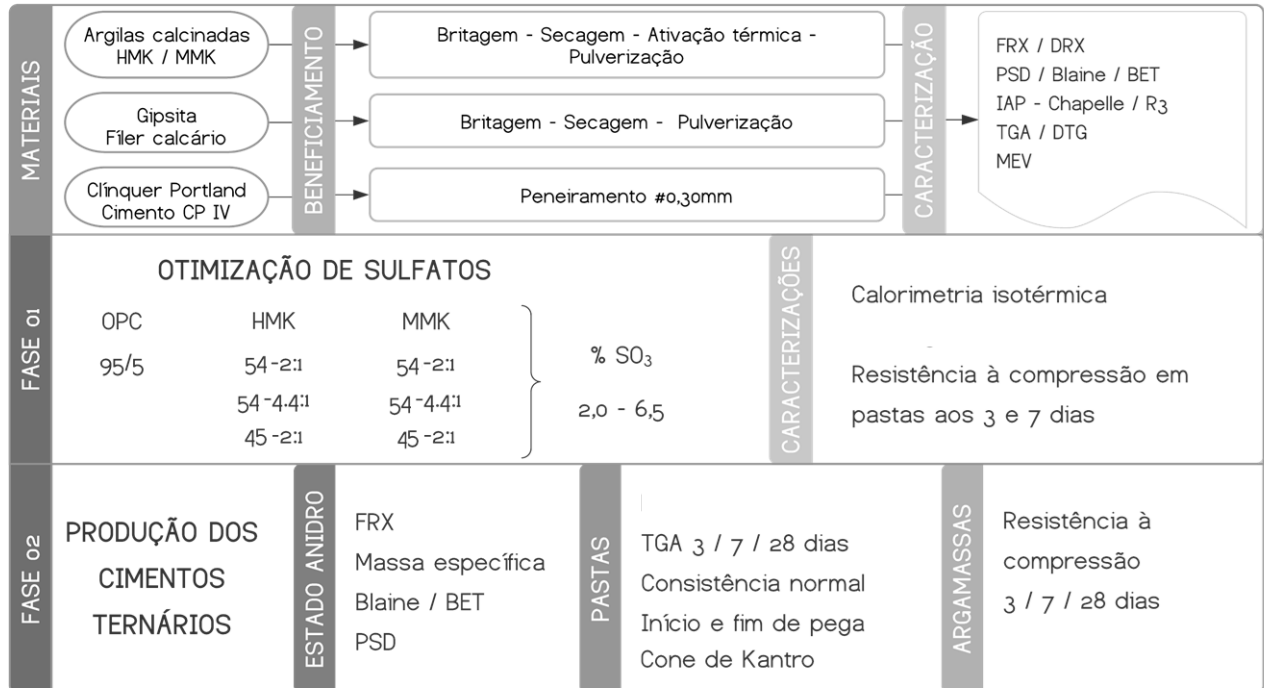
Para responder aos objetivos propostos, o presente estudo avaliou oito formulações de cimentos: seis misturas ternárias (LC³) utilizando duas argilas calcinadas denominadas HMK (alto teor de metacaulinita) e MMK (médio teor de metacaulinita) como fonte de pozolana. Destas, quatro possuem substituição de 54% (_MK54) de clínquer + sulfato por MCS e outras duas com substituição de 45% (_MK45); um cimento de elevada pureza (OPC) produzido em laboratório e um cimento pozolânico comercial fornecido pela indústria parceira (CP IV) foram utilizados como referências, apresentados na Tabela 3.1. Bem como os diferentes fatores clínquer, optou-se por avaliar duas proporções entre MCS: argila e fíler 2:1, comumente adotada na literatura, e a proporção 4,4:1 permitida pela normativa brasileira NBR 16697 (ABNT, 2018).

Tabela 3.1 – Matriz experimental inicial, percentual em massa

	Clínquer + Sulfato	Argilas calcinadas		Fíler Calcário	Escória Ácida
		HMK	MMK		
OPC	100	---	---	---	---
CP IV	64	---	---	10	26
HMK54-2:1	46	36	---	18	---
HMK54-4,4:1	46	44	---	10	---
HMK45-2:1	55	30	---	15	---
MMK54-2:1	46	---	36	18	---
MMK54-4,4:1	46	---	44	10	---
MMK45-2:1	55	---	30	15	---

O programa experimental foi dividido em duas etapas, sendo a primeira de beneficiamento das matérias-primas e a segunda etapa subdividida em duas fases, relacionadas a otimização de sulfatos e produção e caracterização dos cimentos que serão abordadas a seguir, conforme o fluxograma da Figura 3.1.

Figura 3.1 – Fluxograma do programa experimental



FASE 01: OTIMIZAÇÃO DE SULFATOS – constituiu no ajuste do teor de sulfato de cálcio das misturas propostas na matriz experimental (Tabela 3.1). Como discutido anteriormente (item 2.2.6), o balanço de sulfatos em cimentos com elevado teor de MCS é de suma importância para o desempenho adequado do material. Para tal, foram conduzidos ensaios de calorimetria isotérmica até 72 horas e resistência à compressão em cubos de pastas de cimentos (2 cm) aos 3 e 7 de idades, segundo procedimento detalhado no item 3.1.11. A matriz contempla a produção de seis formulações referentes a teores de SO₃ totais para cada composição de cimento 2,0%, 2,5%, 3,0%, 3,5%, 4,0%, 4,5% e um sistema supersulfatado entre 5,5% ou 6,5%, conforme as recomendações da norma americana C563 (ASTM, 2018).

FASE 02: PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS CIMENTO – ao fim da primeira etapa e após a determinação do teor de sulfato, iniciaram-se as caracterizações físicas, mecânicas e microestruturais das composições ternárias e dos sistemas de referência. Nesta fase, o objetivo principal foi avaliar as propriedades no estado fresco e produtos de hidratação formados, bem como suas propriedades mecânicas.

3.1 MÉTODOS

Os ensaios e técnicas empregados para condução do programa experimental são especificados na Tabela 3.2 e detalhados nos itens subsequentes.

Tabela 3.2 – Ensaios e técnicas utilizados no programa experimental

ENSAIOS E TÉCNICAS	NORMA	EQUIPAMENTO
Massa específica	---	Micromeritics (AccuPyc II 1340), UFBA
Perda ao fogo	NBR NM 18 (2012)	
Tempo de início e fim de pega	NBR 16607 (2018b)	
Consistência normal	NBR 16606 (2018c)	
Índice de atividade pozolânica	NBR 15895 (2010)	
Resistência à compressão axial	NBR 7215 (2019)	EMIC, LAMTAC, UFRGS
Demanda mínima de água - cone de Kantro	---	
Área superficial específica	Blaine	Acmel (BSA1), UFBA
	BET	Micromeritics (Gemini VII), UFBA
Granulometria à laser	---	Anton-Paar (PSA 1090L), LINCE/UFRGS
Fluorescência de raios-X	---	Shimadzu XRF1800, LACER/UFRGS
Difração de raios-X	---	X Empyrean Panalytical, ittFossil, UNISINOS
Termogravimetria	---	TGA2 Mettler Toledo, LINCE/UFRGS
Microscopia eletrônica de varredura	---	Zeiss Evo MA10, CMM/UFRGS
Calorimetria isotérmica	---	TAMAir, LINCE/UFRGS

3.1.1 Área superficial específica (Blaine e BET)

A área superficial específica ou finura (SSA) é uma propriedade determinada por meio da permeabilidade de gases pelo método de Blaine ou método BET (*Brunauer-Emmett-Teller*). O primeiro, comumente utilizado pela indústria cimenteira, consiste em um aparato de fácil acesso, chamado permeabilímetro de Blaine que calcula a área superficial por meio de parâmetros como densidade do material, dimensões da base dos finos, diferença de pressão entre a base, taxa de fluxo e viscosidade de determinado volume de ar conhecido, estipulados pela norma NBR 16372 (ABNT, 2015).

O segundo método baseia-se na teoria da adsorção multimolecular de gases, proporcionando resultados de área superficial maiores, se comparado ao método Blaine, em decorrência da penetração de nitrogênio no interior de partículas que possam vir a apresentar fissuras e elevada porosidade (PALACIOS *et al.*, 2016). Um dos principais fatores que afetam a confiabilidade de resultados pelo método BET, segundo Mantellato *et al.* (2016), está ligado a preparação de amostras, o que leva a dessorção de gases presentes, sendo executado sob condições que envolvem temperatura, tempo e pressão. Os autores relatam que quando conduzido por secagem à vácuo ou em temperatura acima de 40°C, pode resultar na desidratação de componentes como gipsita, o que resulta no aumento da área superficial específica. Neste sentido, o sulfato de cálcio e cimentos anidros foram submetidos a dessorção a temperatura de 40 °C em atmosfera de nitrogênio por 16 horas. Demais materiais como clínquer e MCS passaram pelo processo de dessorção em temperaturas de até 200 °C pelo período de 1 horas.

3.1.2 Granulometria por difração à laser

A distribuição granulométrica foi obtida por via úmida em equipamento marca Anton-Paar, modelo PSA 1090L, utilizando 50 mL de álcool isopropílico como fluido para execução do ensaio. Os argilominerais receberam tratamento em banho ultrassônico por 15 minutos em solução contendo 50 mL de água deionizada e 0,01% hexametáfosfato de sódio, conforme proposto por Zunino e Scrivener (2020).

3.1.3 Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X (FRX)

A espectroscopia de fluorescência de raios-X é uma técnica comumente utilizada para identificação de teores e elementos químicos presentes na forma de óxidos. Esta técnica utilizada nas etapas de caracterizações de matérias-primas e cimentos anidros findou a avaliação dos compostos químicos.

3.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura foi realizada no Centro de Microscopia e Microanálise (CMM) da Universidade Federal do Rio grande do Sul, microscópio JMS 6060 com tensão de 5 kV realizada por elétrons secundários. A preparação de amostras foi conduzida em porta amostra metálico (*stub*). As argilas foram misturadas em becker contendo água destilada e álcool etílico. A metalização, por sua vez, foi realizada pipetando esta solução no porta

amostras, recobrando-a com uma camada de ouro e permanecendo ao vácuo até posterior análise.

3.1.5 Índice de atividade pozolânica por Chapelle Modificado (IAP)

Complementar à análise termogravimétrica, o ensaio de Chapelle Modificado foi empregado, preliminarmente, como parâmetro indicativo para tomada de decisão para calcinação do material pozolânico. O material foi calcinado pelo período de duas horas, aos patamares de 550, 650 e 750 °C. O material é considerado pozolânico, segundo Raverdy *et al.* (1980) a partir do consumo superior 436 mg Ca(OH)₂/g pozolana ou, conforme a NBR 15894-1 (ABNT, 2010a), igual ou superior a 750 mg Ca(OH)₂/g de metacaulim.

3.1.6 Ensaio de reatividade por R³

A avaliação de reatividade de materiais cimentícios suplementarias por R³ (*Rapid, Relevant and Reliable test*) foi obtida através de ensaio de calorimetria por condução isotérmica, cujo intuito principal foi observar a liberação de calor acumulado nas primeiras horas de uma mistura contendo material pozolânico, água, carbonato de cálcio, hidróxidos de cálcio e potássio e sulfato de potássio (AVET *et al.*, 2016). Esta mistura simula um sistema mais fiel ao observado nos sistemas binários pozolânicos e ternários LC³, se comparado ao ensaio por Chapelle modificado que utiliza apenas o hidróxido de cálcio com parâmetro de análise. O material utilizado permaneceu em estufa a 40° pelo período de 24 horas, procedimento de misturas e equipamento utilizados conforme item (3.1.7), e tempo de análise de 36 horas a 40°C.

3.1.7 Termogravimetria (TG)

A análise termogravimétrica consiste em uma análise termo física da qual avalia-se a variação de massa a partir de um gradiente térmico, podendo-se observar a perda ou ganho de massa de determinado material em diferentes intervalos de temperatura que ocorrem os fenômenos térmicos. A quantificação dos resultados foi realizada a partir da perda de massa de início e fim das decomposições especificadas na literatura, conforme equações apresentadas no capítulo anterior. Estas análises foram conduzidas com taxa de aquecimento de 20 °C/min em atmosfera de ar e purga de proteção de nitrogênio.

3.1.8 Difração de Raios-X (DRX)

A técnica de difração de raios-X permite a identificação de fases cristalinas de materiais pulverulentos como cimentos, adições minerais e resíduos. Comumente é utilizada para fins qualitativos. Entretanto, poderá ser adotada como método quantitativo de fases presentes com o refinamento de dados pelo método de Rietveld. A técnica consiste em obter padrões de difração através de intensidades e posições angulares característicos de cada material (SNELLINGS; SALZE; SCRIVENER, 2014).

A preparação das amostras para caracterização de matérias-primas foi obtida com material passante em peneira 0,045 mm (#325 mesh). As amostras foram lidas em difratômetro de raios X Empyrean Panalytical com configuração reflexão-transmissão com spinner ajustado em duas revoluções por segundo, em uma janela de 2 a 75° (2 θ), com passo de 0,01 durante 100s, tubo de Cu, e a 40 kV e 40 mA. Foi utilizada geometria de feixe incidente Bragg-Brentano HD, fenda soller 0,02 rad, máscara fixa de 10 mm, fenda anti-espalhamento de 1/4" e fenda divergente de 1/16". No feixe difratado foi montada fenda anti-espalhamento 7,5 mm e fenda soller de 0,02 rad. O difratômetro foi equipado com detector de área PIXcel 3D Medipix3 com 255 canais. Os dados obtidos foram tratados com auxílio de *software X'Pert High Score Plus* através das bases de dados *Inorganic Crystal Structure Database (ICSD)*.

3.1.9 Calorimetria isotérmica

A calorimetria por condução isotérmica é um ensaio que analisa a taxa de liberação de calor e calor acumulado de uma determinada amostra em função do tempo. Esta técnica é muito difundida e utilizada em estudos que visam analisar a cinética de hidratação e comportamento de diferentes tipos de cimentos e materiais suplementares. O procedimento adotado seguiu as recomendações da norma americana C1679 (ASTM, 2017). Os materiais permaneceram em estufa pelo período de 24 horas a temperatura de 22 °C anterior à análise. A mistura de aproximadamente 50 g de pasta foi realizada externamente ao equipamento, em misturador tipo coqueteleira com velocidade de rotação de 10.000 rpm e duração de dois minutos. Optou-se pela utilização de ampolas contendo água como referência, conforme proposto por Wadsö (2010), e de aproximadamente 6 g de pasta ao calorímetro pelo período de 72 horas e temperatura de 22 °C.

3.1.10 Demanda mínima de água

A demanda mínima de água pelo ensaio de cone de Kantro foi avaliada conforme procedimento apresentado por Hunger e Browers (2009). A pasta de cimento foi inserida em aparato acrílico, camada única sobre placa de vidro, previamente umedecidos. O aparato apresenta diâmetro interno superior igual a 20 mm e diâmetro interno inferior igual a 40mm. O molde foi removido perpendicularmente ao ponto central e o espalhamento medido nas direções horizontal e vertical. O espalhamento relativo (Γ) foi obtido pelo espalhamento médio conforme Equação 16. O coeficiente de deformação (E), expresso na Equação 17, é a inclinação da reta obtida a partir de regressão linear e a demanda mínima de água para os teores descritos.

$$\Gamma_p = \left(\frac{d_m}{d_0}\right)^2 - 1 \quad (\text{Equação 16})$$

onde: Γ_p – espalhamento relativo;

d_m – média do espalhamento obtido nas duas direções;

d_0 – diâmetro interno do mini-cone de Kantro.

$$E_p = \frac{V_a - \beta_p}{\Gamma_p} \quad (\text{Equação 17})$$

onde: V_a – volume de água;

V_s – volume de sólidos;

β_p – demanda mínima de água obtida na interseção y da regressão linear.

3.1.11 Resistência à compressão

O ensaio mecânico de resistência à compressão foi empregado na primeira fase, em pastas de cimento ($a/c = 0,6$) com objetivo de se obter parâmetros de tomada decisão junto aos dados de calorimetria isotérmica para definição do teor ótimo aproximado de sulfatos. Tal relação água/cimento foi ajustada a 0,6 devido a perda da fluidez na presença das argilas calcinadas e da ausência de aditivo químico. O procedimento foi realizado em cubos de arestas de 2 cm, adensados mecanicamente em mesa vibratória por 20 segundos e rompimento em idades de 3 e 7 dias.

Após a definição dos teores de sulfatos totais em cada sistema, argamassas foram produzidas a partir de duas misturas em argamassadeira mecânica, totalizando 12 amostras cilíndricas (5x10 cm) randomizadas para cada mistura com areia normatizada pelo IPT e água deionizada,

conforme as recomendações da NBR 7215 (ABNT, 2019). A normativa não aborda sobre o uso de aditivos químicos, contudo, houve a necessidade de utilização de superplastificante à base de policarboxilato para manter coesão entre a pasta e o agregado miúdo, bem como a possibilidade de moldagem adequada das misturas. A quantidade adicionada limitou-se a 2,0% sobre a massa de material seco. As amostras permaneceram as primeiras 24 horas em câmara úmida e após foram desformadas e colocadas em tanque de água saturada com cal. Os corpos de provas foram retificados a cada idade de análise (3, 7 e 28 dias), de modo a regularizar suas extremidades e manter a carga perpendicular ao eixo de aplicação. A resistência à compressão foi obtida em prensa mecânica hidráulica modelo Emic com taxa de aplicação de carregamento de $0,25 \pm 0,05$ MPa/s para as pastas e argamassas.

3.2 MATERIAIS

3.2.1 Beneficiamento

Neste estudo foram utilizadas duas argilas distintas como fonte de metacaulinita para produção dos cimentos ternários. A primeira foi extraída de uma jazida composta predominantemente pelo mineral caulinita, de coloração clara. Pela sua caracterização, os resultados mostraram que esta possui maior percentual deste mineral e, portanto, foi chamada de HMK (*high metakaolin*). A segunda argila é um resíduo oriundo da mineração do calcário para produção do clínquer Portland em indústria cimenteira. Esta possui coloração avermelhada/marrom, e se apresenta com menor conteúdo de caulinita, presença de minerais secundários e, portanto, chamada de MMK (*medium metakaolin*).

Os materiais recebidos em formas granulares e elevada umidade foram secados em estufa a 100 °C pelo período de 48 horas. Após, foram desfragmentados em moinho de bolas por 10 minutos, peneirados na peneira 0,600 mm e submetidos a ativação térmica. A calcinação foi realizada em mufla estática, marca Sanchis, com capacidade térmica de aquecimento em até 1050 °C e rampa de 10°C/min. Posterior a esta etapa, testes de moagem nas duas fontes de argilas calcinadas foram realizados em moinho pulverizador de discos marca Dialmática, modelo HSM100 com capacidade para 100 g de material por ciclo. O tempo de moagem adotado para argila HMK foi de 12 minutos, enquanto MMK foi de 18 minutos. Embora HMK apresente melhor distribuição granulométrica e partículas inferiores à MMK, a análise de área superficial

das argilas calcinadas mostrou resultados muito superiores aos encontrados na literatura, que variam entre 10 e 25 m²/g para materiais de origem cauliníticas (MURRAY, 2006).

O fíler calcário proveniente da mesma indústria, foi recebido em granulometria similar de uma brita 0 (4,8-9,5 mm). Primeiramente, o material foi desfragmentado em britador de mandíbulas, onde o resíduo passante em peneira de abertura 0,600 mm foi qualificado a secagem em estufa a 100 °C por 48 horas. Demais, particulados retidos na peneira foram novamente desfragmentados até que todo material apresentasse granulometria inferior aos 0,6 mm. Por fim, o material foi submetido a moagem em moinho de bolas horizontal, composto por jarro de porcelana com capacidade de 3 litros e bolas de alumina. Foi utilizado aditivo auxiliador de moagem polipropileno glicol no teor de 0,1% sobre a massa de material seco, adotando-se o tempo de 120 minutos.

A gipsita, por sua vez, foi recebida similar ao fíler calcário, sendo desfragmentada e moída conforme o mesmo método e pelo mesmo período. Entretanto, o protocolo de secagem estabelecido foi em uma temperatura de 40 °C por 24 horas.

O clínquer Portland foi fornecido beneficiado pela indústria parceira e coletado de um mesmo lote após sua moagem final. Portanto, em laboratório foi apenas peneirado em peneira de abertura nominal de 0,300 mm a fim de remover qualquer material com granulometria superior presente. O material foi embalado à vácuo assim que recebido, de modo a evitar possível hidratação dos compostos anidros até o período de uso.

Um cimento composto de escória ácida e fíler calcário, produzido pela mesma indústria, denominado CP IV (classe 30), foi utilizado como referência aos demais cimentos ternários. Igualmente ao clínquer, este foi recebido finamente moído pela indústria onde foi realizado apenas o peneiramento em abertura de 0,300 mm.

3.2.2 Composições físico-químicas

Na Tabela 3.3 são apresentadas as análises físicas e químicas por fluorescência de raios X dos materiais.

Tabela 3.3 – Composições físico-químicas dos materiais

Composição física	HMK		MMK		Fíler	Gipsita	Clínquer	CP IV
	<i>in natura</i>	calcificada	<i>in natura</i>	calcificada	calcário			
D _{v,10} (µm)	-	0,2	-	0,9	1,7	2,3	2,6	3,3
D _{v,50} (µm)	-	9,0	-	9,5	10,8	10,4	14,5	18,4
D _{v,90} (µm)	-	25,8	-	33,2	35,9	36,4	41,8	48,8
D _{v,m} (µm)	-	11,4	-	14,2	15,9	16,0	19,5	23,6
Massa específica (g/cm ³)	-	2,597	-	2,936	2,769	2,355	3,162	3,027
Blaine (cm ² /g)	-	4636	-	6731	3896	4077	2806	2570
BET (m ² /g)	32,51	34,443	49,47	77,536	1,418	1,493	1,038	0,962
Composição química (%)								
Al ₂ O ₃	37,29	42,3	30,78	25,9	0,28	0,2	5,3	5,6
SiO ₂	43,38	49,0	22,96	45,9	0,47	0,6	20,4	20,4
Fe ₂ O ₃	2,32	2,2	19,93	21,6	0,13	0,2	3,1	2,7
CaO	0,12	0,1	0,89	0,4	55,83	31,0	65,3	51,6
MgO	0,1	0,2	0,38	-	0,00	0,6	3,0	3,0
SO ₃	-	-	-	-	0,06	46,1	1,3	2,1
Na ₂ O	-	-	0,02	-	-	-	0,4	0,2
K ₂ O	0,41	0,4	0,22	0,4	-	-	1,1	0,9
TiO ₂	2,32	2,3	-	2,5	-	-	-	-
P ₂ O ₅	0,41	0,4	-	0,4	-	-	-	-
Perda ao fogo	13,65	4,0	24,81	2,7	42,92	21,3	0,1	6,6

O método de adsorção de gases BET, que melhor avalia esta propriedade para argilominerais e materiais porosos foi de 34,44 m²/g para HMK e de 77,53 m²/g para MMK. É interessante observar a diferença entre estes resultados e os obtidos nas argilas *in natura*: mesmo estas sendo submetidas ao processo de beneficiamento de destorroamento e pulverização pelos mesmos períodos de tempos. Isto é, as matérias-primas antes de serem ativadas termicamente apresentavam área superficial específica de 32,51 m²/g para HMK e 49,47 m²/g para MMK.

É possível observar diferença na morfologia dos grãos entre os argilominerais em seu estado natural, conforme as imagens apresentadas no Apêndice A. Por exemplo, HMK possui formato dos grãos ligeiramente irregulares e angulares se comparado a MMK que possui morfologia

esférica. Além disso, quando se amplia a magnificação das imagens (à esquerda) a superfície de MMK tende a apresentar maior porosidade em comparação com a argila HMK que apresenta irregularidades pontuais. Isto atrelado a elevada área superficial específica encontrada em ambas as argilas impactou de forma negativa nas propriedades do estado fresco dos cimentos ternários com o aumento da demanda mínima de água necessária.

Em outras palavras, para HMK e MMK houve um aumento na área superficial específica 5,9% e 56,7%, respectivamente, após a ativação térmica. Este impacto é relacionado a mudança do arranjo estrutural e morfologia destes minerais (SOURI *et al.*, 2015). Contudo, o maior aumento da área superficial da MMK pode ser atribuído, principalmente, a formação de nano poros em sua morfologia após a ativação térmica (JOVANOVIĆ *et al.*, 1992; MARCOS, 2008). Os dados obtidos contrastam com alguns estudos que utilizaram argilas calcinadas brasileiras (MALACARNE, 2019; DE OLIVEIRA *et al.*, 2021), fases mineralógicas secundárias diferentes, metodologia e equipamentos de moagens distintos. Em relação a composição química, é possível identificar elevado teor de ferro presente na MMK, responsável pela coloração avermelhada e presença de fases mineralógicas secundárias como a hematita. O teor de óxido de alumínio encontrado na HMK é ligeiramente superior que na MMK e pode estar relacionado ao maior teor de caulinita presente. Além disso, a presença do óxido de titânio sugere a existência de minerais como anatásio e/ou rutilo. Em relação aos demais óxidos, ambas apresentam quantidades similares entre si, com ausência de trióxido de enxofre, e atendem as normas brasileiras NBRs 15894-1 e 12653 (ABNT, 2010/2014) que estabelecem requisitos químicos de aceitação para metacaulins e materiais pozolânicos, respectivamente.

O fíler calcário calcítico apresenta conteúdo carbonático de aproximadamente 99,7% e encontra-se de acordo com os requisitos químicos da normativa brasileira. Sobretudo, sua área superficial encontra-se superior ao do clínquer Portland e diâmetro de partículas inferior. A distribuição granulométrica da fonte de sulfato encontra-se ligeiramente similar aos demais MCS, bem como maior finura se comparado ao fíler calcário e ao clínquer Portland.

O clínquer por sua vez apresentou baixo teor de perda ao fogo do clínquer <0,15%. A composição mineralógica do clínquer, calculada pelo método de Rietveld pelo software Topas, resultou na presença de C₃S M3-62,86%, C₂S-16,29%, C₃A cúbico-7,08%, C₄AF-8,43%, Periclásio-1,94%, aftitalita-1,06% e portlandita-2,35% com Rwp em 6,40%.

No cimento pozolânico, pode-se identificar composição química similar ao do clínquer, com exceção do trióxido de enxofre e a perda ao fogo. No clínquer, estes percentuais são expressos em menores porções. Um pequeno percentual acima do limite de perda ao fogo, imposto pela NBR 16697 (ABNT, 2018), pode ser observado, embora esteja relacionado a decomposição a perda de massa do fíler calcário presente.

O aditivo superplastificante empregado para obtenção da consistência em argamassas foi o Adva Cast 525, tipo F à base de policarboxilato, densidade de 1,06 kg/m³, líquido de coloração amarela.

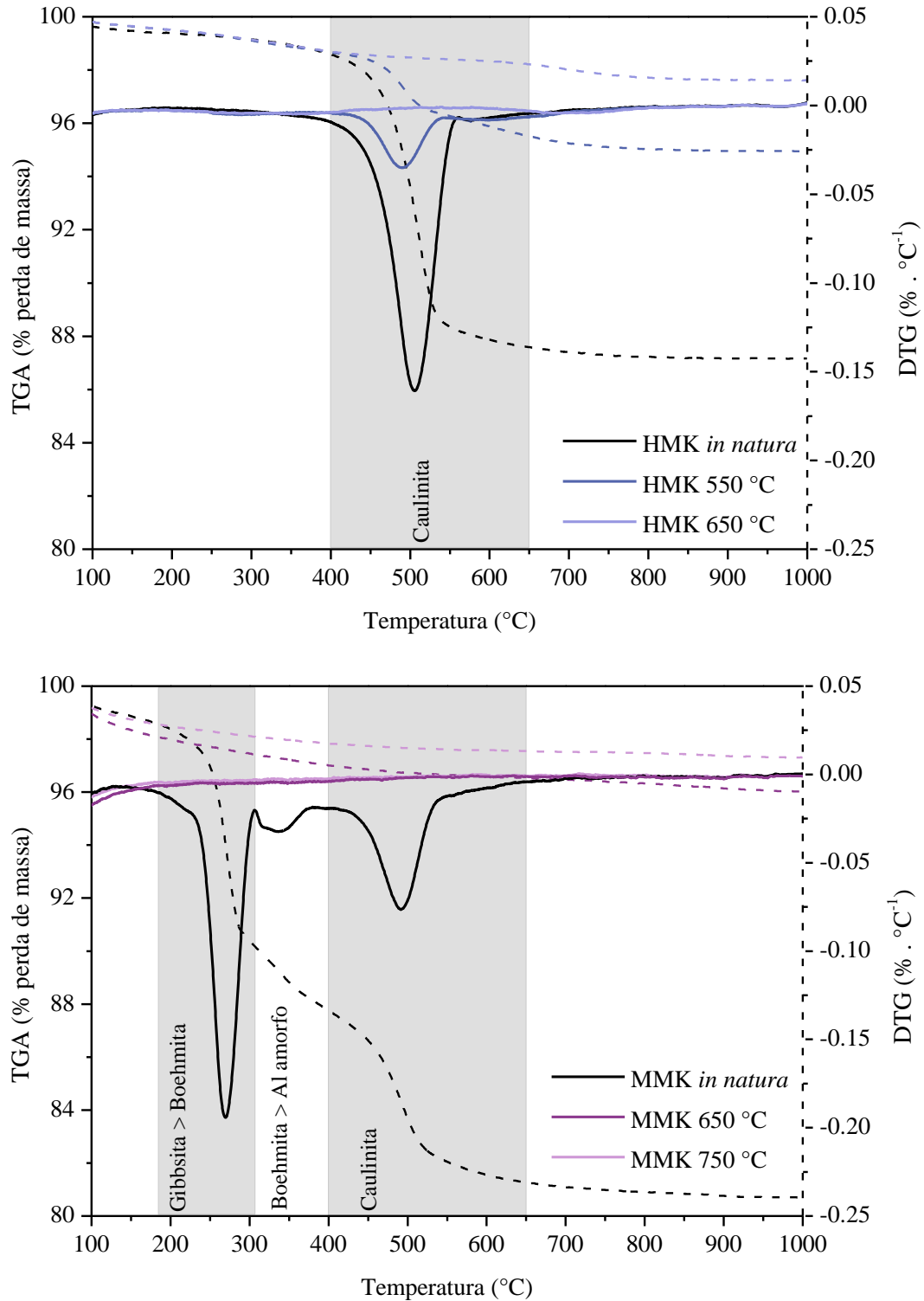
3.2.3 Reatividade dos argilominerais

Os termogramas referentes as argilas *in natura* (cruas) e calcinadas da HMK e MMK sob diferentes temperaturas são apresentados na Figura 3.2. Referente a argila HMK, é observado apenas a presença de um evento térmico pela perda de massa entre 400 °C e 650 °C, decorrente da transformação do mineral caulinita em metacaulinita. A partir do cálculo apresentado na equação 7 (item 2.2.2), o percentual de caulinita presente na argila HMK *in natura* pode ser estimado em 78,16%. Quando submetida a ativação térmica aos 550 °C, o evento térmico permanece presente, sugerindo a existência do mineral na forma cristalina, a partir de um percentual de aproximadamente 22,47%. À medida que ocorre o aumento da temperatura de calcinação aos 650 °C, a perda de massa torna-se mínima (0,48%) resultando num percentual de caulinita remanescente de apenas 3,42%.

Quando analisados os termogramas da argila MMK, observam-se três eventos térmicos em seu estado natural. As primeiras duas perdas de massa entre 180 °C a 480 °C referem-se a desidroxilação do mineral gibbsita, transformando-se em boehmita aos 260 °C e a partir de 470 °C em alumina amorfa (ZHANG *et al.*, 2020). Vale ressaltar a presença dessa fase amorfa em MMK e o impacto que poderá ocorrer sobre a hidratação dos cimentos ternários (TCHAMO LEUSSA *et al.*, 2020). Um terceiro evento térmico, similar ao encontrado na argila HMK, que diz respeito a desidroxilação da caulinita, pode estimar a presença de 46,12% deste mineral. A partir de sua calcinação aos 650 °C e 750° os eventos térmicos não são perceptíveis, contudo, a caulinita permanece presente em teores de 3,40% e 1,95%, respectivamente. Portanto, o

percentual efetivamente convertido na ativação térmica das argilas HMK aos 650°C foi de 95,63% enquanto para MMK aos 750 °C foi de 95,77%.

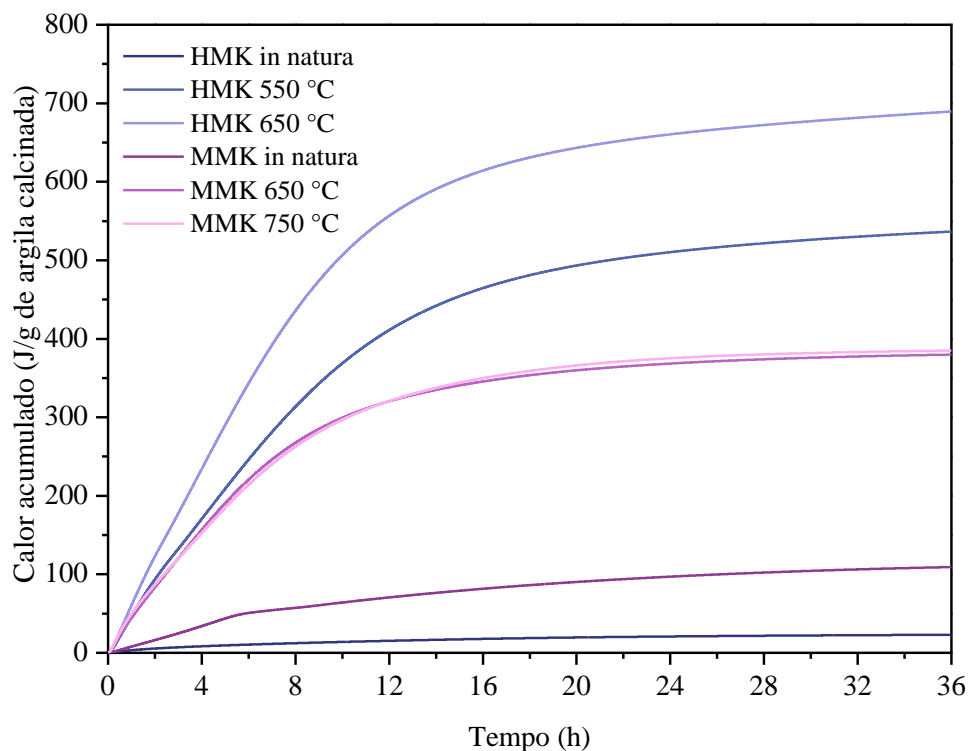
Figura 3.2 – Curvas TG (linhas pontilhadas) e DTG (linhas contínuas) das argilas *in natura* e calcinadas.



A análise de reatividade pelo método R³ é apresentada na Figura 3.3, expressos em calor acumulado liberado em 36 horas. As curvas de calorimetria das argilas em seu estado natural

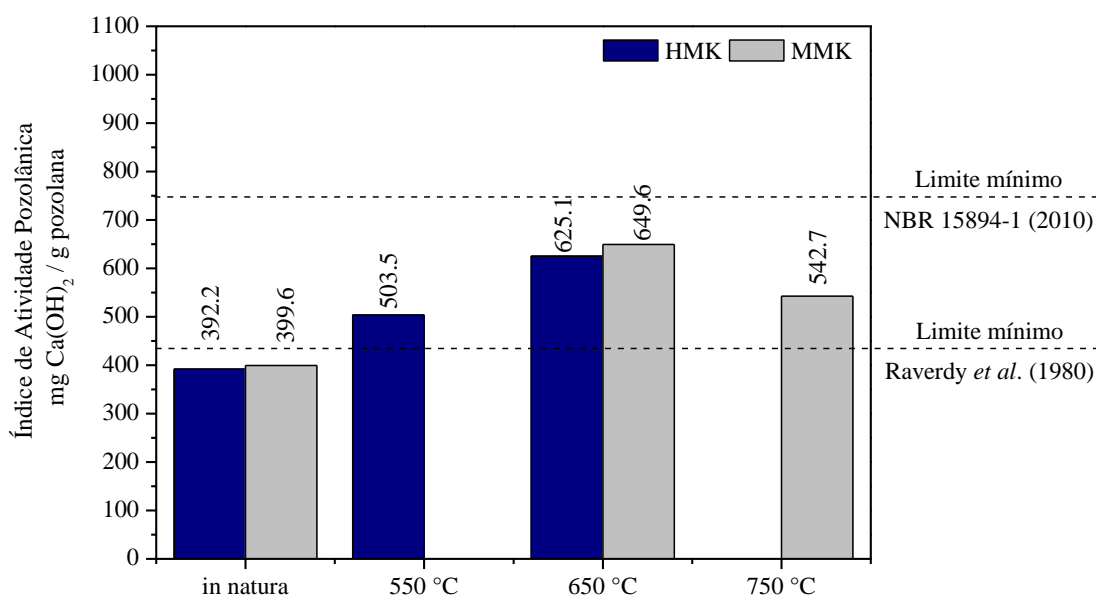
sugerem reduzida atividade pozolânica (<30,4 J/g), o que inviabiliza seu uso sem a ativação térmica. Nas argilas calcinadas, é possível observar a discrepância no comportamento entre a HMK e a MMK em relação as taxas de calores liberados devido aos diferentes conteúdos de metacaulinita presentes. Sobre a MMK, o comportamento relativo à reatividade foi similar em ambas as temperaturas de ativação. Estes resultados vão ao encontro aos obtidos na análise térmica que apresentam teores de caulinita remanescentes muito próximos. Em relação à HMK, onde se obtiveram teores consideravelmente distantes em relação ao conteúdo de caulinita convertida, pode-se observar aumento de 28,5% do calor liberado se comparando as temperaturas entre 550 °C (149,1 J/g) e 650 °C (191,5 J/g), corroborando com os dados de termogravimetria sobre a presença de caulinita na amostra calcinada à 550 °C e consequente redução da reatividade.

Figura 3.3 – Ensaio de reatividade R^3 , expresso em calor acumulado em 36 horas.



O índice de atividade pozolânica (IAP) avaliado pelo método Chapelle modificado das argilas HMK e MMK, determinado conforme a NBR 15895 (ABNT, 2010a), é apresentado na Figura 3.4.

Figura 3.4 – Índice de atividade pozolânica por Chapelle modificado.



O índice de atividade pozolânica para as argilas calcinadas HMK e MMK, conforme os limites mínimos estabelecidos por Raverdy *et al.* (1980), classifica-as como materiais pozolânicos por apresentarem valores superiores a 436 mg Ca(OH)₂/g pozolana. Em contrapartida, segundo a NBR 15894-1 (ABNT, 2010b), que define os requisitos e métodos para uso de metacaulim em cimentos, todas amostras calcinadas encontraram-se abaixo do limite mínimo, estabelecido em 750 mg Ca(OH)₂/g material.

Malacarne (2019) em seu estudo, por exemplo, obteve elevado IAP para uma argila caulínica (1168 mg Ca(OH)₂/g pozolana), embora pela análise da curva de termogravimetria a conversão do mineral tivesse sido apenas parcial (66%), que foi corroborado pela autora a partir da análise mineralógica pela presença do mineral remanescente após a ativação térmica. Ferraz *et al.* (2015), após analisarem diferentes metacaulins, comerciais e ativados termicamente em laboratórios, não encontraram correlações entre diferentes características físicas como áreas superficiais específicas e diâmetros de partículas em relação aos resultados obtidos neste ensaio. Cordeiro *et al.* (2011), por outro lado, obtiveram boas correlações entre os diâmetros de partículas em relação a atividade pozolânica por Chapelle. Contudo, variação de diferentes áreas superficiais específicas por BET não se mostraram fatores de impacto em seus resultados de reatividade. Muito embora saiba-se que a área superficial das pozolanas reflete positivamente no aumento da reatividade, para Ferreira *et al.* (2019) a metodologia proposta por Chapelle não se mostrou como a melhor técnica de avaliação da atividade pozolânica.

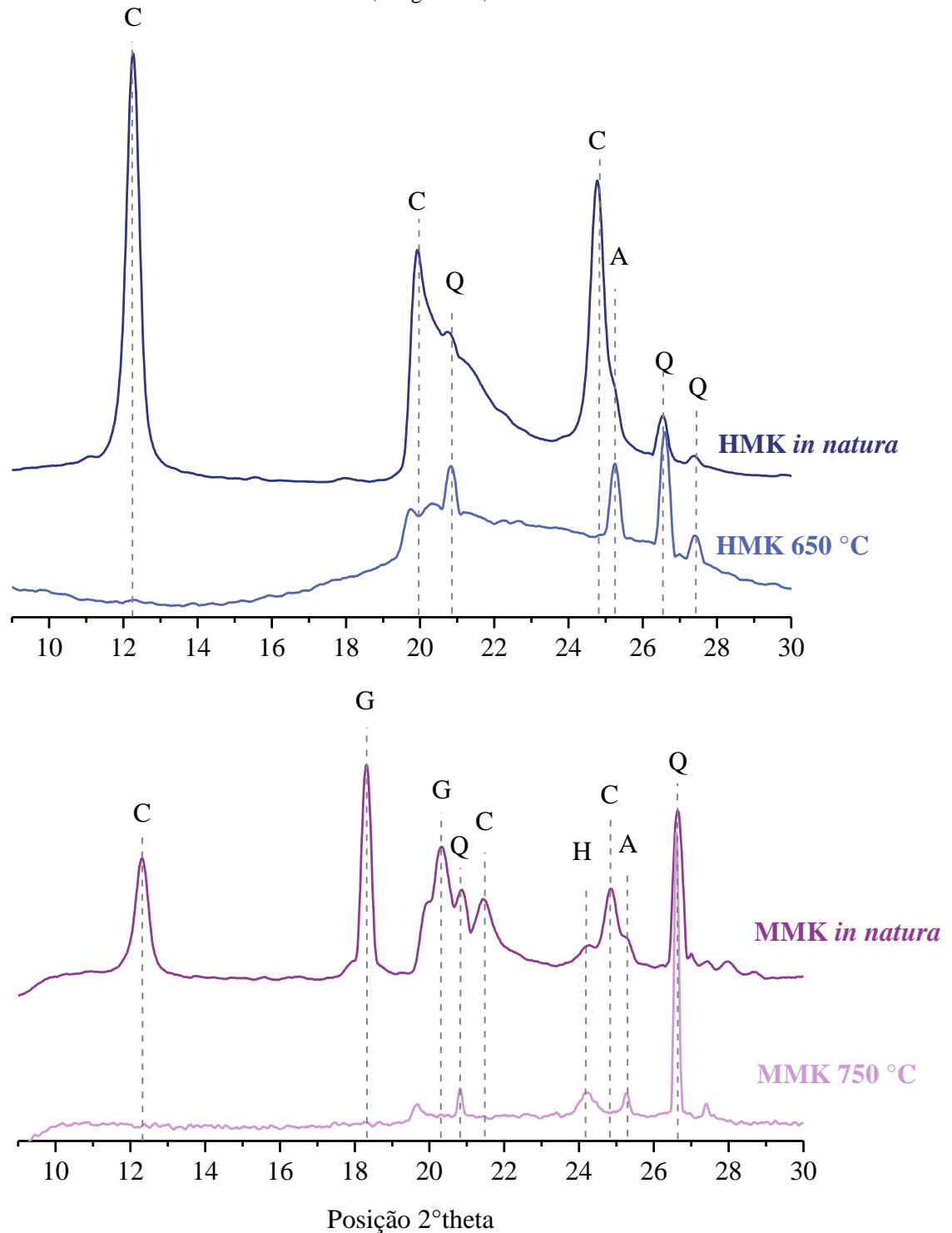
Por outro lado, Hoppe Filho (2008) verificou que o silício, alumínio e ferro interagem de formas distintas no ensaio Chapelle e ensaio em pastas. Isto é, no ensaio acelerado há maior interação entre a alumina e ferro amorfos com a cal. Segundo o autor, na pasta hidratada a sílica é o principal responsável pelo consumo. Em outras palavras, em um de seus ensaios a reação do alumino foi mais rápida, aproximadamente 100% no ensaio de Chapelle, e 40% ao longo de 6 meses na pasta moldada com hidróxido de sódio. A sílica, no entanto, reagiu lentamente no ensaio acelerado (8,8%) enquanto em pasta o percentual de reação foi de 20,3%.

Os resultados obtidos no presente estudo a partir deste método não foram muito sugestivos como tomadores de decisão, como os observados nas curvas de termogravimetria, visto a eficiência da conversão do mineral caulinita em metacaulinita (95%), bem como aos ensaios de R^3 e difração de raios X. Como citado no item 1.3, a avaliação preliminar da reatividade pelo método Chapelle modificado, limitou a ativação da argila MMK em 750 °C que, no decorrer das demais análises, percebeu-se a possibilidade de ativá-la a 650 °C. A argila HMK, por sua vez, foi ativada a 650 °C.

Na Figura 3.5 é possível observar o difratograma das fases mineralógicas presentes nas argilas HMK e MMK *in natura* e calcinadas. A caulinita está presente em ambas as argilas não calcinadas, sobretudo em HMK. Quando ativadas termicamente, percebe-se a ausência do pico referente a este mineral, em virtude de sua desidroxilação entre 400 °C e 650 °C e consequente transformação em metacaulinita, uma fase amorfa. Outrossim, o perfil difratométrico de HMK *in natura* assemelha-se ao que Murray *et al.* (2007) sugere como estrutura cristalina desordenada.

A presença dos minerais gibbsita e hematita são visualizados no termograma da argila MMK, além dos demais minerais presentes em HMK. Semelhante a caulinita, a gibbsita é um mineral metaestável a determinado gradiente de temperatura. Aos 260 °C ocorre sua transformação no mineral boehmita e a partir de 470 °C em alumina amorfa (ZHANG *et al.*, 2020). Ressalta-se a importância dessa última fase na hidratação do cimento. Os minerais anatásio e hematita, como observado na análise química por fluorescência, e quartzo permanecem após a ativação térmica por apresentarem comportamento estável a estas temperaturas.

Figura 3.5 – Difratoograma de fases das argilas *in natura* e calcinadas HMK e MMK. C: caulinita, Q: quartzo, H: hematita, G: gibbsita; A: anatásio.



Padrões difratométricos: ICSD anatásio (193265), caulinita (63192), gibbsita (184003), hematita (201096) e quartzo (156198).

4 RESULTADOS

4.1 FASE 01 – OTIMIZAÇÃO DE SULFATOS

Os resultados referentes ao balanceamento de sulfatos são expressos a partir de curvas de fluxo de calor, calor acumulado em 72 horas e resistência à compressão axial em pastas de cimentos.

4.1.1 Cimento referência OPC

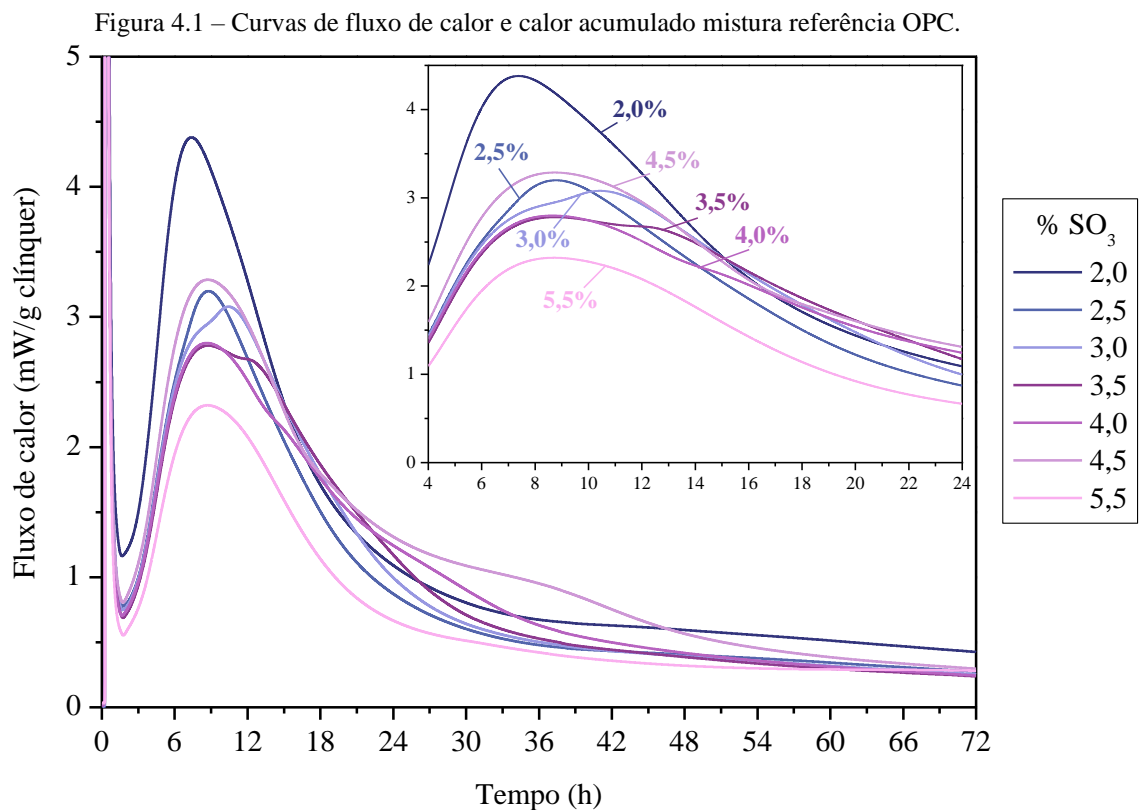
Na Figura 4.1 são mostradas as curvas de fluxo de calor e calor acumulado do cimento referência composto por clínquer e gipsita, adicionada em diferentes teores para compor o percentual total de SO_3 na mistura que varia entre 2,0% e 5,5%. Um comportamento unimodal da curva é observado nos sistemas hipossulfatados em teores de 2,0% e 2,5% com liberação de fluxo de calor máximo a 4,38 $\text{mW/g}_{\text{clínquer}}$ e 3,20 $\text{mW/g}_{\text{clínquer}}$. Ao aumentar o teor total de SO_3 nos sistemas, percebe-se uma mudança no perfil da curva de fluxo, observado anteriormente nas composições hipossulfatados, a partir da redução da taxa de liberação no pico principal e do surgimento de um ombro típico, sugerido como depleção ou esgotamento de sulfato sólido na solução (ADU-AMANKWAH *et al.*, 2018). Basicamente, esse efeito está ligado a dissociação do pico principal, relacionado a dissolução da alita e formação dos silicatos hidratados (C-S-H), com um pico secundário atribuído a nova dissolução de C_3A e formação dos aluminatos hidratados.

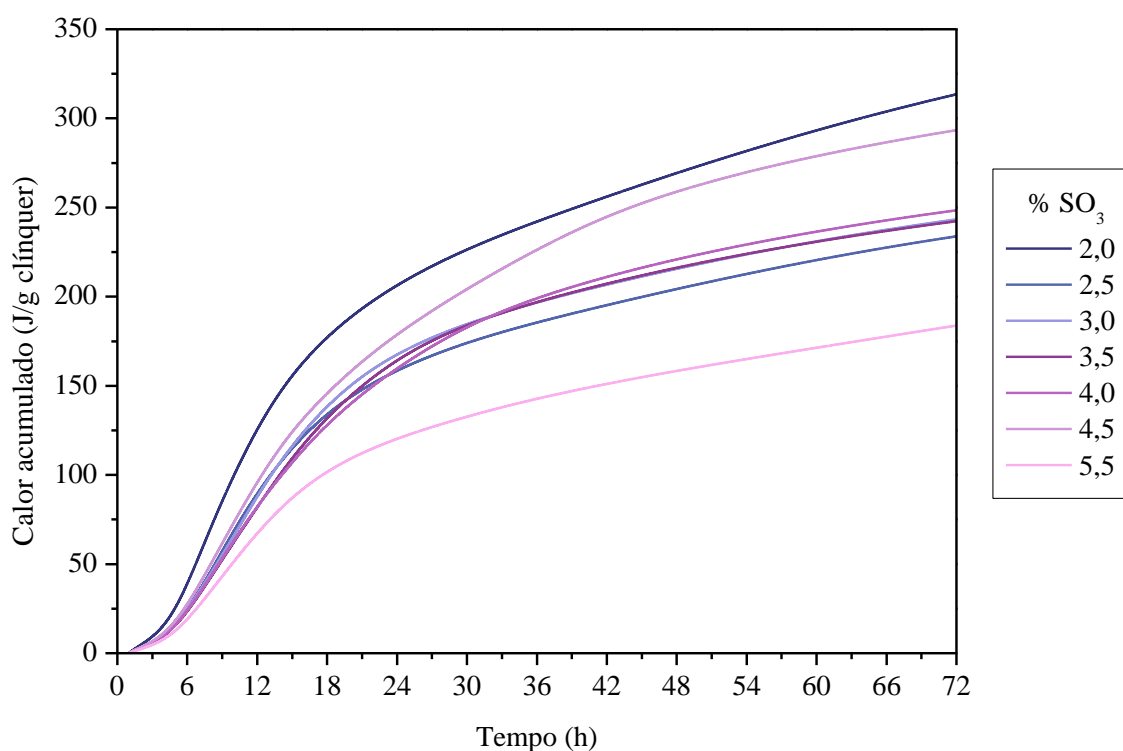
A partir do teor de 3,0%, a desorção de íons sulfatos da estrutura do C-S-H e a nova dissolução de C_3A é observada pela formação de um ombro, logo após o pico da alita e nova formação de etringita. O ombro associado ao fenômeno de depleção, em sistemas com maior percentual de SO_3 (>4,0%) é deslocado para algumas horas após o pico principal e a taxa de reação dos aluminatos é reduzida. No sistema supersulfatado (5,5%), novamente o perfil da curva torna-se unimodal com ligeira redução das taxas de fluxo de calor do segundo pico, onde não é possível observar, de forma clara, a cinética de hidratação das fases aluminatos até o período analisado.

Em 72 horas, com exceção da mistura 2,0% de SO_3 que apresentou maior calor liberado (313,51 J/g de clínquer), percebe-se que o calor acumulado aumenta com o teor de sulfato presente no cimento entre as misturas 2,5% e 4,5%. Ao adicionar uma maior quantidade de sulfato, na mistura 5,5% de SO_3 , observa-se uma redução no calor acumulado em 72 horas. Isso ocorre pois, para baixos teores de sulfatos (2,5 – 3,0% SO_3), tem-se a depleção de sulfatos e, por

consequente, a nova reação do C_3A ocorre antes ou de forma simultânea a hidratação da alita, o que atrasa sua hidratação, reduzindo o calor total liberado nos primeiros dias. Em contrapartida, com o excesso de sulfato na mistura (5,5% SO_3), a depleção de sulfatos é excessivamente atrasada, o que reduz o calor liberado nos primeiros dias.

O teor ótimo de sulfatos pode ser definido com base nas curvas de fluxo de calor e de calor acumulado. Em relação ao fluxo de calor, a mistura otimizada apresenta o ponto de depleção de sulfatos e, por conseguinte, o pico de liberação de calor da nova reação do C_3A , algumas horas após o pico de hidratação da alita (ANDRADE NETO; DE LA TORRE; KIRCHHEIM, 2021). De acordo com a norma americana ASTM (C563, 2018), o teor ótimo de sulfatos, em uma determinada idade, é o teor que resulta no maior calor liberado. Assim, a partir destes resultados, o teor ótimo de sulfatos para o cimento de referência (OPC) seria entre 3,5% e 4,5% de SO_3 , já que essas misturas apresentaram a depleção de sulfatos após o pico principal da hidratação da alita e o maior calor acumulado após 72 horas.



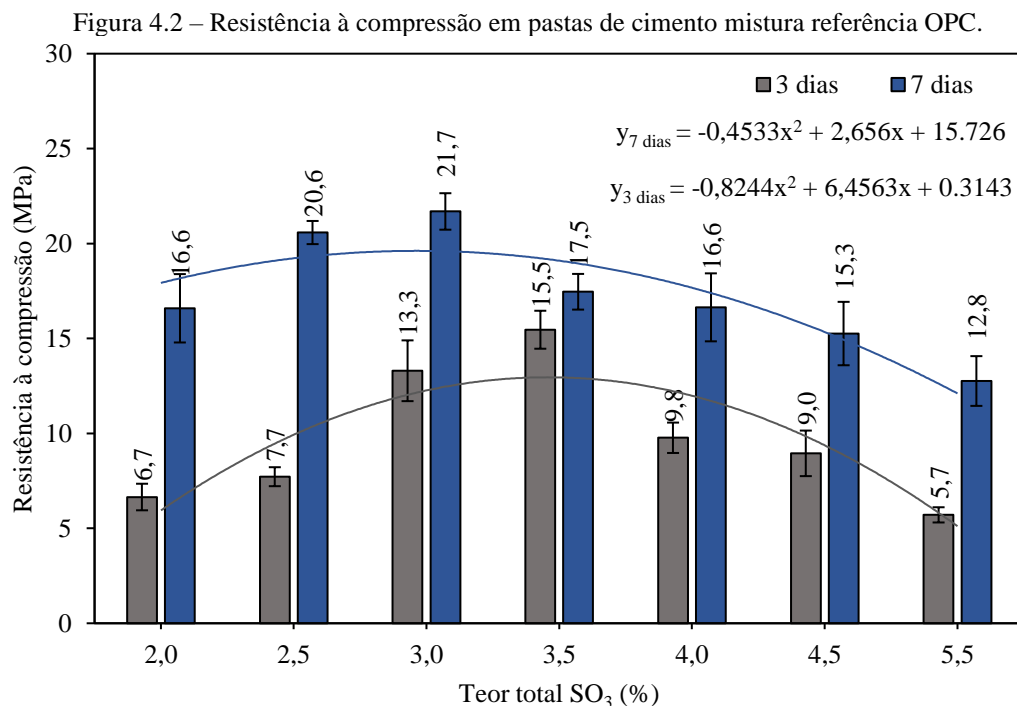


Na Figura 4.2 são plotados os valores de resistência à compressão aos 3 e 7 dias para o sistema de referência com diferentes teores de SO₃, conforme as recomendações da norma americana ASTM C563 (2018). A normativa sugere a determinação do teor ótimo com base na mistura que apresenta maior resistência à compressão nas idades avaliadas ou pelo ajuste dos mínimos quadrados do traçado da linha de tendência dos dados em que um teor intermediário aos teores testados pode ser tido como ótimo.

Atendendo os parâmetros de análise da norma pelo ajuste dos mínimos quadrados quando analisado os dados de resistência à compressão pela parábola aos 3 dias, obteve-se teor ótimo aproximado de 3,91% enquanto aos 7 dias o valor ideal é de, aproximadamente, 2,4%. Os resultados obtidos sobre resistência mecânica vão ao encontro aos encontrados na literatura, uma vez que para cada idade de análise há um teor ideal de sulfato a ser adicionado no sistema, embora a razão para este comportamento ainda não seja clara (MATSCHEI, T; KRUSPAN, P; SANDBERG, P; WADSO, 2019). Uma hipótese para redução do teor ótimo de sulfato com o aumento da idade pode ser inferida. O sulfato de cálcio promove o aumento da hidratação da alita que resulta no ganho de resistência em idades iniciais devido a maior taxa de formação dos silicatos de cálcio hidratados. Por outro lado, a redução do teor de clínquer seria o principal atributo para obtenção de resistências finais mais baixas, em idade maiores, em virtude da

redução do teor de C-S-H, já que menores teores de alita e belita estariam presentes nos sistemas. Também, há a hipótese que esse comportamento pode estar relacionado ao teor de SO_3 necessário para resultar o maior volume de fases aluminatos em cada idade que, conseqüentemente, irá impactar no volume de sólidos, porosidade e resistência (ANDRADE NETO; DE LA TORRE; KIRCHHEIM, 2021).

Embora o calor acumulado tenha sido maior para misturas entre 4,0% e 4,5%, o teor ótimo fixado para dosar as misturas cimentícias de referência foi de 3,5%, pois maiores teores de SO_3 não apresentaram desempenho satisfatório de resistência em idades iniciais. Além disso, não se optou por utilizar dosagem inferior a 3,5% a fim de manter um sistema similar e comparativo às misturas ternárias.

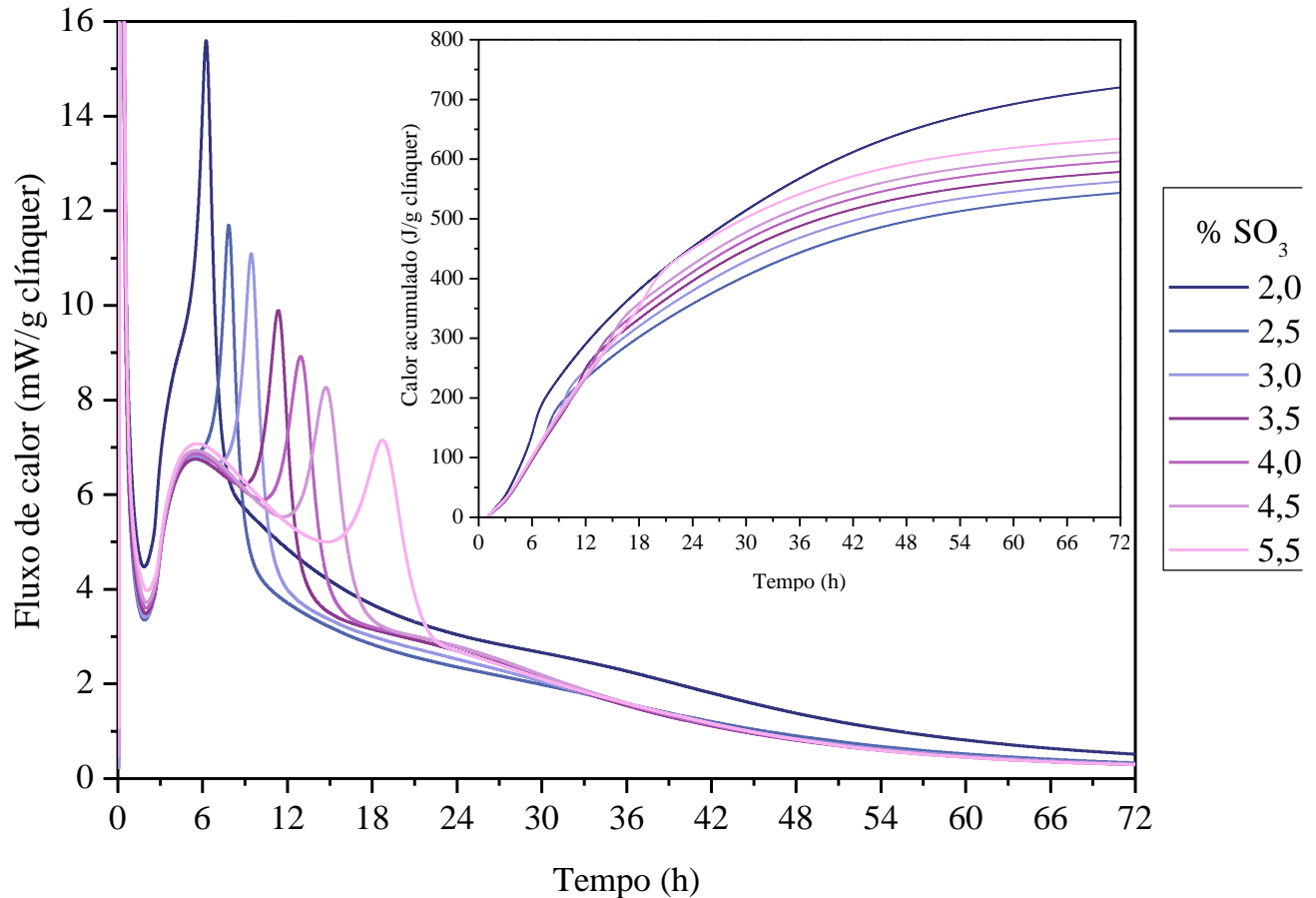


4.1.2 Cimentos ternários HMK

A otimização dos sistemas ternários compostos com argila HMK são apresentados a seguir. Na Figura 4.3 são apresentados os dados de calorimetria isotérmica do sistema 2:1 (argila:fíler) e teor de 54% de substituição de clínquer. Inicialmente, percebe-se elevada taxa de fluxo de calor da mistura 2,0%, como discutido anteriormente, em decorrência da sobreposição do pico de reação dos aluminatos sobre o pico de reação dos silicatos, em virtude de uma competição entre as taxas de dissolução da alita e precipitação de C-(A)-S-H com a dissolução dos aluminatos

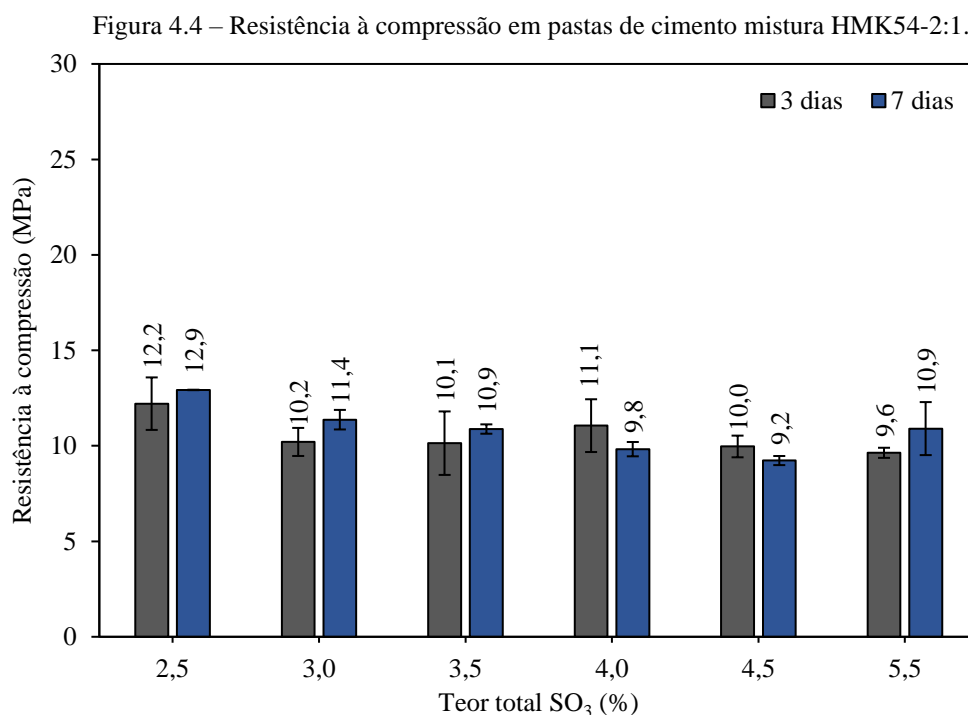
no sistema hipossulfatado. A substituição de clínquer por MCS da composição ternária promoveu o aumento do fluxo de calor e antecipação do pico principal de hidratação (~3h) se comparado à referência (OPC), possivelmente pelo efeito fíler promovido pela argila calcinada e fíler calcário nas horas iniciais, bem como o conteúdo de metacaulinita presente (BERODIER; SCRIVENER, 2014).

Figura 4.3 – Curvas de fluxo de calor e calor acumulado mistura HMK54-2:1.



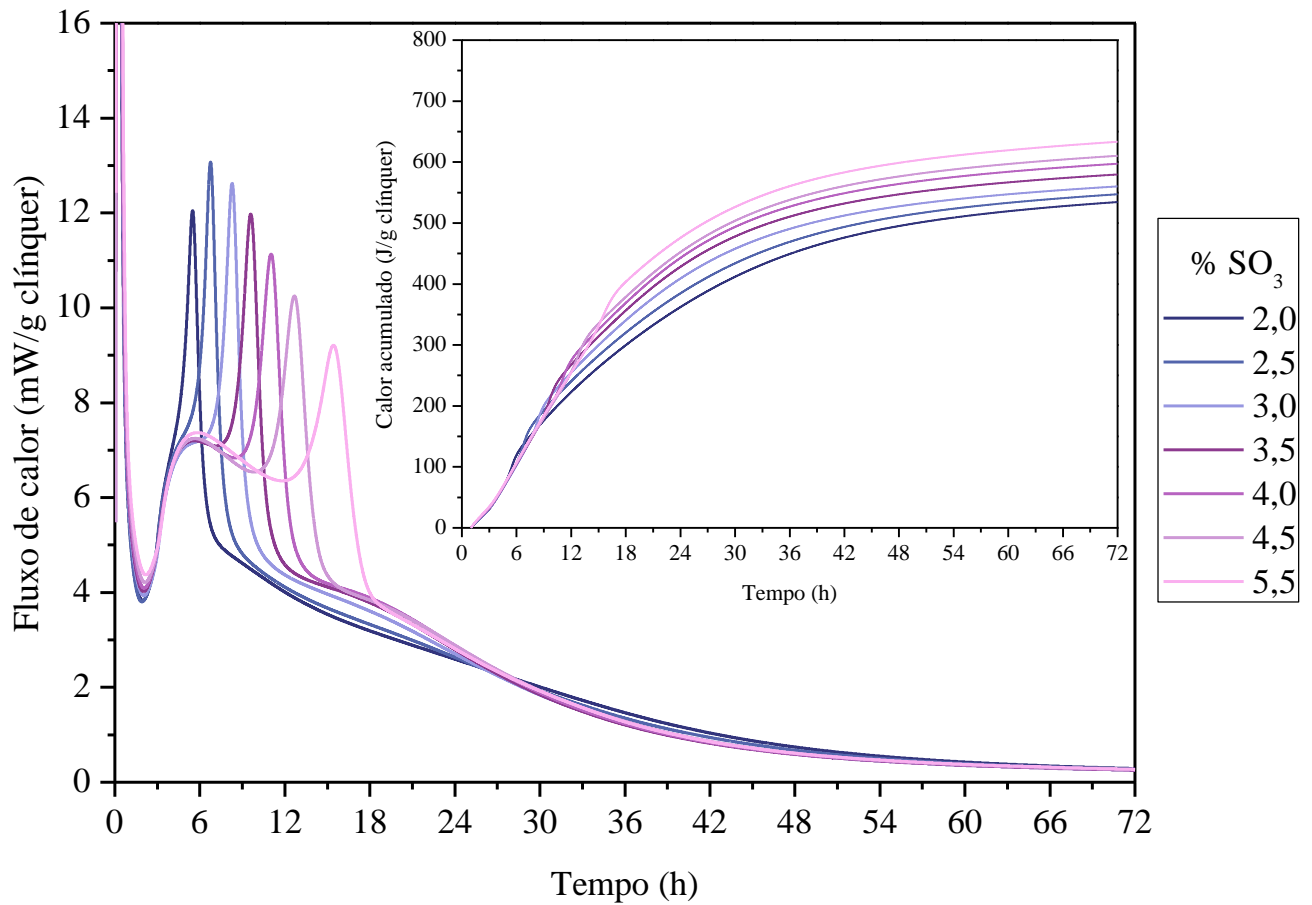
Para as misturas HMK54-2:1, o fluxo máximo do pico principal de hidratação dos silicatos ocorreu em média 5h48min (6,9 mW/g), enquanto no sistema OPC a taxa máxima de liberação neste pico foi em 8h42min (2,9 mW/g). Sobretudo, o fenômeno mais proeminente que se percebe com as adições de sulfato nesta composição se dá sobre o deslocamento do pico secundário (aluminatos) em relação ao pico principal da alita e a redução das taxas máximas de liberação de calor ao longo do tempo, como observado por Zunino e Scrivener (2019).

Paralelamente às análises de calorimetria, o ensaio de resistência à compressão foi executado em pastas de cimento sob diferentes percentuais de sulfato total no sistema, apresentado no gráfico da Figura 4.4. Em comparação aos dados obtidos na mistura de referência OPC, nesta composição não pode ser realizada uma avaliação do teor ótimo pela curva polinomial devido aos dados apresentarem-se similares uns aos outros.



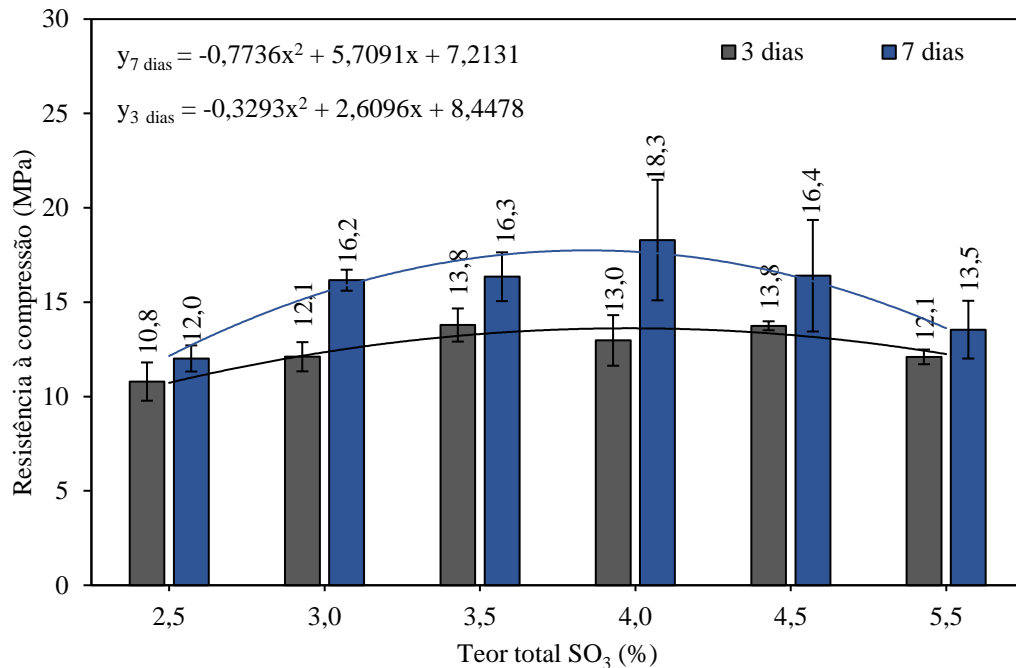
Na Figura 4.5 são apresentadas as curvas de calor dos sistemas contendo 46% de clínquer Portland na proporção 4,4:1 (argila:fíler). Em contraste a proporção 2:1, discutido anteriormente, nestes sistemas o pico de reação dos silicatos é perceptível mais facilmente quando há um teor de sulfato acima de 3,5%. A presença de mais finos, resultado da maior proporção de argila calcinada, propiciou maior área disponível para precipitação e nucleação heterogênea dos hidratos e aumento da taxa de reação da alita (ANTONI *et al.*, 2012). Quanto maior a taxa de dissolução da alita, maior será a precipitação dos silicatos de cálcio hidratados e, portanto, mais sulfato é adsorvido em sua estrutura provocando o aumentando na demanda. Assim, a depleção de SO₃ ocorre de forma mais rápida resultando na antecipação do pico dos aluminatos. Além disso, neste sistema é perceptível a saliência que Zunino e Scrivener (2019) descrevem como sendo o terceiro pico relacionado às fases AFm (Hc e Mc), observada nas curvas de fluxo de calor.

Figura 4.5 – Curvas de fluxo de calor e calor acumulado mistura HMK54-4,4:1.



A Figura 4.6 representa o desempenho do sistema HMK54-4,4:1 em relação a resistência à compressão de pastas. Frente aos dados, pode-se traçar a polinomial da parábola equivalente aos 3 e 7 dias de idade, segundo as equações do gráfico. De acordo com as funções encontradas, o ponto máximo da polinomial sugere um teor total ótimo de SO_3 de 3,96% aos 3 dias e de 3,69% aos 7 dias.

Figura 4.6 – Resistência à compressão em pastas de cimento mistura HMK54-4,4:1.



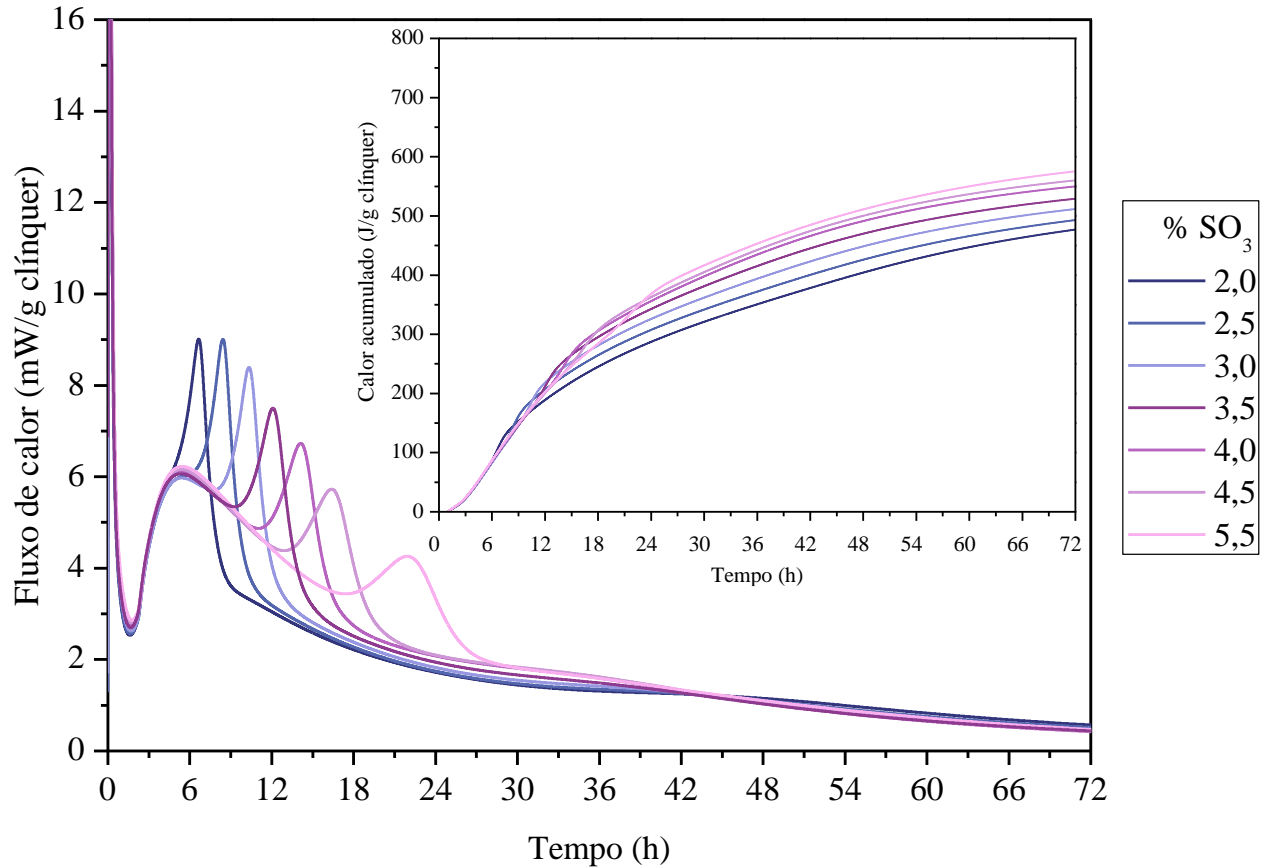
A análise de sulfatos por calorimetria do sistema HMK45-2:1 é apresentada na Figura 4.7. Relacionando essa mistura com a composição HMK54-2:1, uma breve redução de 11,3% na taxa de calor liberado do fluxo no pico principal foi observada (~6,11 mW/g), assim como a antecipação do fluxo máximo em 20 minutos. Concomitantemente, se pode inferir sobre o pico secundário dos aluminatos, que quanto maior o percentual de gipsita adicionada, mais tardiamente ocorreu a depleção do sulfato, menores foram as taxas máximas de fluxo de calor e mais alargado permaneceu a simetria do pico.

Comparando os dois sistemas HMK 54-2:1 e 45-2:1 em relação à demanda por sulfatos, observa-se valores semelhantes. Isso ocorre, pois, por um lado o aumento do percentual de clínquer no sistema e consequentemente de C₃A, requer uma maior demanda por sulfato. Por outro lado, a menor substituição de MCSs por clínquer reduziu área (efeito fíler) para nucleação heterogênea e formação dos produtos de hidratação, impactando na redução da demanda por sulfato. É interessante observar que o consumo de SO₃ sofre forte influência pelo aumento ou redução da área disponível para aceleração das reações e do teor de C₃A presente no sistema, gerando um “balanceamento” entre os fatores.

Nestas misturas, a liberação de calor acumulado em 72 horas é proporcional ao teor de sulfato adicionado à mistura, ao passo que o pico da alita se mantém similar em todos os percentuais e

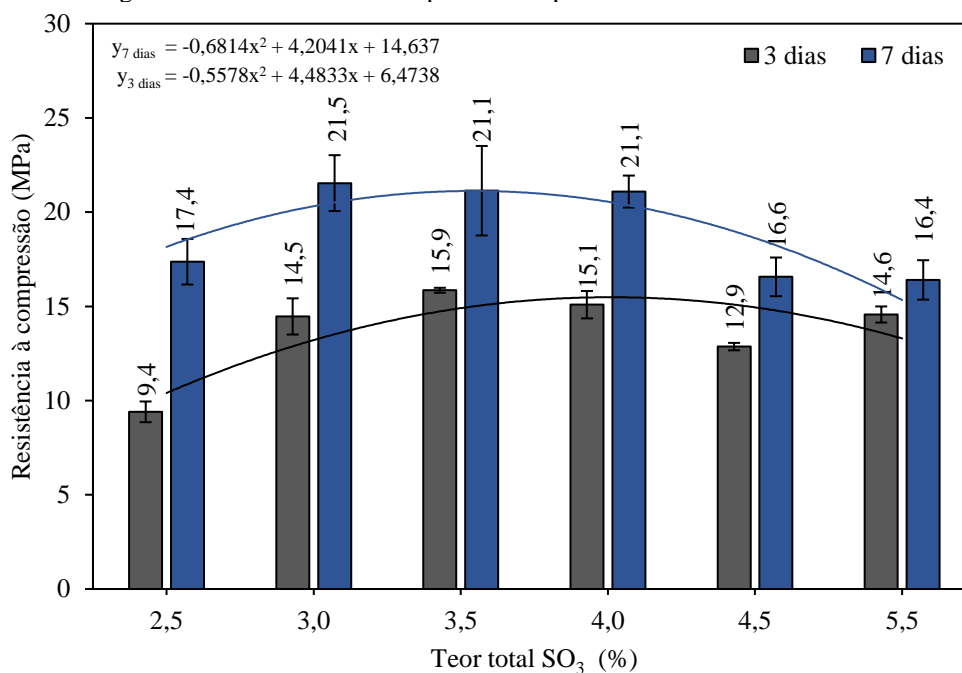
o pico dos aluminatos é deslocado para direita. O calor máximo liberado varia entre 476,96 J/g no teor de 2,0% SO_3 até 575,39 J/g para o percentual de 5,5% SO_3 .

Figura 4.7 – Curvas de fluxo de calor e calor acumulado mistura HMK45-2:1.



A análise da curva de tendência polinomial dos resultados de resistência à compressão, Figura 4.8, sugere para estas misturas o teor ótimo em aproximadamente 4,0% aos 3 dias de idade, enquanto aos 7 dias este teor é reduzido para 3,0%. Aos 3 dias, a maior resistência observada é sobre o teor de 3,5% e aos 7 dias para o teor de 3,0%. Estes resultados vão ao encontro aos observados anteriormente, mostrando a necessidade de redução do teor ótimo de sulfatos considerando resistências superiores em maiores idades e o impacto desta dosagem sobre a resistência mecânica das misturas.

Figura 4.8 – Resistência à compressão em pastas de cimento mistura HMK45-2:1.



4.1.3 Cimentos ternários MMK

Na Figura 4.9 são apresentadas as curvas de calorimetria referente à mistura MMK54-2:1, contendo argila calcinada oriunda de rejeito de mineração. Em contraste aos sistemas HMK que apresenta maior teor de metacaulinita, este sistema não apresenta curva bem definida, no que se refere ao pico de hidratação da alita. Entretanto, é interessante salientar a maior área superficial específica que esta argila apresentou (77,54 m²/g).

Observa-se que as misturas com 2,0 – 3,0 %SO₃ estão severamente hipossulfatadas. Assim, nessas misturas, a depleção de sulfatos e retomada da reação dos aluminatos ocorre algumas horas antes da hidratação da alita. Isso retarda a reação da alita, resultando em um pico de liberação de calor de menor intensidade (com o pico máximo ocorrendo aproximadamente a 12 horas). Como abordado anteriormente (item 2.2.7), Quennoz e Scrivener (2013) relatam o papel do alumínio em sistema puros e sobretudo, no atraso da reação da alita, conforme observado nas curvas de calor. À medida que mais sulfato é adicionado, as reações da alita tendem a convergir para esquerda e anteceder as reações dos aluminatos, tornando a dosagem devidamente sulfatada.

A alta demanda de sulfato que esta argila calcinada ocasiona é visível com a presença de 5,5% de sulfato, quando é visualizada a curva da alita e, em seguida, dos aluminatos. Este seria o teor ideal, conforme a sugestão de Zunino e Scrivener (2020), sobre a otimização pelas curvas de

calorimetrias. Contudo, no que se refere a resistência à compressão, os resultados mostraram melhor desempenho aos 3 dias no teor de 3,5% e aos 7 dias em 3,0%, conforme a Figura 4.10. A taxa máxima de liberação neste percentual ocorre em torno das 7h primeiras horas com fluxo máximo de calor em 5,63 mW/g. Ao comparar a respectiva dosagem com o mesmo proporcionamento de HMK, é visualizado o deslocamento do pico dos silicatos em aproximadamente 1h20m. O atraso na hidratação da alita, além do menor fluxo de calor liberado, estão associados ao maior efeito fíler e possivelmente a uma maior taxa de dissolução do alumínio. O calor máximo liberado em 72 horas é crescente conforme o incremento de SO_3 , variando entre 510,39 J/g e 585,43 J/g para os teores de 2,0% a 5,5%, respectivamente.

Figura 4.9 – Curvas de fluxo de calor e calor acumulado mistura MMK54-2:1.

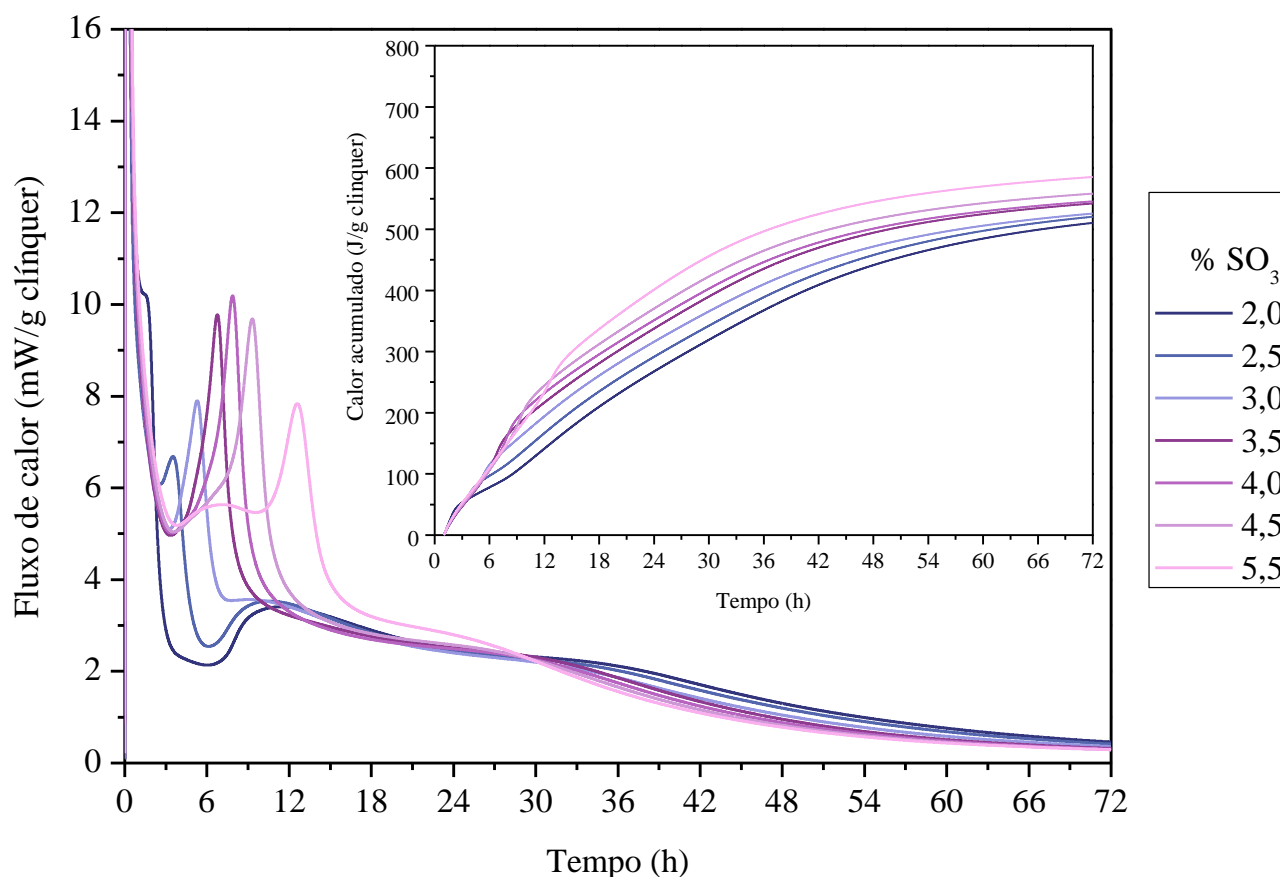
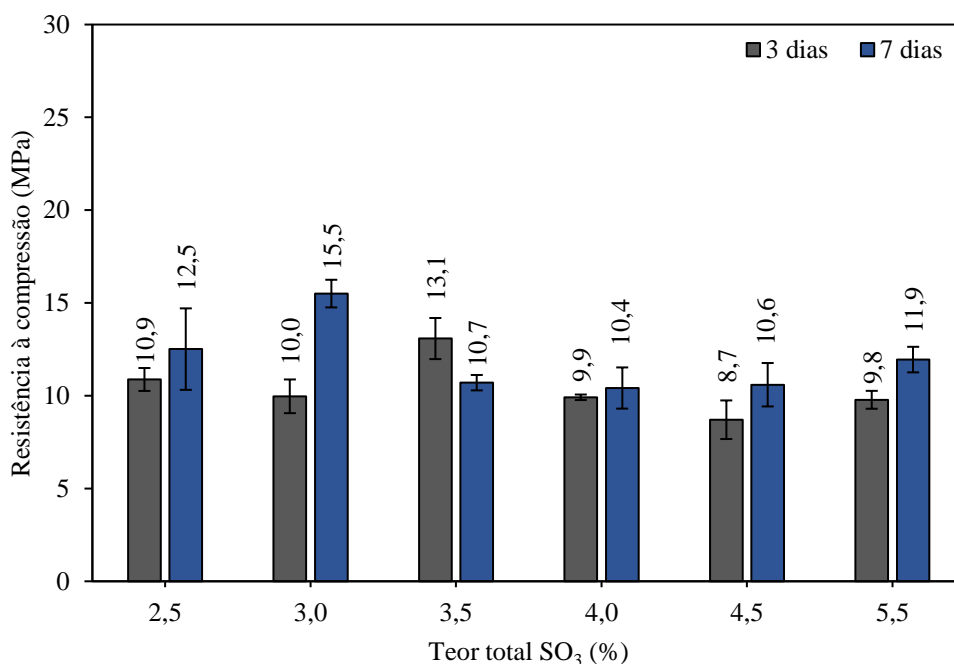


Figura 4.10 – Resistência à compressão em pastas de cimento mistura MMK54-2:1.



As curvas de calorimetria dos cimentos MMK54-4,4:1 são apresentadas na Figura 4.11. Análoga à análise apresentada na dosagem anterior, o incremento de argila calcinada por fíler calcário demonstra, novamente, que a finura desta argila é um fator preponderante na alteração da cinética de hidratação e do aumento pela demanda por sulfatos. Neste caso, não se pode prever o momento de ocorrência das reações da alita para teores de SO₃ superiores a 3,0%. A sobreposição das taxas de reações entre as fases não permite a visualização clara da curva da alita.

Nas primeiras 24 horas é visível a elevada diferença nas taxas de calor acumulado entre os teores de SO₃, ao passo que em 72 horas os valores se aproximam. Esse comportamento é associado a inversão nas taxas dos fluxos de calor, impacto causado pelo retardo na hidratação da alita e antecipação dos aluminatos. As maiores taxas de calor obtidas ao final de três dias são para o percentual de 6,5% e 4,5% que correspondem a 519,33 J/g e 506,14 J/g, respectivamente.

De modo similar ao observado no em HMK54-2:1, os dados de resistência mecânica não foram sugestivos em relação ao teor ótimo de sulfato, como mostra a Figura 4.12. Novamente, ressalta-se sobre a dificuldade de moldagem das amostras em virtude da elevada demanda de água destes cimentos para a relação água/ligante fixada em 0,6, o que pode ter impactado de forma negativa os resultados.

Figura 4.11 – Curvas de fluxo de calor e calor acumulado mistura MMK54-4,4:1.

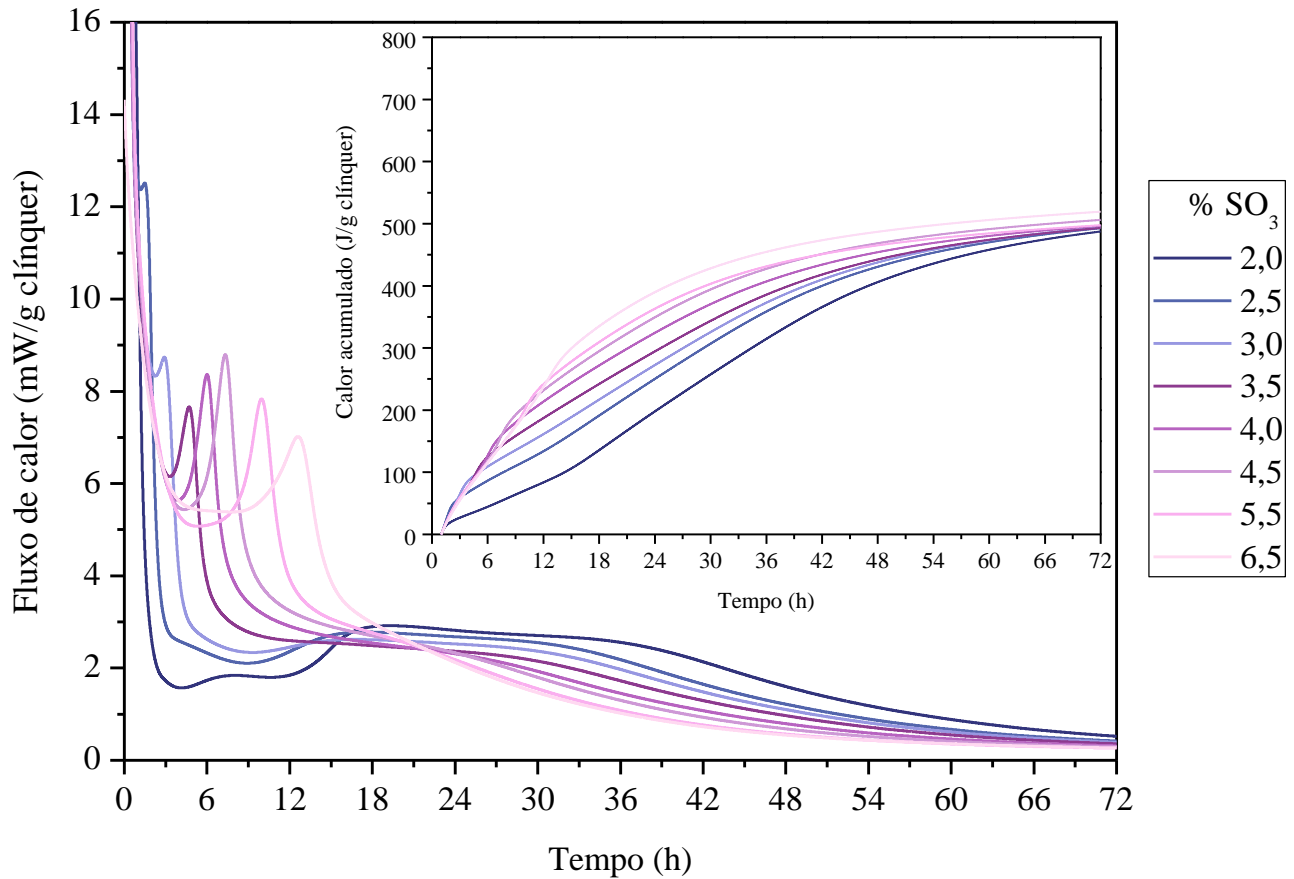
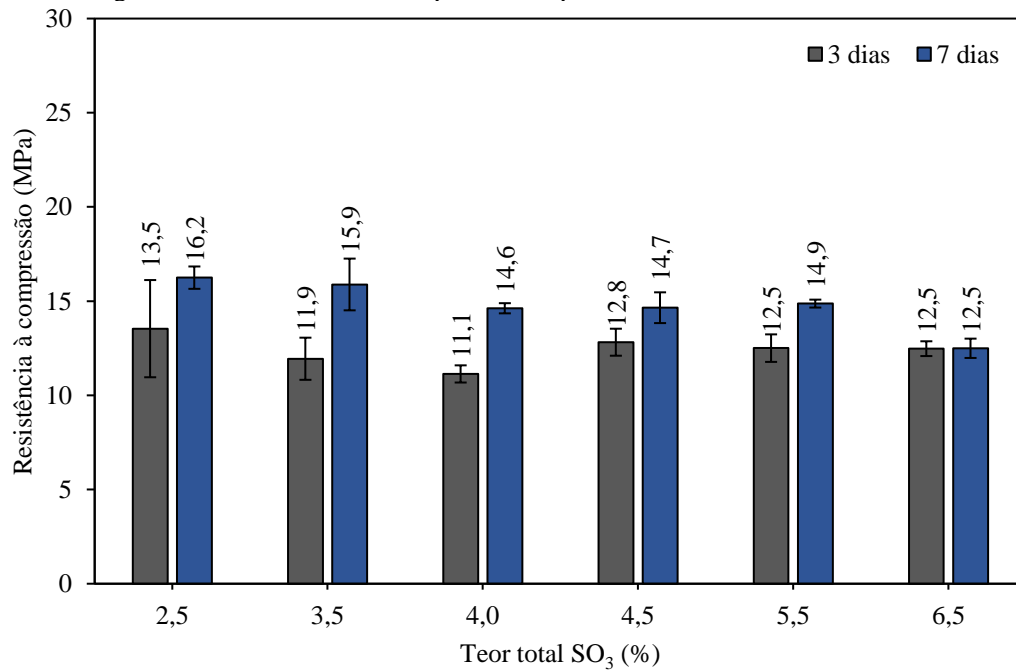


Figura 4.12 – Resistência à compressão em pastas de cimento mistura MMK54-4,4:1.



Por fim, as curvas de calorimetria para dosagem 45-2:1 são apresentadas na Figura 4.13. O aumento do fator clínquer para este sistema, novamente, torna visível as reações de hidratação

da alita que ocorre em média próxima as 5h30m, similar a dosagem correspondente a HMK. As dosagens hipossulfatadas (2,0 e 2,5% de SO_3) mostram o atraso de 2h22m na ocorrência deste pico se comparado a HMK45-2:1, ocorrendo apenas em 7h52m para o teor de 2,0%.

Comparando as curvas apresentadas na Figura 4.13 ao MMK equivalente 54-2:1 em 5,5% SO_3 (Figura 4.9), o incremento de clínquer por MCS antecipou o pico de hidratação dos silicatos em 1h37m e atrasou a depleção em 36 minutos. Comportamento semelhante é observado em relação ao ponto máximo na taxa de liberação de calor dos aluminatos que neste sistema ocorre, aproximadamente, 1 hora após se comparado à mistura 54-2:1, o que é esperado pelo maior percentual de C_3A . As taxas de calor acumulado aumentam conforme o incremento de SO_3 , variando entre 452,15 J/g a 559,74 J/g para os teores de 2,0% e 5,5%, respectivamente.

A resistência mecânica desta composição é mostrada na Figura 4.14. O melhor desempenho observado aos 3 e 7 dias é para o teor de 5,5%, embora alguns teores tenham apresentado valores de resistência similares. A diferença entre 3,5% e 5,5% aos 3 dias, por exemplo, foi de 1,2%. Aos 7 dias a diferença entre os teores de 5,5% e 3,0% sobem para 3,4%.

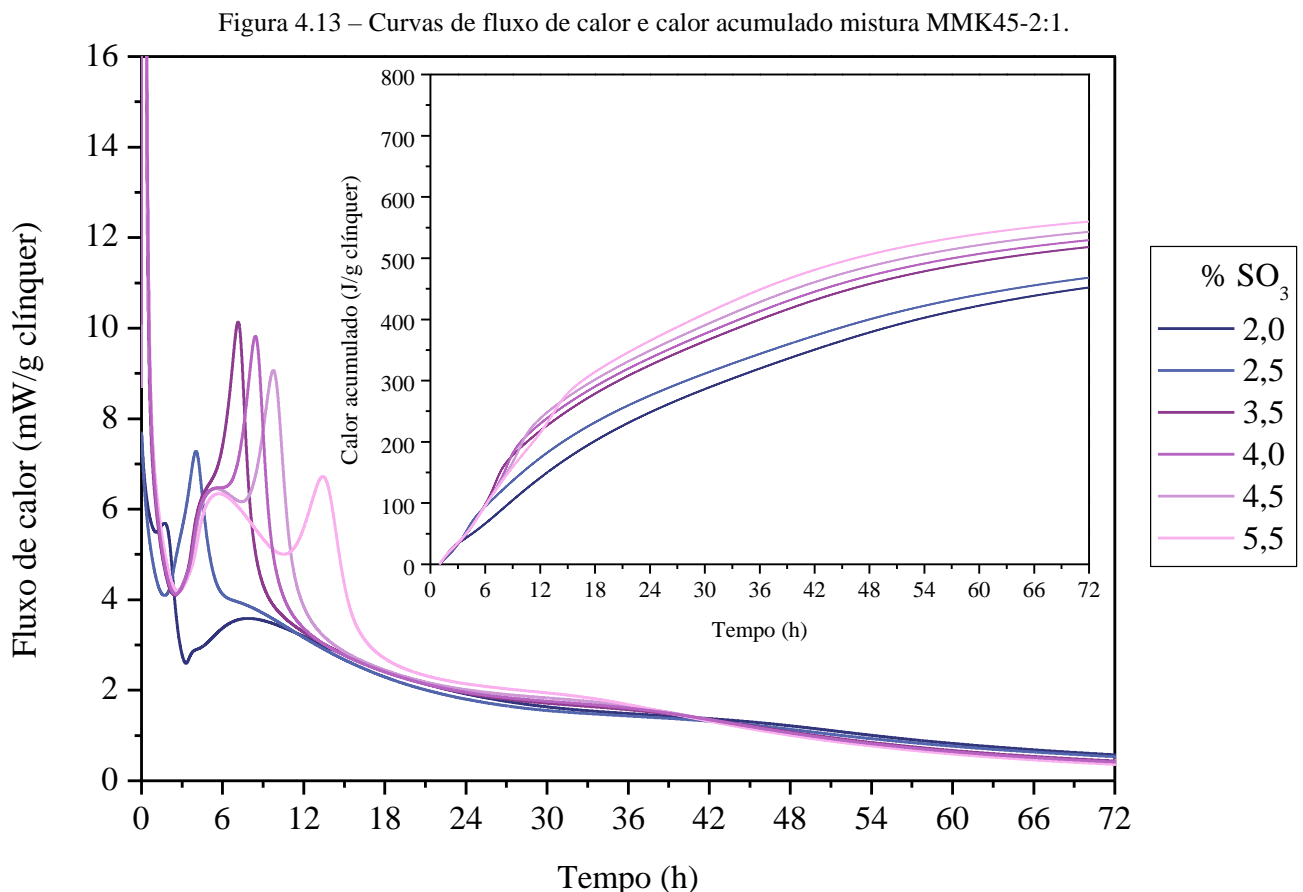
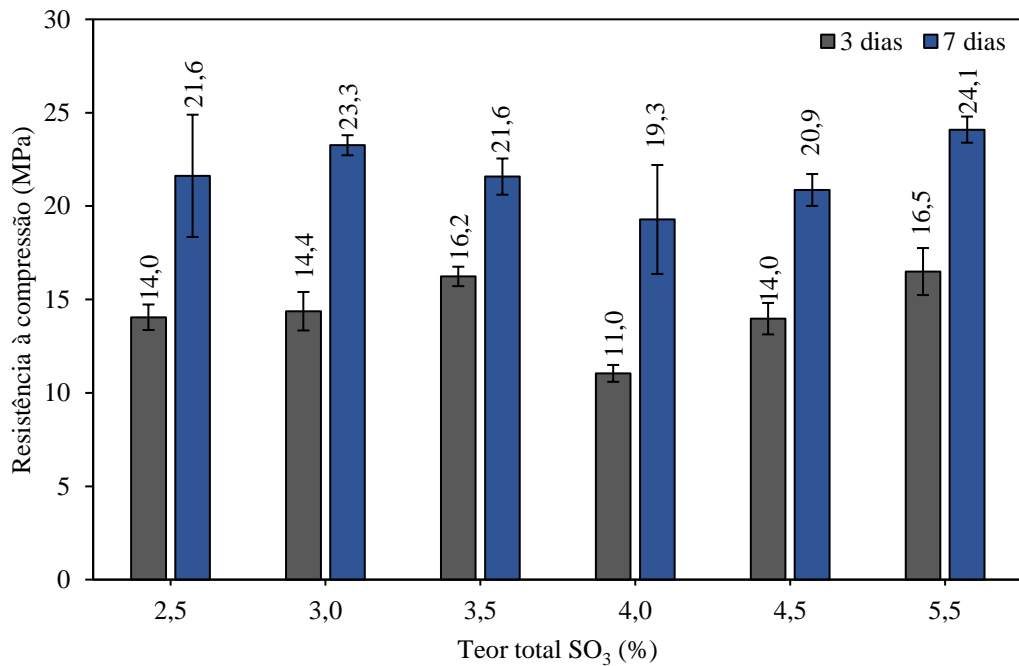


Figura 4.14 – Resistência à compressão em pastas de cimento mistura MMK45-2:1.

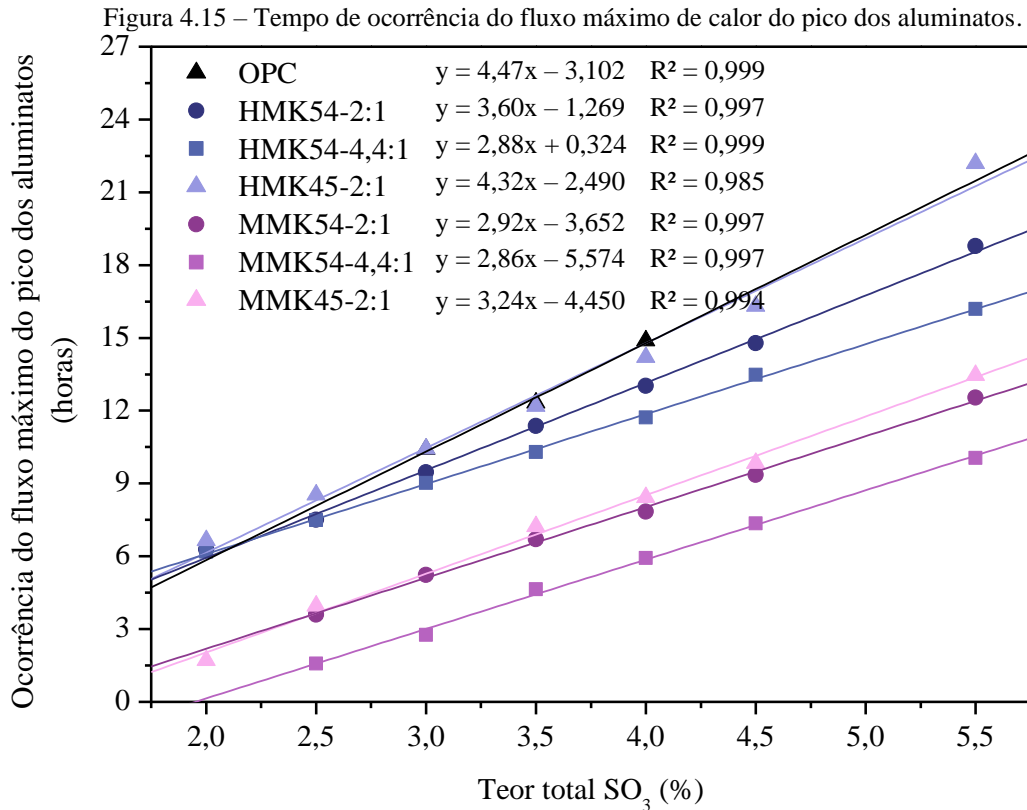


4.1.4 Considerações do capítulo

Em síntese, verificou-se a forte influência das substituições de clínquer pelos materiais cimentícios suplementares, bem como os proporcionamentos argila calcinada e fíler (2:1 / 4,4:1) sobre a antecipação das reações dos aluminatos em diferentes percentuais de sulfatos. Na Figura 4.15 são ilustrados o tempo na liberação da taxa máxima de calor do pico secundários (relacionada a depleção de sulfatos e retomada da reação dos aluminatos) a partir dos dados de calorimetria isotérmica. As dosagens contendo teores de 55% de clínquer Portland e gipsita apresentaram maiores tempos até a depleção de sulfato e ocorrência do ponto máximo de reações das fases aluminatos.

A correlação entre o tempo de ocorrência do fluxo máximo de calor no pico secundário e percentual de sulfato no sistema resulta em uma função linear ($R^2 \sim 0,99$) para qualquer uma das dosagens analisadas. O coeficiente de inclinação desta reta indica a sensibilidade do sistema em consumir menos ou mais sulfatos. Em outras palavras, quanto menor este coeficiente mais gipsita é necessária para tornar os sistemas devidamente sulfatados. Os cimentos HMK45-2:1 apresentaram coeficiente 4,32 resultando em uma menor demanda por sulfatos se comparado ao sistema 54-4,4:1 que apresentou coeficiente igual a 2,88 e maior consumo de SO₃. Dentre

os sistemas otimizados, o que apresentou menor demanda por sulfatos foi o cimento referência OPC e maior demanda o sistema MMK54-4,4:1.



A argila calcinada MMK proporcionou maior antecipação das reações de hidratação dos compostos, em média duas horas, se comparada com a argila HMK. Este amplo impacto na cinética de hidratação, de modo geral, ocorre possivelmente em virtude de sua elevada área superficial e alumina amorfa oriunda da desidroxilação do mineral gibbsita. A elevada área superficial pode ter contribuído para a rápida dissolução de alumina na solução e, consequentemente, na maior formação de etringita e exaustão dos sulfatos. Outrossim, este efeito impacta, também, na formação dos silicatos ou silicoaluminatos de cálcio hidratados que irão promover o ganho de resistência nas idades iniciais. Em relação a HMK, o comportamento observado nas misturas é muito similar aos encontrados por Ferreiro *et al.* (2017), Zunino e Scrivener (2019), Rodriguez e Tobon (2020). Quanto maior foi a substituição de fíler por argila calcinada, mais rápida se deu a exaustão de sulfatos. Logo, conclui-se a existência de um balanço entre estes fatores que podem ser ajustados de acordo com a necessidade da indústria de cimentos.

A análise da demanda de sulfatos pelo calor acumulado, conforme a normativa americana, não se mostrou a melhor opção para avaliação dos cimentos ternários LC³. Isto é, a intensa taxa de reação dos aluminatos e o efeito que a adição de gipsita provocou no deslocamento deste pico para a direita, que se manteve em elevado fluxo, resultou arbitrariamente no aumento do calor acumulado mesmo o sistema estando devidamente sulfatado em determinado teor. Por outro lado, as curvas de fluxo de calor por calorimetria forneceram dados de como a cinética de hidratação se comportou com a adição de sulfato. Em outras palavras, através do fluxo pôde-se observar o comportamento do cimento em relação aos períodos de indução, hidratação dos silicatos e aluminatos, ponto de exaustão dos sulfatos, bem como a formação das fases AFm. Este método possibilitou melhor avaliar o desempenho e influência da adição de SO₃ nos sistemas ternários que, arbitrariamente, não se pôde perceber em relação ao calor acumulado.

A resistência à compressão obtida nas pastas de cimento com diferentes percentuais de SO₃ não foram satisfatórias como parâmetro de decisão para o ajuste ideal neste estudo, em virtude da variabilidade nos dados. Tal comportamento pode ter ocorrido pela perda de trabalhabilidade das pastas, visto que estes cimentos com argilas demandarem mais água (como será abordado no item posterior), maior porosidade pelo teor de água adicionado (0,6), ou até mesmo pelo tamanho dos corpos de prova ensaiados. Isto é, devido a sua menor área de contato com a prensa, pequenas imperfeições ocasionadas pelo modo de retificação das faces pode ter impactado de forma negativa estes resultados.

Considerando os dados de calorimetria isotérmica, tempos de depleção e ocorrência do pico secundário, este pareceu ser o melhor método, para o presente estudo, na tomada de decisão para definição dos parâmetros de dosagem de sulfatos. Em virtude das formulações contendo argila MMK consumirem sulfato mais rapidamente, para estes fixou-se o teor de 4,5% SO₃, limite máximo permitido pela norma brasileira. Assim, para as composições contendo argila HMK, fixou-se o teor total de 3,5% de sulfatos, levando em consideração o comportamento das curvas calorimétricas mais próximos aos de MMK e do sistema OPC. Na Tabela 4.1 são apresentadas as dosagens otimizadas dos cimentos produzidos para a etapa seguinte.

Tabela 4.1 – Dosagem das composições otimizadas expressas em percentual de massa

	Clínquer	Gipsita / SO ₃ total	Argilas calcinadas		Fíler Calcário
			HMK	MMK	
OPC	95,155	4,845 / 3,5	---	---	---
HMK54-2:1	39,576	6,424 / 3,5	36	---	18
HMK54-4,4:1	39,565	6,435 / 3,5	44	---	10
HMK45-2:1	48,839	6,161 / 3,5	30	---	15
MMK54-2:1	37,343	8,657 / 4,5	---	36	18
MMK54-4,4:1	37,332	8,668 / 4,5	---	44	10
MMK45-2:1	46,606	8,394 / 4,5	---	30	15

É interessante observar que o método de dosagem de sulfatos utilizado, adotado por Cardoso (2019) em seus sistemas ternários, foi calculado pela relação gipsita/(clínquer+gipsita) igual a 8,11%. Tal percentual estaria incoerente com os resultados obtidos na otimização destes cimentos, visto que para o sistema OPC a relação adequada foi de 4,85%. Para as misturas HMK, por exemplo, este percentual gira em torno de 14% com percentual de MCS em 54% e 11,2% para 45%. As formulações MMK demandaram maiores percentuais que variam entre 15 e 19% para as misturas contendo 45 e 54% de substituição de clínquer, respectivamente. Nesse sentido, percebe-se a elevada importância do estudo de otimização de sulfatos em sistemas convencionais de cimentos Portland, sobretudo nas composições ternárias.

4.2 FASE 02 – PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS CIMENTOS

4.2.1 Caracterizações físico-químicas dos cimentos anidros

A Tabela 4.2 apresenta as análises físicas e químicas dos cimentos anidros compostos baseados nos resultados da fase 1 e que serão investigados nesta etapa.

Tabela 4.2 – Características físicas e químicas dos cimentos anidros

	OPC	CP IV	HMK			MMK		
			54-2:1	54-4,4:1	45-2:1	54-2:1	54-4,4:1	45-2:1
Blaine (cm ² /g)	3072	2570	4525	4718	3978	5074	5558	4760
BET (m ² /g)	1,103	0,962	11,84	13,60	9,90	25,07	31,14	21,07
Massa específica (g/cm ³)	3,102	3,027	2,802	2,782	2,839	2,910	2,920	2,927
DV ₁₀ (μm)	1,92	1,63	2,76	2,90	2,61	2,08	2,17	2,16
DV ₅₀ (μm)	12,82	15,00	16,53	18,00	16,09	13,40	14,67	14,29
DV ₉₀ (μm)	39,06	42,40	52,54	57,92	51,54	44,46	49,08	46,93
DV _{médio} (μm)	17,75	19,16	23,46	25,89	22,95	19,63	21,51	20,75
SiO ₂	19,44	20,4	25,82	29,70	24,76	24,27	27,91	23,40
Al ₂ O ₃	5,02	5,6	17,39	20,75	15,32	11,36	13,41	10,28
Fe ₂ O ₃	2,97	2,7	2,06	2,23	2,21	8,97	10,68	7,96
CaO	63,62	51,6	37,91	33,45	42,20	37,25	32,81	41,51
MgO	2,89	3,0	1,31	1,33	1,57	1,17	1,17	1,45
SO ₃	3,50	2,1	3,50	3,50	3,50	4,50	4,50	4,50
Na ₂ O	0,37	0,2	0,15	0,15	0,19	0,15	0,15	0,18
K ₂ O	1,03	0,9	0,58	0,61	0,65	0,56	0,59	0,63
TiO ₂	0,00	-	0,81	0,99	0,68	0,89	1,09	0,74
P ₂ O ₅	0,00	-	0,14	0,17	0,12	0,16	0,19	0,13
PF	1,16	6,6	10,58	7,47	9,01	10,59	7,37	9,09
Eq. Alcalino	1,05	0,79	0,53	0,55	0,62	0,51	0,54	0,60

Os resultados de área superficial específica por BET se mostram coerentes com os proporcionamentos adotados na composição das matérias-primas (Tabela 4.1). O cimento referência OPC apresentou maior área superficial em relação ao CP IV. Os cimentos produzidos com argila MMK resultaram em uma área específica maior em relação as misturas HMK, sobretudo as misturas 54-4,4:1, que se apresentaram superior em até 2,3 vezes. Estes dados se contrastam aos obtidos por Malacarne (2019) na produção de cimentos LC³, a qual obteve resultados entre 3,6 a 8,0 m²/g no ensaio de área superficial por adsorção de nitrogênio (BET). Por outro lado, Cardoso (2020) em seu estudo sobre uso de argila não calcinada em cimentos ternários, obteve parâmetros físicos similares ao do presente estudo. Os resultados de Blaine, como já observado por Palacios *et al.* (2016), não puderam se correlacionar com os de BET, sobretudo para misturas MMK. Logo, conclui-se que para cimentos LC³ com altas substituições de argilas ultrafinas, o método de análise da finura por Blaine parece não ser o melhor método para avaliar a área superficial específica.

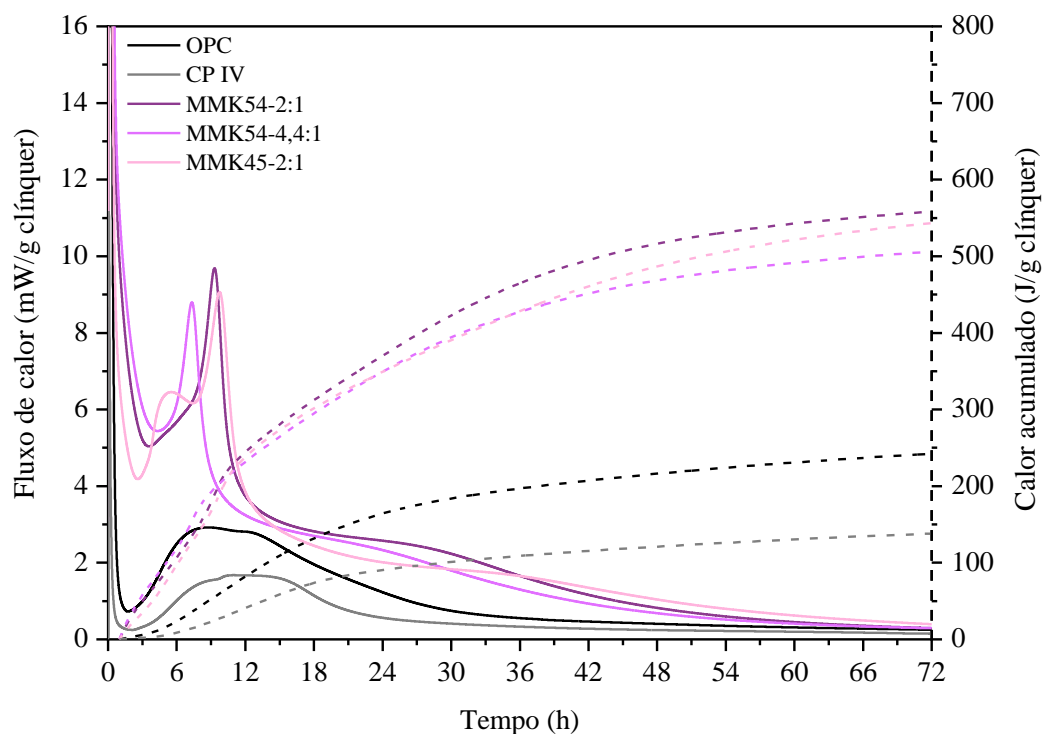
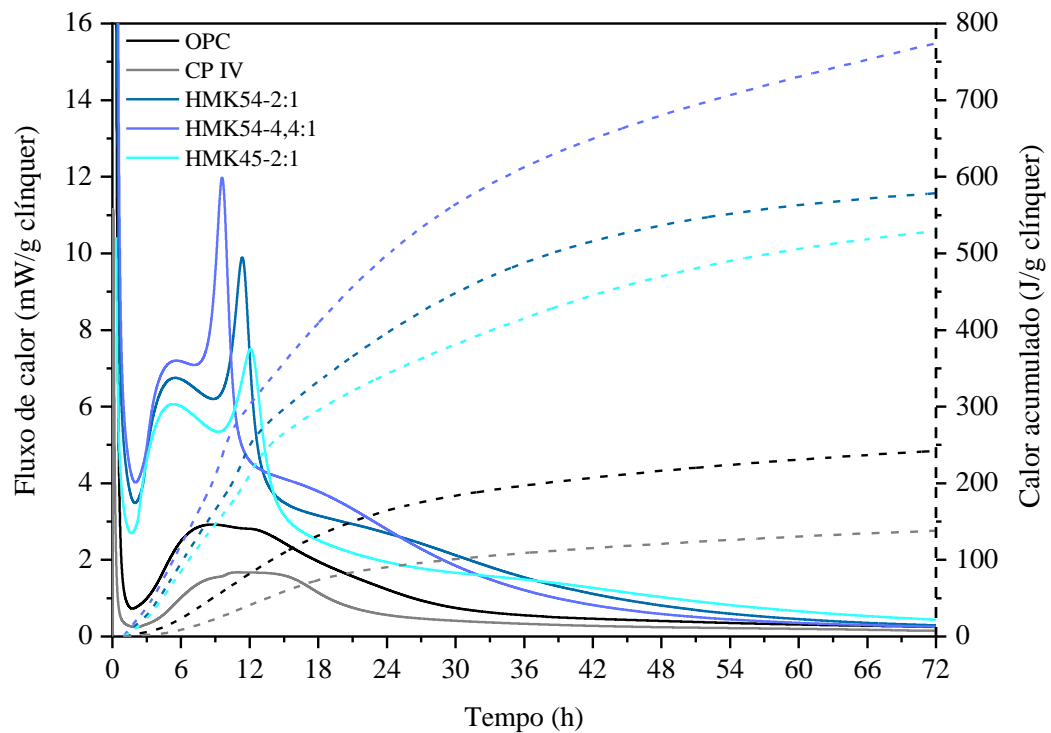
A distribuição granulométrica dos cimentos ternários apresentou diâmetros ligeiramente superiores aos dos cimentos referência. Esse comportamento pode estar atrelado a morfologia lamelar das argilas calcinadas ou em virtude da aglomeração das partículas ultrafinas, já que a área superficial das argilas variou entre 9 e 30 vezes superior ao do cimento referência (OPC).

A composição química obtida a partir da fluorescência de raios X das matérias-primas mostram percentuais de óxido de silício e cálcio similares entre as dosagens correlatas dos cimentos ternários. As misturas HMK possuem maior percentual de alumínio em sua composição, em virtude do maior percentual de metacaulinita. Óxidos de ferro estão presentes em maior quantidade nas composições MMK devido a presença do mineral hematita. Percentuais inferiores a 1,1% de óxido de titânio são encontrados nas composições das misturas ternárias perante a presença de anatásio nos argilominerais. O equivalente alcalino das dosagens referência são maiores em relação aos ternários, sobretudo OPC. A norma internacional C150 (ASTM, 2020), sugere a limitação deste teor em 0,60% como parâmetro de mitigação de reações álcali agregados. Os índices de perda ao fogo das misturas ternárias, por sua vez, ultrapassaram o limite máximo estabelecido para um cimento pozolânico CP IV ($\leq 6,5\%$), em virtude dos teores de fíler calcário presentes. Todavia, este limite é superior para formulações equivalentes à de um cimento composto por material carbonático CP II-F ($\leq 12,5\%$).

4.2.2 Cinética de hidratação

Na Figura 4.16 são mostradas as curvas de calorimetrias das misturas otimizadas em 3,5% e 4,5% para cimentos HMK e MMK, respectivamente, bem como os sistemas de referência OPC e CP IV em uma relação água/ligante de 0,60.

Figura 4.16 – Curvas de fluxo de calor e calor acumulado dos sistemas otimizados OPC e HMK em 3,5% e MMK em 4,5% sobre o teor total de SO_3 .



O tempo de indução, obtido a partir do ponto mínimo da curva entre a desaceleração e retomada das reações, pico máximo da reação da alita, de exaustão de sulfatos e o de intensidade máxima dos aluminatos são apresentados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Tempo relacionado ao período de indução, fluxo máximo da alita e aluminatos e depleção de sulfatos.

	Indução	Alita	Depleção	Aluminatos	Calor acumulado em 72h
OPC	1h42m	8h21m	11h26m	12h32m	242,35
CP IV	2h04m	9h08m	9h43m	10h53m	138,02
54-2:1	2h03m	5h48m	9h24m	11h22m	578,57
HMK 54-4,4:1	2h46m	6h12m	7h51m	10h18m	774,07
45-2:1	1h56m	5h41m	10h55m	12h11m	529,10
54-2:1	3h21m	--	--	9h21m	558,22
MMK 54-4,4:1	4h11m	--	--	7h21m	506,14
45-2:1	2h32m	5h30m	7h28m	9h50m	543,05

A cinética de hidratação dos cimentos referência são distintas em virtude de serem produzidos com materiais distintos e, sobretudo, o CP IV ter sido produzido pela indústria e o OPC em laboratório. A curva de fluxo do cimento pozolânico (CP IV) apresenta a depleção de sulfatos aproximadamente 35 minutos após o ponto de fluxo máximo da depleção da alita. A composição química apresentada no FRX do cimento pozolânico sugere que a mistura tenha um percentual de sulfatos próximo a 2,1%, inferior ao teor otimizado do sistema OPC. Tal comportamento é visível pela curva de fluxo de calor, onde o tempo entre as duas fases (dissolução da alita e depleção de sulfatos) ocorre em um intervalo de apenas 35 minutos.

O tempo de indução dos sistemas ternários é afetado com as adições de MCS. Quanto maior o incremento de argila calcinada, maior o tempo para retomada das reações dos silicatos. Esse comportamento é observado por Stephan e Wistuba (2006), Nicoleau, Schreiner e Nonat (2014), Pustovgar *et al.*, (2017), e pode estar ligado a hipóteses de altas concentrações de alumina reduzir a reatividade da superfície dos silicatos de cálcio hidratados ou pela adsorção de Al e sítios reativos na superfície da alita, resultando no maior período de indução. Este efeito é identificado, também, em relação ao ponto máximo da hidratação da alita para HMK, onde a mistura 54-4,4:1 é atrasada em alguns minutos se comparada com 54-2:1. Nas misturas 45-2:1 o contrário é observado pelo menor teor de argila calcinada. Em especial, nas composições MMK observa-se mais pronunciadamente esse comportamento.

As taxas de fluxo máximo de reação da alita e dos aluminatos são aumentadas, em especial nas misturas MMK45-2:1 em relação a HMK45-2:1 devido a maior área superficial (21,07 contra 9,90 m²/g) disponível para nucleação heterogênea dos produtos hidratados (PANESAR; ZHANG, 2020; ZUNINO; SCRIVENER, 2019). Nesse sentido, as taxas mais intensas de calor

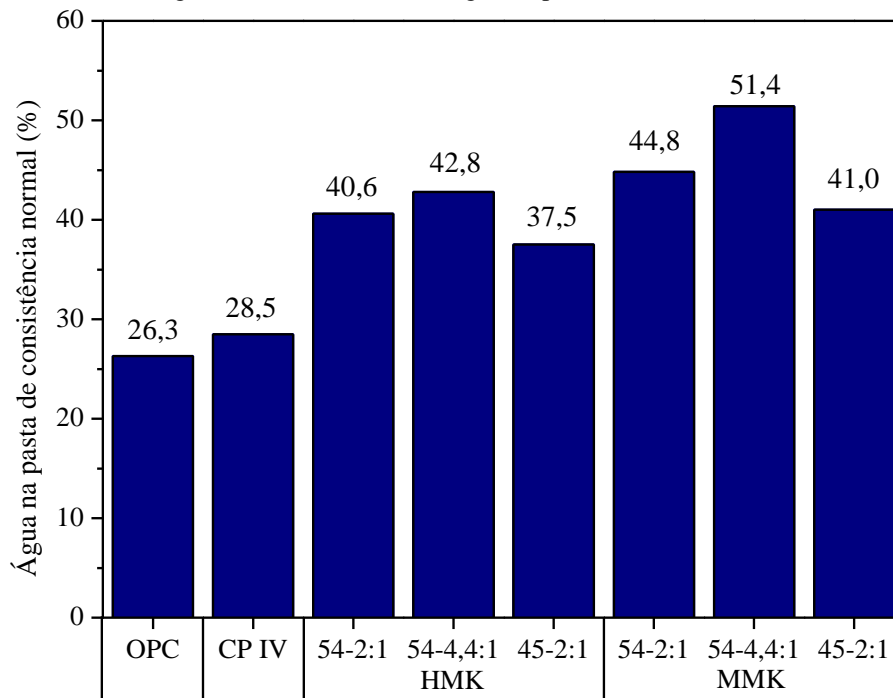
para as formulações HMK correlatam-se com a área superficial das respectivas misturas 54-4,4:1 (13,60 m²/g), 54-2:1 (11,84 m²/g) e 45-2:1 (9,90 m²/g).

O ponto de exaustão de sulfatos é nitidamente afetado nas composições HMK que, especialmente, podem ser visualizados nas curvas de fluxo de calor. Esse comportamento segue a mesma tendência do observado anteriormente em relação ao aumento da finura. Entretanto, o efeito químico da alumina adicional não pôde ser descartado. A depleção de sulfatos para um mesmo percentual de SO₃ nos cimentos HMK, em 54-4,4:1 ocorre cerca de 1h39m após o fluxo máximo da alita, enquanto para 54-2:1 e 45-2:1 esse intervalo é aumentado em 3h36m e 5h14m, respectivamente. Em relação aos cimentos MMK, apenas na mistura 45-2:1 é possível observar a exaustão de sulfatos, onde o intervalo entre o ponto máximo da alita e depleção de sulfatos é de 2 horas, similar a mistura HMK54-4,4:1. Nas misturas MMK, em especial, a hidratação dos aluminatos tende a ocorrer anterior a da alita, possivelmente em razão da área superficial específica desta argila ser maior em relação a HMK.

4.2.3 Tempos de início e fim de pega

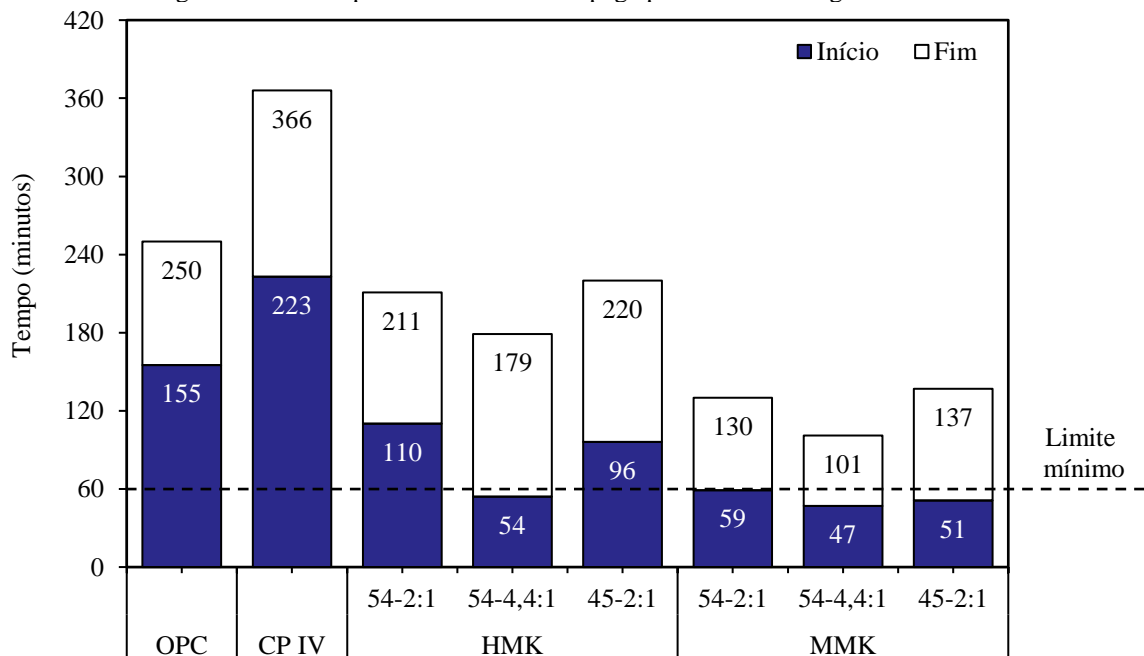
A água na pasta de consistência normal, ou seja, o percentual de água necessário para produzir uma pasta com determinada fluidez que permita a penetração de uma sonda a 6±1mm da placa base é expressa na Figura 4.17. Como esperado, os cimentos referência OPC e CP IV apresentaram menor demanda de água para obtenção da consistência normal sobre uma diferença de 2,2%, conforme observado por Malacarne (2019). Contrariamente, os cimentos ternários apresentaram maior percentual de água, o que era esperado por conta da maior área superficial oriunda dos argilominerais e, portanto, maior a necessidade de água para recobrir os grãos e possibilitar a fluidez adequada ao ensaio. Os ligantes com proporções argila fíler 4,4:1 demandaram maior percentual de água para obtenção da pasta de consistência normal, sobretudo as misturas produzidas com argila calcinada MMK. De modo consistente aos dados de área superficial apresentados na Tabela 4.2, os cimentos ternários produzidos com MMK apresenta uma área superficial superior ao HMK, de modo que a quantidade de água para consistência normal para esses cimentos é justificada por essa característica física.

Figura 4.17 – Percentual de água na pasta de consistência normal.



Os tempos de início e fim de pega dos cimentos pelo método de Vicat (ABNT, 2018b) são apresentados no gráfico da Figura 4.18.

Figura 4.18 – Tempos de início e fim de pega pelo método da agulha de Vicat.



O início de pega para os cimentos referência OPC e CP IV encontram-se dentro do limite mínimo exigido pela norma brasileira NBR 16697 (ABNT, 2018), ou seja, superior a 60 minutos. Contudo, os cimentos ternários MMK apresentaram tempos de início da pega inferiores ao

limite, embora a mistura 54-2:1 tenha obtido resultado muito próximo ao limite mínimo. As misturas com maior percentual de metacaulinita demonstram ter o início da pega mais rápida, se comparado com os proporcionamentos 2:1 entre argila calcinada e fíler, como esperado pelas curvas de calorimetria isotérmica. As misturas HMK 2:1 com 46% e 55% de clínquer, permaneceram dentro do limite esperado, com tempo de início de pega em 110 e 96 minutos.

O cimento pozolânico utilizado como referência pela indústria local apresentou tempos de início e fim de pega 27,2% e 46,4% superiores ao OPC, respectivamente. O menor fim de pega, representado por MMK54-4,4:1 foi de 101 minutos, ou seja, 54 minutos após o início de sua pega e cerca de 2h30 inferior ao OPC. Todas as misturas apresentaram fim de pega dentro do limite máximo definido pela norma, ou seja, inferiores a 600 minutos.

De modo geral, o comportamento das misturas segue uma tendência similar ao observado sobre a exaustão de sulfatos pelas curvas de fluxo de calor. Quanto mais rápida a exaustão de sulfatos, menores foram os tempos de início de pega. A redução dos tempos de pega se correlaciona com o comportamento químico, ou seja, a rápida hidratação dos cimentos LC³ e o maior teor de alumina presente nas composições, se comparado aos cimentos Portland convencionais, levaram a menores tempos de pega (SHARMA *et al.*, 2021). Visto que os cimentos MMK estão no limite máximo de adição de SO₃, a utilização de aditivos químicos retardadores de pega seria uma alternativa para manter o tempo adequado de transporte e moldagem de concretos produzidos com este cimento.

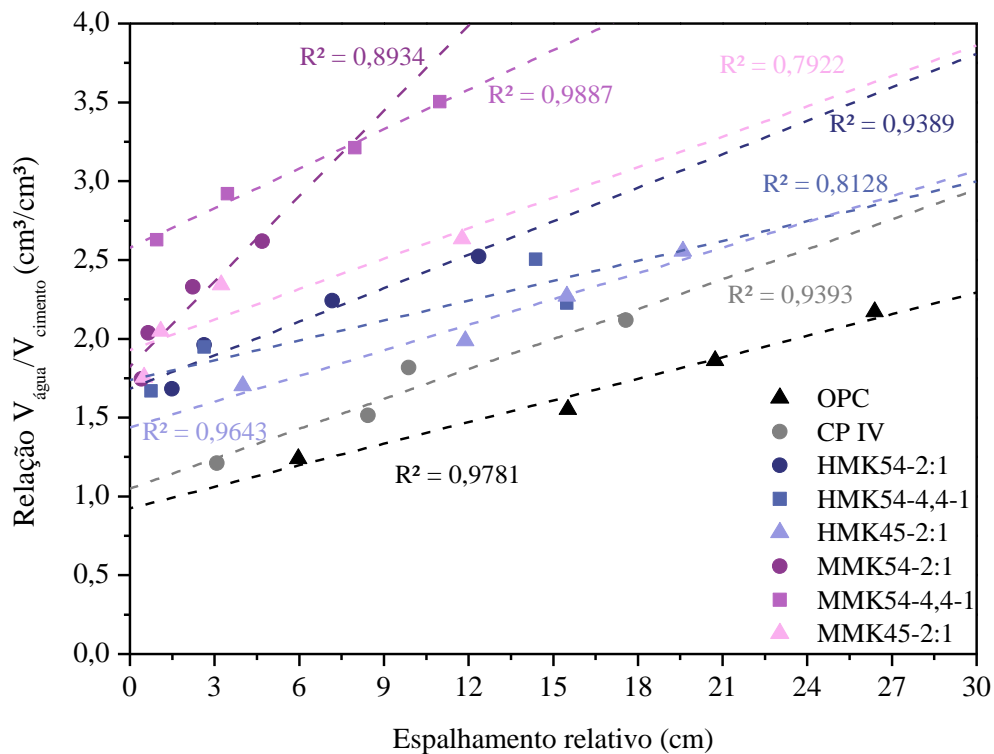
4.2.4 Demanda mínima de água por *mini-slump*

A demanda de água (β_p) e o coeficiente de deformação (E_p) são parâmetros apresentados na Figura 4.19. As misturas ternárias, que envolvem o cimento (clínquer + gipsita), calcário e argilas calcinadas (HMK e MMK), apresentaram, em média, uma demanda mínima de água de 50,45% e 43,77% superior que aos cimentos OPC e CP IV, respectivamente. Isto está associado as características físicas e químicas dos materiais constituintes (Abrão, 2019). É conhecido que a presença de argilas calcinadas em cimentos pozolânicos está ligada a uma redução da fluidez de pastas de cimento (FAVIER; SCRIVENER, 2018; KUMAR TIWARI; CHOWDHURY, 2016). Deste modo, o teor de adição, a alta área superficial, finura e estrutura lamelar das argilas calcinadas contribuem para maior necessidade de água para cobrir as partículas e na redução da disponibilidade de água para interagir com o cimento, o que justifica o aumento na demanda

mínima de água para que os cimentos anidros se tornem suspensões no estado plástico (CASSAGNABÈRE *et al.*, 2013; KHATIB; WILD, 1996; MOULIN; BLANC; SORRENTINO, 2001).

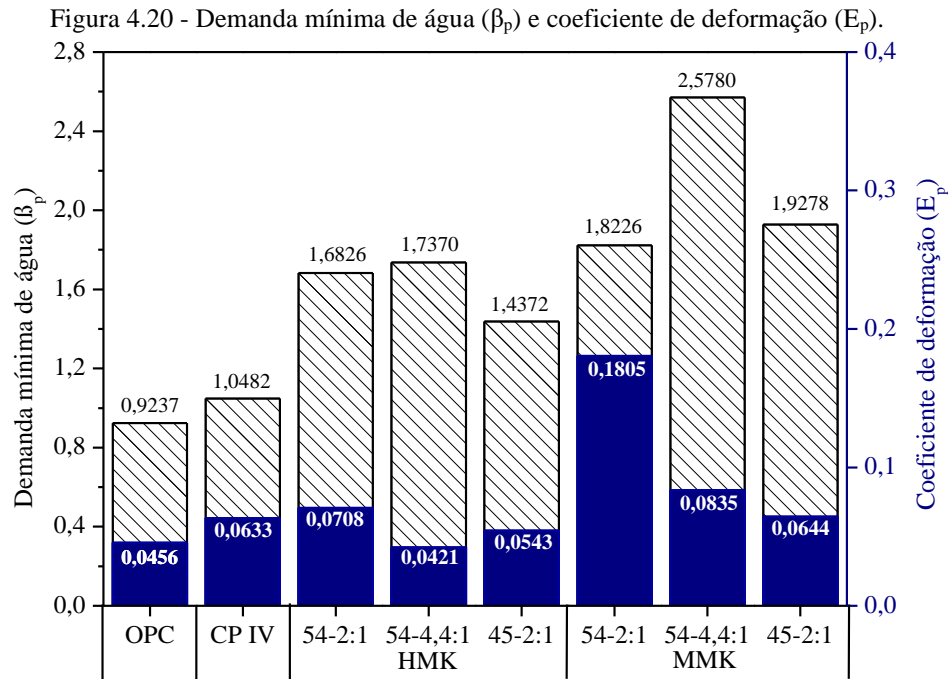
Esse conjunto de fatores também contribuiu para as diferenças observadas entre as misturas de HMK e MMK. A tendência é que quanto maior a quantidade de argilas, a finura (método Blaine) e a área superficial específica nestes cimentos, maior será a demanda de água final, como ocorre no cimento HMK (Figura 4.20). Porém, esta relação sistemática não foi observada para a mistura MMK45-2:1, cujos dados também não apresentaram uma boa regressão linear ($R^2= 0,79$).

Figura 4.19 – Relação água/cimento em volume em função do espalhamento relativo (Γ_p).



A Figura 4.20 apresenta o parâmetro E_p que traduz a sensibilidade ao espalhamento que os cimentos têm pela adição de água, ou seja, quanto maior o E_p , menor o espalhamento à medida que a relação água/ligante aumentar. Neste sentido, os cimentos que apresentaram os maiores resultados foram MMK, HMK, CP IV e OPC, respectivamente, pelos mesmos efeitos físicos das argilas anteriormente mencionados. Os resultados sugerem que as misturas de alto E_p (maior inclinação da reta) necessitem de maiores teores de água ou aditivos para um mesmo

comportamento reológico, como por exemplo, as misturas MMK 54-2:1 e 4,4:1. O comportamento dos cimentos em relação ao espalhamento por *mini-slump* pode ser visualizado nas imagens em anexo no Apêndice B.



4.2.5 Análises termogravimétricas

A análise dos dados de perda de massa para as pastas de cimento aos 3, 7 e 28 dias de cura são apresentadas no Apêndice C, bem como nas Figuras 4.21 e 4.22 o percentual de água quimicamente combinada e teor de portlandita. Algumas regiões de perda de massa são características e identificadas na figura para facilitar a leitura. A primeira região característica é entre a temperatura inicial de 40°C até 550°C que está relacionada a presença de água combinada. Essa água pode estar combinada de diferentes formas, em diferentes fases. Em temperaturas inferiores, próximo de 100 °C se dá a decomposição da etringita, entre 130 °C e 180 °C a decomposição da gipsita remanescente e das fases AFm (Mc e Hc) e posteriormente, entre 400 °C e 500 °C a decomposição da portlandita Lothenbach *et al.* (2016). Além disso, ao longo de toda essa faixa de temperatura, é possível observar a decomposição de diferentes graus de hidratação das fases pelo teor de água combinada. Para temperaturas superiores a 550°, a principal decomposição se dá pelas fases carbonatos formados e a calcita remanescente. Acima dos 800 °C. O cálculo do teor de água combinada foi conduzido conforme Andrade Neto *et al.*,

(2022), onde foi realizada sua normalização a partir da subtração da água livre em função do teor de água total adicionado na pasta. Para o cálculo do teor de portlandita, utilizou-se o intervalo entre 450 °C e 550 °C pelo método da tangente, junto com o peso molecular do hidróxido de cálcio (74 g/mol) e da água (18 g/mol).

Figura 4.21 – Água combinada determinada a partir da perda de massa entre 40 °C e 550 °C.

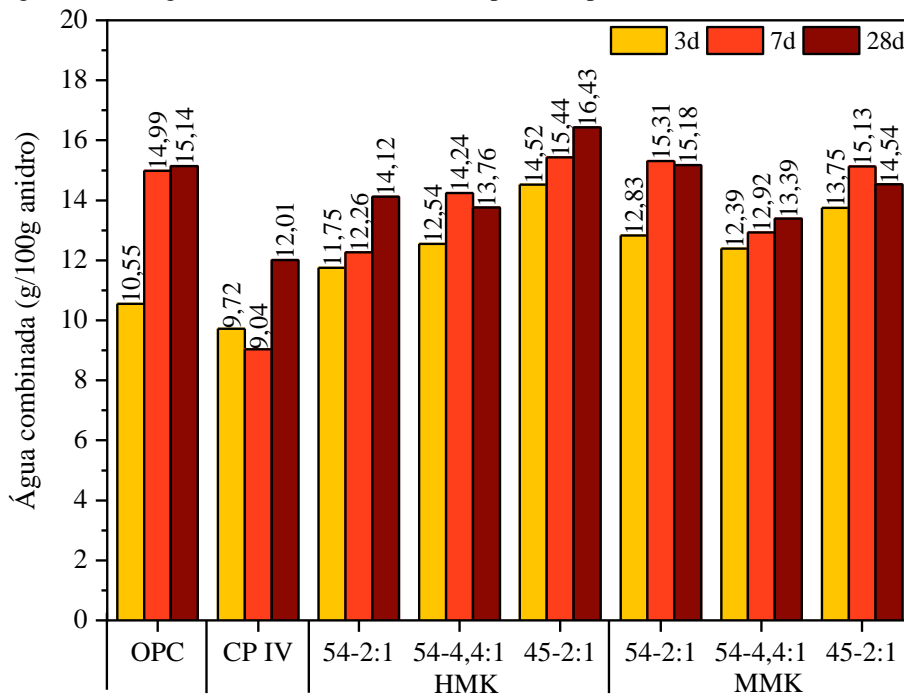
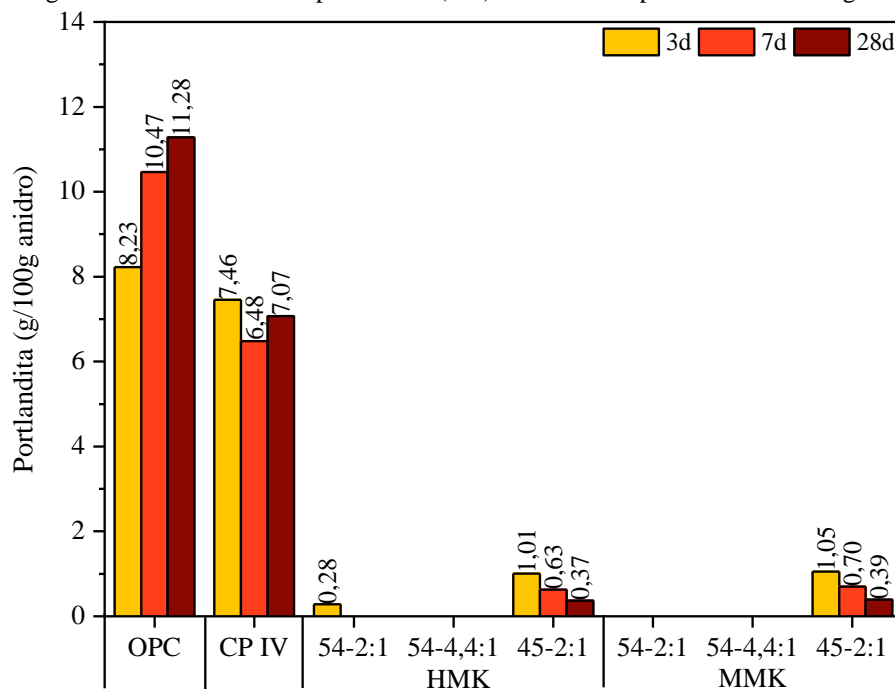


Figura 4.22 – Conteúdo de portlandita (CH) determinado pelo método da tangente.



Para as misturas OPC e CP IV, fica claro a formação das principais fases hidratadas – etringita, C-S-H, AFm e portlandita. Aos 7 dias, a mistura OPC tem seu teor de água combinada praticamente equivalente aos 28 dias, com aumento de 42,1% entre os 3 e 7 primeiros dias (LOTTHENBACH; DURDZINSKI; DE WEERDT, 2016). Após isso, a formação de um pico intenso de portlandita ao longo do tempo é percebido devido a formação de tal compósito que não é consumido em virtude da ausência de MCS.

A respeito do cimento pozolânico CP IV, uma decomposição similar é observada, no entanto, há uma redução nos picos iniciais relacionados a formação de hidratos. Esta composição em comparação ao sistema OPC equivale a cerca de 65% no teor de água quimicamente combinada aos 7 dias e, aos 28 dias, a um percentual de 26,1%. A redução do pico de portlandita, embora em baixa intensidade, se deve ao menor percentual de clínquer na mistura e a presença de escória ácida, que consome lentamente a portlandita, necessitando maior tempo de cura para visualização do efeito pozolânico (SCHULDYAKOV; KRAMAR; TROFIMOV, 2016).

Em relação aos cimentos LC³ produzidos, alguns fenômenos observados são determinantes para o entendimento do processo de hidratação. De modo geral, alguns sistemas ternários apresentaram teores de água combinada próximos ao OPC em idades equivalentes e, superiores ao cimento CP IV nas respectivas idades. Embora tenha se observado este comportamento, os sistemas ternários apresentam reduzido teor de clínquer com gipsita (46 e 55%). Além disso, observou-se maiores predominâncias dos picos das fases AFt e AFm nesses cimentos e a ausência, de modo geral, do evento térmico relacionado a formação do hidróxido de cálcio. Neste sentido, conclui-se o efeito da reação sinérgica entre as argilas e filer calcário com o clínquer no desenvolvimento dos produtos de hidratação.

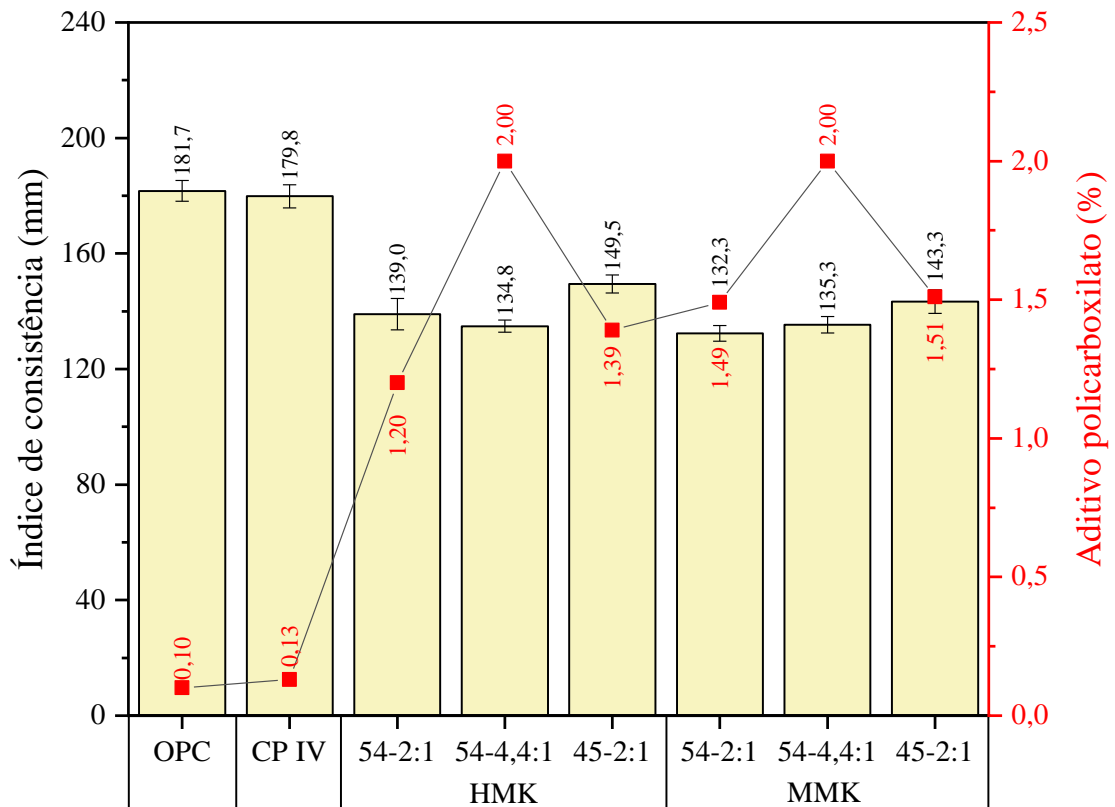
Picos relacionados a perda de massa do hidróxido de cálcio foram visualizados na mistura HMK45-2:1, sendo quantificado o teor de 1,01 g/g de cimento anidro aos 3 dias, sendo reduzido para 0,34 g/g de anidro. As misturas com maior percentual de argila calcinada, ainda que com menor teor de clínquer, sugere o consumo imediato do hidróxido de cálcio formado pela hidratação dos silicatos de cálcio. O mesmo pôde ser observado em relação as misturas com argila calcinada MMK que apresentaram comportamento similar aos dos cimentos HMK.

Apesar da argila MMK apresentar menor conteúdo de caulinita, em torno de 46% em relação a HMK com 78%, observou-se maiores perdas de massa na faixa relacionada a desidroxilação da etringita em virtude da maior demanda de sulfato no sistema conforme obtido visto na etapa de balanceamento e de água combinada. Igualmente ao observado nas pastas contendo argila HMK, maiores teores de água quimicamente ligada foram obtidos nas proporções 2:1 de argila:fíler em virtude da maior formação de fases Mc e Hc. Contudo, a mistura contendo 55% de clínquer+gipsita ainda se sobressaiu em relação aos percentuais de água combinada em ambas as idades. De modo geral, os cimentos ternários apresentaram, em quase toda sua totalidade, o consumo de CH frente aos sistemas de referência, e este consumo ocorreu nos primeiros dias de hidratação, como observado por Antoni *et al.* (2012), Souri *et al.* (2015)

Finalmente, os parâmetros mecânicos de resistência à compressão foram avaliados em argamassas. Devido a dificuldades em estudos preliminares para a moldagem dos corpos de prova, o índice de consistência (Figura 4.23) foi ajustado com aditivo superplastificante em um teor máximo fixado em 2,0% sobre a massa de cimento para as misturas ternárias. Estas necessitaram de uma dosagem maior de superplastificante que permitisse a moldagem das amostras. Neste contexto, Abrão *et al.* (2020) fazem uma abordagem crítica sobre o aspecto da norma em fixar a relação água/ligante em 0,48 e não permitir o uso dos aditivos químicos. Os autores ponderam a trabalhabilidade das argamassas produzidas em relação a água fixa utilizada e adição de aditivo como fatores significativos de avaliação da eficiência mecânica. Em contrapartida, a norma brasileira NBR 15894-2 (ABNT, 2010c), que determina o índice de desempenho de cimentos com metacaulim, permite o emprego de aditivo superplastificante para o ajuste da consistência das argamassas produzidas em relação ao mesmo índice obtido na argamassas de referência.

Na Figura 4.23 são apresentadas as médias dos diâmetros de abertura em mesa de consistência e percentual de aditivo utilizado e cada mistura. Embora a normativa descreva como intervalo normal de abertura das argamassas em 165 ± 5 mm, nos cimentos ternários, mesmo utilizando valores limitados de aditivo superplastificante ($\leq 2,0\%$), não foi possível atingir este patamar de abertura. Portanto, o intervalo empregado nas misturas ternárias foi de 140 ± 10 mm. Já nos cimentos de referência OPC e CP IV, um percentual mínimo de superplastificante de 0,10% e 0,13%, respectivamente, foi utilizado, para manter um padrão entre misturas, correspondendo a um espalhamento médio de 180 mm.

Figura 4.23 – Índice de consistência em milímetros e percentual de aditivo policarboxilato utilizado em argamassas



Os resultados de resistência à compressão aos 3, 7 e 28 dias em argamassas e índice de desempenho em relação ao cimento OPC são apresentados nas Figuras 4.24 e 4.25 e Apêndice D.

Figura 4.24 – Resistência à compressão em argamassas (relação a/l = 0,48).

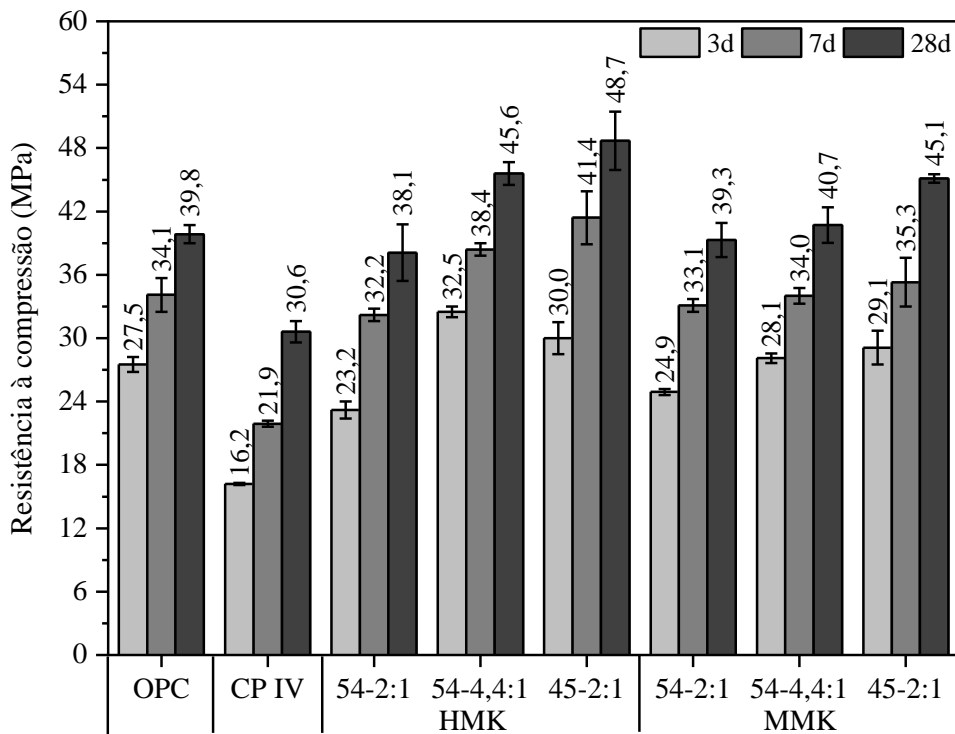
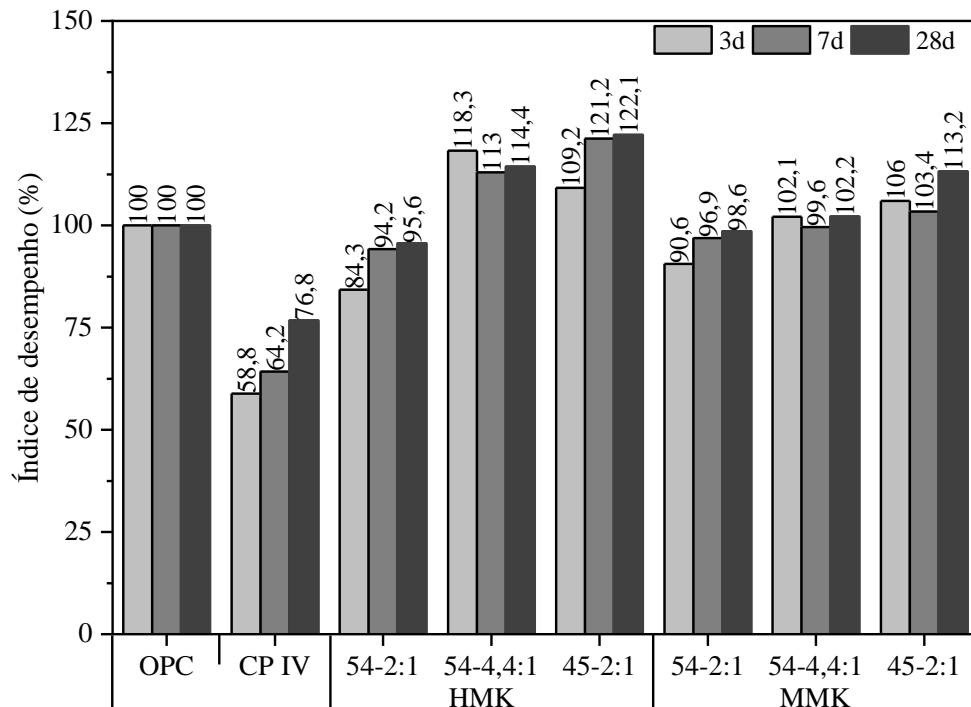


Figura 4.25 – Índice de desempenho em relação a mistura OPC.



Sobre os sistemas de referência, a mistura OPC apresentou desempenho mecânico superior à mistura CP IV, que representa um aumento de resistência à compressão de 69,75% e 55,71%

aos 3 e 7 dias, respectivamente, em virtude do maior percentual de clínquer na mistura OPC (~95%) em comparação ao CP IV (~64%).

Para os cimentos HMK com menor conteúdo de clínquer, a maior relação argila/fíler calcário (4,4/1) é benéfica em todas as idades analisadas, em virtude do efeito fíler proporcionado pela argila calcinada, bem como maior percentual de material reativo (metacaulinita) na composição, visto o consumo de CH já aos 3 dias pelo ensaio de termogravimetria. O aumento do fator clínquer e a redução da relação entre MCS (45-2:1) mostra um efeito positivo no ganho de resistência. Isto é, maior percentual de clínquer na mistura e, conseqüentemente, maior formação dos silicatos de cálcio hidratados (C-S-H/C-(A)-S-H) compensaram a redução de argila calcinada e o aumento de fíler calcário. Além disso, o desempenho mecânico aos 3 dias em relação à referência OPC é superior para a mistura 54-4,4:1. Aos 7 dias, este comportamento se inverte e a mistura 45-2:1 resulta o melhor desempenho. Isso corrobora o observado por Zunino e Scrivener (2021), que indicam o efeito fíler como um dos principais atributos no ganho de resistência em idades iniciais. Contudo, há a participação da reação pozolânica na cinética de hidratação das misturas, conforme observado nas análises termogravimétricas.

As composições MMK, embora contenham menor conteúdo de metacaulinita, apresentaram ganhos satisfatórios de resistência, de modo geral, e desempenho muito próximo aos cimentos OPC e HMK. Aos 3 dias, as misturas 54-4,4:1 e 45-2:1 apresentam a diferença de resistência mecânica de apenas 3,5%, ao passo que aos 7 dias a diferença percentual é a mesma. Aos 28 dias, maior percentual entre estas misturas é observado, sendo este em torno de 12%.

Para ambos os sistemas ternários, as misturas que expressam melhores resultados são referentes a argila com maior teor de metacaulinita HMK. As duas fontes de argila expressam elevado ganho de resistência já nas idades iniciais, como também foi observado na análise de água combinada que sugere expressivo grau de hidratação aos 3 e 7 dias. As melhores dosagens obtidas no ensaio de resistência mecânica equivalem ao traço 45-2:1 de ambas as argilas. Ainda assim, as dosagens 54-4,4:1, permitida pela norma brasileira, exibiram ótimo desempenho frente ao alto teor de substituição de clínquer.

Os dados de resistência mecânica aqui apresentados se mostraram superiores aos observados por Cardoso (2020), que obteve entre 12 e 34 MPa em suas formulações, implementando em

suas misturas ternárias a mesma fonte da argila HMK, porém sem o processo de ativação térmica. Finalmente, pode-se observar, em comparação as dosagens mais próximas a do estudo do autor, a influência do efeito fíler que a argila HMK proporciona, bem como o teor de amorfo que é resultado da presença de metacaulinita sobre o desempenho mecânico dos cimentos.

As análises estatísticas obtidas pelo software *Statistica 13.0* através do método de análise de variância (ANOVA) com nível de significância de 5% dos dados de resistência à compressão em argamassas são apresentadas nas Tabelas 4.4, 4.5 e 4.6.

Tabela 4.4 – ANOVA em relação aos cimentos e idades de rompimento.

Efeitos	SQ	GL	SQF	Teste F	P	SIG
Idade	3386,0	2	1693,0	892,74	0,000000	S
Cimento	2403,4	7	343,3	181,05	0,000000	S
Idade x cimento	95,3	14	6,8	3,59	0,000172	S
Resíduo	136,5	72	1,9			

Primeiramente, realizou-se uma análise da influência dos oito cimentos (referências + ternários) e a idade de rompimento em relação a variável de resposta resistência. Verificou-se que as variáveis controláveis apresentaram significância sobre a resistência. Em outras palavras, a mudança de nível de fatores, como aumento da idade e os tipos de cimentos promovem, estatisticamente, diferenças nos dados de resistência à compressão.

Na Tabela 4.5 são mostradas as análises realizadas nas formulações ternárias de proporção 2:1 onde foi verificado o efeito do teor de clínquer e tipo de argila calcinada sobre a variável de resposta. Neste sistema, apenas o efeito do teor de clínquer exerce significância. O tipo de argila e o efeito simultâneo entre percentual de clínquer e o tipo de argila, por outro lado, não apresentaram diferenças estatísticas em relação a resistência mecânica nesta simulação.

Tabela 4.5 – ANOVA em relação ao tipo de argila e teor de clínquer para as proporções 2:1.

Efeitos	SQ	GL	SQF	Teste F	P	SIG
Tipo de argila	14,62	1	14,62	0,293	0,591177	N
Teor de clínquer	505,70	1	505,70	10,124	0,002685	S
Argila x clínquer	68,91	1	68,91	1,380	0,246503	N
Resíduo	2197,90	44	49,95			

Por fim, na Tabela 4.6 são mostrados os efeitos entre os proporcionamentos (2:1 e 4,4:1) e tipos de argilas entre as formulações com menor teor de clínquer sobre a resistência à compressão. Novamente percebe-se, para as misturas com menor teor de clínquer, que o tipo de argila calcinada não exerceu influência significativa nos dados obtidos. No entanto, as diferentes relações argila calcinada e fíler, influenciam, estatisticamente, o comportamento de resistência à compressão, sobretudo nas misturas HMK, como comentado anteriormente.

Tabela 4.6 – ANOVA em relação aos proporcionamentos entre MCS, tipo de argila para misturas com 46% de clínquer.

Efeitos	SQ	GL	SQF	Teste F	P	SIG
Prop. MCS	275,75	1	275,75	7,686	0,008130	S
Tipo de argila	33,60	1	33,60	0,937	0,338437	N
Prop. MCS x argila	105,55	1	105,55	2,942	0,093342	N
Resíduo	1578,66	44	35,88			

Na Tabela 4.7 é apresentado um comparativo dos requisitos mínimos exigidos na Norma brasileira NBR 16.697 (ABNT, 2018) em relação aos ensaios realizados no presente estudo.

Tabela 4.7 – Cumprimento de requisitos físicos e mecânicos em relação ao CP IV-40

	Tempo de pega		Resistência à compressão		
	Início	Fim	3 dias	7 dias	28 dias
OPC	A	A	A	A	A
CP IV-32	A	A	A	A	NA
HMK54-2:1	A	A	A	A	A
HMK54-4,4:1	NA	A	A*	A*	A
HMK45-2:1	A	A	A*	A*	A
MMK54-2:1	NA	A	A*	A	A
MMK54-4,4:1	NA	A	A*	A*	A
MMK45-2:1	NA	A	A*	A*	A

A – atende; NA – não atende; * atende aos requisitos referentes ao cimento CP V.

De modo geral, desempenho mecânico das misturas ternárias foi satisfatório em comparação a um cimento pozolânico CP IV classe 40 em todas as idades. Embora não tenham sido conduzidos testes de resistência à compressão ao primeiro dia neste estudo, os cimentos

atenderam em sua maior parte aos requisitos mecânicos de um cimento de alta resistência inicial (CP V), com exceção das misturas HMK e MMK 54-2:1 que, em virtude da menor presença de clínquer e mineral reativo metacaulim, não apresentaram desempenho igual ou superior aos limites impostos pela norma para as idades de 3 e 7 dias. Os tempos de início de pega das composições ternárias em sua maior parte não cumpriram o limite mínimo estabelecido (>60 min), com exceção dos sistemas HMK54-2:1 e 45-2:1.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O presente estudo avaliou a produção de cimentos ternários com reduzido teor de clínquer Portland, a partir do uso de duas argilas calcinadas e fíler calcário. De modo geral, os resultados obtidos mostram elevado potencial para utilização das matérias-primas empregadas na produção de cimentos com reduzido impacto ambiental. Os cimentos ternários produzidos mostram-se uma ótima alternativa em localidades onde não possam ser desenvolvidos cimentos pozolânicos CP IV com cinza volante ou outros materiais pozolânicos, bem como em relação aos cimentos de alta resistência inicial CP V. Com base nos objetivos propostos no capítulo inicial do trabalho, as conclusões a seguir são elencadas.

Beneficiamento das matérias-primas

- a) A área superficial específica mostrou-se como a característica física mais importante na avaliação das argilas calcinadas em cimentos ternários. Embora os diâmetros de partículas e distribuição granulométrica tenham sido próximos e sejam de suma importância para o empacotamento da matriz, a elevada diferença entre as áreas superficiais avaliadas pelo método BET (34,44 m²/g de HMK e 77,54 m²/g de MMK) mostrou-se um fator impactante nas propriedades do estado fresco e cinética de hidratação dos cimentos produzidos. Percebeu-se, também, a dificuldade de moagem dos argilominerais ao tentar atingir diâmetros de partículas similares, em especial para MMK, em virtude de sua finura e tendência a aglomeração.
- b) Em relação aos métodos de avaliação de reatividade das argilas, as análises térmicas por termogravimetria e calorimetria pelo método R³ se correlatarem. Os resultados de IAP por Chapelle modificado, muito embora seja um método direto e de fácil execução, apresentaram elevada variabilidade e não se mostraram ideais para avaliar a reatividade destas argilas, como apresentado nos estudos abordados.

Em virtude do ensaio de índice de atividade pozolânica por Chapelle ser a única metodologia disponível na etapa de beneficiamento e ativação das argilas, fixou-se o patamar de 750 °C para a MMK e 650 °C para a HMK. Possivelmente a ativação térmica da argila MMK pudesse ter sido reduzida com os resultados das técnicas complementares que foram adotadas posteriormente. No entanto, acredita-se que a escolha de uma

temperatura superior não tenha ocasionado perdas nas análises realizadas, visto o ótimo desempenho que se obteve em relação a argila mais pura HMK.

Comportamento em pastas

- a) A análise de otimização de sulfatos pelo fluxo de calor a partir da análise de calorimetria isotérmica mostrou-se uma ótima ferramenta para avaliação do teor ideal de sulfato a ser adicionado em idades iniciais em sistemas ternários LC³. As curvas de calor acumulado, por sua vez, não demonstraram ser compatível com o comportamento de cimentos convencionais como adota a normativa americana para este tipo de avaliação. A área superficial das misturas MMK teve grande influência sobre a demanda de sulfatos em virtude do maior efeito fíler e nucleação heterogênea dos hidratos, conforme os estudos anteriores publicados. Concluiu-se a existência de um balanço entre os diversos fatores como as possíveis taxas de solubilidade das argilas, teor de alumínio e área superficial específica.
- b) A demanda mínima de água foi fortemente afetada pelas características físicas das argilas analisadas. As dosagens contendo maior percentual de argilas foram negativamente impactadas com o aumento da demanda mínima, em especial, aos cimentos MMK. Tal comportamento, demanda o emprego de aditivo químicos superplastificante ou mitigadores de argilas para estes materiais ou, de forma alternativa, o ajuste dos parâmetros físicos sem que ocorra o comprometimento do desempenho final dos cimentos produzidos.
- c) As análises de hidratação dos cimentos ternários apontaram a participação da reação pozolânica, que ocorreu entre as argilas calcinadas e o hidróxido de cálcio, bem como a sinergia entre o fíler calcário e a metacaulinita. A água quimicamente ligada obtida pelo ensaio de termogravimetria não se correlacionou com o ensaio de resistência mecânica, possivelmente em virtude de diferentes relações água/ligante utilizadas (0,60 em pastas e 0,48 em argamassas).

Comportamento em argamassas

A partir do presente estudo, produziram-se cimentos com elevada substituição de clínquer, próximo ao limite máximo da norma brasileira para um cimento pozolânico (65%) com

desempenho equivalente ao CP IV classe 40. Os cimentos com menor percentual de clínquer se sobressaíram sobre o comportamento mecânico de todas as misturas avaliadas. As relações 4,4:1, no entanto, apresentaram melhor desempenho mecânico em relação as proporções 2:1 para misturas com menor teor de clínquer. Estas, por sua vez, se qualificam nas dosagens prescritas pela normativa brasileira. As análises de variância indicaram maior influência dos fatores de dosagem (percentual de clínquer e proporcionamento dos materiais cimentícios suplementares) frente ao desempenho mecânico. Além disso, a partir da análise estatística, concluiu-se a potencial utilização de argilas residuais, como a MMK, e com menor conteúdo de metacaulinita em relação a argilas mais puras para produção de cimentos com reduzido teor de clínquer e impacto ambiental.

REFERÊNCIAS

ABNT. **NBR 15895 - Materiais Pozolânicos - Determinação por hidróxido de cálcio fixado - Chapelle Modificado**. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2010 a.

ABNT. **NBR 15894-1 Metacaulim para uso com cimento Portland em concreto, argamassa e pasta Parte 1: Requisitos**. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2010 b.

ABNT. **NBR 15894-2 Metacaulim para uso com cimento Portland em concreto, argamassa e pasta Parte 2: Determinação do índice de desempenho com cimento aos sete dias**. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2010 c.

ABNT. **NBR 12653 - Materiais Pozolânicos Requisitos**. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2014.

ABNT. **NBR 16697 - Cimento Portland Requisitos**. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2018 a.

ABNT. **NBR 16607 Cimento Portland — Determinação dos tempos de pega**. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2018 b.

ABNT. **NBR 16606 Cimento Portland — Determinação da pasta de consistência normal**. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2018 c.

ABNT. **NBR 7215 - Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão de corpos de prova cilíndricos**. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2019.

ABRÃO, P. C. R. A. **O uso de pozolanas como materiais cimentícios suplementares: Disponibilidade, reatividade, demanda de água e indicadores ambientais**. 2019. - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, [s. l.], 2019.

ABRÃO, P. C. R. A.; CARDOSO, F. A.; JOHN, V. M. Efficiency of Portland-pozzolana cements: Water demand, chemical reactivity and environmental impact. **Construction and Building Materials**, [S. l.], v. 247, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118546>

ADU-AMANKWAH, S. *et al.* Effect of sulfate additions on hydration and performance of ternary slag-limestone composite cements. **Construction and Building Materials**, [S. l.], v. 164, p. 451–462, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.12.165>

ALUJAS, A. *et al.* Pozzolanic reactivity of low grade kaolinitic clays: Influence of calcination temperature and impact of calcination products on OPC hydration. **Applied Clay Science**, [S. l.], v. 108, p. 94–101, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.01.028>

ANDRADE NETO, J. da S.; DE LA TORRE, A. G.; KIRCHHEIM, A. P. Effects of sulfates on the hydration of Portland cement – A review. **Construction and Building Materials**, [S. l.], v. 279, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.122428>

ANDRADE NETO, J. S. *et al.* Hydration of C3S and Al-doped C3S in the presence of gypsum. **Cement and Concrete Research**, [S. l.], v. 152, n. December 2021, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2021.106686>

ANTONI, M. *et al.* Cement substitution by a combination of metakaolin and limestone. **Cement and Concrete Research**, [S. l.], v. 42, n. 12, p. 1579–1589, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2012.09.006>

ANTONI, M. **Investigation of cement substitution by blends of calcined clays and limestone**. 2013. [S. l.], 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.5075/epfl-thesis-6001>

AQEL, M.; PANESAR, D. Physical and chemical effects of limestone filler on the hydration of steam cured cement paste and mortar. **Revista ALCONPAT**, [S. l.], v. 10, n. 2, p. 191–205, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.21041/ra.v10i2.481>

ASTM. **C1679 - 17 Standard Practice for Measuring Hydration Kinetics of Hydraulic Cementitious Mixtures Using Isothermal Calorimetry**. West Conshohocken, PA: ASTM, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1520/C1679-17>

ASTM. **C150 Standard Specification for Portland Cement**. [S. l.: s. n.] Disponível em: https://doi.org/10.1520/C0150_C0150M-20

ASTM C563-18. Standard Guide for Approximation of Optimum SO₃ in Hydraulic Cement. **ASTM International**, [S. l.], p. 1–8, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1520/C0563-16.2>

AVET, F. *et al.* Development of a new rapid, relevant and reliable (R3) test method to evaluate the pozzolanic reactivity of calcined kaolinitic clays. **Cement and Concrete Research**, [S. l.], v. 85, p. 1–11, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2016.02.015>

AVET, F. **Investigation of the grade of calcined clays used as clinker substitute in Limestone Calcined Clay Cement (LC3)**. 2017. [S. l.], 2017.

AVET, F.; SCRIVENER, K. Investigation of the calcined kaolinite content on the hydration of Limestone Calcined Clay Cement (LC3). **Cement and Concrete Research**, [S. l.], v. 107,

n. January, p. 124–135, 2018. Disponível em:
<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.02.016>

BARBALHO, E. de A.; SILVA, E. F. da; RÊGO, J. H. da S. Estudo da proporção de argila calcinada e filer calcário no cimento LC3 para diferentes teores de substituição. **Matéria (Rio de Janeiro)**, [S. l.], v. 25, n. 1, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/s1517-707620200001.0906>

BAZZONI, A. *et al.* The effect of magnesium and zinc ions on the hydration kinetics of C3S. **Journal of the American Ceramic Society**, [S. l.], v. 97, n. 11, p. 3684–3693, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1111/jace.13156>

BERGOLD, S. T.; GOETZ-NEUNHOEFFER, F.; NEUBAUER, J. Interaction of silicate and aluminate reaction in a synthetic cement system: Implications for the process of alite hydration. **Cement and Concrete Research**, [S. l.], v. 93, p. 32–44, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2016.12.006>

BERODIER, E.; SCRIVENER, K. Understanding the filler effect on the nucleation and growth of C-S-H. **Journal of the American Ceramic Society**, [S. l.], v. 97, n. 12, p. 3764–3773, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1111/jace.13177>

BIERNACKI, J. J. *et al.* Cements in the 21 st century: Challenges, perspectives, and opportunities. **Journal of the American Ceramic Society**, [S. l.], v. 100, n. 7, p. 2746–2773, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1111/jace.14948>

BISHNOI, S. *et al.* Pilot scale manufacture of limestone calcined clay cement : The Indian experience. [S. l.], n. April 2017, 2014.

BRAZETTI, R. **Considerações sobre a influência de distintos aditivos orgânicos nas características micromorfológicas, mineralógicas, físicas, mecânicas e hidráulicas de um solo laterítico.** 1998. - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, [s. l.], 1998. Disponível em: <https://doi.org/10.13140/RG.2.1.1707.3685>

BULLARD, J. W. *et al.* Mechanisms of cement hydration. **Cement and Concrete Research**, [S. l.], v. 41, n. 12, p. 1208–1223, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.09.011>

C563, A. C563 Standard Guide for Approximation of Optimum SO 3 in Hydraulic Cement. **ASTM International**, [S. l.], p. 1–6, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1520/C0563-18A>

CANCIO DÍAZ, Y. *et al.* Limestone calcined clay cement as a low-carbon solution to meet expanding cement demand in emerging economies. **Development Engineering**, [S. l.], v. 2, n. May 2016, p. 82–91, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.deveng.2017.06.001>

CARDOSO, T. C. **Propriedades físico-químicas, hidratação e reologia de cimentos ternários com reduzido teor de clínquer a partir de argila não calcinada e filer calcário.** 2020. - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, [s. l.], 2020.

CASSAGNABÈRE, F. *et al.* Impact of metakaolin characteristics on the rheological properties of mortar in the fresh state. **Cement and Concrete Composites**, [S. l.], v. 37, p. 95–107, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2012.12.001>

CORDEIRO, G. C. *et al.* Influence of particle size and specific surface area on the pozzolanic activity of residual rice husk ash. **Cement and Concrete Composites**, [S. l.], v. 33, n. 5, p. 529–534, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2011.02.005>

DANNER, T.; JUSTNES, H. The Influence of Production Parameters on Pozzolanic Reactivity of Calcined Clays. **Nordic Concrete Research**, [S. l.], v. 59, n. 1, p. 1–12, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.2478/ncr-2018-0011>

DE OLIVEIRA, V. M. *et al.* Valorization of non-beneficiated clays as supplementary cementitious materials in the production of cement-based mortar. **Journal of Building Engineering**, [S. l.], v. 42, n. October 2020, p. 102474, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2021.102474>

EMMANUEL, A. C. *et al.* Second pilot production of limestone calcined clay cement in India: the experience. **The Indian Concrete Journal**, [S. l.], p. 8, 2016.

FAVIER, A.; SCRIVENER, K. Alkali Silica Reaction and Sulfate Attack: Expansion of Limestone Calcined Clay Cement. *In: [S. l.: s. n.]*. p. 165–169. *E-book*. Disponível em: https://doi.org/10.1007/978-94-024-1207-9_26

FERNANDEZ, R.; MARTIRENA, F.; SCRIVENER, K. L. The origin of the pozzolanic activity of calcined clay minerals: A comparison between kaolinite, illite and montmorillonite. **Cement and Concrete Research**, [S. l.], v. 41, n. 1, p. 113–122, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.09.013>

FERRAZ, E. *et al.* Pozzolanic activity of metakaolins by the French standard of the modified Chappelle test: A direct methodology. **Acta Geodynamica et Geomaterialia**, [S. l.], v. 12, n. 3, p. 289–298, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.13168/AGG.2015.0026>

FERREIRO, S. *et al.* Influence of fineness of raw clay and calcination temperature on the performance of calcined clay-limestone blended cements. **Applied Clay Science**, [S. l.], v. 169, n. December 2018, p. 81–90, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.12.021>. Acesso em: 23 abr. 2019.

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

12, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.08.003>

FÖLDEVÁRI, M. **Handbook of thermogravimetric system of minerals and its use in geological practice**. Budapest: Geological Institute of Hungary, 2011. *E-book*.

FRØLICH, L.; WADSÖ, L.; SANDBERG, P. Using isothermal calorimetry to predict one day mortar strengths. **Cement and Concrete Research**, [S. l.], v. 88, p. 108–113, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2016.06.009>

GRUPO ARGOS. **Cemento Verde**. [s. l.], 2021. Disponível em: <https://colombia.argos.co/cemento-verde/>.

HOLLANDERS, S. *et al.* Pozzolanic reactivity of pure calcined clays. **Applied Clay Science**, [S. l.], v. 132–133, p. 552–560, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.08.003>

HUNGER, M.; BROUWERS, H. J. H. Flow analysis of water-powder mixtures: Application to specific surface area and shape factor. **Cement and Concrete Composites**, [S. l.], v. 31, n. 1, p. 39–59, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2008.09.010>

IEA. **2019 Global Status Report for Buildings and Construction**. 2019: [s. n.], 2019. v. 224E-book.

IPAVEC, A. *et al.* Carboaluminate Phases Formation During the Hydration of Calcite-Containing Portland Cement. **Journal of the American Ceramic Society**, [S. l.], v. 94, n. 4, p. 1238–1242, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.04201.x>

IPCC. **Global Warming of 1.5°C. An IPCC Special Report on the impacts of global warming of 1.5°C above pre-industrial levels and related global greenhouse gas emission pathways, in the context of strengthening the global response to the threat of climate change, in press**. 2018: [s. n.], 2018. Disponível em: <https://www.ipcc.ch/sr15/>.

JOHN, V. M. *et al.* Fillers in cementitious materials — Experience, recent advances and future potential. **Cement and Concrete Research**, [S. l.], v. 114, n. March, p. 65–78, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.09.013>

JOSEPH, S.; SKIBSTED, J.; CIZER, Ö. A quantitative study of the C3A hydration. **Cement and Concrete Research**, [S. l.], v. 115, n. October 2018, p. 145–159, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.10.017>

JOVANOVIĆ, N. *et al.* Properties of activated alumina obtained by flash calcination of gibbsite. **Journal of Colloid and Interface Science**, [S. l.], v. 150, n. 1, p. 36–41, 1992. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(92\)90265-N](https://doi.org/10.1016/0021-9797(92)90265-N)

KAKALI, G. *et al.* Thermal treatment of kaolin: the effect of mineralogy on the pozzolanic

activity. **Applied Clay Science**, [S. l.], v. 20, n. 1–2, p. 73–80, 2001. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0169-1317\(01\)00040-0](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(01)00040-0)

KHATIB, J. M.; WILD, S. Pore size distribution of metakaolin paste. **Cement and Concrete Research**, [S. l.], v. 26, n. 10, p. 1545–1553, 1996. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(96\)00147-0](https://doi.org/10.1016/0008-8846(96)00147-0)

KRISHNAN, S.; EMMANUEL, A. C.; BISHNOI, S. Hydration and phase assemblage of ternary cements with calcined clay and limestone. **Construction and Building Materials**, [S. l.], 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.06.123>

KUMAR TIWARI, A.; CHOWDHURY, S. Relative evaluation of performance of limestone calcined clay cement compared with Portland pozzolana cement. **Journal of Asian Concrete Federation**, [S. l.], v. 2, n. 2, p. 110, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.18702/acf.2016.12.2.2.110>

LE QUÉRÉ, C. *et al.* Temporary reduction in daily global CO₂ emissions during the COVID-19 forced confinement. **Nature Climate Change**, [S. l.], v. 10, n. 7, p. 647–653, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/s41558-020-0797-x>

LINS, D. N. **Análise da resistência à compressão do cimento LC³ e a influência das adições minerais em seu desempenho**. 2017. - Universidade de Brasília, [s. l.], 2017.

LOTHENBACH, B.; DURDZINSKI, P.; DE WEERDT, K. Thermogravimetric analysis. *In: A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials*. [S. l.: s. n.]. *E-book*.

MALACARNE, C. S. **Desenvolvimento e caracterização de cimentos LC3 – cimentos ternários a base de argila calcinada e calcário – a partir de matérias primas do Rio Grande do Sul**. 2019. - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, [s. l.], 2019.

MANTELLATO, S.; PALACIOS, M.; FLATT, R. J. Impact of sample preparation on the specific surface area of synthetic ettringite. **Cement and Concrete Research**, [S. l.], v. 86, p. 20–28, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2016.04.005>

MARCHON, D.; FLATT, R. J. Mechanisms of cement hydration. *In: Science and Technology of Concrete Admixtures*. [S. l.]: Elsevier, 2016. p. 129–145. *E-book*. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100693-1.00008-4>

MARCOS, K. N. P. **Área específica, morfologia e estrutura de aluminas obtidas a partir de alguns precursores**. 2008. - Universidade de São Paulo, [s. l.], 2008.

MATSCHER, T.; KRUSPAN, P.; SANDBERG, P.; WADSO, L. Sulphate optimization of binders containing portland cement clinker using isothermal calorimetry. *In: 2019, 15th*

International Congress on the Chemistry of Cement. [S. l.: s. n.] p. 3872.

METHA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto: Microestrutura, Propriedades e Materiais.** 2nd. ed. [S. l.]: IBRACON, 2014. *E-book*.

MINARD, H. *et al.* Mechanisms and parameters controlling the tricalcium aluminate reactivity in the presence of gypsum. **Cement and Concrete Research**, [S. l.], v. 37, n. 10, p. 1418–1426, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.06.001>

MOHAMMED, S.; SAFIULLAH, O. Optimization of the SO₃ content of an Algerian Portland cement: Study on the effect of various amounts of gypsum on cement properties. **Construction and Building Materials**, [S. l.], v. 164, p. 362–370, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.12.218>

MONTANHEIRO, T. J. *et al.* Terras diatomáceas: uma pozolana natural na Bacia do Paraná, Estado de São Paulo. **Revista do Instituto Geológico**, [S. l.], v. 23, n. 2, p. 1–17, 2002. Disponível em: <https://doi.org/10.5935/0100-929X.20020005>

MONTEIRO, P. J. M.; MILLER, S. A.; HORVATH, A. Towards sustainable concrete. **Nature Materials**, [S. l.], v. 16, n. 7, p. 698–699, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/nmat4930>

MOTA, B.; MATSCHEI, T.; SCRIVENER, K. Cement and Concrete Research The influence of sodium salts and gypsum on alite hydration. **Cement and Concrete Research**, [S. l.], v. 75, p. 53–65, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.04.015>

MOULIN, E.; BLANC, P.; SORRENTINO, D. Influence of key cement chemical parameters on the properties of metakaolin blended cements. **Cement and Concrete Composites**, [S. l.], v. 23, n. 6, p. 463–469, 2001. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0958-9465\(00\)00093-7](https://doi.org/10.1016/S0958-9465(00)00093-7)

MURRAY, H. **Applied Clay Mineralogy.** [S. l.: s. n.]. v. 55 *E-book*. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/bf03406033>

MYERS, R. J. *et al.* Solution chemistry of cubic and orthorhombic tricalcium aluminate hydration. **Cement and Concrete Research**, [S. l.], v. 100, n. February, p. 176–185, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.06.008>

NEVILLE, A. M.; BROOKS, J. . **Concrete Technology.** [S. l.]: Harlow, England; New York: Prentice Hall, 2010, 2010. *E-book*.

NICOLEAU, L.; SCHREINER, E.; NONAT, A. Ion-specific effects influencing the dissolution of tricalcium silicate. **Cement and Concrete Research**, [S. l.], v. 59, p. 118–138, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2014.02.006>

PALACIOS, M. *et al.* Laser diffraction and gas adsorption techniques. *In: A Practical Guide*

to **Microstructural Analysis of Cementitious Materials**. [S. l.: s. n.]. p. 40. *E-book*.

PALM, S. *et al.* Cements with a high limestone content - Mechanical properties, durability and ecological characteristics of the concrete. **Construction and Building Materials**, [S. l.], v. 119, p. 308–318, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.05.009>

PALOU, M. *et al.* The effect of metakaolin upon the formation of ettringite in metakaolin–lime–gypsum ternary systems. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, [S. l.], v. 133, n. 1, p. 77–86, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10973-017-6885-0>

PANESAR, D. K.; ZHANG, R. Performance comparison of cement replacing materials in concrete: Limestone fillers and supplementary cementing materials – A review. **Construction and Building Materials**, [S. l.], v. 251, p. 118866, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118866>

PROJECT, L. **LC3 production in Colombia**. [s. l.], 2020. Disponível em: <https://lc3.ch/2020/07/08/large-scale-lc3-production-in-colombia/>.

PUSTOVGAR, E. *et al.* Influence of aluminates on the hydration kinetics of tricalcium silicate. **Cement and Concrete Research**, [S. l.], v. 100, p. 245–262, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.06.006>

QUENNOZ, A.; SCRIVENER, K. L. Hydration of C 3A-gypsum systems. **Cement and Concrete Research**, [S. l.], v. 42, n. 7, p. 1032–1041, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2012.04.005>

RAVERDY, M., BRIVOT, F., PAILLERE, A.M. AND DRON, R. Appreciation de l'activite pouzzolanique des constituants secondaires. In: 1980, Paris. **7 th International Congress Chemical Cement**. Paris: [s. n.], 1980. p. 36–41.

RODRIGUEZ, C.; TOBON, J. I. Influence of calcined clay/limestone, sulfate and clinker proportions on cement performance. **Construction and Building Materials**, [S. l.], v. 251, p. 119050, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119050>

SANDBERG, P.; BISHNOI, S. Sulphate Optimization of Binders with Calcined Clay Using Isothermal Calorimetry. In: [S. l.: s. n.]. p. 422–426. *E-book*. Disponível em: https://doi.org/10.1007/978-94-024-1207-9_68

SCHÖLER, A. *et al.* Hydration of quaternary Portland cement blends containing blast-furnace slag, siliceous fly ash and limestone powder. **Cement and Concrete Composites**, [S. l.], v. 55, p. 374–382, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2014.10.001>

SCHULDYAKOV, K. V.; KRAMAR, L. Y.; TROFIMOV, B. Y. The Properties of Slag Cement and its Influence on the Structure of the Hardened Cement Paste. **Procedia**

Engineering, [S. l.], v. 150, p. 1433–1439, 2016. Disponível em:
<https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.07.202>

SCRIVENER, K. **Options for the future of cement**The **Indian Concrete Journal**. [S. l.: s. n.].

SCRIVENER, K. *et al.* **Calcined clay limestone cements (LC3)**. [S. l.: s. n.] Disponível em:
<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.08.017>

SCRIVENER, K. *et al.* Impacting factors and properties of limestone calcined clay cements (LC 3). **Green Materials**, [S. l.], v. 7, n. 1, p. 3–14, 2019. Disponível em:
<https://doi.org/10.1680/jgrma.18.00029>

SCRIVENER, K. L.; JOHN, V. M.; GARTNER, E. M. Eco-efficient cements: Potential economically viable solutions for a low-CO2 cement-based materials industry. **Cement and Concrete Research**, [S. l.], v. 114, n. June, p. 2–26, 2018. Disponível em:
<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.03.015>

SCRIVENER, K. L.; JUILLAND, P.; MONTEIRO, P. J. M. Advances in understanding hydration of Portland cement. **Cement and Concrete Research**, [S. l.], v. 78, p. 38–56, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.05.025>

SCRIVENER, K. L.; NONAT, A. Hydration of cementitious materials, present and future. **Cement and Concrete Research**, [S. l.], v. 41, n. 7, p. 651–665, 2011. Disponível em:
<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.03.026>

SHARMA, M. *et al.* Limestone calcined clay cement and concrete: A state-of-the-art review. **Cement and Concrete Research**, [S. l.], v. 149, n. August 2017, p. 106564, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2021.106564>

SNELLINGS, R.; MERTENS, G.; ELSSEN, J. Supplementary Cementitious Materials. **Reviews in Mineralogy and Geochemistry**, [S. l.], v. 74, n. 1, p. 211–278, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.2138/rmg.2012.74.6>

SNELLINGS, R.; SALZE, A.; SCRIVENER, K. L. Use of X-ray diffraction to quantify amorphous supplementary cementitious materials in anhydrous and hydrated blended cements. **Cement and Concrete Research**, [S. l.], v. 64, p. 89–98, 2014. Disponível em:
<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2014.06.011>

SNIC. **Roadmap Tecnológico tecnológico do cimento: potencial de redução das emissões de carbono da indústria do cimento brasileira até 2050**. [S. l.: s. n.]. Disponível em:
[https://www.dropbox.com/s/9cbtj1c9oquigf8/Roadmap Tecnológico do Cimento_Brasil.pdf?dl=0](https://www.dropbox.com/s/9cbtj1c9oquigf8/Roadmap%20Tecnol%C3%B3gico%20do%20Cimento_Brasil.pdf?dl=0).

SNIC. **Indústria do Cimento**. [S. l.: s. n.].

SNIC. **Relatório Setorial Industria do Cimento**. [S. l.: s. n.]. Disponível em: <http://snic.org.br/assets/pdf/resultados-preliminares/1625759905.pdf>.

SOURI, A. *et al.* Pozzolanic activity of mechanochemically and thermally activated kaolins in cement. **Cement and Concrete Research**, [S. l.], v. 77, p. 47–59, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.04.017>

STEPHAN, D.; WISTUBA, S. Crystal structure refinement and hydration behaviour of 3CaO·SiO₂ solid solutions with MgO, Al₂O₃ and Fe₂O₃. **Journal of the European Ceramic Society**, [S. l.], v. 26, n. 1–2, p. 141–148, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2004.10.031>

TAYLOR, H. F. . **Cement Chemistry**. [S. l.: s. n.]. *E-book*.

TCHAMO LEUSSA, C. C. *et al.* Pozzolanic activity of kaolins containing aluminum hydroxide. **Scientific Reports**, [S. l.], v. 10, n. 1, p. 2–13, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/s41598-020-70146-3>

TIRONI, A. *et al.* Kaolinitic calcined clays - Portland cement system: Hydration and properties. **Construction and Building Materials**, [S. l.], v. 64, p. 215–221, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.04.065>

UNITED NATIONS. **World Population Prospects 2019: Highlights**. [S. l.: s. n.]. Disponível em: https://population.un.org/wpp/Publications/Files/WPP2019_Highlights.pdf.

VARAJAO, A. F. D. C.; GILKES, R. J.; HART, R. D. The relationships between kaolinite crystal properties and the origin of materials for a Brazilian kaolin deposit. **Clays and Clay Minerals**, [S. l.], v. 49, n. 1, p. 44–59, 2001. Disponível em: <https://doi.org/10.1346/CCMN.2001.0490104>

VARAJÃO, A. F. D. C.; GILKES, R. J.; HART, R. D. Amorphous alumino-silicate materials in a Brazilian hydromorphic lateritic soil. **Australian Journal of Soil Research**, [S. l.], v. 40, n. 3, p. 465–481, 2002. Disponível em: <https://doi.org/10.1071/SR00008>

VIZCAÍNO, L. *et al.* Industrial trial to produce low clinker, low carbon cement. **Materiales de Construcción**, [S. l.], v. 65, n. 317, p. e045, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.3989/mc.2015.00614>

WADSÖ, L. Operational issues in isothermal calorimetry. **Cement and Concrete Research**, [S. l.], v. 40, n. 7, p. 1129–1137, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.03.017>

ZAMPIERI, V. A. Mineralogia e Mecanismos de Ativação e Reação das Pozolanas de Argilas Calcínadas. **Universidade de São Paulo. Instituto de Geociências. Programa de Pós-**

Graduação em Mineralogia e Petrologia. Dissertação de Mestrado., [S. l.], p. 212, 1989. Disponível em: <https://doi.org/10.11606/D.44.1989.tde-15092015-145928>

ZHANG, J. *et al.* Cracking behaviour and mechanism at grain boundary of gibbsite during calcination. **Ceramics International**, [S. l.], v. 46, n. 8, p. 12067–12072, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.01.248>

ZUNINO, F. **Limestone calcined clay cements (LC3): raw material processing , sulfate balance and hydration kinetics**. 2020. - École Polytechnique Fédérale de Lausanne, [s. l.], 2020.

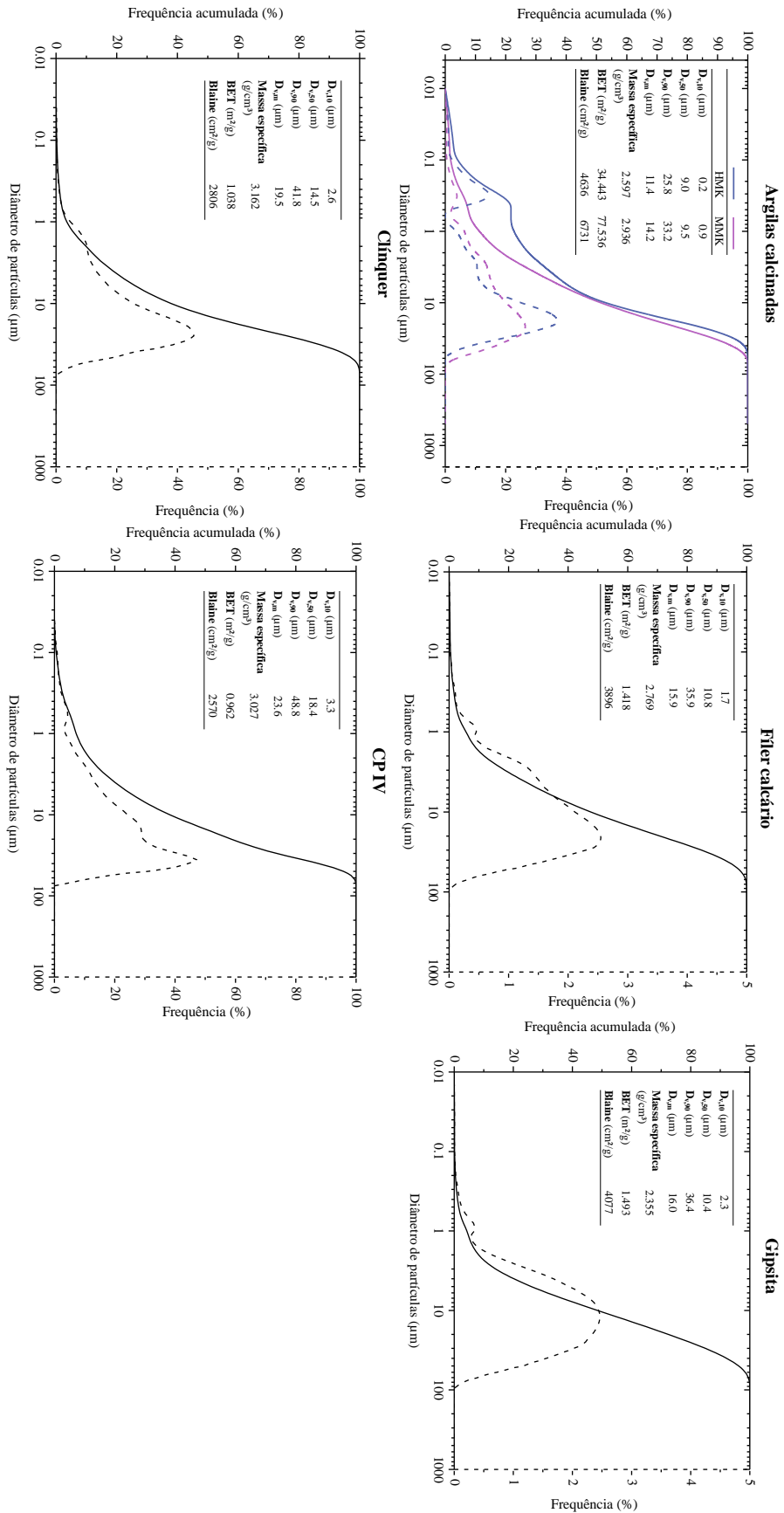
ZUNINO, F.; SCRIVENER, K. The influence of the filler effect on the sulfate requirement of blended cements. **Cement and Concrete Research**, [S. l.], v. 126, n. September, p. 105918, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.105918>

ZUNINO, F.; SCRIVENER, K. Factors influencing the sulfate balance in pure phase C3S/C3A systems. **Cement and Concrete Research**, [S. l.], v. 133, n. April, p. 106085, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2020.106085>

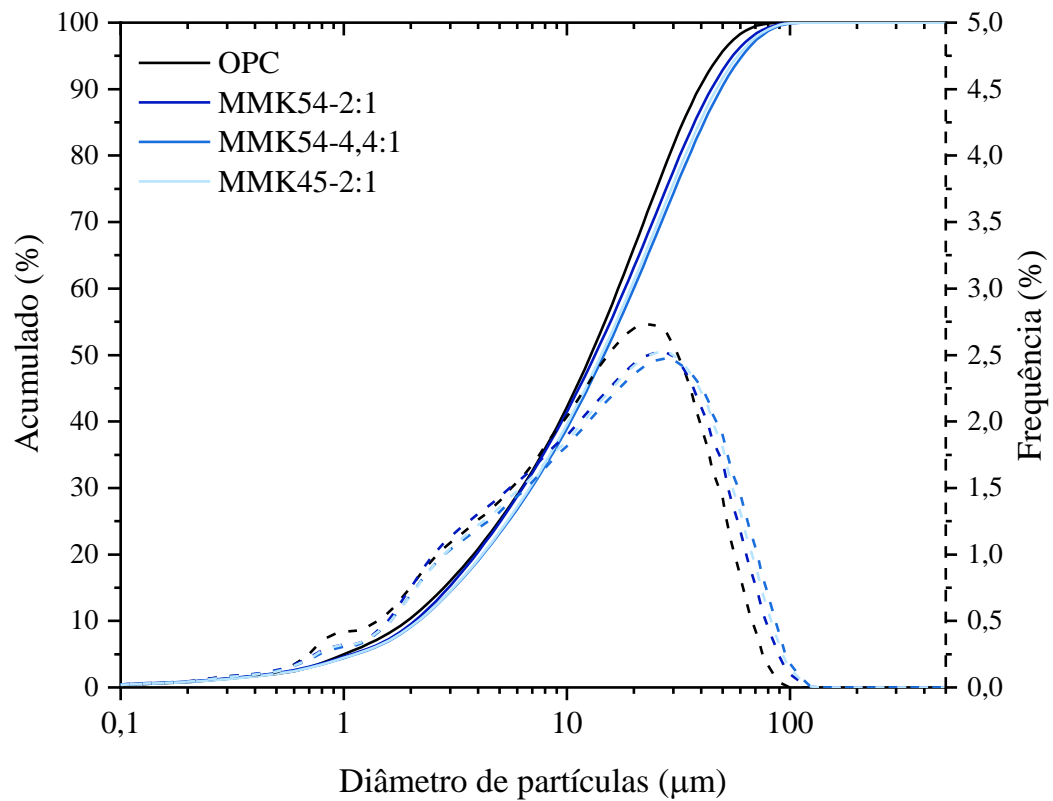
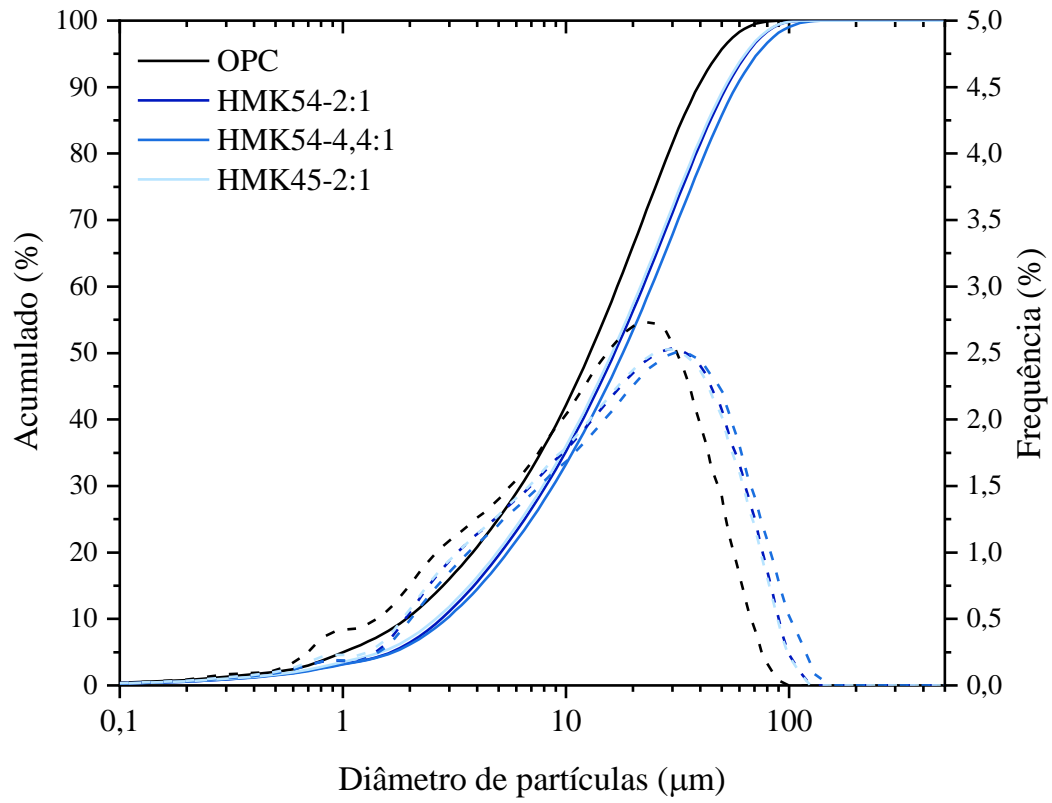
ZUNINO, F.; SCRIVENER, K. The reaction between metakaolin and limestone and its effect in porosity refinement and mechanical properties. **Cement and Concrete Research**, [S. l.], v. 140, p. 106307, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2020.106307>

**APÊNDICE A – CURVAS DE DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICAS
DOS MATERIAIS**

Curvas de distribuição granulométrica das matérias-primas.

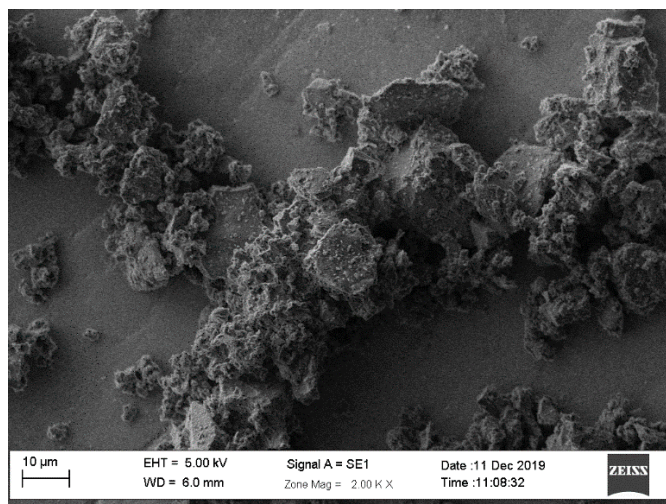
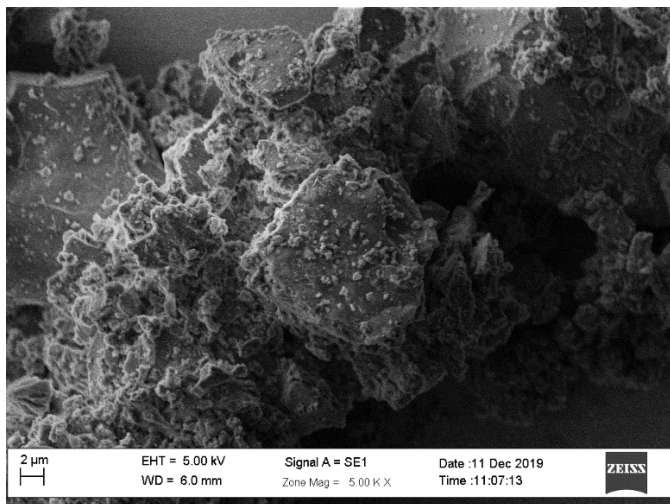


Curvas de distribuição granulométrica dos cimentos anidros.

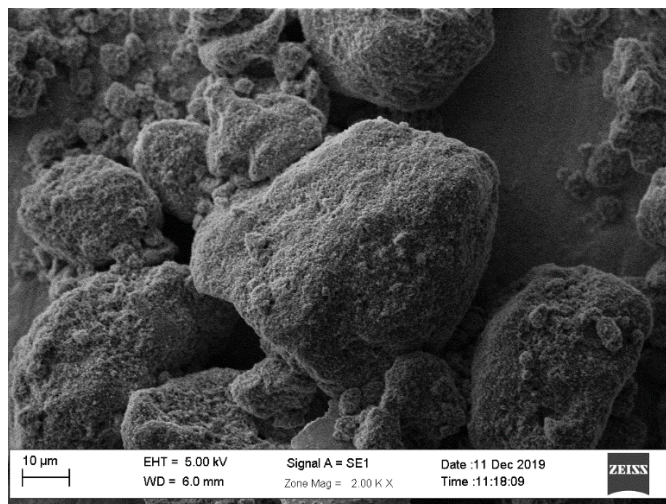
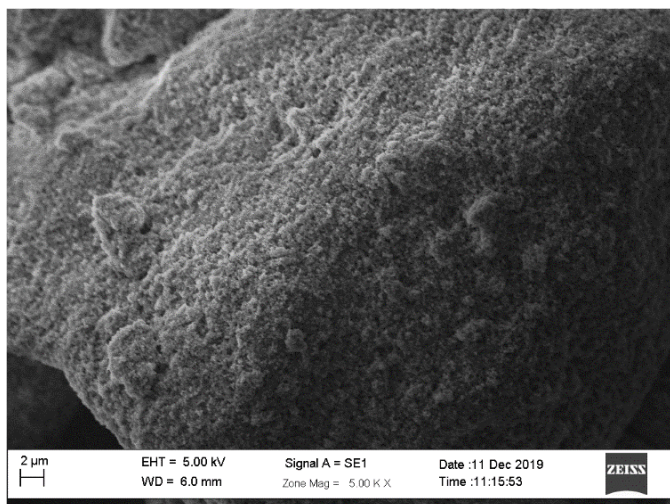


Micrografias eletrônica de varredura das argilas in natura (a) HMK e (b) MMK.

(a)


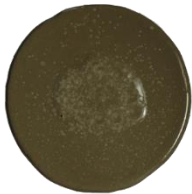



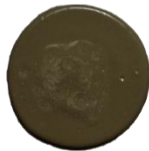




(b)















APÊNDICE B – ASPECTO VISUAL DE PASTAS DE CIMENTO
ENSAIO *MINI-SLUMP*

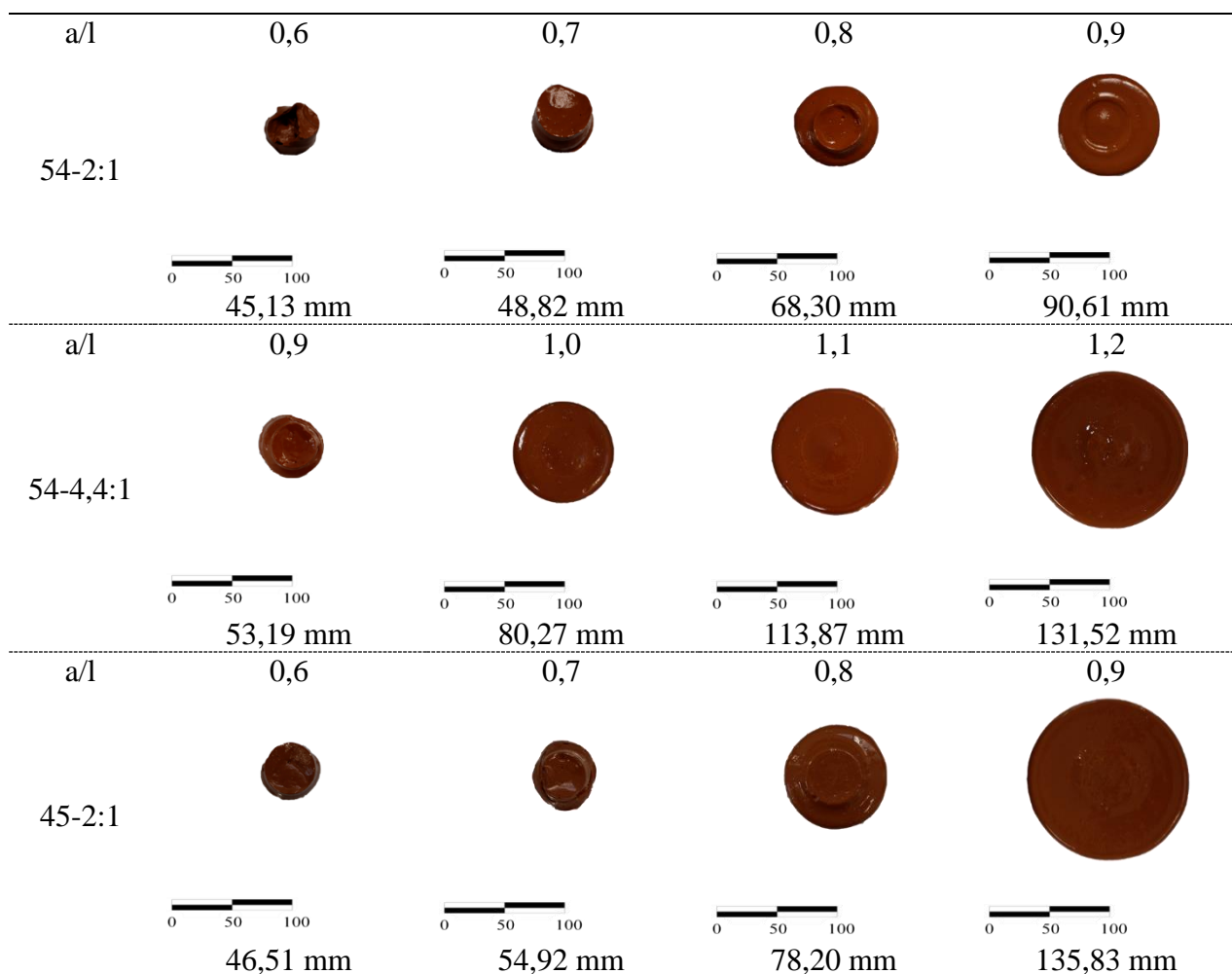
Misturas de referências OPC e CP IV.

a/l	0,4	0,5	0,6	0,7
OPC	 0 50 100 100,26 mm	 0 50 100 154,45 mm	 0 50 100 177,17 mm	 0 50 100 198,89 mm
CP IV	 0 50 100 76,77 mm	 0 50 100 116,74 mm	 0 50 100 125,37 mm	 0 50 100 163,78 mm

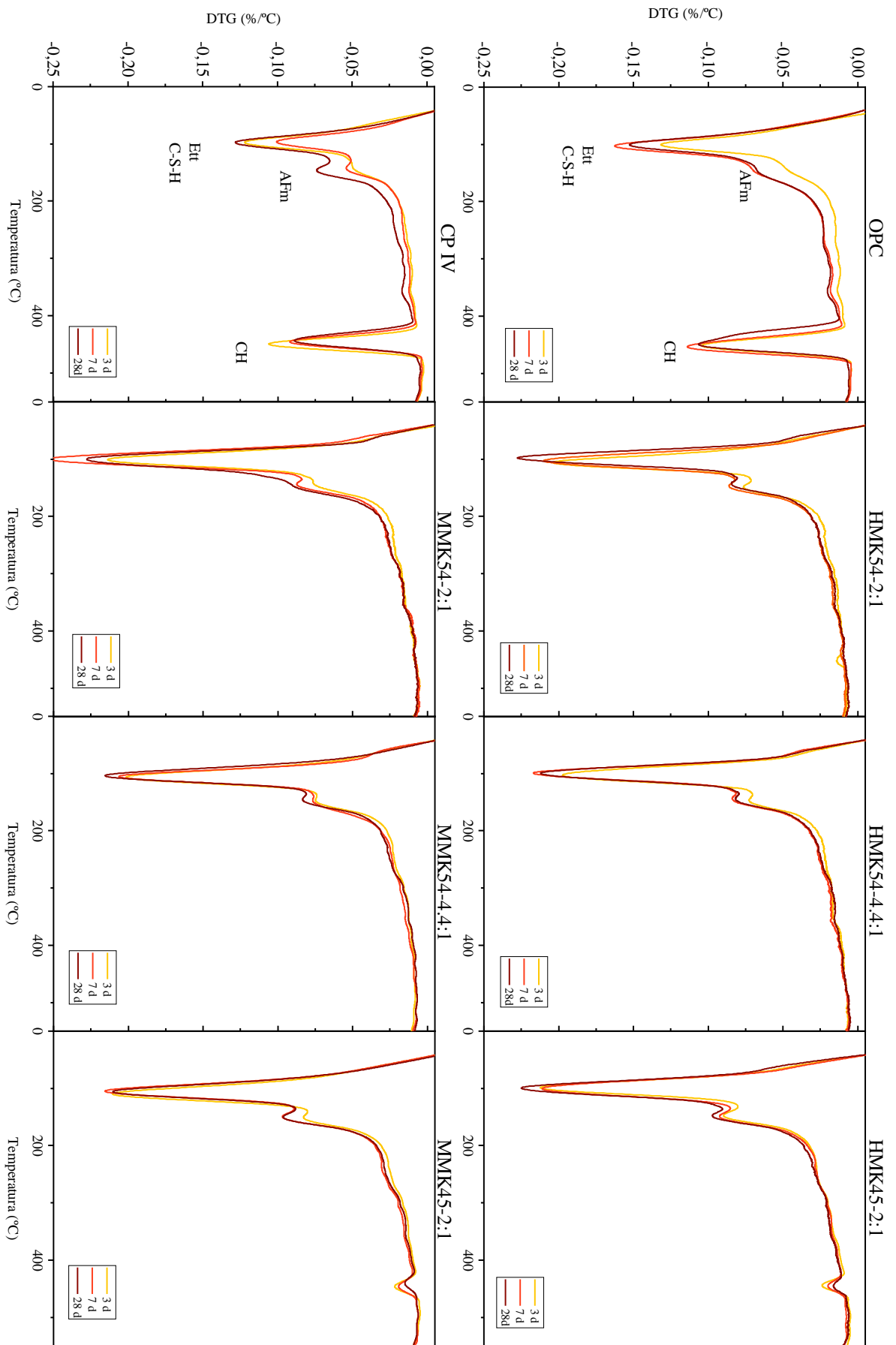
Misturas ternárias HMK.

a/l	0,6	0,7	0,8	0,9
54-2:1	 0 50 100 60,03 mm	 0 50 100 89,38 mm	 0 50 100 125,02 mm	 0 50 100 138,89 mm
54-4,4:1	 0 50 100 50,23 mm	 0 50 100 72,38 mm	 0 50 100 108,65 mm	 0 50 100 149,04 mm
45-2:1	 0 50 100 84,95 mm	 0 50 100 136,39 mm	 0 50 100 154,27 mm	 0 50 100 172,47 mm

Misturas ternárias MMK.



**APÊNDICE C – TERMOGRAMAS DAS PASTAS DE CIMENTO AOS 3,
7 E 28 DIAS**



**APÊNDICE D – RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO EM
ARGAMASSAS**

Traço	Idade	Tensão (MPa)			Traço	Idade	Tensão (MPa)		
		Individual	Média	Desvio			Individual	Média	Desvio
OPC	3 dias	28.30	27.50	0.65	CPIV	3 dias	16.15	16.18	0.10
		27.37					16.27		
		27.62					16.05		
	7 dias	26.72	34.15	1.60		7 dias	16.24	21.91	0.30
		35.44					22.20		
		35.04					21.96		
	28 dias	31.87	39.85	0.86		28 dias	21.48	30.60	1.01
		34.24					22.00		
		41.14					31.11		
		39.41					29.20		
		39.44					30.56		
		39.40					31.52		
HMK	54-2:1	24.26	23.18	0.79	MMK	54-2:1	25.26	24.91	0.30
		22.93					25.07		
		22.40					24.67		
		23.13					24.65		
		31.86					32.28		
		31.68					33.04		
	7 dias	32.14	32.16	0.56		7 dias	33.61	33.10	0.60
		32.95					33.47		
		37.72					37.02		
		41.33					40.68		
		34.83					39.22		
		38.46					40.23		
	28 dias	33.02	38.09	2.67		28 dias	27.63	39.29	1.63
		32.51					28.57		
		31.79					28.32		
		32.78					27.75		
		37.68					33.02		
		38.73					33.98		
54-4,4:1	38.72	38.58	0.64	7 dias	34.78	34.00	0.73		
	39.20				34.23				
	47.20				41.36				
	44.99				42.12				
	44.87				38.28				
	45.30				41.10				
28 dias	45.30	45.59	1.09	28 dias	41.10	40.71	1.68		
	30.38				29.14				
	28.41				30.19				
	31.95				26.93				
	29.34				30.31				
	39.07				37.59				
45-2:1	43.20	41.39	2.48	7 dias	36.66	35.32	2.31		
	39.45				32.40				
	43.84				34.64				
	46.68				45.63				
	50.68				45.08				
	45.93				44.67				
28 dias	51.40	48.67	2.76	28 dias	45.10	45.12	0.39		