UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO

CENTRO TECNOLÓGICO

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL

ÁLVARO AVILA FRANKLIN MENDES

CONTRIBUIÇÃO À AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO TÉCNICO E AMBIENTAL DE CIMENTOS COM ELEVADOS TEORES DE ADIÇÕES MINERAIS

Vitória

2020

ÁLVARO AVILA FRANKLIN MENDES

CONTRIBUIÇÃO À AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO TÉCNICO E AMBIENTAL DE CIMENTOS COM ELEVADOS TEORES DE ADIÇÕES MINERAIS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil do Centro Tecnológico da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil, na área de concentração Construção Civil.

Orientadora: Profª Dra Maristela Gomes da Silva

Vitória

2020

ÁLVARO AVILA FRANKLIN MENDES

CONTRIBUIÇÃO À AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO TÉCNICO E AMBIENTAL DE CIMENTOS COM ELEVADOS TEORES DE ADIÇÕES MINERAIS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil do Centro Tecnológico da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil, na área de concentração Construção Civil.

COMISSÃO EXAMINADORA

_____

Profª Dra Maristela Gomes da Silva

Universidade Federal do Espírito Santo

Orientadora

_____

Profª Dra Geilma Lima Vieira

Universidade Federal do Espírito Santo

Examinadora Interna

_____

Profª Dra Sayonara Maria de Moraes Pinheiro

Universidade Federal do Espírito Santo

Examinadora Externa

MENDES, Álvaro Avila F.

Contribuição à avaliação do desempenho técnico e ambiental de cimentos com elevados teores de adições minerais; Álvaro Avila Franklin Mendes – 2020 – 150 f.

Orientadora: Maristela Gomes da Silva.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Espírito Santo , Centro Tecnológico.

1. Cimento *Portland.* 2. Adições minerais. 3.Cimentos ternários e quaternários.

I. MENDES, Álvaro Avila F. II. – Universidade Federal do Espírito Santo. III-Título

AGRADECIMENTOS

À Prof.ª Dr.ª Maristela Gomes da Silva, por ter me aceitado como orientando, pelas orientações, pelo auxílio incondicional ao longo da pesquisa, e, principalmente, por dar sempre bons exemplos de profissionalismo.

Às Prof.as Dr.as Geilma Lima Vieira e Sayonara Maria de Moraes Pinheiro, por todo conhecimento e experiências compartilhadas ao longo das disciplinas do mestrado, e, também, pela solicitude e paciência sempre que necessitei de ajuda.

A todos os professores do PPGEC pelos ensinamentos.

Aos colegas de mestrado e técnicos do Laboratório de Ensaios em Materiais de Construção LEMAC-UFES por sempre estarem presentes.

À ABCP e o IFES Campus Vitória por toda ajuda e disponibilidade. Também agradeço às empresas Cimentos Mizu, Votorantim Cimentos e LafargeHolcim pela doação dos materiais essenciais a realização desta pesquisa.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001, que propiciou uma bolsa de estudos ao longo desta pesquisa.

Aos meus pais, Agripino e Marcia, por tudo.

À minha esposa Marcella, por todo suporte e apoio.

E a Deus por me guiar a mais uma conquista.

CONTRIBUIÇÃO À AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO TÉCNICO E AMBIENTAL DE CIMENTOS COM ELEVADOS TEORES DE ADIÇÕES MINERAIS[1]

Álvaro Avila Franklin Mendes[2]

Resumo

Considerando os desafios de produção de cimento em um cenário de necessidade de redução de impactos ambientais, o uso de adições minerais permite, além de alcançar vantagens técnicas, diminuir as emissões de gases de efeito estufa, bem como reduzir a extração de jazidas esgotáveis e o uso de combustíveis fósseis. Diante deste cenário, existe uma tendência mundial de normalização de cimentos compostos constituídos por mais de um tipo de adição mineral, resultando em sistemas ternários e quaternários com baixo fator de clínquer. Nesta dissertação, foram estudados treze cimentos com fatores de clínquer variando de 40% a 50%, constituídos pela combinação de pelo menos dois tipos de adições minerais, quais sejam escória de alto-forno, cinza volante, argila calcinada e fíler calcário. Os cimentos foram estudados quanto ao desempenho físico, químico, mecânico e ambiental. Para o desempenho físico, químico e mecânico foram avaliados o atendimento aos requisitos obrigatórios e critérios da ABNT NBR 16697:2018. Para o desempenho ambiental foram estimadas as emissões de GEE (em CO_{2eq}) por meio de avaliação de ciclo de vida, verificando as recomendações para redução de emissão de CO_2 para a indústria nacional de cimento, traçadas no *Cement Technology Roadmap Brazil para 2050*. Os resultados mostraram que dez dos cimentos estudados atenderam aos critérios e requisitos obrigatórios descritos na ABNT NBR 16697:2018, enquanto os outros três, com maior teor de fíler calcário, não atenderam quanto à perda ao fogo. Dentre os cimentos estudados, destacou-se o constituído pela combinação de argila calcinada, escória de alto-forno e fíler calcário, que apresentou resistência à compressão aos 3 dias próxima a 23MPa e 41MPa aos 28 dias de idade, comprovando que há sinergia entre as adições minerais, explorada nesse cimento quaternário. Destaca-se, também, o cimento constituído pela combinação de argila calcinada e fíler calcário, na proporção prevista para o *Limestone Calcined Clay Cement (*LC3), que apresentou resistência à compressão aos 3 dias próxima a 29MPa e 41MPa aos 28 dias de idade, porém a emissão de GEE associada a este ligante não atende as recomendações traçadas no Cement Technology Roadmap Brazil para 2050. É digno de nota que alguns cimentos podem apresentar emissões superiores a recomendação, desde que o cimento produzido e consumido, em média, atenda a recomendação.

Palavras-Chaves: Cimento *Portland*, adições minerais, cimentos ternários e quaternários.

---

[1] Esta dissertação é orientada pela Prof[a]. Maristela Gomes da Silva, professora titular do Departamento de Engenharia Civil da UFES, email: margomes.silva@gmail.com

[2] Email: alvaro_afm2@hotmail.com, mestrando do Curso de Mestrado em Engenharia Civil da Universidade Federal do Espírito Santo

CONTRIBUTON TO TECHNICAL AND ENVIRONMENTAL ASSESSEMENT OF CEMENTS BLENDS WITH HIGH VOLUME OF SUPPLEMENTARY CEMENTITIOUS MATERIALS (SCMS)

Álvaro Avila Franklin Mendes

Abstract

Regarding the cement production challenges in a demanding scenario to reduce environmental impacts, the use of mineral additions allows, in addition to achieving technical advantages, to reduce greenhouse gases emissions, the depletion of non-renewable resources and the fossil fuels use. In view of this scenario, there is a worldwide trend towards the normalization of composite cements produced with more than one type of mineral addition, resulting in ternary and quaternary cements with a low-clinker factor. In this dissertation, thirteen binders with clinker factors ranging from 40% to 50% were studied, constituted by the combination of at least two types of mineral additions, namely blast-furnace slag, fly ash, calcined clay and limestone filler. The binders were studied for physical, chemical, mechanical and environmental performance. For physical, chemical and mechanical performance, the mandatory requirements and criteria of ABNT NBR 16697: 2018 were evaluated. For environmental performance, GHG emissions (in CO_{2eq}) were estimated through life cycle assessment, and verified with the national cement industry recommendations for reducing CO_2 emissions , outlined in the Cement Technology Roadmap Brazil for 2050. The results showed that ten of the studied binders met the mandatory criteria and requirements described in ABNT NBR 16697: 2018, while the other three, with a higher limestone content, did not meet the loss on ignition criterion. Among the studied binders, the highlight was the combination of calcined clay, blast-furnace slag and limestone filler, which presented compressive strength at 3 days close to 23MPa and 41MPa at 28 days of age, proving that there is synergy between the mineral additions, explored in this quaternary cement. Furthermore, it is noteworthy the binder constituted by the combination of calcined clay and limestone filler, in the proportion provided by Limestone Calcined Clay Cement (LC3), which presented compressive strength at 3 days close to 29MPa and 41MPa at 28 days of age; however, the emission associated with this binder does not meet the recommendations outlined in the Cement Technology Roadmap Brazil for 2050. Some cements may present emissions higher than the recommendation, provided that the cement produced and consumed, on average, meets the recommendation.

Keywords: Portland Cement, Supplementary Cementitious Materials, ternary and quaternary blends.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Linhas de pesquisa da área de construção civil do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil.....24

Figura 2 – Etapas do processo de fabricação do cimento.....27

Figura 3 – Uso e estimativa de disponibilidade das adições minerais.....32

Figura 4 – Cristais hexagonais típicos de monossulfoaluminato de cálcio hidratado e cristais aciculares de etringita identificados por microscopia eletrônica de varredura por elétrons secundários.....41

Figura 5 - Micrografia de pasta de cimento onde se observa a presença de portlandita (obtidas por elétrons secundários).....43

Figura 6 – Micrografia evidenciando a formação de C-S-H (obtidas por elétrons secundários).....43

Figura 7 – Micrografia que evidencia a formação de cristais de portlandita (CH) nos poros e o C-S-H (obtidas por elétrons secundários).....44

Figura 8 - Curva de evolução da resistência à compressão das fases do clínquer Portland.....44

Figura 9 - Estimativa de emissão de gases de efeito estufa (em CO_{2eq}) e aplicação da recomendação da redução proposta no Technology Roadmap - Low-Carbon Transition in the Cement Industry (WBCSD, 2018).....57

Figura 10 - Estimativa de emissão de gases de efeito estufa (em CO_{2eq}) e aplicação de recomendação de redução propostas no Cement Technology Roadmap - Potential for reduction of carbon emissions for the Brazilian Cement Industry by 2050 (SNIC, 2019).....57

Figura 11 - Fluxograma das etapas da pesquisa.....60

Figura 12 – Argila calcinada “vermelha” e “cinza”.....66

Figura 13 - Impacto de cada alternativa considerando o potencial de redução das emissões acumuladas de 2020 a 2050 sugerido no Brazilian Cement Technology Roadmap.....77

Figura 14 - Emissão de GEE (em CO_{2eq}) em diversos cenários para 2050 79

Figura 15 – Misturador mecânico (I) e moldagem dos corpos-de-prova (II).....84

Figura 16 - Distribuição granulométrica do cimento CP V-ARI utilizado na pesquisa88

Figura 17 - Distribuição granulométrica da argila calcinada utilizada nesta pesquisa 93

Figura 18 - Micrográfia da argila calcinada utilizada nesta pesquisa (obtida por elétrons secundários) 95

Figura 19 - Difratograma de raios X da argila calcinada 95

Figura 20 - Distribuição granulométrica do fíler calcário utilizado nesta pesquisa 96

Figura 21 – Micrografias do fíler calcário utilizado (obtidas por elétrons secundários) 98

Figura 22 - Difratograma de raios X do fíler calcário utilizado 99

Figura 23 - Distribuição granulométrica da escória de alto-forno utilizada 102

Figura 24 – Micrografia da escória de alto-forno moída (obtidas por elétrons secundários).....102

Figura 25 - Difratograma de raios X da escória de alto-forno.....103

Figura 26 - Distribuição granulométrica da cinza volante utilizada nesta pesquisa.104

Figura 27 - Micrografia da cinza volante utilizada nesta pesquisa (obtidas por elétrons secundários) 105

Figura 28 - Difratograma de raios X da cinza volante utilizada nesta pesquisa 106

Figura 29 - Emissão de GEE (em CO_{2eq}) dos cimentos em $kgCO_{2eq}$ / tonelada de cimento e a emissão máxima considerando as recomendações do *Brazilian Cement Technology Roadmap* (SNIC, 2019), decorrentes apenas da contribuição das adições minerais 108

Figura 30 – Resultado do resíduo insolúvel dos cimentos estudados nesta pesquisa 110

Figura 31 – Perda ao fogo dos cimentos estudados nesta pesquisa 111

Figura 32 - Teor de óxido de magnésio dos cimentos estudados nesta pesquisa ..112

Figura 33 - Teor de Trióxido de enxofre dos cimentos estudados nesta pesquisa..114

Figura 34 – Índice de finura dos cimentos estudados nesta pesquisa 115

Figura 35 – Tempo de início de pega dos cimentos estudados nesta pesquisa 116

Figura 36 – Quantidade de água para atingir a consistência normal dos cimentos estudados nesta pesquisa.....118

Figura 37 – Expansibilidade a quente dos cimentos estudados nesta pesquisa.....119

Figura 38 – Resultados medios da resistência à compressão dos cimentos estudados nesta pesquisa nas idades de 3 (a), 7 (b) e 28 (c) dias, utilizando o método descrito na ABNT NBR 7215:2019. 120

Figura 39 - Resistência à compressão média e desvio padrão dos cimentos estudados aos 3, 7 e 28 dias de idade.....122

Figura 40 – Índice de consistência dos cimentos estudados nesta pesquisa 126

Figura 41 - Indicador ambiental relacionando a emissão de GEE (em CO_{2eq}) por tonelada de cimento produzida por resistência à compressão aos 28 dias de idade 128

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Principais fases do cimento no processo de hidratação.....45

Quadro 2 - Fatores e variáveis de controle considerados no calculo da emissão de GEE (em CO_{2eq}) nos cimentos estudados nesta pesquisa 80

Quadro 3 - Fatores e variáveis de controles adotados na avaliação da propriedade mecânica dos cimentos estudados nesta pesquisa 81

Quadro 4 - Fatores e variáveis de controle das características e propriedades físicas e químicas dos cimentos estudados nesta pesquisa 81

Quadro 5 - Grau de vitrificação e índice de refração da escória de alto-forno utilizada nesta pesquisa 101

Quadro 6 – Posicionamento dos cimentos estudados em relação aos cimentos normalizados 121

Quadro 7 – Resultado em ordem decrescente de acordo com o teste Tukey e Duncan 124

Quadro 8 – Posicionamento dos cimentos estudados em relação aos requisitos definidos pela ABNT NBR 16697 e indicador ambiental 129

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Tipos e teores de adições minerais permitidos pela ABNT NBR 16697:2018. 31

Tabela 2 - Comparação da composição química das escórias básicas de alto-forno e do cimento *Portland* 34

Tabela 3 - Composição química de cinzas volantes nacionais. 36

Tabela 4 – Pesquisas em cimentos com elevados teores de adições minerais em substituição ao clínquer.....52

Tabela 5 – Métodos de ensaio, requisitos obrigatórios e critérios químicos, físicos e mecânico do cimento CP V-ARI 62

Tabela 6 - Compostos do cimento a partir da equação de Bogue.....64

Tabela 7 – Teor de clínquer e de adições minerais dos cimentos estudados nesta pesquisa.....72

Tabela 8 - Fatores de emissão de GEE (em CO_{2eq}) e emissões líquidas de GEE (em CO_{2eq}) evitadas pela substituição de 1t de clínquer por 1t de diferentes adições minerais e de sulfato de cálcio 76

Tabela 9 - Recomendação para redução da emissão específica de CO_2 pelo setor cimenteiro nacional até 2050 e a contribuição esperada para as adições minerais, a partir do Brazilian Cement Technology Roadmap 77

Tabela 10 - Estimativas de produção de cimento e clínquer no Brasil até 2050 (em milhões de toneladas) 78

Tabela 11 - Estimativas das porcentagens médias dos constituintes do cimento produzido no Brasil em 2014.....78

Tabela 12 - Ensaios e número de corpos-de-prova para avaliação das propriedades físicas, químicas e mecânicas dos cimentos estudados nesta pesquisa 80

Tabela 13 – Requisitos obrigatórios e critérios químicos, físicos e mecânicos do cimento CP V-ARI e resultado da caracterização do cimento utilizado nesta pesquisa 87

Tabela 14 – Massa específica e superfície específica Blaine do CP V-ARI utilizado na pesquisa.....88

Tabela 15 – Composição química CP V-ARI utilizado nesta pesquisa e do CP V-ARI utilizado por Hoppe Filho et al. (2015) 89

Tabela 16 – Compostos do cimento utilizado na pesquisa a partir da equação de Bogue 90

Tabela 17 - Composição química das argilas calcinadas “cinza” e “vermelha” 91

Tabela 18 – Teores de SiO_2, Al_2O_3 e Fe_2O_3 em argilas calcinadas utilizadas em diversas pesquisas 92

Tabela 19 - Massa específica e superfície específica Blaine da argila calcinada utilizada nesta pesquisa 94

Tabela 20 – Composição química do fíler calcário utilizado nesta pesquisa 97

Tabela 21 – Teores de CaO e MgO e perda ao fogo encontradas no fíler calcário em diversas pesquisas 97

Tabela 22 - Massa específica, superfície específica Blaine e o percentual de material retido nas peneiras 45 e 75 µm do fíler calcário utilizado nesta pesquisa 98

Tabela 23 - Composição química da escória granulada de alto-forno utilizada nesta pesquisa 100

Tabela 24 - Teores de SiO_2, Al_2O_3, CaO e MgO de escórias de alto-forno utilizadas em diversas pesquisas 100

Tabela 25 - Massa específica, superfície específica Blaine e material retido nas peneiras 45 e 75 µm da escória de alto-forno utilizada 101

Tabela 26 - Composição química da cinza volante utilizada nesta pesquisa 104

Tabela 27 - Teores de SiO_2, Al_2O_3 e Fe_2O_3 das cinzas volantes utilizadas em diversas pesquisas 105

Tabela 28 - Massa específica e superfície específica Blaine da cinza volante utilizada nesta pesquisa 106

Tabela 29 – Teor de clínquer e de adições minerais dos cimentos estudados nesta pesquisa 107

LISTA DE EQUAÇÕES

$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$ - Equação 1 29

$C3A + 3CSH2 + 26H \rightarrow C6AS3H32$ - Equação 2 40

$C6AS3H32 + 2C3A + 4H \rightarrow 2C4ASH3$ - Equação 3 40

$2C3S + 6H \rightarrow C3S2H3 + 3CH$ - Equação 4 41

$2C2S + 4H \rightarrow C3S2H3 + CH$ - Equação 5 41

Pozolana + *CH* + $H_2O \rightarrow$ *C-S-H (reação pozolânica)* - Equação 6 47

$Fe = Ec - Ele$ - Equação 7 75

Emissão = Ec*Pc + ∑Eo (Pc*Fe) - Equação 8 75

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABCP - Associação Brasileira de Cimento *Portland*

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

ACV – Avaliação de Ciclo de Vida

CSI – *The Cemente Sustainability Initiative*

DRX – Difração de raio x

IEA – *International Energy Agency*

INT – Instituto Nacional de Tecnologia

IPT – Instituto de Pesquisa e Tecnologia

LEMAC – Laboratório de Material de Construção Civil

NBR – Norma Brasileira Regulamentadora

SNIC – Sindicato Nacional da Indústria do Cimento

t - tonelada

WBCSD – *World Business Council For Sustainable Development*

LISTA DE SÍMBOLOS

$2C_4ASH_{32}$ – Monossulfoaluminato de Cálcio Hidratado

$2CaO.SiO_2$ ou C_2S– Silicatos dicálcicos ou Belita

$3CaO.Al_2O_3$ ou C_3A – Aluminatos tricálcicos ou Aluminato

$3CaO.SiO_2$ ou C_3S – Silicatos tricálcicos ou Alita

$4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$ ou C_4AF – Ferroaluminatos tetracálcicos ou Ferrita

Al_2O_3 – Óxido de Alumínio

$C_{12}A_7$ – Mayenita

C_4AF – Ferro aluminato Tricálcio

C_6ASH_{32} – Etringita

$Ca(OH_2)$ – C-H – Hidróxido de Cálcio – portlandita

CaO – Óxido de Cálcio

$CaSO_4$ – Anidrita

$CaSO_4.1/2H_2O$ – Bassanita

$CaSO_4.2H_2O$ – Gipsita

CO_2 – Dióxido de carbono

CO_{2e} – Dióxido de carbono equivalente

C-S-H – Silicato de Cálcio Hidratado

Fe_2O_3 – Óxido de Ferro

K_2O - Óxido de potássio

K_2SO_4 – Arcanita

$K_2SO_4.2CaSO_4$ - Langbeinita cálcica

MgO – Periclásio

Na_2O - Óxido de sódio

SiO_2 – Dióxido de Silicio

Sumário

1 INTRODUÇÃO 20

1.1 JUSTIFICATIVA 21

1.2 OBJETIVOS 23

1.2.1 Geral 23

1.2.2 Específicos 23

1.3 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO 23

1.4 FORMULAÇÃO DA PESQUISA 24

1.4.1 Grande Área de Atuação 24

2 ADIÇÕES MINERAIS NA PRODUÇÃO DE CIMENTO PORTLAND 26

2.1 INTRODUÇÃO 26

2.2 PROCESSO DE PRODUÇÃO DE CIMENTO PORTLAND 26

2.3 IMPACTOS AMBIENTAS NA FABRICAÇÃO DO CIMENTO 29

2.4 PRINCIPAIS ADIÇÕES MINERAIS USADAS NA PRODUÇÃO DE CIMENTOS 30

2.4.1 A escória de alto-forno 32

2.4.2 A cinza volante 35

2.4.3 O fíler calcário 37

2.4.4 A argila calcinada 38

2.5 HIDRATAÇÃO DO CIMENTO PORTLAND E A INFLUÊNCIA DAS ADIÇÕES 38

2.5.1 Hidratação do clínquer 38

2.5.2 Influência das adições minerais na hidratação do cimento 46

2.6 FUTURO DAS ADIÇÕES MINERAIS NO CIMENTO 50

2.7 O PAPEL DAS ADIÇÕES MINERAIS NAS AÇÕES ESTRATÉGICAS PARA REDUÇÃO DAS EMISSÕES DE CO_2 DA INDÚSTRIA DE CIMENTO. 53

2.8 CONSIDERAÇÕES FINAIS SOBRE O CAPÍTULO 58

3 ABORDAGEM METODOLÓGICA 59

3.1 INTRODUÇÃO 59

3.2 PROGRAMA EXPERIMENTAL E PLANEJAMENTO ESTATISTICO 59

3.2.1 Etapas experimentais 61

3.3 FATORES E VARIÁVEIS CONSIDERADAS 80

3.4 MÉTODOS DE ENSAIO.....81

3.4.1 Avaliação das propriedades físicas, mecânicas e químicas 81

3.5 CONSIDERAÇÕES FINAIS 86

4 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS 87

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS 87

4.1.1 Cimento CP V-ARI 87

4.1.2 Argila Calcinada.....90

4.1.3 Fíler Calcário.....96

4.1.4 Escória de Alto-forno 99

4.1.5 Cinza Volante.....103

4.2 DEFINIÇÃO DOS PERCENTUAIS DE CLÍNQUER E ADIÇÕES MINERAIS PARA A COMPOSIÇÃO DOS CIMENTOS 106

4.3 CALCULO DA EMISSÃO DE GEE (EM CO_{2EQ}) DOS CIMENTOS 107

4.4 AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES QUÍMICAS, FÍSICAS E MECÂNICAS 109

4.4.1 Avaliação das propriedades químicas 109

4.4.2 Avaliação das propriedades físicas.....115

4.4.3 Avaliação da propriedade mecânica 119

4.5 INDICADOR AMBIENTAL 127

4.6 CONSIDERAÇÕES FINAIS SOBRE O CAPÍTULO 130

5 CONCLUSÕES 131

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA 138

Anexo 1: Tabelas Estatísticas 158

Anexo 2: 166

1 INTRODUÇÃO

O concreto é o material mais utilizado na construção de pontes, edifícios, rodovias, habitações e, em diversas outras aplicações. Seus principais constituintes são os agregados (graúdo e miúdo), o cimento e a água, podendo receber também aditivos químicos e adições minerais.

Na produção do concreto, os principais impactos ambientais gerados estão associados à depleção de recursos não renováveis, consumo de água e energia, geração de resíduos e emissões atmosféricas. Destes impactos, é importante destacar que, no processo de fabricação do cimento, cada tonelada produzida é responsável pela emissão aproximada de 600 kg de CO_2, que, juntamente com outros gases de efeito estufa, contribui para o potencial de aquecimento global (SNIC, 2013).

A indústria do cimento contribui atualmente com cerca de 7% das emissões de dióxido de carbono (CO_2) em nível global e tem o terceiro maior consumo de energia na área industrial. Evidencia-se, portanto, a necessidade de alternativas para a produção de cimento com menores impactos ambientais. Nessa direção, há algum tempo, este setor industrial já sinaliza a necessidade de tomar medidas para reduzir a emissão de CO_2 associada à sua produção, fortemente influenciado pela *The Cement Sustainability Initiative* (CSI) (WBCSD, 2018).

Para desenvolver este movimento e construir uma colaboração mundial, a *International Energy Agency* (IEA), a *The Cement Sustainability Initiative* (CSI) e o *World Business Council For Sustainable Development* (WBCSD) desenvolveram roteiros específicos para produção de cimentos com menor emissão de CO_2, sendo o primeiro deles publicado em 2009 e revisto em 2018 (WBCSD, 2009; WBCSD, 2018).

No Brasil, a influência do cenário internacional e a preocupação com os impactos ambientais motivaram a indústria de cimento a elaborar *o Cement Technology Roadmap - Potential for reduction of carbon emissions for the Brazilian Cement Industry by 2050* (SNIC, 2019), nesta dissertação chamado de *Brazilian Cement Technology Roadmap*, sob a liderança da Associação Brasileira de Cimento Portland (ABCP) e do Sindicato Nacional da Indústria de Cimento (SNIC), em parceria com o

World Business Council For Sustainable Development (WBCSD) e com a *International Energy Agency* (IEA).

Esse mapeamento propõe trajetórias e recomendações para redução da emissão específica de CO_2 para o setor cimenteiro nacional até 2050, em sintonia com o esforço global de acelerar a transição rumo a uma economia de baixo carbono, que permita que o aumento estimado para a temperatura não ultrapasse a 2°C até o final deste século (SNIC, 2019).

Buscam-se alternativas para melhorar o desempenho ambiental da indústria de cimento, seja por meio da recuperação de calor residual, da utilização de combustíveis e de matérias-primas alternativas, da melhoria da eficiência térmica e elétrica ou da substituição parcial de clínquer. Dentre todas as soluções propostas, atualmente, a substituição de clínquer por adições minerais provou ser a mais eficaz para reduzir emissão de CO_2 (KRISHNAH et al., 2015; BERRIEL et al., 2015).

A adição mineral como substituto do clínquer apresenta inúmeras vantagens técnicas relacionadas com as propriedades do concreto (SILVA, BATTAGIN, GOMES, 2017). Para permitir elevados teores de substituição de clínquer, tem-se estudado a possibilidade de cimentos ternários e quaternários com adições minerais combinadas (KRISHNAN et al., 2015; SKIBSTED, SNELLINGS, 2019).

Além de todas as preocupações ambientais associadas à produção, o cimento necessita possuir características e propriedades que permitam a sua utilização. No Brasil, deve atender aos requisitos técnicos previstos na ABNT NBR 16.697:2018 – Cimento *Portland* - Requisitos (ABNT, 2018).

Assim o estudo de cimentos com alto teor de substituição do clínquer por adições minerais constitui a linha geral de objetivo desta dissertação.

1.1 JUSTIFICATIVA

A produção de cimentos *Portland* com substituições de clínquer por adições minerais com baixa intensidade de carbono (ou seja, baixo CO_2 incorporado) representa uma das áreas chave para contribuir na redução das emissões de gases de efeito estufa na produção cimento.

Atualmente, as adições minerais estão sendo amplamente utilizadas para a substituição parcial do clínquer, muitas vezes por meio de combinações entre elas,

dando origem aos chamados cimentos binários, ternários e quaternários, com baixos fatores de clínquer (KRISHNAN et al., 2015).

O emprego de adições minerais como substituto do clínquer na fabricação de cimento é uma das abordagens consideradas para reduzir a emissão de CO_2 na produção de cimento proposta no *Brazilian Cement Technology Roadmap* (SNIC, 2019).

Segundo Silva, Battagin, Gomes (2017), vários países já possuem regulamentação para o uso de adições minerais no cimento. O continente europeu é referência, possuindo 39 (trinta e nove) tipos diferentes de cimento normalizados (prEN 197-1: 2019). A prEN197-1:2019 ainda permite a utilização de adições minerais combinadas, como é o caso do CEM II/A-M e CEM II/B-M, dentro dos limites previstos.

Tecnicamente, a utilização de adições minerais contribui para o aumento de durabilidade, particularmente quando são utilizadas pozolanas e escória de alto-forno. Outra justificativa para seu emprego está na dimensão econômica, pois a adição mineral tem custos e preços menores quando comparados ao clínquer *Portland* (SILVA, BATTAGIN, GOMES, 2017). Além disso, o uso de adições minerais se mostra oportuno devido à economia de escala, disponibilidade de matérias-primas e confiança no mercado no seu emprego (SCRIVENER et al., 2018b).

Neste cenário, em que cimentos ternários e quaternários se apresentam como alternativas para a redução da emissão de CO_2 na produção de cimento, sem perder as características e propriedades desejadas para o material, esta dissertação tem como objetivo contribuir com a avaliação de desempenho técnico e ambiental de cimentos com elevados teores de adições minerais (escória de alto-forno, cinza volante, fíler calcário e argila calcinada), em cimentos ternários e quaternários, podendo ainda ocorrer o emprego de mais de três tipos de adições.

Para avaliação do desempenho ambiental é considerado o atendimento da redução de emissão de gases de efeito estufa (GEE), derivada da sugestão de redução da emissão de CO_2 para a produção de cimento em 2050, com base no *Cement Technology Roadmap - Potential for reduction of carbon emissions for the Brazilian Cement Industry by 2050*, publicado em 2019 (SNIC, 2019).

O *Brazilian Cement Technology Roadmap* (SNIC, 2019) apresenta alternativas de mitigação, onde pode-se perceber a importância das adições minerais para contribuição da redução das emissões de CO_2 no Brasil, que responde por 69% do potencial de redução acumulado de 2020 a 2050 (SNIC, 2019).

Já com relação ao desempenho técnico, a avaliação será fundamentada no atendimento de critérios especificados na ABNT NBR 16697:2018.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Geral

O objetivo desta dissertação é contribuir com a avaliação de cimentos com elevados teores de adições minerais, que atendam a critérios de desempenho ambiental e técnico.

1.2.2 Específicos

- discutir a caracterização das adições minerais utilizadas (escória de alto-forno, cinza volante, fíler calcário e argila calcinada).

- investigar a emissão de GEE (em CO_{2eq}) dos cimentos com elevados teores de adições minerais combinadas estudados e verificar o atendimento das recomendações derivadas do *Brazilian Cement Technology Roadmap* definidas para 2050.

- estudar o efeito da interação das adições minerais combinadas com base nos requisitos definidos pela ABNT NBR 16697:2018.

1.3 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

A dissertação está estruturada em 5 (cinco) capítulos. No Capítulo 1, apresenta-se os cimentos com elevados teores de adições minerais, como alternativa para atender às recomendações de redução das emissões de GEE na indústria do cimento. São apresentadas a justificativa e os objetivos desta dissertação, além da estrutura da dissertação e o seu enquadramento na área de atuação da pesquisa.

O Capítulo 2 apresenta uma revisão de literatura sobre a produção e a hidratação do cimento, a influência das adições minerais na hidratação do cimento, as principais adições minerais utilizadas na produção de cimento, o futuro das adições minerais e

o seu papel nas ações estratégicas para redução das emissões de GEE na indústria do cimento.

O Capítulo 3 apresenta o programa experimental onde são discutidos os métodos, ensaios, equipamentos e materiais utilizados para alcançar os objetivos traçados, e também os fatores e variáveis das etapas desta pesquisa.

No Capítulo 4, são apresentados e discutidos os resultados obtidos em cada etapa experimental detalhada no capítulo 3.

O Capítulo 5 aborda as principais conclusões e algumas recomendações para a continuidade da pesquisa.

1.4 FORMULAÇÃO DA PESQUISA

1.4.1 Grande Área de Atuação

O Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil possui quatro linhas de pesquisa dentro da área de Construção Civil, conforme Figura 1.

Esta dissertação é transversal e contempla as linhas de pesquisa: resíduos e subprodutos industriais (reciclagem e uso como materiais de construção civil); construção sustentável e arquitetura sustentável; desempenho e avaliação do ciclo de vida do ambiente construído.

Figura 1 – Linhas de pesquisa da área de construção civil do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil

Fonte: O autor.

Na linha de pesquisa *"resíduos e subprodutos industriais reciclagem e uso como materiais de construção civil"*, dentre outros aspectos, são avaliadas as

potencialidades de utilização de resíduos sólidos e coprodutos[3] industriais como materiais da construção civil. Esta dissertação é enquadrado nesta linha de pesquisa pela utilização de escória de alto-forno e cinza volante, que são coprodutos provenientes, respectivamente, da indústria siderúrgica e de termoelétricas a carvão.

Na linha de pesquisa "*construção sustentável e arquitetura sustentável*", dentre outros aspectos relevantes, busca-se a eficiência no uso de recursos naturais e a redução dos impactos ambientais. Esta dissertação, por buscar alternativas para reduzir a emissão de GEE na produção do cimento a partir da utilização de adições minerais como substitutos do clínquer, pode ser enquadrado nesta linha de pesquisa.

Para os cálculos e avaliações realizadas nesta dissertação, foram consideradas as emissões de GEE em equivalentes de quantidade dióxido de carbono (CO_{2eq}). O CO_{2eq} é um indicador internacionalmente utilizado para comparar as emissões de vários gases de efeito estufa com base na quantidade de dióxido de carbono que teria o mesmo potencial de aquecimento global, medido em um determinado período de tempo, geralmente 100 anos (IPCC, 2013). As emissões líquidas de GEE (em CO_{2eq}) evitadas referem-se à subtração das emissões de GEE (em CO_{2eq}) geradas na produção ou beneficiamento das adições minerais do total de emissões de GEE (em CO_{2eq}) geradas na produção do clínquer substituído.

[3] Uma diretiva da União Europeia (European Union, 2008) define que um resíduo pode ser considerado coproduto se: i) seu uso em algum outro ciclo produtivo for certo; ii) for produzido como parte integral de um processo produtivo; iii) puder ser usado diretamente sem nenhum processamento adicional que não seja prática industrial normal; iv) seu uso for lícito.

2 ADIÇÕES MINERAIS NA PRODUÇÃO DE CIMENTO PORTLAND

2.1 INTRODUÇÃO

Dos desafios da produção de cimento em um cenário de necessidade de redução de impactos ambientais, o uso de adições minerais permite diminuir a emissão de CO_2 e outros gases de efeito estufa (GEE), além de diminuir a extração de jazidas esgotáveis. A partir da redução do consumo de clínquer, há também diminuição da queima de combustíveis, com repercussão relevante na economia de energia e na redução de emissões de GEE (SILVA, BATTAGIN, GOMES, 2017).

A abordagem de substituição do clínquer por adições minerais domina as alternativas para promover a redução dos impactos ambientais da indústria de cimento, em função da economia de escala, dos níveis de otimização de processo, da disponibilidade de matérias-primas e da confiança do mercado (EHRENBERG et al., 2010; SCRIVENER et al. 2018b).

O processo de produção do cimento, os mecanismos de hidratação, e a influência das adições minerais na hidratação do cimento são discutidos neste capítulo. Além disso, o futuro das adições minerais e a sua importância para a redução das emissões de GEE na indústria do cimento são também ponderados.

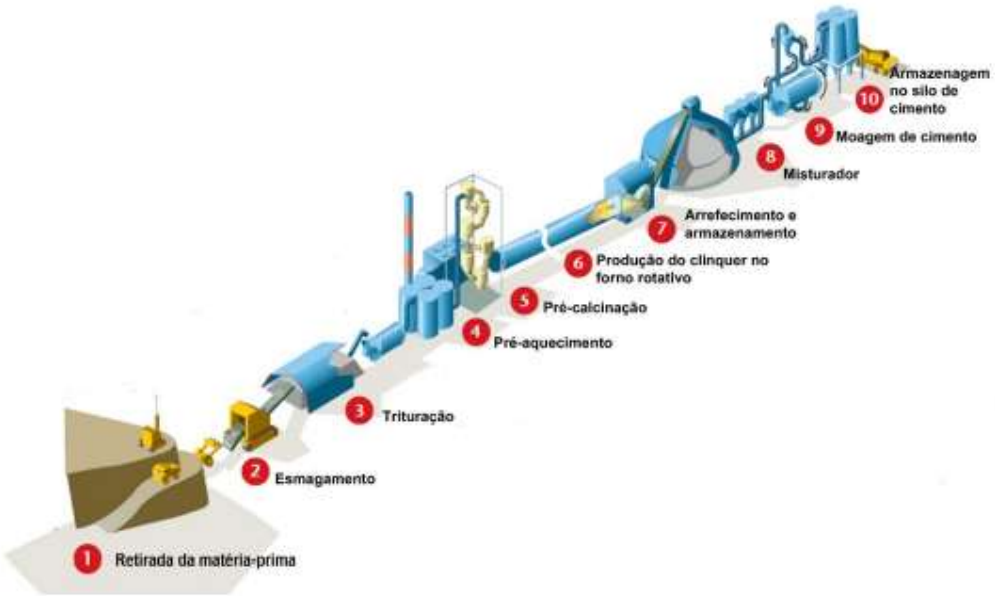
2.2 PROCESSO DE PRODUÇÃO DE CIMENTO PORTLAND

O cimento *Portland* se origina da moagem do clínquer com sulfato de cálcio ($CaSO_4$), com uma ou mais formas de adições minerais. O clínquer *Portland* é o principal constituinte e está presente em todos os tipos de cimento *Portland.* As adições minerais podem variar de um tipo de cimento para outro e, muitas vezes, são elas que definem as características dos diferentes tipos de cimento. O cimento é caracterizado pela propriedade de endurecer em reações com a água e tornar-se resistente, o que o define como aglomerante hidráulico (MEHTA, MONTEIRO, 2008).

O cimento *Portland* apresenta como principais matérias-primas o calcário, a argila, o minério de ferro e a gipsita. Durante o processo de fabricação, a composição química da mistura é analisada de forma a atender a módulos químicos pré-definidos (SHEN et al., 2015; SNIC, 2019).

O processo de produção do cimento *Portland* envolve diversas etapas apresentadas na Figura 2.

Figura 2 – Etapas do processo de fabricação do cimento



Fonte: WBCSD, 2009

A fabricação do cimento pode ser dividida em duas grandes fases. A fase 1 envolve as Etapas 1-7: Processo de produção do clínquer; a fase 2 abrange as Etapas 8-10: Moagem final do clínquer para produção do cimento e estocagem. A produção pode se dar por via úmida ou via seca, sendo a presença da água no processo de moagem e homogeneização a principal diferença. No Brasil, não há mais o processo por via úmida nas cimenteiras (MEHTA, MONTEIRO, 2008; SNIC, 2013).

A produção de cimento é iniciada com a extração, homogeneização e armazenamento das matérias-primas, representadas, principalmente, pela argila e pelo calcário, além de minério de ferro, bauxita e gipsita (BATTAGIN, 2011). Para a produção de uma tonelada de cimento *Portland* é necessário o consumo de 1,5 tonelada de matéria-prima (ELCHALAKANI et al., 2014).

A localização das jazidas, de onde é retirada a matéria-prima, muitas vezes define a implantação das fábricas de cimento. A argila e o calcário são transportados até os trituradores, juntamente com os materiais corretivos, como minério de ferro e a bauxita, necessários para atingir a composição química ideal e para reduzir a temperatura de queima. Após os processos de moagem, secagem e mistura, os constituintes são homogeneizados e dão origem à farinha crua (WBCSD, 2009).

A farinha crua é levada para um aquecedor de ciclones verticais, onde é pré-aquecida antes de entrar no forno circular. Nessa etapa, ocorre a pré-calcinação, pela elevação da temperatura de 400°C para 900°C, permitindo que as reações químicas ocorram de forma rápida e acelerada. Após a pré-calcinação, o material segue para o forno rotativo, onde atinge temperaturas de 1450ºC, favorecendo as reações físico-químicas que dão origem ao clínquer (SNIC, 2019).

Após a calcinação, o resfriamento do clínquer é imediatamente iniciado no arrefecedor tipo grelha ou satélite. Este processo deve ocorrer rapidamente com a intenção de minimizar a perda de energia (WBCSD, 2009). A velocidade de resfriamento afeta o grau de cristalização e a quantidade de material amorfo presente no clínquer (NEVILLE, BROOKS, 2013).

Os principais constituintes do clínquer são:

I. Silicatos tricálcicos ($3CaO.SiO_2$ ou C_3S) – Alita
II. Silicatos dicálcicos ($2CaO.SiO_2$ ou C_2S) – Belita
III. Aluminatos tricálcicos ($3CaO.Al_2O_3$ ou C_3A) - Aluminato
IV. Ferroaluminatos tetracálcicos ($4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$ ou C_4AF) – Ferrita

Assim, o clínquer *Portland* é um material obtido a partir de uma mistura pré-dosada de calcário, argila e outras matérias-primas fundentes e/ou corretivas; calcinada a altas temperaturas; com diâmetros de partículas entre 5 e 25 mm, após resfriamento brusco, e cuja composição química apresenta quatro óxidos principais o CaO, SiO_2, Al_2O_3 e Fe_2O_3 (MEHTA, MONTEIRO, 2014).

Após resfriamento do clínquer, ocorre a mistura com a gipsita, para controlar o tempo de pega, e outras adições minerais, como pozolana, escória de alto-forno e fíler calcário, a depender da especificação do cimento. O processo de produção é, então, finalizado com a moagem final em moinhos de bola, rolo de prensa ou moinhos verticais, para chegar à finura desejada, e armazenamento em silos (WBCSD, 2009). A moagem em separado é a mais eficiente, em função da diferença de dureza entre as várias matérias-primas (CARRASCO et al., 2005).

Estas adições melhoram algumas características dos concretos preparados com o cimento que as contêm, além de contribuir para a preservação do meio ambiente, diminuindo a extração das matérias-primas, o consumo de energia e a emissão de gases de efeito estufa (BATTAGIN, MUNHOZ, BATTAGIN, 2014).

2.3 IMPACTOS AMBIENTAS NA FABRICAÇÃO DO CIMENTO

A indústria do cimento contribui atualmente com cerca de 7% das emissões de dióxido de carbono (CO_2) em nível global e tem o terceiro maior consumo de energia na área industrial (SNIC, 2019). Purnell (2013) determinou que 5 a 9% das emissões totais antropogênicas estão relacionadas à produção do cimento. Com isso, qualquer melhoria na fabricação de cimento gera impacto na redução de CO_2 liberado para atmosfera (VIZCAÍNO-ANDRÉS et al., 2015).

No processo de fabricação do cimento, a etapa de produção do clínquer em fornos de alta temperatura se destaca por estar associada a problemas ambientais, em particular, à emissão de CO_2. Normalmente, de 30% a 40% da emissão direta de CO_2 provêm da queima de combustíveis. Os 60% a 70% restantes são inerentes ao processo e decorrem da reação química da conversão de calcário em óxido de cálcio (calcinação), precursor da formação do clínquer. Outros 5% da emissão de CO_2 ocorrem de forma indireta e resultam do consumo elétrico da planta industrial (SNIC, 2019).

A descarbonatação do carbonato de cálcio (Equação 1) requer muita energia e resulta em liberação de 0,44 toneladas de CO_2 para a atmosfera por cada tonelada de material calcinado, o que representa cerca de 60% do CO_2 liberado durante a fabricação do cimento. Esta reação acontece entre temperaturas de 700ºC e 1000ºC em uma mistura típica que contenha 80% de calcário. A energia gasta nesta etapa é de, aproximadamente, 400 kcal por quilograma de clínquer, correspondendo à metade de toda a energia gasta na produção do clínquer (HABERT et al., 2010; XI et al., 2016).

$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2 \qquad \text{Equação 1}$$

O carbonato de cálcio representa de 72 a 78% do total de matérias-primas utilizadas para a produção do clínquer, em massa (HABERT et al., 2010).

No processo de queima, para uma tonelada de clínquer utiliza-se uma quantidade de carvão que varia entre 100 kg e 350 kg, dependendo do processo. Além disso, pode ser utilizado gás ou outros combustíveis (MEHTA, MONTEIRO, 2008; NEVILLE, BROOKS, 2013).

No Brasil, a parcela correspondente à queima de combustíveis representa 36% das emissões totais, enquanto que as emissões da calcinação contribuem com outros 63%. Por conta da matriz elétrica limpa do país a participação da energia elétrica na emissão de CO_2 é de aproximadamente 1%. Assim, a indústria brasileira de cimento se destaca por ações voltadas à sustentabilidade, que fazem dela uma referência internacional (SNIC, 2019).

Com intuito de reduzir a emissão de gases do efeito estufa, a China estuda algumas possibilidades de melhorar a eficiência energética para a mitigação nas emissões para a indústria do cimento (LEI et al., 2011). Os estudos se concentram na economia de energia e na redução de emissões de gases poluentes pela perspectiva de novas tecnologias, além do uso de adições minerais em substituição ao clínquer (ZHANG et al., 2014; SCRIVENER et al. 2018b)

2.4 PRINCIPAIS ADIÇÕES MINERAIS USADAS NA PRODUÇÃO DE CIMENTOS

As adições minerais podem ser subdivididas em materiais silicosos, silico-aluminosos e carbonáticos finamente moídos, que apresentam propriedades cimentantes, pozolânicas e não reativas (efeito fíler) e são capazes de modificar a microestrutura da pasta, graças à interação química ou física com os produtos de hidratação do clínquer ou do cimento *Portland* (MEHTA, MONTEIRO, 2008; SILVA, BATTAGIN, GOMES*,* 2017;).

Em vários países - entre eles França, Reino Unido, Alemanha e Brasil - muitos dos cimentos comerciais já incorporam adições minerais em seus processos de produção. Em outros países, como os Estados Unidos, a prática mais usual é a incorporação de adições minerais ao cimento *Portland* sem adições, por ocasião da mistura do concreto (SILVA, BATTAGIN, GOMES*,* 2017).

No Brasil, diferentes adições minerais já estão presentes no cimento *Portland*. A tabela 1 apresenta os tipos e teores de adições minerais de cimentos normalizados e produzidos no Brasil. A ABNT NBR 16697:2018 delimita os percentuais de composição de cada tipo de cimento além de definir propriedades físicas, químicas e mecânicas que devem ser atendidas pelo material.

Tabela 1 – Tipos e teores de adições minerais permitidos pela ABNT NBR 16697:2018.

Tipo de cimento	Sigla	Sufixo	Classe	Composição (% em massa)			
				Clínquer + Sulfatos de Cálcio	Escória granulada de alto-forno	Material Pozolânico	Material Carbonático
Comum	CP I	RS ou BC	25, 32 ou 40	95 - 100	0 – 5		
	CP I-S			90 - 94	0	0	6 - 10
Composto	CP II - E			51 - 94	6 - 34	0	0 - 15
	CP II - Z			71 -94	0	6 - 14	0 - 15
	CP II - F			75 -89	0	0	11 - 25
Alto-forno	CP III			25 - 65	35 - 75	0	0 - 10
Pozolânico	CP IV			45 - 85	0	15 - 50	0 - 10
Alta resistência inicial	CP V		ARI	90 -100	0	0	0 - 10
Branco estrutural	CPB		25, 32 ou 40	75 - 100	-	-	0 -25
Branco não estrutural	CPB	-	-	50 - 74	-	-	26 - 50

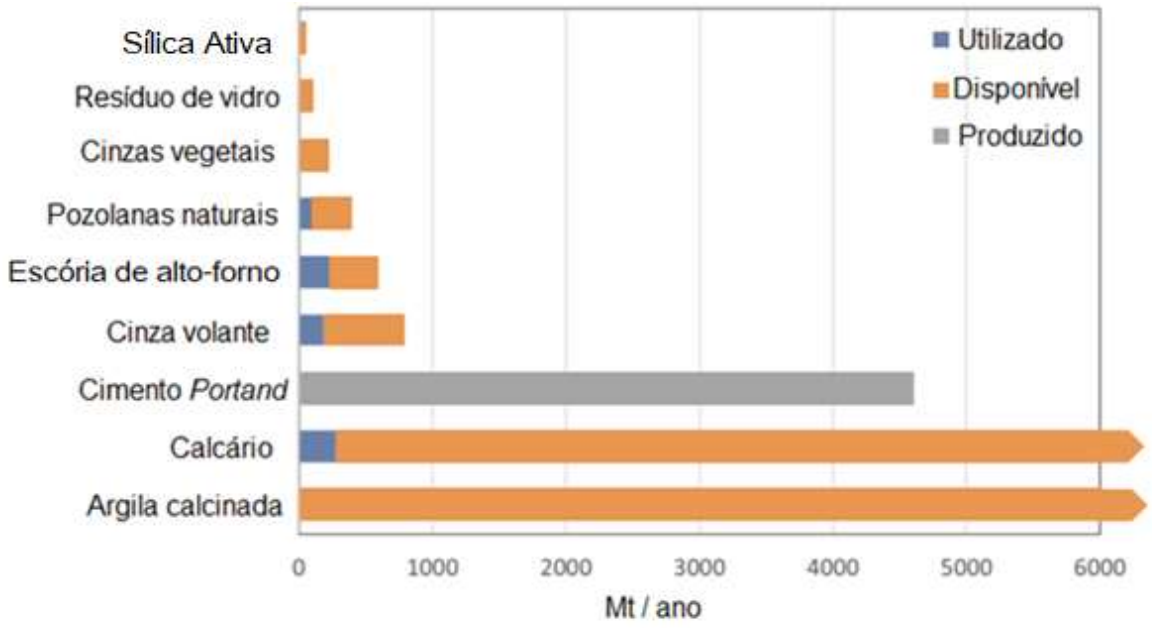
Fonte: ABNT NBR 16697:2018.

A adição mineral apresenta inúmeras vantagens técnicas relacionadas com a maior durabilidade de estruturas de concreto, a partir da baixa permeabilidade, resistência ao ataque de cloretos e sulfatos, prevenção das reações álcali-agregados, elevada resistência à compressão em idades mais avançadas (SILVA, BATTAGIN, GOMES, 2017).

A disponibilidade das diferentes adições é apresentada na Figura 3, o que acaba sendo uma limitação para o emprego de algumas dessas adições minerais, como as cinzas vegetais, sílica ativa, escória de alto-forno, entre outras.

O uso de cada adição mineral está muitas vezes associado com a localização da indústria cimenteira. No Brasil, as cinzas volantes são mais utilizadas nos estados do Rio Grande do Sul, Santa Catarina e Paraná, devido às termoelétricas alimentadas a carvão mineral. Na Região Sudeste, por sua vez, encontram-se instaladas as maiores usinas siderúrgicas a coque e, por consequência, a adição mineral mais comum nessa região é a escória granulada de alto-forno (SILVA, BATTAGIN, GOMES, 2017; BATTAGIN, SILVA, 2019).

Figura 3 – Uso e estimativa de disponibilidade das adições minerais.



Fonte: Scrivener et al., 2018a.

Já, na Região Nordeste, cimentos *Portland* pozolânicos com pozolanas naturais ou com argilas calcinadas são comuns. O fíler calcário apresenta distribuição mais ampla no Brasil, e está presente em cimentos de diferentes regiões (SILVA, BATTAGIN, GOMES, 2017; BATTAGIN, SILVA, 2019).

Existe incerteza da disponibilidade da escória de alto-forno dado o menor crescimento da sua oferta em relação ao aumento da produção de cimento. Há ainda uma tendência de redução da disponibilidade da cinza volante em decorrência da descarbonização da matriz energética brasileira (BATTAGIN, SILVA, 2019). Da mesma forma, nos Estados Unidos, aproximadamente 40% das usinas que utilizam carvão vegetal fecharam nos últimos anos e no Reino Unido busca-se retirar todas as usinas que utilizam carvão vegetal até 2025, indicando a redução da disponibilidade da cinza volante nesses países (MCCARTHY et al., 2017).

2.4.1 A escória de alto-forno

A escória de alto-forno é gerada a partir da produção do ferro gusa em altos-fornos, onde ocorre a eliminação de impurezas (ganga) associadas aos metais no seu estado natural. A escória de alto-forno, separada da parte metálica, sai do alto-forno na forma de um líquido viscoso e, dependendo do tipo de resfriamento, sua estrutura poderá ser vítrea ou cristalina (SILVA, BATTAGIN, GOMES, 2017).

No resfriamento brusco, obtém-se um material granular e vítreo, com teores de vidro superiores a 95%, e que apresenta excelentes propriedades hidráulicas. A escória de alto-forno resfriada lentamente não possui capacidade ligante. No Brasil, mais de 95% da escória de alto-forno gerada é granulada e mais de 95% dessa geração é destinada à indústria de cimento, com base em dados da produção de 2014 (SILVA, BATTAGIN, GOMES*,* 2017).

Várias normas permitem a incorporação de escória de alto-forno aos cimentos, com limites variando de 70 a 95% do total de ligante. Na Europa, estão normalizados cimentos com até 95% de escória de alto-forno (concreto não armado) e até 80% (concreto armado), prEN 197-1: 2019. No Brasil, são produzidos os cimentos CP II-E (cimento *Portland* composto com adição de até 34% de escória de alto-forno) e cimento CP III (cimento *Portland* de alto-forno com adição de 35 a 75% de escória de alto-forno), com requisitos descritos na ABNT NBR 16697:2018.

Observa-se uma tendência de aumento do teor de escória de alto-forno no cimento e de especificação para o desempenho dos concretos, permitindo, em países como Japão, Reino Unido, África do Sul, Estados Unidos e Canadá, a adição da escória de alto-forno diretamente na betoneira. Na maioria desses casos, o teor de escória de alto-forno empregado foi de 25 a 70% do total de material cimentício (SILVA, BATTAGIN, GOMES*,* 2017).

Silva, Battagin e Gomes (2017), em uma análise simplificada, considerando a produção total de cimento no país e a geração de escória de alto-forno, chegaram ao teor médio aproximado de 13% de escória de alto-forno no cimento brasileiro, o que demonstra que essa substituição possui um fator limitante associado à quantidade disponível dessa adição.

A escória de alto-forno possui hidraulicidade latente, ou seja, é capaz de reagir, desde que existam, no meio, ativadores que completem a sua deficiência ou participem como reagente. A hidraulicidade latente e a energia interna da escória de alto-forno podem ser usadas na formação de produtos hidratados semelhantes aos obtidos na hidratação do cimento *Portland*, porém a velocidade das reações de hidratação da escória de alto-forno é muito lenta. Além disso, os produtos hidratados formados não são suficientes para seu emprego como material cimentício sem a utilização de nenhuma forma de ativação (SILVA, BATTAGIN, GOMES*,* 2017).

A escória de alto-forno possui como características relevantes sua composição química, a reatividade, a finura, dentre outras.

Por se tratar de um material vítreo, sua formação é governada pela composição química e pela velocidade de resfriamento. Sua solubilidade é explicada por modelos clássicos, cujas bases teóricas demonstram que os vidros são formados por uma cadeia polimérica aleatória de átomos de silício, conectados, por meio de ligações covalentes, a quatro átomos de oxigênio (SiO_4), formando um tetraedro. Essa cadeia de Si é interrompida pelos cátions presentes, chamados de modificadores de cadeia. O íon Ca^{2+} é o modificador de cadeia mais importante da escória de alto-forno. Quanto maior a proporção relativa entre os modificadores e os formadores de cadeia maior a solubilidade do vidro e, consequentemente, maior a reatividade da escória de alto-forno (SILVA, BATTAGIN, GOMES*,* 2017).

Na composição química da escória de alto-forno estão presentes o CaO, o MgO, o Al_2O_3 e o SiO_2, que representam, em média, 90% do total de óxidos. A composição química é influenciada pelos constituintes e pelas suas proporções nas matérias-primas, sendo o tipo combustível um dos fatores primordiais. As escórias de alto-forno geradas em fornos a carvão vegetal possuem relação $CaO/SiO_2 < 1$, e são classificadas como escórias ácidas de alto-forno. As escórias geradas em altos-fornos a coque possuem relação $CaO/SiO_2 > 1$ e são denominadas escórias básicas de alto-forno (SILVA, BATTAGIN, GOMES*,* 2017). A tabela 2 apresenta a composição química típica de escórias de alto-forno produzidas no Brasil, bem como a composição química do cimento *Portland*.

Tabela 2 - Comparação da composição química das escórias básicas de alto-forno e do cimento *Portland*

	Escória Básica (%)	**Cimento *Portland* (%)**
CaO	41,60	66
SiO_2	33,65	22
Al_2O_3	12,42	5
MgO	7,95	-
FeO	0,45	-
TiO	0,73	-
CaO/SiO_2	1,27	3

Fonte: Arcelor Mittal (2019); John e Agopyan (2000).

A reatividade da escória de alto-forno está relacionada com sua solubilidade em meio alcalino e com a capacidade de precipitação de compostos hidratados. A fase vítrea influencia diretamente na reatividade da escória de alto-forno, de modo que teores elevados de vidro favorecem a hidratação. É importante ressaltar que o desempenho mecânico é função não só da solubilidade da escória de alto-forno, mas também da composição química dos produtos de hidratação resultantes das reações entre os ativadores e a fração vítrea (SILVA, BATTAGIN, GOMES*,* 2017).

É possível estimar o teor de vidro da escória de alto-forno a partir de diferentes técnicas, como a contagem de vidro ao microscópio óptico de luz transmitida polarizada, entre outros (SILVA, BATTAGIN, GOMES*,* 2017).

A finura também influencia a reatividade da escória de alto-forno. Com o aumento da finura tem-se o aumento da superfície específica que acelera a dissolução do vidro e afeta tanto a pega quanto a resistência mecânica. Os métodos mais comuns para avaliar a superfície específica e a distribuição granulométrica da escória de alto-forno são, respectivamente, os método de Blaine e a granulometria a laser. A área específica Blaine da escória de alto-forno utilizada como adição mineral na produção de cimento está entre 400 e 500 m^2/kg (SILVA, BATTAGIN, GOMES*,* 2017).

Juenger et al.(2019) também apontam como técnica de avaliação da área superficial o BET por absorção de nitrogênio. A rapidez do método BET se torna uma vantagem que se sobrepõe ao erro experimental inferior a 3%, em valores aproximados da área superficial. Além disso, este método considera a porosidade interna e permite definir o tamanho e a forma dos poros (TEIXEIRA et al., 2001; JUENGER et al., 2019)

No Brasil, a ABNT NBR 16697:2018 considera a escória de alto-forno como coproduto do gusa, resultante do tratamento de minério de ferro em alto-forno. Além disso, a ABNT NBR 16697:2018 traz a necessidade da composição química da escória de alto-forno granulada atender à relação $\frac{CaO+MgO+Al_2O_3}{SiO_2} > 1$.

2.4.2 A cinza volante

A ABNT NBR 12653:2015 define cinzas volantes como: “resíduos que resultam da combustão de carvão mineral ulverizado ou granulado, com atividade pozolânica” (ABNT, 2015, p.2).

Verifica-se a atividade pozolânica do material pelo ensaio de Chapelle modificado, especificado na ABNT NBR 15895:2010, que identifica o potencial de atividade pozolânica pelo indicativo de consumo de cal.

Além disso, métodos indiretos de quantificação do potencial reativo também são utilizados, como o índice de atividade pozolânica com cimento *Portland* ou cal hidratado, ABNT NBR 5752:2014 e ABNT NBR 5751:2015.

A cinza volante é um material proveniente da combustão de carvão, onde o tipo de carvão, a temperatura de combustão e outros fatores influenciam nas suas características (WARD, FRENCH, 2006). A cor das cinzas volantes, por exemplo, é relacionada com a fonte de carvão da usina (SIDDIQUE, KHAN, 2011).

A cinza volante consiste em partículas com dimensões típicas variando de 1 a 100 µm, onde a finura contribui para a atividade pozolânica da cinza volante (SIDERIS et al., 2018). Na substituição do clínquer por cinza volante a finura desta adição mineral influência na resistência da argamassa produzida, quanto mais fina a cinza volante maior a resistência à compressão. A finura não influenciou o consumo de hidróxido de cálcio nas idades de 1 e 7 dias, no entanto aos 28 dias quanto mais fino maior foi o consumo de hidróxido de cálcio (MOGHADDAM et al., 2019).

As partículas da cinza volante apresentam-se, geralmente, como esferas ocas que podem estar vazias ou preenchidas com outras esferas menores. Por conta de sua morfologia e elevada finura, as cinzas atuam como material de enchimento e de rolamento de esferas, reduzindo a demanda de água e melhorando a trabalhabilidade e a fluidez no concreto fresco (LAGAN; WENG, WARD, 2002). A tabela 3 apresenta a composição química de cinzas volantes nacionais.

Tabela 3 - Composição química de cinzas volantes nacionais.

Constituintes	Teor (%)
SiO_2	55,62 – 60,85
Al_2O_3	28,85 – 29,25
Fe_2O_3	7,15 – 3,15
CaO	1,36 – 2,32
MgO	0,94 – 0,48
SO_3	0,35 – 0,20
Na_2O	0,23 – 0,36
K_2O	2,32 – 1,28

Fonte: Marciano e Kihara (1997); Isaia (1995).

2.4.3 O fíler calcário

O fíler calcário é o material proveniente da rocha calcária, finamente moído, que, ao ser adicionado ao cimento, produz concretos mais trabalháveis, visto que sua adição implica em melhoria na distribuição granulométrica, gerando uma menor demanda de água. Sua utilização surge como uma opção atrativa para a indústria por apresentar uma disponibilidade em quantidades ilimitadas e em praticamente todas as regiões (SILVA, BATTAGIN, GOMES, 2017).

A ABNT NBR 16697:2018 define fíler calcário como sendo o material finamente dividido, constituído principalmente por carbonato de cálcio, em teores acima de 75%. Os requisitos específicos químicos e físicos para o fíler calcário são semelhantes na maioria dos países do mundo, incluindo um teor mínimo de $CaCO_3$ de 70 ou 75%, e teores máximos de argila e carbono orgânico total (COURARD et al., 2018).

A distribuição granulométrica influencia a demanda de água e os fíleres calcários ou diminuem ou não alteram a demanda de água para uma determinada consistência, sendo que a redução do teor de água provoca redução da porosidade da pasta, e, em consequência, aumento da resistência mecânica. Esta tendência depende da composição química, da distribuição granulométrica e da forma das partículas de fíler calcário (SILVA, BATTAGIN, GOMES, 2017).

Não se pode deixar de considerar que vários fatores contribuem para a qualidade do fíler calcário, como sua distribuição granulométrica e se sua moagem é ou não em conjunto com clínquer (COURARD et al., 2018).

A adição de fíler calcário permite controlar a evolução da hidratação dos cimentos, adequando sua moagem e distribuição granulométrica, mas não é possível alterar a quantidade final de C-S-H formado (SILVA, BATTAGIN, GOMES, 2017).

Courard et al. (2018) apontam que muitos países permitem a substituição de clínquer pelo fíler calcário em proporções que, na maioria das vezes, varia de 5 a 10%, como a China (10%), Índia (5%) e EUA (5%, com base na ASTM C150, 2016). Maiores quantidades são permitidas nos cimentos na Europa (35%), no México (35%), Argentina (20%) e Canadá (15%).

2.4.4 A argila calcinada

Nas argilas calcinadas, a fase vítrea comanda a atividade pozolânica e pode ser melhorada por tratamento térmico. As argilas mais indicadas para a ativação térmica são aquelas mais ricas em argilominerais (teores acima de 50%) e com menor conteúdo de quartzo associado (fase de dureza elevada e de natureza praticamente inerte). As argilas cauliníticas são as mais adequadas para a produção de pozolanas termicamente ativadas em temperaturas entre 750 e 850°C, (SILVA, BATTAGIN, GOMES*,* 2017). A argila caulinita apresenta uma fase amorfa decorrente do processo de calcinação (FERNANDEZ et al., 2011).

Constatou-se a viabilidade da obtenção de pozolana de alta reatividades por meio da calcinação, entre 500°C e 800°C, de argilas caulinitas, desde que observados alguns parâmetros relacionados com sua composição química, o processo de calcinação e com a moagem (DAL MOLIN, SOUZA, 2002).

Atualmente, as argilas calcinadas monopolizam as pesquisas em virtude de serem disponíveis em diversas partes do Brasil e do mundo, ao contrário da cinza volante e das escórias de alto-forno, caracterizadas por ofertas regionais (SILVA, BATTAGIN, GOMES*,* 2017).

Esta adição mineral apresenta uma alta reatividade pozolânica, além de melhorar no desenvolvimento da microestrutura e em um refinamento dos poros nas idades iniciais (TIRONI et al., 2013).

2.5 HIDRATAÇÃO DO CIMENTO PORTLAND E A INFLUÊNCIA DAS ADIÇÕES

2.5.1 Hidratação do clínquer

Quando o cimento *Portland* entra em contato com a água, ocorrem reações de hidratação, fazendo com que os silicatos e os aluminatos presentes no clínquer formem produtos de hidratação. É necessário o conhecimento sobre estas fases formadas, pois são elas que atribuem características de cimentação das pastas hidratadas (NEVILLE, 1982; MEHTA, MONTEIRO, 2008).

Os principais mecanismos de hidratação do cimento são dissolução, precipitação, difusão, nucleação e adsorção. Dois desses mecanismos, segundo Mehta e Monteiro (2008), se destacam, quais sejam: hidratação por dissolução-precipitação e

hidratação no estado sólido, este último também denominado mecanismo topoquímico.

A dissolução-precipitação ocorre nos estágios iniciais da hidratação e compreende a dissolução de compostos anidros em seus componentes iônicos, podendo resultar na precipitação de hidratos da solução supersaturada e na formação de hidratos de baixa solubilidade. Posteriormente, ocorre a hidratação no estado sólido, decorrente da menor mobilidade iônica na solução (reação topoquímica) (MEHTA, MONTEIRO, 2008).

A hidratação do cimento é exotérmica e será apresentada em separado a dos silicatos (C_3S e C_2S) e aluminatos (C_3A e C_4AF).

É digno de nota que estudos de Scrivener et al. (2019) vêm questionando o mecanismo de hidratação tradicional, especialmente quanto à camada de hidratos que se forma na superfície dos grãos anidros, dificultando a hidratação por difusão.

a) Os aluminatos

Os compostos do cimento *Portland* reagem simultaneamente durante a hidratação, mas com diferentes velocidades. A hidratação dos aluminatos, que compõe cerca de 5% a 10% do clínquer, normalmente, ocorre com uma velocidade maior que a dos silicatos. Quando se mistura o C_3A com água, sem a presença de gipsita, a reação é imediata, formando-se fases cristalinas como C_3AH_6, C_4AH_{19} e C_2AH_8, que emitem grande quantidade de calor. Para reduzir a velocidade das reações do C_3A, ocorre a adição da gipsita (sulfato de cálcio), que, ao reagir com o C_3A, forma a etringita, que se deposita nas superfícies das partículas de C_3A e impede a sua rápida hidratação (TAYLOR, 1990; MEHTA, MONTEIRO, 2008).

Para regular a pega do cimento, em geral, a gipsita é adicionada, em teores de 3% a 5% em massa do cimento. A concentração de aluminato e íons sulfato na solução influencia a solubilidade do C_3A, que diminui na presença de íons de hidroxila, sulfatos e álcalis. O produto cristalino precipitado é o trissulfoaluminato de cálcio hidratado (MEHTA, MONTEIRO, 2008).

Em soluções saturadas com íons de cálcio e hidroxila, o trissulfoaluminato de cálcio hidratado cristaliza em pequenas agulhas prismáticas, chamadas de etringita ($C_6AS_3H_{32}$), e o monossulfoaluminato de cálcio hidratado ($2C_4ASH_{32}$) cristaliza como finas placas hexagonais. As reações de hidratação do aluminato estão

representadas na equação 2, com a formação do trissulfoaluminato de cálcio hidratado (etringita), e na equação 3, com a formação do $2C_4ASH_{32}$ (monossulfoaluminato de cálcio hidratado).

$$\boldsymbol{C_3A + 3CSH_2 + 26H \rightarrow C_6AS_3H_{32}}$$ Equação 2

$$\boldsymbol{C_6AS_3H_{32} + 2C_3A + 4H \rightarrow 2C_4ASH_{32}}$$ Equação 3

A reação representada na equação 2 ocorre quando todos os íons sulfatos são consumidos pelo aluminato. A etringita, na forma de agulhas, se torna instável pelo aumento da concentração de íons aluminato na solução e forma o monossulfoaluminato de cálcio hidratado, que representa o final da hidratação dos aluminatos nos cimentos *Portland* (MIRANDA, 2008).

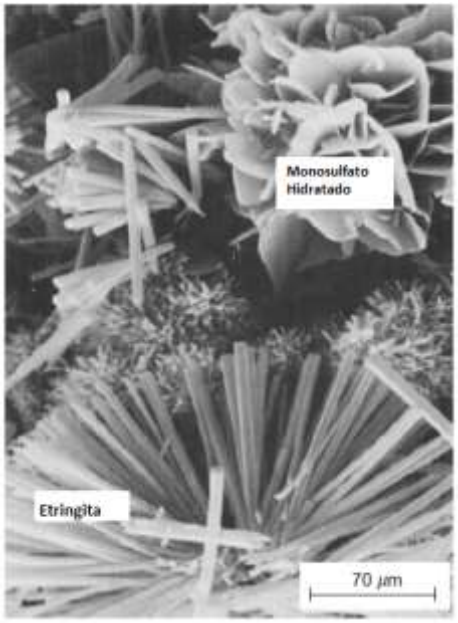
O aluminato tricálcio (C_3A) é o responsável por afetar as propriedades de pega e, por esta razão, influencia as propriedades reológicas da pasta de cimento. Suas fases hidratadas não contribuem significativamente para a resistência mecânica da pasta.

A estrutura da etringita é constituída de colunas de cátions coordenados pelos oxigênios e hidróxidos das moléculas de água. Os íons sulfatos estão localizados nos canais criados pelas colunas catiônicas, não participam mais da coordenação dos cátions e garantem o equilíbrio de cargas (NEVILLE, BROOKS, 2013).

Quanto mais fino o cimento maior a quantidade de C_3A disponível nas fases iniciais, o que exige maior quantidade de gipsita. Porém, o excesso de gipsita resulta em expansão e ruptura da pasta de cimento (NEVILLE, BROOKS, 2013). Deve-se, portanto, determinar, por meio de ensaios normalizados, o teor ótimo de gipsita, de modo a controlar geração do calor de hidratação, garantindo a máxima resistência e a menor retração possível (MEHTA, MONTEIRO, 2008).

Na Figura 4, apresenta-se a micrografia eletrônica de varredura com a morfologia típica de fases de uma mistura de solução de aluminato de cálcio com solução de sulfato de cálcio, onde é possível identificar a formação de cristais aciculares de etringita e cristais hexagonais de monossulfoaluminato de cálcio hidratado.

Figura 4 – Cristais hexagonais típicos de monossulfoaluminato de cálcio hidratado e cristais aciculares de etringita identificados por microscopia eletrônica de varredura por elétrons secundários



Fonte: Mehta e Monteiro (2008, p. 27).

O ferroaluminato tetracálcio (C_4AF) compõe cerca de 3% a 8% do clínquer de cimento *Portland* (TAYLOR, 1990), possui uma velocidade lenta de reação com a água, além de contribuir pouco para a resistência mecânica (KIHARA, CENTURIONE, 2005). No entanto, apresenta importante papel na resistência química, particularmente em relação a ataques de sulfato (BATTAGIN, 2011).

b) Os Silicatos

O silicato tricálcio (C_3S), conhecido como alita, constitui cerca de 50 a 70% do clínquer. A alita tende a dominar o período de hidratação nas idades de 1 a 28 dias, porque é a fase do clínquer *Portland* que mais contribui para a formação do silicato de cálcio hidratado (C-S-H), principal produto da hidratação (TAYLOR, 1990; BULLARD et al., 2011).

As equações 4 e 5 apresentam as reações de hidratação de C_3S e C_2S, em temperaturas menores que 100°C, cujos produtos de hidratação consistuem em silicato de cálcio hidratado e hidróxido de cálcio cristalino (MEHTA, MONTEIRO, 2014).

$$\mathbf{2C_3S + 6H \rightarrow C_3S_2H_3 + 3CH}$$ Equação 4

$$\mathbf{2C_2S + 4H \rightarrow C_3S_2H_3 + CH}$$ Equação 5

Apesar dos produtos de reação serem semelhantes na hidratação do C_3S e do C_2S, deve-se observar que, nos cálculos estequiométricos, o C_3S produz 61% de $C_3S_2H_3$ e 39% de hidróxido de cálcio, enquanto o C_2S produz 82% de $C_3S_2H_3$ e 18% de hidróxido de cálcio. A composição química do clínquer influencia na resistência a compressão e no calor de hidratação. O cimento deve ter quantidades elevadas de C_3S para resistências aos 3, 7 e 28 dias. Caso sejam desejadas resistências em idades avançadas, o clínquer deve conter uma proporção maior de C_2S (PACHECO, 2017).

Cimentos com altos teores de C_3S e C_3A, normalmente, apresentam alta liberação de calor durante a hidratação. Efeito contrário é obtido com o uso de cimentos com altos teores de C_2S. Da mesma forma, cimentos com altos teores de C_2S têm endurecimento mais lento comparados com cimentos com altos teores C_3S (MEHTA, MONTEIRO, 2008).

O silicato dicálcico (C_2S), fase belita, assim como a fase alita, possui papel importante nas resistências mecânicas. Porém, essa influência é maior nas idades mais avançadas (acima de 28 dias), devido a sua baixa velocidade de hidratação. Sua reação ocorre lentamente com a água, devido à sua estrutura mais estável quando comparada com o C_3S, liberando menos calor e tendo pouca influência na resistência durante os primeiros 28 dias (TAVAKOLI, TARIGHAT, 2016). O C_2S constitui cerca de 15 a 30% da massa de clínquer (TAYLOR, 1990).

A hidratação dos silicatos, tanto C_3S como C_2S, resulta na produção de silicatos de cálcio hidratados (C-S-H), e de hidróxido de cálcio (CH), conhecido como portlandita. A grande parte da fase ligante da pasta de cimento é constituída por silicato de cálcio hidratado (C-S-H) (MEHTA, MONTEIRO, 2014).

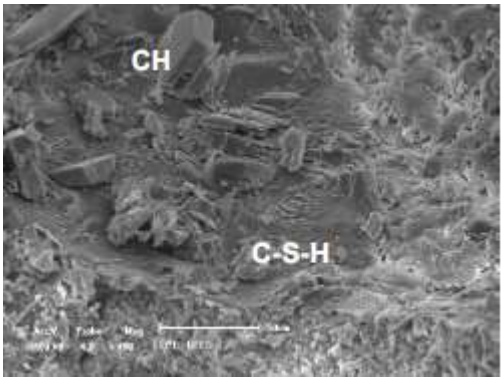
O CH possui estrutura cristalina do tipo hexagonal. É a fase mais solúvel da pasta de cimento hidratada (NONAT, 2014). A Figura 5 apresenta a micrografia de pastas onde é possível observar a presença de portlandita.

Figura 5 - Micrografia de pasta de cimento onde se observa a presença de portlandita (obtidas por elétrons secundários)

Fonte: Nonat (2014, p.28).

O C-S-H é uma fase amorfa constituída por partículas nanométricas agregadas umas às outras, como mostra a Figura 6. Os C-S-H externos (*outer product*) de morfologia fibrilar, em sua maioria, crescem nas superfícies dos grãos anidros e nos poros da pasta (NONAT, 2014).

Figura 6 – Micrografia evidenciando a formação de C-S-H (obtidas por elétrons secundários)

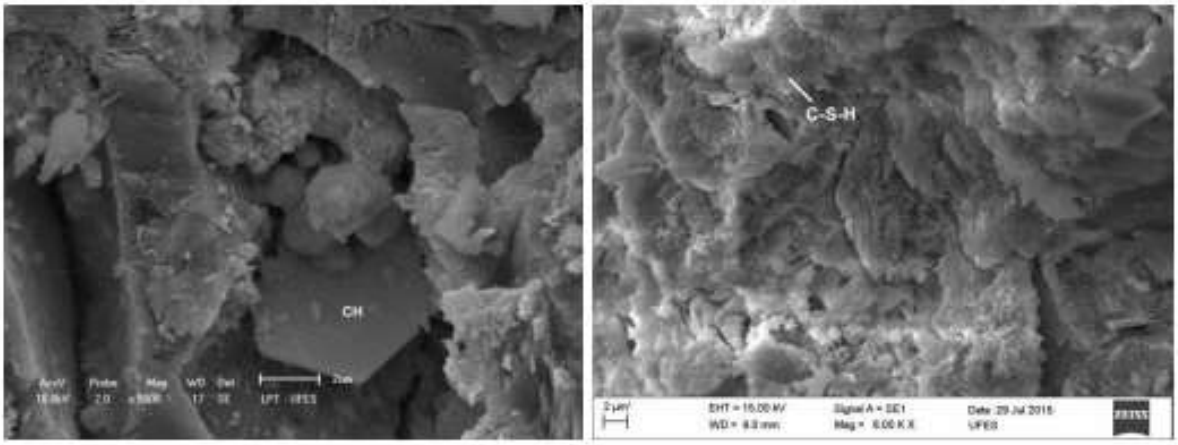


Fonte: Carnielli (2018, p. 109).

A composição química do silicato de cálcio hidratado (C-S-H) nas pastas de cimento depende da relação água/cimento, da temperatura de cura e da idade. Nos estágios finais de hidratação, a composição química destes silicatos hidratados se aproxima de $C_3S_2H_3$. (MEHTA, MONTEIRO, 2014).

Na Figura 7, apresenta-se o resultado da microscopia eletrônica de varredura por elétrons secundários que evidencia a formação de cristais de portlandita nos poros e o C-S-H.

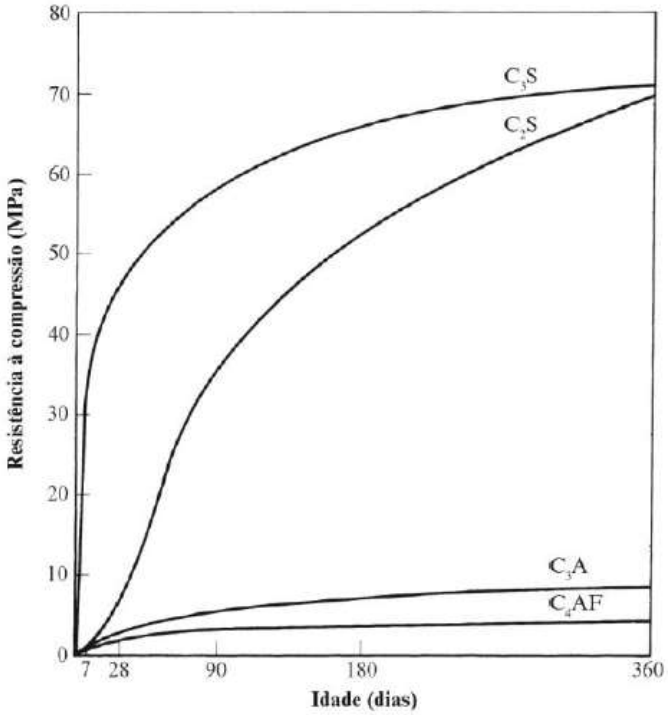
Figura 7 – Micrografia que evidencia a formação de cristais de portlandita (CH) nos poros e o C-S-H (obtidas por elétrons secundários)



Fonte: Vazzoler (2015, p.105 e 110).

A Figura 8 ilustra a curva de evolução da resistência dos silicatos e dos aluminatos.

Figura 8 - Curva de evolução da resistência à compressão das fases do clínquer Portland



Fonte: Neville e Brooks (2013).

O cimento não possui em sua composição química apenas C_3S, C_2S, C_3A e C_4AF, podendo estar presentes outros constituintes e impurezas, tais como magnésio, sódio, potássio e enxofre. As impurezas podem alterar a estrutura cristalina e a reatividade quando presentes em grandes quantidades. Outras características, tais como dimensão da partícula e a temperatura de hidratação, alteram a reatividade dos compostos do cimento *Portland* com água (MEHTA, MONTEIRO, 2014).

Existem ainda outros compostos no clínquer que influenciarão na hidratação do cimento, um dos quais é a bassanita, que surge devido ao aumento de temperatura durante a moagem e provoca o fenômeno conhecido por falsa pega. No quadro 1, apresenta-se a influência das principais fases do clínquer em características do cimento e em propriedades da pasta (GOBBO, 2003).

Quadro 1 - Principais fases do cimento no processo de hidratação

Composto do cimento	Fórmula	Importância/Influência no cimento
Alita	C_3S	Resistência inicial
Belita	C_2S	Resistência a idades mais elevadas
Aluminato tricálcio	C_3A	Inicio de pega
Ferroaluminato tetracálcico	C_4AF	Resistência ao ataque de sulfatos
Mayenita	$C_{12}A_7$	Aceleração do tempo de pega
Arcanita	K_2SO_4	Resistencia inicial, redução no tempo de pega
Langbeinita cálcica	$K_2SO_4.2CaSO_4$	Resistencia inicial, redução no tempo de pega
Cal livre	CaO	Expansibilidade
Periclásio	MgO	Expansibilidade
Gipsita	$CaSO_4.2H_2O$	Retardador / controlador de pega
Bassanita	$CaSO_4.1/2H_2O$	Falsa pega
Anidrita	$CaSO_4$	Pega lenta
Óxido de sódio	Na_2O	Reação álcali-silica (RAS)
Óxido de potássio	K_2O	Reação álcali-silica (RAS)

Fonte: Gobbo (2003)

Os óxidos de sódio e potássio (Na_2O e K_2O), conhecidos como álcalis, podem reagir com o agregado, causando a desintegração concreto. Foi verificado que esses compostos também influenciam na velocidade de ganho de resistência da pasta de cimento (PORTELLA et al.,2012; NEVILE, BROOKS, 2013).

2.5.2 Influência das adições minerais na hidratação do cimento

2.5.2.1 Fíler Calcário

Entre os materiais utilizados como adição mineral, o fíler calcário é empregado em decorrência da sua ação física, que promove uma melhora em algumas propriedades do concreto, quando adicionado em teores baixos. A ABNT NBR 16697:2018 permite a utilização de até 25% no CP II - F. Os mecanismos de hidratação dessas adições estão relacionados com sua capacidade de aumentar a dispersão das partículas e com sua elevada área específica, que favorece a nucleação e, consequentemente, o aumento da velocidade de reação e de formação de C-S-H (SILVA, BATTAGIN, GOMES, 2017).

Além disso, o fíler calcário aumenta a água disponível para a hidratação e, consequentemente, o espaço para o crescimento de hidratos (PUERTA-FALLA et al., 2015)

O efeito fíler está relacionado à distância entre as partículas da pasta de cimento, de modo que a adição de fíler calcário fino reduz essa distância e favorece a formação de C-S-H, atuando como agente de nucleação. O efeito fíler esta relacionada com a finura do material e independe da composição química da adição mineral, pois estudos com escória de alto-forno e cinza volante apresentaram o mesmo comportamento do quartzo (BONAVETTI et al., 2001; BERODIER, SCRIVENER, 2015).

Na hidratação de pastas de cimentos com fíler calcário, os íons carbonato podem estar presentes provenientes da dissolução do calcário. O C_3A reage com espécies de carbonato para formar as fases CO_3-AFm (carbonato-AFm). Normalmente, o monocarboaluminato é formado quando há abundância de carbonato de cálcio e o hemicarboalumunito se forma em condições deficientes em carbonato de cálcio. A presença do $CaCO_3$ também limita a transformação da etringita em monossulfoaluminato, o que resulta na estabilização da etringita, reduzindo a porosidade e aumentando a resistência à compressão (MATSCHEI et al. 2007; LOTHENBACH et al., 2008; ZAJAC et al., 2014; COURARD et al., 2018).

O C_4AF forma produtos de hidratação semelhantes ao C_3A, mas a cinética de suas reações é mais lenta. (LOTHENBACH et al., 2008).

2.5.2.2 Escória de alto-forno

A escória de alto-forno tem hidraulicidade latente e sua energia interna pode ser usada na formação de produtos hidratados semelhantes aos obtidos na hidratação do cimento *Portland* (SILVA, BATTAGIN, GOMES, 2017).

A escória de alto-forno, na presença de água, possui uma baixa taxa de hidratação. Porém, se o pH é mantido elevado com a presença de ativadores, como o clínquer *Portland*, a hidratação é acelerada. O sulfato de cálcio promove a aceleração da hidratação dependendo do teor de alumina presente no cimento (Al_2O_3 > 11%) (MATTHES et al., 2018).

Sulfatos de cálcio combinados com compostos alcalinos são ativadores eficazes de escoria de alto-forno aplicados em cimentos compostos e também em cimentos supersulfatados. Em todos os casos, formam-se as fases do silicato de cálcio hidratado (C-S-H), que são responsáveis pelo desenvolvimento da resistência. Dependendo do ativador, ocorre a formação de outras fases que influenciam no progresso da hidratação e desenvolvimento de resistência (MATTHES et al., 2018).

A escória de alto-forno quando utilizada como adição mineral melhora o desempenho do cimento principalmente em idades mais elevadas (PAL et al., 2003)

2.5.2.3 Pozolanas

As pozolanas apresentam uma reação em presença de água e hidróxido de cálcio, que contribui para a formação de C-S-H, como mostra a equação 6, além de outros compostos, como aluminato de cálcio hidratado e/ou silico-aluminato de cálcio hidratado (CORDEIRO et al, 2009).

$$\textbf{Pozolana} + CH + H_2O \rightarrow \textbf{C-S-H (reação pozolânica)} \qquad \text{Equação 6}$$

A alumina reativa na composição química de uma pozolana geralmente substitui parte da sílica do C-S-H. Porém, quando uma pozolana possui grande quantidade de alumina reativa (como as pozolanas naturais e as argilas calcinadas), algumas reações secundárias podem ocorrer, resultando na formação de C-A-H (aluminato de cálcio hidratado) (SILVA, BATTAGIN, GOMES, 2017).

Dentre as modificações produzidas na pasta de cimento devido à adição de materiais pozolânicos, destacam-se as propriedades reológicas, micro e macroestruturais (DAL MOLIN, 2011).

De acordo com Avet et al. (2018), a reação pozolânica é influenciada pela granulometria do material, pois quanto mais fino for a adição maior a reatividade desenvolvida. Além da reação pozolânica, há também o “efeito fíler”, que refina a estrutura dos poros (SILVA, 2010; CASTILLO et al., 2011).

Na argila calcinada o teor de caulinita da argila governa a influência no desempenho mecânico dos cimentos esta adição mineral (AVET et al., 2016). Argila calcinada com elevado teor de caulinita produz uma fase amorfa reativa quando aquecida a 600-800°C (FERNANDEZ et al., 2011).

O efeito da calcinação está relacionado com os danos das placas de caulinita, onde ocorre aglomeração de partículas com formas irregulares com bordas indefinidas, com esta aglomeração, surge uma grande quantidade de fase amorfa (ILIC et al., 2016; YANGUATIN et al., 2019).

A argila calcinada, por ser uma pozolana altamente reativa, melhora o desenvolvimento de microestrutura e refina a estrutura dos poros nas primeiras idades (TIRONI et al., 2013).

A cinza volante possui como constituintes a sílica, a alumina, o óxido de ferro e de cálcio, além do carbono (AHMARUZZAMAN, 2010). Recena (2011) afirma que o componente em maior concentração nas cinzas volantes sempre será a sílica, porém também haverá presença de carbono, em pequenas quantidades.

A cinza volante atua, de forma inicial, na dissolução do cimento, por adsorver íons cálcio na superfície das partículas, aumentando a dissolução dos anidros e diminuindo a precipitação dos hidratos. Posteriormente, há atuação física, aumentando a quantidade de pontos de nucleação para o crescimento dos hidratos (HOPPE FILHO, 2008).

Do ponto de vista químico, a cinza volante, com suas fases vítreas de sílica e alumínio, reage com a portlandita e/ou outros produtos hidratados na matriz de cimento em ambiente alcalino para formar fases adicionais de C-S-H e/ou C-A-S-H (MERAL et al., 2011; ZHANG et al., 2011; BAE et al., 2014). Resultados de diferentes pesquisas indicam que os concretos produzidos com cimentos com cinzas volantes apresentam mais durabilidade por conta das reações pozolânicas (DUAN et al., 2015; SHAIKH, SUPIT, 2015).

Elmrabet et al. (2019) indicaram que quanto maior a substituição da cinza volante menor o calor do hidratação do cimento. De acordo com Bogue (1952), f-CaO, C_3A, C_3S e C_4AF apresentam elevado calor de hidratação e a reação com água ocorre de maneira rápida e exotérmica. No entanto, com a adição da cinza volante ao cimento, ocorre, uma maior concentração SiO_2 que resulta em uma solução saturada de ácido monossilábico nos poros. Esta reação é endotérmica, que altera a evolução do calor de hidratação em qualquer idade.

A reação pozolânica das cinzas volantes é significativamente afetada pelos óxidos SiO_2, Al_2O_3 e Fe_2O_3, que formam a estrutura da fase vítrea, e pelos óxidos CaO, MgO, N_2O e K_2O que despolimerizam a estrutura do vidro (CHO et al., 2019).

2.5.2.4 Adições minerais combinadas

Estudos recentes observam sinergia entre adições minerais ricas em alumina e fíler calcário. Essa interação potencializa a contribuição das adições minerais permitindo reduzir o fator clínquer do cimento, sem ocorrer perda no desempenho (MOUNANGA et al., 2011; SCHOLER et al., 2015; ARORA et al.,2016).

O calcário atua no cimento de duas maneiras distintas, quais sejam, o efeito físico e como reagente ativo. A calcita presente no calcário reage com a alumina para formar fases de hemi e monocarboaluminato, resultando na estabilização da etringita, na redução da porosidade, além de contribuir na resistência mecânica (MATSCHEI et al., 2007; LOTHENBACH et al., 2008).

Algumas adições minerais contribuem para elevar o teor de alumina, quais sejam, cinza volante, argila calcinada e escória de alto-forno, esta ultima em menor proporção. Em cimentos que combinam fíler calcário com uma ou mais adições minerais, ocorre um aumento na formação das fases AFm (ZAJAC et al., 2014; ADU-AMANKWAH et al., 2017).

De Weerdt et al. (2011) e Ke et al. (2016) relatam uma elevação na resistência mecânica aos 28 dias em cimentos compostos com fíler calcária e cinza volante e fíler calcário e argila calcinada. Contudo, em cimentos compostos com escória de alto-forno e fíler calcário foi observado um efeito positivo na resistência mecânica contrabalanceado pela formação de hidrotalcita, que limitou a alumina disponível (DE WEERDT et al., 2011; KE et al., 2016).

2.6 FUTURO DAS ADIÇÕES MINERAIS NO CIMENTO

Dentre as medidas que podem ser adotadas para redução dos impactos ambientais da indústria de cimento, encontram-se a recuperação de calor residual, o uso de combustíveis e matérias-primas alternativas, a melhoria da eficiência térmica e a substituição do clínquer. A substituição do clínquer por adições minerais é, sem duvida, uma das trajetórias mais eficazes de redução de emissões de CO_2 (KRISHNAH et al., 2015; BERRIEL et al., 2015).

A utilização das adições minerais teve inicio na mesma década da criação do cimento. O emprego da escória de alto-forno em cimentos foi introduzido na Alemanha, por volta de 1882, as pozolanas na Itália, em 1923, e o fíler calcário foi empregado na França, em 1976, na fabricação do cimento *Portland* (BATTAGIN; MUNHOZ, BATTAGIN, 2014; SILVA, BATTAGIN, GOMES*,* 2017).

O progresso da normalização brasileira sempre acompanhou as tendências europeias de fabricação do cimento, adequando-as à realidade do Brasil, especialmente no que diz respeito ao uso de adições minerais (BATTAGIN; MUNHOZ, BATTAGIN, 2014).

Na Europa, destaca-se a utilização de adições minerais combinadas como é o caso do cimento CEM II/A-M e CEM II/B-M, cuja base normativa permite o uso conjunto de todas as adições minerais previstas na prEN 197-1:2019, dentro dos limites estabelecidos. Nos Estados Unidos, a ASTM C 595:2019 prevê o cimento tipo IT, composto por cimentos contendo pozolana, escória de alto-forno e fíler calcário, onde são combinadas duas adições minerais com o clínquer no percentual determinado pela norma.

Os cimentos com adições minerais, seja escória de alto-forno, cinzas volantes, fíler calcário e argila calcinada, ocorrem por razões de economia (alto consumo de energia para a produção de clínquer), sustentabilidade (redução da emissão de CO_2 e redução do consumo de matérias-primas não renováveis) ou mesmo atendimento de requisitos técnicos específicos (relacionados com a durabilidade, resistência ao ataque de sulfatos ou profundidade de carbonatação, por exemplo) (LI et al., 2003; MOSER et al., 2010; KRAJC et al., 2013).

Nas últimas décadas, os cimentos ternários e quaternários estão ganhando destaque. Esses cimentos são formados a partir da combinação, respectivamente,

de dois ou três tipos de adições minerais como substitutos parciais do clínquer (HOOTON et al., 2000; CARRASCO et al., 2005).

Diferentes tipos de cimentos ternários e quaternários estão sendo pesquisados em várias partes do mundo, o que pode contribuir para uma base normativa internacional com teores elevados de substituição do clínquer por adições minerais, ao mesmo tempo em que contribui para maior sustentabilidade da cadeia de cimento e concreto (HOOTON et al., 2000; CARRASCO et al., 2005).

Esses cimentos são chamados de ‘cimentos orientados ao mercado’, e representam uma oportunidade de produzir cimentos com menores impactos ambientais, que aproveitam os efeitos sinérgicos das várias adições minerais, com desempenho adequado, atendendo às necessidades do mercado e sem investimentos significativos (HOOTON et al., 2000; CARRASCO et al., 2005; SCRIVENER et al., 2018b; AVET et al., 2019;).

Estudos para a redução na proporção clínquer/cimento (fator de clínquer) deverão se basear no incremento do uso de fíler calcário e de argila calcinada como materiais alternativos ao clínquer (SCRIVENER et al,. 2018b; DHANDAPANI et al., 2018; AVET et al., 2019), por conta da ampla disponibilidade dessas adições minerais. O potencial dessas adições minerais, contudo, é limitado ainda pelas características técnicas exigidas nas diferentes aplicações do produto final, na regulação relativa às normas de cimento (SNIC, 2019).

O uso de adições minerais combinadas destaca-se pelos possíveis efeitos sinérgicos, onde uma adição mineral compensa eventuais deficiências da outra permitindo um maior percentual de substituição do clínquer (HOOTON et al., 2018).

A combinação de uma adição mineral de rápida reação com uma de reação mais lenta, como cinza volante ou escória de alto-forno, pode beneficiar tanto nas idades iniciais quanto em idades mais avançadas (HOOTON et al., 2018).

A combinação de fíler calcário com pozolanas contribui de maneira positiva para melhorar a resistência mecânica dos cimentos pozolânicos (AICHOUBA, 2005).

Buscando entender o comportamento de cimentos produzidos com elevados teores combinados de adições minerais, autores estudam possíveis combinações de adições minerais para promover elevados teores de substituição, chegando a fator

de clínquer de 50% (SCRIVENER et al., 2018b; DAVE et al., 2107), como mostra a tabela 4.

Tabela 4 – Pesquisas em cimentos com elevados teores de adições minerais em substituição ao clínquer

Autor	Componentes da mistura	Percentual máximo de clínquer substituído (fator de clínquer)
Vance et al., 2013	Clínquer *Portland*, Cinza Volante, Fíler Calcário, e Metacaulin	50%
Meddah et al., 2014	Clínquer *Portland*, Escória de Alto-forno, Cinza Volante, Fíler Calcário, Sílica Ativa e Metacaulin	50%
Bohac et al., 2014	Clínquer *Portland*, Escória de Alto-forno e Metacaulin	50%
Scholer et al., 2015	Clínquer *Portland*, Escória de Alto-forno, Cinza Volante e Fíler Calcário	50%
Arora et al., 2015	Clínquer *Portland*, Escória de Alto-forno e Fíler Calcário	50%
Arora et al. 2016	Clínquer *Portland*, Escória de Alto-Forno e Fíler Calcário	50%
Dave et al., 2017	Clínquer *Portland*, Escória de Alto-forno, Cinza Volante e Metacaulin	50%
Diaz et al., 2017	Clínquer *Portland*, Argila Calcinada e Fíler Calcário	50%
Scrivener et al., 2018b	Clínquer *Portland*, Argila Calcinada e Fíler Calcário	50%
Adu-Amankwah et al., 2018	Clínquer *Portland*, Escória de Alto-Forno e Fíler Calcário	50%
Dhandapani et al., 2018	Clínquer *Portland*, Argila Calcinada e Fíler Calcário	50%
Maraghechi et al., 2018	Clínquer *Portland*, Argila Calcinada e Fíler Calcário	50%
Avet et al., 2019	Clínquer *Portland*, Argila Calcinada e Fíler Calcário	50%

Fonte: Elaborado pelo autor, a partir da revisão de literatura (2019).

Da Tabela 4 percebe-se que o fíler calcário está presente na maioria das pesquisas por sua ampla disponibilidade e por não requerer calcinação ou grandes investimentos, mas precisa ter seu teor aumentado de forma gradativa. De acordo com Yuvaraj et al. (2018), um relatório detalhado resumindo as propriedades do concreto fresco e endurecido com adição de fíler calcário (até 15%) no cimento está disponível com base nos estudos de Tennis et al. (2011) e Mohammadi et al. (2016). Os resultados deste relatório são reconhecidos na ASTM C595:2019.

O *Brazilian Cement Technology Roadmap* (SNIC, 2019) estima um aumento gradativo do fíler calcário no cimento brasileiro, chegando, em 2050, a 25% da composição do cimento médio brasileiro.

2.7 O PAPEL DAS ADIÇÕES MINERAIS NAS AÇÕES ESTRATÉGICAS PARA REDUÇÃO DAS EMISSÕES DE CO_2 DA INDÚSTRIA DE CIMENTO.

O grande desafio na produção de cimento é o consumo e matéria-prima e combustível na produção do clínquer, que vem sendo enfrentado em parte um método adequado de coprocessamento. A necessidade de energia pode ser reduzida a partir de um sistema com alta eficiência para o resfriamento do clínquer, o secador, os separadores, o calcinador e o pré-calcinador e a recuperação de calor residual (NIDHEESH, KUMAR, 2019).

Na produção de cimento, as etapas de pré-calcinação e queima são responsáveis por cerca de 94% de emissão de CO_2, devido ao processo de descarbonatação do calcário, da necessidade de uma alta temperatura e, consequente, da demanda elevada de energia (SCHEPPER et al., 2013).

Diversas alternativas se alinham à proposta de maior sustentabilidade da indústria de cimento, dentre elas pode-se citar a recuperação de calor residual, o uso de combustíveis e matérias-primas alternativas, a melhoria da eficiência térmica e a substituição parcial do clínquer. A substituição do clínquer, por materiais suplementares, desponta como uma das alternativas mais eficazes na redução das emissões de CO_2, visto que a maior parte de emissão de CO_2 está associada ao processo de queima para a obtenção do clínquer (KRISHNAH et al., 2015; BERRIEL et al., 2015; YANG et al., 2015; LIEW et al., 2017).

Wang et al. (2014), em um estudo onde avaliou o potencial de mitigação de CO_2 em diferentes tecnologias na China (eficiência energética, uso de combustíveis fosseis, substituição do clínquer e captura e armazenamento de carbono), verificaram que a substituição do clínquer resulta em redução da emissão de CO_2, além de refletir potencialmente o custo do produto.

Martirena e Scrivener (2015) afirmam que substituições de clínquer de até 30% reduzem de 15 a 20% da emissão de CO_2 associado à produção do cimento. Vizcaino-Andrés et al. (2015) consideram, por sua vez, que a substituição de 50% do clínquer resultou em redução de emissões de CO_2 de cerca de 30%, sem

comprometer suas características e requisitos técnicos. Demonstra-se a partir destes estudos, que a emissão de CO_2 resultante da clinquerização pode ser substancialmente reduzida com a utilização das adições minerais.

A indústria de cimento gera de 5-8% das emissões mundiais antropogênicas de CO_2 (BENHELAL et al., 2013). Esta participação deverá aumentar, uma vez que a demanda por produtos cimentícios deverá ser multiplicada por um fator de 2,5 nos próximos 40 anos (DAMINELI et al., 2010).

Atualmente, no cimento já se utilizam adições minerais como substitutos do clínquer. Ocorre que algumas dessas adições possuem limitações de disponibilidade, como é o caso das cinzas volantes e das escórias de alto-forno, que estão globalmente restritas a atender a apenas cerca de 15-25% do consumo de cimento, sendo improvável que tenham suas ofertas aumentadas nos próximos anos (SCRIVENER et al. 2018a).

Antoni et al. (2012), Vizcaíno-Andrés et al. (2015) e Scrivener et al. (2018b) apontaram a possibilidade de produção de cimentos com fatores de clínquer de 50% em escala industrial, mantendo desempenho similar aos cimentos convencionais disponíveis no mercado. Estes cimentos poderiam permitir a redução de 25 a 35% da emissão de CO_2 associada ao processo de produção, com base na substituição do clínquer por uma combinação de adições minerais.

Para o desenvolvimento e implementação de uma estratégia de mitigação bem sucedida para a indústria do cimento se faz necessário um engajamento governamental (SCRIVENER et al. 2018b). A atuação de agências governamentais e órgãos financiadores podem estimular a aceleração e a inovação, por meio do financiamento da pesquisa acadêmica ou da indústria (SCHMIDT et al., 2018; SCRIVENER et al. 2018b). Além da atuação do governo, os engenheiros e profissionais da construção civil necessitam se adequar às exigências para construir de forma mais sustentável (SCHMIDT et al., 2018).

Para auxiliar a indústria do cimento, os Mapas Tecnológicos (*Roadmaps*) apresentam as tecnologias disponíveis e as emergentes para reduzir os impactos ambientais da produção. Estes roteiros ajudarão o governo, a indústria e as possíveis parcerias financeiras a fazerem uma escolha mais assertiva sobre as mudanças tecnológicas capazes de contribuir com o objetivo apresentado. Em nível

mundial, por exemplo, há o *Technology Roadmap – Low-Carbon Transition in the Cement Industry*, publicado em 2018 (WBCSD, 2018), como revisão ao divulgado em 2009.

No Brasil a Associação Brasileira de Cimento Portland (ABCP) e o Sindicato Nacional da Indústria de Cimento (SNIC), em parceria com o WBCSD e com a IEA, elaboraram o *Cement Technology Roadmap - Potential for reduction of carbon emissions for the Brazilian Cement Industry by 2050,* publicado em *2019* (SNIC, 2019), prospectando tecnologias alternativas no setor de cimento para reduzir a emissão de CO_2 até 2050.

No Brasil, é esperado que seja alcançado o patamar de 117 milhões de toneladas para a produção de cimento em 2050 (SNIC, 2019). As adições minerais, em uma modelagem realizada pela IEA, apresentam grande importância para a redução da emissão de CO_2, uma vez que as mesmas respondem por 69% do potencial de redução acumulado de 2020 a 2050, o que pode ser justificado pelo fato do Brasil ainda ter condições de ampliar o uso de adições quando comparado a outros países (SNIC, 2019).

A estimativa de emissão calculada em GEE (em CO_{2eq}) (equivalente de dióxido de carbono), é utilizada para comparar as emissões de vários gases de efeito estufa, com base no potencial de aquecimento global de cada um, medido em um determinado período de tempo, geralmente 100 anos, de acordo com a Decisão 17/COP-8 (IPCC, 2013; Ministério do Meio Ambiente, 2018). Assim GEE (em CO_{2eq}) é o resultado da multiplicação das toneladas emitidas de gases do efeito estufa pelo seu potencial de aquecimento global (a saber, CO_2 = 1, CH_4 = 21, N_2O = 310, HFC-125 = 2.800, HFC134a = 1.300, HFC-143a = 3.800, HFC-152a = 140, CF_4 = 6.500, C_2F_6 = 9.200, SF_6 = 23.900) (Ministério do Meio Ambiente, 2018).

O GEE (em CO_{2eq}) é um indicador recomendado pelo IEA EBC Annex 57: *Evaluation of Embodied Energy and CO_2 Equivalent Emissions for Building Construction* (IEA, 2016) e adotado pelo IEA EBC Annex 72: *Assessing Life Cycle Related Environmental Impacts Caused by Buildings* (IEA, 2018) na quantificação de impactos ambientais no ciclo de vida de materiais de construção e de edificações.

As figuras 9 e 10 apresentam as estimativas de gases de efeito estufa (em CO_{2eq}), para 2020, 2030, 2040 e 2050, derivado da recomendação potencial de redução de

CO_2 prevista no *Technology Roadmap - Low-Carbon Transition in the Cement Industry, de 2018,* e no *Cement Technology Roadmap - Potential for reduction of carbon emissions for the Brazilian Cement Industry by 2050, de 2019*, respectivamente.

São considerados três cenários distintos, sendo o primeiro deles caracterizado por nenhuma ação para redução da emissão de GEE na produção de cimento, denominado “cenário atual”. O segundo cenário considera a redução da emissão de gases de efeito estufa promovida exclusivamente pela substituição de clínquer por adições minerais[4], com percentuais de redução crescentes até 2050, denominado “adições minerais”.

Por último, o terceiro cenário, considera a redução decorrente de um conjunto de alternativas[5] que promovam a redução das emissões, com percentuais crescentes até 2050, denominado “todos os vetores”.

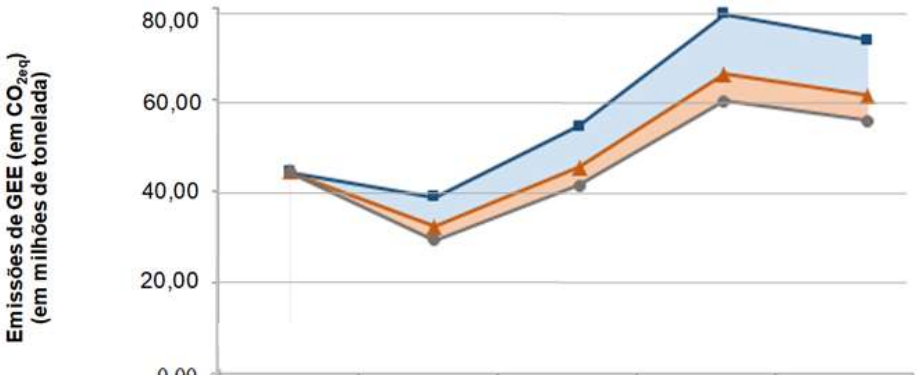
O cálculo da emissão de GEE(em CO_{2eq}) foi feito com base em inventários de ciclo de vida do clínquer e de adições minerais, consideradas as emissões de GEE em equivalentes de quantidade dióxido de carbono (CO_{2eq}), a partir das emissões líquidas de GEE (em CO_{2eq}) evitadas, que se refere à subtração das emissões de GEE (em CO_{2eq}) geradas na produção ou beneficiamento das adições minerais do total de emissões de GEE (em CO_{2eq}) geradas na produção do clínquer substituído.

---

[4] O *Cement Technology Roadmap - Potential for reduction of carbon emissions for the Brazilian Cement Industry by 2050* (SNIC, 2019) estima para o ano de 2050 o consumo pela indústria cimenteira de 14,7 Mt de escória de alto-forno, de 3,1 Mt de cinza volante, 5,4 Mt de argila calcinada 33,5 Mt de fíler calcário, 0,49 Mt de escória acida de alto-forno e 2,2 Mt de escória de aço.

[5] Há quatro grupos de alternativas disponíveis para a indústria de cimento, que são a eficiência térmica e elétrica, uso de combustíveis alternativos, substituição do clínquer por adições minerais e a captura e estocagem de carbono, onde todas devem atuar de maneira conjunta para que o cenário de 2ºC seja alcançado.

Figura 9 - Estimativa de emissão de gases de efeito estufa (em CO_{2eq}) e aplicação da recomendação da redução proposta no Technology Roadmap - Low-Carbon Transition in the Cement Industry (WBCSD, 2018)



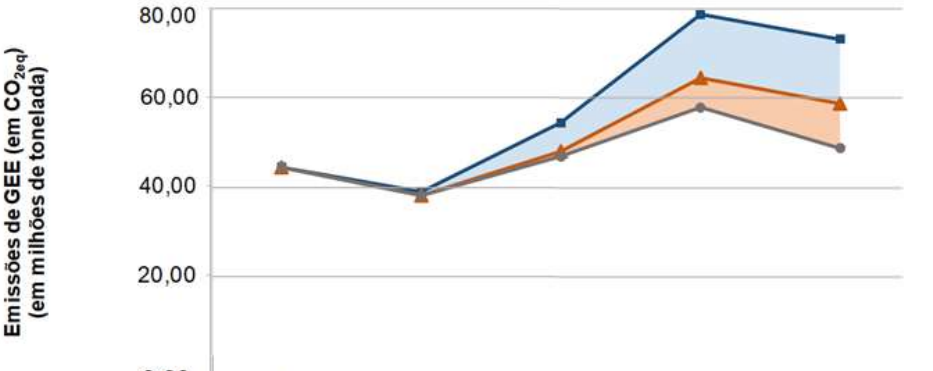
	2014	2020	2030	2040	2050
Cenário Atual	44,32	38,70	54,30	78,64	73,03
Adições Minerais	44,32	32,29	45,31	65,62	60,93
Todos os vetores	44,32	29,41	41,27	59,77	55,50

Potencial de redução de GEE (em CO_{2eq}) proveniente da contribuição das adições minerais previsto no *Technology Roadmap –Low-Carbon Transition in the Cement Industry*

\+ Potencial de redução de GEE (em CO_{2eq}) proveniente da contribuição de todos os vetores previsto no *Technology Roadmap –Low-Carbon Transition in the Cement Industry*

Fonte: Adaptado de SNIC (2019), WBCSD (2018).

Figura 10 - Estimativa de emissão de gases de efeito estufa (em CO_{2eq}) e aplicação de recomendação de redução propostas no Cement Technology Roadmap - Potential for reduction of carbon emissions for the Brazilian Cement Industry by 2050 (SNIC, 2019)



	2014	2020	2030	2040	2050
Cenário Atual	44,32	38,70	54,30	78,64	73,03
Adições Minerais	44,32	37,88	47,78	64,33	58,57
Todos os vetores	44,32	37,88	46,69	57,72	48,56

Potencial de redução de GEE (em CO_{2eq}) proveniente da contribuição das adições minerais previsto no Brazilian Cement Technology Roadmap

\+ Potencial de redução de GEE (em CO_{2eq}) proveniente da contribuição de todos os vetores previsto no Brazilian Cement Technology Roadmap

Fonte: Adaptado de SNIC (2019).

A recomendação do mapa tecnológico da indústria de cimento se baseia no aumento da temperatura média global até 2100 em 2°C e examina meios para reduzir as emissões globais pela metade até 2050. Isso não significa que a indústria

precisa reduzir suas emissões em 50%, uma vez que cada setor econômico deve atingir a sua redução específica (SNIC, 2019).

2.8 CONSIDERAÇÕES FINAIS SOBRE O CAPÍTULO

Das informações apresentadas neste capítulo, sabe-se que o uso de adições minerais tem representado a forma mais eficaz de controle e mitigação de emissão de CO_2 na indústria do cimento. No entanto, há limitações decorrentes do caráter regional e da disponibilidade de oferta de algumas adições minerais, como é o caso da escória de alto-forno e da cinza volante.

Como resultado deste cenário, começam a ganhar destaque adições minerais que possuem ampla disponibilidade e não são dependentes de outros processos de fabricação, como é o caso da argila calcinada e do fíler calcário.

Há adições cujo efeito pode ser potencializado pela combinação entre elas em cimentos ternários e quaternários, permitindo um maior teor de substituição do clínquer e melhor desempenho nas propriedades.

3 ABORDAGEM METODOLÓGICA

3.1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo, serão apresentadas as principais definições do planejamento dos experimentos e as etapas do programa experimental, com o detalhamento da caracterização dos materiais e descrição dos ensaios, bem como os fatores e variáveis de controle consideradas nesta pesquisa.

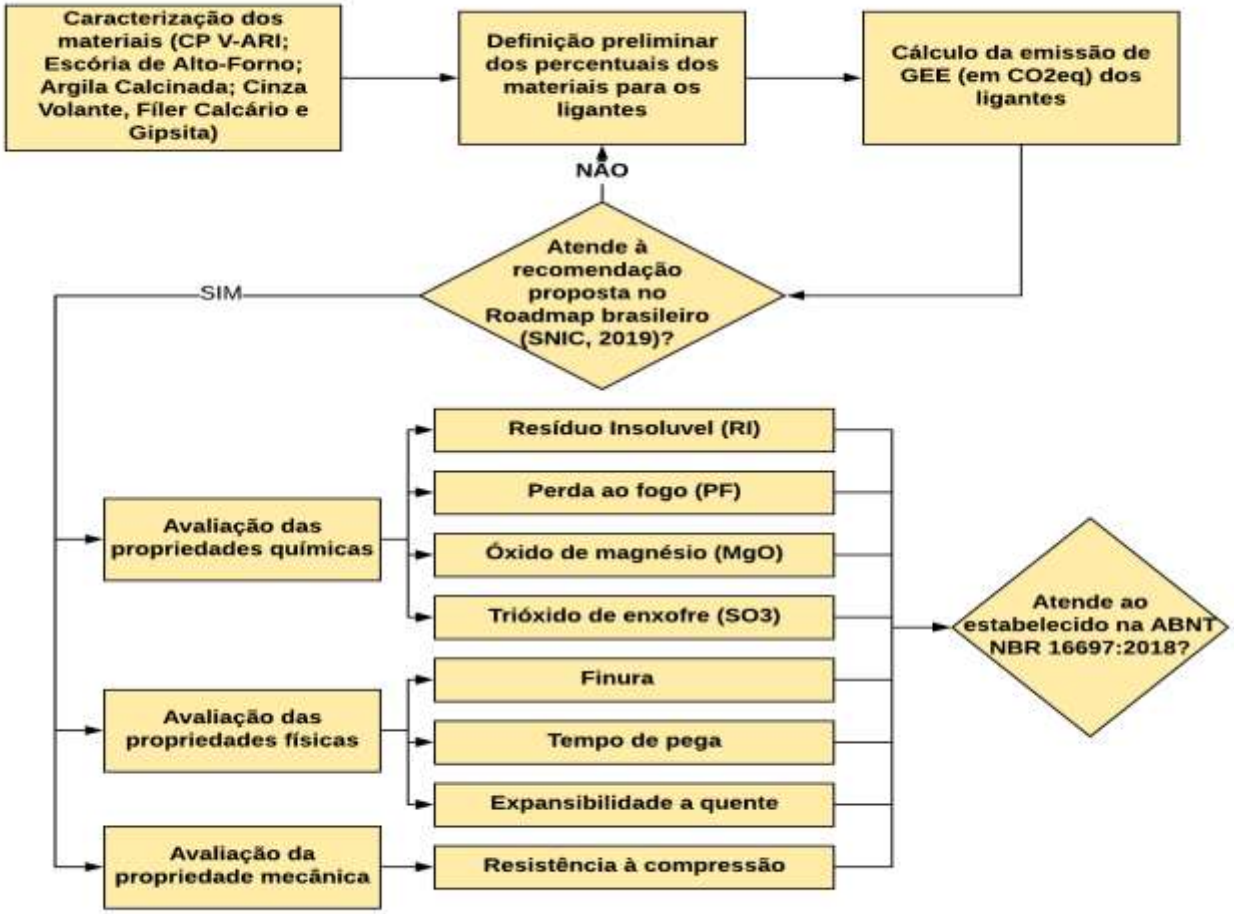
O objetivo principal desta dissertação é contribuir com o conhecimento de cimentos com elevados teores de adições minerais, que deverão apresentar desempenho ambiental e técnico. No desempenho ambiental, é avaliada a emissão de GEE (em CO_{2eq}) associada à produção e o atendimento das recomendações para redução estabelecidas no *Cement Technology Roadmap - Potential for reduction of carbon emissions for the Brazilian Cement Industry by 2050* (SNIC, 2019). No desempenho técnico, são avaliados os requisitos obrigatórios e o atendimento de critérios estabelecidos na ABNT NBR 16697:2018.

O item 3.2 contempla o programa experimental e o planejamento estatístico, incluindo a apresentação das diversas etapas da pesquisa. No item 3.3, são apresentados os fatores e as variáveis consideradas em cada etapa e, finalmente, no item 3.4, os métodos de ensaio empregados são descritos.

3.2 PROGRAMA EXPERIMENTAL E PLANEJAMENTO ESTATISTICO

De modo a ilustrar a sequência da pesquisa, a Figura 11 apresenta o fluxograma das etapas experimentais.

Figura 11 - Fluxograma das etapas da pesquisa



Fonte: O autor.

3.2.1 Etapas experimentais

O programa experimental e o planejamento estatístico possuem 4 (quatro) etapas distintas, quais sejam:

Etapa 1 - Caracterização dos materiais;

Etapa 2 - Definição dos percentuais de clínquer e adições minerais para a composição dos cimentos;

Etapa 3 - Cálculo das emissões de GEE (em CO_{2eq}) dos cimentos;

Etapa 4 - Avaliação das propriedades físicas, mecânicas e químicas.

3.2.1.1 Caracterização dos Materiais

Nesta etapa, os ensaios realizados para a caracterização dos materiais são apresentados. Os principais materiais utilizados e caracterizados na pesquisa são cimento *Portland* de alta resistência inicial - CP V-ARI, a escória de alto-forno, o fíler calcário, a cinza volante e a argila calcinada. No capítulo 4, apresenta-se o resultado da caracterização dos materiais utilizados na pesquisa contrapondo os resultados obtidos com informações coletadas na revisão de literatura.

Com o objetivo das amostras utilizadas na caracterização e demais etapas desta pesquisa serem representativas, os materias foram homogeneizados, ensacados e armazenados na câmara seca. Os sacos de cimento CP V-ARI, foram recebidos e armazenados diretamente na câmara seca. Após o armazenamento, as amostras foram retiradas da parte superior do saco, sendo coletadas de toda a seção vertical, em pontos opostos e em diagonal, passando pelo centro do recipiente como determinado pela ABNT NBR 10007:2004.

3.2.1.1.1 Cimento CP V-ARI

A ABNT NBR 16697:2018 determina requisitos obrigatórios e critérios em relação às características químicas, físicas e mecânicas que o cimento CP V-ARI deve possuir, além de indicar as normas com os métodos de ensaio, apresentados na Tabela 5. Os ensaios para caracterização do cimento CP V-ARI foram realizados no Laboratório de Ensaios de Materiais de Construção Civil da UFES – LEMAC.

Tabela 5 – Métodos de ensaio, requisitos obrigatórios e critérios químicos, físicos e mecânico do cimento CP V-ARI

Métodos de ensaio	Requisitos		Critérios
ABNT NBR NM 15:2012	Resíduo insolúvel (RI)		≤ 3,5%
ABNT NBR NM 18:2012	Perda ao fogo (PF)		≤ 6,5%
ABNT NBR NM 14:2012	Óxido de Magnésio (MgO)		≤ 6,5%
ABNT NBR NM 16:2012	Trióxido de Enxofre (SO_3)		≤ 4,5%
ABNT NBR 11579:2013	Finura – Resíduo na peneira 75 µm		≤ 6,0%
ABNT NBR 16607:2018	Tempo de início de pega		≥ 60 min
ABNT NBR 11582:2016	Expansibilidade a quente		≤ 5,0mm
ABNT NBR 7215:2019	Resistência à compressão	1 dia	≥14 MPa
		3 dias	≥ 24 MPa
		7 dias	≥ 34 MPa

Fonte: ABNT NBR 16697:2018.

A finura do cimento pode ser determinada pela superfície específica, observando o tempo requerido para uma determinada quantidade de ar fluir através de uma camada de cimento compactada. A ABNT NBR 16372:2015 estabelece o método de ensaio para a determinação da finura pelo método de permeabilidade ao ar (método Blaine). Em geral, a resistência do concreto e da argamassa aumenta com a finura em um dado lote de cimento (ABRAMS, 1922), evidenciando a importância da finura do cimento. Este ensaio foi realizado no Laboratório de Ensaios de Materiais de Construção Civil da UFES – LEMAC.

Buscando conhecer melhor as dimensões e distribuição dos grãos do cimento foi realizado o ensaio de granulometria a laser para determinar a distribuição granulométrica. De acordo com Paine (2019), a hidratação do cimento é influenciada pela distribuição granulómetrica e finura do cimento.

De acordo com Paine (2019), a resistência à compressão da argamassa nas idades de 1, 3 e 7 dias é influenciada pela variação da faixa de distribuição granulométrica do cimento, mantendo-se fixa a superfície específica. A parte fina (< 8 µm) e grossa (> 24 µm) do cimento apresentam efeitos negativos na resistência à compressão, pois a parte fina aumenta a demanda por água e a parte grossa apresenta uma hidratação mais lenta.

A granulometria a laser foi realizada na ABCP (Associação Brasileira de Cimento *Portland*) no equipamento CILAS (*Compagnie Industrielle des Lasers*) modelo 1090 LD (*liquid & dry*). Por uma questão operacional do equipamento a amostra é peneirada na peneira com abertura de 63 µm e a análise é feita no material passante. O cimento caracterizado na pesquisa não apresentava material retido nesta peneira. Após esta preparação inicial, o material é colocado no dispersor do equipamento, em uma quantidade suficiente para atingir a concentração especificada, em torno de 180, que ocorreu com aproximadamente 0,6 g de material. Esta concentração é um valor do programa do equipamento não apresentando unidade.

A composição química do CP V-ARI foi obtida a partir do ensaio de fluorescência de Raios-X (FRX). Fernandez et al. (2011) e Tang et al. (2016) utilizaram esta técnica para obter a composição química do cimento utilizado em suas pesquisas.

O ensaio foi realizado em um equipamento NexGo da Rigaku com amostra em pastilha prensada. Para a preparação da amostra para o ensaio, pesa-se 10 g do material a ser analisado e 1 g da cera especificada pelo equipamento. Em seguida, realiza-se a homogeneização desses materiais. Posteriormente, esta mistura é prensada com uma carga de 15 toneladas e colocada no equipamento. O ensaio foi realizado no laboratório da indústria cimenteira que forneceu o cimento CP V-ARI.

É uma pratica comum na indústria do cimento calcular os teores dos compostos do cimento *Portland* a partir da análise de óxidos pelo uso de um conjunto de equações originalmente desenvolvidas por R.H. Bogue (Tabela 6). A equação de Bogue é um método fácil de fornecer uma primeira estimativa da composição do cimento *Portland* a partir da análise de óxidos, sendo que a proporção dos componentes influênciam nas propriedades do cimento *Portland*, como discutido no capítulo 2 desta dissertação.

As equações de Bogue aplicam-se a cimentos cuja relação Al_2O_3/ Fe_2O_3 seja igual ou superior a 0,64. (METHA, MONTEIRO, 2008), porém as equações de Bogue tornam-se imprecisas com cimentos com adições minerais.

Tabela 6 - Compostos do cimento a partir da equação de Bogue

	Equações de Bogue
$\%C_3S$	$4{,}071CaO - 7{,}6SiO_2 - 6{,}718Al_2O_3 - 1{,}43Fe_2O_3 - 2{,}85SO_3$
$\%C_2S$	$2{,}867SiO_2 - 0{,}7544C_3S$
$\%C_3A$	$2{,}650Al_2O_3 - 1{,}692Fe_2O_3$
$\%C_4AF$	$3{,}043Fe_2O_3$
Al_2O_3/ Fe_2O_3	-

Fonte: Metha e Monteiro (2008).

A partir da Tabela 6, é importante notar que o MgO e os álcalis são ignorados nesse cálculo. De acordo Mehta e Monteiro (2008), em alguns casos, a composição do composto calculado pela equação de Bogue pode se desviar consideravelmente da composição real, uma vez que para a realização deste cálculo não são consideradas as condições reais da produção de cimento, servindo apenas como uma estimativa, sobretudo no caso de cimentos com adições minerais.

3.2.1.1.2 Argila calcinada

A argila calcinada utilizada na pesquisa foi obtida por calcinação em que a temperatura do forno variou de 450°C a 500°C, de acordo com a indústria que forneceu o material. De acordo com Silva, Battagin e Gomes (2017), as argilas calcinadas são materiais provenientes de determinadas argilas que, quando tratadas à temperatura entre 500°C e 900°C, adquirem a propriedade de reagir com o hidróxido de cálcio.

Grun (2007) pela análise termogravimétrica da argila *in natura* evidenciou que entre 400°C e 600°C são decompostos os argilominerais, tendo, por consequência uma grande perda de massa decorrente da desidroxilação, sendo o metacaulim resultado da desidroxilação da caulinita. He et al. (1995), investigando diferentes tipos de argila, encontraram as seguintes temperaturas de desidroxilação: 650°C para caulinita, 650°C para ilita, entre 730 e 740°C para montmorilonita e 560°C para argila mista.

Fernandez et al. (2011) afirmam que as argilas, normalmente, não são puras e podem possuir diferentes proporções de minerais, tais como quartzo, e estruturas de diferentes tipos de argilas misturadas.

A temperatura de calcinação da argila calcinada utilizada nesta pesquisa está abaixo da temperatura determinada pela revisão bibliográfica, indicando que o tratamento

térmico realizado não foi o mais adequado, o que, muito provavelmente, reduz a reatividade.

As argilas cauliniticas são matérias-primas utilizadas na produção de argilas calcinadas para a fabricação de cimentos. De acordo com Fernandez et al. (2011), devido à quantidade e localização dos grupos OH na estrutura da caulinita, o processo de decomposição da caulinita é diferente da ilita ou da montmorilonita, o que resulta em perda de cristalinidade. Isso explica a atividade pozolânica da caulinita ser superior às demais.

A fixação do hidróxido de cálcio possui uma relação direta com o teor de caulinita das argilas calcinadas (SILVA, BATTAGIN, GOMES, 2017). No estudo realizado por Yanguatin et al. (2019), argilas calcinadas com teor de caulinita, antes da calcinação, variando de 20 a 30%, após 28 dias fixaram porcentagens entre 32 e 42% de hidróxido de cálcio, enquanto as com teor inicial de 50 a 60% fixaram porcentagens entre 40 e 50% de hidróxido de cálcio.

De acordo com Avet et al. (2016), a argila calcinada para ser utilizada como pozolana no cimento deve possuir um percentual de caulinita, antes da calcinação, superior a 40%. Pórem, Yaguantin et al. (2019) mostraram que argila calcinada com teor de caulinita variando entre 20 e 30% podem ser utilizadas como adição mineral em substituição ao clínquer quando, são calcinados a 550°C por 1 hora e também quando são calcinadas a 650°C por três horas, obtendo, a 7 dias de idade, porcentagens de fixação do hidróxido de cálcio de 23% e 33%, respectivamente, em média.

A argila utilizada nesta pesquisa possuía um teor de caulinita, antes da calcinação, de 32,02%, sendo este valor informado pela indústria cimenteira que forneceu a argila calcinada. Caso esta argila apresenta-se um teor de caulinita maior, sua capacidade de reagir com o hidróxido de cálcio seria mais elevada.

Apesar da temperatura de calcinação e do teor de caulinta estarem inferiores ao indicado na revisão de literatura, esta argila calcinada é utilizada na produção de cimentos comercializados no Brasil, o que justifica a sua caracterização e avaliação nesta pesquisa.

No recebimento da argila calcinada, verificou-se a existência de uma argila calcinada com a coloração “cinza” e outra com a coloração “vermelha”, como mostra a Figura 12. Por conta da diferença na coloração da argila calcinada, estes materiais foram homogeneizados e moídos separadamente.

Figura 12 – Argila calcinada “vermelha” e “cinza”

Fonte: O autor.

O processo de moagem procedeu com a adição de aproximadamente 5 kg de argila calcinada de cada vez no moinho de bolas de 50 kg de carga, moendo por 5 horas. O material possuía inicialmente percentual retido na peneira 45 µm de 51,15%, sendo o ensaio realizado de acordo com a ABNT NBR 15894-3:2010.

O percentual retido na peneira 45 µm deixou de reduzir após 4 horas de moagem, ficando em torno de 26%. Acredita-se que a dificuldade na moagem a partir deste ponto esteja associada aos grãos de quartzo presentes na argila calcinada. A presença destes grãos de quartzo na argila calcinada é confirmada pela difração de raios X que será apresentada na Figura 19 no capítulo 4.

Após o processo de moagem, a composição química foi obtida a partir de ensaio realizado no Espectrometro de Fluorescência de raios X – modelo MagiX PRO – Philips com o software SuperQ - versão 5.1A, com as amostras em pérolas. O ensaio foi realizado no laboratório da indústria cimenteira que forneceu a argila calcinada.

A ABNT NBR 16697:2018 define materiais pozolânico como materiais silicosos ou sílico-aluminosos que, sozinhos, possuem pouca ou nenhuma propriedade ligante, mas que, quando finamente divididos e na presença de água, reagem com o

hidróxido de cálcio a temperatura ambiente e formam compostos com propriedades ligantes.

A caracterização das adições minerais ativas do tipo pozolana, como a argila calcinada, está baseada em métodos indiretos de quantificação do potencial reativo, através do índice de atividade pozolânica com cimento *Portland* ou cal hidratado, ABNT NBR 5752:2014 e ABNT NBR 5751:2015, respectivamente. A ABNT NBR 16697:2018 define que a atividade do material pozolânico utilizado como adição mineral deve ser no mínimo 75% aos 28 dias, determinado conforme a ABNT NBR 5752:2014. Estes ensaios foram realizados no Laboratório de Ensaios de Materiais de Construção Civil da UFES - LEMAC.

A ABNT NBR 15895:2010 prescreve um método para determinar a capacidade da adição mineral em fixar cal, por ação pozolânica, para a formação de compostos hidratados em ensaio acelerado, denominado método Chapelle modificado. De acordo com Hoppe et al. (2017), apesar de mais criterioso em comparação aos métodos indiretos, é de realização restrita a centros especializados. O Chapelle modificado da argila calcinada utilizada nesta pesquisa foi realizado na ABCP (Associação Brasileira de Cimento *Portland*) de acordo com o descrito na norma supracitada.

Buscando conhecer melhor as dimensões e distribuição dos grãos da argila calcinada, foi realizado o ensaio de granulometria a laser para determinar a distribuição granulométrica. O procedimento adotado é semelhante ao descrito em 3.2.1.1.1.

Além disso, foram determinadas a massa específica e a superfície específica Blaine deste material, de acordo com a metodologia definida na ABNT NBR 16605:2017 e ABNT NBR 16372:2015, respectivamente. Estes ensaios realizados no Laboratório de Ensaios de Materiais de Construção Civil da UFES - LEMAC.

Para caracterizar a microestrutura, foi realizada a microscopia eletrônica de varredura (MEV – com elétrons secundários) da argila calcinada moída, obtidas no equipamento modelo EVO MA 10 da marca Zeiss instalado no IFES campus Vitória/ES, com amostras em pó e metalização em ouro.

Com o objetivo de verificar o halo amorfo da fração vítrea e identificar os materiais cristalinos, foi realizada a difração de raios X (DRX) da argila calcinada. O difratograma foi obtido em um equipamento Ultima IV Ray Diffractometer com a lâmpada de Molibdênio (Mo), a amostra em pó, variação do 2θ de 4° a 40° com um passo de 0,02. Este equipamento está instalado no Centro Tecnológico na UFES campus de Goiabeira, em um laboratório multi-usuários. A avaliação deste difratograma foi realizada no software da panalytical, X-pert High Score.

3.2.1.1.3 Fíler calcário

A ABNT NBR 16697:2018 define o fíler calcário como sendo material finamente dividido constituído em sua maior parte por carbonato de cálcio (teores acima de 75%). O material utilizado nesta pesquisa foi moído na indústria cimenteira com a finura utilizada no cimento produzido e comercializado por ela. Após o recebimento, o material então, foi homogeneizado e armazenado na câmara seca.

Determinou-se, então, a massa específica, a superfície específica Blaine, o percentual de material retido nas peneiras 75 e 45 µm, de acordo com o definido na ABNT NBR 16605:2017, ABNT NBR 16372:2015, ABNT NBR 11579:2012 e ABNT NBR 15894-3:2010, respectivamente. Estes ensaios foram realizados no Laboratório de Ensaios de Materiais de Construção Civil da UFES - LEMAC.

Buscando conhecer melhor as dimensões e distribuição dos grãos do fíler calcário, foi realizado o ensaio de granulometria a laser para determinar a distribuição granulométrica. O procedimento adotado é semelhante ao descrito em 3.2.1.1.1.

A composição química do fíler calcário foi obtida de forma análoga ao descrito em 3.2.1.1.1. A ABNT NBR 16697:2018 define que o teor de carbonato de cálcio é calculado a partir do teor de CaO, evidenciando a importância da composição química deste material.

Para caracterizar a microestrutura, foi realizada a microscopias eletrônicas de varredura (MEV – com elétrons secundários) do fíler calcário de forma semelhante ao descrio em 3.2.1.1.2. Além disso, com o objetivo de determinar suas estruturas cristalinas, foi realizada a difração de raios X (DRX) de forma análoga ao descrito em 3.2.1.1.2.

3.2.1.1.4 Escória de alto-forno

A escória de alto-forno utilizada nesta pesquisa foi moída na indústria cimenteira com a finura utilizada no cimento produzido e comercializado por ela. Após o recebimento, o material foi homogeneizado e armazenado na câmara seca.

A composição química da escória de alto-forno foi obtida de forma análoga ao descrito em 3.2.1.1.1. O grau de vitrificação e o índice de refração da escória de alto-forno utilizada foram realizados na ABCP para avaliar a sua reatividade.

Determinou-se a massa específica, a superfície específica Blaine e o percentual de material retido nas peneiras 45 e 75 µm da escória de alto-forno, de acordo com o definido na ABNT NBR 16605:2017, ABNT NBR 16372:2015, ABNT NBR 11579:2012 e ABNT NBR 15894-3:2010. Estes ensaios foram realizados no Laboratório de Ensaios de Materiais de Construção Civil da UFES - LEMAC.

Buscando conhecer melhor as dimensões e distribuição dos grãos da escória de alto-forno, foi realizado o ensaio de granulometria a laser para determinar a distribuição granulométrica. O procedimento adotado é semelhante ao descrito em 3.2.1.1.1.

Para caracterizar a microestrutura, foi realizada microscopia eletrônica de varredura (MEV – com elétrons secundários) da escória de alto-forno de forma semelhante ao descrio em 3.2.1.1.2. Além disso, com o objetivo de verificar o halo amorfo, realizou-se a difração de raios X (DRX) de forma análoga ao descrito em 3.2.1.1.2.

3.2.1.1.5 Cinzas volantes

A cinza volante utilizada apresentava uma granulometria superior às cinzas volantes utilizadas como substituto parcial do clínquer, pois não havia passado pelo processo de moagem. Moghaddam et al. (2019), em seus estudos substituindo cimento por cinzas volantes (20% e 40%) de diferentes granulometrias, mostraram que a resistência à compressão de corpos-de-prova com substituição por uma cinza volante com 100% de material passante na peneira de 45 µm era superior à do corpo-de-prova com a utilização cinza volante com 85 e 68% de material passante na mesma peneira.

Optou-se por definir que a moagem deveria resultar em 100% de material passante na peneira 45 µm. A finura influência na reatividade pozolânica do material, onde quanto mais fino maior esta reatividade (SIDERIS et al., 2018). Após a moagem, o material foi homogeneizado e armazenado na câmara seca.

O processo de moagem procedeu com a adição de 100 g de cinza volante de cada vez no moinho de argolas por 4 minutos. O material possuía inicialmente percentual retido na peneira 45 µm de 37,50%. Este ensaio foi realizado de acordo com a ABNT NBR 15894-3:2010. Ao final da moagem, o percentual passante foi de 99,65%.

Buscando conhecer melhor as dimensões e distribuição dos grãos da cinza volante, foi realizado o ensaio de granulometria a laser para determinar a distribuição granulométrica. O procedimento adotado é semelhante ao descrito em 3.2.1.1.1.

A composição química da cinza volante foi obtida de forma análoga ao descrito em 3.2.1.1.2.

A caracterização das adições minerais ativas do tipo pozolana, como a cinza volante, está baseada em métodos indiretos de quantificação do potencial reativo, através do índice de atividade pozolânica com cimento *Portland* ou cal hidratado, ABNT NBR 5752:2014 e ABNT NBR 5751:2015 respectivamente. A ABNT NBR 16697:2018 define que a atividade do material pozolânico utilizado como adição mineral deve ser no mínimo 75% aos 28 dias, determinado conforme a ABNT NBR 5752:2014. Estes ensaios foram realizados no Laboratório de Ensaios de Materiais de Construção Civil da UFES - LEMAC.

Para caracterizar a microestrutura, foi realizada microscopia eletrônica de varredura (MEV – com elétrons secundários) da cinza volante de forma semelhante ao descrio em 3.2.1.1.2. Além disso, com o objetivo de verificar o halo amorfo e as estruturas cristalinas, realizou-se a difração de raios X (DRX) deste material de forma análoga ao descrito em 3.2.1.1.2.

Além disso, foram determinadas a massa específica e a superfície específica Blaine deste material, de acordo com a metodologia definida na ABNT NBR 16605:2017 e ABNT NBR 16372:2015, respectivamente. Estes ensaios foram realizados no Laboratório de Ensaios de Materiais de Construção Civil da UFES - LEMAC.

3.2.1.1.6 Gipsita

A gipsita, sulfato de cálcio dihidratado ($CaSO_4.H_2O$), se apresentava in natura com uma granulometria muito superior à do cimento utilizado na pesquisa. O processo de moagem procedeu com a adição de 100 g de gipsita de cada vez no moinho de argolas, por um minuto. O objetivo da moagem foi atingir finura próxima à do CP V-ARI utilizado, ou seja, 0,32% de material retido na peneira 75 µm. Após a moagem a gipsita apresentou 0,47% de material retido na peneira de 75 µm.

A composição química da gipsita foi determinada, como descrito em 3.2.1.1.1. A gipsta utilizada nesta pesquisa era constituída por 43,8% de SO_3.

3.2.1.1.7 Água

A água utilizada na pesquisa foi proveniente da concessionária de água do município de Vitória, ES. Não foram realizados ensaios para sua caracterização, uma vez que a ABNT NBR 15.900-1:2009 dispensa a realização de ensaios quando a água utilizada para produção de argamassa ou concreto for proveniente de concessionária, como é o caso.

3.2.1.1.8 Areia

A ABNT NBR 7214:2015 especifica a areia normal (areia padrão IPT) para ser usada em ensaios de cimento, em 4 (quatro) frações.

- fração grossa: 2,4mm<material retido<1,2mm
- fração média grossa:1,2mm<material retido<0,6mm
- fração média fina: 0,6mm<material retido<0,3mm
- fração fina:0,3mm<material retido<0,15mm

3.2.1.2 Definição dos percentuais de clínquer e adições minerais para a composição dos cimentos

A definição dos percentuais de clínquer e adições minerais para a composição dos cimentos investigados nesta pesquisa foi realizada com base, principalmente, em dados e informações encontradas em periódicos e normas consultadas durante a revisão de literatura. Os cimentos definidos estão apresentadas na Tabela 7, porcentagem em massa, sendo utilizado o teor de 5% de gipsita.

Criou-se uma nomenclatura com a finalidade de facilitar a visualização dos constituintes dos cimentos estudados. Foi definida uma letra para representar cada adição mineral optou-se por utilizar a denominação em inglês desses materiais. Para a escóra de alto-forno será utilizado a letra “B” de *blast furnace slag*, para a cinza volante a letra “F” de *fly ash*, para a argila calcinada a letra “C” de *calcined clay* e para o fíler calcário a letra “L” de *limestone*.

Assim, será utilizado a letra referente às adições minerais presentes no cimento, seguida de seu percentual. Os percentuais de gipsita e clínquer não são apresentados na nomenclatura, pois a gipsita é fixa em 5% e o teor de clínquer é o complemento para totalizar 100%, levando-se em consideração o teor de gipsita.

Tabela 7 – Teor de clínquer e de adições minerais dos cimentos estudados nesta pesquisa

Cimentos	Nomenclatura	Clínquer + Gipsita	Escória de alto-forno	Cinzas volantes	Argila Calcinada	Filler Calcário
Cimento 1 – C1	B10/C25/L15	50%	10%	-	25%	15%
Cimento 2 – C2	F10/C25/L15	50%	-	10%	25%	15%
Cimento 3 – C3	B30/L15	55%	30%	-	-	15%
Cimento 4 – C4	F30/L15	55%	-	30%	-	15%
Cimento 5 – C5	B5/F5/C25/L15	50%	5%	5%	25%	15%
Cimento 6 – C6	B10/F10/C20/L15	45%	10%	10%	20%	15%
Cimento 7 – C7 – LC3	C30/L15	55%	-	-	30%	15%
Cimento 8 – C8	F25/L20	55%	-	25%	-	20%
Cimento 9 – C9	B25/L20	55%	25%	-	-	20%
Cimento 10 – C10	C25/L20	55%	-	-	25%	20%
Cimento 11 – C11	F20/L25	55%	-	20%	-	25%
Cimento 12 – C12	B20/L25	55%	20%	-	-	25%
Cimento 13 – C13	C20/L25	55%	-	-	20%	25%

Fonte: O autor.

Ao utilizar adições minerais combinadas em cimentos ternários e quaternários verificou-se que o percentual de clínquer deve ser próximo de 50%, pois com este teor, as propriedades mecânicas permaneceram semelhantes e alguns aspectos relacionados com a durabilidade apresentam até mesmo melhoria em relação ao cimento sem adições minerais (BOHÁC et al., 2014; SCRIVENER et al., 2018b).

Scrivener et al. (2018b), em suas pesquisas, apostam em um cimento ternário constituído por fíler calcário e argila calcinada, com 50% clínquer, 30% argila calcinada, 15% fíler calcário e 5% sulfato de cálcio, C7 – LC3.

Sánchez Berriel et al. (2016) avaliaram o potencial econômico e ambiental da tecnologia do cimento LC3 para ser produzido em Cuba. O resultado indicou que este cimento apresenta uma oportunidade viável de atender ao aumento da demanda de cimento com baixa emissão de CO_2 associada a produção com um baixo investimento. Em 2017, este cimento foi normalizado em Cuba pela *Oficina Nacional de Normalización de Cuba* na NC 1208:2017 – *Cemento Ternario – Especificaciones*.

Como a argila necessita de calcinação, sua contribuição na redução da emissão de gases de efeito estufa é menor se comparada com outras adições minerais, como a escória de alto-forno, as cinzas volantes, ou mesmo o fíler calcário, que passa apenas por um processo de secagem e moagem. Por esta razão, nos cimentos C1 – B10/C25/L15 e C2 – F10/C25/L15 buscou-se substituir parte dessa argila calcinada por escória de alto-forno e cinza volante, respectivamente, além de também diminuir o fator de clínquer.

O *Cement Technology Roadmap - Potential for reduction of carbon emissions for the Brazilian Cement Industry by 2050* (SNIC, 2019) apresentou uma projeção de crescimento progressivo do percentual de fíler calcário no cimento médio brasileiro até 2050. Este mapeamento prevê que 25% do cimento médio brasileiro, em 2050, seja composto por fíler calcário e nos cimentos C10 – C25/L20 e C13 – C20/L25 (constituído por argila calcinada, fíler calcário e clínquer) ocorreu o aumento progressivo do percentual de fíler calcário e uma redução do percentual de argila calcinada, chegando o fíler calcário a 25%, mantendo-se fixo o percentual de clínquer em 50%.

Diversos autores, como Menédez et al. (2003), Carrasco et al. (2005), Arora et al. (2016) e Adu-Amankwah et al. (2017) apostam em cimentos ternários de fíler calcário, escória de alto-forno e clínquer em diferentes percentuais.

Os cimentos C3 – B30/L15, C9 – B25/L20 e C12 – B20/L25 são constituídos por escória de alto-forno, fíler calcário e clínquer. As composições dos cimentos C3 – B30/L15 e C9 – B25/L20 estão previstas no projeto da norma europeia prEN197-1:2019. O cimento CEM II/C-M (S-L) permite o uso em conjunto de clínquer (de 50 a 64%), escória de alto-forno (de 16 a 44%), e fíler calcário (de 6 a 20%), estando os percentuais dos cimentos estudados dentro desses limites.

Os teores dos materiais constituintes dos cimentos C3 – B30/L15, C9 – B25/L20 e C12 – B20/L25 acompanharam os percentuais definidos para os cimentos C7 – C30/L15, C10 – C25/L20 e C13 – C20/L25, com a substituição da argila calcinada pela escória de alto-forno.

Outros autores, como De Weerdt et al. (2011), Vance et al. (2013) e Da Silva et al. (2015) apostam em cimentos ternários de clínquer, fíler calcário e cinza volante.

Os cimentos C4 – F30/L15, C8 – F25/L20 e C11 – F20/L25 são constituídos por clínquer, cinza volante e fíler calcário. As composições dos cimentos C4 – F30/L15 e C8 – F25/L20 estão previstas no projeto da norma europeia EN197-1:2019. O cimento CEM II/C-M (V-L) permite o uso em conjunto de clínquer (de 50 a 64%), cinza volante (de 16 a 44%), e fíler calcário (de 6 a 20%), estando os percentuais dos cimentos supracitados dentro desses limites.

Os teores dos materiais constituintes dos cimentos C4 – F30/L15, C8 – F25/L20 e C11 – F20/L25 acompanharam os percentuais definidos para os cimentos C7 – C30/L15, C10 – C25/L20 e C13 – C20/L25, com a substituição da argila calcinada pela cinza volante.

Os cimentos C5 – B5/F5/C25/L15 e C6 – B10/F10/C20/L15 possuem a combinação de todas as adições minerais estudadas nesta dissertação. Os cimentos CEM II/A-M e CEM II/B-M permitem o uso em conjunto de todas as adições minerais previstas no projeto de norma europeia prEN 197-1:2019. O percentual de substituição do clínquer pelas adições minerais foi superior ao estabelecido na prEN 197-1:2019, com o intuito de manter o fator de clínquer dos cimentos próximo a 50%.

3.2.1.3 Calculo da emissão de GEE (em CO_{2eq}) nos cimentos

O cálculo da emissão de GEE (em CO_{2eq}) nos cimentos estudados foi feito com base em inventários de ciclo de vida do clínquer e de adições minerais (SILVA, BATTAGIN, GOMES, 2017).

Considerando a emissão de GEE (em CO_{2eq}) líquida evitada associada à substituição do clínquer por cada adição mineral, bem como pelo sulfato de cálcio, e sabendo da emissão de GEE (em CO_{2eq}) decorrente da fabricação do clínquer *Portland*, tem-se que a diferença entre estes dois valores é o fator de emissão de

GEE (em CO_{2eq}) de cada adição mineral. A equação 7 apresenta o cálculo do fator de emissão de GEE (em CO_{2eq}).

$$\boldsymbol{Fe = Ec - Ele}$$ **Equação 7**

Onde:

Fe = Fator de emissão de GEE (em CO_{2eq}) de cada constituinte do cimento;

Ec = Emissão de GEE (em CO_{2eq}) do clínquer;

Ele = Emissão de GEE (em CO_{2eq}) líquida evitada de cada constituinte do cimento.

De posse do fator de emissão de GEE (em CO_{2eq}) de cada constituinte dos cimentos e com a definição dos percentuais de clínquer e de adições minerais dos cimentos, calcula-se a emissão de GEE (em CO_{2eq}) de cada cimento. A equação 8 apresenta o cálculo para a determinação da emissão de GEE (em CO_{2eq}) dos cimentos. O intervalo da somatória abrange todos os constituintes dos cimentos, exceto o clínquer que já está considerado a parte.

$$\text{Emissão} = Ec*Pc + \sum Eo\ (Pc*Fe)$$ **Equação 8**

Onde,

Ec = Emissão de GEE (em CO_{2eq}) do clínquer;

Eo = Emissão de GEE (em CO_{2eq}) de cada constituinte do cimento;

Pc = Percentual de cada componente do cimento (Tabela 7);

Fe = Fator de emissão em GEE (em CO_{2eq}) (Equação 7, Tabela 8).

A Tabela 8 apresenta os valores emissão de GEE (em CO_{2eq}) líquida evitada, considerando a substituição de uma tonelada de clínquer por uma tonelada de adição mineral ou outros constituintes do cimento (SILVA, BATTAGIN, GOMES, 2017), além de apresentar o fator de emissão de GEE (em CO_{2eq}) de cada constituinte do cimento. O fator de emissão de GEE do clínquer (Ec) adotado foi 902,47 $kgCO_{2eq}$ por tonelada produzida (SILVA, BATTAGIN, GOMES, 2017). É digno de nota que o fator de emissão de GEE (em CO_{2eq}) adotado para o clínquer é menor do que os valores obtidos por Zhang et al. (2014) de 1056$kgCO_{2eq}$/t e por Hossain et al. (2017) 1024,63$kgCO_{2eq}$/t encontrados na literatura, o que evidencia as boas práticas da indústria de cimento nacional.

Tabela 8 - Fatores de emissão de GEE (em CO_{2eq}) e emissões líquidas de GEE (em CO_{2eq}) evitadas pela substituição de 1t de clínquer por 1t de diferentes adições minerais e de sulfato de cálcio

Substituto de clínquer	Fator de Emissão de GEE ($kgCO_{2eq}$/t de substituto)	Emissões líquidas de GEE evitadas (SILVA et al., 2017)	
		($kgCO_{2eq}$/t de clínquer substituída)	%
Escória de alto-forno	3,42	899,05	99,6
Cinza volante	22,52	879,95	97,5
Fíler calcário	14,58	887,89	98,4
Argila calcinada	276,27	626,2	69,4
Sulfato de cálcio	2,13	900,34	99,8

Fonte: Silva, Battagin e Gomes (2017).

Para todos os cálculos e avaliações realizadas serão consideradas as emissões de GEE em equivalentes de quantidade dióxido de carbono (CO_{2eq}) por tonelada de cimento.

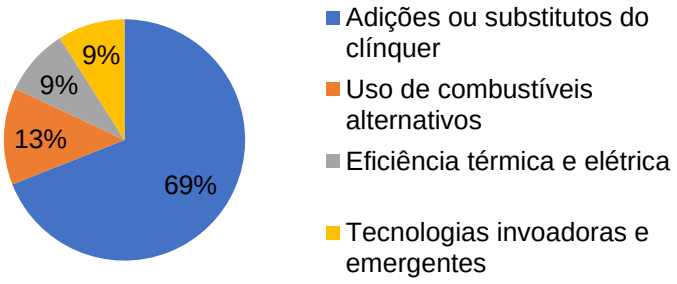
O CO_{2eq} é um indicador internacionalmente utilizado para comparar as emissões de vários gases de efeito estufa com base na quantidade de dióxido de carbono que teria o mesmo potencial de aquecimento global, medido em um determinado período de tempo, geralmente 100 anos (IPCC, 2013). Este indicador é também recomendado pelo IEA EBC Annex 57: *Evaluation of Embodied Energy and CO_2 Equivalent Emissions for Building Construction* (IEA, 2016) e adotado pelo IEA EBC Annex 72: *Assessing Life Cycle Related Environmental Impacts Caused by Buildings* (IEA, 2018) na quantificação de impactos ambientais no ciclo de vida de materiais de construção e de edificações.

O *Cement Technology Roadmap - Potential for reduction of carbon emissions for the Brazilian Cement Industry by 2050* (SNIC, 2019) e o *Technology Roadmap - Low-Carbon Transition in the Cement Industry* (WBCSD, 2018) apontam a necessidade de redução da emissão de CO_2 associada à produção de cimento, com recomendações para os anos de 2020, 2030, 2040 e 2050. É digno de nota que implementação das recomendações não é obrigatória, todavia, a tendência das indústrias de cimento é de segui-las.

O *Brazilian Cement Technology Roadmap* (SNIC, 2019) apresenta como alternativas para a redução das emissões de carbono o aumento no uso de adições ou substitutos do clínquer, o aumento no uso de combustíveis alternativos, melhorias na eficiência térmica e elétrica, além da viabilização de tecnologias inovadoras e emergentes. A Figura 13 apresenta o impacto de cada alternativa, considerado o

potencial de redução das emissões acumuladas de 2020 a 2050 sugerido no *Brazilian Cement Technology Roadmap* (SNIC, 2019).

Figura 13 - Impacto de cada alternativa considerando o potencial de redução das emissões acumuladas de 2020 a 2050 sugerido no Brazilian Cement Technology Roadmap



Fonte: SNIC, 2019.

O *Brazilian Cement Technology Roadmap* (SNIC, 2019) sugere um aumento gradativo na redução da emissão específica de CO_2 ao longo dos anos. A Tabela 9 apresenta o pontencial de redução da emissão especifica de CO_2 considerando todas as alternativas e o percentual considerando apenas as adições minerais na mitigação dessa emissão até 2050.

Tabela 9 - Recomendação para redução da emissão específica de CO_2 pelo setor cimenteiro nacional até 2050 e a contribuição esperada para as adições minerais, a partir do Brazilian Cement Technology Roadmap

Recomendação para redução de emissão específica de CO_2 e contribuição esperada para as adições minerais	Ano			
	2020	2030	2040	2050
Recomendação para redução da emissão específica de CO_2	2,13%	14,01%	26,60%	33,51%
Contribuição esperada para as adições minerais	2,13%	12,01%	18,20%	19,80%

Fonte: SNIC, 2019.

Nesta dissertação, é explorada a recomendação considerando apenas o potencial de contribuição das adições minerais. Pode-se perceber a importância do estudo acerca das adições minerais, pois esta representa 69% do potencial de redução acumulada de 2020 a 2050 (SNIC, 2019).

O *Cement Technology Roadmap - Potential for reduction of carbon emissions for the Brazilian Cement Industry by 2050* (SNIC, 2019) considera o potencial de redução da emissão em CO_2, sendo portando necessário fazer sua conversão para GEE (em CO_{2eq}). Para isso, foram consideradas as porcentagens médias de cada constituinte

do cimento produzido em 2014, apresentadas na Tabela 11. As emissões de GEE (em CO_{2eq}) foram calculadas seguindo o procedimento descrito anteriormente, considerando os fatores de emissão da Tabela 8 e a expectativa de produção de cimento da Tabela 10.

Tabela 10 - Estimativas de produção de cimento e clínquer no Brasil até 2050 (em milhões de toneladas)

Produto	Ano				
	2014	2020	2030	2040	2050
Cimento	71	62	87	126	117
Clínquer	48	41	51	67	61

Fonte: SNIC, 2019.

Tabela 11 - Estimativas das porcentagens médias dos constituintes do cimento produzido no Brasil em 2014

Constituintes do cimento	Clínquer	Escória de alto-forno	Cinza volante	Fíler calcário	Outros	Gipsita
Porcentagem de massa	68,90	13,60	2,70	7,40	3,50%	3,90%

Fonte: Silva et al., 2017.

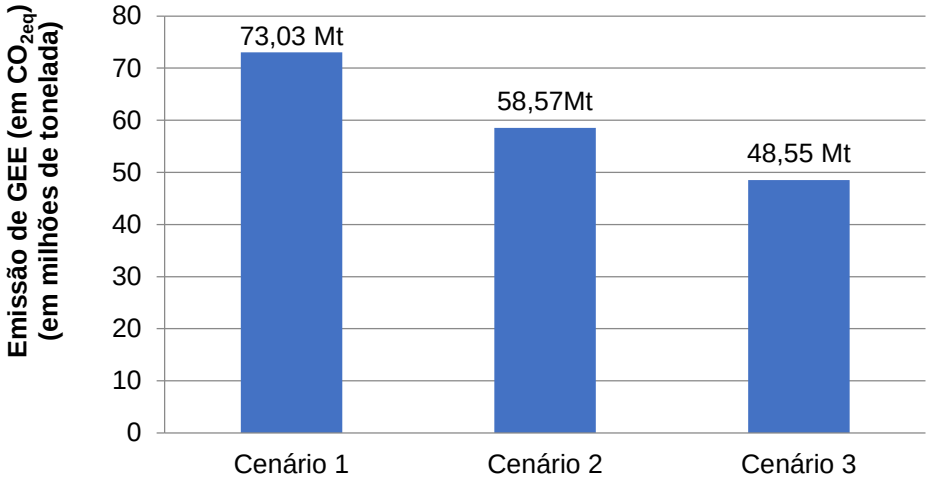
Na Figura 14, são considerados três cenários diferentes para 2050. O primeiro deles (Cenário 1) indica a emissão de GEE (em CO2eq) da indústria de cimento nacional na perspectiva de manutenção das práticas atuais (“cenário 6° C” no roadmap brasileiro). O “cenário de 6° C” do roadmap brasileiro representa aquele em que há ausência de esforços para estabilizar as concentrações atmosféricas de gases com efeito estufa, no qual o aumento médio da temperatura global deverá ser de 6° C no longo prazo.

O segundo cenário (Cenário 2) considera a redução da emissão dos gases do efeito estufa promovida exclusivamente pela substituição de clínquer por adições minerais previstas no Cement Technology Roadmap - Potential for reduction of carbon emissions for the Brazilian Cement Industry by 2050 (SNIC, 2019) em 2050, representando o “cenário 2° C”, porem, considerando apenas a contribuição das adições minerais.

Por último, o terceiro cenário (Cenário 3), representa a redução decorrente de um conjunto de alternativas: adições ou substituições do clínquer, uso de combustíveis alternativos, eficiência térmica e elétrica e tecnologias inovadoras e emergentes que promovam a redução da emissão de GEE, em 2050, “cenário 2° C” no roadmap brasileiro. O “cenário 2° C” possui o objetivo de limitar o aumento da temperatura

média global em até 2° C e examina os meios para alcançar redução de emissões suficientes para baixar pelo menos para a metade as emissões globais até 2050.

Figura 14 - Emissão de GEE (em CO_{2eq}) em diversos cenários para 2050



Cenário 1 – Considerando as práticas atuais;
Cenário 2 – Contribuição da adição mineral;
Cenário 3 – Contribuição de todos os vetores.

Fonte: Adaptado SNIC, 2019.

Para estar apto a prosseguir para a próxima etapa da pesquisa, o cimento deve apresentar uma emissão de GEE (em CO_{2eq}) inferior à recomendada pelo *Cement Technology Roadmap - Potential for reduction of carbon emissions for the Brazilian Cement Industry by 2050* (SNIC, 2019).

O atendimento à recomendação de redução da emissão especificada nesta etapa considera somente o potencial de mitigação das adições minerais, cenário 2. Adotando a projeção de 117 Mt de produção de cimento em 2050, a emissão de GEE (em CO_{2eq}) deverá ser inferior a 58,57 Mt (SNIC, 2019), ou seja, cada tonelada de cimento poderá emitir no máximo 500,59 kg de GEE (em CO_{2eq}).

3.2.1.4 Avaliação das propriedades físicas, químicas e mecânicas

A avaliação das propriedades físicas, químicas e mecânicas tem o objetivo de comparar as caraterísticas e propriedades dos cimentos com os requisitos e critérios, obrigatórios, estabelecidos na ABNT NBR 16697:2018. Os ensaios e os respectivos números de corpos-de-prova estão apresentados na Tabela 12. No item 3.4, cada ensaio é descrito.

Tabela 12 - Ensaios e número de corpos-de-prova para avaliação das propriedades físicas, químicas e mecânicas dos cimentos estudados nesta pesquisa

ENSAIOS	Tipo de amostra	Idades dos corpos-de-prova	N° de amostras para cada mistura	N° de amostras totais
Resíduo Insolúvel (RI) (ABNT NBR NM 15:2012)	Em pó	-	2	26
Perda ao fogo (PF) (ABNT NBR 18:2012)	Em pó	-	4	52
Óxido de Magnésio (MgO) (ABNT NBR NM 14:2012)	Em pó	-	1	13
Trióxido de Enxofre (SO_3) (ABNT NBR NM 16:2012)	Em pó	-	1	13
Tempo de pega (ABNT 16607:2017b)	Estado fresco	-	2	26
Finura (ABNT 11579:2013)	Em pó	-	2	26
Expansibilidade (ABNT NBR 11582:1991a)	Estado Fresco	-	6	78
Resistência à compressão (ABNT NBR 7215:1996)	CP 50 x 100 mm	3, 7 e 28 dias	6	234

Fonte: O autor.

3.3 FATORES E VARIÁVEIS CONSIDERADAS

Neste item, serão apresentados os fatores e as variáveis de controles adotados nas etapas descritas anteriormente. Os fatores, conforme Lakatos e Marconi (2003), influenciam, determinam ou afetam outra variável, sendo que, nos ensaios, os fatores são alterados para identificar a sua influência em uma dada característica/propriedade (variável de controle).

3.3.1.1 Cálculo da emissão de GEE (em CO_{2eq}) dos cimentos

Os fatores e variáveis adotados nesta etapa estão no quadro 2.

Quadro 2 - Fatores e variáveis de controle considerados no calculo da emissão de GEE (em CO_{2eq}) nos cimentos estudados nesta pesquisa

Fatores	Variáveis de controle
Tipo e teor de adições minerais	Emissão de GEE (em CO_{2eq}) dos cimentos

Fonte: O autor.

3.3.1.2 Avaliação das propriedades físicas, mecânicas e químicas

Os fatores e variáveis de controle adotados nesta etapa estão no quadro 3 e 4.

Quadro 3 - Fatores e variáveis de controles adotados na avaliação da propriedade mecânica dos cimentos estudados nesta pesquisa

Fatores	Variáveis de controle
Tipo e teor de adições minerais	Resistência à compressão
Idades – 3, 7 e 28 dias	

Fonte: O autor.

Quadro 4 - Fatores e variáveis de controle das características e propriedades físicas e químicas dos cimentos estudados nesta pesquisa

Fatores	Variáveis de controle	
Tipo e teor de adições minerais	Características físicas	Finura; Tempo de início de pega; Expansibilidade a quente;
	Características químicas	Resíduo Insolúvel; Perda ao fogo; Percentual do Óxido de Magnésio; Percentual de Trióxido de Enxofre

Fonte: O autor.

3.4 MÉTODOS DE ENSAIO

3.4.1 Avaliação das propriedades físicas, mecânicas e químicas

Para a avaliação das propriedades químicas, físicas e mecânicas, os ensaios foram realizados de acordo com as normas vigentes para cada ensaio.

3.4.1.1 Avaliação das propriedades químicas

As propriedades químicas que a ABNT NBR 16697:2018 define como obrigatórias são o resíduo insolúvel (RI), a perda ao fogo (PF), o teor de óxido de magnésio (MgO) e o teor do trióxido de enxofre (SO_3).

3.4.1.1.1 Resíduo Insolúvel (RI)

A ABNT NBR NM 15:2012 define o procedimento para a determinação do resíduo insolúvel (RI) em cimento *Portland*, com exceção daqueles que contenham materiais pozolânicos. Para os cimentos com materiais pozolânico, o procedimento está descrito na ABNT NBR NM 22:2012.

Para o cimento normalizado que permite maior teor de material pozolânico, CP IV, a ABNT NBR 16697:2018 não define um critério relacionada ao resíduo insolúvel. Este

cimento possui entre 15 e 50% de material pozolânico em sua composição e todos os cimentos com pozolana desta pesquisa possuem teores superiores a 15%, e, por está razão, para estes cimentos não foi definido um critério de resíduo insolúvel, ainda que tenha sido determinado o valor do resíduo insolúvel destes cimentos.

A avaliação quanto ao atendimento ao critério da ABNT NBR 16697:2018 será feita apenas para os cimentos ternários com escória de alto-forno, fíler calcário e clínquer, os cimentos C3 – B30/L15, C9 – B25/L20 e C12 – B20/L25. Por conta do elevado teor de escória de alto-forno para estes cimentos, ficou definido que o RI deve ser inferior ou igual a 5%, semelhante ao CP III.

Para cada ligante foi realizado dois ensaios com o mesmo operador, para com isso garantir a repetitividade deste ensaio para os cimentos C3 – B30/L15, C9 – B25/L20 e C12 – B20/L25. A diferença dos dois resultados obtidos por ensaios individuais executados pelo mesmo operador não deve ser superior a 0,11, em atendimento à ABNT NBR NM 15:2012.

3.4.1.1.2 Perda ao fogo (PF)

A ABNT NBR NM 18:2012 define o procedimento para a determinação da perda ao fogo (PF). A ABNT NBR 16697:2018 estabelece que a perda ao fogo do cimento CP II-F seja igual ou inferior a 12,5%. Optou-se por usar o critério definido para CP II-F por este ser o cimento normalizado com maior teor de material carbonático em sua composição, 11 a 25%, e também pelo fato dos cimentos etudados nesta pesquisa apresentarem de 15 a 25% de fíler calcário.

A ABNT NBR NM 18:2012 estabelece que a diferença de dois resultados individuais de PF obtidos a partir de uma mesma amostra por um mesmo operador em um curto intervalo de tempo deve ser inferior a 0,23%, de modo a garantir a repetitividade deste ensaio.

3.4.1.1.3 Teor de óxido de Magnésio (MgO)

A ABNT NBR NM 14:2012 define o procedimento para a determinação do teor de óxido de magnésio (MgO), que foi seguido nesta dissertação de mestrado. A ABNT NBR 16697:2018 estabelece que o teor de óxido de magnésio seja inferior a 6,5 % para o CP I e CP I – S, que foi o critério adotado na avaliação do teor de MgO dos cimentos estudados.

3.4.1.1.4 Teor de trióxio de enxofre (SO_3)

A ABNT NBR NM 16:2012 define o procedimento para a determinação do teor de trióxido de enxofre (SO_3), que foi adotado nesta dissertação de mestrado. A ABNT NBR 16697:2018 estabelece que o teor de trióxido de enxofre seja inferior a 4,5% para todos os cimentos normalizados, que foi o critério adotado para avaliar o teor de SO_3 dos cimentos.

3.4.1.2 Avaliação das propriedades físicas

A ABNT NBR 16697:2018 define como propriedades físicas obrigatórias a finura, o tempo de pega e a expansibilidade a quente.

3.4.1.2.1 Finura – Resíduo na peneira 75 µm

A ABNT NBR 11579:2013 define o procedimento para a determinação do índice de finura por meio da peneira de malha 75 µm (nº 200), que foi seguido por esta pesquisa. A ABNT NBR 16697:2018 estabelece que para os cimentos CP III e CP IV, o índice de finura seja igual ou inferior a 8%, que foi o critério adotado na avaliação dos cimentos desta pequisa.

Com o objetivo de verificar a repetibilidade, este ensaio foi realizado duas vezes pelo mesmo operador e a diferença entre os resultados não poderia ultrapassar a 0,4%, em atendimento à ABNT NBR 11579:2013.

3.4.1.2.2 Tempo de pega

A ABNT NBR 16607:2017b define o procedimento para a determinação do tempo de pega para o cimento *Portland*, que foi seguido nesta pesquisa. A ABNT NBR 16697:2018 estabelece que o tempo de pega deve ser superior a 60 minutos para todos os cimentos normalizados, que foi o critério adotado.

Com o objetivo de verificar a reprodutibilidade, este ensaio foi realizado em dois equipamentos distintos e executado pelo mesmo operador. A diferença entre os resultados não poderia ultrapassar a 60 minutos, em atendimento à ABNT NBR 16607:2017b.

3.4.1.2.3 Expansibilidade a quente

A ABNT NBR 11582:2016 define o procedimento para a determinação da expansibilidade a quente, que foi a referência para esta dissertação. A ABNT NBR

16697:2018 estabelece que a expansibilidade a quente seja igual ou inferior a 5 mm, que definiu o critério adotado na avaliação dos cimentos.

Com o objetivo de verificar a repetibilidade, este ensaio foi realizado duas vezes pelo mesmo operador. A diferença entre os resultados deve ser inferior a 1 mm, em atendimento à ABNT NBR 11582:2016.

3.4.1.3 Avaliação da propriedade mecânica - Resistência à Compressão Axial

O ensaio de resistência à compressão axial é normalizado pela ABNT NBR 7215: 2019 - Cimento *Portland*: Determinação da resistência à compressão de corpos de prova cilíndricos (ABNT, 2019).

Nesta dissertação, as rupturas dos corpos-de-prova foram feitas aos 3, 7 e 28 dias de idade, totalizando 234 corpos-de-prova. Foi utilizado o misturador mecânico do LEMAC e a compactação ocorreu de forma manual.

A Figura 15 mostra o procedimento de mistura e moldagem dos corpos-de-prova de acordo com a ABNT NBR 7215:2019.

Figura 15 – Misturador mecânico (I) e moldagem dos corpos-de-prova (II)

(I) (II)

Fonte: O autor.

Buscando diminuir a variabilidade dos resultados optou-se por deixar um operador fixo no misturador e outro operador fixo para a compactação.

Buscando confirmar a homogeneidade dos corpos-de-prova foram confeccionados seis amassamentos distintos e, para cada idade de ruptura, retirou-se um corpo-de-prova de cada amassamento ao acaso, caracterizando um delineamento em bloco ao acaso.

A resistência à compressão axial é requisito obrigatório estabelecido na ABNT NBR 16697:2018. Compara-se o resultado com o estabelecido na norma supracitada, que define três classes para os cimentos normalizados no Brasil, quais sejam as classes 25, 32 e 40. As classes representam a resistência à compressão em MPa que os cimentos devem possuir aos 28 dias. Nas idades iniciais, 3 e 7 dias, este valor varia de acordo com o tipo de cimento analisado.

Os cimentos normalizados das classes 25 e 32 devem apresentar resistência à compressão igual ou superior a 8 e 10 MPa aos três dias de idade, respectivamente, e 15 e 20 MPa aos sete dias de idade, respectivamente. Estes valores são definidos pela ABNT NBR 16697:2018 para os cimentos CP I, II, III e IV. Na classe 40, esta norma determina que a resistência à compressão do CP I e II seja igual ou superior a 15 e 25 MPa aos três e sete dias de idade, respectivamente, e a do CP III e IV seja igual ou superior a 12 e 23 MPa aos três e sete dias de idade, respectivamente.

O ensaio foi executado de acordo com a ABNT NBR 7215 – Cimento Portland – Determinação da resistência à compressão de corpos-de-prova cilíndricos (ABNT, 2019). Esta norma apresenta a necessidade de 4 (quatro) corpos-de-prova para o cálculo da resistência à compressão por idade para cada cimento. Porém, para ser possível a avaliação estatística, foram utilizados 6 (seis) corpos-de-prova por idade para cada cimento.

A ABNT NBR 7215:2019 define o procedimento para a determinação da resistência à compressão. Para o cálculo é necessário os valores individuais de cada corpo-de-prova e a média dos resultados. Com esses valores, calcula-se o desvio relativo máximo (DRM), dividindo o valor absoluto da diferença entre a resistência média e a resistência individual que mais se afasta desta média, para mais ou para menos, pela resistência média, e multiplicando este quociente por 100.

Quando o DRM for superior a 6%, calcula-se uma nova média, desconsiderando o valor que mais se afasta da média anterior, refazendo o calculo do DRM. Quando o

DRM é inferior a 6%, a média calculada representa o resultado. Ao final, deve-se ter no mínimo três valores para a média calculada, ou o ensaio precisa ser refeito.

Os resultados dos ensaios de resistência à compressão axial também passam por análise estatística dos dados. Para a análise estatística, utilizou-se o software IBM SPSS Statistic, no qual foi realizada a análise de variância (ANOVA) e os pós-testes Tukey e Duncan, visando identificar os cimentos que apresentam resistência à compressão significativamente superior e significativamente inferior aos demais em cada idade. Este software gera um descritivo dos dados analisados, que representa um resumo das informações inseridas no programa, apresentados no Anexo I.

A análise de variância (ANOVA) avalia a significância de diversos fatores e suas interações. Como resultado final da análise de variância, é gerado um parâmetro p, denominado “Valor de P”, que, se inferior ao valor adotado (0,05), o fator em estudo influencia significativamente no resultado analisado. Caso contrário, o fator avaliado não exerce influência significativa.

Investigou-se a interação entre os cimentos e a resistência à compressão por idade. Assim, se o “Valor de P” for inferior a 0,05 significa que os cimentos avaliados são estatisticamente diferentes, caso contrário são estatisticamente semelhantes.

Após a ANOVA, são analisados os pós-testes de Tukey e Duncan, testes de comparação de média que servem como complemento para a ANOVA, a partir da definição de subconjuntos homogêneos. A partir da análise desses subconjuntos, é possível identificar os cimentos que apresentaram resistência à compressão significativamente superior e significativamente inferior aos demais em cada idade.

Optou-se por fazer a determinação do índice de consistência como previsto no Anexo A da ABNT NBR 7215:2019, em função da eventual diferença da demanda de água dos diferentes cimentos estudados, em conjunto com a moldagem dos corpos-de-prova.

3.5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Nesse capítulo, as etapas experimentais da dissertação foram detalhadas, bem como foram descritos todos os ensaios, planejamento experimental estatístico, e como os resultados serão analisados à luz da normalização brasileira e da estatística.

4 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

O principal objetivo deste capítulo é avaliar e discutir os resultados das etapas descritas na abordagem metodológica (capítulo 3). Avaliando os cimentos estudados, definidos no item 3.2.1.2.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Os resultados da caracterização dos principais materiais utilizados na pesquisa (cimento *Portland* de Alta Resistência Inicial - CP V-ARI, a escória de alto-forno, o fíler calcário, a cinza volante e a argila calcinada) são apresentados e discutidos nesta etapa.

4.1.1 Cimento CP V-ARI

O cimento *Portland* de alta resistência inicial, CP V-ARI, deve atender às exigências prescritas na ABNT NBR 16697:2018. Este cimento deve possuir de 90 a 100% de clínquer com sulfato de cálcio e de 0 a 10% de material carbonático. O cimento utilizado apresenta 6% de fíler calcário, aproximadamente 5% de gipsita e 89% de clínquer, com base em informações do fabricante. O teor de fíler calcário presente no cimento utilizado foi considerado na contabilização do teor de adições minerais para os cimentos nas etapas posteriores. A escolha pelo CP V-ARI se deve ao fato de ser o cimento comercial com maior quantidade de clínquer.

Os resultados dos requisitos obrigatórios para o CP V-ARI, definidos na ABNT NBR 16697:2018, encontram-se na Tabela 13. O CP V-ARI utilizado atendeu a todos os requisitos obrigatórios.

Tabela 13 – Requisitos obrigatórios e critérios químicos, físicos e mecânicos do cimento CP V-ARI e resultado da caracterização do cimento utilizado nesta pesquisa

Requisitos		Critérios	CP V-ARI utilizado na pesquisa
Resíduo insolúvel (RI)		≤ 3,5%	0,38%
Perda ao fogo (PF)		≤ 6,5%	3,70%
Óxido de Magnésio (MgO)		≤ 6,5%	2,16%
Trióxido de Enxofre (SO_3)		≤ 4,5%	3,92%
Finura – Resíduo na peneira 75 µm		≤ 6,0%	0,32 %
Tempo de início de pega		≥ 60 min	89 min
Expansibilidade a quente		≤ 5,0mm	0,06 mm
Resistência à compressão	1 dia	≥14 MPa	18,41 MPa
	3 dias	≥ 24 MPa	31,91 MPa
	7 dias	≥ 34 MPa	39,56 MPa

Fonte: ABNT NBR 16697:2018 e o autor, a partir de ensaios realizados no LEMAC.

A Tabela 14 apresenta a massa específica e a finura pelo método Blaine do cimento utilizado na pesquisa, que atendeu ao indicado por Neville (2016) para cimentos de alta resistência inicial.

De acordo com Neville (2016), o cimento *Portland* de alta resistência inicial é mais fino do que o cimento *Portland* comum, tendo a finura pelo método Blaine entre 450 e 600 m²/ kg. Por ser mais fino, aumenta significativamente a resistência à compressão entre 10 e 20 horas, persistindo o aumento até os 28 dias.

A massa especifica do cimento utilizado ficou próxima à massa específica do CP V-ARI utilizado na pesquisa de Hoppe Filho et al. (2015), ou seja, 3,13 g/cm³.

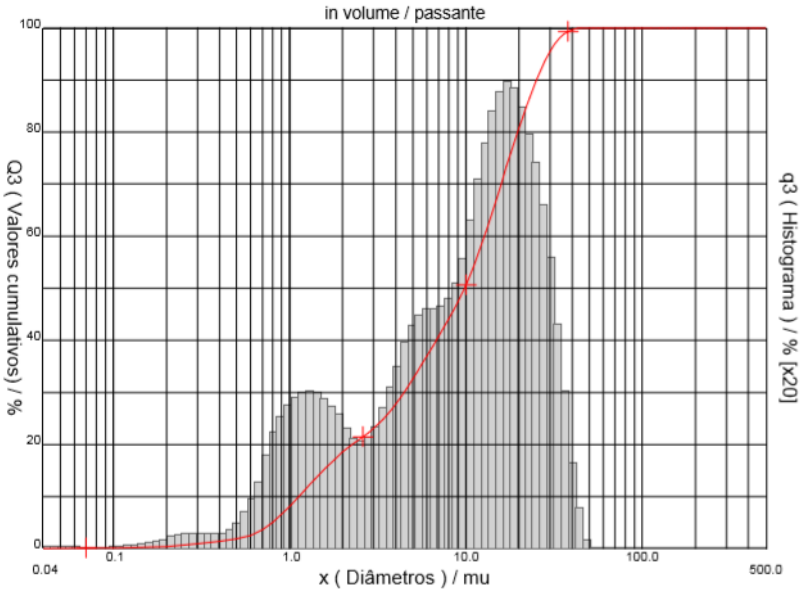
Tabela 14 – Massa específica e superfície específica Blaine do CP V-ARI utilizado na pesquisa

Normas	Característica	CP V-ARI utilizado na pesquisa
ABNT NBR NM 23:2000	Massa específica	3,03 g / cm³
ABNT NBR 16372:2015	Finura pelo método Blaine	491,23 m² / kg

Fonte: O autor, a partir de ensaios realizados no LEMAC.

A Figura 16 apresenta a distribuição granulométrica do cimento utilizado nesta pesquisa. Assim, para 10%, 50% e 90% de materiais passantes os diâmetros dos grãos são 1,12 µm, 9,78 µm, 25,13 µm, com diâmetro médio é 11,54 µm.

Figura 16 - Distribuição granulométrica do cimento CP V-ARI utilizado na pesquisa



Fonte: Ensaio executado pela ABCP - Associação Brasileira de Cimento Portland.

De acordo com Paige (2019), grãos de cimentos na faixa de distribuição granulométria entre 8 e 24 µm apresentam melhores resultados de resistência à compressão em relação às demais faixa de distribuição, potencializando a resistência à compressão do cimento. O cimento utilizado apresentou 45,67% dos grãos dentro desta faixa, indicando que, apesar do CP V-ARI utilizado atender a todos os requisitos obrigatórios estabelecidos na ABNT NBR 16697:2018, a resistência à compressão deste cimento poderia ser ainda mais elevada caso, após o processo de moagem, um percentual maior dos grãos estivessem dentro dessa faixa de distribuição granulométrica.

A parcela fina (< 8 µm) do CP V-ARI utilizado está em torno de 44%, indicando que este cimento deve apresentar elevada demanda de água. Espera-se que o cimento de alta resistência inicial apresente grãos mais finos, visto que a finura atua de forma inversamente proporcional à resistência à compressão, porém deve ser observado se essa redução dos grãos não gera uma elevação na demanda de água, que pode afetar negativamente a resistência mecânica do concreto com ele confeccionado ou exigir teores elevados de aditivos químicos.

A composição química do CP V-ARI está apresentada na Tabela 15. A partir da avaliação da Tabela 15 é possível verificar que o principal óxido do cimento é o CaO. Na Tabela 15 também é apresentado o resultado da composição química do CP V-ARI utilizado por Hoppe Filho et al. (2015), onde é possível verificar resultado próximo ao CP V-ARI utilizado nesta pesquisa.

Tabela 15 – Composição química CP V-ARI utilizado nesta pesquisa e do CP V-ARI utilizado por Hoppe Filho et al. (2015)

Amostra	CP V-ARI -utilizado	Hoppe Filho et al. (2015)
SiO_2(%)	17,7	18,34
Al_2O_3(%)	4,25	4,12
Fe_2O_3(%)	3,08	2,52
CaO(%)	57,43	59,72
MgO(%)	2,16	5,35
Na_2O(%)	0,16	-
K_2O(%)	0,32	-
SO_3(%)	3,93	3,05
PF	3,70	3,20
Soma	92,73	90,05

Fonte: Hoppe Filho et al. (2015) e ensaio executado no laboratório da indústria cimenteira que forneceu o material.

A Tabela 16 apresenta uma estimativa dos compostos do cimento CP V-ARI calculados a partir das equações de Bogue apresentadas no capítulo 3. Os percentuais dos compostos dos cimentos utilizados nesta pesquisa, a partir de Bogue, estão próximos aos definidos por Taylor (1990), conforme apresentado no capítulo 2 e na Tabela 16, sendo o percentual de C_2S inferior e o percentual dos aluminatos superior aos definidos por Taylor (1990).

Tabela 16 – Compostos do cimento utilizado na pesquisa a partir da equação de Bogue

	CP V-ARI	Taylor (1990)
$\%C_3S$	55,12	50 - 70
$\%C_2S$	9,16	15 - 30
$\%C_3A$	6,05	5 - 10
$\%C_4AF$	9,37	
Al_2O_3/ Fe_2O_3	1,38	-

Fonte: O autor.

4.1.2 Argila Calcinada

A argila calcinada fornecida pela indústria apresentava colorações distintas, parte “vermelha” e parte “cinza”, apesar de todo o material ter sido queimado em um mesmo lote.

Cimentos com argila calcinada avermelhada e rosada são julgados incorretamente como de baixa qualidade (CHOTOLI et al., 2015). As variações na coloração na argila são resultados de impurezas inorgânicas, decorrentes de alterações no estado de oxidação de elementos químicos, como ferro, titânio e manganês, comumente presentes em minerais argilosos, que poderm afetar diretamente a coloração (GÁMIZ et al., 2005; CHANDRASEKHAR et al., 2006).

No estudo realizado por Chotoli et al. (2015), a argila calcinada em forno elétrico estático com diferentes tempos de calcinação, de 5 – 20 minutos, a uma temperatura fixa de 800°C, apresentou variação na coloração. A argila calcinada por um tempo menor apresentava colocaração mais avermelhrada enquanto a argila calcinada por um maior tempo apresentava coloração mais acinzentada. Quando a argila foi calcinada a uma temperatura de 850°C, apresentou uma coloração mais “cinza” que às calcinadas com temperaturas mais baixas, com o tempo de calcinação fixo de 20 minutos.

A variação na coloração da argila calcinada fornecida pela indústria é um indicativo que o forno onde é realizada a calcinação possui locais com diferentes temperaturas ou que dentro do mesmo processo de queima existe variação na composição da argila.

As composições químicas das argilas calcinadas, “cinza” e “vermelha” estão apresentadas na Tabela 17.

Tabela 17 - Composição química das argilas calcinadas “cinza” e “vermelha”

Amostra	Argila Calcinada “Cinza”	Argila Calcinada “Vermelha”
SiO_2(%)	74,22	68,11
Al_2O_3(%)	16,89	19,66
Fe_2O_3(%)	3,65	5,66
CaO(%)	0,49	0,10
MgO(%)	0,08	0,05
Na_2O(%)	-	-
K_2O(%)	0,17	0,29
TiO_2(%)	2,13	1,83
P_2O_5(%)	0,038	0,051
Mn_2O_3(%)	0,03	0,01
SO_3(%)	0,03	0,01
Cr_2O_3(%)	0,05	0,03
PF	2,53	4,02
Soma	100,30	99,80

Fonte: Ensaio executado no laboratório de uma indústria cimenteira.

A argila calcinada de coloração “cinza” apresenta índice de atividade pozolânica com cal de 10,2 MPa, enquanto a de coloração “vermelha” apresenta 12,6 MPa. No estudo realizado por Vasconcelos et al. (2016), o índice de atividade pozolânica com cal de argilas calcinadas em laboratório a 700°C, 800°C e 900°C foram 9,57 MPa, 11,30 MPa e 9,93MPa, respectivamente. O índice de atividade pozolânica com cal da argila calcinada fornecida pela indústria é próximo aos valores obtidos por Vasconcelos et al. (2016).

Optou-se por continuar a caracterização apenas com a argila calcinada “vermelha” por esta apresentar maior quantidade, sendo suficiente para a realização de toda a pesquisa.

Os principais óxidos deste material são os óxidos de silício, alumínio e ferro. A ABNT NBR 12653:2014 prevê que as argilas calcinadas devam conter mais que 70% desses óxidos e essa exigência também esta prevista na ASTM C 618:2019, adições minerais ao concreto. É digno de nota que a argila calcinada utilizada nesta

pesquisa apresenta 91,42% desses óxidos, apesar dessa exigência ser para adição ao concreto.

A argila calcinada utilizada apresentou a atividade do material pozolânico de 90,67%, superior aos 75% estabelecidos pela ABNT NBR 16697:2018, demonstrando seu atendimento ao requisito normalizado para sua utilização como substituição do clínquer no cimento.

A composição química da argila calcinada estudada está dentro da variação encontrada por outros pesquisadores (Tabela 18), apresentando semelhanças com a composição da argila calcinada da América do Sul estudada por Avet e Scrivenner (2018).

Tabela 18 – Teores de SiO_2, Al_2O_3 e Fe_2O_3 em argilas calcinadas utilizadas em diversas pesquisas

Autor	Argila Calcinada	SiO_2 (%)	Al_2O_3 (%)	Fe_2O_3(%)
Maraghechi et al. (2018)	América do Norte	52,00	43,80	0,30
	Sul da Ásia	51,80	42,40	1,90
	Sudeste da Ásia	44,90	32,30	15,40
	Sul da Ásia	53,50	34,80	3,30
	Sul da Ásia	68,40	17,50	8,90
Dhandapani et al. (2018)	-	58,43	24,95	5,08
Avet e Scrivenner (2018)	América do Norte	52,00	43,80	0,30
	Sul da Ásia	51,80	42,40	1,90
	América do Sul	50,30	42,70	0,60
	Sudoeste da Ásia	44,90	32,30	15,40
	América do Norte	54,70	26,80	13,60
	América do Sul	67,60	22,60	6,10
	Sul da Ásia	68,40	17,50	8,90
Fernandez et al. (2011)	Alto teor de Caulinita	48,00	36,40	0,85
	Alto teor de Ilita	58,68	19,25	5,04
	Alto teor de Montmorilonitaa	63,15	20,09	3,96
Variação		**68,40 - 44,90**	**43,80 - 17,50**	**15,40 - 0,30**
Argila Calcinada - Utilizada	**Região Norte - Brasil**	**68,11**	**19,66**	**5,66**

Fonte: O autor, a partir de referências bibliográficas.

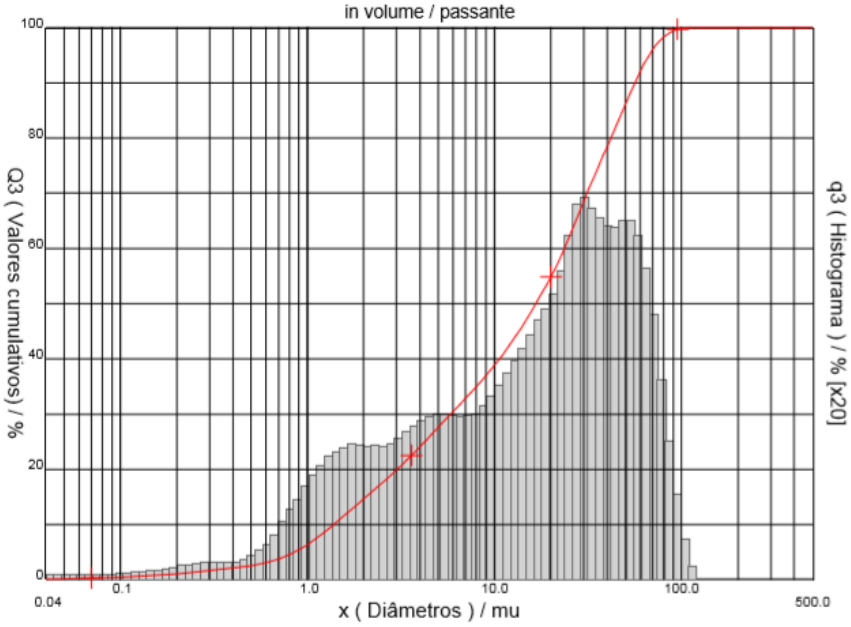
Em geral, as argilas são materiais muito heterogêneos, dependendo da sua formação geológica e da localização de extração. As argilas são materiais naturais

que, em geral, apresentam algumas impurezas como quartzo, feldspato ou outros tipos de argila em pequena quantidade, que permanecem após o processo de calcinação (FERNANDEZ et al., 2011).

A Figura 17 apresenta a distribuição granulométrica da argila calcinada utilizada nesta pesquisa. Assim para 10%, 50% e 90% de materiais passantes os diâmetros dos grãos são 1,38 µm, 16,63 µm, 56,22 µm, respectivamente, com diâmetro médio de 23,08 µm.

Yanguatin et al. (2019) estudaram cinco argilas calcinadas a uma temperatura de 550°C, que, após o processo de moagem, apresentavam variação dos diâmetros de 10%, 50% e 90% de material passante entre 1,68 a 2,55 µm, 11,41 a 17,64 µm e 38,02 a 105,2 µm, respectivamente. Essas argilas calcinadas foram consideradas adequadas para serem usadas como substituição do clínquer no cimento. A argila calcinada utilizada está dentro dessa variação, exceto em relação ao diâmetro de 10%, passante, que é inferior a variação estudada por Yanguatin et al. (2019), o que pode aumendar a demanda de água do cimento produzido com esta argila calcinada.

Figura 17 - Distribuição granulométrica da argila calcinada utilizada nesta pesquisa



Fonte: Ensaio executado pela ABCP - Associação Brasileira de Cimento Portland.

Foram determinadas a massa específica e a finura pelo método Blaine deste material, apresentados na Tabela 19. Nos estudos de Yanguatin et al. (2019), a superfície específica da argila aumentou, em média 16,6% em relação às argilas naturais, após a calcinação, variando a temperatura de 550°C a 650°C, fenômeno que ocorre em função das partículas que se agregam e criam novos grãos porosos com uma superfície específica alta.

Tabela 19 - Massa específica e superfície específica Blaine da argila calcinada utilizada nesta pesquisa

Normas	Característica	Argila Calcinada - Utilizada
ABNT NBR NM 16605:2017	Massa específica	2,54 g / cm³
ABNT NBR 16372:2015	Finura pelo método Blaine	1137,16 m² / kg

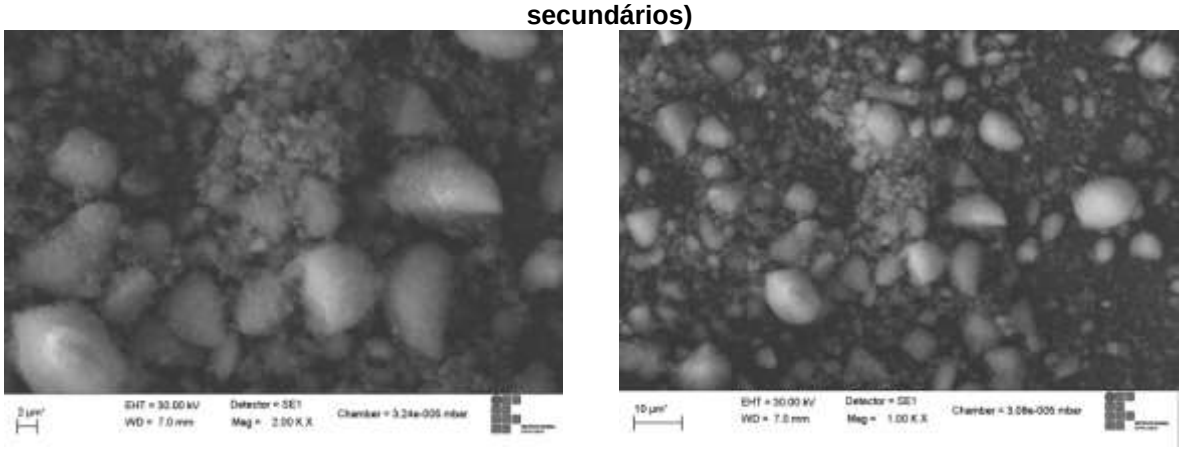
Fonte: O autor; ensaios realizados no LEMAC.

No estudo de Yanguantin et al. (2019), a finura blaine das argilas estudadas variou de 491,8 a 804,9 m²/kg. De acordo com Moraes (2010), o aumento da finura blaine na adição mineral provoca um aumento na demanda de aditivo plastificante para a obtenção de um mesmo espalhamento no concreto auto-adensável. A finura blaine da argila calcinada utilizada nesta pesquisa é superior ao das argilas calcinadas estudadas por Yanguantin et al. (2019), indicando que a argilca calcinada utilizada pode ter uma maior demanda de água ou atidivo para obtenção de uma mesma consistência nos concretos e argamassas produzidos.

A argila calcinada utilizada apresenta 601,54 mg $Ca(OH)_2$/g de argila calcinada, no ensaio de Chapelle modificado executado pela ABCP - Associação Brasileira de Cimento Portland. Raverdy et al. (1980) estabeleceu um valor mínimo de 436 mg $Ca(OH)_2$/g de material para a classificação da adição mineral como material pozolânico. Por meio deste ensaio, se confirma a atividade pozolânica da argila calcinada empregada nesta pesquisa.

A Figura 18 apresenta as micrografias da argila calcinada moída que apresenta formas irregulares e com dimensões variáveis dos grãos. De acordo com Souza e Dal Molin (2002), na argila calcinada a variação granulométrica e na forma dos grãos são decorrentes da aglomeração da argila caulinítica durante o processo de calcinação.

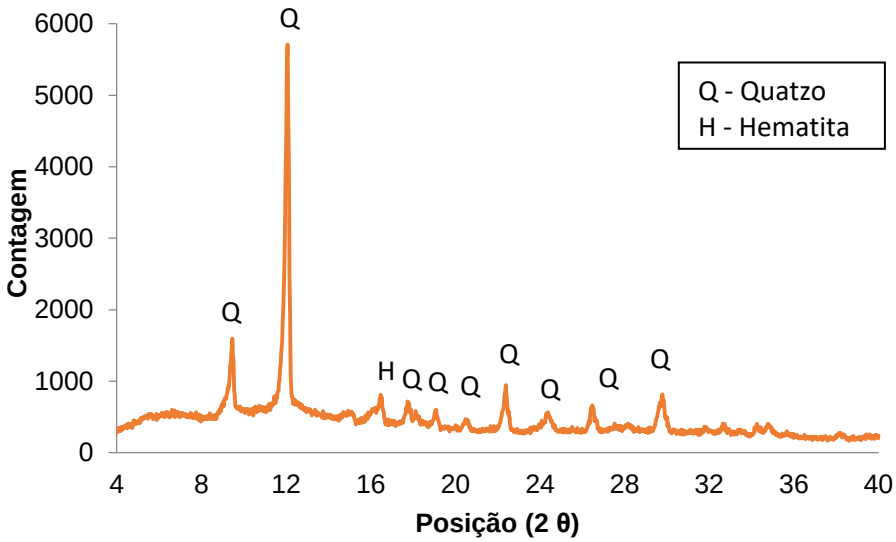
Figura 18 - Micrográfia da argila calcinada utilizada nesta pesquisa (obtida por elétrons secundários)



Fonte: O autor; a partir de ensaio realizado no IFES - Vitória/ES.

A Figura 19 apresenta o difratograma de raios X da argila calcinada estudada. A difração de raios X (Mo α) revelou a presença de produtos cristalinos e um halo vítreo na proximidade de 10° (2 θ). Identificou-se quartzo e a hematita como principais produtos cristalinos (Figura 19).

Figura 19 - Difratograma de raios X da argila calcinada



Fonte: O autor, a partir de ensaio realizado na UFES.

Segundo Cordoba et al. (2018), a ilita quando desidroxilada apresenta hematita e o quartzo, minerais semelhantes aos encontrados na argila calcinada utilizada, indicando que a argila calcinada apresentava um teor de ilita antes da calcinação. A ilita possui uma atividade pozolânica inferior à da caulinita, após a calcinação (FERNANDEZ et al., 2011), demonstrando que a argila calcinada utilizada é oriunda

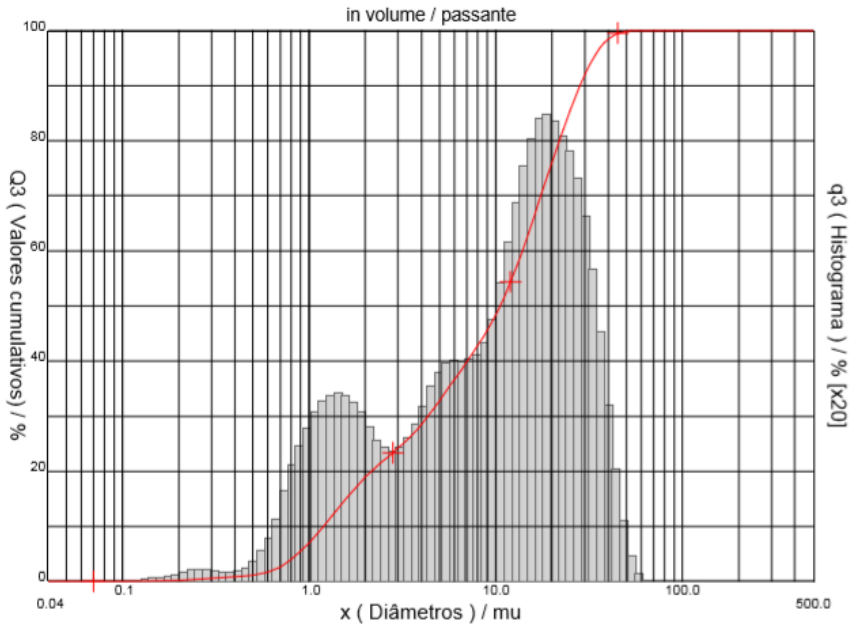
da calcinação de uma argila heterogênea e sua atividade pozolânica poderia ser elevada caso a calcinação fosse realizada em uma argila caulinitica.

4.1.3 Fíler Calcário

A Figura 20 apresenta a distribuição granulométrica do fíler calcário utilizado nesta pesquisa. Assim, para 10%, 50% e 90% de materiais passantes os diâmetros dos grãos são 1,19 µm, 10,53 µm, 28,26 µm, respectivamente, com diâmetro médio igual a 12,69 µm.

Arora et al. (2016) estudaram a influência da finura do fíler calcário em cimentos ternários, variando o diâmetro de 50% de material passante de 0,7 a 15 µm . As finuras estudadas por Arora et al. (2016) se mostraram capazes de substituir o clíquer nos cimentos estudados, o teor de substituição estudado variou de 7,3% a 12,7%, em volume. O diâmetro do fíler calcário utilizado nesta pesquisa se encontra dentro desta variação.

Figura 20 - Distribuição granulométrica do fíler calcário utilizado nesta pesquisa



Fonte: Ensaio executado pela ABCP - Associação Brasileira de Cimento Portland

A composição química do fíler calcário está apresentada na Tabela 20.

Tabela 20 – Composição química do fíler calcário utilizado nesta pesquisa

Amostra	Fíler Calcário
SiO_2(%)	1,50
Al_2O_3(%)	0,33
Fe_2O_3(%)	-
CaO(%)	47,50
MgO(%)	5,92
K_2O(%)	0,08
SO_3(%)	0,04
PF	42,35
Soma	97,72

Fonte: Ensaio executado no laboratório de uma indústria cimenteira.

De acordo com a ABNT NBR 16697:2018, o teor de carbonato de cálcio é calculado a partir do teor de CaO dividido por 0,56. O fíler calcário utilizado apresenta 84,82% de teor de carbonato de cálcio, superior ao mínimo de 75% estabelecido por esta norma.

Os principais constituintes do fíler calcário são os óxidos de cálcio e magnésio. O fíler calcário apresenta elevada perda ao fogo, visto que na temperatura aproximada de 700 °C ocorre a descarbonatação do carbonato de cálcio. A composição química do fíler calcário estudado está dentro da variação encontrada em outros estudos, conforme Tabela 21.

Tabela 21 – Teores de CaO e MgO e perda ao fogo encontradas no fíler calcário em diversas pesquisas

Autor	Fíler Calcário	CaO (%)	MgO (%)	PF (%)
Meddah et al. (2014)	-	54,70	0,30	43,50
Maity et al. (2014)	A	36,29	8,71	37,04
	B	42,84	1,08	35,10
Schöler et al. (2015)	-	53,18	0,33	42,33
Variação		**54,70 - 36,29**	**8,71 - 0,30**	**43,50 - 35,10**
Fíler Calcário - Utilizado	**Sudeste do Brasil**	**47,50**	**5,92**	**42,35**

Fonte: O autor, a partir de referências bibliográficas.

Determinou-se, então, a massa específica, a finura pelo método Blaine e o percentual de material retido nas peneiras 45 e 75 µm, que estão apresentados na Tabela 22.

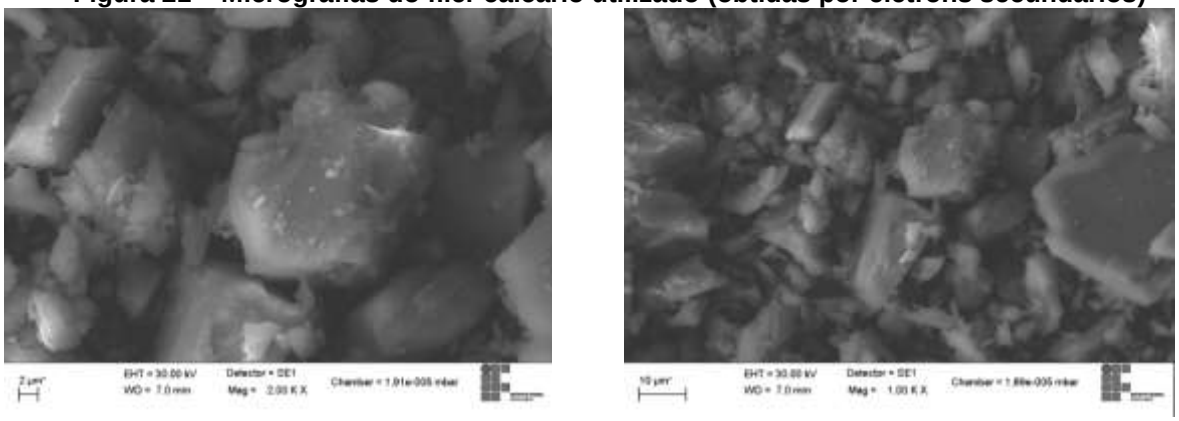
Tabela 22 - Massa específica, superfície específica Blaine e o percentual de material retido nas peneiras 45 e 75 µm do fíler calcário utilizado nesta pesquisa

Normas	Característica	Fíler Calcário - Utilizado
ABNT NBR NM 16605:2017	Massa específica	2,69 g / cm³
ABNT NBR 16372:2015	Finura pelo método Blaine	380,72 m² / kg
ABNT NBR 11579:2012	Material retido na peneira 75 µm	0,52 %
ABNT NBR 15894-3:2010 (*)	Material retido na peneira 45 µm	1,15 %
(*) Esse método de ensaio deve ser adaptado, substituindo o metacaulim pelo fíler calcário		

Fonte: O autor; ensaios realizados no LEMAC.

A partir da Figura 21, micrografias do fíler calcário moído, observam-se as formas irregulares dos grãos.

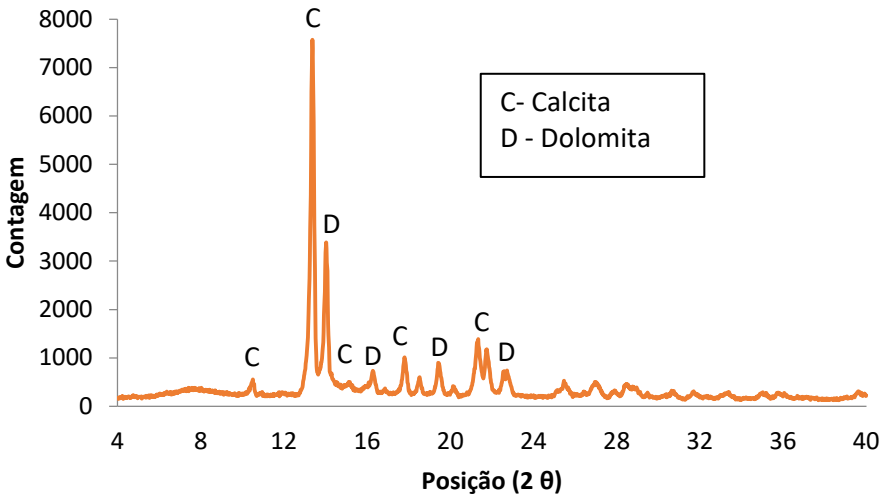
Figura 21 – Micrografias do fíler calcário utilizado (obtidas por elétrons secundários)



Fonte: O autor; a partir de ensaio realizado no IFES - Vitória/ES.

A Figura 22 apresenta o difratograma de raios X do fíler calcário utilizado nesta pesquisa. A difração de raios X (Mo α) revelou a presença de produtos cristalinos, quais sejam calcita e dolomita.

Figura 22 - Difratograma de raios X do fíler calcário utilizado



Fonte: O autor, a partir de ensaio realizado na UFES.

Souza et al. (2013), ao realizarem a difração de raios X do calcário utilizado em sua pesquisa, identificaram as principais fases cristalinas, calcita e dolomita, típicas de um calcário dolomitico. O calcário dolomítico apresenta teor de óxido de magnésio, o fíler calcário utilizado nesta pesquisa apresenta teor de MgO de 5,92%, sendo por tanto dolomítico.

4.1.4 Escória de Alto-forno

A composição química da escória de alto-forno está apresenta na Tabela 23. A escória de alto-forno é enquadrada na categoria de escória básica, com relação CaO/SiO_2 =1,29.

Os teores dos óxidos analisados encontram–se dentro dos limites da composição química típica da escória granulada de alto-forno moída e apresentam uma relação $\frac{CaO+MgO+Al_2O_3}{SiO_2}$ igual a 1,94, atendendo ao estabelecido na ABNT NBR 16697:2018, que exige que esta relação seja superior a 1.

Tabela 23 - Composição química da escória granulada de alto-forno utilizada nesta pesquisa

Análise química	Teor (% em massa)
SiO_2	35,8
Al_2O_3	13,6
Fe_2O_3	0,08
CaO	41,1
MgO	4,77
SO_3	3,2
K_2O	0,22

Fonte: Ensaio executado no laboratório de uma indústria cimenteira.

Os principais constituintes da escória de alto-forno são os silicatos e os alumino-silicatos de cálcio e o magnésio, que, normalmente, representam mais de 95% da composição química da escória de alto-forno (ÖZBAY et al. 2016; MATTHES et al., 2018). Os percentuais dos óxidos de cálcio, silício, alumínio e magnésio utilizados em diversas pesquisas encontram-se na Tabela 24, demonstrando que a escória de alto-forno utilizada nesta pesquisa está dentro da variação da composição química de outros estudos.

Tabela 24 - Teores de SiO_2, Al_2O_3, CaO e MgO de escórias de alto-forno utilizadas em diversas pesquisas

Autor	Escória de alto-forno	CaO (%)	SiO_2 (%)	Al_2O_3 (%)	MgO (%)
Jeong-Eun et al. (2016)	-	42,16	36,04	15,79	3,94
Makhloufi et al. (2015)	-	40,30	39,38	5,64	4,50
Mounanga et al. (2011)	-	41,03	34,49	13,19	8,21
Schöler et al. (2015)	-	36,43	41,25	7,57	9,67
Özbay et al. (2015)	típica americana	50,00 - 29,00	40,00 - 30,00	18,00 - 7,00	19 - 0
	típica da Africa do Sul	40,00 - 30,00	36,00 - 30,00	16,00 - 9,00	21 -8
	típica da Turquia	41,00 - 34,00	36,00 - 34,00	19,00 - 13,00	7 – 3,50
Variação		58,68 – 29,00	41,25 – 19,25	19,00 – 5,04	21,00 – 0,00
Escória de Alto-forno - Utilizada	**Sudeste do Brasil**	**45,14**	**34,78**	**13,33**	**9,02**

Fonte: O autor, a partir de referências bibliográficas.

O quadro 6 apresenta o grau de vitrificação e o índice de refração da escória de alto-forno utilizada. O grau de vitrificação de 98% classifica a escória de alto-forno em

estudo como de boa qualidade quanto ao teor de vidro, indicando adequada reatividade.

Quadro 5 - Grau de vitrificação e índice de refração da escória de alto-forno utilizada nesta pesquisa

Ensaio	Resultado
Grau de vitrificação (%)	98%
Índice de refração (n)	1,65
Natureza	Básica

Fonte: O autor, a partir de ensaio executado pela ABCP - Associação Brasileira de Cimento Portland.

Determinou-se a massa específica, a superfície específica Blaine e o percentual de material retido nas peneiras 45 e 75 µm da escória de alto-forno, que estão apresentados na Tabela 25, juntamente com os respectivos métodos de ensaio.

A superfície específica Blaine da escória de alto-forno normalmente utilizada como adição mineral está entre 400 e 500 m²/kg (SILVA, BATTAGIN, GOMES, 2017). A escória de alto-forno utilizada na pesquisa está dentro destes limites.

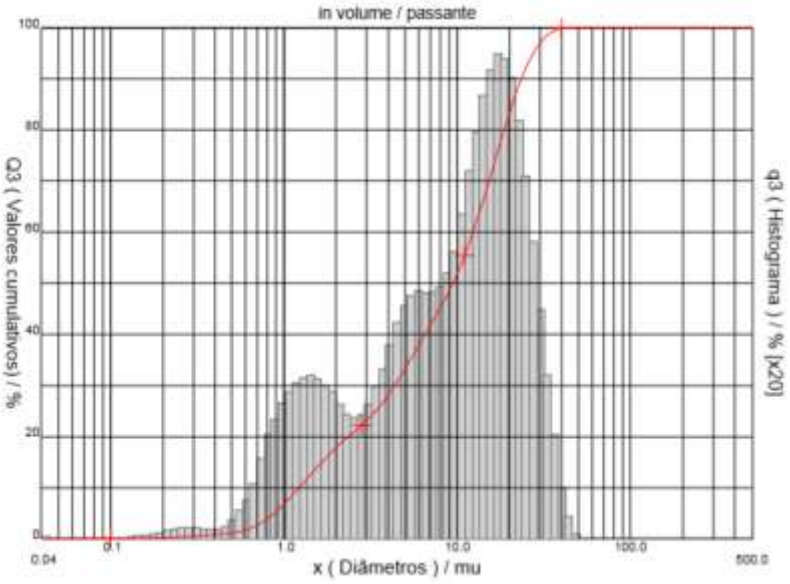
Tabela 25 - Massa específica, superfície específica Blaine e material retido nas peneiras 45 e 75 µm da escória de alto-forno utilizada

Normas	Característica	Escória de alto-forno - Utilizada
ABNT NBR NM 16605:2017	Massa específica	2,91 g / cm³
ABNT NBR 16372:2015	Finura Blaine	417,96 m² / kg
ABNT NBR 11579:2012	Material retido na peneira 75 µm	0,34 %
ABNT NBR 15894-3:2010 (*)	Material retido na peneira 45 µm	1,25 %
Esse método de ensaio deve ser adaptado, substituindo o metacaulim pela escória de alto-forno		

Fonte: O autor; a partir de ensaios realizados no LEMAC.

A Figura 23 apresenta a distribuição granulométrica da escória de alto-forno utilizado nesta pesquisa. Assim, para 10%, 50% e 90% de materiais passantes os diâmetros dos grãos são 1,22 µm, 9,59 µm, 23,43 µm, respectivamente, com o diâmetro médio igual a 12,69 µm.

Figura 23 - Distribuição granulométrica da escória de alto-forno utilizada

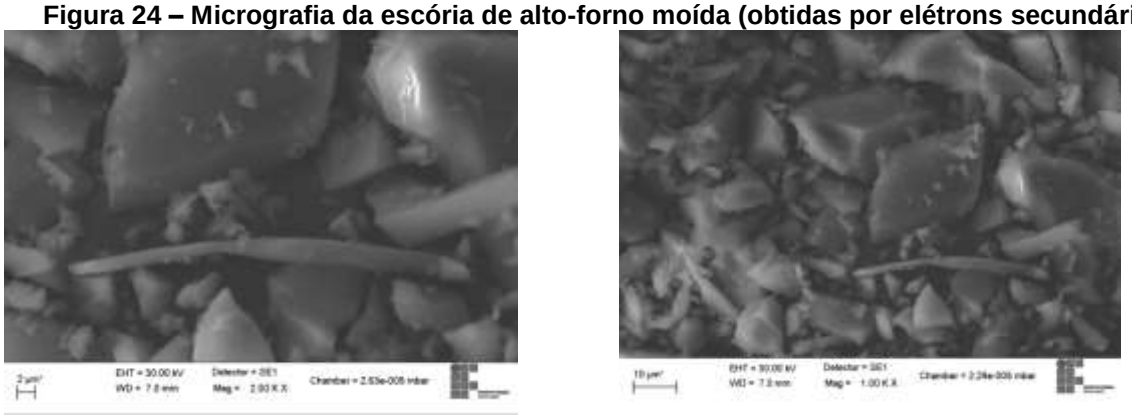


Fonte: Ensaio executado pela ABCP - Associação Brasileira de Cimento Portland

De acordo com Silva, Battagin e Gomes (2017), escórias de alto-forno com diâmetros menores que 10 µm contribuem para a resistência à compressão do concreto até os 28 dias de idade, partículas entre 10 e 45 µm contribuem para a resistência em idades mais avançadas, e partículas maiores que 45 µm dificilmente se hidratam. A escória de alto-forno utilizada possui todos os seus grãos com diâmetros inferiores a 45 µm e 51,97% inferiores a 10 µm. Assim, a escória de alto-forno utilizada deve contribuir na resistência à compressão aos 28 dias e em idades mais avançadas ao ser utilizada como adição mineral.

A Figura 24 apresenta micrografias da escória de alto-forno moída. A partir dessas micrografias é possível visualizar o aspecto geral da escória de alto-forno.

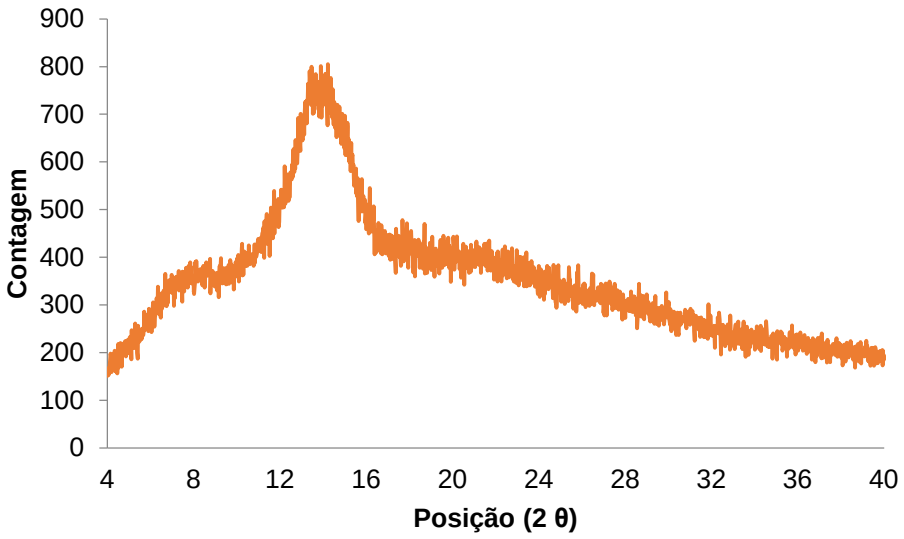
Figura 24 – Micrografia da escória de alto-forno moída (obtidas por elétrons secundários)



Fonte: O autor; ensaio realizado no IFES - Vitória/ES.

A Figura 25 apresenta o difratograma de raios X da escória de alto-forno utilizada. A difração de raios X (Mo α) evidencia o halo vítreo na proximidade de 14° (2 θ), indicando uma presença muit significativa de fases amorfas.

Figura 25 - Difratograma de raios X da escória de alto-forno



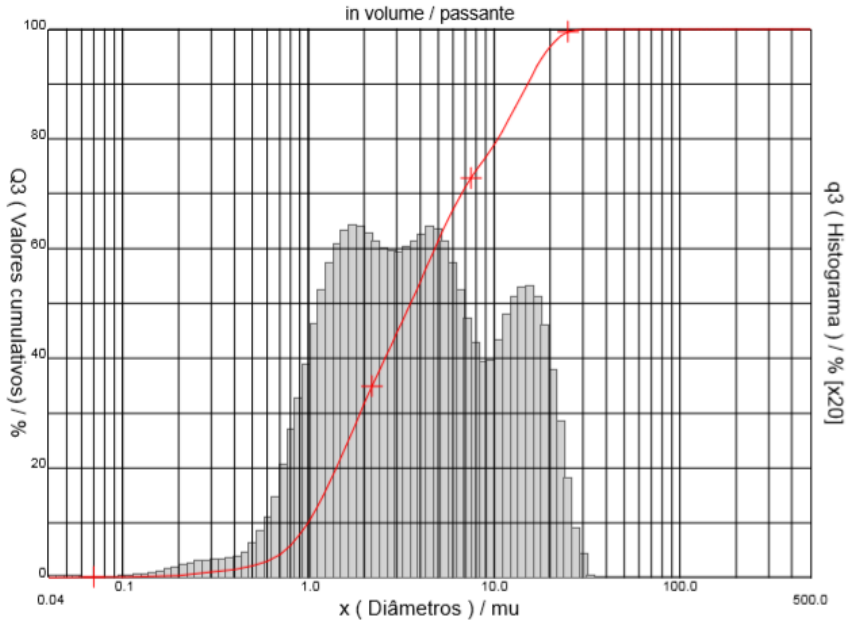
Fonte: Ensaio realizado na UFES.

4.1.5 Cinza Volante

A Figura 26 apresenta a distribuição granulométrica da cinza volante utilizada nesta pesquisa. Assim, para 10%, 50% e 90% de materiais passantes os diâmetros dos grãos são 0,99 µm, 3,55 µm, 15,10 µm, respectivamente, com o diâmetro médio igual a 5,87 µm.

No estudo realizado por Moghaddam et al. (2019), na substituição do clínquer por cinzas volantes, com teores de 20% e 40%, de diferentes finuras, o corpo-de-prova moldado com cinza volante com diâmetro médio de 5,7 µm apresentava melhor desempenho mecânico em relação às cinzas com diâmetro médio de 11,3 µm e 17,4 µm. A cinza volante utilizada nesta pesquisa apresenta diâmetro médio próximo ao diâmetro médio com melhor desempenho do estudo supracitado.

Figura 26 - Distribuição granulométrica da cinza volante utilizada nesta pesquisa



Fonte: Ensaio executado pela ABCP - Associação Brasileira de Cimento Portland.

A composição química da cinza volante é apresentada na tabela 26.

Tabela 26 - Composição química da cinza volante utilizada nesta pesquisa

Amostra	Cinza Volante
SiO_2(%)	61,75
Al_2O_3(%)	21,78
Fe_2O_3(%)	5,32
CaO(%)	1,81
MgO(%)	0,84
Na_2O(%)	0,71
K_2O(%)	3,01
TiO_2(%)	0,94
P_2O_5(%)	0,079
Mn_2O_3(%)	0,03
SO_3(%)	0,11
Cr_2O_3(%)	0,03
PF	3,26
Soma	99,67

Fonte: Ensaio executado no laboratório de uma indústria cimenteira.

Sideris et al. (2018) relatam que o percentual de SiO_2 e Al_2O_3 representam juntos de 45 a 80% da composição da cinza volante. Na Tabela 27, são apresentados os percentuais desses óxidos em diversas cinzas volantes utilizadas em diferentes pesquisas. A composição química da cinza volante utilizada nesta pesquisa esta dentro das variações de outras pesquisas, exceto no que tange ao óxido de ferro, que está superior ao identificado em outras cinzas volantes. É digno de nota que o

teor de ferro na cinza volante influencia na nucleação e na formação de fases cristalinas, reduzindo o teor de materiais vítreos (KNIESS et al., 2000), e, por consequência, a sua reatividade.

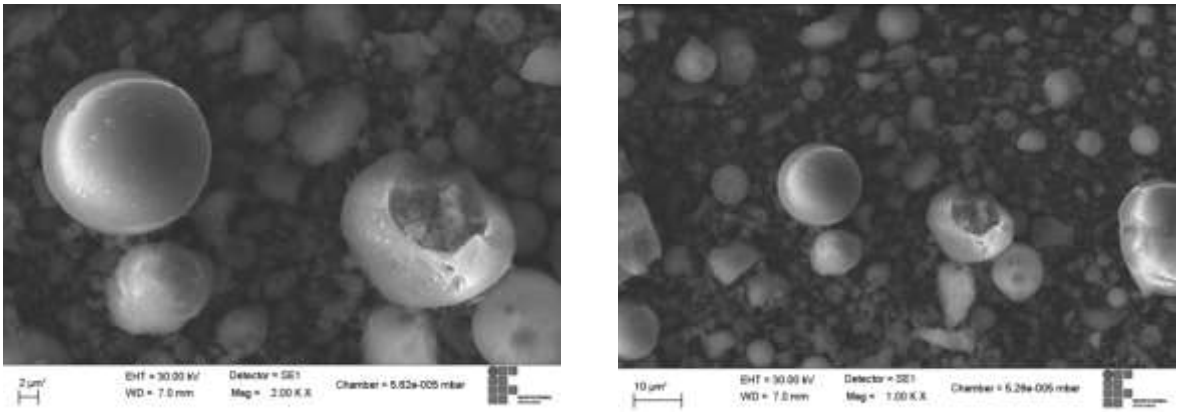
Tabela 27 - Teores de SiO_2, Al_2O_3 e Fe_2O_3 das cinzas volantes utilizadas em diversas pesquisas

Autor	Cinza Volante	SiO_2 (%)	Al_2O_3 (%)	Fe_2O_3 (%)
Jeong-Eun et al. (2016)	-	64,02	19,89	4,45
Bentz (2010)	Classe C	38,38	18,72	5,06
	Classe F	59,73	30,18	2,80
Zhang et al. (2018)	-	54,40	32,90	4,10
Elmrabet et al. (2015)	-	52,32	27,27	4,86
Variação		64,02 - 38,38	32,90 - 18,72	5,06 - 2,80
Escória de Alto-forno - Utilizada	**Sul do Brasil**	**61,75**	**21,78**	**5,32**

Fonte: O autor, a partir de referências bibliográficas.

A Figura 27 apresenta micrografias da cinza volante, que apresenta particulas esféricas, e a presença de planosfera. Silva, Battagin e Gomes (2017) descrevem que as partículas da cinza volante são esféricas, apresentando-se em pequena quantidade como esferas ocas, que podem estar vazias (cenosferas) ou preenchidas com outras esferas menores (plenosferas).

Figura 27 - Micrografia da cinza volante utilizada nesta pesquisa (obtidas por elétrons secundários)



Fonte: O autor; ensaio realizado no IFES - Vitória/ES.

A Tabela 28 apresenta a massa específica e a superfície específica Blaine da cinza volante utilizada nesta pesquisa. A superfície específica da cinza volante é de difícil determinação, pois as partículas esféricas tendem a se acomodarem de forma mais

compacta do que as partículas de cimento, impondo resistência à passagem do ar (SILVA, BATTAGIN, GOMES, 2017).

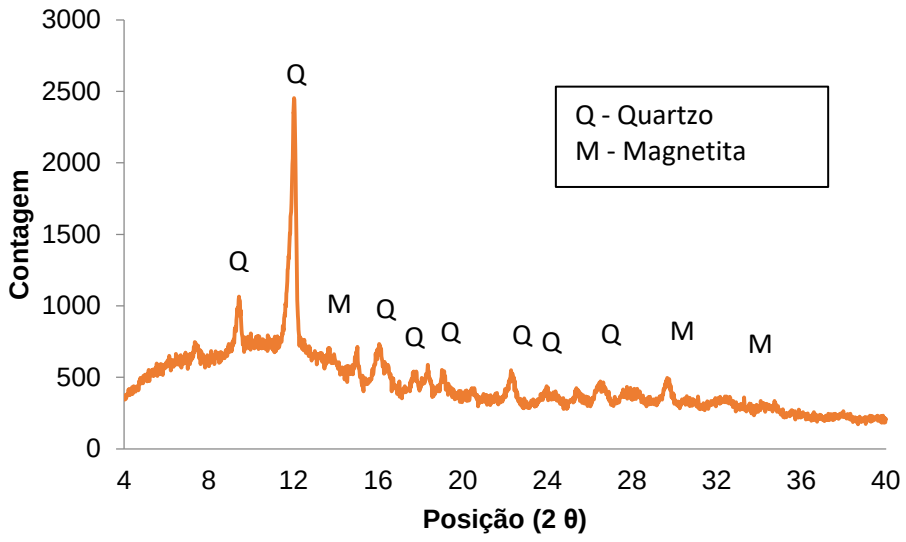
Tabela 28 - Massa específica e superfície específica Blaine da cinza volante utilizada nesta pesquisa

Normas	Característica	Cinza Volante - Utilizada
ABNT NBR NM 16605:2017	Massa específica	2,37 g / cm³
ABNT NBR 16372:2015	Finura pelo método Blaine	814,34 m² / kg

Fonte: O autor; ensaios realizados no LEMAC.

A Figura 28 apresenta o difratograma de raios X da cinza volante utilizada. A difração de raios X (Mo α) revelou a presença de um halo vítreo na proximidade de 10° (2 θ) e produtos cristalinos, quais sejam o quartzo e a magnetita.

Figura 28 - Difratograma de raios X da cinza volante utilizada nesta pesquisa



Fonte: Ensaio realizado na UFES.

A cinza volante apresenta 708,36 mg $Ca(OH)_2$/g de cinza volante, sendo possível classificar esta adição mineral como material pozolânico.

4.2 DEFINIÇÃO DOS PERCENTUAIS DE CLÍNQUER E ADIÇÕES MINERAIS PARA A COMPOSIÇÃO DOS CIMENTOS

Os cimentos compostos definidos e discutidos no item 3.2.1.2 são reapresentados na Tabela 29.

Tabela 29 – Teor de clínquer e de adições minerais dos cimentos estudados nesta pesquisa

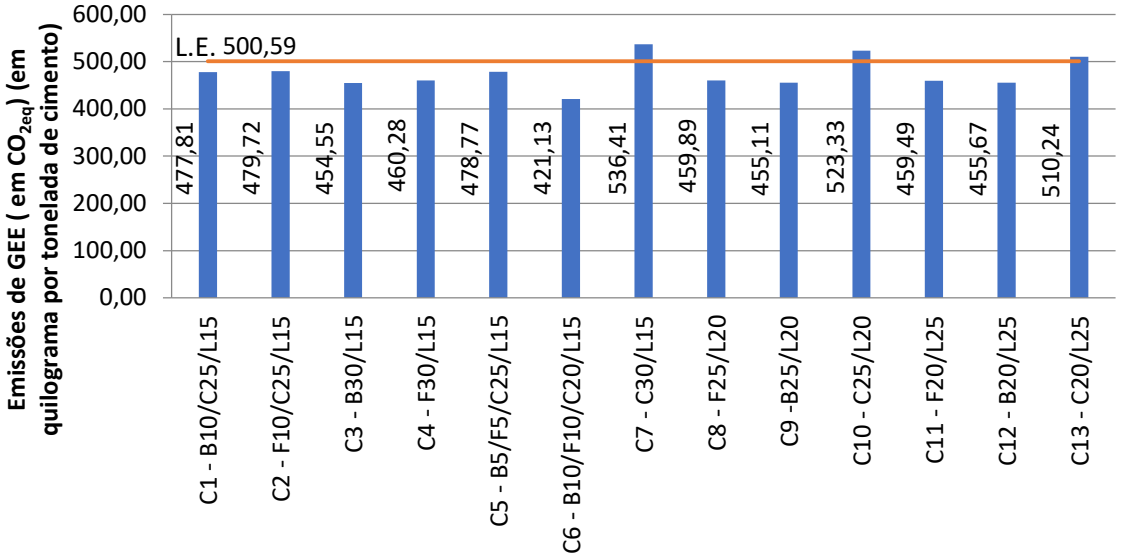
Cimentos	Nomenclatura	Clínquer + Gipsita	Escória de alto-forno	Cinzas volantes	Argila Calcinada	Filler Calcário
Cimento 1 – C1	B10/C25/L15	50%	10%	-	25%	15%
Cimento 2 – C2	F10/C25/L15	50%	-	10%	25%	15%
Cimento 3 – C3	B30/L15	55%	30%	-	-	15%
Cimento 4 – C4	F30/L15	55%	-	30%	-	15%
Cimento 5 – C5	B5/F5/C25/L15	50%	5%	5%	25%	15%
Cimento 6 – C6	B10/F10/C20/L15	45%	10%	10%	20%	15%
Cimento 7 – C7 – LC3	C30/L15	55%	-	-	30%	15%
Cimento 8 – C8	F25/L20	55%	-	25%	-	20%
Cimento 9 – C9	B25/L20	55%	25%	-	-	20%
Cimento 10 – C10	C25/L20	55%	-	-	25%	20%
Cimento 11 – C11	F20/L25	55%	-	20%	-	25%
Cimento 12 – C12	B20/L25	55%	20%	-	-	25%
Cimento 13 – C13	C20/L25	55%	-	-	20%	25%

Fonte: O autor.

4.3 CALCULO DA EMISSÃO DE GEE (EM CO_{2eq}) DOS CIMENTOS

A Figura 29 apresenta o resultado das emissões de GEE (em CO_{2eq}) para os cimentos estudados e indica a emissão máxima esperada para o cimento nacional considerando a redução potencial de emissão de GEE (em CO_{2eq}) derivada da proposta do *Brazilian Cement Technology Roadmap* (SNIC, 2019), considerando apenas o potencial de redução das adições minerais. A emissão máxima de GEE é 500,59 kg de CO_{2eq} / tonelada de cimento, calculada no item 3.2.1.3, representada na figura por L.E.. Para o cálculo da emissão de cada cimento, utilizou-se os teores de clínquer e de adições minerais descritos no item 3.2.1.2 e a sequência de cálculos apresentada em 3.2.1.3.

Figura 29 - Emissão de GEE (em CO_{2eq}) dos cimentos em $kgCO_{2eq}$ / tonelada de cimento e a emissão máxima considerando as recomendações do *Brazilian Cement Technology Roadmap* (SNIC, 2019), decorrentes apenas da contribuição das adições minerais



Fonte: O autor.

A partir da Figura 29, verifica-se que os cimentos C7 – C30/L15, C10 - C25/L20 e C13 - C20/L25 apresentam emissões de GEE superiores (536,41 $kgCO_{2eq}$ / tonelada de cimento, 523,33 $kgCO_{2eq}$ / tonelada de cimento e 510,24 $kgCO_{2eq}$ / tonelada de cimento, respectivamente), sendo que os demais cimentos atendem ao limite definido a partir da recomendação do *Brazilian Cement Technology Roadmap* (SNIC, 2019).

A emissão do cimento médio produzido no Brasil em 2014, considerando as porcentagens da Tabela 11, é de 624,16 $kgCO_{2eq}$ / tonelada de cimento. As emissões dos cimentos C7 – C30/L15, C10 - C25/L20 e C13 - C20/L25 são inferiores a este valor, indicando que podem contribuir com a redução da emissão de GEE em relação ao cenário atual.

Optou-se por continuar o estudo com os cimentos C7 – C30/L15, C10 - C25/L20 e C13 - C20/L25, pois a produção e o consumo de cimento são diversificados, se adequando à disposição geográfica de cada adição mineral.

É também digno de nota que alguns cimentos podem apresentar uma emissão de GEE um pouco superiores à prevista na recomendação do *Brazilian Cement Technology Roadma*p (SNIC, 2019), desde que o cimento produzido e consumido, em média, atenda à recomendação.

Além disso, cimentos ternários contendo argila calcinada, fíler calcário e clínquer estão em evidência por conta da ampla disponibilidade dessas adições minerais.

O cimento proposto por Scrivener et al. (2017), denominado *Limestone Calcined Clay Cement* ('LC3'), C7 – C30/L15 desta dissertação de mestrado, se destaca nas pesquisas de cimentos ternários de argila calcinada, fíler calcário e clínquer. Outros autores também apostam na proposição de Scrivener et al. (2017), como é o caso de Miller et al. (2017), que sugerem teores de 35% de argila calcinada e 15% de fíler calcário, em substituição ao clínquer, para melhorar a reologia e a reatividade do sistema clínquer-adições minerais.

Ao buscar[6] por "*Limestone Calcined Clay Cement"* no portal de periódicos da capes, identifica-se cinquenta e quatro publicações a partir de 2016, com destaque para um significativo crescimento no numero de publicações a partir de 2018, o que evidencia o crescimento das pesquisas com este cimento, que é, inclusive normalizado em Cuba, como apresentado em 3.2.1.2.

Além de acompanhar a tendência de cimentos ternários, os cimentos C10 - C25/L20 e C13 - C20/L25 seguem a projeção de aumento do consumo de fíler calcário previsto para o cimento médio brasileiro em 2050 no *Cement Technology Roadmap - Potential for reduction of carbon emissions for the Brazilian Cement Industry by 2050* (SNIC, 2019), como apresentado em 3.2.1.2.

4.4 AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES QUÍMICAS, FÍSICAS E MECÂNICAS

4.4.1 Avaliação das propriedades químicas

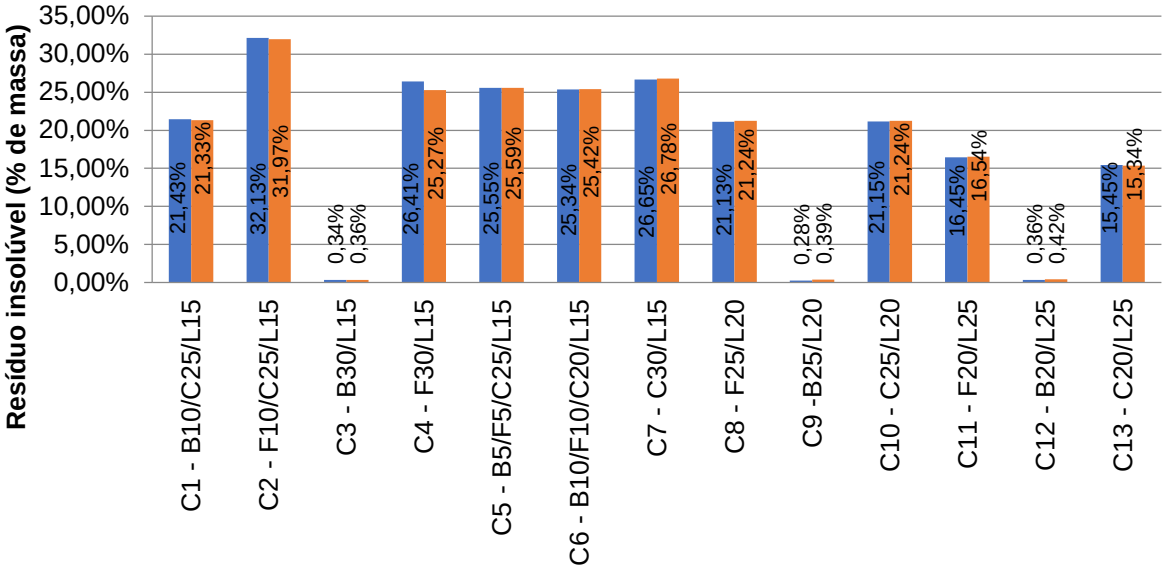
4.4.1.1 Resíduo Insolúvel (RI)

A Figura 30 apresenta os resultados do resíduo insolúvel (RI) de cada cimento estudado, obtidos conforme descrito na abordagem metodológica, item 3.4.1.1.1.

---

[6] Busca realizada no dia 10 de janeiro de 2020.

Figura 30 – Resultado do resíduo insolúvel dos cimentos estudados nesta pesquisa



Limite estabelecido na ABNT NBR 16697:2018 ≤ 5%
Fonte: O autor.

Os cimentos avaliados em relação ao resíduo insolúvel atenderam ao critério definido na ABNT NBR 16697:2018, quais sejam C3 - B30/L15, C9 - B25/L20 e C12 - B20/L25. A ABNT NBR 16697:2018 não estabelece critério para este requisito em cimentos com elevados teores de pozolanas.

O resíduo insolúvel representa um material não cimentício presente no cimento *Portland*, em grande parte proveniente de impurezas na gipsita (NEVILLE, 2016), e também nas adições minerais utilizadas como substitutos do clínquer. Esta analise determina o teor do cimento não solúvel em ácido clorídrico. O calcário é solúvel no ácido clorídrico, porém a sílica, a alumina e os óxidos de ferro são solúveis, apenas, no processo final da hidratação do cimento (COUTINHO, 1988).

No estudo de Kiattikomol et al. (2010), as resistências à compressão das argamassas reduziam à medida que o teor de resíduo insolúvel era elevado. O RI serve de parâmetro para avaliar o processo de queima e resfriamento no processo de fabricação do clínquer (BATTAGIN, 2011), além de também avaliar as impurezas do cimento (COUTINHO, 1988).

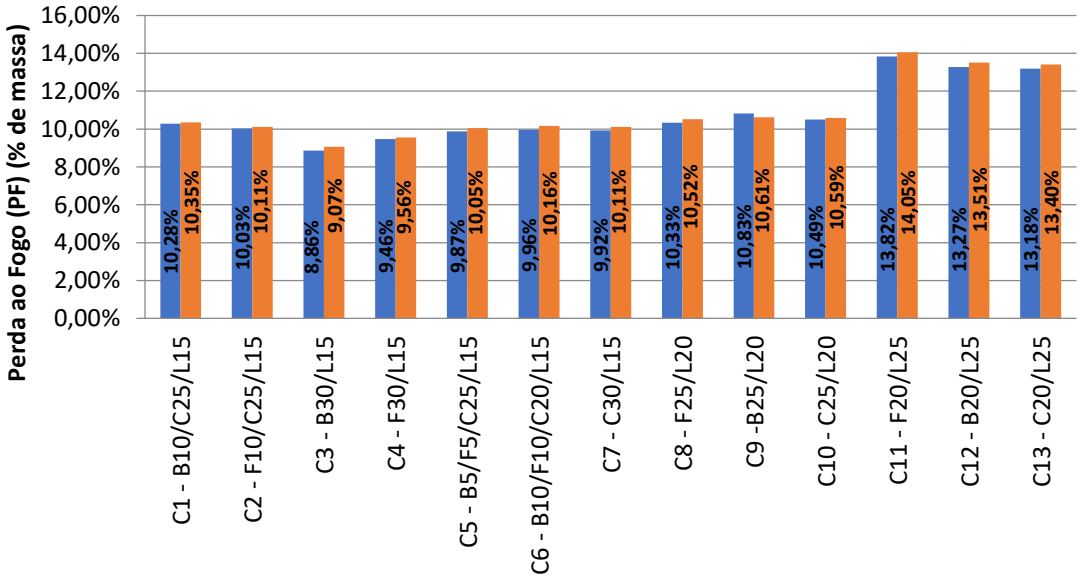
É importante ressaltar que, na ultima revisão da norma brasileira dos requisitos do cimento *Portland*, ABNT NBR 16697:2018, ocorreu ajustes em função de teor de adições minerais na composição dos cimentos, como aumento do teor de resíduo insolúvel. Ao buscar teores ainda mais elevados de substituição do clínquer por

adições minerais, este requisito deve ser avaliado e revisto, se necessário, apesar dos cimentos estudados e avaliados em relação a este requisito atenderem à normalização nacional.

4.4.1.2 Perda ao fogo (PF)

A Figura 31 apresenta os resultados da perda ao fogo de cada cimento estudado, obtidos conforme descrito na abordagem metodológica, item 3.4.1.1.2.

Figura 31 – Perda ao fogo dos cimentos estudados nesta pesquisa



Limite estabelecido na ABNT NBR 16697:2018 ≤ 12,5%
Fonte: O autor.

Os cimentos C11 – F20/L25, C12 – B20/L25 e C13 – C20/L25 não atenderam ao critério estabelecido pela ABNT NBR 16697:2018 para a perda ao fogo. Os demais cimentos estudados atenderam a este requisito, como mostra a Figura 31.

A perda ao fogo do cimento é a quantidade de massa perdida pela elevação da temperatura do material à (950 ± 50)°C, o material é pesado à temperatura ambiente antes e depois da elevação da temperatura, sendo um indicador para monitorar e melhorar a qualidade do cimento produzido. A perda de massa durante o aquecimento pode ocorrer pela evaporação ou volatização de uma variedade de componentes, de forma que por volta de 550°C o material orgânico é consumido, enquanto a maioria dos carbonatos é perdida entre 800 e 1000°C (LAWRI, 2005).

O elevado teor de fíler calcário dos cimentos C11 – F20/L25, C12 – B20/L25 e C13 – C20/L25, 25% contribuiu para este resultado, pois a perda ao fogo do fíler calcário é

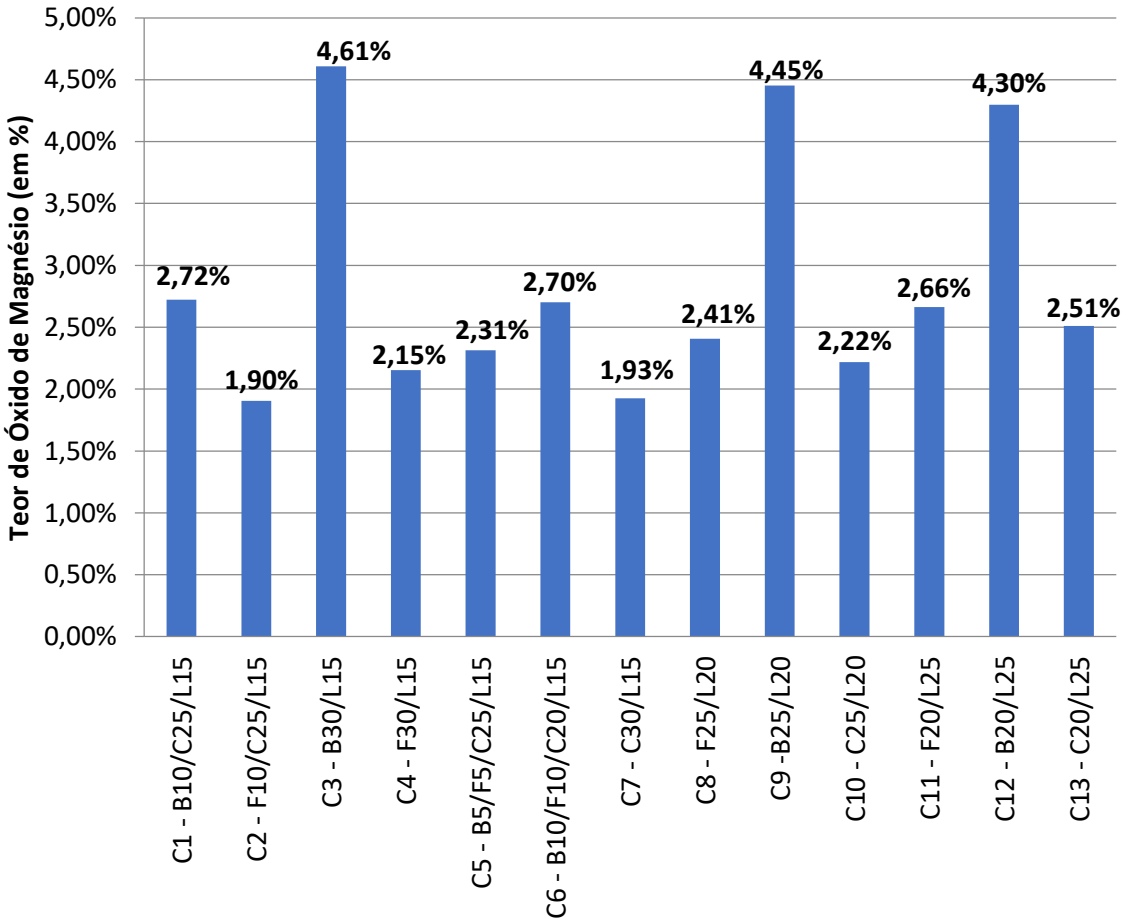
elevada. A título de exemplo a perda ao fogo do fíler calcário usado nesta pesquisa é 42,35%.

O *Brazilian Cement Technology Roadmap* (SNIC, 2019) prevê um aumento do teor de fíler calcário no cimento médio brasileiro, chegando a 25% em 2050, exigindo que a normalização brasileira seja adaptada para permitir cimentos com elevados teores de fíler calcário. Compatíveis com a combinação de atendimento aos requisitos de desempenho e a redução das emissões de GEE.

4.4.1.3 Teor de Óxido de Magnésio (MgO)

A Figura 32 apresenta os resultados do teor de óxido de mágnésio de cada cimento, obtidos conforme descrito na abordagem metodológica, item 3.4.1.1.3.

Figura 32 - Teor de óxido de magnésio dos cimentos estudados nesta pesquisa



Limite estabelecido na ABNT NBR 16697:2018 ≤ 6,5%

Fonte: O autor.

Os teores relacionados ao óxido de magnésio dos cimentos estudados nesta pesquisa apresentam-se dentro do critério da ABNT NBR 16697:2018, conforme Figura 32.

A dolomita é uma das fontes de óxido de magnésio no clínquer, que está presente como impureza na maioria dos calcários. Quando em baixos teores (isto é, até 2%) pode entrar em solução sólida com diversos compostos, como o C_3A e o C_4AF (METHA, MONTEIRO, 2008; BATTAGIN, 2011). Em maiores quantidades, pode se apresentar na forma de MgO cristalino, após fusão no forno rotativo (>1400°C), conhecido como periclásio. A lenta hidratação do periclásio pode acarretar a deterioração por expansão do cimento (DE SOUZA, RIPPER, 1998; MEHTA, MONTEIRO, 2008).

As adições minerais utilizadas nesta pesquisa apresentam teores de MgO em sua composição. Assim, o teor de MgO da argila calcinada é igual a 0,05%, do fíler calcário é igual a 5,92%, da escória de alto-forno é igual a 9,02% e de cinza volante é igual a 0,84%. O cimento CP V-ARI utilizado possui 2,16% de óxido de magnésio.

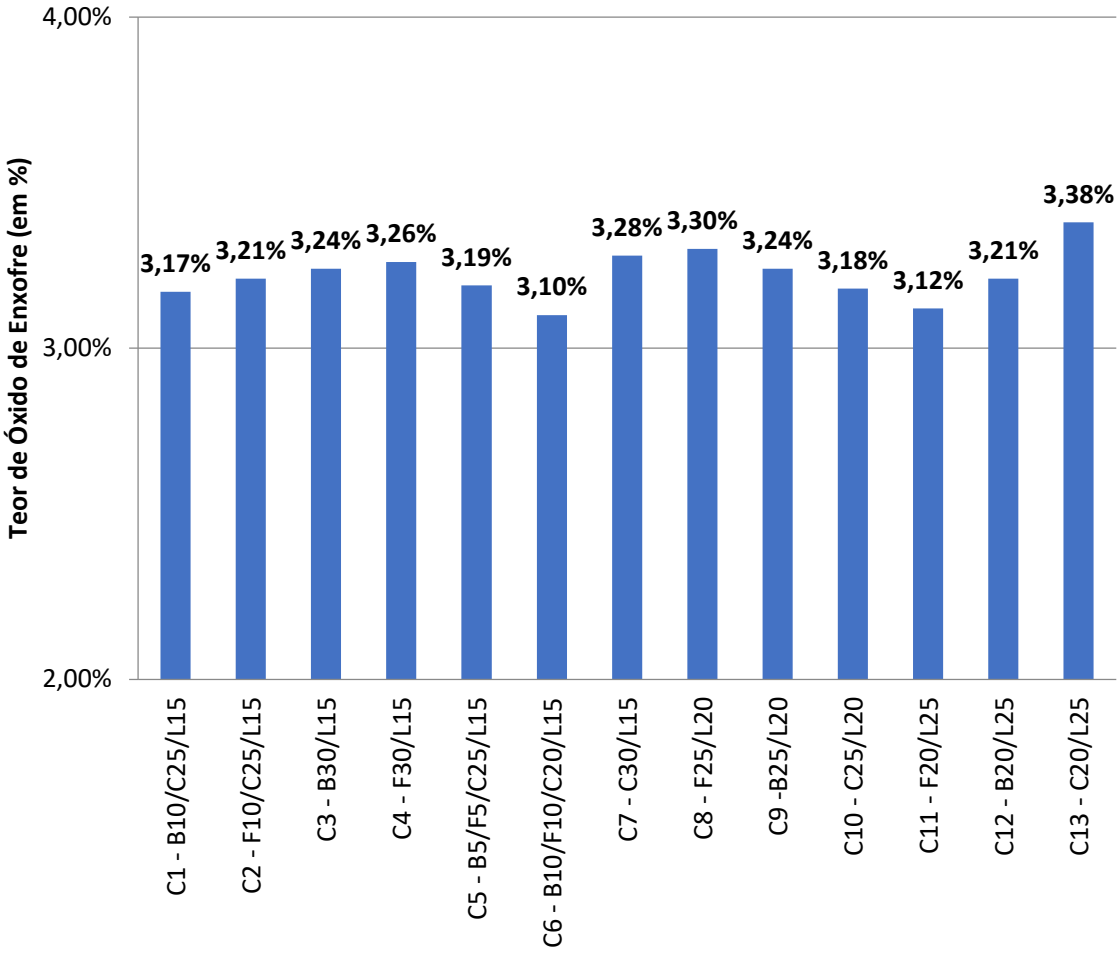
Na Europa, a prEN 197-1:2019 limita o teor de MgO no clínquer em 5% e não há limitação no cimento. Ao elevar o teor de adições minerais como substituição do clínquer no cimento, a avaliação do teor de MgO torna-se inócua. Em cimentos com elevados teores de escória de alto-forno, por exemplo, o óxido de magnésio está presente nesta adição mineral, mas nunca sob a forma de periclásio (BATTAGIN, 2011).

A ABNT NBR 16697:2018 não limita os teores de óxido de magnésio nos cimentos *Portland* compostos, nos cimentos *Portland* de alto-forno e nos cimentos *Portland* pozolânico. Porém, a referida norma não estabele critério em relação ao MgO para o clínquer nacional utilizado nestes cimentos. A ABNT NBR 16697:2018 poderia acompanhar a tendência da norma europeia e passar a limitar o teor de óxido de magnésio no clínquer, para o controle de qualidade deste material, e não mais no cimento.

4.4.1.4 Teor de Trióxido de Enxofre (SO_3)

A Figura 33 apresenta os resultados dos teores de trióxido de enxofre de cada cimento, obtidos conforme descrito na abordagem metodológica, item 3.4.1.1.4.

Figura 33 - Teor de Trióxido de enxofre dos cimentos estudados nesta pesquisa



Limite estabelecido na ABNT NBR 16697:2018 ≤ 4,5%

Fonte: O autor.

O teor relacionado ao trióxido de enxofre dos cimentos estudados, conforme Figura 33, apresenta-se dentro do critério estabelecido pela ABNT NBR 16697:2018.

A elevada presença do trióxido de enxofre (SO_3) pode vir a ocasionar a formação de etringita em idades mais avançadas, e, consequentemente, a fissuração por expansão (TAYLOR et al., 2001).

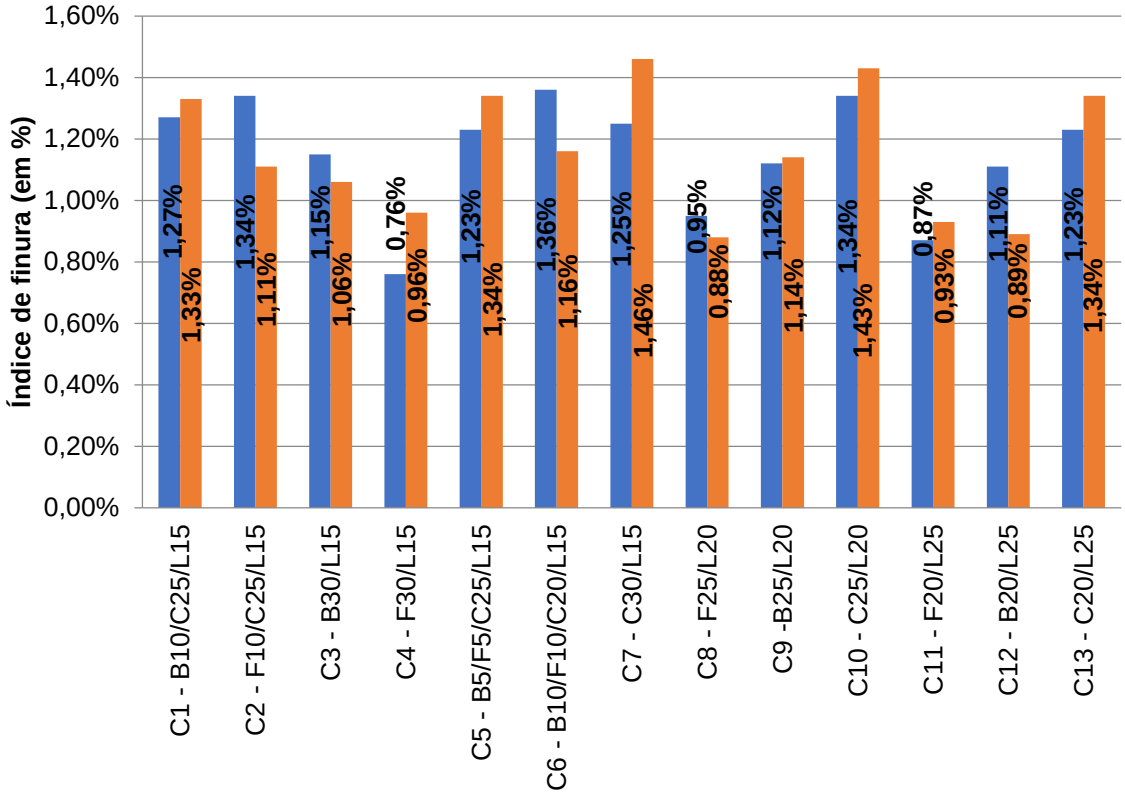
Dentre os constituintes dos cimentos a principal fonte de SO_3 é a gipsita. O teor de SO_3 da gipsita utilizada nesta pesquisa é 43,8%. O CP V-ARI utilizado apresetou teor de SO_3 de 3,93% e as demais adições minerais apresentaram teores inferiores a 0,11%.

4.4.2 Avaliação das propriedades físicas

4.4.2.1 Finura - Resíduo na peneira 75 µm

A Figura 34 apresenta os resultados da determinação da porcentagem retida na peneira de malha 75µm (n°200) dos cimentos estudados, obtidos conforme descrito na abordagem metodológica, item 4.5.2.1.

Figura 34 – Índice de finura dos cimentos estudados nesta pesquisa



Limite estabelecido na ABNT NBR 16697:2018 ≤ 8%
Fonte: O autor.

Todos os cimentos apresentaram índice de finura inferior a 8%, atendendo ao critério estabelecido na ABNT NBR 16697:2018.

A finura do cimento afeta sua reatividade, de forma que quanto mais fino mais rápido será sua reação, sendo necessária atenção para o aumento na demanda de água. O aumento da finura poderá influenciar no aumento da velocidade de hidratação do cimento e no desenvolvimento da resistência à compressão. Porém, os custos da moagem e o calor emitido na hidratação estabelecem alguns limites para finura (MEHTA, MONTEIRO, 2008; NEVILLE, 2016).

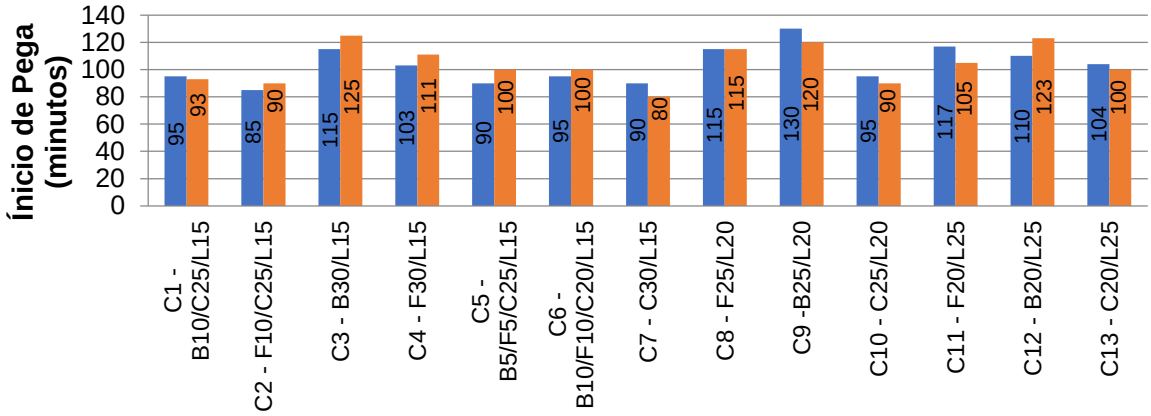
Essa característica do cimento influencia na distribuição granulométrica e desempenha importante papel no comportamento reológico, na resistência mecânica

e na durabilidade de pastas, argamassas e concretos (BATTAGIN, 2011; OLIVEIRA, 2015). Segundo Melo (2010), a finura influi na porosidade da microestrutura nas primeiras e nas idades tardias, podendo também ocasionar retração da pasta.

4.4.2.2 Tempo de início de pega

A Figura 35 apresenta os resultados do tempo de pega de cada cimento estudado, obtidos conforme descrito na abordagem metodológica, item 4.5.2.2.

Figura 35 – Tempo de início de pega dos cimentos estudados nesta pesquisa



Limite estabelecido na ABNT NBR 16697:2018 ≥ 60 minutos
Fonte: O autor.

O tempo de inicio de pega, conforme Figura 35, apresenta-se dentro do critério normativo definido pela ABNT NBR 16697:2018 para todos os cimentos estudados.

Os cimentos brasileiros se classificam em cimentos de pega normal, com um tempo de início de pega superior a 60 minutos, que pode ser ajustado com utilização de aditivos químicos, dependendo da necessidade (AMBROZEWICZ, 2012).

Observa-se que os cimentos que possuíam argila calcinada, quais sejam C1 - B10/C25/L15, C2 - F10/C25/L15, C5 - B5/F5/C25/L15, C6 - B10/F10/C20/L15, C7 - C30/L15, C10 - C25/L20 e C13 - C20/L25, apresentaram os menores tempos de início de pega, seguidos dos cimentos que possuíam cinza volante em sua composição, C4 - F30/L15, C8 - F25/L20 e C11 - F20/L25. Os cimentos com escória de alto-forno, quais sejam C3 - B30/L15, C9 -B25/L20 e C12 - B20/L25, apresentaram os maiores tempo de início de pega.

De acordo com Sideris et al. (2018), a adição de cinza volante com baixo teor de cálcio resulta em retardamento do tempo de pega. A cinza volante utilizada na pesquisa apresenta 1,89% de CaO. O tempo de início de pega do CP V-ARI

utilizado nesta pesquisa foi de 89 min e nos cimentos com elevados teores de cinza volante verificou-se retardamento da pega em relação ao CP V-ARI, como é o caso do cimento C4 - F30/L15, C8 - F25/L20 e C11 - F20/L25.

De acordo com Silva, Battagin e Gomes (2017), cimentos com escória de alto-forno apresentam menor velocidade de liberação de calor de hidratação e um maior tempo de pega, indo ao encontro dos resultados obtidos para os cimentos C3 - B30/L15, C9 - B25/L20 e C12 - B20/L25, que possuem 30%, 25% e 20% de escória de alto-forno, respectivamente.

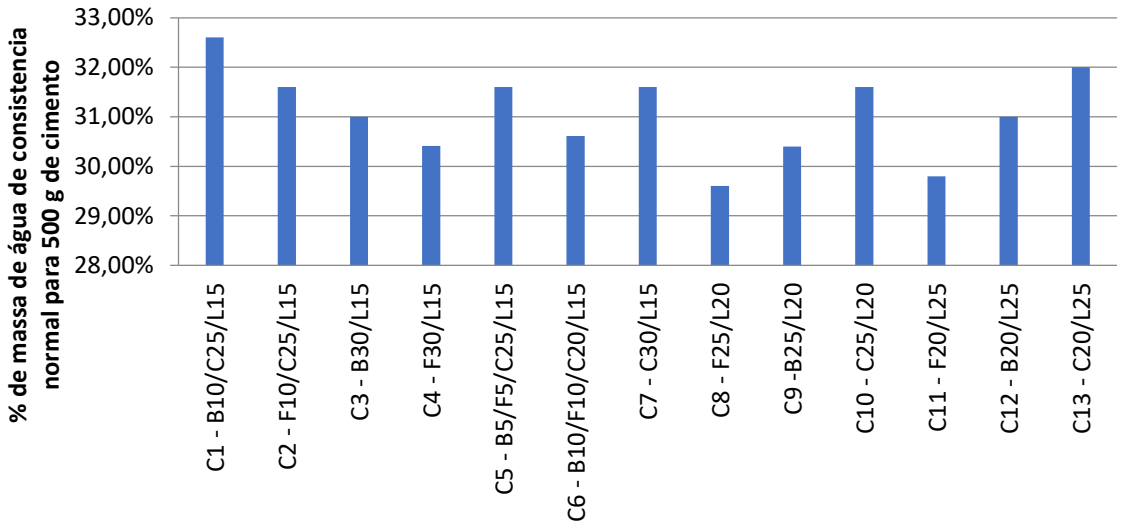
O fíler calcário está presente em todos os cimentos avaliados, tornando difícil a discussão da sua influência. Para os cimentos ternários de argila calcinada, clínquer e fíler calcário, como é o caso do C7 - C30/L15, C10 - C25/L20 e C13 - C20/L25, ao elevar o teor de fíler calcário e diminuir o teor de argila calcinada foi possível perceber uma elevação no tempo de pega. A média dos tempos de ínicio de pega dos cimentos C7 - C30/L15, C10 - C25/L20 e C13 - C20/L25, foram 85 minutos, 92,5 minutos e 102 minutos, respectivamente.

Nos cimentos ternários de fíler calcário, clínquer e escória de alto-forno (C3 - B30/L15, C9 - B25/L20 e C12 - B20/L25) e nos cimentos com cinza volante no lugar da escória de alto-forno (C4 - F30/L15, C8 - F25/L20 e C11 - F20/L25), observa-se um aumento no tempo início de pega ao elevar o teor de fíler calcário de 15% para 20%. Porém, ao aumentar de 20% para 25% o teor de fíler calcário, tal diferença não é observada.

No estudo realizado por Thongsanitgarn et al. (2012), o tempo de início de pega diminui com o aumento do teor de fíler calcário no cimento, situação semelhante ao que ocorreu com os cimentos ternários de argila calcinada e fíler calcário (C7 - C30/L15, C10 - C25/L20 e C13 - C20/L25).

A Figura 36 apresenta a quantidade de água destilada necessário para atingir a consistência normal, em percentual de massa do cimento utilizado.

Figura 36 – Quantidade de água para atingir a consistência normal dos cimentos estudados nesta pesquisa



Fonte: O autor.

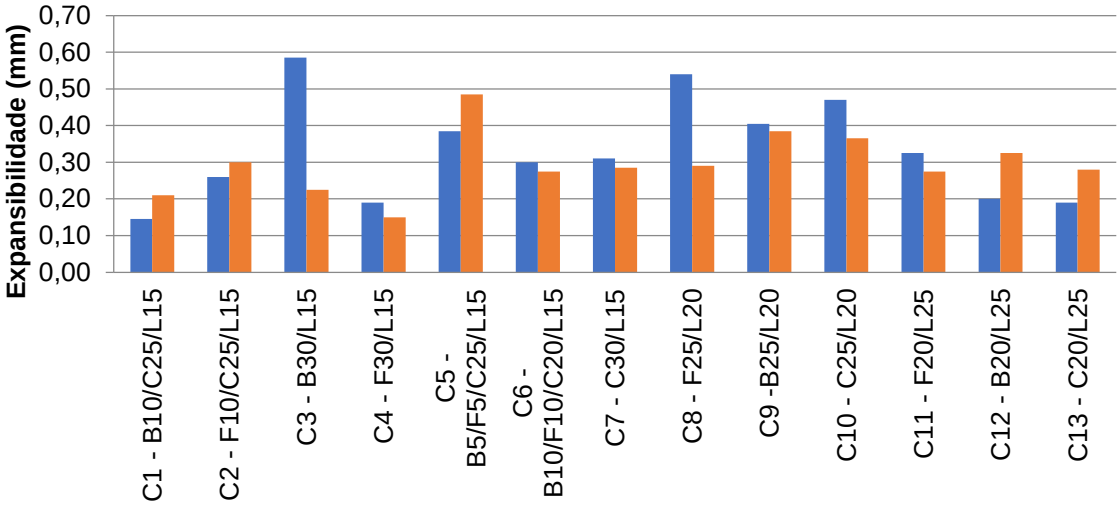
A partir da Figura 36, é possível perceber que os cimentos com elevado teor de cinza volante (C4 – F30/L15, C8 – F25/L20 e C11 – F20/L25, com 30%, 25% e 20% de cinza volante, respectivamente) necessitaram de uma quantidade menor de água para atingir a consistência normal. De acordo com Silva, Battagin, Gomes (2017), a cinza volante, com sua forma esférica, permite reduzir o consumo de água para uma dada consistência, como resultado da melhor dispersão das partículas do sistema clínquer-cinza volante-água, de forma semelhante ao que acontece com o emprego de aditivos redutores de água. O consumo de água dos cimentos com cinza volante (C4 – F30/L15, C8 – F25/L20 e C11 – F20/L25), apesar de possuírem os menores índices de finura,foram os menores, evidenciando que atuação da forma da partícula da cinza volante.

Os cimentos com elevado teor de argila calcinada (C1 – B10/C25/L15, C2 - F10/C25/L15, C7 - C30/L15, C10 – C25/L20 e C13 – C20/L25, com teores de argila calcinada variando entre 20% e 30%) demandaram uma quantidade maior de água para atingir a consistência normal. De acordo com Wang et al. (2018), os cimentos compostos com argila calcinada demandam uma maior quantidade de água em relação a cimentos sem adições minerais, em razão das plaquetas da argila calcinada que contribuem para o aumento da superfície especifica, corroborando com o resultado encontrado.

4.4.2.3 Expansibilidade a quente

A Figura 37 apresenta o resultado da determinação da expansibilidade dos cimentos estudados, obtido conforme descrito na abordagem metodológica, item 4.5.2.3.

Figura 37 – Expansibilidade a quente dos cimentos estudados nesta pesquisa



Limite estabelecido na ABNT NBR 16697:2018 ≤ 5mm
Fonte: O autor.

Todos os cimentos apresentaram expansibilidade a quente inferior a 5 mm, atendendo ao critério estabelecido na ABNT NBR 16697:2018.

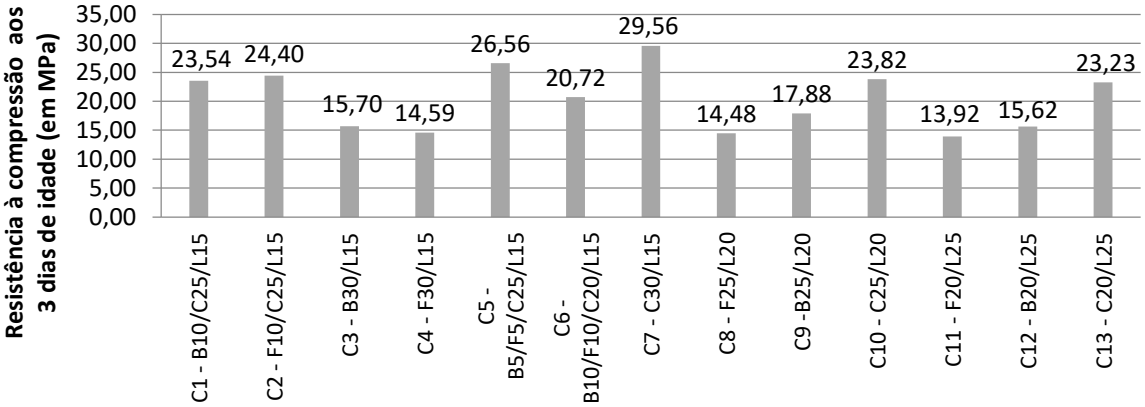
4.4.3 Avaliação da propriedade mecânica

4.4.3.1 Resistência à compressão

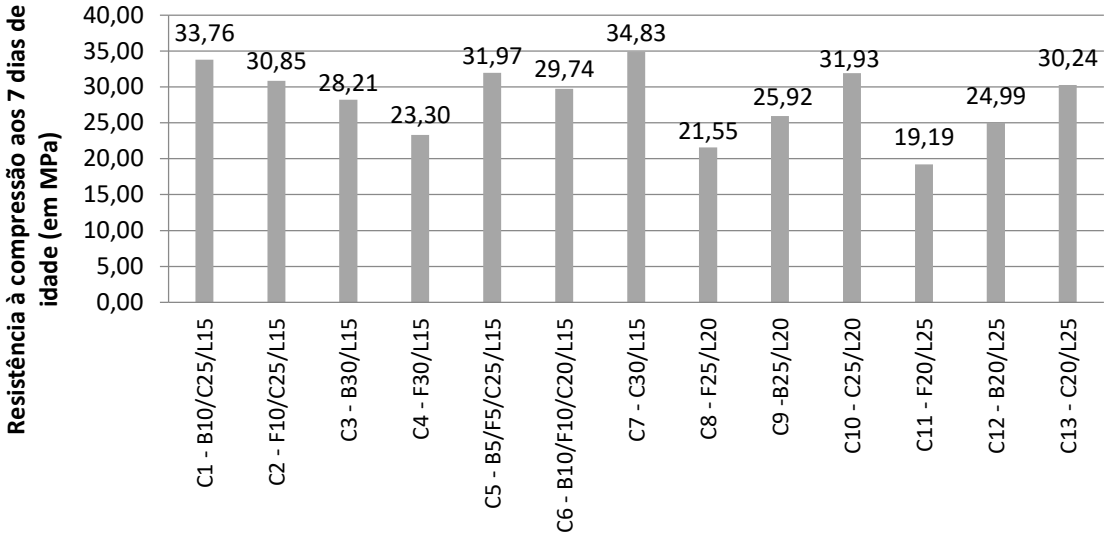
Nesta etapa, avaliou-se o atendimento aos critérios para resistência à compressão, estabelecidos pela ABNT NBR 16697:2018, aos 3, 7 e 28 dias de idade, como descrito na abordagem metodológica, item 3.4.1.3.

A Figura 38 apresenta os resultados medios de resistência à compressão dos cimentos estudados nesta pesquisa aos 3, 7 e 28 dias de idade de acordo com a metodologia descrita na ABNT NBR 7215:2019. Em seguida, é apresentado o quadro 6 posicionando os cimentos estudados em relação aos cimentos normalizados no Brasil, sendo os critérios estabelecidos para as diversas classes de cimentos pela ABNT NBR 16697:2018.

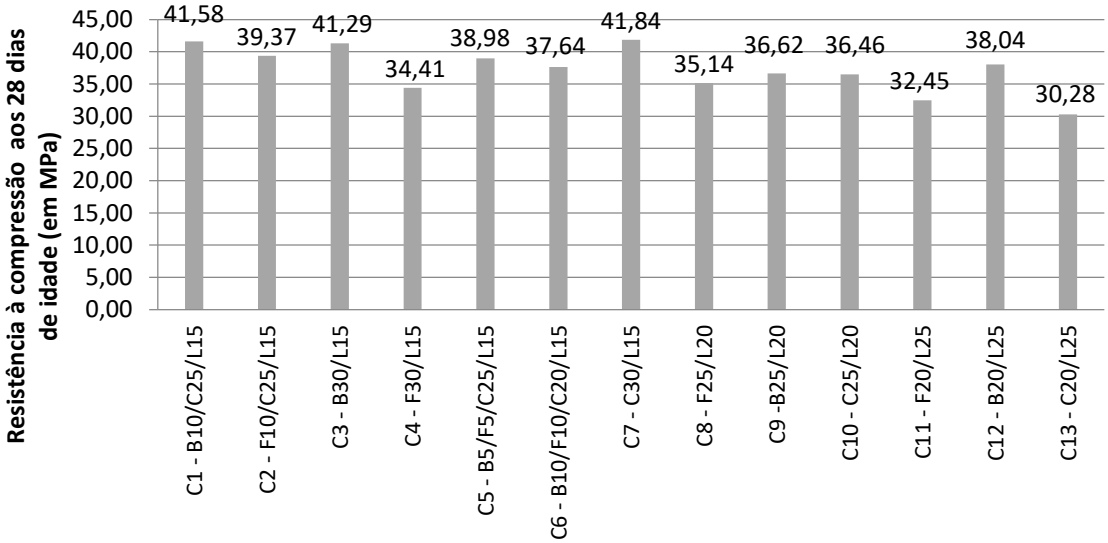
Figura 38 – Resultados medios da resistência à compressão dos cimentos estudados nesta pesquisa nas idades de 3 (a), 7 (b) e 28 (c) dias, utilizando o método descrito na ABNT NBR 7215:2019.



(a)



(b)



(c)

Fonte: O autor.

Quadro 6 – Posicionamento dos cimentos estudados em relação aos cimentos normalizados

Idade de ruptura	3 dias				7 dias				28 dias		
Classe do cimento	25	32	40 - CP III e CP IV	40 - CP I e CP II	25	32	40 - CP III e CP IV	40 - CP I e CP II	25	32	40
Critério - Resistência à compressão igual ou superior (em MPa)	8	10	12	15	15	20	23	25	25	32	40
C1 - B10/C25/L15	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
C2 - F10/C25/L15	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✕
C3 - B30/L15	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
C4 - F30/L15	✓	✓	✓	✕	✓	✓	✓	✕	✓	✓	✕
C5 - B5/F5/C25/L15	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✕
C6 - B10/F10/C20/L15	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✕
C7 - C30/L15	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
C8 - F25/L20	✓	✓	✓	✕	✓	✓	✕	✕	✓	✓	✕
C9 -B25/L20	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✕
C10 - C25/L20	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✕
C11 - F20/L25	✓	✓	✓	✕	✓	✕	✕	✕	✓	✓	✕
C12 - B20/L25	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✕	✓	✓	✕
C13 - C20/L25	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✕	✕
✓	Atende ao critério da ABNT NBR 16697:2018.										
✕	Não atende ao critério da ABNT NBR 16697:2018.										

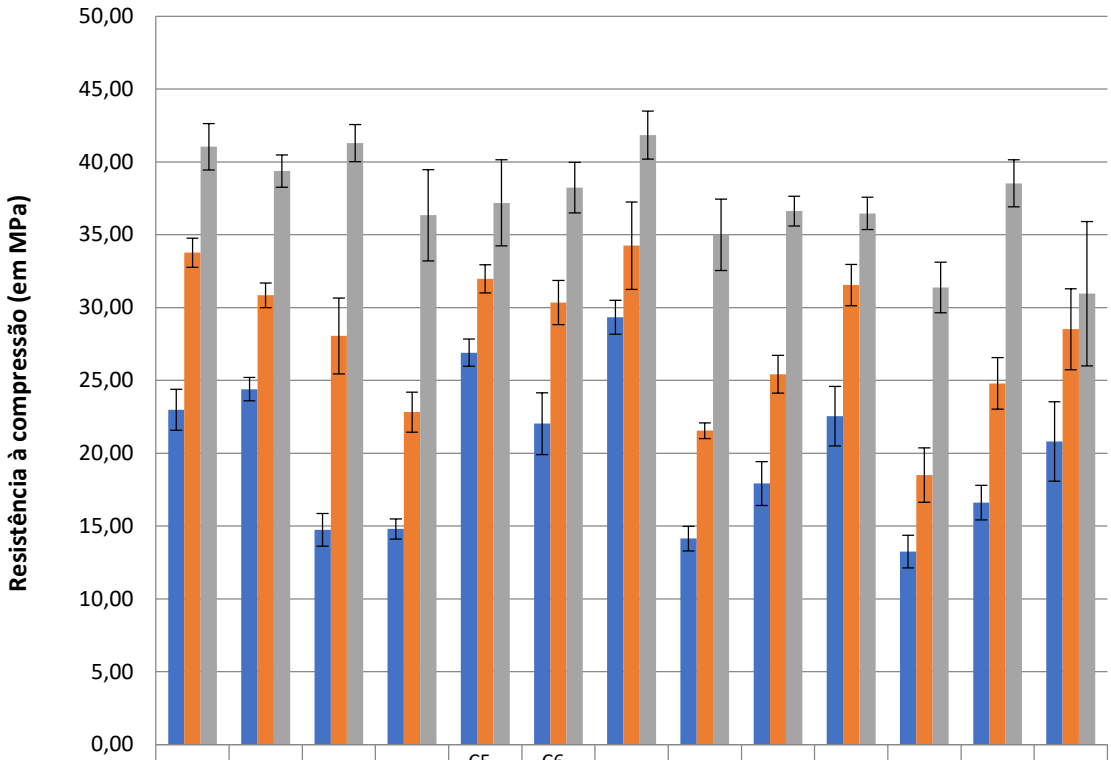
Fonte: O autor.

A partir da Figura 38 e do quadro 7, é possível concluir que o cimento C11 - F20/L25 atende aos critérios estabelecidos para a classe 25, os cimentos C1 - B10/C25/L15, C3 - B30/L15 e C7 - C30/L15 atendem aos critérios para a classe 40 e os demais cimentos atendem aos critérios para a classe 32. Assim todos os cimentos estudados atendem ao menos ao critério de uma das classes dos cimentos normalizados no Brasil.

O continente europeu é referência na normalização de cimentos, possuindo 39 (trinta e nove) tipos diferentes de cimentos normalizados (prEN 197-1:2019). A normalização brasileira necessita se adequar a esta tendência de diferentes tipos de cimentos com diferentes desempenhos.

A Figura 39 apresenta a resistência à compressão média e o desvio padrão para os cimentos aos 3, 7 e 28 dias de idade. O desvio padrão permite visualizar qual o nível de dispersão entre os resultados obtidos. A partir dos dados, é realizado a análise estatística dos resultados de resistência à compressão dos cimentos estudados.

Figura 39 - Resistência à compressão média e desvio padrão dos cimentos estudados aos 3, 7 e 28 dias de idade



	C1 - B10/C25/L15	C2 - F10/C25/L15	C3 - B30/L15	C4 - F30/L15	C5 - B5/F5/C25/L15	C6 - B10/F10/C20/L15	C7 - C30/L15	C8 - F25/L20	C9 - B25/L20	C10 - C25/L20	C11 - F20/L25	C12 - B20/L25	C13 - C20/L25
3 dias Média	22,98	24,40	14,74	14,80	26,90	22,03	29,33	14,14	17,92	22,54	13,25	16,61	20,81
7 dias Média	33,76	30,85	28,05	22,82	31,97	30,34	34,25	21,55	25,42	31,55	18,50	24,79	28,51
28 dias Média	41,04	39,37	41,29	36,34	37,19	38,23	41,84	35,00	36,62	36,46	31,37	38,53	30,95

Fonte: O autor.

Na tabela 1 do anexo 1, apresenta-se a análise de variância da resistência à compressão dos cimentos estudados nas diferentes idades. O valor de P para todas as idades é inferior a 0,05 indicando que existe interação entre a composição dos cimentos e a resistência à compressão e esta é significativa, isto é, os cimentos apresentam grupos de resistência à compressão distintos.

Na tabela 3 do anexo 1, apresentam-se os subconjuntos gerados a partir do teste Tukey e Duncan para a resistência à compressão aos 3 dias de idade. O teste de Tukey indica os cimentos C7 - C30/L15 e C5 - B5/F5/C25/L15 com resistências à

compressão significativamente superiores aos demais para esta idade. O teste Duncan indica o cimento C7 - C30/L15 com resistência à compressão significativamente superior aos demais. O subconjunto com resistência à compressão significativamente inferior aos demais é formado pelos cimentos C3 - B30/L15, C4 - F30/L15, C8 - F25/L20 e C11 - F20/L25 para ambos os testes.

Na tabela 5 do anexo 1, apresentam-se os subconjuntos gerados a partir do teste Tukey e Duncan para a resistência à compressão aos 7 dias de idade. O teste de Tukey indica os cimentos C1 - B10/C25/L15, C2 - F10/C25/L15, C5 - B5/F5/C25/L15, C7 - C30/L15 e C10 - C25/L20 com resistências à compressão significativamente superiores aos demais para esta idade. O teste Duncan indica os cimentos C7 - C30/L15 e C1 - B10/C25/L15 com resistência à compressão significativamente superior aos demais. O subconjunto com desempenho significativamente inferior aos demais é formado pelos cimentos C11 - F20/L25 e C8 - F25/L20, de acordo com o teste Tukey, já o teste Ducan indica o C11 - F20/L25.

Na tabela 7 do anexo1, apresentam-se os subconjuntos gerados a partir do teste Tukey e Duncan para a resistência à compressão aos 28 dias de idade. O teste de Tukey indica os cimentos C1 - B10/C25/L15, C2 - F10/C25/L15, C3 - B30/L15, C5 - B5/F5/C25/L15, C6 - B10/F10/C20/L15, C7 - C30/L15 e C12 - B20/L25 com resistência à compressão significativamente superior aos demais cimentos para esta idade. O resultado do teste Duncan indica os cimentos C1 - B10/C25/L15, C2 - F10/C25/L15, C3 - B30/L15 e C7 - C30/L15 com resistência à compressão significativamente superior aos demais. O subconjunto com desempenho significativamente inferior aos demais é formado pelos cimentos C8 - F25/L20, C11 - F20/L25 e C13 - C20/L25 para o teste Tukey, já o teste Duncan indica os cimentos C11 - F20/L25 e C13 - C20/L25.

4.4.3.2 Considerações sobre a resistência à compressão

A partir da análise estatística, elaborou-se a Quadro 6, que apresenta os subconjuntos de cimentos com resistências à compressão estatisticamente superiores e inferiores, evidenciando que a sinergia entre as adições minerais combinadas é influenciada pelos constituintes e suas proporções.

Percebe-se que, aos 3 e 7 dias de idade, os cimentos com argila calcinada em sua composição apresentam uma melhor resistência à compressão. Aos 28 dias, os

cimentos com escória de alto-forno começam a aparecer no subconjunto cuja resistência à compressão é significativamente superior à dos demais, marcados de verde no Quadro 6, com destaque para o cimento 3 constituido por 15% de fíler calcário, 30 % de escória de alto-forno e 50% de clínquer, que apresentou um aumento significativo de resistência à compressão dos 7 dias para os 28 dias.

O cimento ternário com 30% de argila calcinada, 15% de fíler calcário e 50%, de clínquer é posicionado no subconjunto com resistência significativamente superior à dos demais nas 3 idades. Vance et al. (2013) demonstraram que os efeitos sinérgicos da incorporação de fíler calcário e argila calcinada resultam em resistências à compressão superiores a 60 MPa aos 28 dias de idade, em corpos-de-prova moldados de acordo com a norma ASTM C 109:2005.

Quadro 7 – Resultado em ordem decrescente de acordo com o teste Tukey e Duncan

Teste Tukey			Teste Duncan		
3 dias	**7 dias**	**28 dias**	**3 dias**	**7 dias**	**28 das**
C7	C7	C7	C7	C7	C7
C5	C1	C3	C5	C1	C3
C2	C5	C1	C2	C5	C1
C1	C10	C2	C1	C10	C2
C10	C2	C12	C10	C2	C12
C6	C6	C6	C6	C6	C6
C13	C13	C5	C13	C13	C5
C9	C3	C9	C9	C3	C9
C12	C9	C10	C12	C9	C10
C4	C12	C4	C4	C12	C4
C3	C4	C8	C3	C4	C8
C8	C8	C11	C8	C8	C11
C11	C11	C13	C11	C11	C13

Fonte: O autor

De acordo com Lothenbach et al. (2011), a partir da combinação de escória de alto-forno com fíler calcário é possível desenvolver cimentos com alto nível de substituição do clínquer, mas que resultem em argamassas e concretos com desempenho equivalente, pois a alumina da escória de alto-forno (geralmente superior à do clínquer, porém significativamente inferior à da cinza volante e da argila calcinada) facilita as reações sinérgicas do calcário-aluminato, além da escória de alto-forno também apresentar reatividade e hidraulicidade latente.

Os constituintes dos cimentos utilizados nesta pesquisa, quais sejam CP V-ARI, a escória de alto-forno, a cinza volante e a argila calcinada apresentam teores de Al_2O_3 de 4,25%, 13,33%, 21,78% e 16,89%, respectivamente, indo ao encontro do estudado por Lothenbach et al. (2011).

De acordo com o estudo realizado por Adu-Amankwah et al. (2018), em cimentos ternários contendo escória de alto-forno e fíler calcário, a presença do fíler calcário aumentou a hidratação do clínquer e da escória de alto-forno. O efeito de nucleação do fíler calcário é responsável por aumentar a taxa de reação do clínquer, enquanto o espaço disponível para o crescimento de produtos hidratados e a redução da concentração do aluminío na solução porosa favorece a hidratação da escória de alto-forno. Com isso, o fíler calcário aceleraria a hidratação da escória de alto-forno.

Os cimentos com escória de alto-forno mostram resistência à compressão reduzida nas idades iniciais, porém atingem resistências à compressão significativas aos 28 dias de idade e nas idades posteriores (HWANG et al., 1986; BÁGEL et al., 1998). Nesta pesquisa, este comportamento foi observado no C3 – B30/L15. Porém, ao se elevar o teor de fíler calcário, os cimentos ternários de escória de alto-forno e fíler calcário apresentaram queda na resistência à compressão, como pode ser observado nos cimentos C9 – B25/L20 e C12 – B20/L25.

De acordo com Tennis et al. (2011), o fíler calcário pode ser usado como substituto do clínquer em teores próximos de 15%. Acima deste percentual, não são observados benefícios e o fíler calcário pode influenciar negativamente as propriedades mecânicas do cimento, que também foi observado nesta pesquisa.

Scrivener et al. (2018b) descrevem que cimentos com substituição conjunta de fíler calcário e argila calcinada, na proporção do cimento C7 - C30/L15, apresentam desempenho mecânico adequado, em níveis de substituição ao clínquer mais elevados que outras adições minerias. De acordo com esses autores, a argila calcinada tende a reagir mais rapidamente e em maior grau que as cinzas volantes, indo ao encontro dos resultados encontrados.

De acordo Vance et al. (2013), a análise térmica de cimentos com cinza volante e fíler calcário não confirma a formação das fases de carboaluminato, enquanto a incorporação de metacaulim com fíler calcário alterou significamente a liberação de calor de hidratação, indicando a melhor sinergia entre fíler calcário e o metacaulim,

em comparação com a cinza volante. Esta sinergia também é observada com a argila calcinada, em uma menor proporção, como é o caso dos cimentos C7 - C30/L15, C10 - C25/L20 e C13 - C20/L25.

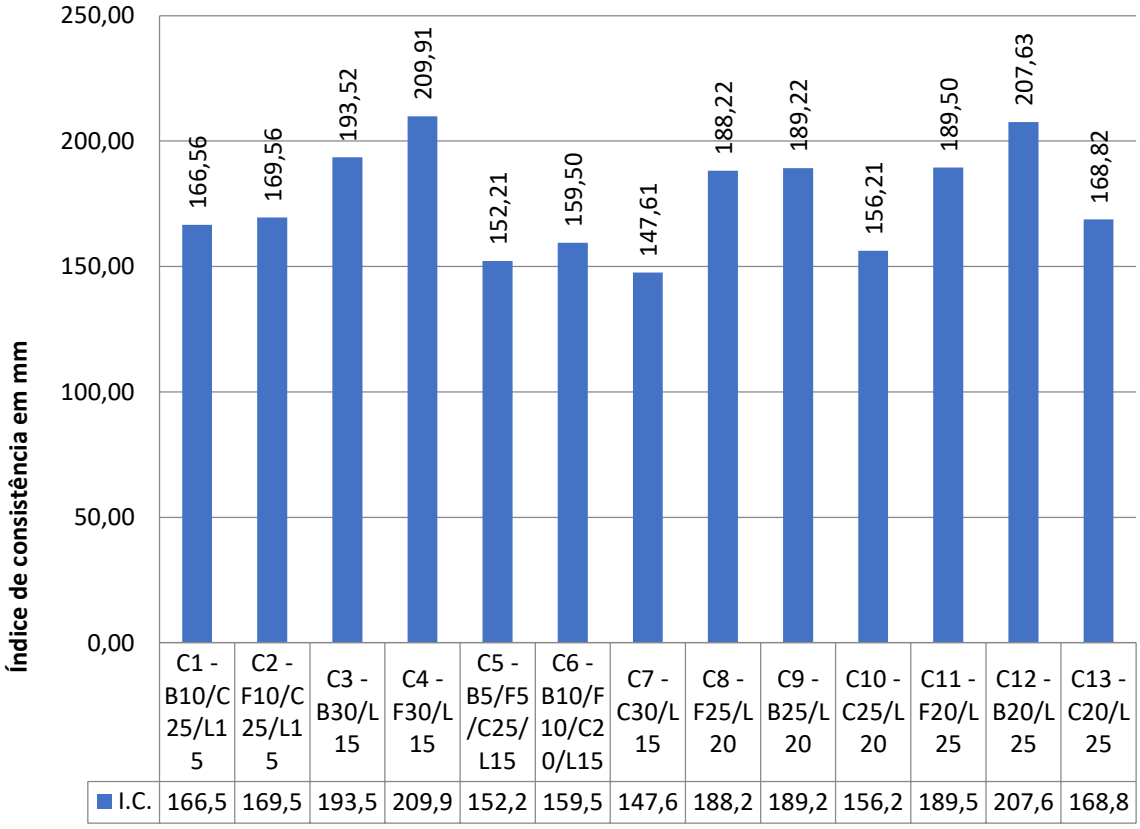
4.4.3.3 Considerações sobre índice de consistência

A Figura 40 apresenta o resultado do índice de consistência para os vários cimentos estudados nesta pesquisa. É possível observar que os cimentos que em sua composição não possuíam argila calcinada apresentaram um maior índice de consistência.

Os cimentos com fíler calcário, clínquer e escória de alto-forno ou cinza volante apresentaram resultados próximos.

Os cimentos que necessitaram de um maior percentual de água destilada para atingir a consistência normal, Figura 36, apresentaram os menores índices de consistência.

Figura 40 – Índice de consistência dos cimentos estudados nesta pesquisa



Fonte: O autor.

A água influencia nas propriedades do concreto, sendo que a elevação na quantidade de água atua de forma inversamente proporcional à resistência à compressão, isto é, quanto maior a relação água/cimento menor a resistência à compressão (HELENE, ANDRADE 2010). Deve-se atentar para a demanda de água nos cimentos com adições minerais, em especial, com argila calcinada.

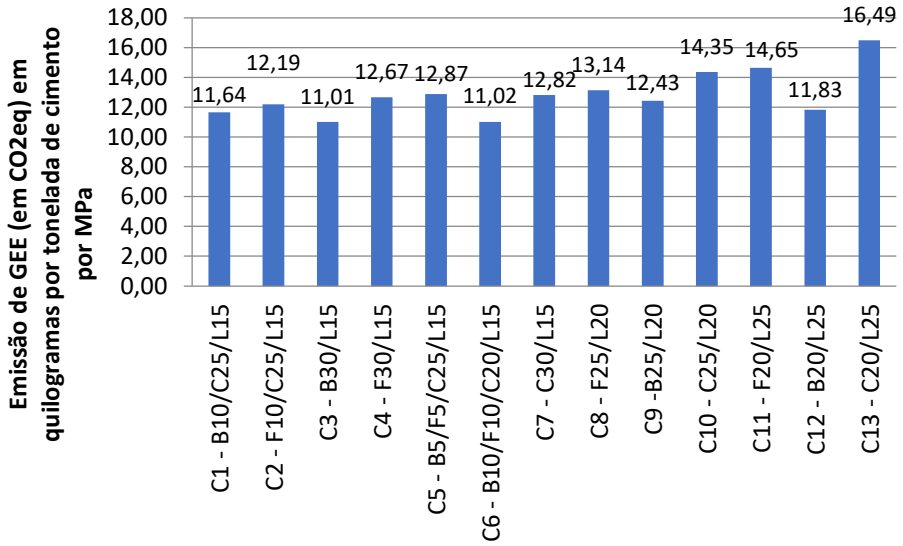
A resistência à compressão é o parâmetro mais especificado para controle tecnológico do concreto, além disso, todos os concretos requerem trabalhabilidade adequada para cada situação (HELENE, ANDRADE, 2010). A demanda de água do cimento influência diretamente nas propriedades mecânicas e na trabalhabilidade dos concretos, sendo, inclusive, necessária a utilização de aditivos químicos para atingir a trabalhabilidade adequanda.

4.5 INDICADOR AMBIENTAL

Para a seleção de cimentos capazes de reduzir o impacto ambiental, pode-se fazer uso de indicadores ambientais que permitem avaliar o impacto ambiental associado com a resistência à compressão, por exemplo. A intensidade do cimento, que relaciona a quantidade de cimento por m^3 de concreto necessário para gerar a resistência à compressão, e a intensidade de carbono, que relaciona a quantidade de CO_2 emitidas por m^3 de concreto com a resistência à compressão são indicadores ambientais apresentados e utilizados por Damineli et al. (2010), além de ser utilizado por outros autores como Abrão (2019).

Para auxiliar na avaliação dos cimentos estudados pode-se fazer uso de um indicador ambiental que relaciona a emissão de GEE (em CO_{2eq}) associada a produção de uma tonelada de cimento pela resistência à compressão aos 28 dias de idade.

Figura 41 - Indicador ambiental relacionando a emissão de GEE (em CO_{2eq}) por tonelada de cimento produzida por resistência à compressão aos 28 dias de idade



Fonte: O autor.

A partir dos resultados dos requisitos especificados na ABNT NBR 16697:2018 e avaliados nos cimentos estudados nesta pesquisa, além do indicador supracitado, elaborou-se o posicionamento dos cimentos estudados em relação aos cimentos normalizados em relação aos itens avaliados, Quadro 8.

Pelo Quadro 8, verifica-se que dentro da mesma classe de cimento existe variação do indicador ambiental, servindo como balizador para uma escolha mais adequada. Os cimentos da classe 40, por exemplo, quais sejam C1 –B10/C25/L15, C3 B30/L15 e C7 – 12,82, apresentaram indicadores ambientais de 11,64, 11,01 e 12,82, respctivamente, em Emissão de GEE (em CO_{2eq}) em quilogramas por toneladas de cimento por MPa.

Quadro 8 – Posicionamento dos cimentos estudados em relação aos requisitos definidos pela ABNT NBR 16697 e indicador ambiental

Cimento estudado	Indicador Ambiental	Propriedade mecânica	Propriedades químicas				Propriedades físicas		
	Emissão de GEE (em CO_{2eq}) em quilogramas por tonnelada de cimento por MPa	Classe do cimento	Resíduo insolúvel	Perda ao Fogo	MgO	SO_3	Finura	Tempo de início de pega	Expansibilidade a quente
C1 - B10/C25/L15	11,64	Classe 40	●	✓	✓	✓	✓	✓	✓
C2 - F10/C25/L15	12,19	Classe 32	●	✓	✓	✓	✓	✓	✓
C3 - B30/L15	11,01	Classe 40	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
C4 - F30/L15	12,67	Classe 32	●	✓	✓	✓	✓	✓	✓
C5 - B5/F5/C25/L15	12,87	Classe 32	●	✓	✓	✓	✓	✓	✓
C6 - B10/F10/C20/L15	11,02	Classe 32	●	✓	✓	✓	✓	✓	✓
C7 - C30/L15	12,82	Classe 40	●	✓	✓	✓	✓	✓	✓
C8 - F25/L20	13,14	Classe 32	●	✓	✓	✓	✓	✓	✓
C9 -B25/L20	12,43	Classe 32	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
C10 - C25/L20	14,35	Classe 32	●	✓	✓	✓	✓	✓	✓
C11 - F20/L25	14,65	Classe 25	●	✕	✓	✓	✓	✓	✓
C12 - B20/L25	11,83	Classe 32	✓	✕	✓	✓	✓	✓	✓
C13 - C20/L25	16,49	Classe 32	●	✕	✓	✓	✓	✓	✓
✓	atende ao critério estabelecido pela ABNT NBR 16697:2018								
✕	não atende ao critério estabelecido pela ABNT NBR 16697:2018								
●	critério não especificado								

Fonte: O autor.

4.6 CONSIDERAÇÕES FINAIS SOBRE O CAPÍTULO

A abordagem dos cimentos com elevados teores de adições minerais se mostrou capaz de contribuir com a redução da emissão de GEE (em CO_{2eq}) associada a indústria de cimento. Contuto se faz necessários ajustes na normalização brasileira para permitir teores mais elevados de adições minerais, principalmente cimentos com elevado teor de fíler calcário. A norma prEN 197-1:2019 pode auxiliar a normalização brasileira neste cenário de cimentos com elevados teores de adições minerais combinadas.

5 CONCLUSÕES

O *Brazilian Cement Technology Roadmap* propõe diferentes trajetórias e recomendações para o setor cimenteiro nacional contribuir na limitação do aumento da temperatura global em 2ºC a longo prazo. A comunidade científica mundial já considera cenários que limitam o aumento de temperatura a 1,5ºC, o que deve resultar em ações estratégicas para redução de emissões de gases de efeito estufa (GEE) ainda mais rigorosas para os setores industriais em nível mundial.

Diante desse desafio, é fundamental que medidas de redução das emissões de GEE sejam tomadas pelos setores industriais, e, particularmente, pela indústria de cimento, diante da perspectiva de aumento na produção mundial deste setor, buscando atender às recomendações derivadas do *Brazilian Cement Technology Roadmap.*

O Brasil está dando importantes passos nessa direção, tanto pela elaboração do *Brazilian Cement Technology Roadmap,* quanto pela revisão das normas brasileiras de cimento*,* em sequência a ações adotadas no passado, tais como substituição dos fornos via úmida, instalação de pré-aquecedores e calcinadores, uso de adições minerais como substitutos do clínquer e coprocessamento de resíduos.

A técnica de avaliação do ciclo de vida, empregada nesta dissertação no cálculo das emissões líquidas de GEE (em CO_{2eq}) evitadas pela substituição de clínquer por adições minerais, pode auxiliar na seleção de cimentos que atendam à recomendação derivada da proposta do *Brazilian Cement Technology Roadmap* para a redução de emissão específica de CO_2 da indústria de cimento nacional, no período de 2020 a 2050*.*

Quando se consideram alternativas adotadas internacionalmente, uma das possibilidades é o emprego de cimentos ternários e quaternários ou mesmo contendo combinação de mais de três adições minerais (argila calcinada, fíler calcário, cinza volante e escória de alto-forno).

A abordagem de cimentos constituídos por adições minerais combinadas domina o cenário de pesquisa, dentre as alternativas para reduzir a emissão de GEE associada à indústria de cimento. Busca-se sinergia entre as adições minerais que possibilite reduzir ainda mais o fator de clínquer do cimento, com destaque

atualmente para os cimentos ternários constituídos por argila calcinada e fíler calcário.

Nesses estudos, as com adições minerais combinadas substituem no máximo 50% do clínquer. Cimentos com fator de substituição de clínquer acima de 50% precisam ser mais explorados com o objetivo de reduzir ainda mais a emissão de GEE associada ao setor.

No Brasil, a ABNT NBR 16997:2018 determina requisitos obrigatórios que os cimentos normalizados devem atender. Os resultados obtidos no programa experimental desta dissertação evidenciaram a viabilidade de cimentos com elevado teor de adições minerais combinadas de atenderem às exigências quanto ao resíduo insolúvel (RI), teor de óxido de magnésio (MgO), teor de trióxido de enxofre (SO_3), finura, tempo de inicio de pega e expansibilidade, porém os cimentos com teor de fíler calcário de 25% não atenderam à exigência de perda ao fogo.

Para a introdução de cimentos com elevados teores de adições minerais combinadas, há necessidade de adaptação da normalização brasileira, principalmente para que cimentos com elevados teores de fíler calcário possam ser efetivamente comercializados. A norma europeia prEN 197-1:2019 exige o requisito de perda ao fogo apenas para o CEM I e o CEM III, cimentos sem adições minerais e com adições minerais de escória de alto-forno, respectivamente. Para os demais cimentos, incluindo os compostos, este requisito não é avaliado, o que pode servir de norteador para a normalização nacional.

Outro requisito exigido pela ABNT NBR 16697:2018 é a resistência à compressão. Cada cimento estudado atendeu à exigência de resistência à compressão de ao menos uma das classes de cimento determinada pela ABNT NBR 16697:2018, sendo que alguns cimentos atenderam, inclusive, às exigências de todas as classes normalizadas.

A partir da avaliação da resistência à compressõa dos cimentos ternários, com argila calcinada e fíler calcário (C7 – C30/L15, C10 – C25/L20 e C13 – C20/L25), observa-se que, ao elevar o percentual do fíler calcário e reduzir a argila calcinada destes cimentos, ocorre uma redução na resistência à compressão em todas as idades estudadas, mantendo-se fixo o percentual de clínquer e gipsita.

Dentre os cimentos avaliados, destaca-se o cimento C7 – C30/L15, cimento ternário constituído por fíler calcário e argila calcinada na proporção em massa de 15% e 30%, respectivamente, que apresentou resistência à compressão significativamente superior em todas as idades, evidenciando a sinergia dessas adições na proporção estudada.

O cimento C7 – C30/L15, denominado de LC3 *limestone calcined clay cement*, está sendo amplamente estudado por diversos autores e desponta como uma alternativa viável para reduzir a atual emissão de gases de efeito estufa da indústria de cimento.

É digno de nota que este cimento sozinho não é capaz de atender à recomendação derivada do *Brazilian Cement Technology Roadmap* para a redução da emissão específica de GEE até 2050.

A partir da avaliação da resistência à compressão dos cimentos, com cinza volante e fíler calcário (C4 – F30/L15, C8 – F25/L20 e C11 – F20/L25), observa-se que, ao elevar o teor de fíler calcário e reduzir o teor de cinza volante nas idades de 3 e 7 dias, ocorre redução na resistência à compressão. Aos 28 dias de idade, contudo, o cimento C8 – F25/L20 apresentou a resistência à compressão mais elevada entre eles, qual seja 35,14 MPa.

A combinação de cinza volante e fíler calcário no C11 – F20/L25 reduziu a resistência à compressão do cimento ao ponto deste atender somente a classe 25, que reduz o seu potencial de atendimento do mercado brasileiro, que vem exigindo resistência à compressão nas idades iniciais e nas idades avançadas cada vez mais elevadas e se aproximando da classe 40.

A partir da avaliação da resistência à compressõa dos cimentos com escória de alto-forno e fíler calcário (C3 – B30/L15, C9 – B25/L20 e C12 – B20/L25), observa-se que, aos 3 dias de idade, o cimento com teor de 20% de fíler calcário e 25% de escória de alto-forno apresentou resistência à compressão superior aos demais. Porém, aos 7 e 28 dias de idade, o cimento com maior percentual de escória de alto-forno, 30%, apresentou a resistência à compressão mais elevada, indo ao encontro do que diz a literatura, em função da lenta hidratação da escória de alto-forno.

Os cimentos quaternários estudados (C1 – B10/C25/L15 e C2 – F10/C25/L15), indicaram sinergia entre as adições minerais, visto que, nas idades de 3 e 7 dias, ambos os cimentos atendem aos critérios de todas as classes normalizadas. Aos 28 dias de idade, porém, apenas o C1 – B10/C25/L15 atende a todas as classes de cimento. O C2 – F10/C25/L15 atende a classe 32, se aproximando da classe 40.

Os cimentos com mais de quatro constituintes (C5 – B5/F5/C25/L15 e C6 – B10/F10/C20/L15), apresetavam fatores de clínquer de 45% e 40%, respectivamente. Em todas as idades estudadas o cimento com o maior fator de clínquer apresentou resistência à compressão superior. Porém, a diferença de resistência à compressão reduziu com a idade, sendo que, aos 28 dias, as resistências à compressão foram 38,98 MPa e 37,64 MPa, respectivamente, para os cimentos C5 e C6.

A partir dos cimentos estudados, observou-se que a influência das adições minerais na resistência à compressão se dá de forma distinta nas diferentes idades, nos diferentes teores, e nas diferentes combinações de adições minerais. Cimentos com argila calcinada apresentaram resistência à compressão superior aos demais nas idades iniciais, 3 e 7 dias. Porém, o crescimento da resistência à compressão dos 7 aos 28 dias não é tão significativo, em comparação, por exemplo, nos cimentos com escória de alto-forno ou cinza volante.

Os cimentos com escória de alto-forno evidenciaram evolução significativa da resistência à compressão dos 7 aos 28 dias, particularmente destacado no cimento C3 – B30/L15 com 30% de escória de alto-forno.

Os cimentos com cinza volante apresentaram resistência à compressão próxima aos do cimento com escória de alto-forno, porém com resultados inferiores em todas as idades e em todos os teores estudados.

Observou-se que nos cimentos de fíler calcário com outra adição mineral estudada, o percentual de fíler calcário quando superior a 15% reduzia a resistência à compressão. É digno de nota que os cimentos estudados com 20% e 25% de fíler calcário não atendem aos critérios da classe 40 de cimento, sendo que o C11 – F20/L25 atendeu, apenas, a classe 25.

O *Brazilian Cement Technology Roadmap (*SNIC, 2019) projeta o cimento médio brasileiro tendo 25% de fíler calcário em 2050. Deve-se buscar entender e melhorar a sinergia do fíler calcário com as demais adições minerais, buscando elevar o teor de substituição do clínquer nos cimentos compostos com fíler calcário sem reduzir a resistência à compressão do cimento, acompanhando o cenário desenhado pelo *Brazilian Cement Technology Roadmap*. Da mesma forma, as diretrizes e trajetórias previstas nesse mapa tecnológico precisam de alinhar a pesquisas que avaliem o desempenho ambiental de alternativas que atendam ao desempenho técnico exigido pela base normativa ou mesmo às condicionantes do mercado.

O cimento ao não atender os critérios de uma determinada classe de cimento limita sua utilização no mercado, por isso busca-se cimentos capazes de atender aos critérios de todas as classes de resistência à compressão.

As adições minerais e seus percentuais influenciam nas características e propriedades do cimento, como a resistência à compressão, demanda de água, entre outras. A demanda de água no cimento com adições minerais, em especial com argila calcinada, é um fator importante, pois para se obter concreto e argamassa com trabalhabilidade muitas vezes se faz necessário uso de aditivo químico e o impacto ambiental associado a este material é elevado, sendo também importante considerar aspectos técnicos e econômicos.

Os cimentos estudados indicaram um aumento da demanda de água para atingir a consistência normal quando se eleva o teor de argila calcinada. Já os cimentos com cinza volante, apresentaram a menor demanda de água entre os cimentos estudados, apesar de mais finos como evidenciado com os índices de finura. Ou seja, a forma das partículas também é importante.

É digno de nota que esta dissertação avaliou cimentos com fator de clínquer inferior a 50%, sendo que o cimento C6 – B10/F10/C20/L15 estudado apresenta um fator de clínquer de 40%. Todos esses cimentos atenderam aos requisitos técnicos definidos na normalização nacional para uma das classes de resistência à compressão. Os destaques são para o cimento C1– B10/C25/L15 que aos 3 e 28 dias de idade apresentou resistência à compressão de 23,54 MPa e 41,58 MPa, respectivamente, e o C6 – B10/F10/C20/L15, que, apesar de possuir 40% de clínquer, obteve

resistência à compressão aos 3 e 28 dias de idade de 20,72 MPa e 37,64 MPa, respectivamente.

Os cimentos C1 – B10/C25/L15 e C6 – B10/F10/C20/L15 atenderam aos critérios das classes 40 e 32 da normalização nacional, respectivamente, evidenciando que fatores de clínquer abaixo de 50% são capazes atender as exigências do mercado nacional.

Esta dissertação de mestrado também desenha algumas oportunidades para o desenvolvimento de cimentos com diferentes combinações e adições minerais em diferentes percentuais, resultando em diversos tipos de cimentos em um modelo de desenvolvimento de “produtos orientadores de mercado”. O continente europeu é referência na normalização de cimentos, possuindo 39 (trinta e nove) tipos diferentes de cimentos normalizados (prEN 197-1:2019). A prEN197-1:2019 também permite a utilização de adições combinadas, como é o caso do CEM II/A-M e CEM II/B-M, dentro dos limites previstos, o que pode servir de norteador para a normalização nacional aumentar os tipos de cimentos produzidos e comercializados.

Pesquisas com cimentos com elevados teores de adições minerais podem ser um estímulo para que a Comissão de Estudo CE 018:100.001 Cimento, matérias primas, da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), dedicada à revisão de várias normas de cimento, possa discutir esta tendência observada em vários países e introduzi-la gradativamente na base normativa brasileira. O planejamento é que esta comissão realize revisões das normas a cada 5 anos.

Em um contexto onde o Brasil já apresenta boas práticas, tanto no uso de adições minerais quanto na eficiência energética no processo de produção do cimento, aliado ao fato de que não se espera aplicação significativa da técnica de captura e estocagem de carbono nos próximos anos, deve-se pensar, ainda, em um futuro com outros potenciais substitutos do clínquer.

Com isso, tornam-se indispensáveis o avanço e incentivo às pesquisas para descobrir novas adições minerais e combinações de adições minerais que possam permitir a redução dos impactos ambientais da cadeia produtiva do cimento e do concreto, garantindo-se o atendimento de exigências técnicas e mercadológicas.

Em decorrência do alcance desta pesquisa, algumas sugestões podem ser desenhadas para avançar na fronteira de conhecimento sobre cimentos com elevados teores de adições minerais, dentre elas:

- Avaliação da resistência mecânica dos cimentos com diferentes adições minerais em idades mais avançadas;
- Avaliação da microestrutura de pastas de cimentos com elevados teores de adições minerais;
- Avaliação da durabilidade de concretos produzidos com cimentos, com elevados teores de adições minerais, particularmente em relação à carbonatação e migração de cloretos.
- Avaliação da influência da finura da argila calcinada e do fíler calcário em cimentos ternários;
- Avaliação de alternativas que sejam capazes de melhorar a sinergia do fíler calcário com as demais adições minerais;
- Estudos de mecanismos de hidratação para melhor explicar o efeito da sinergia das adições minerais.

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

ABRÃO, P. C. R. A. **O uso de pozolanas como materiais cimentícios suplementares: disponibilidade, reatividade, demanda de água e indicadores ambientais** São Paulo, 2019. Dissertação (Mestrado), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade de São Paulo, 2019.

ABRAMS D. A. Effect of fineness of Cement, **Structural Materials Research Laboratory – Bulletin 4**. 1922.

ADU-AMANKWAH, S., BLACK, L., SKOCEK, J., BEN HAHA M., ZAJAC M. Effect of sulfate additions on hydration and performance of ternary slag-limestone composite cements, **Construction and Building Materials** v. 164, p. 451–462,2018.

AHMARUZZAMAN, M. A review on the utilization of fly ash. **Progress in Energy and Combustion Science**, v.36, p.327-363. 2010.

AICHOUBA, A., GHRICI, M., BENAISSA, A., Effets de la pouzzolane naturelle de Beni- Saf sur les propriétés d'un ciment à base de calcaire. **Colloque CMEDIMAT**, 2005.

AMBROZEWICZ, P. H. L. **Materiais de Construção.** São Paulo: Pini, 2012.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **ASTM C 109: Standard Specification Compressive Strength of Hydraulic Cement Mortars.** West Conshohocken, 2005.

_____ ASTM C 150: Standard Specification for Portland Cement. West Conshohocken, 2011.

_____. **ASTM C 595: Standard Specification for Portland Cement.** West Conshohocken, 2019.

_____.**ASTM C 618: Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete**. West Conshohocken, 2019.

ANTONI, M., ROSSEN, J., MARTIRENA, F., SCRIVENER, K., Cement substitution by a combination of metakaolin and limestone, **Cement and Concrete Research,** v. 42, p.1579–1589, 2012.

ARCELOR MITAL. **Produtos e Soluções - Coprodutos.** Disponível em: < https://brasil.arcelormittal.com/produtos-solucoes/coprodutos/coprodutos/escoria-alto-forno> Acesso em: 26 nov. 2019;

ARORA, A., SAN, G., NEITHALATH, N. Ternary blends containing slag and interground/blended limestone: Hydration, strength, and pore structure. **Cement and Concrete Research**, v. 102, p. 113-124, 2016.

ARORA, K., BATISH, D. R., SINGH, H. P.,KOHLI, R. K. Allelopathic Potencial of the Essenetial Oil of Wild Marigold (Tagetes minuta L.) Against Some Invasive Weeds, **Journal of Environmental and Agricultural Sciences**, v. 03, p. 56-60, 2015.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS**. NBR 5.752: Materiais pozolânico – Determinação do índice de desempenho com cimento Portland aos 28 dias.** Rio de Janeiro. ABNT, 2014.

_____. **NBR 11.579: Cimento Portland – Determinação do índice de finura por meio da peneira 75 µm (n° 200).** Rio de Janeiro. ABNT, 2013.

_____. **NBR 11.582 Cimento Portland - Determinação da expansibilidade Le Chatelier.** Rio de Janeiro. ABNT, 2016.

_____**. NBR 12.653: Materiais Pozolânicos - requisitos.** Rio de Janeiro. ABNT, 2015.

_____. **NBR 15.894-3: Metacaulim para uso com cimento Portland em concreto, argamassa e pasta Parte 3: Determinação da finura por meio da peneira 45 µm.** Rio de Janeiro. ABNT, 2010.

_____. **NBR 15.900-1: Água para amassamento do concreto – Parte 1 : Requisitos**. Rio de Janeiro, 2009.

_____. **NBR 16.372: Cimento Portland e outros materiais em pó – Determinação da finura pelo método permeabilidade ao ar (método de Blaine).** Rio de Janeiro. ABNT, 2015.

_____. **NBR 16.605: Cimento Portland e outros materiais em pó – Determinação da massa específica.** Rio de Janeiro. ABNT, 2017.

_____. **NBR 16.607 Cimento Portland - Determinação dos tempos de pega.** Rio de Janeiro. ABNT, 2018.

_____. **NBR 16.697: Cimento Portland - Requisitos**. Rio de Janeiro: ABNT, 2018.

_____. **NBR 5.751: Materiais pozolânico – Determinação da atividade pozolânica com cal aos sete dias.** Rio de Janeiro. ABNT, 2014.

_____. **NBR 7.214: Areia normal para ensaio de cimento – Especificação**. Rio de Janeiro. ABNT, 2015.

_____. **NBR NM 14: Cimento Portland – Análise química –Método de arbitragem para determinação de dióxido de silício, óxido férrico, óxido de alumínio, óxido de cálcio e óxido de magnésio.** Rio de Janeiro. ABNT, 2012.

_____. **NBR NM 15: Cimento Portland – Análise química – Determinação de resíduo insolúvel.** Rio de Janeiro. ABNT, 2012.

_____. **NBR NM 16: Cimento Portland – Análise química – Determinação de anidrido sulfúrico.** Rio de Janeiro. ABNT, 2012.

_____. **NBR NM 18: Cimento Portland – Análise química – Determinação de perda ao fogo.** Rio de Janeiro. ABNT, 2012.

_____. **NBR NM 22: Cimento Portland com adição de materiais pozolânico – Análise química – Método de arbitragem.** Rio de Janeiro. ABNT, 2012.

_____.**NBR 16.372: Cimento Portland e outros materiais em pó - Determinação da finura pelo método de permeabilidade ao ar (método de Blaine).** Rio de Janeiro: ABNT, 2015.

_____.**NBR 12.653: Materiais pozolânico - Requisitos**. Rio de Janeiro: ABNT, 2014.

_____.**NBR 15.894: Metacaulim para uso com cimento Portland em concreto, argamassa e pasta, Parte3: Determinação da finura por meio da peneira 45 µm**. Rio de Janeiro: ABNT, 2010.

_____.**NBR 15.895: Materiais pozolânicos – Determinação do teor de hidróxido de cálcio fixado – Método de Chapelle modificado**. Rio de Janeiro: ABNT, 2010.

_____.**NBR 7.215: Cimento Portland – Determinação da resistência à compressão de corpos de prova cilíndricos**. Rio de Janeiro: ABNT, 2019.

_____.**NBR 10.004: Amostragem de resíduos sólidos**. Rio de Janeiro: ABNT, 2004.

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

AVET, F., SCRIVENER, K., Investigation of the calcined kaolinite contente on the hydration of Limestone Calcined Clay Cement (LC^3). **Cement and Concrete Research**, v. *107,* p. 124-135, 2018.

AVET, F.; SNELLINGS, R.; DIAZ, A. A.; HAHA, M. B.; SCRIVENER, K. Development of a new rapid, relevant and reliable (R3) test method to evaluate the pozzolanic reactivity of calcined kaolinitic clays François. **Cement and Concret Research**, v. 85, p. 1-11, 2016.

BÁGEL, L. Strength and pore structure of ternary blended cement mortars containing blast furnace slag and silica fume. **Cement and Concrete Researsh**, v. 28, p. 1011-1020, 1998.

BARBARA, L.; SCRIVENER, K.; HOOTON, R. D. Supplementary cementitious materials. Cement and Concrete Research, v. 41, p. 1224-1256, 2011.

BARBARA, L.; SCRIVENER, K.; HOOTON, R. D. Supplementary cementitious materials, **Cement and Concrete Research**, v. 41, p. 1224-1256, 2011.

BATTAGIN, A. F. Cimento Portland. In: ISAIA, G. C. (Ed.). **Concreto: Ciência e Tecnologia.** v. 1, São Paulo, SP: IBRACON, p. 185-232, 2011.

BATTAGIN, A. F.; MUNHOZ, F. A.; BATTAGIN, I. L. S. Evolução da normalização, finura e resistência à compressão dos cimentos Portland brasileiros. **Concreto e Construções.** São Paulo, ano 41, n. 73 p. 39-50, 2014.

BATTAGIN, A. F.; SILVA, M. G. Por que os cimentos com adições vieram para ficar? **Concreto e Construções.** São Paulo, ano 47, n. 95 p. 36-39, 2019.

BENHELAL, E., ZAHEDI, G., Shamsaei, E., Bahadori, A. Global strategies and potentials to curb CO2 emissions in cement industry, **Journal of Cleaner Production,** v. 51, p. 142-161, 2013.

BENTZ, D. P. Powder Additions to Mitigate Retardation in High-Volume Fly Ash Mixture – **ACI Materials Journal**, v. 107, p. 508-514, 2010.

BERODIER, E.; SCRIVENER, K. L. Filler effect at early hydration. **ICCC, International congress on the Chemistry of Cement**, 2015.

BERRIEL, S.S., DÍAZ, Y.C., MARTIRENA, J.F.H., e HABERT, G., Assessment of sustainability of low carbon cement in Cuba. **Cement pilot production and prospective case**, p.189-194, 2015.

BOGUE RH. The chemistry of Portland cement. Eyrolles edit. Paris; 1952, p.494-507.

BOHÁC, M. et. al. Investigation on early hydration of ternary Portland cement-blast-furnace slag–metakaolin blends. **Cement and Concrete Research**, v. 64, p. 333-341, 2014.

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

BULLARD J.W., JENNINGS H.M., LIVINGSTON R.A. Mechanisms of cement hydration. **Cement and Concrete Research**. v. 41, p. 1208-1223. 2011.

CARNIELLI, L. H. **Analise da Incorporação do Resíduo do Beneficiamento de Rochas Ornamentais Tratado Termicamente na Composição do Cimento Portland.** Vitória, 2018. Dissertação (Mestrado), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Espírito Santo, 2018.

CARRASCO, M. F.; MENÉNDEZ, G.; BONAVETTI, V.; IRASSAR, E. F. Strength optimization of “tailor-made cement” with limestone filler and blastfurnace slag. **Cement and Concrete Research**. v. 35. p. 1324-1331, 2005.

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

CHANDRASEKHAR, S.; RAMASWAMY, S. Iron minerals and their influence on the optical properties of two Indian Kaolins. **Applied Clay Science**, v. 33, p. 269-277, set. 2006.

CHO, Y. K., JUNG, S. H., CHOI, Y. C., Effects of chemical composition of fly ash on compressive strength of fly ash cement mortar **Construction and building materials**, v. 204, p. 255-264, 2019.

CHOTOLI, F.; QUARCIONI, V.; DE LIMA, S. S. Clay Activation and color Modification in Reducing Calcination Process: Development in Lab and Industrial Scale. **RILEM Bookseries**, v. 10, p. 479-486, jan. 2015.

CORDEIRO, et al. Caracterização de cinza do bagaço de cana-de-açúcar para emprego como pozolana em materiais cimentícios. **Química nova**, v. 32, p. 82-86. 2009.

CORDOBA, G.; ROSSETI, A.; FALCONE, D.; IRASSAR, E. F. Sulfate and Alkali-Silica Performance of Blended Cements Containing Illitic Calcined Clays. **Calcined Clays Sustainable Concrete**, p.117-123, 2018.

COURARD L.; HERFORT D.; VILLAGRÁN Y.; **Limestone Powder**. In De BELIE N.; Properties of Fresh and Hardened Concrete Containing Supplementary Cementitious Material, Rilem UK V 25, P. 123 – 152, 2018

COUTINHO, A. S. Fabrico e Propriedades do bretão. São Paulo: LNEC, 1988

DA SILVA, P. R., DE BRITO, J., Experimental study of the porosity and microstructure of self-compacting concrete (SCC) with binary and ternary mixes of fly ash and limestone fille. **Construction and Building Materials**, v. 86, p. 101-112, 2015.

DAL MOLIN, D. C. C. **Adições Minerais**. In: ISAIA, G. C. Concreto: Ciência e Tecnologia. São Paulo: IBRACON, 2011.

DAL MOLIN, D. C. C.; SOUZA P. S. L. Estudo da viabilidade do uso de argilas calcinadas, como metacaulim de alta reatividade (MCAR). **UM Engenharia Civil**, v 15, p.45-54, 2002.

DAMINELI, B. L. et al Measuring the eco-efficiency of cemet use., **Cement and Concrete Composites**, v. 32, n. 8, p. 555-562, 2010.

DAMINELI, B. L., KEMEID, F. M., AGUIAR P. S., JOHN, V. M. Measuring the eco-efficiency of cement use. **Cement and Concrete Composites**, v. 32, p. 555-562, 2010.

DAVE, N. MISRA, A. K., SRIVASTAVA, A., SHARMA, K. A., KAUSHIK, K. Study on quaternary concrete micro-structure, strength, durability considering the influence of multi-factors. **Cement and Concrete Research**, v. 139, p. 447-457, 2017.

DE SOUZA, V. C. M., RIPPER, T. **Patologia Recuperação e Reforço de Estruturas de Concreto.** v. 1, São Paulo, SP: PINI, p. 262, 1998.

DE WEERDT, K.; KJELLSEN, K., O.; SELLEVOLD, E., JUSTNES, H. Synergy between fly ash and limestone powder in ternary, **Cement and Concrete Composites,** v. 33, p. 30-38, 2011.

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

DIAZ, Y. C., SANCHEZ, S., HEIERLI, U., FAVIER, A.; Limestone calcined cla cement as a low-carbon solution to meet expanding cement demand in emerging economies, Development Engineering, v.2, p. 82-91, 2017.

DUAN, P., YAN, C.J., ZHOU, W., LUO, W.J., SHEN, C.H. An investigation of the microstructure and durability of a fluidized bed fly ash-metakaolin geopolymer after heat and acid exposure, **Materials & Design**, v. 74, p. 125–137, 2015.

EHRENBERG, A. Granulated blastfurnace slag – State of the art and potentials for the future. In. MOTZ, H.; VERHAAG, P. (eds). 6th European Slag Conference: Ferrous Slag – Resource Development for an Environmentally Sustainable World. **Proceedings…** Madrid, Spain: Euroslag Publications, p. 279-299, 2010.

ELCHALAKANI, M., ALY, T., ABU-AISHEH, E. Sustainable concrete with high volume GGBFS to build Masdar city in the UAE, **Case Studies in Construction Materials**, v. 1, p. 10-24, 2014.

EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION (CEN). EN 197-1: 2011. **Cement – Part 1:** Composition, specifications and conformity criteria for common cements. Brussels, Belgium, 2019.

EUROPEAN UNION. **Directive 2008/98/EC of the European parliament and of the council on waste and repealing certain directives**. Off J Eur Union 2008, 312:3–30.

FERNANDEZ R., MARTIRENA, F., Scrivener, K.L., The origin of the pozzolanic activity of cal- cined clayminerals: a comparison between kaolinite, illite andmontmorillonite, **Cement and Concrete,** v. 41, p. 113-122, 2011.

GÁMIZ, E.; MELGOSA, M. SÁNCHEZ-MARAÑÓN, M. MARTÍN-GARCIA, J., M.; DELGADO, R. Relationships between chemico-mineralogical composition and color properties in selected natural and calcined Spanish kaolins, **Applied Clay Science,** v. 28, p. 269-282, 2005.

GOBBO, L. A. **Os compostos do Clínquer Portland: sua caracterização por difração de raio-X e quantificação por refinamento de reitveld**. 2003. 157 p. Dissertação (Mestrado em Recursos Minerais e Hidrogeologia) – Universidade de São Paulo, São Paulo.

GRUN, E. Caracterização de argilas provenientes de Canelinha/SC e estudo de formulações de massas cerâmicas. 2007. 60 p. Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado de Santa Catarina, Joinville, 2007.

HABERT, G.; BILLARD, C.; ROSSI, P.; CHEN, C.; ROUSSEL, N. Cement production technology improvement compared to factor 4 objectives. **Cement and Concrete Research**, v. 40, p.820-826, 2010.

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

HELENE, P.; ANDRADE, T. Concreto de Cimento Portland. In: ISAIA, G. C. **Materiais de construção civil e Principios de Ciência e Engenharia de Materiais**. 1 ed. São Paulo: Ibracon, p. 905-944, 2010.

HOOTON D. R., ZHUTOVSKY, S. KAMALI-BERNARD, S. Properties of Fresh and Hardened Concrete Containing Supplementary Cementitious Material, **Rilem UK,** v. 25, p.303-315, 2018.

HOOTON, R. D. **Canadian Journal of Civil Engineering**. v. 27, p. 754-760, 2000.

HOPPE FILHO, J., GOBBI, A., PEREIRA, E., QUARCIONI, V. A., MEDEIROS, M. H. F., , Atividade pozolânica de adições minerais para cimento Portland (Parte I): Índice de atividade pozolânica (IAP) com cal, difração de raios-X (DRX), termogravimetria (TG/DTG) e Chapelle modificado, **Revista Materia**. v. 22, n. 3, 2017.

HOPPE FILHO, J.; SOUZA, D. J.; MEDEIROS, M. H. F., PEREIRA, E.; PORTELLA, K. F. Ataque de matrizes cimentícias por sulfato de sódio: adições minerais como agentes mitigadores, **Cerâmica**, v. 61, n. 358, 2015.

HOPPE FILHO, **Juarez. Sistemas cimento, cinza volante e cal hidratada: mecanismo de hidratação, microestrutura e carbonatação de concreto.** 2008. Tese (Doutorado em Engenharia de Construção Civil e Urbana) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

HOSSAIN, M. U; POON, C. S; LO, I. M. C; CHENG, J. C. P. Comparative LCA on using waste materials in the cement industry: A Hong Kong case study. **Resources, Conservation and Recycling**, 2017.

HWANG, S.L., WANG, M.Y., HER, J.C., CHEN, D.G. AND JUAN, W.F. The study of Chinese character information on video displays. Technical Report, **National Science Council**, Taiwan. 1986.

ILIC´, B., RADONJANIN, V., MALEŠEV, M., ZDUJIC, M., MITROVIC, A. Effects of mechanical and thermal activation on pozzolanic activity of kaolin containing, **Applied Clay Sience,** v.123, p. 173–181, 2016.

INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE (IPCC)**. Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change** [STOCKER, T. F.; QIN, D.; PLATTNER, G.-K.; TIGNOR, M. M. B.; Allen, S. K.; BOSCHUNG, J.; NAUELS, A.; XIA, Y.; BEX; V. and MIDGLEY, P. M. (eds)], Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 2013. 1535p.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA). ***Assessing Life Cycle Related Environmental Impacts Caused by Buildings (Annex 72)****. Factsheet. Disponível em http://annex72.iea-ebc.org/Data/publications/EBC_Annex_72_Factsheet.pdf. 2018*

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA). **Evaluation of Embodied Energy and CO_{2eq} for Building Construction (Annex 57): *Overview* of Annex 57 results**. Disponível em http://www.iea-ebc.org/Data/publications/EBC_Annex_57_Results_Overview.pdf. 2016. 90p.

ISAIA, G. C. Efeitos de misturas binárias e ternárias de pozolanas em concreto de elevado desempenho: um estudo de durabilidade com vistas à corrosão de armadura. São Paulo, 1995. **Tese (Doutorado),** Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1995.

JEONG-EUN, K., PARK, W-S, JANG, Y., KM, S-W, KIM, S-W, NAM, Y-H., KIM, D-G, ROKUGO, K., Mechanical Properties of Energy Efficient Concretes Madewith Binary, Ternary, and Quaternary Cementitious Blends of Fly Ash, Blast Furnace Slag, and Silica Fume. **International Journal of Concrete Structures and materials**, v. 10, p. 97-108, 2016.

JOHN, V. M.; AGOPYAN, V. Reciclagem de escória de alto-forno no Brasil. In: **SEMINÁRIO NACIONAL SOBRE REUSO/RECICLAGEM DE RESÍDUOS SÓLIDOS INDUSTRIAIS**, 2000, São Paulo. Anais. São Paulo: Secretaria do Meio Ambiente do Estado de São Paulo, 2000.

JUENGER M. C. G.; SNELLINGS R.; BERNAL S. A. Supplementary cementitious materials: News sources, characterization, and performance insights. **Cement ad Concrete Research**, v. 122, p. 257- 273, 2019.

KE, X. et al. Controlling the reaction kinetics of sodium carbonate-activated slag cements using calcined layered double hydroxides**, Cement and Concrete Research**, v. 81, p. 24-37, 2016

KIATTIKOMOL, K.; JATURAPITAKKUL, C., TANGPAGASIT, J. Effect of insoluble residue on properties of Portland cement, **Cement and Concrete Research,** v. 30, p. 1209-1214, 2000.

KIHARA Y. e CENTURIONE S.L. **O cimento Portland. Concreto: ensino, pesquisa e realizações.** Ibracon. v 1, p. 293 - 322, 2005.

KNIESS, C.; NEVES, E.; KUHNEN, N. C.; RIELLA, H. G. GÁMIZ,E.; MELGOSA, M. SÁNCHEZ-MARAÑÓN, M. MARTÍN-GARCIA, J., M.; DELGADO, R. Metodologia para ajuste da composição química de subprodutos destinados a produção de vidros, **Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais,** v. 14, 2000.

KRAJC, L.; KULIFFAYOVA, M.; JANOTKA, I. Ternary cement composites with metakaolin sand and calcined diatomite. **Procedia Engineering**, v. 65, p. 7-13, 2013.

KRISHNAN S.; EMMANUEL A.C.; Shashank BISHNOI S., Effective Clinker Replacement Using SCM in Low Clinker Cements, **Advances in cement research**, p. 516-521, 2015.

LAKATOS, E. M.; MARCONI, M. A. **Fundamento de metodologia científica**. 5 ed. São Paulo: Atlas, 2003.

LANGAN, B. W.; WEG, K.; WARD, M. A. Effect of sílica fume and fly ash on heat of hydration of Portland cement. Cement and Concrete Research, v. 32, p. 1045-1051, 2002.

LAWRY, J.; RAY, A.; KLIMESCH, D. THOMAS, P.; GUERBOIS, J.-P.; HARRISON, J. Thermal characterization of Portland cement-magnesia blends, **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 80(3), p. 637-641, 2005.

LEI, Y.; ZHANG, Q.; NIELSEN, C.; HE, K. An inventory of primary air pollutants and CO2 emissions from cement production in China, 1990–2020. **Atmosp Environ**, v. 45, p. 147–54, 2011.

LI, Z.; DING, Z. Property improvement of Portland cement by incorporating with metakaolin and slag. **Cement and Concrete Research**, v. 33, p. 579-584, 2003.

LIEW, K. M.; SOJOBI, A. O.; ZHANG, L., W. Green concrete: Prospects and challenges. **Construction and Building Materials**, v. 156, p. 1063-1095, 2017.

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

MAKHLOUFI, Z., CHETTIH, M., BEDERINA, M. HADJ KADRI, E. I., BOUHICHA, M. Effect of quaternary cementitious systems containing limestone, blast furnace slag and natural pozzolan on mechanical behavior of limestone mortars **Construction and Building Materials**, v. 95, p. 647-657, 2015.

MARAGHECHI, H.,FRANCOIS AVET, F., WONG, H., KAMYAB, H., SCRIVENER, K. Performance of Limestone Calcined Clay Cement (LC3) with various kaolinite contents with respect to chloride transport, **Materials and Structures**, v. *51, p. 1-17, 2018.*

MARCIANO, E., KIHARA, Y. Looking green. World Cement, p.82-88, 1997.

MARTIRENA, J. F.; SCRIVENER K. L., Development and introduction of a low clinker, low carbon, ternary blend cement in Cuba. **Advances in Cement Research**, p.323-329, 2015.

MATSCHEI, B. LOTHENBACH, AND F. P. GLASSER, “The AFm Phase in Port- land Cement.,” **Cement and Concrete Research**, v. 37, p. 118–30, 2007.

MATTHES W.; VOLLPRACHTL A., VILLAGRÁN Y., KAMALI-BERNARD S., HOOTON D., GRUYAERT E., SOUSTSOS M., DE BELIE N.; **Ground Granilated Blast-Furnace Slag**. In De BELIE N.; SOUTSOS M. GRUYAERT E. Properties of Fresh and Hardened Concrete Containing Supplementary Cementitious Material, Rilem UK V 25, P. 1 – 53, 2018.

MCCARTHY, M.J., ROBi, T., CSETENYi, L.J., Recovery, Processing, and Usage of WetStored Fly Ash, **Coal Combustion Products**, p. 343-367, 2017.

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

MEHTA P.K, MONTEIRO P.J.M. **Concrete: Microstructure, properties, and materials**. 3ed. 684p. 2008.

MEHTA P.K, MONTEIRO P.J.M. **Concrete: Microstructure, properties, and materials**. 2ed. 751p. 2014.

MENÉNDEZ, G., BONAVETTI, V.; IRASSAR, E.F. Strength Development of Ternary Blended Cement with Limestone Filler and Blast-Furnace Slag. **Construction and Building Materials**, v.25, p.61-67, 2003.

MERAL, C., BENMORE, C.J., MONTEIRO, P.J.M., The study of disorder and nanocrystallinity in C-S-H, supplementary cementitious materials and geopolymers using pair distribution function analysis, **Cement and Concrete Research,** v. 41, p. 696-710, 2011.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. **Painel nacional de indicadores ambientais, 2018.** Disponível em: < http://www.mma.gov.br/pnia/Arquivos/Temas/Atmosfera_e_Mudancas_Climaticas_AMC/1_Mudancas_Climaticas/AMC_1_1/Metadado_AMC_1_1.pdf> Acesso em: 10 dez. 2018;

MIRANDA, C. R. **Pastas de Cimento de Alta Compacidade de Poços de Petróleo. Processo de Formulação, Propriedades Reológicas, Resistência Mecânica e Química**. 2008. 290f. Tese (Doutorado em Ciência de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais do Instituto Militar de Engenharia. Rio de Janeiro, 2008.

MOGHADDAM F., SIRIVIVATNANON V., VESSALAS K., The effect of fly ash fineness on heat of hydration, microstructura, flow and compressive strength of blended cement pastes, **Case Studies in Construction Materials**, 2019.

MOHAMMADI, I., SOUTH, W., General purpose cement with increased limestone contente in Australia, **ACI Materials jornal,** v. 113, p. 335-347, 2016.

MORAES, J. S. **Análise da contribuição de adições de microssílica e nanossílica na resistência à compressão.** Goiânia, 2010. Dissertação (Mestrado), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal de Goias, 2010.

MOSER R. D., JAYAPALAN A.R., GARAS V.Y., KURTIS K.E.. Assessment of binary and ternary blends of metakaolin and Class C fly ash for alkali–silica reaction mitigation in concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 40, p. 1664-1672, 2010.

MOUNANGA P.; KHOKHAR, M. I. A.; EL HACHEM, R.; LOUKILI, A. Improvement of the early-age reactivity of fly ash and blast furnace slag cementitious systems using limestone fíler. **Materials and Structures**, v. 44, p. 437-453, 2011.

NC 1208, 2017: Cemento Ternario - Especificaciones. La Habana, Cuba.

NEVILLE, A. M. **Propriedades do concreto.** 5 Edição. São Paulo: Bookman, 2016.

NEVILLE, A. M. **Propriedades do concreto.** Trad. Salvador E. Giammusso. 2 ed. São Paulo: Pini, 1982.

NEVILLE, A. M.; BROOKS, J. J. **Tecnologia do Concreto.** 2 ed. Porto Alegre: BOOKMAN, p. 472, 2013.

NIDHEESH, P. V., KUMAR, M. S, An overview of environmental sustainability in cement and steel production, **Journal of Cleaner Production ,** v. 231, p. 856-871, 2019.

NONAT, A. **HIDRATAÇÃO DOS CIMENTOS**. In: Ed. JEAN-PIERRE, O. et al. (Org.). Durabilidade de Concreto. 1. Ed. São Paulo: IBRACON, p. 17-40, 2014.

OLIVEIRA, M. J. D. **Avaliação do tempo de consolidação de argamassas colantes através de métodos reológicos.** Santa Maria, 2015. Dissertação (Mestrado), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal de Santa Maria, 2015.

ÖZBAY, E., ERDEMIR, M. DURMUS, H.I., Utilization and efficiency of ground granulated blast furnace slag on concrete properties – A review. **Construction and Buillding Materials**, v. 105, p. 423-434, 2016.

PACHECO, R. F. R.; **Estudo sobre a utilização das escórias de aciaria LD naturais ou modificadas para substituição parcial do cimento ou como adição ao clínquer**. Tese (Doutorado). Universidade de São Paulo, 2017.

PAINE, K. A. **Physicochemical and Mechanical Properties of Prtland Cemente**s. In HEWLETT, P. C., LISKA, M. Lea’s Chemistry of Cement and Concrete, Butterworth-Heinemann,UK 5 ed., P. 285 – 340, 2019.

PAL, S. C., MUKHERJEE, A., PATHAK, S. R. Investigation of hydraulic activity of ground granulated blast furnace slag in concrete, ***Cement and Concrete Research***, v. 33, n. 9, p. 1481– 1486, 2003.

PETIT, J.-Y.; WIRQUIN, E. Effect of limestone filler content and superplasticizer dosage on rheological parameters of highly flowable mortar under light pressure conditions. **Cement and Concrete Research**, v. 40, n. 2, p. 235-241, 2010.

PORTELLA K. F.; JOUKOSKI A.; SWINKA FILHO, V.; SOARES M. A.; FERREIRA, E. S.,,Investicação físico-química de uma barragem de concreto com mais de 50 anos de operação **Cêramica.** São Paulo, Vol. 58, 2012.

PUERTA-FALLA, G., BALONIS, M., LE SAOUT, G., FALZONE, G., ZHANG, C., NEITHALATH, N., and SANT, G., Elucidating the Role of the Aluminous Source on Limestone Reactivity in Cementitious Materials **Journal of the American Ceramic Society**, v. 98, p. 4076–4089, 2015.

PURNELL, P. The carbon footprint of reinforced con- crete. **Advances in Cement Research**, v. 25, p. 1–7, 2013.

RAVERDY M., BRIVOT F., PAILLERE A.M., DRON, R. “Appreciation de l’activite pouzzolanique des constituants secondaires”, In: 7th Int. **Congr. Chem. Cem**. Paris, 1980.

RECENA, Fernando A. Piazza. **Conhecendo argamassa**. 1ª reimpressão. Porto Alegre: EDI-PUCRS, 2011. 192p.

SÁNCHEZ BERRIEL, S., FAVIER, A., ROSA DOMÍNGUEZ, E., SÁNCHEZ MACHADO, I. R., HEIERLI, U., SCRIVENER, K., MARTIRENA HERNÁNDEZ, F., HABERT, G., Assessing the environmental and economic potential of Limestone Calcined Clay Cement in Cuba. **Journal of Cleaner Producion**, v. 124, p. 361-369, 2016.

SCHEPPER M., BUYSSER K., DRIESSCHE I.V., BELIE N. The regeneration of cement out of Completely Recyclable Concrete: Clinker production evaluation. **Construction and Building Materials**. v. 38. p. 1001–1009. 2013.

SCHMIDT, W., ALEXANDER, M., JOHN, V. Education for sustainable use of cement based materials. **Cement and Concrete Research**, v. 114, p. 103-114, 2018.

SCHOLER, M., LOTHENBACH, B., WINNEFELD, F., ZAJAC, M. Hydration of quaternary Portland cement blends containing blast-furnace slag, siliceous fly ash and limestone powder. **Cement and Concrete Research**, v. 55, p. 374-382, 2015.

SCRIVENER, K.; JOHN, V. M.; GARTNER, E. M. Eco-eficiente cements: Potential economically viable solutions for a low-CO2 cement-based materials industry. **Cement and Concret Research**, v. 114, p. 2-26, 2018a.

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

SCRIVENER, K.; MARTIRENA, F.; BISHNOI, S.; MAITY, S. Calcined clay limestone cements (LC3), **Cement and concrete research,** v. 114, p. 49-56, 2017.

SCRIVENER, K.; OUZIA, A., JUILLAND, P., MOHAMED, A. K.,. Advances in understanding cement hydration mechanisms. **Cement and Concret Research**, v. 124, 2019.

SHAIKH, F.U.A., SUPIT, S.W.M., Compressive strength and durability properties of high volume fly ash (HVFA) concretes containing ultrafine fly ash (UFFA), **Construction and Building Materials,** v. 82, p. 192-205, 2015.

SHEN, W.; CAO, L.; LI, Q.; ZHANG, W.; WANG, G. Quantifying CO2 emissions from China's cement industry. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 50, p. 1004-1012, 2015.

SIDDIQUE R, KHAN MI Supplementary cementing materials. Springer, Berlin, 2011.

SIDERIS K.; JUSTNES H. J.; SOUTSOS M.; SUI T.; **Fly Ash**. In De BELIE N.; SOUTSOS M. GRUYAERT E. Properties of Fresh and Hardened Concrete Containing Supplementary Cementitious Material, Rilem UK V 25, P. 55 – 98, 2018

SILVA, M. G. Cimentos Portland com adições minerais. In: ISAIA, G. C.. **Materiais de Construção Civil e princípios de ciência e engenharia de materiais**. 2º edição. São Paulo: Ibracon, 2010. Cap. 25, p. 791-823.

SILVA, M. G.; BATTAGIN, A. F.; GOMES, V. Cimentos Portland com Adições Minerais. In: ISAIA, G. C. **Materiais de construção civil**. 3 ed. São Paulo: Ibracon, 2017. p 791-823.

SKIBSTED, J., SNELLINGS, R., Reactivity of supplementary cementitious materials (SCMs) in cement blends, **Cement and Concrete Research ,** v. 124, 2019.

SNIC (Sindicato Nacional da Indústria do Cimento), **Low-Carbon Technology for the Brazilian Cement Industry**, SNIC, Rio de Janeiro. 2019.

SNIC Sindicato Nacional da Indústria do Cimento, 2013. **Relatório Anual**. Disponível em: < http://snic.org.br/assets/pdf/relatorio_anual/rel_anual_2013.pdf >. Acesso em: 05 mar 19

SOUZA, F. de; BRAGANÇA, S. R. Caracterização tecnológica de um calcário dolomítico in natura, calcinado e sulfatado como meio. **Cerâmica**,v. 59, n.350, p.331-337, 2013.

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

SOUZA, P. S. L.; DAL MOLIN, D. C. C. Estudo da Viabilidade do Uso de Argilas Calcinadas, Como Metacaulim de Alta Reatividade (MCAR). **Engenharia Civil-UM**, v. 15, p. 45-54, set. 2002.

TANG, S. W., CAI, X. H., HE, Z., SHAO, H. Y., LI, Z.J., CHEN, E. Hydration process of fly ash blended cement pastes by impedance measurement, **Construction and Building Materials**, v. 113, p. 939-950, 2016.

TAVAKOLI D., TARIGHAT A. Molecular dynamics study on the mechanical properties of Portland cement clinker phases. **Computational Materials Science**. v.119, p.65–73. 2016.

TAYLOR, H. F. W. **Cement chemistry**. Londres: Academic Press. 475p.1990.

TAYLOR, H. F. W., FAMY, C., SCRIVENER, K. L. Delayed ettringite formation. **Cement and Concrete Research**, v.31, p.683-693, 2001.

TEIXEIRA V. G., COUTINHO F. M. B., GOMES A. S., Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno, **Química nova Desalination** v. 24, 2001.

TENNIS, P.D., THOMAS, M.D.A., WEISS, W.J. State-of-the-Art Report on Use of Limestone in Cements at Levels of up to 15%, **Portland Cement Association**, p. 1-78, 2011.

THONGSANITGARN, P.; WONGKEO, W.; SINTHUPINYO, S.; CHAIPANICH, A. Effect of limesonte Powders on Compressive Strength and Setting Time of Portland-Limestone Cement Pastes, **Advanced Materials Research, v.** 343-344, p. 322-326, 2011.

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

VANCE, K. et. al. Hydration and strength development in ternary portland cement blends containing limestone and fly ash or metakaolin. **Cement and Concrete Research**, v. 39, p. 93-103, 2013.

VASCONCELOS, G.; PINHEIRO, D. Efeito da temperatura de calcinação na atividade pozolânica da argila calcinada como adição mineral em cimento Portlanda. **58° Congresso Brasileiro do Concreto,** 2016.

VAZZOLER, J. S. **Investigação de potencialidade pozolânica do resíduo de beneficiamento de rochas ornamentais após tratamento térmico para produção de pasta cimentícia.** Vitória, 2015. Dissertação (Mestrado), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Espírito Santo, 2015.

VIZCAÍNO-ANDRÉS, L. M., SÁNCHEZ-BERRIEL, S., DAMAS-CARRERA, S., PÉREZ-HERNÁNDEZ, A., SCRIVENER, K. L., MARTIRENA-HERNÁNDEZ, J. F. - Industrial trial to produce a low clínquer, low carbono cement**. Materiales de Construcción**, v. 65, 2015.

WANG, Y., HÖLLER, S., VIEBAHN, P., HAO, P, Z., Integrated assessment of CO2 reduction technologies in China's cement industry, **International Journal of Greenhouse Construction,** v. 20, p. 27-36, 2014.

WANG, Y.; SHUI, Z.; HUANG, Y.; SUN, T.; YU, R. ; WANG, G. Improving the pozzolanic activity of metakaolin by urea intercalation technique, **Construction and Building Materials,** v. 172, p.19-29, 2018.

WARD, C.R., FRENCH, D., Determination of glass content and estimation of glass composition in fly ash using quantitative X-ray diffractometry, **Fuel**, v. 85, p.2268-2277, 2006.

WORLD BUNINESS COUNCIL FOR SUSTAINABLE DEVELOPMENT (WBCSD). **Cement Technology Roadmap 2009: Carbon emissions reductions up to 2050.** 2009. Disponível em: <http://www.wbcsd.org> Acesso em: 05 mar. 2019.

WORLD BUNINESS COUNCIL FOR SUSTAINABLE DEVELOPMENT (WBCSD). **Technology Roadmap - Low-Carbon Transition in the Cement Industry.** 2018. Disponível em: <http://www.wbcsd.org> Acesso em: 05 mar. 2019.

WORLD BUSINESS COUNCIL FOR SUSTAINABLE DEVELOPMENT (WBCSD). **Technology Roadmap. Low-Carbon Transition in the Cement Industry.** 2018. <http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/TechnologRoadmapLowCarbonTransitionintheCementIndustry.pdf> Acesso em 05 mar.19.

XI F, DAVIS S.J., CIAIS P., CRAWFORD-BROWN D., GUAN D., PADE C., SHI T, SYDDALL M, LV J, JI L, BING L, WANG J, WEI W, YANG KH, GALAN I, ADRADE C, ZHANG Y, LIU Z. Substantial global carbon uptake by cement carbonation, **Nature Geoscience**, v. 9, p. 880-883, 2016.

YANG, K.H., JUNG, Y.B., CHO, M.S., Tae, S.H. Effect of supplementary cementitious materials on reduction of CO2 emissions from concrete, **Journal Clean. Production**, v. 103, p. 774-783, 2015.

YANGUATIN, H., RAMÍREEZ, J. H., TIRONI, A., TOBÓN, J. I., Effect of termal treatment on pozzolanci activity of excavated waste clays. **Construction and Building Materials**, v. 211, p. 814-823, 2019.

YUVARAJ, D.; SAKTHIVEL, T.; SANTHANAM, M; GETTU, R.; PILLAI, R. G. Mechanical properties and durability performance of concretes with limestone calcined clay cement (LC3). **Cement and Concrete Research**, v.107, p.136-151, 2018.

ZAJAC, M., ROSSBERG, A., LE SAOUT, G., LOTHENBACH, B.; Influence of limestone and anhydrite on the hydration of Portland cements, **Cement and Concrete Composites**, v. 46, p. 99-108, 2014.

ZHANG et al, Changes in color and termal properties of fly ash cement mortar after heat treatment – **Construction and Building Materials**, v. 165, p. 72-81, 2018.

ZHANG, J; CHENG, J.C. P.; LO, I.M.C . Life cycle carbon footprint measurement of portland cement and ready mix concrete for a city with local scarcity of resources like hong kong, **The International Journal of Life Cycle Assessment**, v. 19, p. 745-757, 2014.

ZHANG, M. L., ZHANG, H.Y., XU, D., HAN, L.; NIU, D.X., ZHANG, L.Y., WU, W.S., TIAN, B.H. Ammonium removal from aqueous solution by zeolites synthesized from low- calcium and high-calcium fly ashes, **Desalination, v.** 277, p. 46-53, 2011.

Anexo 1: Tabelas Estatísticas

Este anexo apresenta as tabelas geradas pelo software IBM SSPS Statistic para o tratamento estatístico realizado para avaliar a resistência à compressão dos cimentos estudados.

Tabela 1 - Análise de variância da resistência à compressão

		Soma dos quadrados	df	Erro quadrático	Valor de F	Valor de P
Resistência à compressão 3 dias	Entre grupos	1946,469	12	162,206	69,373	0,000
	Dentro de grupos	151,981	65	2,338		
	Total	2098,450	77			
Resistência à compressão 7 dias	Entre grupos	1739,675	12	144,973	46,067	0,000
	Dentro de grupos	204,556	65	3,147		
	Total	1944,230	77			
Resistência à compressão 28 dias	Entre grupos	839,677	12	69,973	13,346	0,000
	Dentro de grupos	340,800	65	5,243		
	Total	1180,476	77			

Fonte: O autor, gerado a partir do software IBM SSPS Statistic .

Tabela 2 - Descritivo dos dados analisados estatisticamente para a resistência à compressão aos 3 dias de idade

		N	Média	Desvio Padrão	Erro Padrão	95% de confiança no intervalo		Máximo	Mínimo
						Limite superior	Limite inferior		
Resistência à compressão 3 dias	C1	6	22,9800	1,40424	0,57328	21,5063	24,4537	20,17	23,82
	C2	6	24,3967	0,80159	0,32725	23,5554	25,2379	23,31	25,55
	C3	6	14,7500	1,81661	0,74163	12,8436	16,6564	11,35	16,22
	C4	6	14,8000	0,68819	0,28095	14,0778	15,5222	13,98	15,84
	C5	6	26,9017	0,94135	0,38430	25,9138	27,8896	25,88	28,59
	C6	6	22,0333	2,12467	0,86739	19,8036	24,2630	20,00	25,37
	C7	6	29,3317	1,16546	0,47580	28,1086	30,5547	28,18	31,30
	C8	6	14,1400	0,84978	0,34692	13,2482	15,0318	12,44	14,76
	C9	6	17,9200	1,50213	0,61324	16,3436	19,4964	15,83	20,15
	C10	6	22,5383	2,05019	0,83699	20,3868	24,6899	19,42	24,53
	C11	6	13,2533	1,11647	0,45580	12,0817	14,4250	11,59	14,47
	C12	6	16,6100	1,18458	0,48360	15,3669	17,8531	15,19	18,17
	C13	6	20,8050	2,72358	1,11190	17,9468	23,6632	17,59	23,50
	Total	78	20,0354	5,22040	0,59109	18,8584	21,2124	11,35	31,30

Fonte: O autor, gerado a partir do software IBM SSPS Statistic .

Tabela 3 – Subconjuntos homogêneos de acordo com o pós-teste Tukey e Duncan para a resistência à compressão aos 3 dias de idade

Teste	Cimentos	N	Subconjunto para alfa = 0.05							
			1	2	3	4	5	6	7	8
Tukey HSD	C11	6	13,2533							
	C8	6	14,1400	14,1400						
	C3	6	14,7500	14,7500						
	C4	6	14,8000	14,8000						
	C12	6		16,6100	16,6100					
	C9	6			17,9200	17,9200				
	C13	6				20,8050	20,8050			
	C6	6					22,0333	22,0333		
	C10	6					22,5383	22,5383		
	C1	6					22,9800	22,9800		
	C2	6						24,3967	24,3967	
	C5	6							26,9017	26,9017
	C7	6								29,3317
	Valor de P		0,865	0,229	0,955	0,078	0,415	0,289	0,211	0,250
Duncan	C11	6	13,2533							
	C8	6	14,1400							
	C3	6	14,7500							
	C4	6	14,8000							
	C12	6		16,6100						
	C9	6		17,9200						
	C13	6			20,8050					
	C6	6			22,0333	22,0333				
	C10	6			22,5383	22,5383				
	C1	6				22,9800	22,9800			
	C2	6					24,3967			
	C5	6						26,9017		
	C7	6							29,3317	
	Valor de P		0,115	0,143	0,067	0,318	0,113	1,000	1,000	

Fonte: O autor, gerado a partir do software IBM SSPS Statistic .

Tabela 4 - Descritivo dos dados analisados estatisticamente para a resistência à compressão aos 7 dias de idade.

		N	Média	Desvio Padrão	Erro Padrão	95% de confiança no intervalo		Máximo	Mínimo
						Limite superior	Limite inferior		
Resistência à compressão 7 dias	C1	6	33,7617	0,99807	0,40746	32,7143	34,8091	32,74	35,07
	C2	6	30,8433	0,85167	0,34769	29,9496	31,7371	29,42	31,96
	C3	6	28,0483	2,61300	1,06675	25,3062	30,7905	23,75	31,71
	C4	6	22,8200	1,37169	0,55999	21,3805	24,2595	20,43	24,56
	C5	6	31,9700	0,96223	0,39283	30,9602	32,9798	30,20	32,89
	C6	6	30,3400	1,50649	0,61502	28,7590	31,9210	29,17	33,33
	C7	6	34,2483	3,00331	1,22610	31,0965	37,4001	28,64	37,51
	C8	6	21,5483	0,54205	0,22129	20,9795	22,1172	20,93	22,26
	C9	6	25,4150	1,29019	0,52672	24,0610	26,7690	22,91	26,64
	C10	6	31,5517	1,42048	0,57991	30,0610	33,0424	29,64	33,18
	C11	6	18,4983	1,86070	0,75963	16,5456	20,4510	15,04	20,09
	C12	6	24,7900	1,76785	0,72172	22,9348	26,6452	21,80	26,97
	C13	6	28,5067	2,77514	1,13295	25,5943	31,4190	24,51	30,97
	Total	78	27,8724	5,02491	0,56896	26,7395	29,0054	15,04	37,51

Fonte: O autor, gerado a partir do software IBM SSPS Statistic .

Tabela 5 – Subconjuntos homogêneos de acordo com o pós-teste Tukey e Duncan para a resistência à compressão aos 7 dias de idade

Teste	Cimentos	N	Subconjunto para alfa = 0.05								
			1	2	3	4	5	6	7	8	9
Tukey HSD	C11	6	18,4983								
	C8	6	21,5483	21,5483							
	C4	6		22,8200	22,8200						
	C12	6		24,7900	24,7900	24,7900					
	C9	6			25,4150	25,4150	25,4150				
	C3	6				28,0483	28,0483	28,0483			
	C13	6					28,5067	28,5067	28,5067		
	C6	6						30,3400	30,3400	30,3400	
	C2	6						30,8433	30,8433	30,8433	30,8433
	C10	6						31,5517	31,5517	31,5517	31,5517
	C5	6							31,9700	31,9700	31,9700
	C1	6								33,7617	33,7617
	C7	6									34,2483
	Valor de P		0,156	0,101	0,371	0,097	0,142	0,053	0,058	0,065	0,068
Dunca	C11	6	18,4983								
	C8	6		21,5483							
	C4	6		22,8200	22,8200						
	C12	6			24,7900	24,7900					
	C9	6				25,4150					
	C3	6					28,0483				
	C13	6					28,5067	28,5067			
	C6	6						30,3400	30,3400		
	C2	6							30,8433		
	C10	6							31,5517		
	C5	6							31,9700	31,9700	
	C1	6								33,7617	33,7617
	C7	6									34,2483
	Valor de P		1,000	0,219	0,059	0,544	0,656	0,078	0,152	0,085	0,636

Fonte: O autor, gerado a partir do software IBM SSPS Statistic .

Tabela 6 - Descritivo dos dados analisados estatisticamente para a resistência à compressão aos 28 dias de idade.

		N	Média	Desvio Padrão	Erro Padrão	95% de confiança no intervalo		Máximo	Mínimo
						Limite superior	Limite inferior		
Resistência à compressão 28 dias	C1	6	41,0367	1,59982	0,65312	39,3578	42,7156	38,35	43,20
	C2	6	39,3683	1,10930	0,45287	38,2042	40,5325	38,01	40,84
	C3	6	41,2867	1,27448	0,52031	39,9492	42,6242	39,67	43,25
	C4	6	36,3417	3,12966	1,27768	33,0573	39,6260	33,57	40,98
	C5	6	37,1883	2,95871	1,20789	34,0834	40,2933	33,17	40,18
	C6	6	38,2317	1,74129	0,71088	36,4043	40,0590	36,74	41,16
	C7	6	41,8400	1,65106	0,67404	40,1073	43,5727	39,38	44,25
	C8	6	35,0017	2,44705	0,99900	32,4336	37,5697	31,17	38,27
	C9	6	36,6150	1,02533	0,41859	35,5390	37,6910	35,49	38,48
	C10	6	36,4633	1,10480	0,45103	35,3039	37,6228	35,17	38,48
	C11	6	31,3667	1,73369	0,70777	29,5473	33,1861	29,14	33,12
	C12	6	38,5333	1,62422	0,66309	36,8288	40,2379	36,63	40,97
	C13	6	30,9550	4,95329	2,02217	25,7568	36,1532	22,86	36,21
	Total	78	37,2483	3,91546	0,44334	36,3655	38,1311	22,86	44,25

Fonte: O autor, gerado a partir do software IBM SSPS Statistic .

Tabela 7 – Subconjuntos homogêneos de acordo com o pós-teste Tukey e Duncan para à resistência a compressão de 28 dias de idade

Teste	Cimentos	N	Subconjunto para alfa = 0.05						
			1	2	3	4	5	6	7
Tukey HSD	C13	6	30,9550						
	C11	6	31,3667						
	C8	6	35,0017	35,0017					
	C4	6		36,3417					
	C10	6		36,4633					
	C9	6		36,6150	36,6150				
	C5	6		37,1883	37,1883	37,1883			
	C6	6		38,2317	38,2317	38,2317	38,2317		
	C12	6		38,5333	38,5333	38,5333	38,5333		
	C2	6		39,3683	39,3683	39,3683	39,3683		
	C1	6			41,0367	41,0367	41,0367		
	C3	6				41,2867	41,2867		
	C7	6					41,8400		
	Valor de P		0,129	0,071	0,064	0,118	0,261		
Duncan	C13	6	30,9550						
	C11	6	31,3667						
	C8	6		35,0017					
	C4	6		36,3417	36,3417				
	C10	6		36,4633	36,4633	36,4633			
	C9	6		36,6150	36,6150	36,6150			
	C5	6		37,1883	37,1883	37,1883			
	C6	6			38,2317	38,2317	38,2317		
	C12	6			38,5333	38,5333	38,5333	38,5333	
	C2	6				39,3683	39,3683	39,3683	39,3683
	C1	6					41,0367	41,0367	41,0367
	C3	6						41,2867	41,2867
	C7	6							41,8400
	Valor de P		0,756	0,146	0,153	0,057	0,055	0,060	0,092

Fonte: O autor, gerado a partir do software IBM SSPS Statistic .

Anexo 2:

Neste anexo estão contidas as informações sobre a moldagem e os dados dos rompimentos dos corpos-de-prova de todos os cimentos estudados nessa pesquisa.

É digno de nota que a Resistência à compressão – Norma (MPa) é o resultado médios da resistência à compressão dos cimentos estudados utilizando o método descrito na ABNT NBR 7215:2019.