

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL

MATHEUS CARREIRO ZANI

**AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO TÉCNICO DE CIMENTOS COM RESÍDUO DA
SERRAGEM DE MÁRMORE**

Vitória

2022

MATHEUS CARREIRO ZANI

**AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO TÉCNICO DE CIMENTOS COM RESÍDUO DA
SERRAGEM DE MÁRMORE**

Dissertação de Mestrado 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: Prof^a Dr^a Maristela Gomes da Silva

Vitória
2022

Ficha catalográfica disponibilizada pelo Sistema Integrado de
Bibliotecas - SIBI/UFES e elaborada pelo autor

C314a Carreiro Zani, Matheus, 1991-
Avaliação do desempenho técnico de cimentos com resíduo
da serragem de mármore / Matheus Carreiro Zani. - 2022.
124 f. : il.

Orientadora: Maristela Gomes da Silva.
Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade
Federal do Espírito Santo, Centro Tecnológico.

1. Cimento Portland. 2. Rochas ornamentais. 3. Mármore. I.
Gomes da Silva, Maristela. II. Universidade Federal do Espírito
Santo. Centro Tecnológico. III. Título.

CDU: 624

MATHEUS CARREIRO ZANI

**AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO TÉCNICO DE CIMENTOS COM RESÍDUO DA
SERRAGEM DE MÁRMORE**

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

Prof^a Dra Maristela Gomes da Silva
Universidade Federal do Espírito Santo
Orientadora

Prof^a Dra Geilma Lima Vieira
Universidade Federal do Espírito Santo
Membro Interno - UFES

Prof^a Dra Georgia Serafim Araujo
Instituto Federal do Espírito Santo
Membro Externo - IFES

ZANI, Matheus Carreiro.

Avaliação do desempenho técnico de cimentos com resíduo da serragem de mármore
– 2022 – 124 f.

Orientadora: Maristela Gomes da Silva.

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

1. Resíduo da serragem de mármore. 2. Cimento. 3. Desempenho técnico.

I. ZANI, Matheus Carreiro. II– Universidade Federal do Espírito Santo. III-Título

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por me guiar nesta conquista.

A Ti, Senhor, toda graça, louvor e adoração.

Sou grato à Prof.^a Dr.^a Maristela Gomes da Silva, pela confiança e auxílio incondicional durante todo desenvolvimento da pesquisa, e, principalmente, por dar sempre bons exemplos de profissionalismo.

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 LABPETRO e o Laboratório de Oceanografia Geológica da UFES por toda ajuda e disponibilidade. Também agradeço às empresas Cimentos Mizu, Votorantim Cimentos e Polita pela doação dos materiais essenciais a produção desta pesquisa.

Aos meus pais, Jonacir e Marilene, pois sem eles nada seria possível.

À minha irmã Mariana, por todo suporte e apoio.

AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO TÉCNICO DE CIMENTOS COM RESÍDUOS DA SERRAGEM DE MÁRMORE¹

Matheus Carreiro Zani²

Resumo

O processo de fabricação do cimento gera grandes impactos ambientais, originados da exploração de recursos não renováveis, do elevado consumo de energia e das emissões de gases de efeito estufa. A substituição parcial do clínquer por adições minerais é considerada uma questão-chave para redução das emissões de carbono da indústria de cimento e a sinergia decorrente da combinação de diferentes adições minerais com o clínquer Portland vem sendo explorada em pesquisas e na base normativa de diferentes países. Apesar da utilização de fíler calcário ser uma prática consolidada, a sua substituição por resíduo da serragem de mármore pode contribuir para redução de passivos ambientais da indústria de rochas ornamentais e estimular a circularidade. Nesta pesquisa, foram estudadas seis formulações de cimentos, combinando argila calcinada, escória de alto-forno, fíler calcário ou resíduo da serragem de mármore, adotando fator clínquer de 50%. A avaliação de desempenho técnico teve como referência os requisitos e os critérios normalizados na ABNT NBR 16697:2018. Adicionalmente, foram avaliadas as composições mineralógicas das fases hidratadas, utilizando a Difração de Raios X. Foram também calculadas a eficiência cimentícia aos 7 e 28 dias de idade do conjunto de adições minerais e a intensidade de emissões de gases de efeito estufa de cada cimento aos 3, 7, 28 e 91 dias de idade. Todos os cimentos estudados atenderam aos requisitos normalizados, com destaque para as formulações com argila calcinada, escória de alto-forno e resíduo da serragem de mármore, que atingiram resistências à compressão de 28 MPa e 41 MPa, respectivamente aos 7 e 28 dias de idade, e com escória de alto-forno e resíduo da serragem de mármore, que apresentaram a menor intensidade de emissão de gases de efeito estufa aos 28 dias de idade. Esta pesquisa demonstrou o potencial do resíduo da serragem de mármore substituir o fíler calcário na produção de cimentos compostos e que a sinergia entre as adições minerais ricas em alumina e o fíler calcário ou o resíduo da serragem de mármore permite reduzir o fator clínquer e as emissões de gases de efeito estufa da indústria de cimento, preservando o desempenho mecânico exigido pelas práticas do mercado de construção.

Palavras-chave: resíduo da serragem de mármore, cimento, adições minerais e desempenho técnico.

¹ Esta dissertação é orientada pela Prof. Maristela Gomes da Silva, professora titular do Departamento de Engenharia Civil da UFES, email: margomes.silva@ufes.br

² Mestrando do Curso de Mestrado em Engenharia Civil da Universidade Federal do Espírito Santo, email: matheus.c.zani@gmail.com.

EVALUATION OF THE TECHNICAL PERFORMANCE OF CEMENTS WITH MARBLE SAWDUST

Matheus Carreiro Zani

Abstract

The cement manufacturing process generates major environmental impacts from the exploitation of non-renewable resources, high energy consumption and greenhouse gas emissions. The partial replacement of clinker by mineral admixtures is considered a key issue to reduce carbon emissions from the cement industry and the synergy arising from the combination of different mineral admixtures with Portland clinker has been explored in research and in the standards of different countries. Although the use of limestone filler is a consolidated practice, its replacement by marble sawdust residue can contribute to the reduction of environmental loads of the ornamental stone industry and stimulate circularity. In this research, six cement formulations were studied, combining calcined clay, blast furnace slag, limestone filler or marble sawing waste, adopting a clinker factor of 50%. The technical performance evaluation had as reference the requirements and criteria standardized in ABNT NBR 16697:2018. Additionally, the mineralogical compositions of the hydrated phases were evaluated using X-ray diffraction. The cementitious efficiency at 7 and 28 days of age of the set of mineral additions and the intensity of greenhouse gas emissions of each cement at 3, 7, 28 e 91 days of age were also calculated. All the studied cements met the standardized requirements, with emphasis on the formulations with calcined clay, blast furnace slag and marble sawing waste, which reached compressive strengths of 28 MPa and 41 MPa, respectively at 7 and 28 days, and with blast furnace slag and marble sawing waste, which presented the lowest intensity of greenhouse gas emissions. This research demonstrated the potential of marble sawdust waste to replace limestone filler in the production of composite cements and that the synergy between alumina-rich mineral additions and limestone filler or marble sawdust waste allows reducing the clinker factor and greenhouse gas emissions in the cement industry, while preserving the mechanical performance required by construction market practices.

Keywords: Marble sawdust, cement, mineral admixture and technical performance.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Linhas de pesquisa da área de construção civil do PPGEC.	26
Figura 2 – Evolução da produção mundial de rochas ornamentais.	28
Figura 3 - Cartograma da distribuição das minas no Espírito Santo.	30
Figura 4 - Chapas serradas de rocha ornamental e as pastilhas de diamantes do tear multifio.	31
Figura 5 - Redução de umidade dos resíduos em decantador vertical.	33
Figura 6 - Distribuição granulométrica de diferentes resíduos da serragem de mármore.	39
Figura 7 - Forma angular do resíduo da serragem de mármore.	40
Figura 8 - Difratoograma de raios X (Cu α) do resíduo da serragem de mármore.	40
Figura 9 - Resistência à compressão de cimentos com diferentes teores de resíduo da serragem de mármore e as exigências normativas da classe 32,5N da EN 197-1: 2011.	41
Figura 10 – Representação esquemática da hidratação do cimento com adição mineral e material carbonático.	43
Figura 11 - Difratoogramas de Raios X de pastas de cimento em diferentes idades, constituídas por clínquer Portland, resíduo da serragem de mármore e argila calcinada.	45
Figura 12 - Fluxograma das etapas do programa experimental.	47
Figura 13 - Rotina adotada no programa experimental.	48
Figura 14 - Distribuição granulométrica do cimento <i>Portland</i> CP V-ARI.	53
Figura 15 - Distribuição granulométrica da argila calcinada.	55
Figura 16 - Difratoograma de raios X da argila calcinada.	57
Figura 17 - Distribuição granulométrica da escória de alto-forno.	58
Figura 18 - Difratoograma de raios X da escória de alto-forno.	60

Figura 19 - Tear multifio diamantado e o filtro prensa para redução de umidade do material.....	61
Figura 20 - Representação esquemática do quarteamento	61
Figura 21 - Distribuição granulométrica do resíduo da serragem de mármore.	62
Figura 22 - Difratograma de raios X do resíduo da serragem de mármore.	63
Figura 23 - Difratograma de raios X do fíler calcário utilizado nesta pesquisa.	65
Figura 24 - Distribuição granulométrica do Fíler calcário utilizado na pesquisa.	65
Figura 25 - Distribuição granulométrica da gipsita utilizada nesta pesquisa.	66
Figura 26 - Método de obtenção da relação a/c efetiva ((a/c) _e).	75
Figura 27 – Teores dos constituintes dos cimentos, tendo como referência o CP V-ARI.	76
Figura 28 - Massa específica dos cimentos estudados.....	79
Figura 29 - Superfície específica Blaine dos cimentos estudados.	80
Figura 30 - Índice de finura dos cimentos estudados	81
Figura 31 - Distribuição granulométrica dos cimentos, obtida por granulometria a laser.	82
Figura 32 - D10, D50, D90 e o diâmetro médio dos cimentos estudados.	82
Figura 33 - Percentual de resíduo insolúvel nos cimentos estudados.....	83
Figura 34 - Teor de óxido de magnésio dos cimentos estudados.	85
Figura 35 - Percentual de trióxido de enxofre dos cimentos estudados.	85
Figura 36 - Massa de água das pastas dos cimentos para consistência normal.....	86
Figura 37 - Tempo de início de pega dos cimentos estudados.	87
Figura 38 - Tempo de fim de pega dos cimentos estudados.....	87
Figura 39 - Expansibilidade a quente Le Chatelier dos cimentos.....	88
Figura 40 - Difratogramas de raios X das pastas dos cimentos estudados aos 28 dias.	89

Figura 41 - Resistência à compressão dos cimentos de acordo com a ABNT NBR 16697:2018.	91
Figura 42 - Resistência à compressão média dos cimentos estudados aos 3, 7, 28 e 91 dias de idade.	92
Figura 43 Curva que relaciona a resistência à compressão aos 7 e 28 dias com a relação água/cimento para o cimento CP V-ARI.	96
Figura 44 - Emissão de GEE por tonelada de cimento produzido.	98
Figura 45 - Intensidade de emissão de GEE por tonelada de cimento por unidade de resistência à compressão (CO ₂ eq/MPa) nas idades de 3, 7, 28 e 91 dias, normalizadas em relação ao CP V-ARI.	99

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Composição química média dos resíduos das rochas ornamentais.....	36
Quadro 2 - Teores de CaO, MgO, perda ao fogo e CaCO ₃ encontrados no resíduo da serragem de mármore e no fíler calcário utilizado no sudeste do Brasil.	38
Quadro 3 - Teores de substituição do clínquer em sistemas ternários de cimentos com resíduo da serragem de mármore.	45
Quadro 4 - Variáveis independentes da pesquisa.....	49
Quadro 5 - Variáveis de controle da pesquisa.....	49
Quadro 6 - Variáveis de resposta da pesquisa.....	50
Quadro 7 - Resultado das características físicas do CP V-ARI.....	51
Quadro 8 - Resultado das características físicas da argila calcinada.	54
Quadro 9 - Resultado das características físicas da escória de alto-forno.....	57
Quadro 10 - Características da escória de alto-forno utilizada na pesquisa.	60
Quadro 11 - Resultado das características físicas do resíduo da serragem de mármore utilizado nesta pesquisa.	62
Quadro 12 - Resultado das características físicas do fíler calcário utilizado.	64
Quadro 13 - Perda ao Fogo dos cimentos e o critério estabelecido na ABNT NBR 16697:2018.	84

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Requisitos e critérios do cimento <i>Portland</i> CP V-ARI.....	52
Tabela 2 - Composição química do cimento <i>Portland</i> CP V-ARI.....	52
Tabela 3 - Composição química da argila calcinada.	56
Tabela 4 - Composição química da escória de alto-forno.	59
Tabela 5 - Composição química do resíduo da serragem de mármore utilizado na pesquisa.....	63
Tabela 6 - Composição química do fíler calcário obtida por fluorescência de raios X.	64
Tabela 7 - Os materiais constituintes dos cimentos em porcentagem de massa.	67
Tabela 8 - Consumo de cada constituinte dos cimentos (kg/m ³).....	76
Tabela 9 - Fator de emissão de GEE por tonelada de substituto de clínquer.	78
Tabela 10 - Pós-testes de Tukey e Ducan para a resistência à compressão aos 3 dias.	93
Tabela 11 - Pós-testes de Tukey e Ducan para a resistência à compressão aos 7 dias.	93
Tabela 12 - Pós testes de Tukey e Ducan para a resistência à compressão aos 28 dias.....	94
Tabela 13 - Pós-testes de Tukey e Ducan para a resistência à compressão aos 91 dias.....	95
Tabela 14 - Valores de entrada dos parâmetros da equação de Smith e resultados do fator de eficiência cimentícia aos 7 dias.....	97
Tabela 15 - Valores de entrada dos parâmetros da equação de Smith e resultados do fator de eficiência cimentícia aos 28 dias.....	97
Tabela 16 - Análise de variância da resistência à compressão Grupo 1 (BM e BL).	119

Tabela 17 - Análise de variância da resistência à compressão Grupo 2 (CM e CL).	120
Tabela 18 - Análise de variância da resistência à compressão Grupo 3 (CBM e CBL).	121
Tabela 19 - Análise de variância da resistência à compressão dos cimentos experimentais.	122
Tabela 20 - Descritivo dos dados analisados estatisticamente para a resistência à compressão aos 3 dias de idade.	123
Tabela 21 - Descritivo dos dados analisados estatisticamente para a resistência à compressão aos 7 dias de idade.	123
Tabela 22 - Descritivo dos dados analisados estatisticamente para a resistência à compressão aos 28 dias de idade.	124
Tabela 23 - Descritivo dos dados analisados estatisticamente para a resistência à compressão aos 91 dias de idade.	124

LISTAS DE EQUAÇÕES

$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow 2\text{CaCO}_3 + \text{Mg}(\text{OH})_2$	42
$n = \left(\frac{CV * Z_{\alpha/2}}{E}\right)^2$	50
$\frac{\text{CaO} + \text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3}{\text{SiO}_2} > 1$	59
$f_c = A * (a/c)^{-1} - B$	74
$(a/c)_e = a / (c + k * SCM)$	75
$CC = \frac{1000}{\frac{1}{\gamma_{\text{ligante}}} + \frac{a}{\gamma_a} + x}$	75
Emissão de GEE = $\sum(Pc * Ef_{\text{const}})$	77

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABCP - Associação Brasileira de Cimento *Portland*

Abirochas - Associação Brasileira de Rochas Ornamentais

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas

CESAN - Companhia Espírito Santense de Saneamento

CSI - *The Cement Sustainability Initiative*

DRX - Difração de Raio X

FRX - fluorescência de raios X

GEE - Gases de Efeito Estufa

GJ - Gigajoule

IEA - *International Energy Agency*

IN - Instrução Normativa

IFC - Corporação Financeira Internacional

IPT - Instituto de Pesquisa e Tecnologia

LEMAC - Laboratório de Material de Construção Civil

Mt - Milhões de toneladas

NBR - Norma Brasileira Regulamentadora

RBM - Resíduo do beneficiamento de mármore

RBG - Resíduo do beneficiamento de granito

SNIC - Sindicato Nacional da Indústria do Cimento

t - tonelada

USGS - *United States Geological Survey*

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 Silício

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	21
1.1	JUSTIFICATIVA	23
1.2	OBJETIVO GERAL	25
1.3	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	25
1.4	INSERÇÃO DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO PROPOSTA NA ÁREA DE CONSTRUÇÃO CIVIL DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL	25
1.5	ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO.....	26
2	A UTILIZAÇÃO DOS RESÍDUOS DE ROCHAS ORNAMENTAIS NA CONSTRUÇÃO CIVIL	27
2.1	INTRODUÇÃO	27
2.2	O SETOR DE ROCHAS ORNAMENTAIS.....	27
2.3	GERAÇÃO DOS RESÍDUOS DE ROCHAS ORNAMENTAIS	29
2.4	TRATAMENTO E CLASSIFICAÇÃO DO RESÍDUO DE BENEFICIAMENTO DE ROCHAS ORNAMENTAIS	32
2.5	RECICLAGEM DE RESÍDUOS DA SERRAGEM DE ROCHAS ORNAMENTAIS	35
2.6	POTENCIAL DE UTILIZAÇÃO DO RESÍDUO DA SERRAGEM DE MÁRMORE EM CIMENTO PORTLAND.....	37
2.7	CONSIDERAÇÕES FINAIS SOBRE O CAPÍTULO	46
3	ABORDAGEM METODOLÓGICA	47
3.1	PROGRAMA EXPERIMENTAL.....	47
3.1.1	Variáveis consideradas	49
3.1.2	Planejamento experimental estatístico e análise estatística dos resultados	50
3.2	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	51

3.2.1	Cimento <i>Portland</i> CP V-ARI.....	51
3.2.2	Argila calcinada.....	53
3.2.3	Escória de alto-forno	57
3.2.4	Resíduo da serragem de mármore	60
3.2.5	Fíler calcário	64
3.2.6	Gipsita	66
3.2.7	Água	66
3.2.8	Areia	66
3.3	DETERMINAÇÃO DOS TEORES DOS CONSTITUINTES DOS CIMENTOS	67
3.4	AVALIAÇÃO DAS CARACTERÍSTICAS DOS CIMENTOS	69
3.4.1	Métodos de ensaio em cimento anidro	69
3.4.2	Métodos de ensaios em pastas.....	72
3.4.3	Método de ensaio em argamassa	73
3.5	AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA CIMENTÍCIA (FATOR K)	74
3.6	AVALIAÇÃO DA INTESIDADE DE EMISSÕES DE GEE	77
3.7	CONSIDERAÇÕES FINAIS SOBRE O CAPÍTULO	78
4	APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS	79
4.1	AVALIAÇÃO DAS CARACTERÍSTICAS DOS CIMENTOS	79
4.1.1	Análise dos cimentos anidros.....	79
4.1.2	Análise em pastas	86
4.1.3	Análise em argamassa.....	90
4.2	AVALIAÇÃO DO FATOR DE EFICIÊNCIA CIMENTÍCIA (FATOR K)	96
4.3	INTENSIDADE DE EMISSÕES DE GEE	98
4.4	CONSIDERAÇÕES FINAIS SOBRE O CAPÍTULO	100
5	CONCLUSÕES.....	102

REFERÊNCIAS.....	105
Anexo 1: Tabelas Estatísticas	119

1 INTRODUÇÃO

O concreto é um dos materiais mais consumidos pelo homem e também o mais utilizado em construções no mundo, devido à sua versatilidade, durabilidade e economia. Seus principais constituintes são os agregados graúdos e agregados miúdos, o cimento e a água, podendo receber também aditivos químicos e adições minerais.

A demanda de concreto pela indústria da construção civil impulsiona a produção de cimento. As estimativas sugerem que 4,4 bilhões de toneladas de cimento foram produzidas globalmente em 2021 (USGS, 2022). O processo de fabricação do cimento gera grandes impactos ambientais, originados da exploração de recursos não renováveis, do elevado consumo de energia e das emissões de gases de efeito estufa. Atualmente, existe uma crescente compreensão da necessidade de ações e tecnologias que levem a um futuro mais sustentável.

A indústria do cimento possui o terceiro maior consumo de energia na área industrial e contribui com 7% das emissões de dióxido de carbono (CO₂) em nível global (GCCA, 2020). Cada tonelada de cimento produzida globalmente é responsável pela emissão aproximada de 635 kg de CO₂, que, juntamente com outros gases de efeito estufa, contribui para o potencial de aquecimento global (SNIC, 2020). Estima-se em 3,5 GJ/t de energia térmica sejam necessários para o processamento do clínquer (SNIC, 2020). Além disso, o setor cimenteiro também consome de 1,5 a 1,7 toneladas de matérias-primas para produzir uma tonelada de clínquer (YEN *et al.*, 2011; SHEN *et al.*, 2015). Em razão disso, este setor industrial sinaliza a necessidade de adoção de medidas para reduzir a emissão de CO₂ associada à sua produção, influenciado pela *The Cement Sustainability Initiative* (CSI) (WBCSD, 2018).

Buscando construir uma colaboração mundial, a Agência Internacional de Energia (IEA), a Iniciativa para a Sustentabilidade do Cimento (CSI) e o Conselho Empresarial Mundial para o Desenvolvimento Sustentável (WBCSD) desenvolveram roteiros específicos para reduzir a emissão de CO₂ da produção de cimento (WBCSD, 2018).

A preocupação com os impactos ambientais brasileiros e a influência do cenário internacional motivaram a indústria de cimento a desenvolver sob liderança da Associação Brasileira de Cimento Portland (ABCP) e do Sindicato Nacional da Indústria de Cimento (SNIC), em parceria com a Agência Internacional de Energia

(IEA), a Iniciativa para a Sustentabilidade do Cimento (CSI) e o Conselho Empresarial Mundial para o Desenvolvimento Sustentável (WBCSD) o *Cement Technology Roadmap - Potential for reduction of carbon emissions for the Brazilian Cement Industry by 2050* (SNIC, 2019), que explora tecnologias alternativas capazes de acelerar a transição rumo à redução de emissão de CO₂ na indústria de cimento até 2050.

As diretrizes para mitigar as emissões de CO₂ desse Roadmap (SNIC, 2019) contemplam a recuperação de calor residual; a utilização de combustíveis alternativos, como a biomassa e resíduos biogênicos e não biogênicos; a melhoria na eficiência energética e a substituição parcial do clínquer por adições minerais (KRISHNAN; EMMANUEL; BISHNOI, 2015; VIZCAÍNO-ANDRÉS *et al.*, 2015; WBCSD; IEA; CSI, 2018).

Dentre todas essas alternativas, a substituição parcial do clínquer por adições minerais tem sido tratada como questão-chave na redução das emissões de carbono da produção de cimento, com um potencial de redução de 69% do total de emissões de CO₂ acumulado até 2050 (SNIC, 2019). O emprego de adições minerais, como a escória de alto-forno, as cinzas volantes e a argila calcinada, em substituição parcial do clínquer é considerado um grande avanço, pois as adições podem auxiliar na melhoria do desempenho econômico, energético e técnico de pastas, argamassas e concretos (HOU, 2013; SILVA, BATTAGIN, GOMES, 2017; KHODABAKHSHIAN *et al.*, 2018).

Nos últimos anos, há um crescimento de pesquisas de misturas ternárias e quaternárias na produção de cimento (BOHÁČ *et al.*, 2014; SCHOLER *et al.*, 2015; MARTIRENA; SCRIVENER, 2015; KRISHNAN *et al.*, 2018a; EL-DIDAMONY *et al.*, 2019; VALENTINI *et al.*, 2020; EZ-ZAKI *et al.*, 2021). Esses cimentos são formados a partir da combinação do clínquer Portland com dois ou três tipos de adições minerais, como substitutos parciais do clínquer. São também chamados “*cimentos orientados ao mercado*”, e representam oportunidade de produção de cimentos com menores impactos ambientais e com desempenho mecânico adequado às diferentes exigências dos consumidores, explorando o efeito sinérgico das várias adições minerais com o clínquer Portland (KRAJČI; KULIFFAYOVÁ; JANOTKA, 2013).

Com isso, materiais para substituir parcialmente o clínquer estão sendo investigados e a lista dos postulantes inclui *fillers* que contenham parcela significativa de cálcio ou

sílica em suas composições químicas. Na perspectiva de redução de impactos ambientais, a reciclagem de outras matérias-primas carbonáticas obtidas a partir do beneficiamento de resíduos industriais, ganha destaque.

O resíduo da serragem de mármore é uma alternativa de matéria-prima carbonática que pode ser explorada em escala regional na produção de cimento. Conforme relatado por Ruiz-Sánchez, Sánchez-Polo e Rozalen (2019), o resíduo da serragem de mármore pode substituir até 15% da massa de clínquer sem comprometer as características físicas, químicas e mecânicas do cimento.

O “efeito fíler” produzido pelo resíduo da serragem de mármore contribui para o preenchimento dos vazios e densificação da matriz cimentícia. Na presença dos aluminatos tricálcicos (C_3A), o carbonato de cálcio do resíduo da serragem de mármore também contribui para a formação das fases monocarboaluminato de cálcio hidratado e hemicarboaluminato de cálcio hidratado, evitando a conversão da etringita em monossulfoaluminato de cálcio hidratado (KRISHNAN *et al.*, 2018). Ta e Varghese (2016) e Valentini *et al.* (2020) concluíram que o resíduo da serragem de mármore pode ser uma alternativa de interesse ambiental para a produção de cimentos, particularmente quando combinado com argila calcinada e escória de alto-forno, com possibilidade substituição de até 45% do clínquer, sem comprometimento das características e requisitos normalizados.

1.1 JUSTIFICATIVA

Segundo o SNIC (2020), no ano de 2020, o setor cimenteiro brasileiro foi responsável pela produção de aproximadamente 61 milhões de toneladas de cimentos, o que coloca o país como um dos grandes produtores mundiais. A região Sudeste responde por mais de 47% da produção nacional, enquanto o Nordeste contribui com cerca de 21%, seguido pelo Sul, com 17%, pelo Centro Oeste, com 11%, e, por fim, pelo Norte com 4%.

O setor cimenteiro, apesar de ter aumentado sua produção em aproximadamente 200% entre os anos de 1990 e 2019, conseguiu uma redução de 19% das emissões de carbono, passando de 700 kgCO₂/t cimento para 564 kgCO₂/t cimento (SNIC, 2020). Em razão das ações mitigadoras implantadas, a indústria brasileira de cimento apresenta uma das menores emissões específicas de CO₂.

Em um cenário em que o setor de cimento é desafiado a produzir mais e com menos impactos ambientais, em termos de demanda de energia, consumo de matérias-primas não renováveis e emissão de CO₂, o *Brazilian Cement Technology Roadmap* (SNIC, 2019) estima uma redução de disponibilidade de escória de alto-forno e cinzas volantes, o que deve impulsionar o aumento do uso de fíler calcário e, em menor escala, de argila calcinada. Assim, esse *Roadmap* projeta um aumento gradativo no teor de fíler calcário no cimento brasileiro, chegando, em 2050, ao teor médio de 25% (SNIC, 2019).

No Brasil, as atividades do setor de rochas ornamentais são concentradas principalmente em algumas regiões tradicionais, como no Espírito Santo e Minas Gerais. Cerca de 40% das frentes ativas de lavra, pertence ao Espírito Santo (CHIODI FILHO, 2018). Há, portanto, uma considerável geração de resíduo nas marmorarias instaladas no Espírito Santo e esforços têm sido direcionados para sua utilização, como, por exemplo, na produção de cimentos. Diante disso, a reciclagem de resíduo da serragem de mármore em substituição ao fíler calcário é uma trajetória que pode ser explorada em nível regional. Além disso, cimentos ternários e quaternários com resíduo da serragem de mármore constituem alternativas para a redução da emissão de CO₂.

O Espírito Santo possui duas plantas de moagem de clínquer e adições minerais na Serra e uma planta integrada em Cachoeiro de Itapemirim. Essas três plantas utilizam escória de alto-forno como substituto parcial do clínquer, em função da forte atividade siderúrgica instalada, e fíler calcário dentro dos teores permitidos pela normalização brasileira. A argila calcinada é outra adição com potencial de utilização, pois pode ser produzida na fábrica de Cachoeiro de Itapemirim, por exemplo, ou em outras plantas industriais, a partir da calcinação de argilas que são utilizadas na fabricação de clínquer.

Assim, partindo das questões regionais retratadas no *Cement Technology Roadmap - Potential for reduction of carbon emissions for the Brazilian Cement Industry by 2050* (SNIC, 2019), e considerando a necessidade de pesquisas para o desenvolvimento de cimentos ternários e quaternários com teores mais elevados de adições minerais, bem como de novos substitutos parciais do clínquer, o objetivo principal desta dissertação de mestrado é contribuir para avaliação de cimentos que o clínquer é

substituído parcialmente por escória de alto-forno, argila calcinada, fíler calcário e resíduo da serragem de mármore.

1.2 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral desta pesquisa é avaliar o desempenho técnico de cimentos com resíduo da serragem de mármore em substituição ao fíler calcário, combinado com escória de alto-forno e argila calcinada na produção de cimentos ternários e quaternários.

1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar as adições minerais utilizadas (escória de alto-forno, argila calcinada e fíler calcário) e o resíduo da serragem de mármore;
- Avaliar o efeito sinérgico da combinação do resíduo da serragem de mármore, argila calcinada e escória de alto-forno no atendimento de requisitos físicos, químicos e mecânicos prescritos pela ABNT NBR 16697:2018;
- Avaliar a formação das fases hemicarboaluminato de cálcio hidratado e monocarboaluminato de cálcio hidratado nos cimentos;
- Avaliar a eficiência cimentícia das combinações argila calcinada, escória de alto-forno, fíler calcário e resíduo da serragem de mármore;
- Avaliar a intensidade de emissões de GEE dos cimentos estudados.

1.4 INSERÇÃO DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO PROPOSTA NA ÁREA DE CONSTRUÇÃO CIVIL DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL

O Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil possui a área de estruturas e de construção civil. Conforme a Figura 1, existem oito linhas de pesquisa dentro da área de Construção Civil.

Esta dissertação é relacionada com a linha de pesquisa *“Utilização de resíduos e subprodutos industriais como materiais de construção”* com o projeto de pesquisa *“Avaliação de desempenho e do potencial de redução de emissão de CO_{2eq} de cimentos com elevados teores de adição mineral”*.

Figura 1- Linhas de pesquisa da área de construção civil do PPGEC.



Fonte: O autor.

1.5 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Esta dissertação de mestrado está organizada em 5 (cinco) capítulos. No Capítulo 1, apresenta-se a introdução, com a contextualização do tema, o problema de pesquisa e a justificativa, os objetivos da pesquisa e a estrutura da dissertação.

No Capítulo 2, é apresentada uma revisão bibliográfica sobre o setor de rochas ornamentais, a geração dos resíduos, bem como sobre o tratamento e a classificação desses resíduos. Ainda neste capítulo é discutido o potencial de utilização do resíduo da serragem de mármore em substituição ao fíler calcário na fabricação cimentos.

O capítulo 3 contempla a abordagem metodológica. São apresentadas as variáveis consideradas, o planejamento experimental estatístico e a análise estatística dos resultados, além da caracterização dos materiais. Por fim, são apresentados os critérios adotados na definição dos teores de resíduo da serragem de mármore e de adições minerais, os métodos utilizados na avaliação das características dos cimentos, a avaliação da eficiência cimentícia e a avaliação da intensidade de emissões de GEE dos cimentos.

No capítulo 4, são apresentados e discutidos os resultados obtidos. O capítulo 5 é destinado às conclusões e, em seguida, são apresentadas as referências utilizadas, bem como os anexos.

2 A UTILIZAÇÃO DOS RESÍDUOS DE ROCHAS ORNAMENTAIS NA CONSTRUÇÃO CIVIL

2.1 INTRODUÇÃO

As rochas ornamentais são definidas pela ABNT NBR 15012:2013 como material pétreo, utilizado em revestimentos internos e externos, estruturas, elementos de composição arquitetônicos, decorações, mobiliários e arte funerária.

Conforme sua gênese, as rochas podem ser classificadas em ígneas, sedimentares e metamórficas. As rochas ígneas ou magmáticas resultam da solidificação do magma no interior da crosta terrestre em diferentes profundidades, e são denominadas vulcânicas ou extrusivas quando consolidadas na superfície. As chamadas rochas sedimentares são formadas pela precipitação química ou pela junção de detritos oriundos da fragmentação de outras rochas. As rochas metamórficas constituem litologias transformadas por aumento de pressão e temperatura em diferentes níveis da crosta terrestre.

Na perspectiva comercial, as rochas ornamentais são agrupadas em mármore e granitos. Os mármore abrangem as rochas carbonáticas, sejam as sedimentares ou as metamórficas. Já os granitos são agrupados as rochas silicáticas como os granitos, granodioritos, sienitos, gnaisses, metaconglomerados, migmatitos, monzonitos, xistos, dentre outros. Além disso, existem outros grupos litológicos de rochas ornamentais, como os quartzitos, metarenitos, serpentinitos e ardósias.

As rochas ornamentais são importantes para a construção civil devido a sua versatilidade do uso e aplicação. Além disso, protegem as estruturas, as vedações e os substratos contra o intemperismo e agentes agressivos domésticos ou industriais. São principalmente utilizadas como revestimentos verticais e horizontais de interiores e exteriores das edificações.

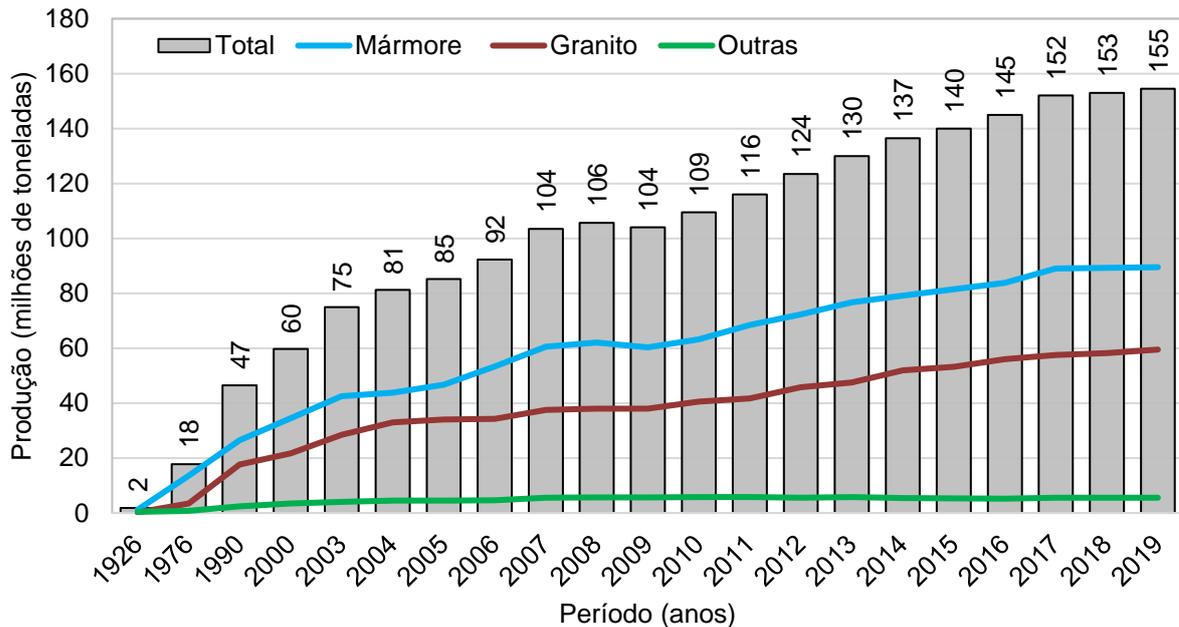
2.2 O SETOR DE ROCHAS ORNAMENTAIS

O setor de rochas ornamentais passou por um crescimento intenso a partir de 1989, alcançando, em 2019, a produção de 154,5 milhões de toneladas de rochas ornamentais (MONTANI, 2020). Observa-se na Figura 2, que esse setor cresce em média 4,5% ao ano, sendo que a rocha ornamental mais extraídas é o mármore, com

57,9% (89,5 milhões de toneladas), seguido do granito, com 38,6% (59,5 milhões de toneladas), e, finalmente, por outras rochas, com 3,5% (5,5 milhões de toneladas).

Na atualidade, dez países respondem por 81,5% da produção mundial de rochas ornamentais. A China detém 32,4% da produção mundial, seguida pela Índia (17,2%), Turquia (7,6%), Iran (5,3%) e Brasil (5,3%). A China é o maior produtor, exportador e importador de rochas ornamentais (MONTANI, 2020).

Figura 2 – Evolução da produção mundial de rochas ornamentais.



Fonte: Montani (2020).

Um dos fatores que impulsionaram esse crescimento do setor foi a crescente importação da China e dos EUA para abastecer o mercado imobiliário. A indústria de rochas ornamentais possui um grande mercado potencial em todo o mundo, com destaque para o consumo da União Europeia, que tem aumentado a uma taxa anual de 7% nos últimos 20 anos. O principal destino das rochas ornamentais é a construção civil, com absorção de 75% da produção, aplicada principalmente em revestimentos de pisos (MONTANI, 2020).

No Brasil, a Associação Brasileira de Rochas Ornamentais (Abirochas) é a entidade que representa os interesses do setor de rochas ornamentais, acompanhando a produção, a exportação, a importação e o consumo interno. As exportações brasileiras de rochas ornamentais somaram 1,34 bilhão de dólares em 2021. O faturamento anual superou o recorde histórico, impulsionado pelo forte crescimento das exportações de blocos de quartzito e de blocos de mármore (ABIROCHAS, 2022). As exportações

brasileiras de rochas estão concentradas em mercados tradicionais já consolidados, com rochas processadas para o EUA e rochas brutas para China e Itália (MONTANI, 2020).

Nos estados do Espírito Santo e Minas Gerais, estão concentrados 93,2% do total do faturamento das exportações brasileiras de rochas ornamentais. Entretanto, a produção avança consistentemente para outros estados, como Bahia e Ceará (MONTANI, 2020; ABIROCHAS, 2022). As perspectivas de desenvolvimento do setor para os próximos anos estão asseguradas, diante da valorização das reservas minerais existentes.

A maior parte do setor é formado por micro e pequenas empresas, sendo que fazem parte da cadeia produtiva 10 mil empresas que geram cerca de 120 mil empregos diretos e 360 mil indiretos (CHIODI FILHO, 2018). As marmorarias representam mais de 60% dessas empresas, e produzem materiais para revestimento, pavimentação e escadas; tiras (peitoril, soleira, rodapé, rodameio, filetes, contramarco, entre outros); bancadas (tampos de pia e mesa, balcões), e outros materiais, como lápides, divisórias, móveis, entre outros, de modo a atender ao mercado interno (VIDAL; AZEVEDO; CASTRO, 2013; CHIODI FILHO, 2018).

2.3 GERAÇÃO DOS RESÍDUOS DE ROCHAS ORNAMENTAIS

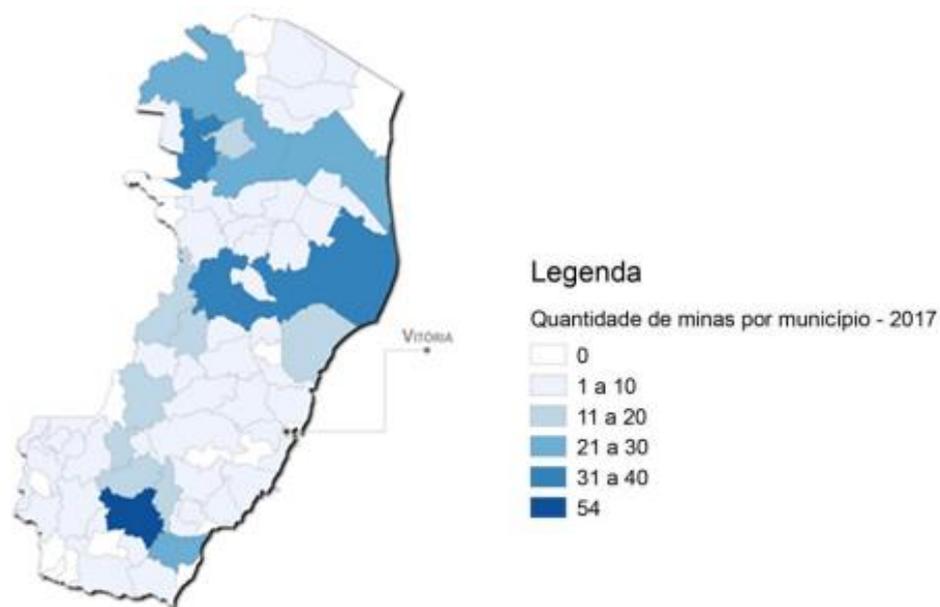
A Constituição da República Federativa do Brasil assevera que todos os recursos minerais são considerados bens da União, podendo ser extraídos e beneficiados mediante concessão. O Departamento Nacional da Produção Mineral (DNPM) é responsável por este ato administrativo, bem como por fiscalizar os empreendimentos de mineração. No caso das rochas ornamentais (minerais não metálicos), o ato de concessão que viabiliza a exploração da jazida permite a extração das rochas e seu posterior emprego. Em situação de arrendamento da jazida, transfere-se somente o direito de uso da mina.

Existem mais de 1300 (mil e trezentas) pedreiras ativas distribuídas no Brasil, sendo que o principal estado produtor é o Espírito Santo (SGM, 2020). As áreas efetivamente de produção do Estado do Espírito Santo totalizam 511 concessões para lavra e evidenciam a vocação do estado para o desenvolvimento da atividade extrativa de rochas ornamentais. A Figura 3 apresenta a distribuição das minas no Espírito Santo, sendo que os principais municípios com lavra são Barra de São Francisco, Colatina,

sendo Ecoporanga e Nova Venécia na região Norte, e Alegre, Cachoeiro do Itapemirim e Castelo na região Sul (DNPM, 2018).

As atividades-fim do setor de rochas ornamentais são divididas em três tipos: lavra (extração de blocos nas pedreiras), beneficiamento (serragem/processamento dos blocos nas serrarias) e acabamento (marmorarias). Essas atividades possuem impactos ambientais característicos. No processo produtivo da mineração, a geração de resíduos sólidos é inevitável, existindo resíduos sólidos de extração (estéril) e de beneficiamento (rejeitos).

Figura 3 - Cartograma da distribuição das minas no Espírito Santo.



Fonte: Departamento Nacional de Produção Mineral (2018).

Os resíduos de rochas ornamentais estéreis são gerados pelas atividades de extração ou lavra no decapeamento da mina, ou seja, consistem basicamente de materiais escavados e retirados para atingir os veios do minério. Já os rejeitos do beneficiamento de rochas ornamentais são constituídos por: I) resíduo de rocha ornamental proveniente do corte com lâmina metálica, utilizando granalha de aço, denominado de resíduo granalha; II) resíduo de rocha ornamental proveniente do corte com fio diamantado; III) resíduo de rocha ornamental proveniente da etapa de levigação (desengrossamento das chapas), denominado de resíduo levigação; IV) resíduo de rocha ornamental proveniente da etapa de polimento desbaste fino da chapa), denominado de resíduo polimento.

Na serragem de rochas ornamentais, são utilizados teares. O tear multilâminas (convencionais) é o mais antigo, sendo amplamente utilizado, devido à flexibilidade operacional e ao custo. Nesse equipamento, é utilizada uma solução líquida com granalha e cal. No processo, as lâminas de aço cortam o bloco de rocha por ação de um mecanismo pendular em que as lâminas de aço atravessam o bloco com ajuda de uma lama abrasiva.

Nos últimos anos, tem ocorrido uma crescente substituição de teares convencionais por teares diamantadas. Segundo Chiodi Filho (2018), 80% da serragem será representada por teares multifio diamantados até 2050. O corte por teares multifio diamantados é realizado por meio da ação abrasiva de pastilhas de diamantes (Figura 4). As chapas são banhadas por água para refrigerar e limpar o local de corte. O processo de corte em teares diamantados é simplificado, uma vez que não existe granalha e nem lama abrasiva. Com isso, o controle envolve o acompanhamento do nível de água, a velocidade de descida dos fios diamantados, amperagem dos motores e encunhamento das chapas durante o corte (VIDAL; AZEVEDO; CASTRO, 2013).

Figura 4 - Chapas serradas de rocha ornamental e as pastilhas de diamantes do tear multifio.



Fonte: O autor.

O parque nacional de beneficiamento das rochas extraídas da natureza tem capacidade de 90 milhões m²/ano (CHIODI FILHO, 2018). Nas serrarias, os blocos podem ser cortados em variadas espessuras, usualmente de dois e três centímetros. O parque nacional demonstra uma propensão para o processamento/serragem de

chapas grandes, envolvendo teares multilâminas convencionais, os teares multilâminas diamantados e os teares multifio diamantados.

Na serragem dos blocos, com volume médio de 10m³, o resíduo gerado é de aproximadamente 40% do volume. Deste total, 26% corresponde a um resíduo muito fino (SINGH *et al.*, 2017), que pode ter insumos de serragem, e 14% a um resíduo grosso, chamado casqueiro, constituído por fragmentos do aparelhamento dos blocos. No Brasil, estima-se que sejam gerados, aproximadamente, 1,5 Mt de resíduos finos (pó de rocha) e 1 Mt de resíduos grossos (VIDAL; AZEVEDO; CASTRO, 2013).

2.4 TRATAMENTO E CLASSIFICAÇÃO DO RESÍDUO DE BENEFICIAMENTO DE ROCHAS ORNAMENTAIS

O gerenciamento dos resíduos produzidos nas etapas de beneficiamento ocorre visando minimizar os impactos ambientais e aproveitar o máximo dos resíduos gerados. O tratamento desses resíduos é dependente da forma em que se encontram: no estado sólido e com fragmentos de diferentes tamanhos ou na forma de lama, contendo água e partículas. A partir da aplicação industrial desejada, o resíduo no estado sólido seco pode passar por um tratamento que consiste na britagem, na moagem e no peneiramento. Na forma de efluente, porém, deve receber um tratamento adequado, devido à presença de material particulado em sua composição (KARACA PEKIN; DELIORMANLI, 2012; RANA *et al.*, 2016).

Com a Instrução Normativa – IN 19/2005 do IEMA, as empresas de beneficiamento de rochas ornamentais instalaram sistemas de tratamentos de efluentes para o licenciamento Ambiental. O processo de separação sólido/líquido normalmente é realizado por meio das etapas de espessamento, filtragem e secagem. Durante o corte, as canaletas do sistema recolhem a lama e recebem doses de coagulante. Na sequência, a lama é transportada por tubulações até sedimentadores horizontais para que o sólido se precipite no fundo. O processo é demorado, mas é utilizado em função do menor custo de implementação e operação.

Contudo, de acordo com a Instrução Normativa – IN 11/2016 do IEMA, para disposição do resíduo em aterros é necessário realizar uma redução de umidade, de modo a não ultrapassar o limite máximo de 30%. O processo mais eficiente para a redução de umidade é o bombeamento da lama para decantadores onde produtos químicos promovem a separação sólido-líquido. A lama é, então, direcionada ao filtro prensa

para redução do teor de umidade. Com o término do processo de desidratação, os resíduos são despejados pelo fundo do filtro prensa em caminhões basculantes para o transporte.

Esse sistema de redução de umidade está apresentado na Figura 5 e é adotado, por exemplo pela Estação de Tratamento de Resíduos (ETA) da Associação Ambiental Monte Líbano (AAMOL), localizada em Cachoeiro do Itapemirim-ES (CALMON; BRAGA; PREZOTTI, 2007). Entretanto, nem todas as empresas possuem capital e volume suficiente para instalação de filtros prensa.

Figura 5 - Redução de umidade dos resíduos em decantador vertical.



Fonte: Neto (2006).

Antes do bombeamento, no tanque de sedimentação, o teor de umidade é próximo de 70%, enquanto, no sedimentador vertical, o teor de umidade atende ao limite de 30%. Após passagem do resíduo pelo filtro prensa, o teor de umidade chega a 15% e a 4% na secagem ao ar livre.

Em razão da grande quantidade de resíduos descartados clandestinamente e muitas empresas não possuírem áreas disponíveis para disposição, foram construídos aterros licenciados para recebimento da lama. Esses aterros são regulamentados pela Instrução Normativa – IN 12/2007 do IEMA, que determina que o volume dos resíduos dispostos deverá garantir uma vida útil mínima de seis anos para o aterro. Esses resíduos devem ser classificados previamente ao seu recebimento e monitorados,

segundo a ABNT NBR 10004:2004 ou outra base normativa adotada pelo órgão gestor.

A maior parte dos resíduos é constituída por 67% de água, 30% de pó de rocha, 2% de granalha, 1% de resíduos de lâmina de aço e 1% de cal, derivados de tear convencional. Contudo, nos teares diamantados, o resíduo do corte dos blocos é composto basicamente por pó de rocha e água (VIDAL; AZEVEDO; CASTRO, 2013). A utilização de teares diamantados segue a tendências mundial de tecnologias mais limpas. Com isso, existe a expectativa de que os problemas relacionados a resíduos finos e ultrafinos de rocha ornamental sejam reduzidos, pois essas lamas podem ter maior potencial de utilização por outras indústrias, em função da ausência de elementos metálicos e químicos.

O resíduo da serragem de rocha ornamental pode ser classificado quanto aos riscos ao meio ambiente e à saúde pública, conforme a ABNT NBR 10004:2004 - Resíduos Sólidos - Classificação, em dois tipos: Resíduos Classe I – Perigosos; Resíduo Classe II - Não perigosos. Por sua vez, os resíduos Classe II são divididos em dois grupos: Resíduo Classe II A - Não Inertes; Resíduo Classe II B – Inertes.

A ABNT NBR 10004:2004 destaca que os resíduos Classe II A - Não Inertes podem apresentar biodegradabilidade, combustibilidade ou solubilidade em água, enquanto os resíduos Classe II B - Inertes possuem constituintes que, em temperatura ambiente e em concentrações superiores aos padrões de potabilidade de água, se solubilizam em água destilada ou deionizada

Estudos anteriores, como o de Lopes, Bacarji e Pazini (2006), Buzzi (2008) e Braga *et al.* (2010) buscaram classificar o resíduo por meio de diferentes amostras de lamas. Os resultados do ensaio de lixiviação indicaram a presença de arsênio, bário, cádmio, chumbo e prata, abaixo dos valores limites máximos estabelecidos pela ABNT NBR 10004:2004. Com isso, o resíduo não pode ser classificado como Classe I - Perigoso. No ensaio de solubilização, os resultados se também se mostraram dentro do limite estabelecido pela ABNT NBR 10004:2004.

Buzzi (2008) destaca que, de acordo com a composição da rocha e outros compostos utilizados no beneficiamento primário e secundário (polimento), a lama em sua maioria é classificada como Resíduo Classe II A - Não Inerte, podendo, em alguns casos, ser classificada como Classe II B – Inerte. Os elementos que contribuíram para a não

inertividade das amostras são alumínio, bário, cádmio, chumbo, cloro, cromo, fenol, ferro, flúor, mercúrio, prata, sódio e sulfato. A quantidade de metais pesados pode ser reduzida com o uso de tear de fio diamantado no lugar de teares convencionais.

2.5 RECICLAGEM DE RESÍDUOS DA SERRAGEM DE ROCHAS ORNAMENTAIS

O setor de rochas ornamentais tem crescido de maneira significativa e, em paralelo a esse crescimento, enormes quantidades de resíduos têm sido também geradas. Por causa do elevado custo de armazenamento e da falta de espaço estocagem dos finos, as empresas de processamento de rochas ornamentais têm buscado parceiros para reciclagem e reutilização dos resíduos.

Com o avanço tecnológico e em alinhamento ao esforço mundial de redução de impactos ambientais dos setores industriais, a reciclagem é uma alternativa que visa minimizar os efeitos negativos de processos industriais no meio ambiente, com benefícios econômicos e para a sociedade. Com isso, políticas ambientais também têm incentivado a substituição dos teares tradicionais por teares diamantados multifio nas unidades de corte. Além disso, as empresas têm priorizado a separação dos resíduos serrados entre mármore e granitos, favorecendo sua classificação em composições e granulometrias mais uniformes.

Os resíduos das fábricas de beneficiamento e polimento possuem características físico-químicas diferentes, relacionadas diretamente com a rocha e com a tecnologia utilizada. A dimensão das partículas permite a classificação do resíduo em grossos (dimensões maiores que 2 milímetros), finos (dimensões entre 2 e 0,075 milímetros) e ultrafinos (dimensões menores que 0,075 milímetros) (VIDAL; AZEVEDO; CASTRO, 2013).

O Quadro 1 apresenta a composição química média dos resíduos das rochas ornamentais, o que influencia na sua utilização industrial. Existem diversas possibilidades viáveis para emprego dos resíduos de rochas ornamentais. Entretanto, os resíduos são aplicados principalmente na produção de concreto.

O resíduo de granito pode ser uma alternativa para substituir parcela de agregado miúdo na produção de concretos e argamassas. Os agregados representam cerca de 70% da massa de concreto e são obtidos em pedreiras naturais ou em leitos de rios, muitas vezes a partir de uma exploração descontrolada de recursos naturais.

Quadro 1 - Composição química média dos resíduos das rochas ornamentais.

Tipos de resíduos	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O
Corte de granitos com granalha	5	2	62	12	7	4	3
Corte de mármore	50	15	5	1	1	0,2	0,1
Mistura de granito e mármore	21	4	36	9	5	4	2
Corte de calcário	50	5	5	0,5	0,2	0,2	0,2
Corte de quartzito	0,6	-	80	9	1	-	-
Corte de ardósia	2	3	57	6	7	4	2

Fonte: Vidal, Azevedo e Castro (2013).

A incorporação do resíduo da serragem de mármore ao cimento permite a utilização em larga escala (GALETAKIS; SOULTANA, 2016). O resíduo da serragem de mármore pode ser um substituto parcial do clínquer, de forma semelhante ao que acontece com o fíler calcário, possibilitando a redução das emissões de carbono, além de evitar a extração, a britagem e a moagem do calcário (ARUNTAŞ *et al.*, 2010).

A utilização do resíduo da serragem de rochas ornamentais está sendo estudada em diferentes países, com objetivo de considerá-lo um “coproduto” com interesse industrial e econômico. Estudos iniciais do CETEM e da Universidade Estadual Norte Fluminense – UENF indicaram a viabilidade técnica da incorporação do resíduo da serragem de rochas ornamentais em argamassas, materiais cerâmicos (tijolos e telhas) e borracha. Contudo, é essencial considerar questões logísticas e econômicas no processo de reciclagem e também buscar alternativas para secagem do resíduo, viabilizando sua utilização na produção de diferentes materiais de construção civil.

Um exemplo é a empresa ARGAMIL, que, na região no polo industrial de Santo Antônio de Pádua-RJ, aproveita os resíduos de rochas ornamentais para fabricação de argamassa. No ano de 2005, com base na Lei de Inovação, foram realizadas negociações de transferência de tecnologia entre o CETEM, INT e SINDGNAISSES com a empresa ARGAMIL. Este trabalho rendeu os prêmios FINEP de Inovação Tecnológica da Região Sudeste e Menção Honrosa no prêmio nacional, na categoria Inovação Social, em 2005, e o Prêmio Furnas Ouro Azul, em 2006.

Embora diversas pesquisas sinalizam a viabilidade técnica da incorporação do resíduo do beneficiamento de rochas ornamentais em materiais cimentícios, persiste a falta de normalização para permitir o uso em escala industrial da mesma forma, as instruções normativas, a Política Nacional de Resíduos Sólidos, o Plano Estadual de Resíduos Sólidos responsabilizam a empresa pela segregação dos resíduos sólidos

visando ao seu reaproveitamento, faltam normativas técnicas com requisitos e critérios para separação adequada, utilização e compartilhamento.

Em 2019, a Fundação de Amparo à Pesquisa e Inovação do Espírito Santo – FAPES aprovou um projeto de instrução normativa para a utilização do resíduo do beneficiamento de rochas ornamentais em artefatos de concreto ao Núcleo Regional do Espírito Santo do Centro de Tecnologia Mineral – CETEM. Com a parceria da Universidade Federal do Espírito Santo – UFES, o projeto estabelecerá uma Instrução Normativa IEMA contendo os requisitos para a utilização do resíduo, compreendendo as etapas de coleta, caracterização, aplicação e desempenho do produto (MOFATI; VIEIRA; MARQUES, 2021) A partir dessa instrução normativa IEMA, o resíduo passará a ser chamado de Finos do Beneficiamento de Rochas Ornamentais – FiBRO. Este resíduo é definido como material fino produzido a partir dos processos de beneficiamento de rochas ornamentais, composto essencialmente de pó de rocha com ou sem elementos abrasivos e outros insumos do processo de beneficiamento (MOFATI; VIEIRA; MARQUES, 2021).

Atualmente, existem diferentes terminologias para os resíduos provenientes do processamento de rochas ornamentais, com base em informações extraídas do Portal Periódicos CAPES, Science Direct, Scielo, dissertações e teses, tais como: lama do beneficiamento de rochas ornamentais, resíduo de beneficiamento de rochas ornamentais (RBRO), resíduos de rochas ornamentais, resíduo da serragem de rochas ornamentais e resíduos de mármore e granito (MOFATI; VIEIRA; MARQUES, 2021).

2.6 POTENCIAL DE UTILIZAÇÃO DO RESÍDUO DA SERRAGEM DE MÁRMORE EM CIMENTO PORTLAND

O Cement Technology Roadmap - Potential for reduction of carbon emissions for the Brazilian Cement Industry by 2050 demonstra um crescimento considerável da utilização de fíler calcário na produção de cimento até 2050, sendo que 25% do cimento médio brasileiro será composto por esta adição mineral (SNIC, 2019). O fíler calcário, empregado como material carbonático na substituição parcial do clínquer, é originário de rocha calcária finamente moída e contribui para a melhor distribuição granulométrica, além de reduzir a demanda de água para uma mesma consistência (SILVA; BATTAGIN; GOMES, 2017).

A substituição de clínquer por filer calcário na produção de cimentos é permitida em vários países, com proporções que variam de 5% a 35%, como na Índia (5%), e EUA (5%, com base na ASTM C150, 2016), China (10%), Canadá (15%), Argentina (20%) e na Europa (35%) (COURARD; HERFORT; VILLAGRÁN, 2018). No Brasil, o Cimento Portland composto com material carbonático (CP II-F), por exemplo, pode ter de 11 a 25% de material carbonático, para as classes de resistência de 25, 32 e 40 (ABNT, 2018). Uma das trajetórias que podem ser exploradas em nível regional para reduzir os passivos ambientais da indústria de rochas ornamentais e estimular a circularidade é a substituição do filer calcário por resíduo da serragem de mármore.

No ano de 2017, a produção anual de cimento do Estado do Espírito Santo foi de aproximadamente 1,5 milhões de toneladas (SNIC, 2019). O estado do Espírito Santo, por sua vez, produziu 3,4 milhões de toneladas de rochas ornamentais (entre mármore e granito), gerando de 0,7 a 1 milhão de toneladas de resíduos ultrafinos de rochas ornamentais no beneficiamento, sendo que de 20 a 30% desse total é resíduo da serragem de mármore, apenas levando em consideração o beneficiamento das rochas lavradas no estado (ABIROCHAS, 2018). Nota-se que, considerando as rochas de outros estados lavradas no Espírito Santo, a quantidade de resíduos da serragem de rochas ornamentais gerada no estado pode superar a quantidade de cimento produzida.

O Quadro 2 apresenta os teores de óxido de cálcio, óxido de magnésio, perda ao fogo e carbonato de cálcio encontrados no resíduo da serragem de mármore de diversas pesquisas e no filer calcário utilizado no sudeste do Brasil.

Quadro 2 - Teores de CaO, MgO, perda ao fogo e CaCO₃ encontrados no resíduo da serragem de mármore e no filer calcário utilizado no sudeste do Brasil.

Autor	CaO (%)	MgO (%)	PF (%)	CaCO ₃ (%)
Ruiz-Sánchez, Sánchez-Polo e Rozalen (2019)	55,52	0,32	43,33	99,14
Krishnan <i>et al.</i> (2018)	42,29	5,44	39,32	75,52
Aydin e Arel (2019)	44,30	5,60	40,50	79,11
Aruntaş <i>et al.</i> (2010)	54,43	0,59	43,40	97,20
Mashaly <i>et al.</i> (2016)	55,32	0,11	43,40	98,79
Resíduo da serragem de mármore médio brasileiro (Vidal; Azevedo; Castro, 2013)	50	15	-	89,28
Filer calcário utilizado no Sudeste do Brasil (Mendes, 2020)	47,50	5,92	42,35	84,82

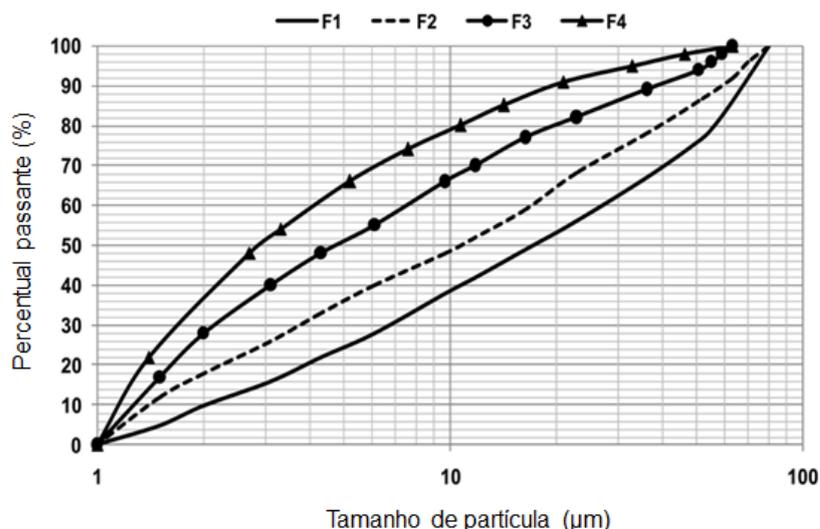
Fonte: O autor, a partir dos artigos citados.

Calculado conforme a ABNT NBR 16697:2018, o teor de carbonato de cálcio (CaCO_3) do resíduo da serragem de mármore é superior a 75%, indicado como requisito químico para que o material carbonático seja utilizado em cimentos. Nos últimos anos, vários autores vêm avaliando as características e as propriedades de cimentos que utilizam o resíduo da serragem de mármore como material carbonático em substituição parcial ao clínquer (KRISHNAN *et al.*, 2018; EI-DIDAMONY *et al.*, 2019).

Rodrigues, De Brito e Sardinha (2015) e Bostanci (2020) destacaram que o resíduo da serragem de mármore possui uma superfície específica que pode chegar a 735 m^2/kg que é maior do que a do clínquer, favorecendo a nucleação, a velocidade de reação do C_3S e a formação do silicato de cálcio hidratado (LI *et al.*, 2018; DANISH *et al.*, 2021).

O resíduo da serragem de mármore apresenta dimensões de partícula variando de 0,29 a 62 μm (DANISH *et al.*, 2021). A Figura 6 apresenta a distribuição granulométrica de quatro resíduos da serragem de mármore adequados para utilização em substituição ao clínquer, que foram estudados por Benjeddou *et al.* (2020). As amostras foram secas a 80°C por 24 horas e apresentaram diâmetros de 10%, 50% e 90% de material passante variando entre 1 a 2 μm , 3 a 20 μm e 20 a 70 μm , respectivamente.

Figura 6 - Distribuição granulométrica de diferentes resíduos da serragem de mármore.

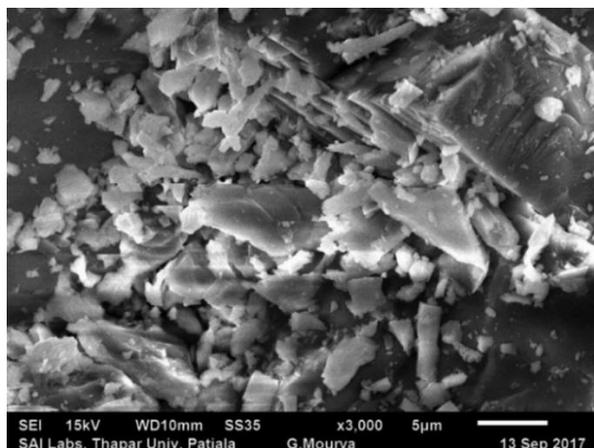


Fonte: Benjeddou *et al.* (2020).

Do ponto de vista reológico, Danish *et al.* (2021) e Vardhan, Siddique e Goyal (2019) notaram que a incorporação de resíduo da serragem de mármore em substituição ao clínquer aumenta a demanda de água e diminui a trabalhabilidade de argamassas.

Estes achados podem ser atribuídos à elevada área superficial, a existência de partículas finas e a morfologia com grãos lamelares do resíduo da serragem de mármore (Figura 7).

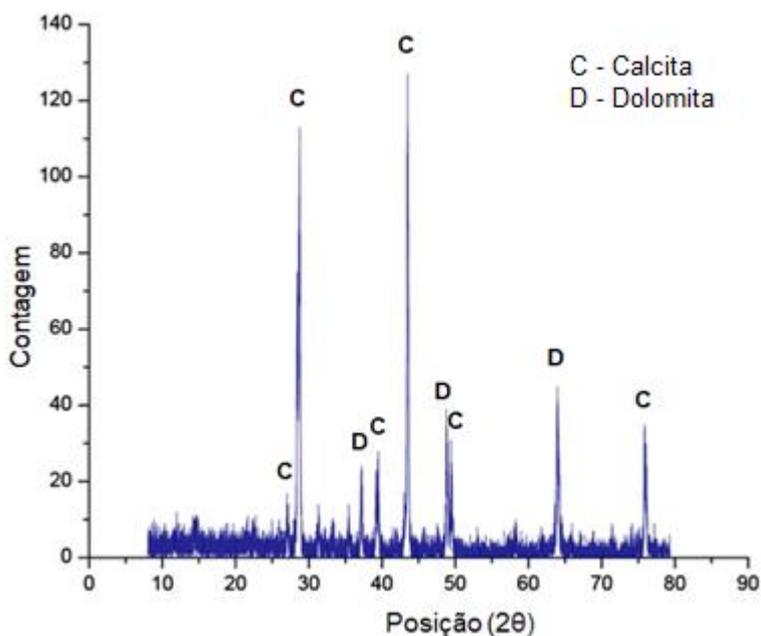
Figura 7 - Forma angular do resíduo da serragem de mármore.



Fonte: Vardhan, Siddique e Goyal (2019).

Singh, Srivastava e Bhunia (2017) avaliaram a composição mineralógica do resíduo da serragem de mármore, após a secagem em estufa. Esses autores identificaram a calcita (C) e a dolomita (D) como as fases mineralógicas predominantes (Figura 8). Além dessas fases, podem estar presentes minerais argilosos e feldspatos, porém em menores quantidades (RUIZ-SÁNCHEZ; SÁNCHEZ-POLO; ROZALEN, 2019).

Figura 8 - Difratoograma de raios X (Cu α) do resíduo da serragem de mármore.

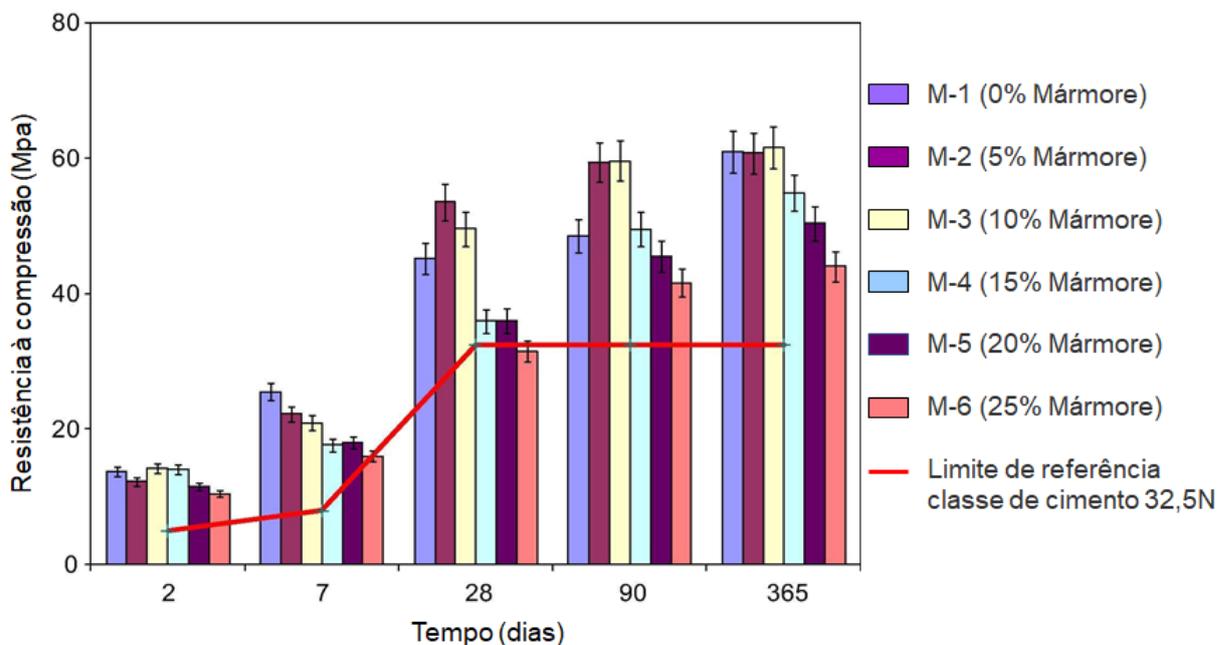


Fonte: Singh, Srivastava e Bhunia (2017).

Estudos realizados por Aruntaş *et al.* (2010), Vardhan *et al.* (2015) e Ruiz-sánchez, Sánchez-Polo e Rozalen (2019) mostraram que, para relação água/aglomerante entre 0,4 e 0,5, uma proporção em massa de 10% do clínquer pode ser substituída por resíduo da serragem de mármore, sem perda da resistência à compressão. A partir de 10% de substituição em massa, observa-se diminuição significativa da resistência à compressão.

Conforme apresentado na Figura 9, a substituição de até 20% do clínquer por resíduo da serragem de mármore resultou em resistências à compressão superiores às exigências normativas da classe 32,5N da ptEN 197-1:2011 em todas as idades (RUIZ-SÁNCHEZ; SÁNCHEZ-POLO; ROZALEN, 2019).

Figura 9 - Resistência à compressão de cimentos com diferentes teores de resíduo da serragem de mármore e as exigências normativas da classe 32,5N da EN 197-1: 2011.



Fonte: Ruiz-Sánchez, Sánchez-Polo e Rozalen (2019).

Outro aspecto a considerar é a utilização de resíduo da serragem de mármore em conjunto com outras adições minerais, como pozolanas ou escórias de alto-forno. A substituição do clínquer por mais de uma adição mineral e em elevados teores vem ganhando destaque em pesquisas de novos cimentos, que utilizam os efeitos sinérgicos das diferentes adições minerais e promovem a redução da proporção clínquer/cimento (DAVE *et al.*, 2017; ADU-AMANKWAH *et al.*, 2018; AVET; BOEHM-COURJAULT; SCRIVENER, 2019). Estudos para a redução do fator de clínquer são baseados na utilização de material carbonático (fíler calcário), cinza volante, escória

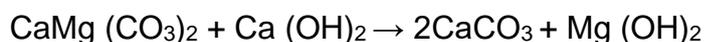
de alto-forno e de argila calcinada como materiais substitutos do clínquer (SCRIVENER *et al.*, 2018; DHANDAPANI *et al.*, 2018; AVET; BOEHM-COURJAULT; SCRIVENER, 2019).

A composição de sistemas com uma adição de rápida reação e uma de reação lenta, como por exemplo argila calcinada e escória de alto-forno, pode favorecer o ganho de resistência nas idades iniciais e nas idades mais avançadas (HOOTON; ZHUTOVSKY; KAMALI-BERNARD, 2018).

As argilas calcinadas reagem em presença de água e do hidróxido de cálcio, formando C-S-H, além de outros compostos, como aluminato de cálcio hidratado e/ou silico-aluminato de cálcio hidratado. A alumina reativa presente na composição química da argila calcinada também pode contribuir para reações secundárias, formando C-A-H (aluminato de cálcio hidratado) (SILVA, BATTAGIN, GOMES, 2017). A granulometria do material pozzolânico afeta a reação pozzolânica, de modo que a reatividade é maior em materiais mais finos. Assim, a adição de argila calcinada também pode resultar em “efeito filler”, que promove o refinamento da estrutura dos poros (SILVA, 2010; CASTILLO *et al.*, 2011; AVET; SCRIVENER, 2018).

A escória de alto-forno é outra adição mineral que pode ser utilizada para compor sistemas ternários e quaternários com material carbonático. Ela possui hidraulicidade latente e seus produtos hidratados são semelhantes aos gerados na hidratação do cimento. Em presença de água, a escória de alto-forno tem uma baixa velocidade de hidratação, que pode ser acelerada pelo aumento do pH da água do poro na presença de ativadores químicos, como o clínquer Portland, por exemplo, ou pelo aumento da finura ou ainda pelo aumento da temperatura (SILVA, BATTAGIN, GOMES, 2017).

Estudos realizados por Arora, Sant e Neithalath (2016), Scrivener *et al.* (2018) e Krishnan e Bishnoi (2018) mostraram que o material carbonático originado de calcários calcíticos e dolomíticos pode reagir com as fases alumina da argila calcinada e da escória de alto-forno de maneira semelhante, embora com cinética diferente. Por muito tempo, a indústria do cimento evitou o uso de dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), pois a formação da brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) poderia causar expansão e fissuração em concretos, em decorrência da reação de desdolomitização (Equação 1).

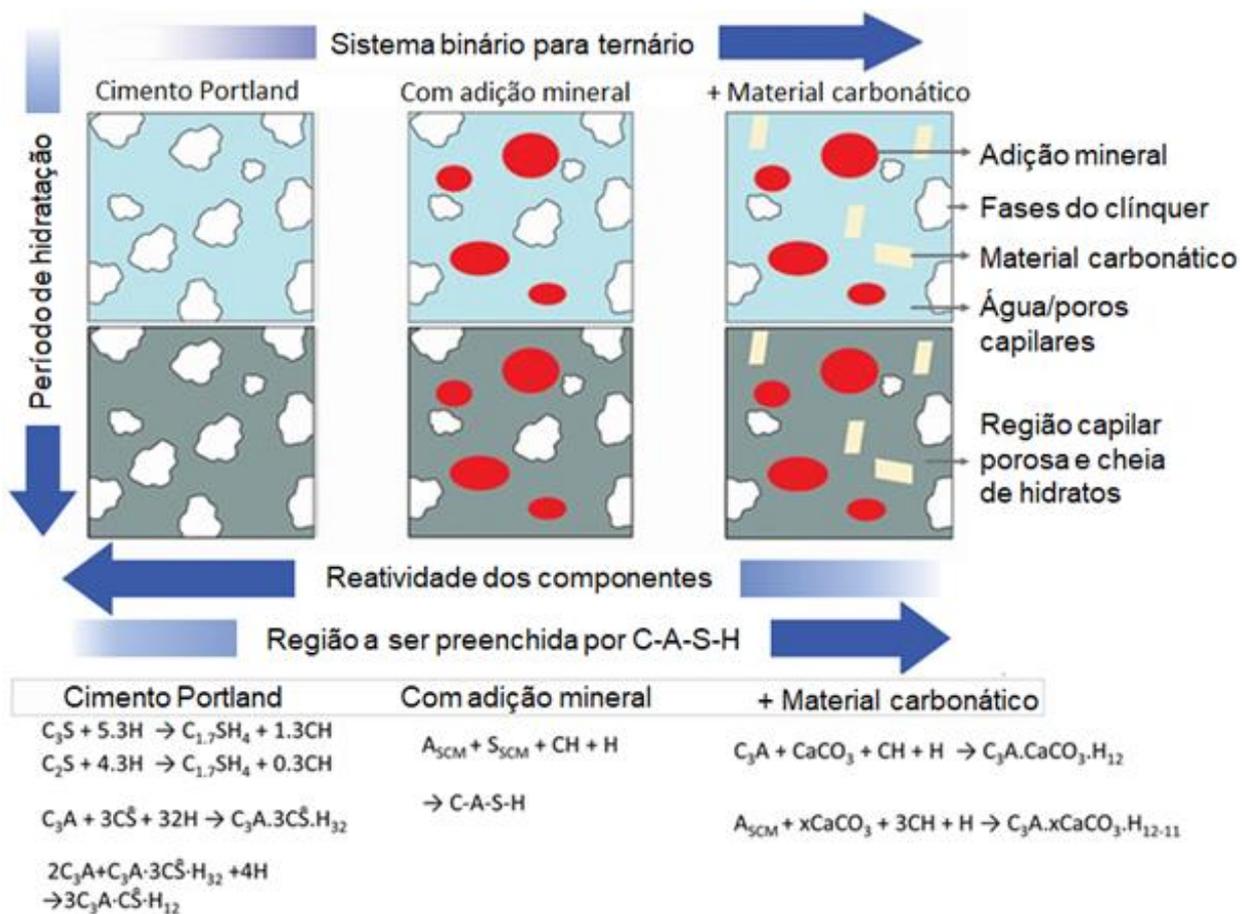


Equação 1

Estudos realizados por *Gali et al.* (2001) e *García et al.* (2003) mostraram que a reação de desdolitização não leva à expansão. Uma vez que, a taxa de dissolução da dolomita é um fator limitante na reação e a desdolitização não ocorre na presença de silicatos e aluminatos reativos, disponíveis na hidratação de cimento Portland. Com a presença de aluminatos e silicatos no cimento, as fases como a hidrotalcita, que contem Mg, são precipitadas no lugar da brucita (*KRISHNAN et al.*, 2018; *KRISHNAN, BISHNOI*, 2018; *ZAJAC et al.*, 2014; *ZAJAC et al.*, 2018).

A representação esquemática da hidratação do cimento Portland para o sistema ternário com material carbonático é apresentada na Figura 10.

Figura 10 – Representação esquemática da hidratação do cimento com adição mineral e material carbonático.



Fonte: *Dhandapani et al.* (2021).

Durante a hidratação do cimento *Portland* os compostos reagem simultaneamente, mas com diferentes velocidades. A hidratação dos silicatos tricálcicos (Alita - C_3S) e dos silicatos dicálcicos (Belita - C_2S), resulta na formação de silicatos de cálcio hidratados (C-S-H) e de hidróxido de cálcio (Portlandita -CH) (*MEHTA, MONTEIRO,*

2014). Já a reação entre o aluminato tricálcico (C_3A) e a gipsita (sulfato de cálcio) forma a etringita, que se deposita nas superfícies das partículas de C_3A e impede a sua rápida hidratação. O excesso de aluminato tricálcico (C_3A), caso exista, reage com a etringita e a converte em monossulfoaluminato de cálcio hidratado (TAYLOR, 1990; MEHTA, MONTEIRO, 2008).

Em cimentos com pozolanas ricas em alumina reativa (como as pozolanas naturais e as argilas calcinadas), 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; BENMORE; MONTEIRO, 2011; ZHANG et al., 2011; L'HÔPITAL *et al.*, 2015). Quando partículas de calcita estão presentes, elas interagem com aluminatos (C_3A e Alumínio da pozolana ou da escória de alto-forno), depois que os sulfatos se tornam limitados. Essa interação química resulta na formação das fases conhecidas como monocarboaluminato de cálcio hidratado e hemicarboaluminato de cálcio hidratado, que evitam a conversão de etringita em monossulfoaluminato de cálcio hidratado (MATSCHEI; LOTHENBACH; GLASSER, 2007; ZAJAC et al., 2014; COURARD et al., 2018)

A capacidade da calcita ou dolomita em fornecer íons carbonato para formar fases monocarboaluminato de cálcio hidratado e hemicarboaluminato de cálcio hidratado depende da taxa de dissolução. Pokrovsky (2001) e Mittermayr (2011) demonstraram que a dolomita tem uma menor taxa de dissolução comparada à calcita, indicando que a dolomita tem uma reação mais lenta do que a calcita. Entretanto, fontes alternativas de material carbonático, como o resíduo da serragem de mármore, que geralmente contém mistura de calcita e dolomita, apresentam taxa de dissolução semelhante ao calcário calcítico (KRISHNAN *et al.*, 2018).

Neste contexto, o resíduo da serragem de mármore reúne características que possibilitam substituir o fíler calcário em sistemas ternários e quaternários. O Quadro 3 apresenta possíveis formulações de cimentos produzidos com resíduo da serragem de mármore combinado com adições minerais.

Krishnan *et al.* (2018) mostraram que o resíduo da serragem de mármore pode ser utilizado como material carbonático em cimentos. Essa pesquisa revelou que a fase monossulfoaluminato de cálcio hidratado não é observada nas idades de 1, 3, 7, 28 e 90 dias, o que confirma a não conversão da etringita em monossulfoaluminato de cálcio hidratado.

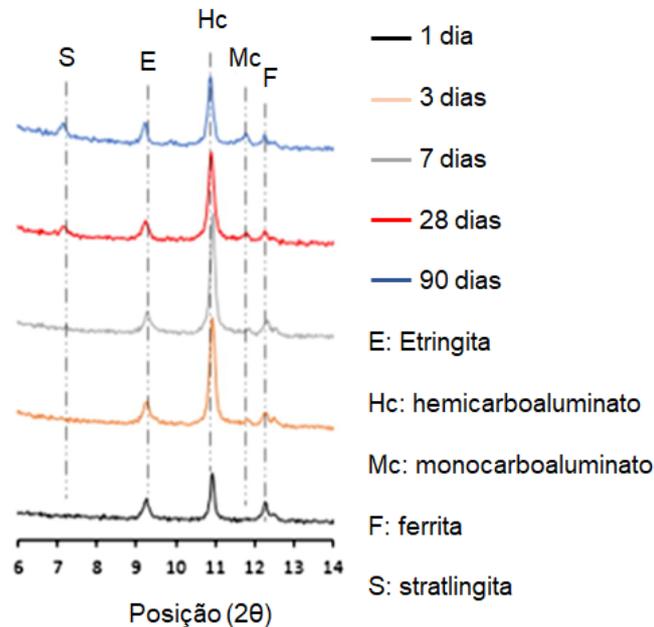
Quadro 3 - Teores de substituição do clínquer em sistemas ternários de cimentos com resíduo da serragem de mármore.

Autores	Componentes da mistura	Fator de clínquer	Teor de resíduo da serragem de mármore
Ta e Varghese (2016)	Clínquer Portland, escória de alto-forno e resíduo da serragem de mármore	30%	12,5%
El-Didamony <i>et al.</i> (2019)	Clínquer Portland, escória de alto-forno e resíduo da serragem de mármore	85%	10%
Krishnan <i>et al.</i> (2018)	Clínquer Portland, argila calcinada e resíduo da serragem de mármore	45%	15%
Valentini <i>et al.</i> (2020)	Clínquer Portland, argila calcinada e resíduo da serragem de mármore	50%	15%
Ez-Zaki <i>et al.</i> (2021)	Clínquer Portland, argila calcinada e resíduo da serragem de mármore	50%	30%

Fonte: O autor.

A Figura 11 apresenta os difratogramas de Raios X (Cu α) das pastas de cimentos hidratadas estudadas por Krishnan *et al.* (2018), contendo 55% de clínquer Portland, 30% de argila calcinada e 15% do resíduo da serragem de mármore.

Figura 11 - Difratogramas de Raios X de pastas de cimento em diferentes idades, constituídas por clínquer Portland, resíduo da serragem de mármore e argila calcinada.



Fonte: Krishnan *et al.* (2018).

Devido à presença da alumina reativa, fornecida pela argila calcinada, ocorre a formação das fases hemicarboaluminato de cálcio hidratado ($2\theta=10,8^\circ$) nas idades iniciais. Conforme a reação de hidratação prossegue, há a conversão de hemicarboaluminato de cálcio hidratado em monocarboaluminato de cálcio hidratado

($2\theta=11,7^\circ$), produtos de hidratação do tipo AFm, em decorrência do íon CO_3^{2-} . (IPAVEC *et al.*, 2011; ŽIBRET; IPAVEC; KRAMAR, 2018).

Estudos realizados por Menéndez, Bonavetti e Irassar (2003), Bishnoi *et al.* (2014), Krishnan *et al.* (2018) e El-Didamony *et al.* (2019) mostraram que, para relação água/cimento entre 0,4 e 0,5, uma proporção em massa de 45% do clínquer pode ser substituída por argila calcinada e resíduo da serragem de mármore, e atender aos critérios exigidos pelas normas BIS 16415:2015 e EN 197-1: 2011. Nas idades de 3, 7 e 28 dias, as argamassas alcançaram resistências à compressão de entre 15 e 30 MPa, 25 e 39 MPa e 40 e 46 MPa, respectivamente.

2.7 CONSIDERAÇÕES FINAIS SOBRE O CAPÍTULO

O estado do Espírito Santo é o maior produtor do Brasil de rochas ornamentais e grande gerador de resíduos de granito e de mármore, que são dispostos em aterros. O grande desafio do setor de rochas ornamentais é o aproveitamento de forma racional dos resíduos provenientes das operações de lavra e beneficiamento de rochas ornamentais.

Conclui-se com este capítulo que as características físicas, químicas e mineralógicas do resíduo da serragem de mármore e sua disponibilidade em nível regional estimulam pesquisas para sua reciclagem. Nos cimentos, o resíduo da serragem de mármore pode ser um substituto parcial do clínquer, de forma semelhante ao que acontece com o fíler calcário, possibilitando a redução das emissões de carbono, além de evitar a extração, a britagem e a moagem do calcário.

A combinação de adições minerais com resíduo da serragem de mármore contempla questões regionais elencadas no *Cement Technology Roadmap - Potential for reduction of carbon emissions for the Brazilian Cement Industry by 2050*, e se alinham ao esforço da indústria de cimento nacional e mundial em reduzir o potencial de aquecimento global.

3 ABORDAGEM METODOLÓGICA

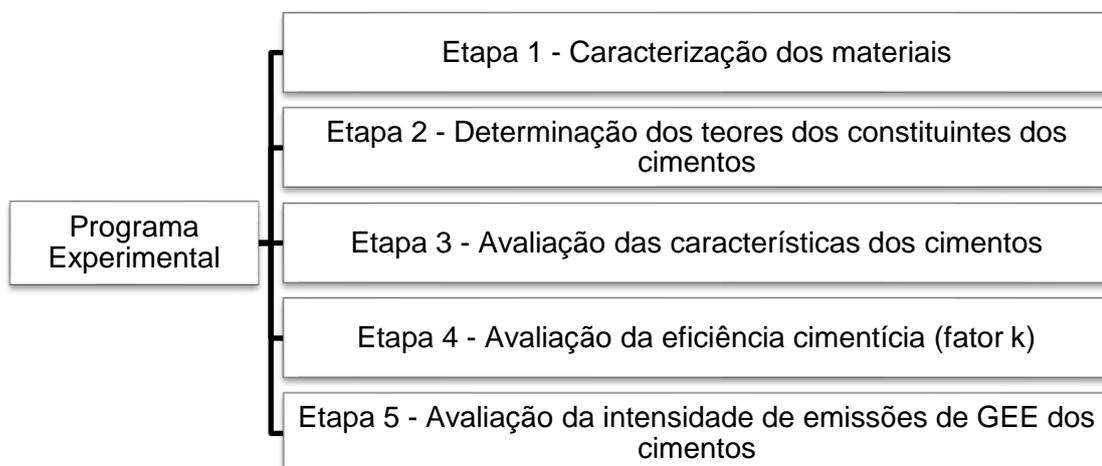
O objetivo desta pesquisa é avaliar o desempenho técnico de cimentos com resíduo da serragem de mármore em substituição ao filer calcário, combinado com escória de alto-forno e argila calcinada na produção de cimentos ternários e quaternários.

Neste capítulo, são apresentadas as etapas do programa experimental com as variáveis consideradas, o planejamento experimental estatístico e a análise estatística dos resultados, assim como a caracterização dos materiais. Além disso, são apresentados os teores dos constituintes dos cimentos estudados, os métodos utilizados para avaliar cimentos, pastas e argamassas. Por fim, a avaliação da eficiência cimentícia (fator k) e a avaliação da intensidade de emissões de GEE dos cimentos.

3.1 PROGRAMA EXPERIMENTAL

A Figura 12 apresenta o fluxograma das etapas do programa experimental. A primeira etapa contempla a caracterização dos materiais, na qual foram utilizadas as técnicas de fluorescência de raios X (FRX), granulometria a laser e difração de raios X (DRX) foram utilizadas nessa caracterização. Foram também determinadas a massa específica, conforme a ABNT NBR 16605:2017; a superfície específica Blaine, segundo a ABNT NBR 16372:2015 e o material retido na peneira nº 325, de acordo com a ABNT NBR 15894-3:2010.

Figura 12 - Fluxograma das etapas do programa experimental.



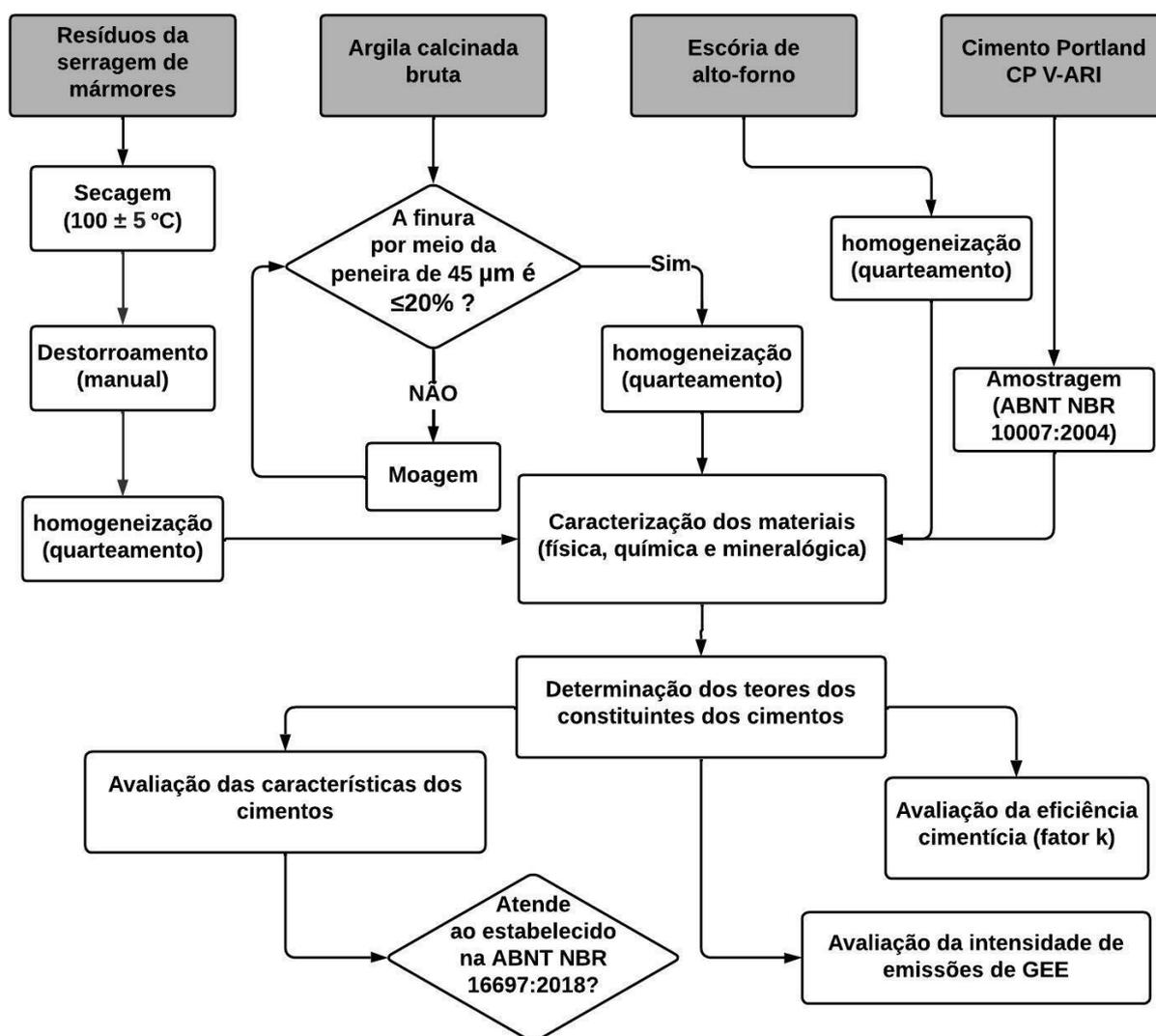
Fonte: O autor

A segunda etapa compreende a definição dos teores dos constituintes dos cimentos com base nas normas e nos artigos consultados. A terceira etapa corresponde à

avaliação das características dos cimentos, com base na ABNT NBR 16697:2018. Na quarta etapa, é calculado o fator de eficiência cimentícia das combinações de adições minerais e do resíduo da serragem de mármore. Na última etapa é calculada a intensidade de emissões de GEE dos cimentos.

Na Figura 13 é apresentada a rotina adotada no desenvolvimento programa experimental.

Figura 13 - Rotina adotada no programa experimental.



Fonte: O autor.

No item 3.1.1, estão apresentadas as variáveis independentes, de controle e de resposta consideradas nesta pesquisa. No item 3.1.2, são apresentados o planejamento experimental estatístico e os procedimentos da análise estatística dos resultados.

3.1.1 Variáveis consideradas

As variáveis que integram um programa de experimentos são classificadas como: independentes, controle e de resposta. As variáveis independentes representam os parâmetros a serem estudados em vários níveis no experimento. Por sua vez, os parâmetros que não são estudados e que são mantidos constantes são as variáveis de controle, enquanto os parâmetros que podem ser medidos e que permitem quantificar as características são as variáveis de resposta. As variáveis independentes consideradas estão apresentadas no Quadro 4, enquanto as variáveis de controle estão listadas no Quadro 5.

Quadro 4 - Variáveis independentes da pesquisa.

Variáveis independentes	Quantidade de níveis	Níveis
Tipo e teor de adição mineral	3	Escória de alto-forno Argila calcinada Escória de alto-forno e argila calcinada
Tipo e teor de material carbonático	2	Resíduo da serragem de mármore Filer calcário
Idade (dias)	4	3 7 28 91

Fonte: O autor.

Quadro 5 - Variáveis de controle da pesquisa.

Variáveis de controle	Quantidade
Origem dos materiais e amostragem Procedimento de preparo (secagem, destorroamento e moagem) Finura Homogeneização Tipo de cimento (CP V-ARI) Percentual de substituição do cimento (0,45) Relação a/c (0,48) Procedimento de moldagem dos corpos-de-prova Cura dos corpos-de-prova Equipamentos utilizados para ensaios mecânicos	10

Fonte: O autor.

As variáveis de resposta consideradas na pesquisa estão apresentadas no Quadro 6 e compreendem as características físicas, químicas, mineralógica, propriedade mecânica, fator de eficiência cimentícia e a intensidade de emissão de GEE.

Quadro 6 - Variáveis de resposta da pesquisa.

Variáveis de resposta		Quantidade
Características Físicas	Finura Superfície específica Tempo de início e fim de pega Expansibilidade Distribuição granulométrica	5
Características Químicas	Resíduo insolúvel Perda ao fogo Percentual de trióxido de enxofre Percentual de óxido de magnésio	4
Característica Mineralógica	Composição mineralógica	1
Propriedade mecânica	Resistência à compressão	1
Avaliação da eficiência cimentícia (fator k)	Fator de eficiência cimentícia	1
Avaliação do desempenho ambiental	Intensidade de emissão de GEE (CO _{2eq})	1

Fonte: O autor.

3.1.2 Planejamento experimental estatístico e análise estatística dos resultados

Considerando a hipótese de normalidade da distribuição dos dados, o tamanho de amostra para o ensaio de resistência à compressão das argamassas é obtido a partir da Equação 2 (BOLFARINE; DE OLIVEIRA BUSSAB, 2005).

$$n = \left(\frac{CV * Z_{\alpha/2}}{E} \right)^2 \quad \text{Equação 2}$$

Onde:

n: tamanho da amostra;

$Z_{\alpha/2}$: abscissa padrão da curva normal e igual a 1,96 para $\alpha=0,05$ (O intervalo de confiança igual a 95% e, conseqüentemente, um nível de significância de 5%);

CV: coeficiente de variação da amostra 6%; e

E: erro admitido fixado em 5%.

Com estes parâmetros, o número de corpos-de-prova da amostra deve ser no mínimo igual a 5,53, ou seja, seis exemplares para análise. O desvio relativo máximo permitido pela ABNT NBR 7215: 2019 é de 6%. Caso seja superior a esse valor, esta mesma norma recomenda calcular nova média desconsiderando o valor discrepante.

A análise estatística dos resultados médios de resistência à compressão foi realizada no software IBM SPSS statistics com o auxílio de ferramenta de análise de variância

(ANOVA) de modo a determinar estatisticamente se a resistência à compressão é alterada de maneira significativa com a substituição do fíler calcário por resíduo da serragem de mármore. Além disso, foi investigada a significância da interação entre os constituintes dos cimentos nas idades de 3, 7, 28 e 91 dias e a resistência à compressão. Por fim, os pós-testes de Tukey e Duncan foram realizados para identificar as diferenças significativas na resistência à compressão entre os cimentos nas idades de 3, 7, 28 e 91 dias.

Para avaliação da granulometria a laser e da mineralogia das fases hidratadas foi realizado um estudo qualitativo, uma vez que as análises são pontuais e realizadas em pequenas amostras.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

3.2.1 Cimento *Portland* CP V-ARI

O cimento *Portland* de Alta Resistência Inicial (CP V-ARI) utilizado na pesquisa é constituído por aproximadamente 89% de clínquer, 6% de fíler calcário e 5% de gipsita, com base em informação do fabricante. Este cimento foi selecionado por apresentar a maior quantidade de clínquer dentre os cimentos normalizados e comercializados no Brasil. Os sacos de cimento CP V-ARI foram recebidos, armazenados na câmara seca em um *pallet* e colocados em 3 sacos plásticos. Com o objetivo de obter uma amostra representativa para os ensaios de caracterização, foi retirado cimento de toda a seção vertical, seguindo a ABNT NBR 10007:2004.

Os resultados das características físicas do CPV – ARI estão apresentadas no Quadro 7. A superfície específica Blaine do cimento atendeu ao indicado por Neville (2016) para cimento *Portland* de alta resistência inicial (entre 450 e 600 m²/kg). A massa específica apresentou valor idêntico ao encontrado por Menezes *et al.* (2018). O percentual retido na peneira nº 325 do cimento CP V-ARI utilizado foi de 2,2%.

Quadro 7 - Resultado das características físicas do CP V-ARI.

Método de ensaio	Resultado
Superfície específica de Blaine (ABNT NBR 16372:2015)	485,78 m ² /kg
Massa específica (ABNT NBR 16605:2017)	3,11 g/cm ³
Material retido na peneira nº 325 (ABNT NBR 15894-3:2010)	2,2 %

Fonte: O autor, a partir de ensaios realizados no LEMAC - Laboratório de Ensaios em Materiais de Construção da UFES

Na Tabela 1, encontram-se os requisitos e critérios estabelecidos pela ABNT NBR 16697:2018 para cimento Portland de Alta Resistência Inicial, bem como os resultados para o cimento utilizado.

Tabela 1 - Requisitos e critérios do cimento *Portland* CP V-ARI.

Norma	Característica/propriedade	Crítérios	Resultado	
ABNT NBR NM 15:2012	Resíduo insolúvel (RI)	≤ 3,5%	0,88%	
ABNT NBR NM 18:2012	Perda ao fogo (PF)	≤ 6,5%	3,74%	
ABNT NBR NM 14:2012	Óxido de Magnésio (MgO)	≤ 6,5%	2,29%	
ABNT NBR NM 16:2012	Trióxido de Enxofre (SO ₃)	≤ 4,5%	3,04%	
ABNT NBR 11579:2013	Resíduo na peneira 75 µm	≤ 6,0%	0,03%	
ABNT NBR 16607:2018	Tempo de início de pega	≥ 60 min	130 min	
	Tempo de fim de pega	≤ 600min	190 min	
ABNT NBR 11582:1991 ^a	Expansibilidade a quente	≤ 5,0mm	0,0 mm	
ABNT NBR 7215:1996	Resistência à compressão	1 dia	≥ 14 MPa	25,90 MPa
		3 dias	≥ 24 MPa	31,98 MPa
		7 dias	≥ 34 MPa	40,42 MPa

Fonte: O autor, a partir de ensaios realizados no LEMAC - Laboratório de Ensaios em Materiais de Construção da UFES.

A Tabela 2 apresenta a composição química do cimento *Portland* CP V-ARI, obtida por fluorescência de raios X (FRX), utilizando pastilhas prensadas no equipamento *NexGo* da *Rigaku*. Os óxidos predominantes foram o CaO e o SiO₂, que somam mais de 76% do total de óxidos, o que também foi verificado por Hoppe Filho *et al.* (2015).

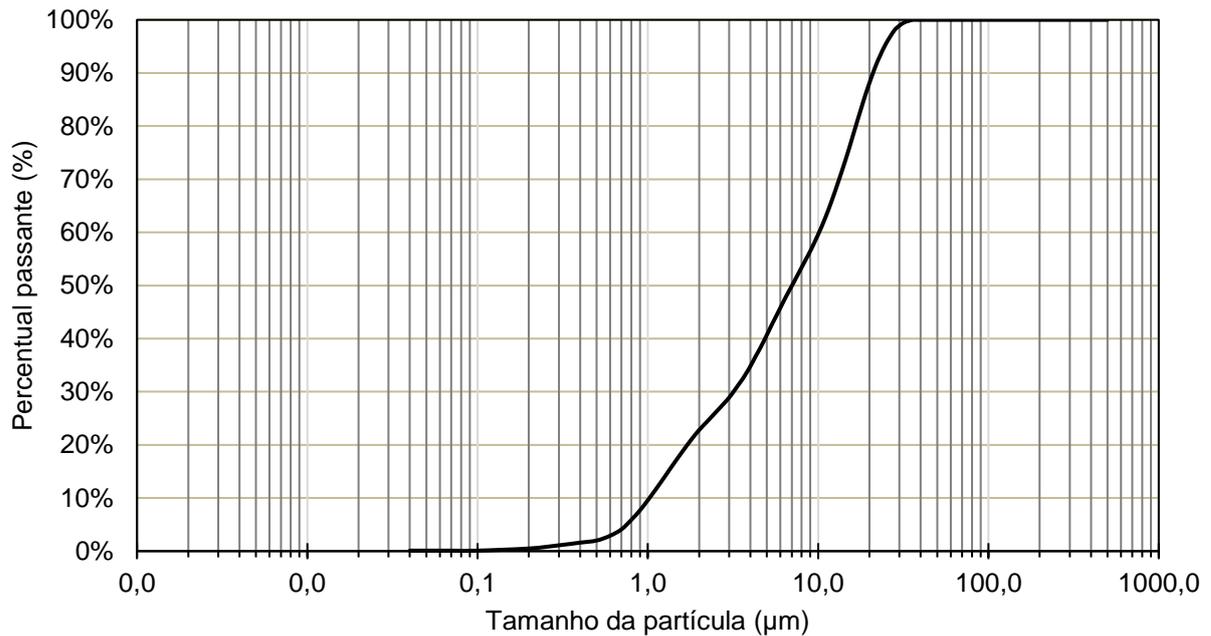
Tabela 2 - Composição química do cimento *Portland* CP V-ARI.

Constituinte	Teor (%)	Constituinte	Teor (%)
CaO	58,0	K ₂ O	0,41
SiO ₂	18,1	Na ₂ O	-
Al ₂ O ₃	4,68	SO ₃	4,12
Fe ₂ O ₃	3,29	Perda ao Fogo	3,74
MgO	2,66		

Fonte: O autor, a partir de ensaio realizado no laboratório de uma indústria cimenteira.

A Figura 14 apresenta a distribuição granulométrica do cimento *Portland* de Alta Resistência Inicial, obtida por meio do equipamento CILAS (*Compagnie Industrielle des Lasers*), modelo 1090 LD (*liquid & dry*) na Associação Brasileira de Cimento *Portland* (ABCP). Para 10%, 50% e 90% de materiais passantes, os diâmetros dos grãos do cimento foram 0,97 µm, 6,72 µm e 22,99 µm, respectivamente. O diâmetro médio do CP V-ARI obtido por média ponderada é de 9,90 µm.

Figura 14 - Distribuição granulométrica do cimento *Portland* CP V-ARI.



Fonte: o autor, a partir de ensaio realizado na ABCP - Associação Brasileira de Cimento Portland.

A distribuição granulométrica com grãos entre 8-24 μm resultam em melhores resultados de resistência à compressão (ZHANG *et al.*, 2011; PAINE, 2019). Partículas muito finas (abaixo de 8 μm) podem fornecer alta resistência inicial, no entanto o aumento da demanda de água afeta de forma indesejável as propriedades reológicas e as propriedades da pasta endurecida (ZHANG *et al.*, 2011). Já partículas com diâmetros maiores do que 24 μm apresentam menor demanda de água e de calor de hidratação, mas podem não ser completamente hidratadas. O CP V-ARI utilizado apresentou 42% das partículas entre 8-24 μm , 53% das partículas menores que 8 μm e 5% das partículas maiores que 24 μm .

3.2.2 Argila calcinada

A ABNT NBR 12653:2014 estabelece que materiais pozolânicos são silicosos ou sílico-aluminoso que, sozinhos possuem pouca ou nenhuma propriedade ligante, mas que, quando finamente divididos e na presença de água, reagem com hidróxido de cálcio à temperatura ambiente e formam compostos com propriedades ligantes. Sob condições controladas de calcinação e a depender de sua composição química e mineralógica, a argila calcinada pode ser classificada como uma adição pozolânica, se atender às exigências normativas.

A argila calcinada desta pesquisa foi obtida após ser calcinada pela fábrica de cimento. Devido à importância da finura para as reações de hidratação

(LOTHENBACH; SCRIVENER; HOOTON, 2011), a argila calcinada foi moída em um moinho de bolas com aproximadamente 50kg de carga e 60 rotações por minuto, em frações padrão de massa de 5kg (MENDES, 2020).

Ainda que o estudo de Mendes (2020) tenha utilizado argila calcinada com até 26% de material retido na peneira nº 325, com resultados que atenderam à ABNT NBR 16697:2018, nesta pesquisa foram seguidas as recomendações de Ferreira *et al.* (2019) que indicam a quantidade máxima de 20% \pm 3% de material retido na peneira nº 325. Com o período de 5h30min de moagem, o material retido na peneira nº 325 foi de 19,89%. Após a recomendação ao percentual retido ser atingido, a argila calcinada foi homogeneizada, quarteada, e foi separada uma amostra representativa para os ensaios de caracterização.

Os resultados das características físicas da argila calcinada desta pesquisa estão apresentados no Quadro 8. A argila calcinada apresentou 19,89% de material retido na peneira nº 325 e a massa específica atendeu ao intervalo de 2,17 a 2,54 g/cm³ de argilas caulinitas da pesquisa de TIRONI *et al.* (2013).

Quadro 8 - Resultado das características físicas da argila calcinada.

Método de ensaio	Resultado
Superfície específica Blaine (ABNT NBR 16372:2015)	1483,11 m ² /kg
Massa específica (ABNT NBR 16605:2017)	2,44 g/cm ³
Material retido na peneira nº 325 (ABNT NBR 15894-3:2010)	19,89 %

Fonte: O autor, a partir de ensaios realizados no LEMAC - Laboratório de Ensaio em Materiais de Construção da UFES

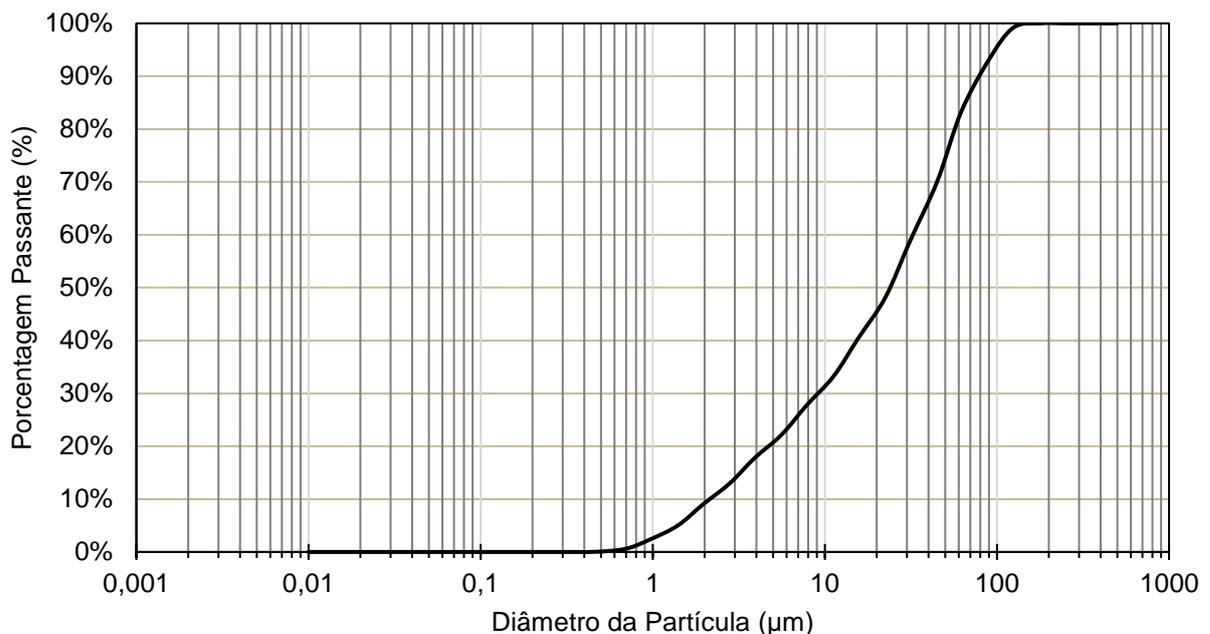
A superfície específica pelo método de Blaine encontrada foi maior do que a de argilas calcinadas a temperaturas de 550 e 650°C do estudo de Yanguatin *et al.* (2019), que variou de 491,8 a 804,9 m²/g.

Os resultados das pesquisas de Tironi *et al.* (2017), Yanguatin *et al.* (2019) e Rodriguez e Tobon (2020) indicaram que o aumento da superfície específica não tem relação direta com o diâmetro médio da partícula da argila calcinada. A redução ou aumento das dimensões médias das partículas nas argilas está ligado ao efeito contração e agregação no decorrer da calcinação (YANGUATIN *et al.*, 2019), pois as partículas desidroxiladas tendem a se agregar, produzindo grãos porosos com maior superfície específica. Além disso, a superfície específica pelo método de Blaine não

fornece valores confiáveis com resultados acima de 600 m²/g (SCRIVENER; SNELLINGS; LOTHENBACH, 2018).

A Figura 15 apresenta a distribuição granulométrica da argila calcinada, obtida a partir do equipamento *Mastersizer 2000* da *Malvern* via software *Hydro 2000MU*. Yanguatin *et al.* (2019) moeram cinco argilas calcinadas para substituir parcialmente o clínquer e alcançaram, para 10%, 50% e 90% de material passante, variação de diâmetro entre 1,68 a 2,55 µm, 11,41 a 17,64 µm e 38,02 a 105,2 µm, respectivamente. A argila calcinada utilizada nesta pesquisa apresentou, para 10%, 50% e 90% de materiais passantes, diâmetros dos grãos de 2 µm, 25 µm e 80 µm, respectivamente. Sendo assim, a argila calcinada utilizada na pesquisa pode ser considerada adequada para substituir o clínquer.

Figura 15 - Distribuição granulométrica da argila calcinada.



Fonte: O autor, a partir do ensaio realizado no Laboratório de Oceanografia Geológica da UFES.

A quantificação do potencial reativo da argila calcinada é baseada em métodos diretos e indiretos. O Chapelle modificado é um método direto que determina a capacidade da pozolana em fixar cal para a formação de compostos hidratados em ensaio acelerado. O Chapelle modificado da argila calcinada utilizada nesta pesquisa foi realizado na ABCP (Associação Brasileira de Cimento *Portland*) de acordo com a ABNT NBR 15895:2010. A argila calcinada utilizada apresenta consumo de 585,58 Ca(OH)₂/g de argila calcinada, sendo superior ao mínimo determinado por Raverdy *et*

al. (1980) para a classificação como material pozolânico, que é de 436 mg Ca(OH)₂/g de material ensaiado.

A Tabela 3 apresenta a composição química da argila calcinada, obtida por fluorescência de raios X, no equipamento *NexGo* da *Rigaku*, utilizando pastilhas prensadas. A composição química da argila calcinada estudada revelou ser semelhante às argilas calcinadas da América do Sul estudadas por Avet e Scrivenner (2018). A ABNT NBR 12653:2014 exige que as argilas calcinadas contenham mais de 70% de óxido de silício, óxido de alumínio e óxido de ferro para serem utilizadas como adições minerais.

Tabela 3 - Composição química da argila calcinada.

Constituinte	Teor (%)	Constituinte	Teor (%)
CaO	1,2	K ₂ O	0,31
SiO ₂	59,3	Na ₂ O	-
Al ₂ O ₃	31,9	SO ₃	0,83
Fe ₂ O ₃	4,00	Perda ao fogo	2,46
MgO	-		

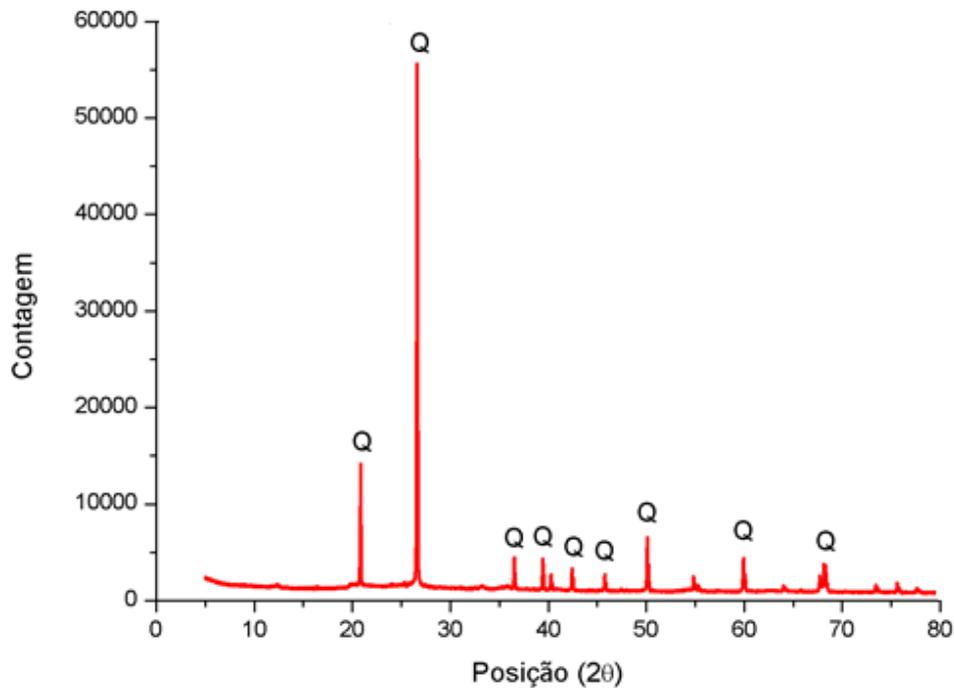
Fonte: O autor, a partir de ensaio realizado no laboratório de uma indústria cimenteira.

A temperatura de calcinação da argila utilizada nesta pesquisa foi entre 450°C e 500°C. De acordo com Silva, Battagin e Gomes (2017), quando tratadas à temperatura entre 500°C e 900°C, determinadas argilas adquirem a capacidade de reagirem com o hidróxido de cálcio. Segundo Avet *et al.* (2016), para ser utilizada como pozolana, a argila deve possuir percentual de caulinita superior a 40% antes da calcinação. Entretanto, Yanguatin *et al.* (2019) evidenciaram que as argilas com teores de caulinita variando de 20 a 30% podem ser utilizadas como adição mineral em substituição ao clínquer. As argilas com teor de caulinita variando de 20 a 30%, após calcinadas fixaram entre 32 e 42% de hidróxido de cálcio aos 28 dias, ao passo que as argilas com teor de caulinita entre 50 a 60% fixaram entre 40 e 50% de hidróxido de cálcio.

A argila utilizada na produção de argila calcinada desta pesquisa possuía um teor de caulinita de 32,02%, sendo este valor informado pela indústria cimenteira fornecedora. Apesar da temperatura de calcinação e o teor de caulinita estarem a baixo do recomendado na revisão de literatura (AVET *et al.*, 2016), esta argila calcinada atende às exigências para emprego como pozolanas na substituição do clínquer, o que justifica a sua caracterização e avaliação nesta pesquisa.

A Figura 16 apresenta o difratograma de raios X da argila calcinada desta pesquisa. Os picos foram identificados usando o software X'Pert HighScore Plus 3.0. A difração de raios X ($CuK\alpha$) revelou a presença de um halo vítreo próximo de 20° (2θ) e o quartzo (Q) como fase cristalina predominante.

Figura 16 - Difratograma de raios X da argila calcinada.



Fonte: O autor, a partir de ensaio realizado no LABPETRO - Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento de Metodologias para Análise de Petróleos da UFES.

3.2.3 Escória de alto-forno

A escória de alto-forno desta pesquisa foi moída pelo fabricante de cimento até a finura utilizada comercialmente na produção de cimento Portland de Alto Forno (CP III). Após o recebimento, a escória de alto-forno foi homogeneizada, quarteada em lona plástica, e foi então, retirada uma amostra representativa para os ensaios de caracterização. Os resultados das características físicas da escória de alto-forno desta pesquisa estão apresentados no Quadro 9.

Quadro 9 - Resultado das características físicas da escória de alto-forno.

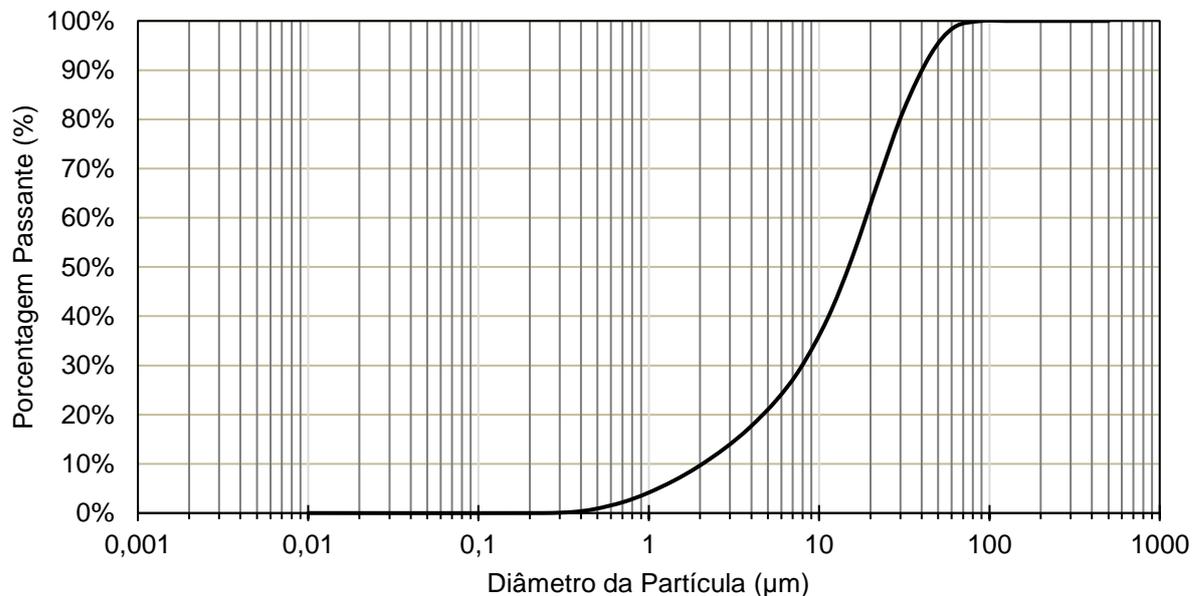
Método de ensaio	Resultado
Material retido na peneira nº 325 (ABNT NBR 15894-3:2010)	0,4%
Superfície específica de Blaine (ABNT NBR 16372:2015)	403,43 m ² /kg
Massa específica (ABNT NBR 16605:2017)	2,91 g/cm ³

Fonte: O autor, a partir de ensaios realizados no LEMAC - Laboratório de Ensaio em Materiais de Construção da UFES.

A superfície específica determinada pelo método de Blaine atendeu às recomendações de Silva, Battagin e Gomes (2017) para que esteja entre 400 e 500 m²/kg. O resultado de massa específica apresentou valor idêntico ao encontrado por Mendes (2020) e o percentual de material retido na peneira nº 325 µm de 0,4% foi semelhante ao encontrado por Silva, Battagin e Gomes (2017).

A Figura 17 apresenta a distribuição granulométrica da escória de alto-forno, obtida a partir do equipamento *Mastersizer 2000* da *Malvern* via software *Hydro 2000MU*. A escória de alto-forno utilizada na pesquisa teve 93,10% dos grãos abaixo de 45 µm e 39,67% abaixo de 10 µm. Para 10%, 50% e 90% de materiais passantes os diâmetros foram 2 µm, 15 µm e 40 µm, respectivamente.

Figura 17 - Distribuição granulométrica da escória de alto-forno.



Fonte: O autor, a partir do ensaio realizado no Laboratório de Oceanografia Geológica UFES.

Sabe-se que partículas de escória de alto-forno maiores que 45 µm são improváveis de se hidratarem, as partículas entre 10 e 45 µm contribuem para a resistência em idades avançadas, já partículas menores que 10 µm contribuem para a resistência até 28 dias de idades (SILVA, BATTAGIN, GOMES, 2017). Assim, a contribuição desta escória de alto-forno na evolução da resistência à compressão será mais significativa aos 28 dias de idade e em idades mais avançadas.

A ABNT NBR 16697: 2018 estabelece que a escória de alto-forno para emprego na produção de cimento deve ser de natureza básica, devendo atender à Equação 3.

$$\frac{\text{CaO} + \text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3}{\text{SiO}_2} > 1 \quad \text{Equação 3}$$

Onde:

CaO: porcentagem em massa do óxido de cálcio;

MgO: porcentagem em massa do óxido de magnésio;

Al₂O₃: porcentagem em massa de óxido de alumínio.

A escória de alto-forno utilizada nesta pesquisa apresenta relação CaO/SiO₂ igual 1,29, enquanto a relação $\frac{\text{CaO} + \text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3}{\text{SiO}_2}$ é igual a 1,76, atendendo às exigências da ABNT NBR 16697: 2018.

A Tabela 4 apresenta a composição química da escória de alto-forno, obtida por fluorescência de raios X (FRX), no equipamento *NexGo* da *Rigaku*, utilizando pastilhas prensadas. Os óxidos predominantes foram o CaO, o SiO₂, o Al₂O₃ e o MgO, que somam mais de 90% do total de óxidos, o que também foi verificado por Özbay *et al.* (2016), Silva, Battagin e Gomes (2017) e Matthes *et al.* (2018).

Tabela 4 - Composição química da escória de alto-forno.

Constituinte	Teor (%)	Constituinte	Teor (%)
CaO	48,8	MgO	7,37
SiO ₂	37,9	K ₂ O	0,41
Al ₂ O ₃	10,5	Na ₂ O	0,10
Fe ₂ O ₃	0,40	SO ₃	-

Fonte: O autor, realizado no laboratório de uma indústria cimenteira.

O Quadro 10 apresenta os resultados do grau de vitrificação e o índice de refração da escória de alto-forno utilizada na pesquisa. Os resultados indicaram elevado teor de vidro da escória de alto-forno e reforçam sua natureza básica.

A presença da fase vítrea é identificada pela existência de um halo amorfo no Difratograma de raios X e sua quantificação se dá pela contagem da fase cristalina por microscopia óptica (SILVA; BATTAGIN; GOMES, 2017). O grau de vitrificação e o índice de refração, por estarem relacionados com a fase vítrea da escória de alto-forno, são importantes indicadores de sua reatividade. O método utilizado para obter o índice de refração é a linha Beck com microscopia de luz transmitida com luz polarizada, comparando o índice de refração do material com placas com índice de refração conhecido.

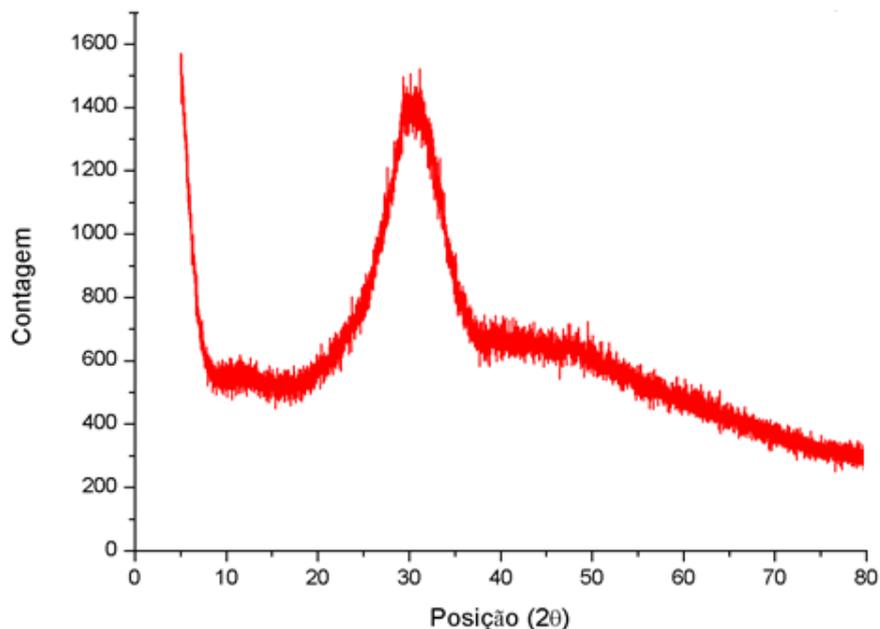
Quadro 10 - Características da escória de alto-forno utilizada na pesquisa.

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

Fonte: o autor, a partir de ensaio realizado na ABCP - Associação Brasileira de Cimento Portland.

A Figura 18 apresenta o difratograma de raios X da escória de alto forno. A difração de raios X ($\text{Cu } \text{K}\alpha$) revelou a presença do halo vítreo típico na proximidade dos 30° (2θ).

Figura 18 - Difratograma de raios X da escória de alto-forno.



Fonte: O autor, realizado no Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento de Metodologias para Análise de Petróleos da UFES.

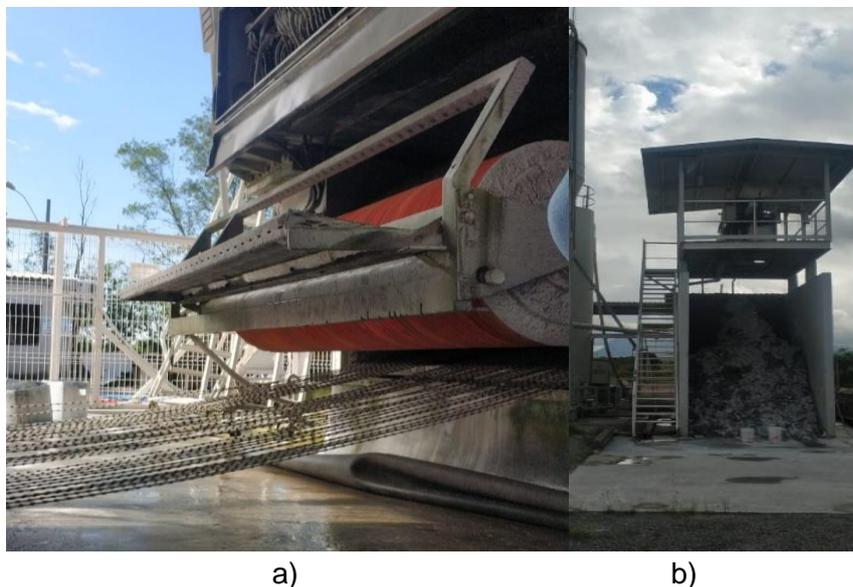
3.2.4 Resíduo da serragem de mármore

O resíduo da serragem de mármore utilizado nesta pesquisa é proveniente da serragem em tear multifio diamantado em uma empresa localizada em Cachoeiro de Itapemirim, Espírito Santo. Após o corte, o resíduo foi direcionado até decantadores e, em seguida, encaminhado ao filtro prensa para redução da umidade e coleta. A Figura 19 apresenta o tear (a) e o filtro prensa (b).

Para o desenvolvimento desta pesquisa, o resíduo da serragem de mármore foi coletado utilizando tonéis plásticos de 15 litros, segundo procedimentos descritos na ABNT NBR 10007: 2004, evitando a contaminação. Após a chegada no LEMAC, o

resíduo foi triturado, utilizando uma colher para criar pequenos blocos, seco em estufa a $100\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ até constância de massa e destorroado manualmente no pilão.

Figura 19 - Tear multifio diamantado e o filtro prensa para redução de umidade do material.



Fonte: O autor.

O resíduo destorroado foi homogeneizado, conforme estabelecido na ABNT NBR 10007: 2004, com a disposição do material em uma lona plástica inerte. Em seguida, foi realizado o quarteramento, conforme a Figura 20, e separada uma amostra representativa do resíduo para a realização dos ensaios de caracterização.

Figura 20 - Representação esquemática do quarteramento.



Fonte: O autor.

Os ensaios de caracterização do resíduo da serragem de mármore foram realizados com o objetivo determinar as características físicas, químicas e mineralógicas, visando ao uso do material como substituto parcial do clínquer Portland.

Os resultados das características físicas do resíduo da serragem de mármore estão apresentadas no Quadro 11. A superfície específica determinada pelo método de

Blaine e a massa específica do resíduo da serragem de mármore atendeu ao indicado nas pesquisas de Aruntaş *et al.* (2010), Mashaly *et al.* (2016), Buyuksagis, Uygunoglu e Tatar (2017), Aydin e Arel (2019) e Benjeddou *et al.* (2020).

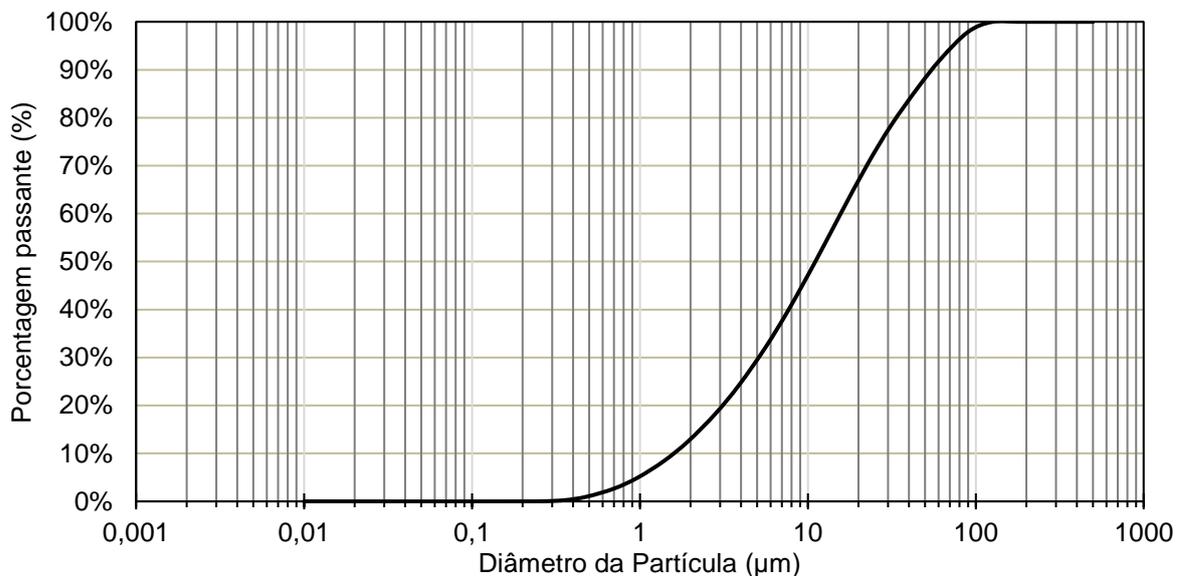
Quadro 11 - Resultado das características físicas do resíduo da serragem de mármore utilizado nesta pesquisa.

Método de ensaio	Resultado
Superfície específica de Blaine (ABNT NBR 16372:2015)	540,77 m ² /kg
Massa específica (ABNT NBR 16605:2017)	2,71 g/cm ³
Material retido na peneira nº 325 (ABNT NBR 15894-3:2010)	12,6 %

Fonte: O autor, a partir de ensaios realizados no LEMAC - Laboratório de Ensaio em Materiais de Construção da UFES.

A Figura 21 apresenta a distribuição granulométrica do resíduo da serragem de mármore, obtida a partir do equipamento *Mastersizer 2000* da *Malvern* via software *Hydro 2000MU*. O resíduo da serragem de mármore apresentou para 10%, 50% e 90% de materiais passantes os diâmetros dos grãos de 1,6 µm, 12 µm e 52 µm, respectivamente. Estes valores atenderam ao intervalo de 1-2 µm, 3-20 µm e 20-70 µm, respectivamente, recomendado por Benjeddou *et al.* (2020) para utilização desse resíduo em cimentos.

Figura 21 - Distribuição granulométrica do resíduo da serragem de mármore.

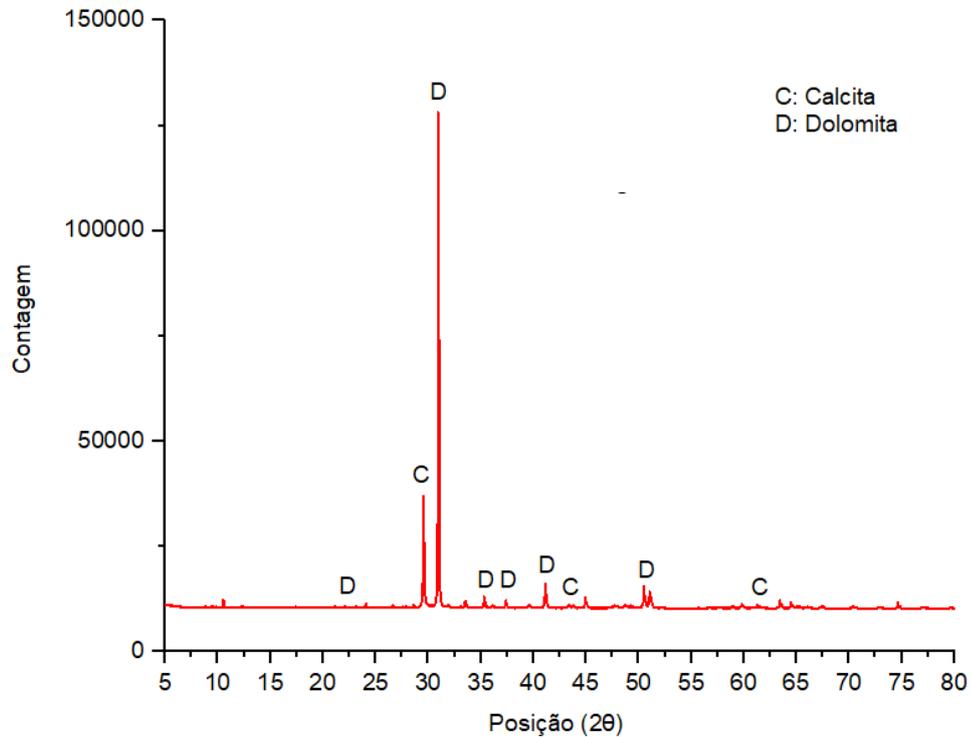


Fonte: O autor, a partir de ensaio realizado no LaboGeo - Laboratório de Oceanografia Geológica da UFES.

A Figura 22 apresenta o difratograma de raios X do resíduo da serragem de mármore. Os picos foram identificados usando o software *X'Pert HighScore Plus 3.0*. A difração

de raios X (Cu $k\alpha$) revelou fases cristalinas calcita (C) e dolomita (D), como predominantes.

Figura 22 - Difratoograma de raios X do resíduo da serragem de mármore.



Fonte: O autor, a partir de ensaio realizado no LABPETRO - Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento de Metodologias para Análise de Petróleos da UFES.

A Tabela 5 apresenta a composição química do resíduo da serragem de mármore, obtida por fluorescência de raios X (FRX), no equipamento *NexGo* da *Rigaku*, utilizando pastilhas prensadas. Os óxidos de cálcio e magnésio foram os mais predominantes no material ensaiado.

Tabela 5 - Composição química do resíduo da serragem de mármore utilizado na pesquisa.

Constituinte	Teor (%)	Constituinte	Teor (%)
CaO	47,20	K ₂ O	-
SiO ₂	8,22	Na ₂ O	-
Al ₂ O ₃	1,52	SO ₃	0,38
Fe ₂ O ₃	0,50	Perda ao fogo	37,31
MgO	21,8	CaCO ₃ (%)	84,29

Fonte: O autor, a partir do ensaio realizado no laboratório de uma indústria cimenteira.

A ABNT NBR 16697:2018 indica que o material carbonático utilizado como adição mineral deve ter no mínimo 75% de carbonato de cálcio (CaCO₃). O teor de carbonato de cálcio é calculado a partir da divisão do teor de CaO por 0,56 (ABNT, 2018). O

resíduo da serragem de mármore desta pesquisa possui 84,29% de CaCO_3 , atendendo ao item 5.1.2 da ABNT NBR 16697:2018.

3.2.5 Fíler calcário

O filer calcário desta pesquisa foi moído pelo fabricante de cimento até a finura utilizada na fabricação do cimento. Após o recebimento, o filer calcário foi homogeneizado, quarteado, e extraído uma amostra representativa para os ensaios de caracterização. Os resultados das características físicas do filer calcário estão apresentados no Quadro 12.

A superfície específica, determinada pelo método de Blaine, atendeu às recomendações de Samchenko, Larsen e Gurkin (2019) para que esteja entre 300 e 450 m^2/kg . Neste intervalo, o filer calcário pode substituir até 15% do clínquer sem alterar significativamente a resistência à compressão e a trabalhabilidade. O resultado de massa específica apresentou valor próximo ao encontrado por BRIKI *et al.* (2021).

Quadro 12 - Resultado das características físicas do filer calcário utilizado.

Método de ensaio	Resultado
Superfície específica de Blaine (ABNT NBR 16372:2015)	380,72 m^2/kg
Massa específica (ABNT NBR 16605:2017)	2,69 g/cm^3
Material retido na peneira nº 325 (ABNT NBR 15894-3:2010)	1,15 %

Fonte: O autor, a partir de ensaios realizados no LEMAC - Laboratório de Ensaios em Materiais de Construção da UFES.

A Tabela 6 apresenta a composição química do filer calcário, onde é possível observar que os óxidos de cálcio e de magnésio são os predominantes. O teor de carbonato de cálcio é calculado a partir da divisão do teor de CaO por 0,56 (ABNT, 2018). Assim, o filer calcário apresentou 84,82% de carbonato de cálcio, que é superior ao valor mínimo de 75% determinado pela ABNT NBR 16697:2018.

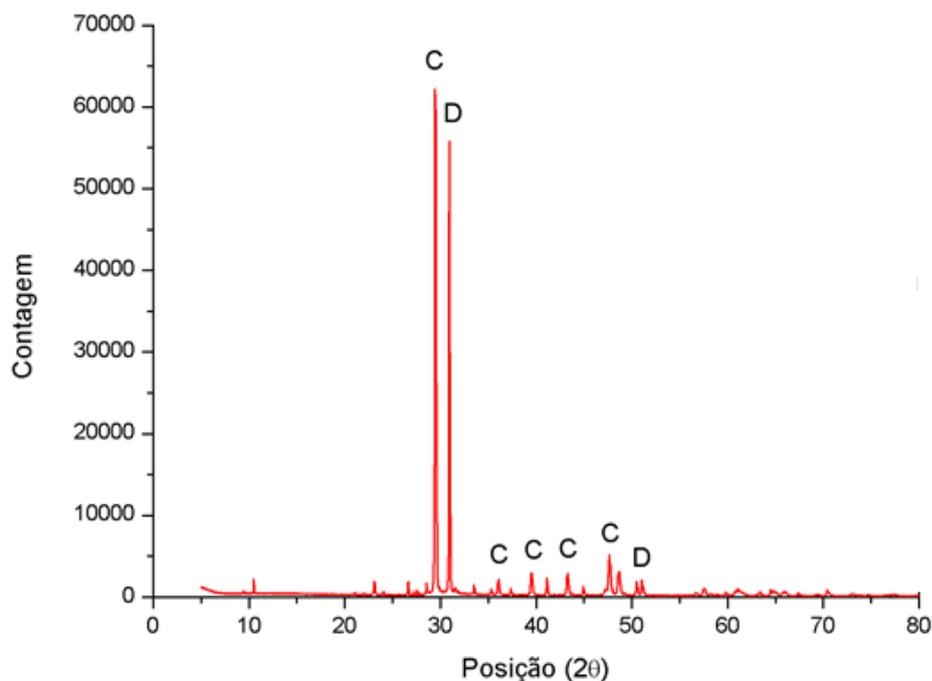
Tabela 6 - Composição química do filer calcário obtida por fluorescência de raios X.

Constituinte	Teor (%)	Constituinte	Teor (%)
CaO	47,50	K_2O	0,08
SiO_2	1,50	Na_2O	-
Al_2O_3	0,33	SO_3	0,04
Fe_2O_3	-	Perda ao fogo	34,21
MgO	5,92	CaCO_3 (%)	84,82

Fonte: O autor, a partir do ensaio realizado no laboratório de uma indústria cimenteira.

A Figura 23 apresenta o difratograma de raios X do fíler calcário. Os picos foram identificados usando o software X'Pert HighScore Plus 3.0. A difração de raios X (Cu $\text{K}\alpha$) revelou a calcita (C) e a dolomita (D), como fases cristalinas principais.

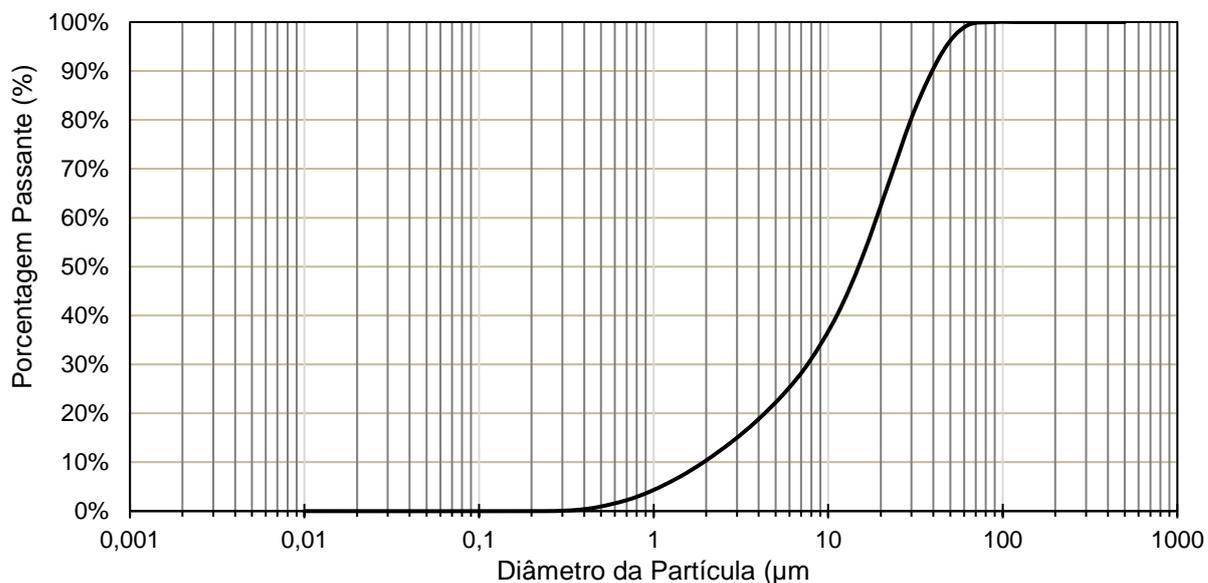
Figura 23 - Difratograma de raios X do fíler calcário utilizado nesta pesquisa.



Fonte: O autor, a partir de ensaio realizado no LABPETRO - Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento de Metodologias para Análise de Petróleos da UFES.

A Figura 24 apresenta a distribuição granulométrica do fíler calcário, obtida a partir do equipamento *Mastersizer 2000* da *Malvern* via software *Hydro 2000MU*.

Figura 24 - Distribuição granulométrica do Fíler calcário utilizado na pesquisa.



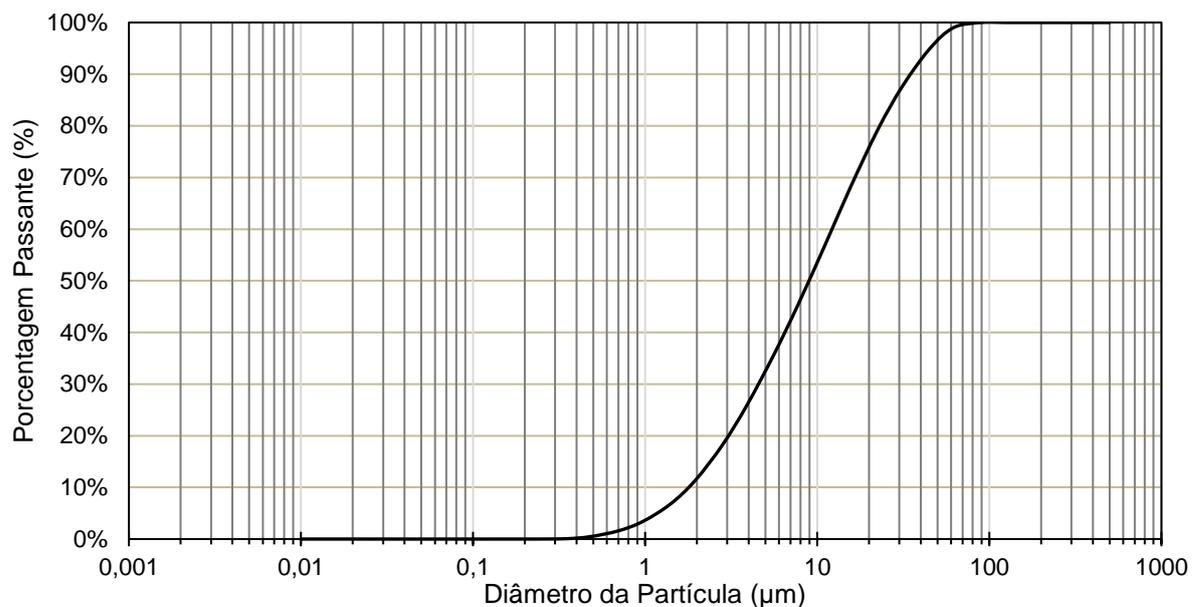
Fonte: O autor, a partir do ensaio realizado no Laboratório de Oceanografia Geológica da UFES.

3.2.6 Gipsita

A gipsita ou sulfato de cálcio dihidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) foi fornecida com uma granulometria muito superior à do cimento *Portland*. Com o objetivo de atingir finura próxima à do CP V-ARI, a gipsita foi moída em um moinho de argolas com frações 100 gramas, até alcançar menos de 0,32% de material retido na peneira 75 μm . Após a moagem por dois minutos no moinho de argola, a gipsita apresentou 0,05% de material retido na peneira de 75 μm . A gipsita utilizada nesta pesquisa é constituída por 34,9% de SO_3 e possui massa específica de 2,33 m^2/kg .

A Figura 25 apresenta a distribuição granulométrica da gipsita utilizada nesta pesquisa. Para 10%, 50% e 90% de materiais passantes, os diâmetros das partículas de gipsita foram 1,8 μm , 9,5 μm e 35 μm , respectivamente.

Figura 25 - Distribuição granulométrica da gipsita utilizada nesta pesquisa.



Fonte: O autor, a partir do ensaio realizado no Laboratório de Oceanografia Geológica UFES.

3.2.7 Água

A ABNT NBR 15900-1:2009 estabelece que, quando a água for proveniente de concessionária, não há necessidade de realizar ensaios para produção de argamassa ou concreto. A água utilizada na pesquisa foi oriunda da CESAN (Companhia Espírito Santense de Saneamento), concessionária do município de Vitória, Espírito Santo.

3.2.8 Areia

A ABNT NBR 7214:2015 especifica a areia padrão IPT para ser usada na execução de ensaios em cimento. Esta areia possui 4 (quatro) frações: grossa ($2,4\text{mm} < \text{material}$

retido<1,2mm), média grossa (1,2mm<material retido<0,6mm), média fina (0,6mm<material retido<0,3mm) e fina (0,3mm<material retido<0,15mm).

3.3 DETERMINAÇÃO DOS TEORES DOS CONSTITUINTES DOS CIMENTOS

Os percentuais de substituintes para composição dos cimentos foram definidos com base nas informações e dados obtidos em normas consultadas e artigos durante a revisão da literatura (ADU-AMANKWAH *et al.*, 2018; KRISHNAN *et al.*, 2018; SCRIVENER *et al.*, 2018). Os cimentos ternários e quaternários estudados estão apresentados na Tabela 7, com as porcentagens em massa de seus constituintes.

Com a intenção de facilitar a visualização dos constituintes, foi definida uma letra para retratar cada material estudado. As letras foram definidas com base na denominação em inglês, de forma que foi adotada a letra “M” de *marble sawdust waste* para o resíduo da serragem de mármore, a letra “C” de *calcined clay* para argila calcinada, a letra “B” de *blast furnace slag* para escória de alto-forno e a letra “L” de *limestone filler* para o filer calcário.

Tabela 7 - Os materiais constituintes dos cimentos em porcentagem de massa.

Nomenclatura adotada para o cimento	Clínquer + gipsita	Material carbonático		Escória de alto-forno	Argila calcinada
		Fíler calcário	Resíduo da serragem de mármore		
BM	55%	3,4%	11,6%	30%	-
CM	55%	3,4%	11,6%	-	30%
CBM	55%	3,4%	11,6%	10%	20%
BL	55%	15%	-	30%	-
CL	55%	15%	-	-	30%
CBL	55%	15%	-	10%	20%

Fonte: O autor.

A combinação de adições minerais permite melhorar o desempenho mecânico e a durabilidade de argamassas e concretos, sobretudo em decorrência de melhorias na microestrutura (MEDJIGBODO, 2018, KHODABAKHSHIAN *et al.*, 2018). Contudo, a substituição de clínquer por um alto teor de adições minerais pode levar a queda significativa da resistência à compressão, ao aumento da porosidade e a perdas importantes de durabilidade. Não existe um consenso sobre o valor ótimo de substituição de clínquer de modo a atender às exigências de sustentabilidade e o desempenho esperado dos ligantes na produção de concretos e argamassas.

Estudos recentes, como os de Bohac *et al.* (2014), Da Silva *et al.* (2015), Adu-Amankwah *et al.* (2018), Maraghechi *et al.* (2018) e Scrivener *et al.* (2018), verificaram que percentuais de clínquer próximos de 50%, com a utilização de argila calcinada, cinza volante, escória de alto-forno e material carbonático como substitutos parciais do clínquer, pode apresentar propriedades mecânicas adequadas às práticas de mercado, com maior durabilidade, menor impacto ambiental e menor custo de produção.

Scrivener *et al.* (2018) e Dhandapani *et al.* (2018) estudaram o cimento LC³, constituído por com 50% clínquer, 5% sulfato de cálcio, 30% argila calcinada e 15% fíler calcário. Os resultados técnicos, ambientais e econômicos obtidos foram animadores, e, em 2017, o LC³ foi normalizado pela Oficina Nacional de Normalización de Cuba na NC 1208:2017 – Cemento Ternario - Especificaciones.

Krishnan *et al.* (2018) investigaram a substituição de 45% da massa do clínquer por 30% de argila calcinada e 15% de material carbonático e alcançaram resistência à compressão próxima à do cimento *Portland* aos 28 dias. Além disso, esses autores concluíram que o resíduo da serragem de mármore pode ser fonte de carbonato de cálcio, da mesma forma que o fíler calcário, para produção de monocarboaluminato de cálcio hidratado e de hemicarboaluminato de cálcio hidratado durante a hidratação do cimento. Ruiz-Sánchez, Sánchez-Polo e Rozalen (2019) indicaram que, ao utilizar o resíduo da serragem de mármore em cimentos, é recomendado que o percentual de substituição não seja superior a 20% do clínquer *Portland* para que as propriedades mecânicas e a durabilidade sejam atendidas.

Nos cimentos CM, BM e BCM, o emprego do resíduo da serragem de mármore como substituto do fíler calcário pode ser uma alternativa de interesse ambiental, particularmente quando em sinergia com a argila calcinada e a escória de alto-forno. Os cimentos propostos CM e CL possuem como referência Krishnan *et al.* (2018) e Sánchez Berriel *et al.* (2016), que utilizaram clínquer *Portland*, argila calcinada e resíduos da serragem de rochas ornamentais ou fíler calcário. Os teores de substituição do clínquer têm como referência a pesquisa de Scrivener *et al.* (2017), que utilizou 50% de clínquer 30% de argila calcinada (com cerca de 60% de caulinita), 15% de fíler calcário e 5% de gipsita.

Os cimentos BC e BL possuem como base a EN 197-1:2011, tendo como referência o CEM II/C-M (S-L) e o CEM II/C-M (S-LL). Esses cimentos possuem 50 a 64% de clínquer, 16 a 44% de escória de alto-forno e 6 a 20% de material carbonático. Além disso, os trabalhos de Adu-Amankwah *et al.* (2018), Arora *et al.* (2016) e Arora *et al.* (2015) investigaram cimentos substituindo até 50% do clínquer por escória de alto-forno e fíler calcário.

Os cimentos CBM e CBL possuem como base a EN 197-1:2011, tendo como referência o CEM II/A-M e o CEM II/B-M, que permitem o uso de todas as adições minerais previstas na supracitada norma. Os teores de substituição do clínquer têm como base resultados de pesquisa de Boháč *et al.* (2014), que concluíram ser possível a formulação de cimentos com substituição de 50% de clínquer por escória granulada de alto-forno, metacaulim e fíler calcário.

3.4 AVALIAÇÃO DAS CARACTERÍSTICAS DOS CIMENTOS

Para a avaliação das características químicas, físicas, mineralógicas e da propriedade mecânica dos cimentos, foram realizados ensaios no cimento anidro, nas pastas e nas argamassas. Os requisitos químicos que a ABNT NBR 16697:2018 define como obrigatórios são: o resíduo insolúvel (RI), a perda ao fogo (PF), o teor de óxido de magnésio (MgO) e o teor do trióxido de enxofre (SO₃). A ABNT NBR 16697:2018 define como requisitos físicos obrigatórios: a finura, o tempo de início de pega e a expansibilidade a quente. A propriedade mecânica que a ABNT NBR 16697:2018 define como obrigatória é a resistência à compressão de corpos-de-prova cilíndricos. A massa específica, superfície específica Blaine, a distribuição granulométrica e a composição mineralógica dos cimentos foram determinadas de maneira facultativa.

3.4.1 Métodos de ensaio em cimento anidro

3.4.1.1 Massa específica

A massa específica dos cimentos é determinada conforme a ABNT NBR 16605:2017, por meio do frasco volumétrico de Le Chatelier. Nesse método, a massa específica é determinada a partir do volume de um reagente deslocado ao submergir o material ensaiado, registrado com o auxílio de um frasco graduado. O reagente utilizado é a querosene, que não reage quimicamente com o material ensaiado.

3.4.1.2 *Superfície específica Blaine*

A superfície específica dos cimentos é determinada conforme a ABNT NBR 16372:2015, por meio do permeabilímetro de Blaine, uma vez que este é o método mais empregado pela indústria do cimento atualmente. A superfície específica é obtida a partir da determinação do tempo (t) necessário para uma determinada quantidade de ar atravessar uma camada compactada de cimento, sendo t proporcional à superfície específica da amostra ensaiada. O método assume que as partículas de cimento são esféricas e que a camada compactada de cimento é uniforme (ARVANITI, 2014).

3.4.1.3 *Finura – Resíduo na peneira de 75 µm*

A determinação do índice de finura foi realizada por meio da peneira de malha 75 µm (nº 200), conforme a ABNT NBR 11579:2013. O critério adotado foi baseado nas exigências para o cimento Portland de alto forno (CP III) e o Cimento Portland pozolânico (CP IV) da ABNT NBR 16697:2018, ou seja, igual ou inferior a 8%. A diferença entre dois resultados individuais da mesma amostra não pode ultrapassar 0,4%.

3.4.1.4 *Granulometria à laser*

A distribuição granulométrica e os diâmetros de partículas foram determinadas por difração a laser na ABCP (Associação Brasileira de Cimento *Portland*), no equipamento CILAS (*Compagnie Industrielle des Lasers*), modelo 1090 LD (*liquid & dry*). O método consiste na aferição da variação angular na intensidade da luz difundida quando um feixe laser interage com uma amostra dispersa em via úmida. Partículas maiores dispersam a luz em ângulos pequenos em relação ao feixe de laser, já as partículas menores dispersam a luz em ângulos grandes. Os dados sobre a intensidade da dispersão angular são utilizados para calcular o tamanho das partículas responsáveis por criar o padrão de dispersão (PALACIOS *et al.*, 2016). Salienta-se que o método considera as partículas esféricas, e, caso as partículas apresentem formas anisotrópicas, a granulometria a laser fornece resultados menos precisos.

3.4.1.5 *Teor de Resíduo Insolúvel*

O procedimento de determinação do resíduo insolúvel para os cimentos que possuem materiais pozolânicos está descrito na ABNT NBR NM 22:2012. A ABNT 16697:2018

não define um critério para o resíduo insolúvel para o Cimento Portland pozolânico (CP IV). Os cimentos CM, CBM, CL e CBL possuem teores de material pozolânico superiores a 15%, e, por esta razão, não foi definido um critério de resíduo insolúvel para estes cimentos.

Para os cimentos que não possuem materiais pozolânicos, o resíduo insolúvel é determinado de acordo com a NBR NM 15:2012. A avaliação quanto ao atendimento ao critério da ABNT NBR 16697:2018 foi feita apenas para os cimentos BM e BL. Devido ao elevado teor de escória de alto-forno, definiu-se que o resíduo insolúvel deve ser inferior ou igual a 5%, de forma semelhante ao cimento CP III. A diferença entre dois resultados individuais da mesma amostra não pode ultrapassar 0,11.

3.4.1.6 *Perda ao Fogo*

A perda ao fogo é determinada conforme a ABNT NBR NM 18:2012. Essa norma estabelece dois procedimentos para determinação da perda ao fogo em cimentos. O primeiro procedimento de referência deve ser aplicado a todos os tipos de cimentos, com exceção daqueles que contenham adições de escória de alto-forno. O segundo procedimento se aplica aos cimentos que contenham escória de alto-forno, com correção dos sulfatos.

O critério de perda ao fogo adotado foi baseado no cimento *Portland* composto com material carbonático (CP II-F), ou seja, igual ou inferior a 12,5%. Optou-se por usar esse critério por ser aplicado ao cimento normalizado com teor de material carbonático de 11 a 25%. A diferença entre dois resultados individuais da mesma amostra não pode ultrapassar 0,23%.

3.4.1.7 *Teor de óxido de magnésio (MgO)*

A ABNT NBR NM 14:2012 estabelece os processos de arbitragem para determinação do teor de óxido de magnésio (MgO). A ABNT NBR 16697:2018 indica que o teor de óxido de magnésio seja inferior a 6,5 % para o Cimento Portland comum (CP I e CP I – S), e Cimento Portland de alta resistência inicial (CPV – ARI), que foi o critério adotado na avaliação do teor de MgO dos cimentos estudados.

3.4.1.8 *Teor de trióxido de enxofre (SO₃)*

O teor de trióxido de enxofre é determinado conforme os procedimentos da ABNT NBR NM 16:2012. O critério adotado para avaliar o teor de SO₃ dos cimentos é que

ele seja inferior a 4,5%, valor estabelecido pela ABNT NBR 16697:2018 para todos os cimentos normalizados.

3.4.2 Métodos de ensaios em pastas

3.4.2.1 Tempo de pega

O tempo de pega foi determinado conforme a ABNT NBR 16607:2018. A pasta de consistência normal e o preenchimento dos moldes para a determinação dos tempos de pega foram realizados de acordo com a ABNT NBR 16606:2018.

O início da pega é contabilizado a partir do momento em que o cimento entra em contato com a água até o momento em que a agulha de Vicat penetra na pasta e estaciona a 6 ± 2 mm da placa-base do molde tronco-cônico. O critério adotado foi que o tempo de início de pega seja superior a 60 minutos, conforme estabelecido na ABNT NBR 16697:2018.

O tempo de fim de pega é contabilizado a partir do momento em que o cimento entra em contato com a água até o momento em que a agulha Vicat penetra 0,5 mm na pasta. O critério adotado foi que o tempo de fim de pega seja inferior a 720 minutos, conforme as exigências para o cimento Portland de alto forno (CP III) e para o cimento Portland pozolânico (CP IV), estabelecidas na ABNT NBR 16697:2018.

3.4.2.2 Expansibilidade a quente

A ABNT NBR 11582:2016 define o procedimento para a determinação da expansibilidade. O critério tem como base a ABNT NBR 16697:2018, que estabelece que a expansibilidade a quente seja inferior a 5 mm.

3.4.2.3 Difração de raios X

A identificação da composição mineralógica dos compostos hidratados foi realizada por meio de difração de raios X. Para tanto, foi moldado um corpo-de-prova para cada cimento. A mistura de cimento e água foi realizada por 2 min na argamassadeira a 1600 rpm (DURDZINSKI *et al.*, 2017). Os corpos-de-prova foram preparados colocando a pasta fresca em cilindros plásticos com altura de 0,5 mm e diâmetro de 3cm, sem desmoldante e sem adensamento. Os cilindros foram tampados e colocados em câmara úmida por 24 horas. Após este período, os corpos-de-prova foram desformados, imergidos com água e retornados a câmara úmida até 28 dias de idade (WINNEFELD; SCHOLER; LOTHENBACH, 2016). Atingida esta idade, os

corpos-de-prova cilíndricos foram retirados do recipiente com água e, na sequência, imersos em isopropanol por 7 dias para interromper a hidratação (KRISHNAN *et al.*, 2018). Após estas etapas, as amostras foram fragmentadas manualmente, peneirada na peneira nº 200 (75 μm) e o material passante armazenado em um dessecador a vácuo com sílica em gel.

Por fim, a amostra de cada cimento foi levada ao LABPETRO - Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento de Metodologias para Análise de Petróleos da UFES para realização da difração de raios X (Cu α), com variação do ângulo 2θ de 5 a 80°. A posição dos picos e as fases cristalinas foram identificadas usando o software X'Pert HighScore Plus 3.0.

3.4.3 Método de ensaio em argamassa

3.4.3.1 Resistência à compressão

A ABNT NBR 7215: 2019 define o procedimento do ensaio de resistência à compressão de corpos-de-prova cilíndricos de 50 mm de diâmetro e 100 mm de altura. A argamassa foi preparada utilizando o misturador mecânico do LEMAC - Laboratório de Ensaio em Materiais de Construção da UFES e a compactação ocorreu de forma manual em um molde. Esta norma determina a preparação de 4 (quatro) corpos-de-prova para determinação da resistência à compressão por idade para cada cimento. Entretanto, para a avaliação estatística dos resultados foram utilizados 6 (seis) corpos-de-prova por idade para cada cimento. Salienta-se que um operador fixo realizou a mistura e a compactação dos corpos-de-provas para diminuir a variabilidade dos resultados. As rupturas dos corpos-de-prova foram realizadas aos 3, 7, 28 e 91 dias de idade.

A ABNT NBR 7215:2019 define que a resistência à compressão é a média das resistências individuais dos corpos-de-provas ensaiados na mesma idade. Deve-se calcular o desvio relativo máximo das resistências individuais, dividindo o valor absoluto da diferença entre a resistência média e a resistência individual que mais se afaste desta média, para mais ou para menos, pela resistência média e multiplicando este quociente por 100. Quando o desvio relativo máximo for superior a 6%, uma nova média deve ser calculada desconsiderando o valor mais afastado da média anterior. O resultado deve conter um desvio relativo máximo inferior a 6% e ter no mínimo três valores para a média calculada.

Esta propriedade é requisito obrigatório estabelecido na ABNT NBR 16697:2018. Os cimentos CP I, II, III e IV das classes 25 e 32 devem apresentar aos três dias de idade, resistências à compressão iguais ou superiores a 8 e 10 Mpa, respectivamente. Na idade de sete dias, devem apresentar resistências à compressão superiores a 15 e 20 Mpa, respectivamente (ABNT, 2019). Além disso, o cimento *Portland* CP I e II da classe 40 devem apresentar resistências à compressão iguais ou superiores a 15 e 25 MPa aos três e aos sete dias de idade, respectivamente. Os cimentos CP III e IV da classe 40 devem apresentar resistência à compressão igual ou superior a 12, 23 e 40 MPa aos três, sete e vinte e oito dias de idade, respectivamente (ABNT, 2019).

3.5 AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA CIMENTÍCIA (FATOR K)

O fator de eficiência cimentícia (fator k) é um indicador que comunica a fração de cimento Portland comum que pode ser substituída por adições minerais sem alterar determinada propriedade (SMITH, 1967). Nesta dissertação, o fator de eficiência cimentícia foi calculada em relação à resistência à compressão nas idades de 7 e 28 dias, considerando o equivalente em CP V-ARI. No caso de fator k superior a 1, o conjunto de adições minerais apresenta eficiência cimentícia superior ao cimento de referência. Para fato k igual a 1, o conjunto de adições minerais apresenta a mesma eficiência cimentícia do cimento de referência. Fator k inferior a 1 significa que a eficiência cimentícia do conjunto de adições minerais é inferior à do cimento de referência.

As equações de Bolomey (1936) e Smith (1967) foram utilizadas para calcular o fator de eficiência cimentícia, tal como os estudos de Zhu et al. (2022), Yu et al. (2021) e Da Silva Magalhães et al. (2017), que avaliaram cimentos com elevados teores de adições minerais. Embora a equação proposta por Bolomey (1936) demonstre limitações, o estudo de Hannesson et al. (2012) indicou correlação de 86% entre dados experimentais e os obtidos pela equação de Bolomey (1936), considerando diferentes idades e teores de substituição do clínquer.

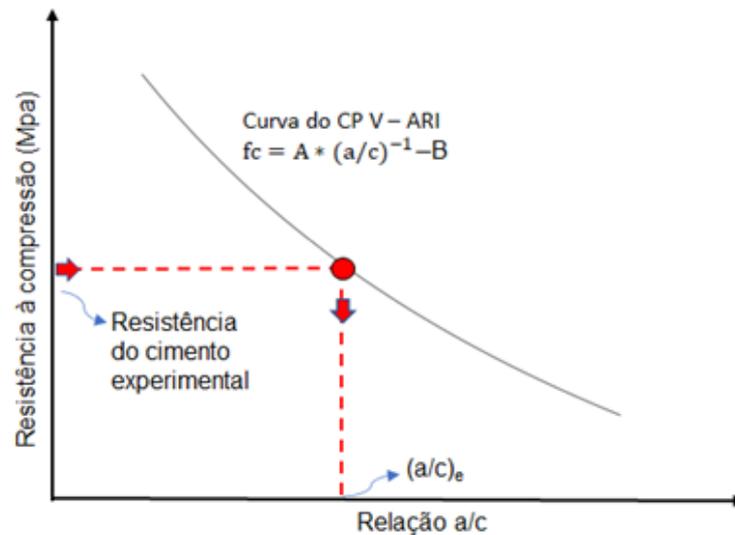
Na equação de Bolomey (1936) (Equação 4), a resistência à compressão (f_c) é função da relação água:cimento (a/c) e de duas constantes que são influenciadas pela cura e pelo tipo de cimento.

$$f_c = A * (a/c)^{-1} - B$$

Equação 4

As constantes a e b da equação de Bolomey (Equação 4) foram determinadas por regressão não linear dos resultados da resistência à compressão do cimento CP V-ARI e das relações água/cimento de 0,40, 0,48, 0,60 e 0,70. Substituindo os resultados de resistência a compressão (f_c) dos cimentos experimentais na Equação 4, obtém-se o valor de relação água/cimento efetiva $(a/c)_e$ necessária ao cimento CP V-ARI para obter resistência à compressão semelhante ao cimento experimental (Figura 26).

Figura 26 - Método de obtenção da relação a/c efetiva $((a/c)_e)$.



Fonte: o autor.

Na equação proposta por Smith (1967) (Equação 5), os parâmetros como o consumo de água (a), o consumo do cimento de referência (c) e o consumo dos constituintes utilizados no cimento (SCM) devem estar quilograma (kg) por metro cúbico (m^3) sendo necessário converter o traço em massa para consumo de materiais.

$$(a/c)_e = a / (c + k * SCM) \quad \text{Equação 5}$$

O traço em massa utilizado foi o da ABNT NBR 7215:2019 equivalente a 1:3:0,48 de ligante, areia e relação água/cimento. O consumo de cimento, considerando todos os constituintes (C_c) é dado pela Equação 6:

$$C_c = \frac{1000}{\frac{1}{\gamma_{\text{ligante}}} + \frac{a}{\gamma_a} + x} \quad \text{Equação 6}$$

Onde,

γ_{ligante} : massa específica do ligante, em kg/dm^3 , calculado conforme as proporções dos constituintes do ligante;

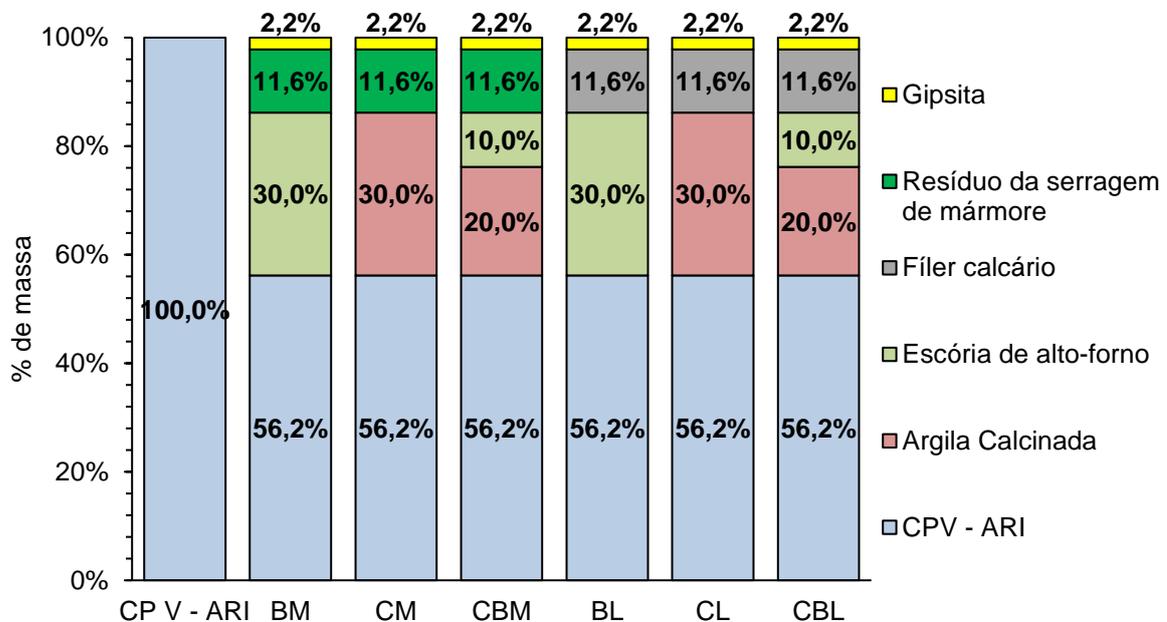
γ_a : massa específica da areia do IPT é 2,62 kg/dm³;

x: representa a relação água/cimento, que por ter sido utilizado o traço da ABNT NBR 7215:2019 é equivalente a 0,48.

Para a confecção da curva de resistência à compressão x relação água/cimento foi utilizado como referência o CP V-ARI e não clínquer, o que exige a correção das proporções dos constituintes dos cimentos estudados, considerando o teor de fíler calcário e gipsita já presentes na composição do CP V-ARI.

Na Figura 27, são apresentados os percentuais dos constituintes dos cimentos tendo como referência o CP V-ARI, que são utilizados no cálculo da eficiência cimentícia.

Figura 27 – Teores dos constituintes dos cimentos, tendo como referência o CP V-ARI.



Fonte: o autor.

Na Tabela 8, são apresentados os valores de consumo de cada constituinte, em kg/m³.

Tabela 8 - Consumo de cada constituinte dos cimentos (kg/m³).

Cimento composto (ligante)	CP V-ARI (kg/m ³)	Argila calcificada (kg/m ³)	Escória de alto-forno (kg/m ³)	Fíler calcário (kg/m ³)	Resíduo de mármore (kg/m ³)	Gipsita (kg/m ³)	Água (kg/m ³)
BM	286,46	-	152,92	-	59,13	11,21	245,06
CM	283,59	151,38	-	-	58,54	11,10	242,60
CBM	284,54	101,26	50,63	-	58,73	11,14	243,42
BL	286,42	-	152,89	59,12	-	11,21	245,02
CL	284,54	151,89	-	58,73	-	11,14	242,56
CBL	286,42	101,93	50,96	59,12	-	11,21	243,38

Fonte: o autor.

Com os parâmetros relação água/cimento efetiva $((a/c)_e)$, consumo de água (a), consumo do CP V-ARI (c) e consumo de adições minerais (SCM), é possível determinar o fator k, que corresponde ao fator de eficiência cimentícia, substituindo a Equação 4 na Equação 5.

3.6 AVALIAÇÃO DA INTESIDADE DE EMISSÕES DE GEE

As emissões de GEE 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).

A emissão de GEE no ciclo de vida foi modelada “do berço ao portão”, isto é, abrange os impactos desde a extração de matéria-prima até o portão da fábrica. A base de dados utilizada foi a Ecoinvent v.2.2, nos casos em que dados locais não estavam disponíveis, substituindo a matriz energética pela matriz brasileira. A avaliação de impactos no ciclo de vida (AICV) foi realizada utilizando o CML baseline 2001. O cálculo das emissões de GEE por tonelada de cimento foi feito a partir da Equação 7.

$$\text{Emissão de GEE} = \sum(Pc * E_{fconst}) \quad \text{Equação 7}$$

Onde:

Pc = Percentual de cada constituinte, e

E_{fconst} = fator de emissão de cada constituinte.

O fator de emissão do clínquer foi 902,47kgCO_{2eq} por tonelada produzida, extraído de datasets da base de dados da Ecoinvent. A Tabela 9 apresenta o fator de emissão de GEE por tonelada de cada substituto do clínquer (SILVA; BATTAGIN; GOMES, 2017).

De acordo com os critérios definidos na diretiva da União Européia (EU, 2008), o resíduo da serragem de mármore foi considerado como um resíduo, ou seja, um material livre de carga ambiental (ROJO-LÓPEZ et al., 2020). No cenário de transporte o impacto pode ser desconsiderado, uma vez que a distância na planta de tratamento dos resíduos e a distância do aterro evitado (onde o material seria depositado alternativamente) são consideradas igualmente distantes, esta premissa também foi adotada por KNOERI, SANYÉ-MENGUAL e ALTHAUS (2013). Para a secagem do material foi considerada a remoção da umidade ao ar livre.

Tabela 9 - Fator de emissão de GEE por tonelada de substituto de clínquer.

Substituto de clínquer	Fator de emissão de GEE (em kgCO _{2eq} /tonelada de substituto)
Escória de alto-forno	3,42
Fíler calcário	14,58
Argila calcinada	276,27
Sulfato de cálcio	2,13

Fonte: Silva, Battagin e Gomes (2017).

A intensidade de emissões de GEE, índice utilizado por Damineli et al. (2010) e Zhu et al. (2022), relaciona as emissões de GEE (em CO_{2eq}) de cada tonelada de cimento com a resistência à compressão (MPa) nas idades de 3, 7, 28 e 91 dias. A intensidade de emissões de GEE pode ser reduzida pelo aumento da resistência à compressão e/ou diminuição das emissões de GEE por tonelada de cimento. Os resultados foram normalizados em relação aos valores obtidos para o CP V-ARI.

3.7 CONSIDERAÇÕES FINAIS SOBRE O CAPÍTULO

Neste capítulo, foram apresentadas as etapas metodológicas do programa experimental, que visa investigar e avaliar o potencial do resíduo da serragem de mármore em substituir o fíler calcário em cimentos com adição de escória de alto-forno e argila calcinada, e como os resultados serão analisados segundo a normalização brasileira e dentro do rigor estatístico necessário.

Inicialmente, foram detalhadas as variáveis que integram o programa experimental, bem como o planejamento experimental e estatístico. Na sequência, foram apresentados os materiais empregados e detalhada como foi conduzida a caracterização dos vários constituintes. Em seguida, foram apresentados e justificados os percentuais dos materiais utilizados na formulação dos cimentos, bem como destacados os ensaios e os critérios que os cimentos deverão atender para garantir o atendimento da base normativa. Além disso, visando entender a contribuição das adições minerais na resistência à compressão das argamassas, foi abordado o cálculo do fator de eficiência cimentícia. Por fim, foi detalhado o cálculo da intensidade de emissão de GEE (CO_{2eq}/MPa) dos cimentos.

4 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

O objetivo deste capítulo é apresentar e discutir os resultados das etapas experimentais descritas no Capítulo 3 (Abordagem metodológica), particularmente no que tange, as características físicas, as características químicas, as características mineralógicas, a propriedade mecânica dos cimentos (item 3.4.1), o cálculo do fator de eficiência cimentícia dos conjuntos de substitutos de clínquer (item 3.4) e o cálculo da intensidade de emissão de GEE dos cimentos (item 3.6). Devido a todos os cimentos serem formulados com o mesmo clínquer e gipsita em proporções iguais (50% e 5% da massa do cimento, respectivamente), as diferenças observadas nos resultados se dão principalmente em função dos teores e das características da escória de alto-forno, da argila calcinada, do resíduo da serragem de mármore e do fíler calcário. Para entender melhor esses resultados, portanto, é essencial avaliá-los em conjunto aos resultados de caracterização de cada material apresentados no Capítulo 3.2.

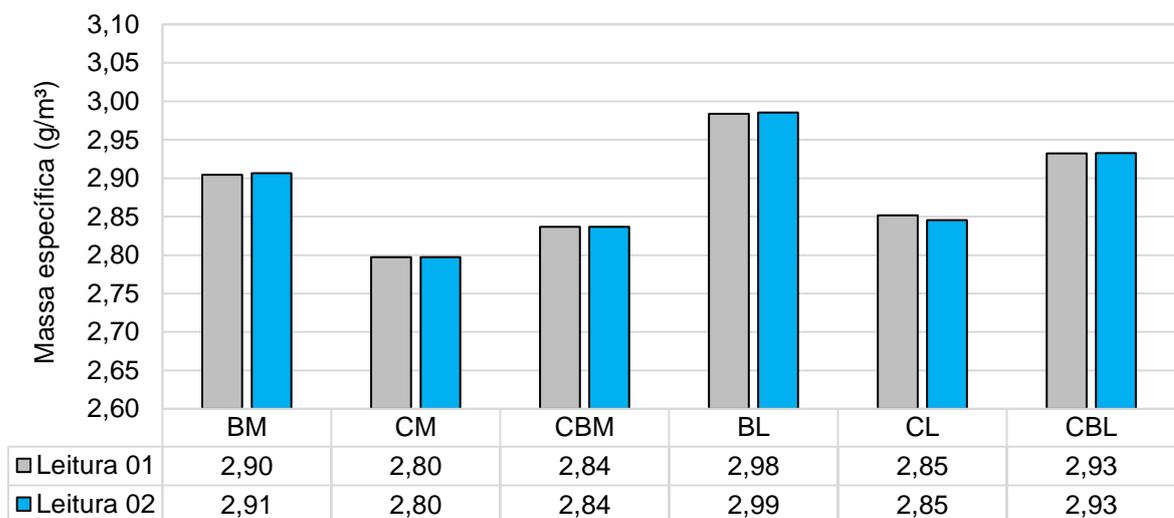
4.1 AVALIAÇÃO DAS CARACTERÍSTICAS DOS CIMENTOS

4.1.1 Análise dos cimentos anidros

4.1.1.1 Massa específica

A Figura 28 apresenta a massa específica dos cimentos estudados, obtida conforme a ABNT NBR 16605:2017.

Figura 28 - Massa específica dos cimentos estudados.



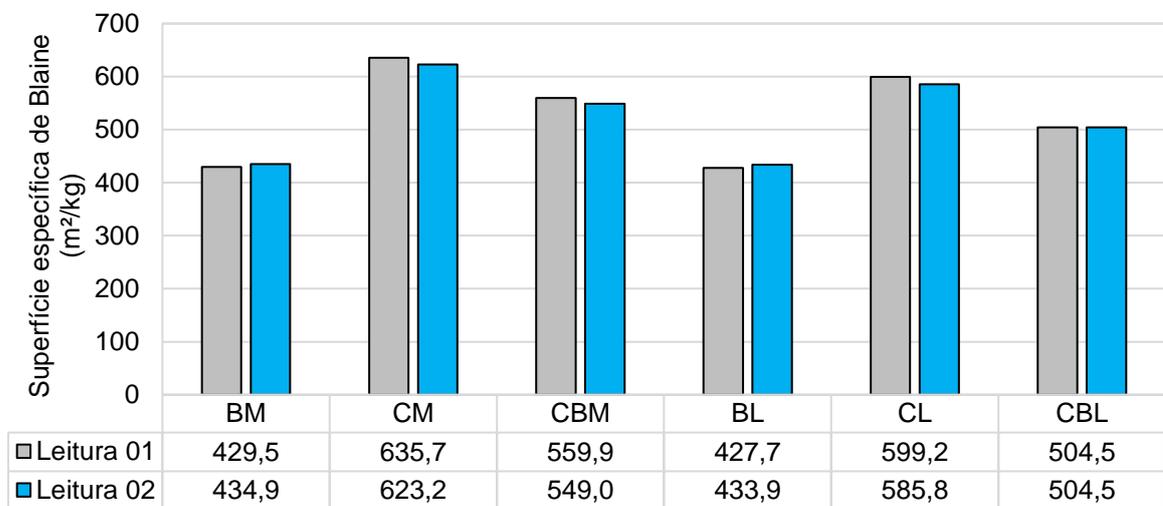
Fonte: O autor.

As massas específicas dos cimentos variaram de 2,80 g/cm³ a 2,99 g/cm³, o que pode ser justificado pelo fato das adições minerais (escória de alto-forno, argila calcinada e filer calcário) e o resíduo da serragem de mármore possuírem massas específicas muito menores do que a do cimento Portland CP V-ARI (3,11 g/m³).

4.1.1.2 Superfície específica Blaine

A Figura 29 apresenta a superfície específica Blaine dos cimentos estudados, obtida conforme a ABNT NBR 16372:2015.

Figura 29 - Superfície específica Blaine dos cimentos estudados.



Fonte: O autor.

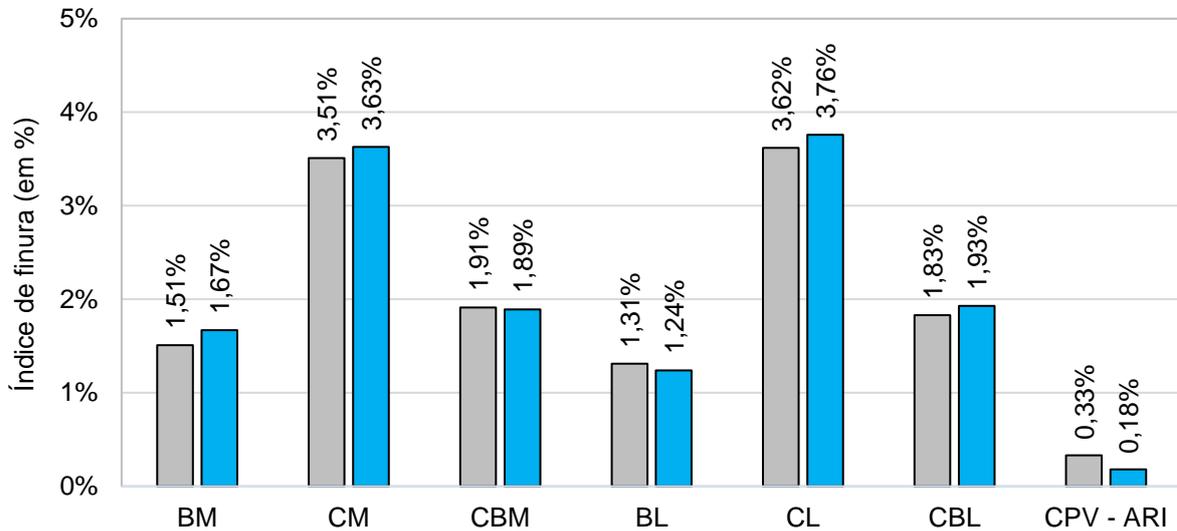
Os cimentos com argila calcinada em sua composição (CM, CBM, CL e CBL) possuem superfícies específicas maiores do que o cimento CP V-ARI (485,78 m²/kg) e são similares às dos cimentos LC³ estudados na Índia (BISHNOI *et al.*, 2014; EMMANUEL *et al.*, 2016). Já os cimentos com escória de alto-forno em sua composição (BM e BL) possuem superfícies específicas menores, o que pode ser justificado pela diferença de superfície específica dos materiais utilizados na formulação dos cimentos. A superfície específica da argila calcinada é de 1483,11 m²/kg, resíduo da serragem de mármore é de 540,77 m²/kg, escória de alto-forno é de 403,43 m²/kg e do filer calcário é de 380,72 m²/kg.

4.1.1.3 Finura – Resíduo na peneira de 75 µm

A Figura 30 apresenta os resultados da determinação da porcentagem retida na peneira de 75µm (n° 200) dos cimentos estudados, obtida conforme a ABNT NBR

11579:2013. Todos os cimentos apresentaram índice de finura inferior a 8%, atendendo ao critério estabelecido na ABNT NBR 16697:2018.

Figura 30 - Índice de finura dos cimentos estudados.



Fonte: O autor.

No que tange aos materiais utilizados na formulação dos cimentos desta pesquisa, o CP V-ARI é o material com as menores dimensões de partículas (Figura 14), seguido pelo resíduo da serragem de mármore (Figura 21), fíler calcário (Figura 24) e a escória de alto-forno (Figura 17), que apresentam grãos com tamanhos próximos. Já a argila calcinada exibe as maiores dimensões das partículas (Figura 15).

4.1.1.4 Granulometria à laser

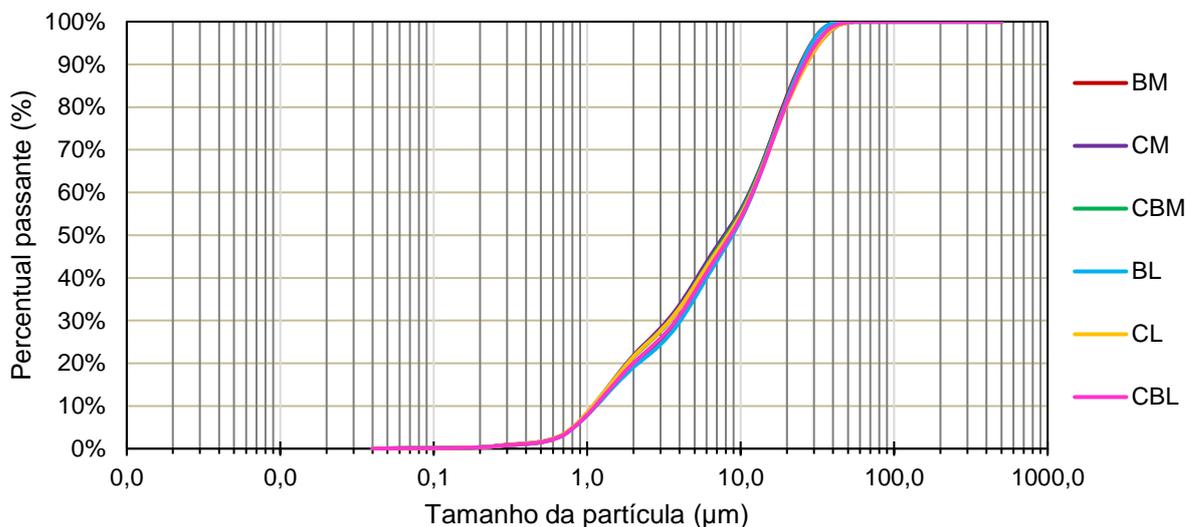
A Figura 31 apresenta a distribuição granulométrica dos cimentos, obtida por meio de granulometria a laser executada pela ABCP - Associação Brasileira de Cimento Portland.

Os cimentos estudados apresentam distribuição granulométricas que se aproximam, entretanto, ao observar a Figura 31 e Figura 14, é possível notar que os cimentos estudados estão menos finos do que o cimento CPV – ARI.

A distribuição das partículas pode influenciar na cinética de hidratação (MEHDIPOUR; KHAYAT, 2017), de forma que as partículas maiores podem ter contribuído para o desenvolvimento mais lento da resistência à compressão nos cimentos BM e CM nas primeiras idades. Paine (2019) indica que dimensões de grãos entre 8-24 μm favorecem a obtenção de melhores resultados de resistência à compressão, enquanto partículas finas (abaixo de 8 μm) podem resultar em resistências mecânicas iniciais

mais altas, mas também podem aumentar a demanda de água. Já partículas muito grossas (maiores do que 24 μm) podem não ser completamente hidratadas (ZHANG *et al.*, 2011, PAINE, 2019). Os cimentos estudados possuem de 38% a 44% de partículas com dimensões entre 8-24 μm .

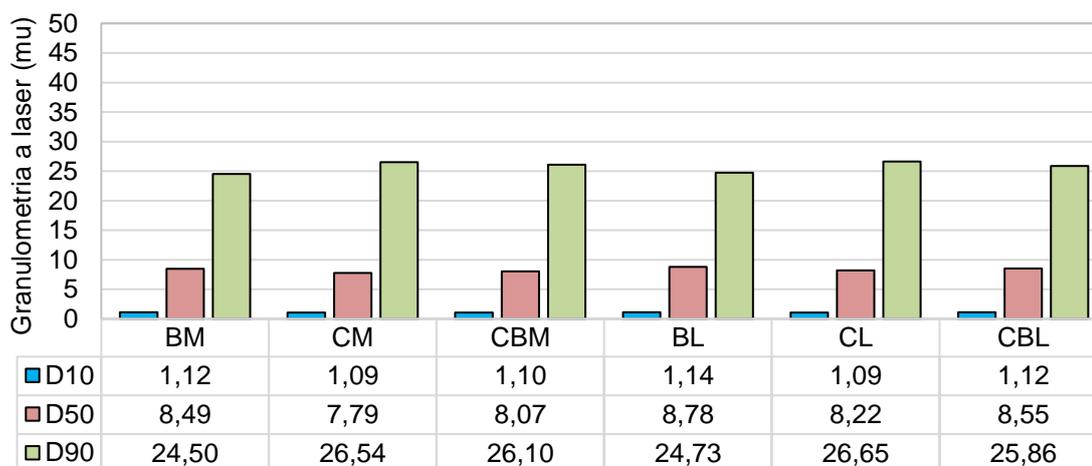
Figura 31 - Distribuição granulométrica dos cimentos, obtida por granulometria a laser.



Fonte: O autor.

Os resultados dos diâmetros de corte da curva de distribuição acumulada em 10%, 50%, 90% e o diâmetro médio dos cimentos estudados estão apresentados na Figura 32. Os cimentos desta pesquisa apresentam D10, D50 e D90 similares ao cimento LC³ estudado por Malacarne (2019).

Figura 32 - D10, D50, D90 e o diâmetro médio dos cimentos estudados.

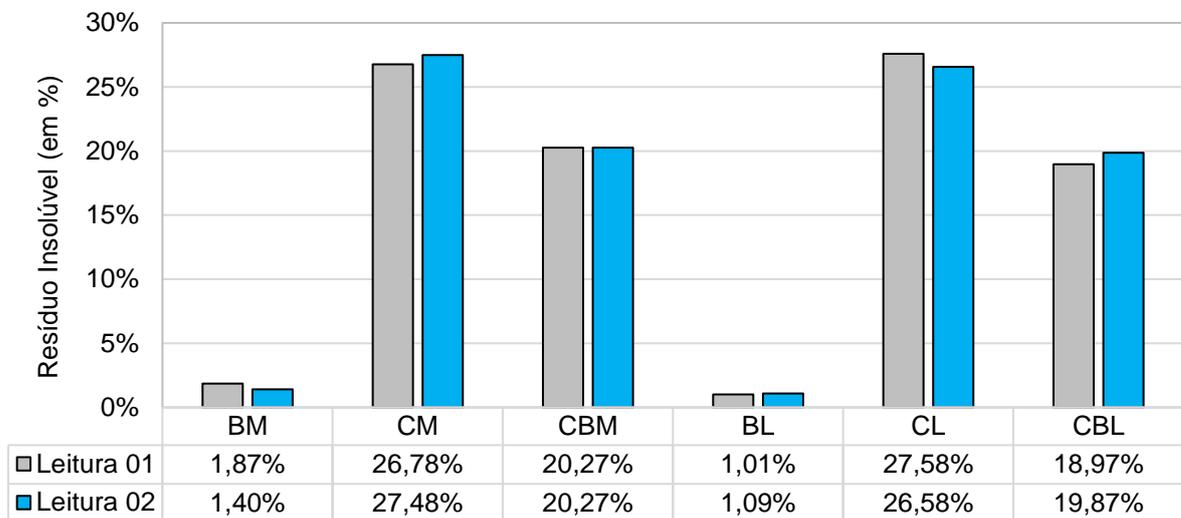


Fonte: O autor.

4.1.1.5 Teor de Resíduo Insolúvel

Os resultados do resíduo insolúvel dos cimentos estudados estão apresentados na Figura 33. O resíduo insolúvel dos cimentos que não possuíam materiais pozolânicos (BM e BL) foi determinado conforme a ABNT NBR NM 15:2012. Para os cimentos com materiais pozolânicos (CM, CBM, CL e CBL), o resíduo insolúvel foi obtido conforme a ABNT NBR NM 22:2012. Na última revisão ABNT NBR 16697:2018, foram realizados ajustes do teor de resíduo insolúvel, justificados pelo aumento nos teores de algumas adições minerais, particularmente do fíler calcário.

Figura 33 - Percentual de resíduo insolúvel nos cimentos estudados.



Fonte: O autor.

O resíduo insolúvel caracteriza a quantidade de material não solúvel em ácido clorídrico presente no cimento. Materiais como a escória de alto-forno, o resíduo da serragem de mármore e o fíler calcário são solúveis em ácido clorídrico (COSTA *et al.*, 2021; DUAN *et al.*, 2022). Os cimentos sem materiais pozolânicos (BM e BL) apresentaram teores de resíduo insolúvel menores do que 5%, ou seja, atenderam ao critério definido na ABNT NBR 16697:2018.

Para os cimentos com elevados teores de materiais pozolânicos (CM, CBM, CM e CBL), a ABNT NBR 16697:2018 não estabelece critério para este requisito. O teor de resíduo insolúvel dos cimentos é originário, principalmente, da gipsita e da presença de compostos como sílica, alumina e óxidos de ferro não solúveis no ácido clorídrico (NEVILLE, 2016). O teor de SiO₂, Al₂O₃ e Fe₂O₃ da argila calcinada utilizada nesta pesquisa é de 59,3%, 31,9% e 4,0%, respectivamente, contribuindo para o alto teor

médio de resíduo insolúvel dos cimentos CM (27,13%), CBM (20,27%), CL (27,08%) e CBL (19,42%). Resultados semelhantes foi observado por Emmanuel *et al.* (2016) e Mwiti, Thiong'o e Muthengia (2018), que avaliaram o resíduo insolúvel de cimentos com substituição de até 45% de argila calcinada.

4.1.1.6 Perda ao fogo

O Quadro 13 apresenta os resultados da perda ao fogo de cada cimento estudado, obtidos conforme a ABNT NBR NM 18:2012.

Quadro 13 - Perda ao Fogo dos cimentos e o critério estabelecido na ABNT NBR 16697:2018.

Tipo de cimento	CP II-F ABNT NBR 16697:2018	BM	CM	CBM	BL	CL	CBL
Perda ao fogo (%)	≤12,5%	9,01 %	9,78 %	9,37 %	8,63 %	9,09 %	9,12 %
		9,06 %	9,72 %	9,20 %	8,78 %	9,31 %	9,08 %

Fonte: O autor.

O Quadro 13 mostra similaridade dos valores de perda ao fogo dos cimentos com resíduo da serragem de mármore (BM, CM e CBM) e dos cimentos com fíler calcário (BL, CL e CBL). Os cimentos estudados apresentaram perda ao fogo superior aos cimentos LC³ (entre 6,7% a 7,44%) da pesquisa de Emmanuel *et al.* (2016). A perda ao fogo é um indicador para monitorar a perda de massa no aquecimento (temperatura de 950 ± 50°C por no mínimo 50 minutos), e as especificações estabelecidas pela ABNT NBR 16697:2018 para cimentos CP II-F limitou a perda ao fogo em 12,50%. Para as especificações do cimento CP II-F todas as amostras de cimento estão dentro do limite indicado.

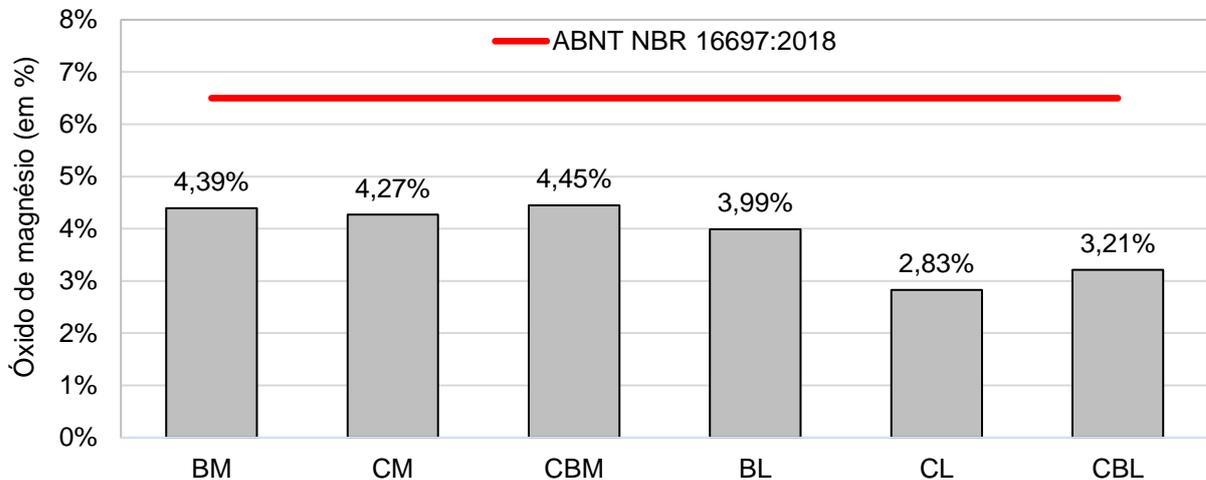
4.1.1.7 Óxido de magnésio (MgO)

A Figura 34 apresenta os resultados do óxido de magnésio nos cimentos estudados, obtido conforme a ABNT NBR NM 16:2012. O teor de óxido de magnésio (MgO) dos cimentos estudados nesta pesquisa atendem ao critério da ABNT NBR 16697:2018.

Os cimentos com resíduo da serragem de mármore apresentaram teor de óxido de magnésio superior aos cimentos com fíler calcário. O teor de MgO dos cimentos é proveniente do clínquer e das adições minerais, de forma que o teor de MgO do resíduo da serragem de mármore é igual a 21,8%, da escória de alto-forno é igual a 7,37%, do fíler calcário é igual a 5,92% e da argila calcinada é menor do que 0,01%.

Na Europa, o controle da presença de óxido de magnésio é no clínquer. A EN 197-1:2011 estabelece que o teor de MgO no clínquer não pode ser superior a 5%.

Figura 34 - Teor de óxido de magnésio dos cimentos estudados.

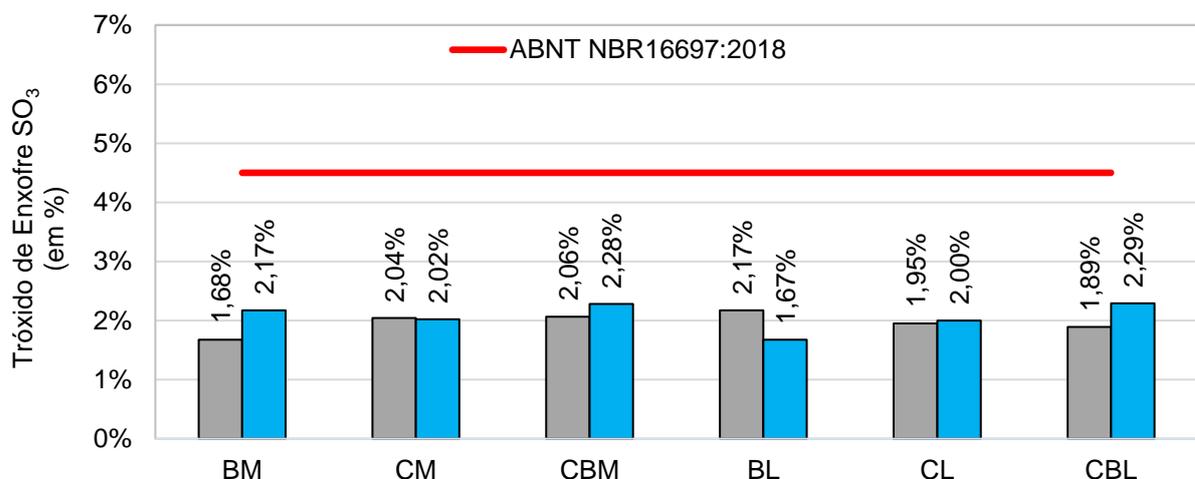


Fonte: O autor.

4.1.1.8 Trióxido de Enxofre (SO_3)

A Figura 35 apresenta os resultados do trióxido de enxofre dos cimentos, obtidos conforme a ABNT NBR NM 16:2012. O teor de trióxido de enxofre é limitado, pois cimentos com elevados teores de trióxido de enxofre podem apresentar significativa formação de etringita em idades mais avançadas, o que, por sua vez, resulta em expansão e fissuração da pasta.

Figura 35 - Percentual de trióxido de enxofre dos cimentos estudados.



Fonte: O autor.

No caso dos cimentos estudados nesta pesquisa, os teores de trióxido de enxofre estão de acordo com a ABNT NBR 16697:2018, que estipula o máximo de 4,5%. O

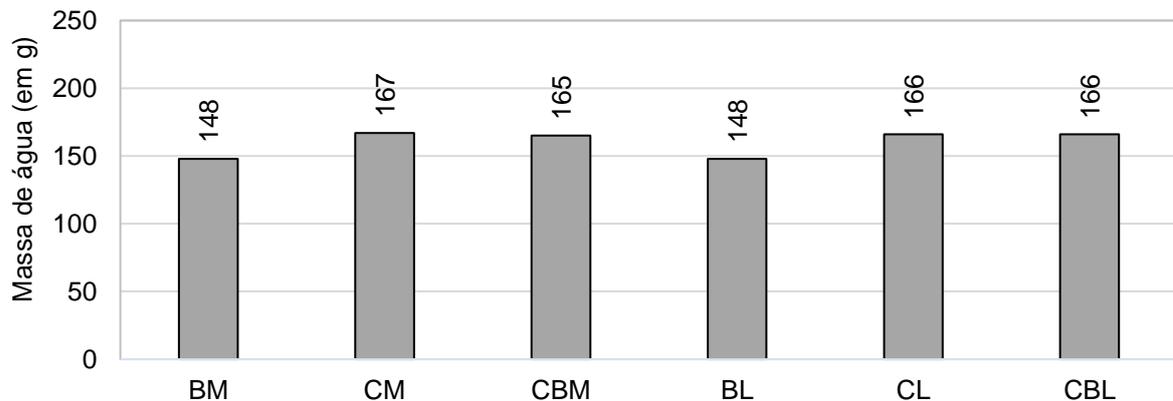
teor de trióxido de enxofre é originário, principalmente, da gipsita e do clínquer. O teor de SO_3 da gipsita utilizada nesta pesquisa é de 34,9%, o do CP V-ARI é igual a 3,04%, o do resíduo da serragem de mármore é igual 0,38% e as demais adições minerais apresentaram teores inferiores a 0,83%.

4.1.2 Análise em pastas

4.1.2.1 Tempo de pega

A Figura 36 apresenta a quantidade de água destilada necessária para a consistência normal. Em relação aos cimentos com argila calcinada em sua composição (CB, CBM, CL e CBL), observa-se demanda de água aproximadamente 10% superior em relação aos cimentos com escória de alto-forno e filer calcário (BL) e com escória de alto-forno e resíduo da serragem mármore (BM). A justificativa para esse aumento está na maior superfície específica da argila calcinada e na sua capacidade de reter água em sua estrutura (DAMTOFT, 2017).

Figura 36 - Massa de água das pastas dos cimentos para consistência normal.

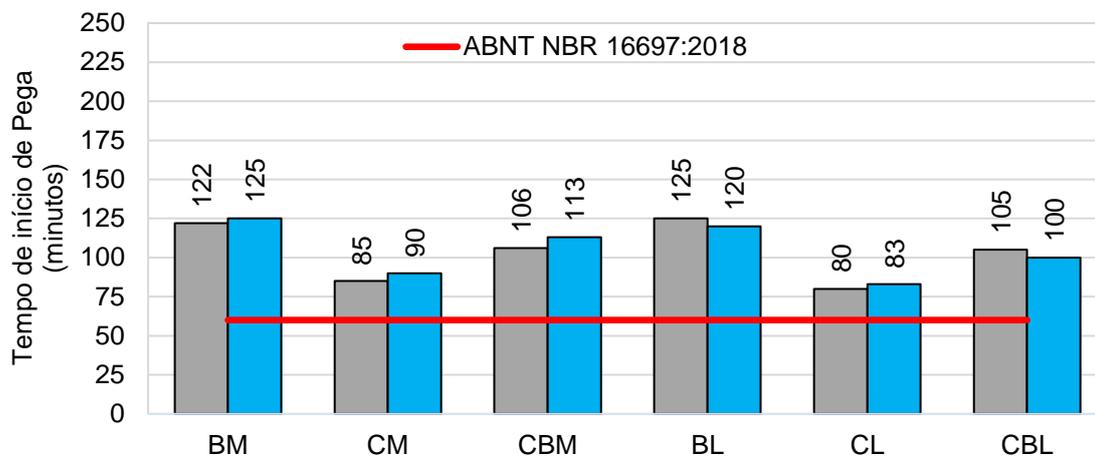


Fonte: O autor.

A Figura 37 apresenta os resultados de início de pega dos cimentos, obtidos conforme a ABNT NBR 16607:2018. Os tempos de início de pega de todos os cimentos foram superiores a 60 minutos, atendendo às exigências normativas da ABNT NBR 16697:2018.

Os menores tempos de início de pega foram observados nos cimentos com argila calcinada em sua composição (CB, CBM, CL e CBL), o que é justificado pela velocidade de reação da argila calcinada. Os cimentos com escória de alto-forno e filer calcário (BL) e escória de alto-forno e resíduo da serragem mármore (BM) apresentam os maiores tempo de início de pega.

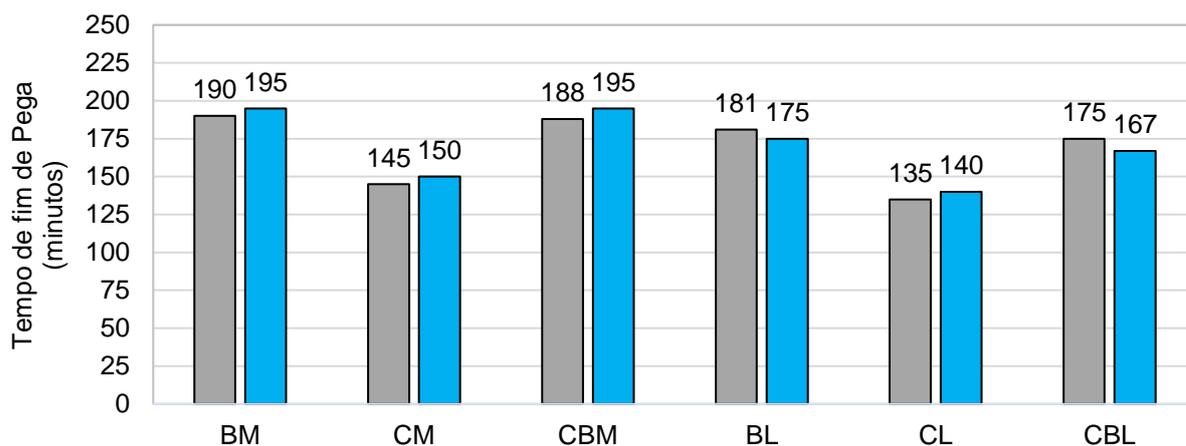
Figura 37 - Tempo de início de pega dos cimentos estudados.



Fonte: O autor.

A Figura 38 apresenta os resultados do tempo de fim de pega dos cimentos, obtidos conforme a ABNT NBR 16607:2018

Figura 38 - Tempo de fim de pega dos cimentos estudados.



Fonte: O autor

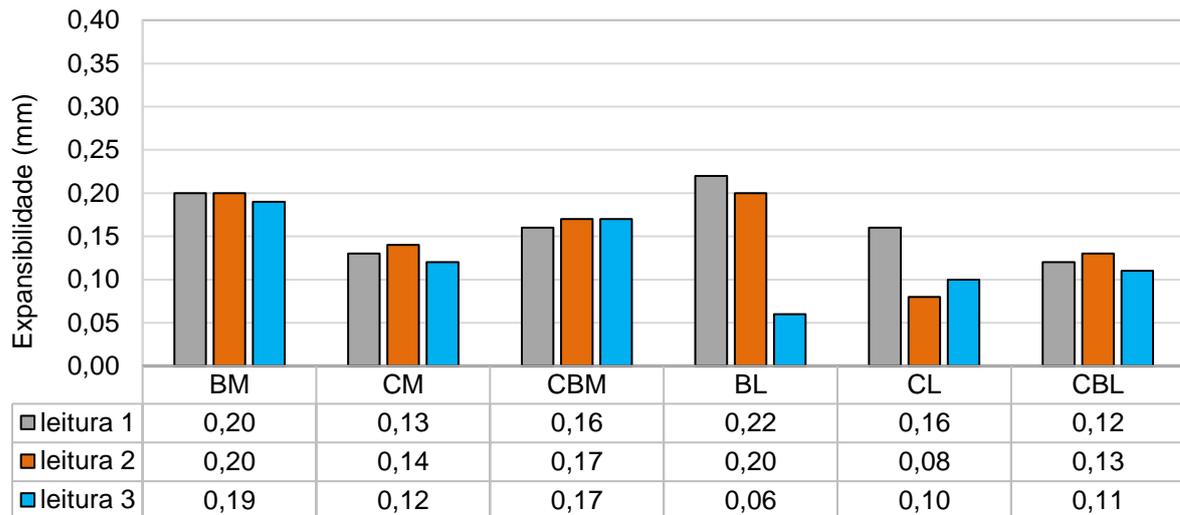
Os tempos de fim de pega de todos os cimentos foram inferiores a 720 minutos, atendendo às exigências da ABNT NBR 16697:2018 para o cimento Portland de alto forno (CP III) e cimento Portland pozolânico (CP IV).

Os cimentos que apresentaram os menores tempos de fim de pega são os cimentos com argila calcinada (CM, CBM, CL e CBL), enquanto que os cimentos com escória de alto-forno e fíler calcário (BL) e com escória de alto-forno e resíduo da serragem de mármore (BM) apresentaram os maiores tempos de fim de pega.

4.1.2.2 Expansibilidade a quente

A Figura 39 apresenta os resultados da expansibilidade a quente Le Chatelier dos cimentos, determinados conforme a ABNT NBR 11582:2016. Todos os cimentos atenderam ao critério estabelecido na ABNT NBR 16697:2018, com resultados de expansibilidade a quente inferiores a 5 mm.

Figura 39 - Expansibilidade a quente Le Chatelier dos cimentos.



Fonte: O autor.

4.1.2.3 Difração de raios X

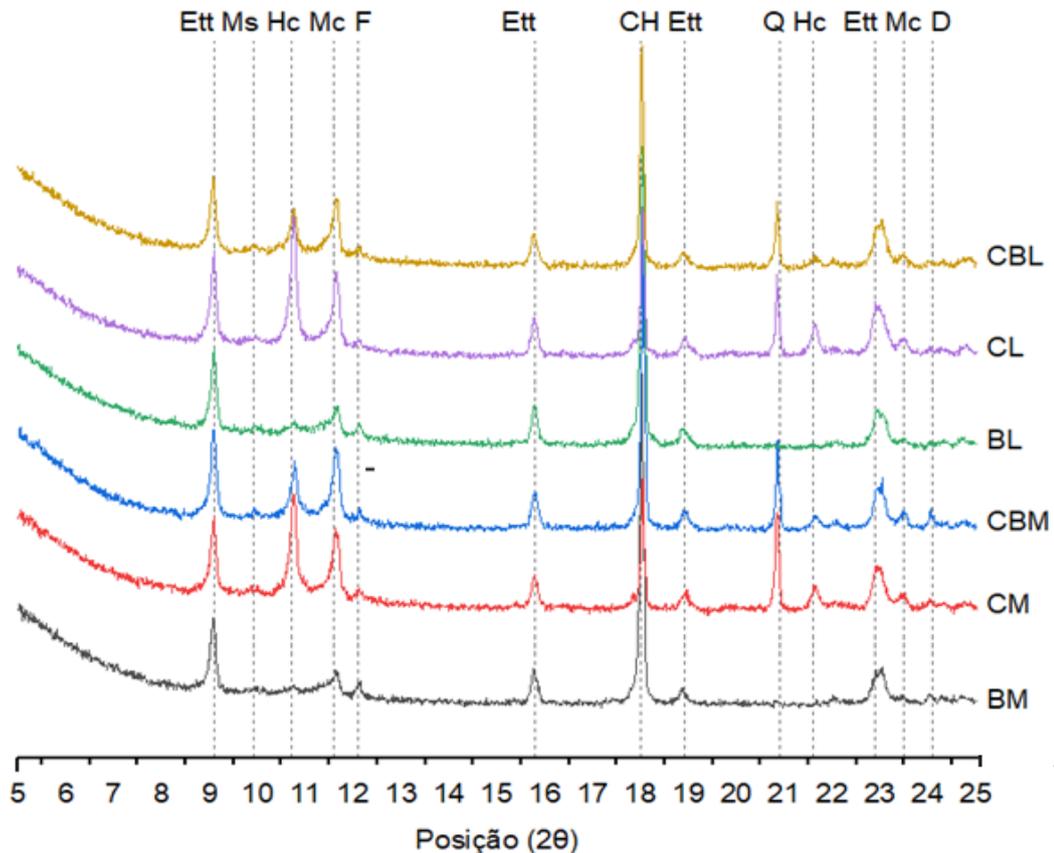
As difrações de raio X (Cuka) resultantes das análises das pastas de cimentos na idade de 28 dias são apresentados na Figura 40, sendo que os picos foram identificados a partir do software X'Pert HighScore Plus 3.0.

Os difratogramas dos cimentos CM, CBM, CL e CBL são semelhantes aos difratogramas dos cimentos LC³ estudados por Krishnan et al. (2018) e Malacarne (2019). Nota-se, principalmente, a presença das fases etringita (ett), hemicarboaluminato de cálcio hidratado (Hc), monocarboaluminato de cálcio hidratado (Mc), ferro aluminato tetracálcico (F), hidróxido de cálcio (CH) e Quartzo (Q).

Observa-se que, na presença de íons carbonato (decorrente da dissolução da calcita e dolomita do resíduo da serragem de mármore e do fíler calcário), o aluminato presente no C₃A e nas adições minerais (argila calcinada e escória de alto-forno) formaram as fases monocarboaluminato de cálcio hidratado (Mc) e hemicarboaluminato de cálcio hidratado (Hc) no lugar de fases monossulfoaluminato de cálcio hidratado (Ms), deixando mais sulfato livre para

formação da etringita. No geral, a fase monocarboaluminato de cálcio hidratado (Mc) se forma na presença de carbonato de cálcio em abundância, enquanto em presença de pouca quantidade de carbonato de cálcio ocorre a formação do hemicarboaluminato de cálcio hidratado (Hc), conforme observado por Avet e Scrivener (2018).

Figura 40 - Difratomogramas de raios X das pastas dos cimentos estudados aos 28 dias.



Fonte: O autor, realizado no Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento de Metodologias para Análise de Petróleos da UFES.

O hemicarboaluminato de cálcio hidratado e o monocarboaluminato de cálcio hidratado pertencem a um grupo de fases AFm, que representa várias camadas de hidratos de aluminato de cálcio encontrados no sistema $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$, que também se formam durante a hidratação das fases de aluminato no cimento Portland. As fases AFm ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-mono}$) têm a fórmula geral $[\text{Ca}_2(\text{Al}, \text{Fe})(\text{OH})_6] \cdot \text{X} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, com X denotando um ânion de carga simples, ou ocasionalmente, metade de um ânion de carga dupla (IPAVEC *et al.*, 2011).

Os difratogramas de raios X dos cimentos BL e BM são semelhantes aos difratogramas de raios X dos cimentos ternários com escória de alto-forno e filer

calcário desenvolvidos por Adu-Amankwah *et al.* (2017). Nota-se, principalmente, a presença da etringita (ett), monocarboaluminato de cálcio hidratado (Mc), hemicarboaluminato de cálcio hidratado (Hc), Ferrita (F) e do hidróxido de cálcio (CH). As fases monocarboaluminato de cálcio hidratado (Mc) e hemicarboaluminato de cálcio hidratado (Hc) dos cimentos BM e BL possuem intensidades menores do que as dos cimentos CL e CBL e CM e CBM, o que é justificado pela menor disponibilidade de aluminato, uma vez que, o teor de alumina da escória de alto-forno utilizada é menor do que a da argila calcinada, não contribuindo para a maior formação de monocarboaluminato de cálcio hidratado (Mc) e hemicarboaluminato de cálcio hidratado (Hc) nos cimentos BM e BL.

Os picos de hidróxido de cálcio (CH) dos cimentos CB, CBM, CL e CBL são menores do que os dos cimentos BL e BM, indicando que a reação pozolânica da argila calcinada consumiu uma parcela de hidróxido de cálcio (CH). A fase monossulfoaluminato (Ms) está ausente em todos os difratogramas, sugerindo que ao longo dos 28 dias o carbonato do fíler calcário e do resíduo da serragem de mármore desestabilizou a fase monossulfoaluminato (Ms), formando carboaluminatos e estabilizando a etringita (AVET; SCRIVENER, 2018).

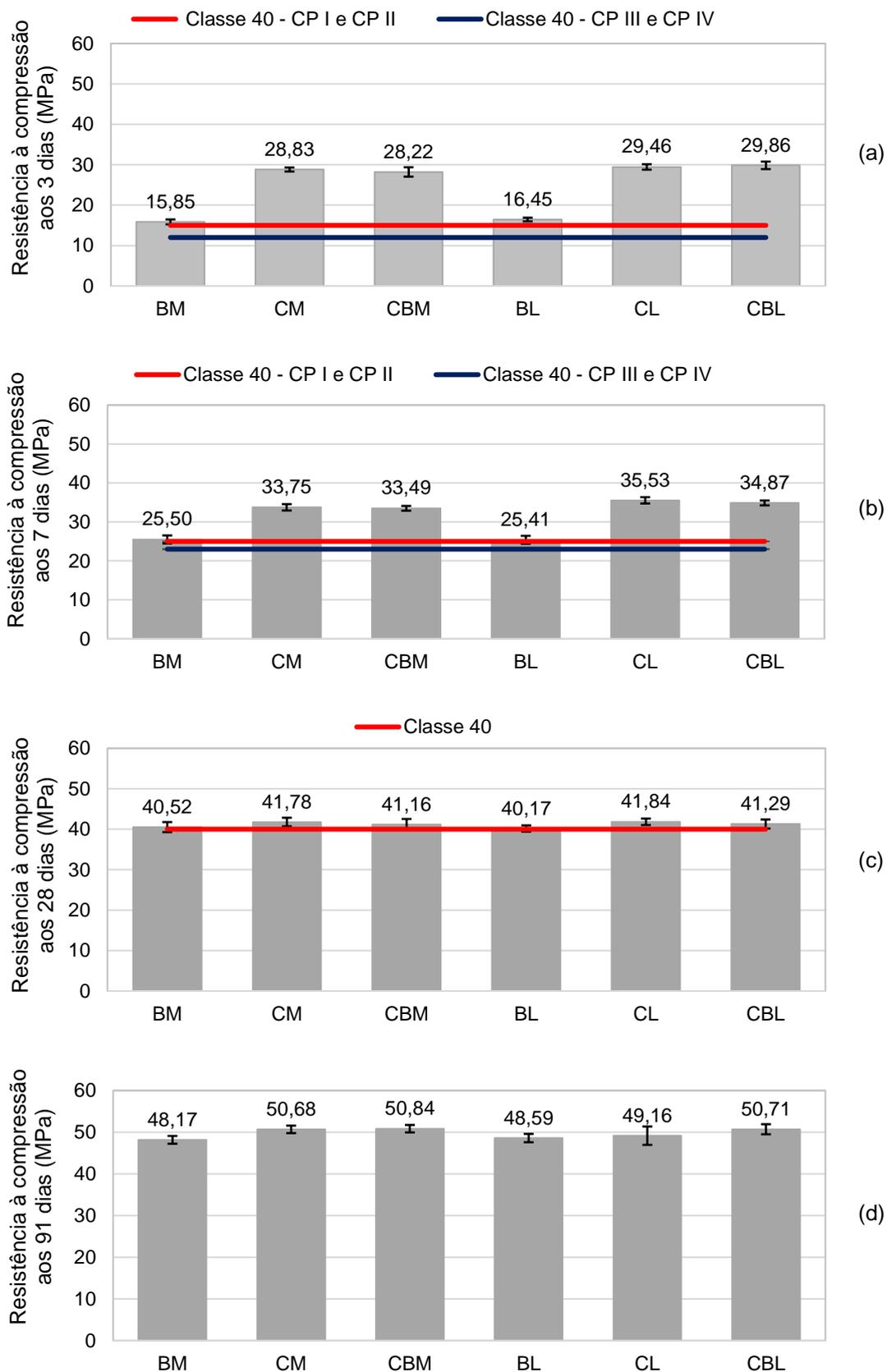
Em relação ao tipo de material carbonático (fíler calcário e resíduo da serragem de mármore) presente nos cimentos estudados não é visível nenhuma mudança expressiva na presença ou intensidade dos produtos de hidratação, com exceção da presença da dolomita (D) nos cimentos BM, CM e CBM. Resultados semelhantes foram observados por Krishnan *et al.* (2018) e Malacarne (2019), que avaliaram os compostos hidratados em pastas de cimentos com resíduo da serragem de mármore ou fíler calcário com argila calcinada em cimentos LC³, com percentual de substituição do clínquer e relação argila calcinada:material carbonático semelhantes as adotadas nesta pesquisa.

4.1.3 Análise em argamassa

4.1.3.1 Resistência à compressão

A Figura 41 apresenta os resultados médios de resistência à compressão dos cimentos estudados nas idades de 3, 7, 28 e 91 dias e os desvios padrão, obtidos conforme procedimento descrito na ABNT NBR 7215:2019.

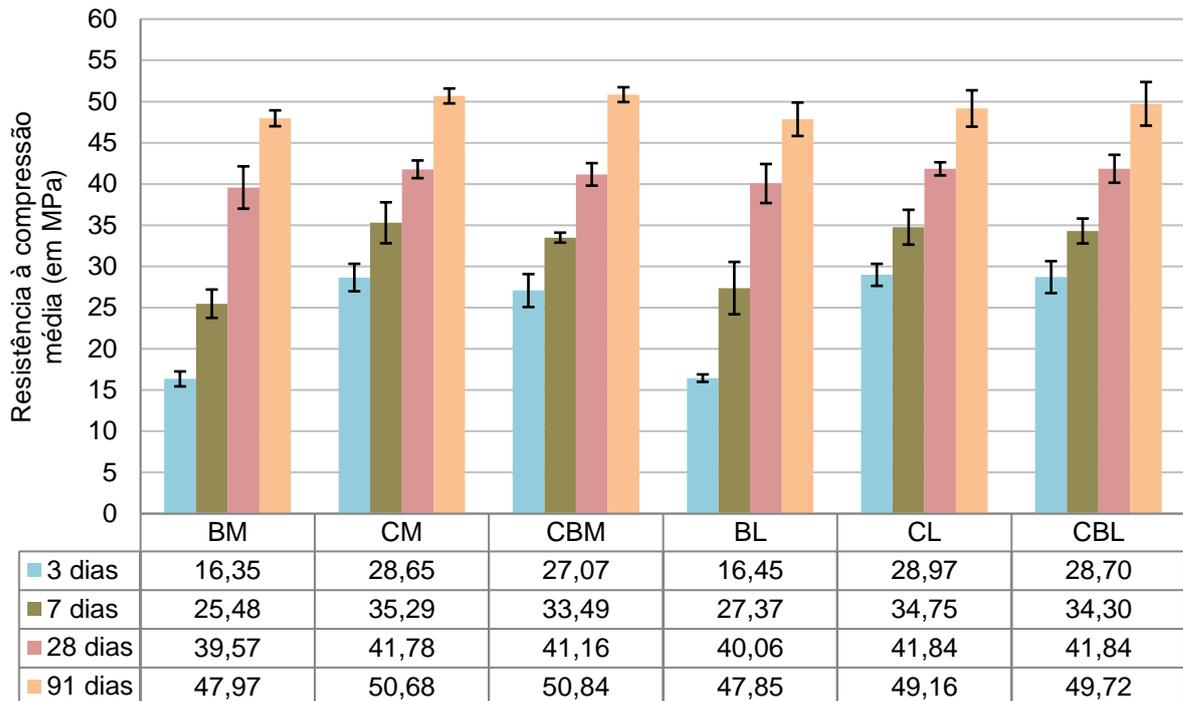
Figura 41 - Resistência à compressão dos cimentos de acordo com a ABNT NBR 16697:2018.



Fonte: O autor.

O atendimento aos critérios para resistência à compressão foi avaliado de acordo com os limites estabelecidos pela ABNT NBR 16697:2018 para as idades de 3, 7 e 28 dias. Os cimentos estudados atenderam aos critérios para a classe de 40 da ABNT NBR 16697:2018. A resistência à compressão média e os desvios padrão para os cimentos aos 3, 7, 28 e 91 dias são apresentados na Figura 42.

Figura 42 - Resistência à compressão média dos cimentos estudados aos 3, 7, 28 e 91 dias de idade.



Fonte: O autor.

Nas Tabela 20, Tabela 21, Tabela 22 e Tabela 23 do Anexo 01, estão apresentados os descritivos dos dados analisados estatisticamente para a resistência à compressão aos 3, 7, 28 e 91 dias de idade. Já nas Tabela 16, Tabela 17 e Tabela 18 do Anexo 01, estão apresentadas as análises de variância entre os grupos para verificar a influência da substituição do fíler calcário por resíduo da serragem de mármore na resistência à compressão. Assim, o grupo 01 é representado pelos cimentos BM e BL, o grupo 02 por CM e CL e o grupo 03 por CBM e CBL. O valor de p para as idades de 3, 7, 28 e 91 dias desses grupos é superior a 0,05 indicando que a substituição do fíler calcário por resíduo da serragem de mármore não altera de maneira significativa a resistência à compressão nas idades estudadas.

Na Tabela 19 do Anexo 01, apresenta-se a análise de variância da resistência à compressão entre todos os cimentos nas diferentes idades. O valor de p para as idades de 3, 7 e 91 dias é inferior a 0,05 indicando que, para estas idades, é

significativa a interação entre os vários constituintes dos cimentos com a resistência à compressão. Entretanto, aos 28 dias, o valor de p é superior a 0,05 indicando que essa mesma interação não é significativa nessa idade.

A Tabela 10 apresenta os subconjuntos obtidos a partir dos testes Tukey e Duncan para a resistência à compressão aos 3 dias de idade. Os testes de Tukey e Duncan indicaram que os cimentos CBL, CL, CM e CBM possuem resistências à compressão significativamente superiores aos cimentos BL e BM.

Tabela 10 - Pós-testes de Tukey e Duncan para a resistência à compressão aos 3 dias.

Teste	Cimento	N	Subconjunto para alfa = 0.05	
			1	2
Tukey	BM	6	16,3500	
	BL	6	16,4417	
	CBM	6		27,0733
	CM	6		28,6450
	CL	6		28,6983
	CBL	6		28,9767
	Valor de P		1,000	0,263
Duncan	BM	6	16,3500	
	BL	6	16,4417	
	CBM	6		27,0733
	CM	6		28,6450
	CL	6		28,6983
	CBL	6		28,9767
	Valor de P		0,916	0,050

Fonte: O autor.

A Tabela 11 apresenta os subconjuntos gerados a partir dos testes Tukey e Duncan para a resistência à compressão aos 7 dias de idade.

Tabela 11 - Pós-testes de Tukey e Duncan para a resistência à compressão aos 7 dias.

Teste	Cimento	N	Subconjunto para alfa = 0.05	
			1	2
Tukey	BM	6	25,4750	
	BL	6	27,3667	
	CBM	6		33,4900
	CM	6		34,2967
	CL	6		34,7550
	CBL	6		35,2917
	Valor de P		0,627	0,673
Duncan	BM	6	25,4750	
	BL	6	27,3667	
	CBM	6		33,4900
	CM	6		34,2967
	CL	6		34,7550
	CBL	6		35,2917
	Valor de P		0,128	0,184

Fonte: O autor.

Os testes de Tukey e Duncan, assim como aos 3 dias, indicaram que as resistências à compressão aos 7 dias de idades dos cimentos CBL, CL, CM e CBM são significativamente superiores aos cimentos BL e BM.

A Tabela 12 apresenta os subconjuntos gerados a partir dos testes Tukey e Duncan para a resistência à compressão aos 28 dias de idade. Os testes de Tukey e Duncan indicaram que as resistências à compressão dos cimentos não possuem diferenças significativas nessa idade.

Tabela 12 - Pós testes de Tukey e Duncan para a resistência à compressão aos 28 dias.

Teste	Cimento	N	Subconjunto para alfa = 0.05
			1
Tukey	BM	6	39,5717
	BL	6	40,0550
	CBM	6	41,1633
	CM	6	41,7783
	CL	6	41,8367
	CBL	6	41,8433
	Valor de P		0,255
Duncan	BM	6	39,5717
	BL	6	40,0550
	CBM	6	41,1633
	CM	6	41,7783
	CL	6	41,8367
	CBL	6	41,8433
	Valor de P		0,057

Fonte: O autor.

A Tabela 13 apresenta os subconjuntos gerados a partir do teste Tukey e Duncan aplicados aos resultados de resistência à compressão aos 91 dias de idade. O teste de Tukey indica que não há diferenças significativas nas resistências à compressão dos cimentos nessa idade, enquanto o teste de Duncan indica os cimentos CBL, CL, CM e CBM como sendo aqueles com resistências à compressão significativamente superiores aos cimentos BL e BM.

O teste de Tukey compara todos os possíveis pares de médias e se baseia na diferença mínima significativa, considerando os percentis do grupo. O teste Duncan procura as diferenças mínimas significativas impostas pelas comparações de médias mais afastadas e é menos rigoroso.

Com base na análise estatística, observa-se que a substituição do fíler calcário por resíduo da serragem de mármore não altera de maneira significativa a resistência à compressão e que os cimentos com argila calcinada são posicionados no subconjunto

com resistência à compressão significativamente superior aos cimentos com escória de alto-forno nas 4 idades.

Tabela 13 - Pós-testes de Tukey e Duncan para a resistência à compressão aos 91 dias.

Teste	Cimento	N	Subconjunto para alfa = 0.05	
			1	2
Tukey	BM	6	47,8483	
	BL	6	47,9683	
	CBM	6	49,1583	
	CM	6	49,7200	
	CL	6	50,6817	
	CBL	6	50,8350	
	Valor de P			0,063
Duncan	BM	6	47,8483	
	BL	6	47,9683	
	CBM	6	49,1583	49,1583
	CM	6	49,7200	49,7200
	CL	6		50,6817
	CBL	6		50,8350
	Valor de P			0,128

Fonte: O autor.

Scrivener *et al.* (2018) descrevem que cimentos com substituição conjunta de argila calcinada (30%) e filer calcário (15%) apresentam desempenho mecânico adequado. A resistência à compressão mais elevada nas idades iniciais dos cimentos com argila calcinada é consequência tanto da reação pozolânica da argila calcinada, responsável por formar C-A-S-H secundário, quanto da reação da argila calcinada com o calcário, responsável pela formação dos monocarboaluminato de cálcio hidratado e hemicarboaluminato de cálcio hidratado (SCHÖLER *et al.*, 2015; TIWARI; CHOWDHURY, 2016; KRISHNAN *et al.*, 2018). A argila calcinada tende a reagir mais rapidamente do que as cinzas volantes, alcançando maiores resistências à compressão nas idades iniciais.

Schöler *et al.* (2015) e Krishnan *et al.* (2018) demonstraram que, a partir da combinação de argila calcinada ou escória de alto-forno com material carbonático, podem ser desenvolvidos cimentos com fatores clínquer mais baixos e que possibilitem a produção de argamassa e concretos com desempenhos mecânicos equivalentes. A alumina da argila calcinada e da escória de alto-forno, em teor superior ao do clínquer, facilita reações secundárias com carbonato de cálcio, resultando na formação de C-A-H (aluminato de cálcio hidratado). Além disso, a escória de alto-forno também apresenta reatividade e hidraulicidade latente. O cimento CP V-ARI, a

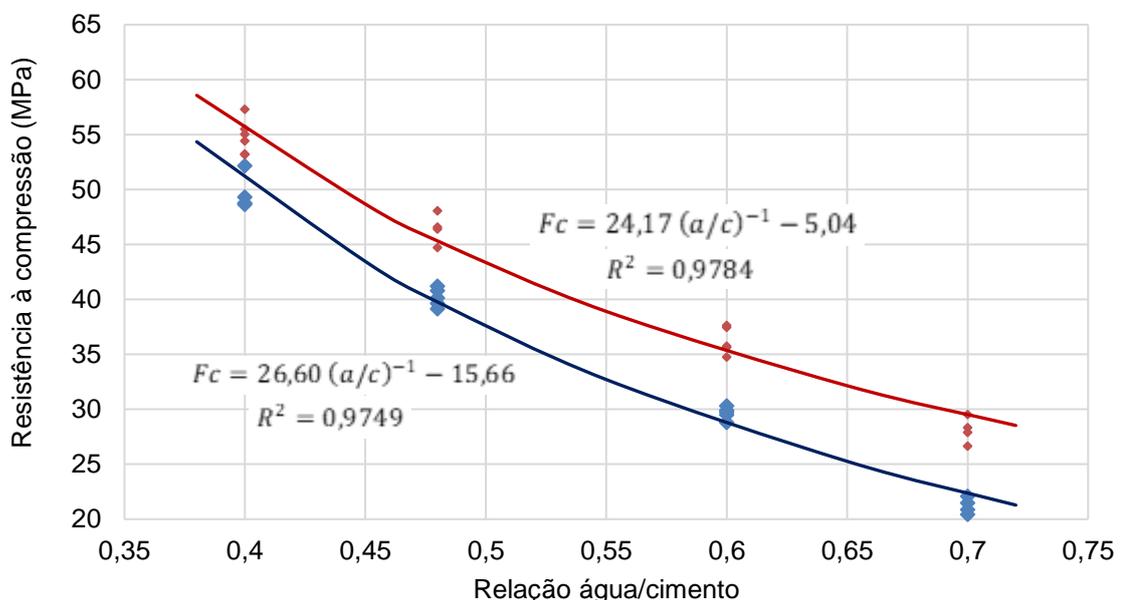
escória de alto-forno e a argila calcinada desta pesquisa possuem teores de Al_2O_3 de 4,68%, 10,5% e 31,9%, respectivamente.

Os cimentos com escória de alto-forno apresentam resistência à compressão reduzida nas idades iniciais por consequência de uma formação mais lenta de C-S-H (FERNÁNDEZ *et al.*, 2018), porém atingem resistências à compressão significativas aos 28 dias de idade e nas idades posteriores, comportamento que foi observado nos cimentos BM e BL. Adu-Amankwah *et al.* (2018) observaram que a presença do fíler calcário favorece a hidratação do clínquer e da escória de alto-forno, em decorrência do efeito de nucleação.

4.2 AVALIAÇÃO DO FATOR DE EFICIÊNCIA CIMENTÍCIA (FATOR K)

A Figura 43 apresenta a curva que relaciona a resistência à compressão com a relação água/cimento para o cimento CP V-ARI, obtida por meio de regressão não linear dos resultados experimentais de resistência à compressão determinados em diferentes relações água/cimento, nas idades de 7 e 28 dias.

Figura 43 Curva que relaciona a resistência à compressão aos 7 e 28 dias com a relação água/cimento para o cimento CP V-ARI.



Fonte: O autor.

A Tabela 14 e a Tabela 15 apresentam os valores de resistência à compressão aos 7 e 28 dias (f_c), a relação água/cimento efetiva ($(a/c)_e$), calculada a partir das equações expressas na Figura 43, o consumo de cimento CP V-ARI (c), o consumo dos

constituintes (SCM) que substituem o CP V-ARI, o consumo de água (a) e o valor obtido para o fator k, calculado conforme descrito no item 3.5.

Tabela 14 - Valores de entrada dos parâmetros da equação de Smith e resultados do fator de eficiência cimentícia aos 7 dias.

Cimento	f_c (MPa)	$((a/c)_e)$	C (kg/m ³)	SCM (kg/m ³)	a (kg/m ³)	Fator k
BM	25,50	0,65	286,46	223,26	245,06	0,42
CM	33,75	0,54	283,59	221,02	242,60	0,76
CBM	33,49	0,54	284,54	221,76	243,42	0,75
BL	25,41	0,65	286,42	223,22	245,02	0,41
CL	35,53	0,52	284,54	221,76	242,56	0,82
CBL	34,87	0,53	286,42	223,22	243,38	0,79

Fonte: O autor.

Analisando os resultados aos 7 dias, nota-se que a combinação argila calcinada e filer calcário (CL) e a combinação argila calcinada, escória de alto-forno e filer calcário (CBL) apresentam os maiores valores de fator k, seguidos pela combinação de argila calcinada e resíduo da serragem de mármore (CM) e de argila calcinada, escória de alto-forno e resíduo da serragem de mármore (CBM).

Tabela 15 - Valores de entrada dos parâmetros da equação de Smith e resultados do fator de eficiência cimentícia aos 28 dias.

Cimento	f_c (MPa)	$((a/c)_e)$	C (kg/m ³)	SCM (kg/m ³)	a (kg/m ³)	Fator k
BM	40,52	0,53	286,46	223,26	245,06	0,79
CM	41,78	0,52	283,59	221,02	242,60	0,84
CBM	41,16	0,52	284,54	221,76	243,42	0,82
BL	40,17	0,53	286,42	223,22	245,02	0,77
CL	41,84	0,52	284,54	221,76	242,56	0,84
CBL	41,29	0,52	286,42	223,22	243,38	0,81

Fonte: O autor.

Aos 28 dias, a combinação de argila calcinada e filer calcário (CL) e de argila calcinada e resíduo da serragem de mármore (CM) apresentaram os maiores valores de fator k, seguidos pela combinação de argila calcinada, escória de alto-forno e resíduo da serragem de mármore (CBM) e de argila calcinada, escória de alto-forno e filer calcário (CBL).

As combinações escória de alto-forno-resíduo da serragem de mármore (BM) e escória de alto-forno-filer calcário (BL) apresentaram os menores valores de fator k

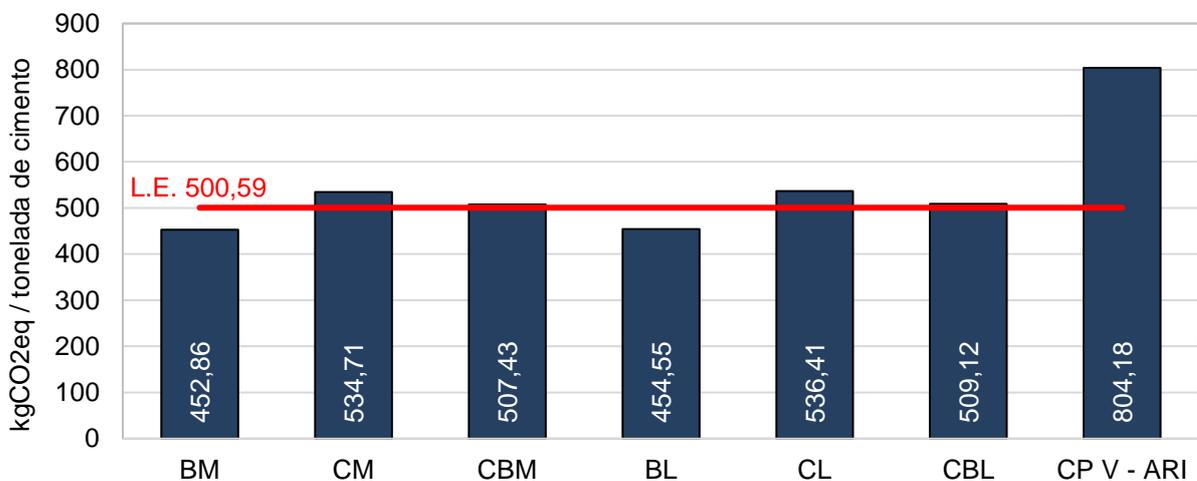
para as idades de 7 e 28 dias. Entretanto, as combinações escória de alto-forno-filer calcário e escória de alto-forno-resíduo da serragem de mármore apresentam de 7 para 28 dias um crescimento mais significativo do fator k , com 82% e 84% de crescimento, respectivamente.

Nos estudos de Yu *et al.* (2021), em que a metodologia utilizada se aproxima da utilizada nesta pesquisa, foi obtido o valor de eficiência cimentícia igual a 0,9 para o LC³ aos 28 dias. O maior valor obtido para o fator de eficiência cimentícia pode estar relacionado com o teor de caulinita, com a temperatura de calcinação das argilas e a finura, que não é citada por esses autores. Além disso, a utilização da equação aproximada de Bolomey para determinar a resistência à compressão pode favorecer a propagação de incertezas, uma vez que essas curvas foram determinadas para cimentos diferentes.

4.3 INTENSIDADE DE EMISSÕES DE GEE

A Figura 44 apresenta os valores de emissão de GEE por tonelada de cimento produzido e a emissão máxima considerando as recomendações do *Brazilian Cement Technology Roadmap* (SNIC, 2019), decorrentes apenas da contribuição das adições minerais. 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}), representada na figura por L.E. (MENDES, 2020).

Figura 44 - Emissão de GEE por tonelada de cimento produzido.



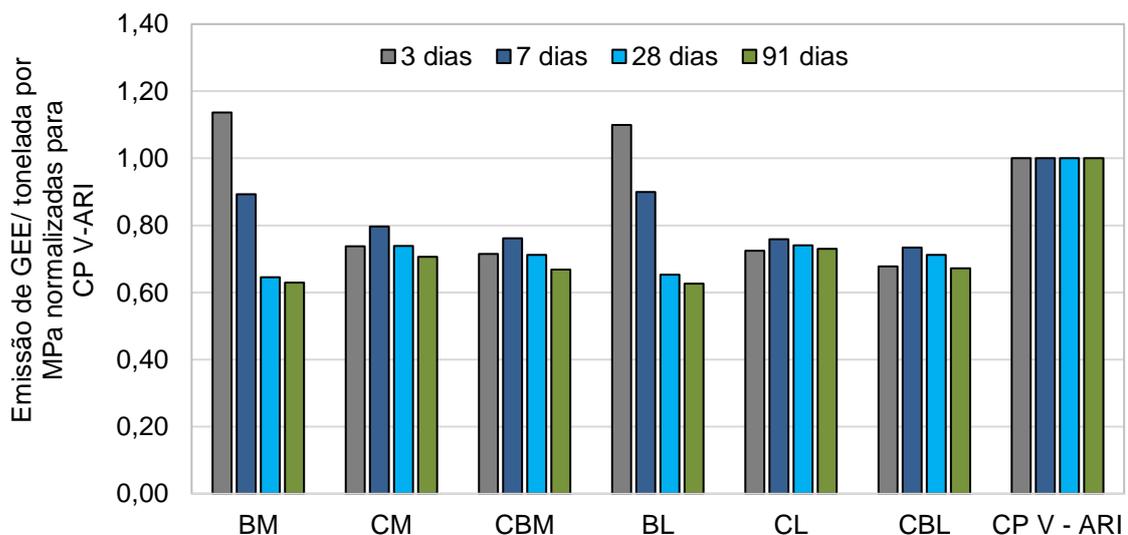
Fonte: O autor.

Apesar dos cimentos CM, CBM, CL e CBL apresentarem emissões de GEE superiores as previstas na recomendação do *Brazilian Cement Technology Roadmap* (SNIC, 2019), estes cimentos continuam podendo contribuir para a redução das emissões de GEE da indústria de cimento nacional.

Dentre os cimentos estudados os destaques são os cimentos BM e BL, que reduzem aproximadamente 43% a emissão de GEE comparado ao CPV-ARI. Já os cimentos CBM e CBL emitem cerca de 36% menos GEE do que o CP V-ARI. Os cimentos CM e CL, apesar de terem a maior emissão de GEE dentre os cimentos compostos estudados, emitem cerca de 33% menos GEE do que o CP V-ARI, indo ao encontro do estudo de Scrivener et al. (2018), que indica o potencial de redução de 30% de CO₂ para o cimento LC³. A substituição do fíler calcário por resíduo da serragem de mármore diminui as emissões de GEE de forma pouco significativa, mas favorece a redução de passivos ambientais da indústria de rochas ornamentais e estimula a circularidade.

A Figura 45 apresenta a intensidade de emissão de GEE, que relaciona a emissão de GEE (em CO_{2eq}) associada a produção de uma tonelada de cimento com a resistência à compressão (em MPa) do cimento aos 3, 7, 28 e 91 dias, normalizada em relação à emissão de GEE/ tonelada do cimento CP V-ARI.

Figura 45 - Intensidade de emissão de GEE por tonelada de cimento por unidade de resistência à compressão (CO_{2eq}/MPa) nas idades de 3, 7, 28 e 91 dias, normalizadas em relação ao CP V-ARI.



Fonte: O autor.

Os cimentos CM, CL, CBM e CBL demonstraram em todas as idades os benefícios dos conjuntos de substitutos do clínquer na emissão de GEE e na resistência à compressão. Após 28 dias, os cimentos BM e BL superaram todas as outras combinações, ou seja, os cimentos com escória de alto-forno em sua composição não são as melhores opções em termos de intensidade de emissões de GEE nas idades iniciais, em função do desenvolvimento lento da resistência à compressão. As intensidades de emissão de GEE são semelhantes para os cimentos com resíduo da serragem de mármore e os cimentos com fíler calcário, uma vez que atingem resistência à compressão semelhantes em todas as idades e as emissões de GEE se aproximam.

4.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS SOBRE O CAPÍTULO

Neste capítulo, foram apresentados e discutidos os resultados das características físicas, químicas, mineralógicas e da propriedade mecânica dos cimentos, bem como o cálculo do fator de eficiência cimentícia dos conjuntos de substitutos de clínquer e o cálculo da intensidade de emissão de GEE dos cimentos.

A substituição do fíler calcário por resíduo da serragem de mármore em cimentos com outros substitutos do clínquer mostrou ser capaz de atender às exigências da ABNT NBR 16697:2018 quanto ao resíduo insolúvel (RI), perda ao fogo, teor de óxido de magnésio (MgO), teor de trióxido de enxofre (SO₃), finura por meio da determinação do resíduo na peneira 75 µm, tempo de pega e expansibilidade. As resistências à compressão aos 3, 7, 28 dias dos cimentos estudados atenderam às exigências de todas as classes normalizadas na ABNT NBR 16697:2018.

Os cimentos com resíduo da serragem de mármore (BM, CM e CBM) e o fíler calcário (BL, CL e CBL) desenvolveram aos 28 dias as fases etringita (ett), hemicarboaluminato de cálcio hidratado (Hc), monocarboaluminato de cálcio hidratado (Mc), ferro aluminato tetracálcico (F) e hidróxido de cálcio (CH). As fases hemicarboaluminato de cálcio hidratado (Hc) e monocarboaluminato de cálcio hidratado (Mc), dos cimentos BM e BL possuem intensidades menores, em função da menor disponibilidade de alumina reativa da escória de alto-forno em comparação à argila calcinada.

A combinação de argila calcinada e fíler calcário (CL) e de argila calcinada e resíduo da serragem de mármore (CM) resultou em maiores valores de eficiência cimentícia

aos 28 dias, enquanto as combinações escória de alto-forno e resíduo da serragem de mármore (BM) e escória de alto-forno e filer calcário (BL) apresentaram os menores valores de eficiência cimentícia.

As menores emissões de GEE (em CO_{2eq}) pertencem aos cimentos BM e BL, entretanto os cimentos (BM e BL) não são as melhores opções em termos de intensidade de emissões de GEE nas idades iniciais.

5 CONCLUSÕES

O desafio de reduzir as emissões de gases de efeito estufa (GEE) da indústria de cimento incentiva a procura por novas soluções, pois, apenas o uso de escória de alto-forno e cinza volante como substitutos parciais do clínquer não é suficiente para atingir as metas de redução de carbono da indústria de cimento nacional e mundial.

O Cement Technology Roadmap - Potential for reduction of carbon emissions for the Brazilian Cement Industry by 2050 apresenta trajetórias e diretrizes para mitigar as emissões de CO₂ da indústria de cimento brasileira e, dentro da alternativa de substituição parcial do clínquer por adições minerais, considera aspectos regionais relacionados com a disponibilidade de matérias primas.

No momento em que a concepção de cimentos com elevados teores de adições minerais se destaca no cenário de pesquisa, investiga-se, sobretudo, se a sinergia entre as adições minerais pode contribuir para redução do fator clínquer dos cimentos, ao mesmo tempo em que questões relacionadas com a durabilidade e vida útil de estruturas de concreto também precisam ser levadas em conta.

No Espírito Santo, o material pozolânico que pode ser utilizado em escala industrial é a argila calcinada, que, aliada ao filer calcário, possibilita a obtenção de composições que atendem aos requisitos normalizados e às exigências do mercado consumidor. Outras adições minerais empregadas são a escória de alto-forno, em função da forte atividade siderúrgica, e o filer calcário. A possibilidade de substituição do filer calcário por resíduo da serragem de mármore é uma alternativa que também pode ser explorada, visando reduzir os passivos ambientais do setor de rochas ornamentais e ao mesmo tempo contribuir para a redução da emissão de gases de efeito estufa da indústria de cimento, fortalecendo a circularidade.

Assim, o objetivo geral desta pesquisa é avaliar o desempenho técnico de cimentos com resíduo da serragem de mármore em substituição ao filer calcário, combinado com escória de alto-forno e argila calcinada na produção de cimentos ternários e quaternários.

A ABNT NBR 16997:2018 determina os requisitos obrigatórios que os cimentos normalizados devem atender. Os resultados obtidos demonstraram a viabilidade de redução do fator clínquer para 45%, combinando o resíduo da serragem de mármore com outras adições minerais, escória de alto forno e argila calcinada. Os cimentos

atenderam às exigências quanto ao resíduo insolúvel (RI), perda ao fogo, teor de óxido de magnésio (MgO), teor de trióxido de enxofre (SO₃), finura por meio da determinação do resíduo na peneira 75 µm, tempo de início de pega e expansibilidade.

As resistências à compressão dos cimentos desta pesquisa atenderam às exigências de todas as classes normalizadas na ABNT NBR 16697:2018. Dentre os cimentos avaliados, destacaram-se aqueles compostos por argila calcinada, que apresentaram resistências à compressão superiores na maioria das idades. Observou-se ainda que as adições minerais influenciam na resistência à compressão de maneira distinta nas diferentes idades. Cimentos que continham argila calcinada, por exemplo, apresentaram resistências à compressão superiores nas idades de 3 e 7 dias, enquanto os cimentos com escória de alto-forno apresentaram um crescimento significativo de resistência dos 7 aos 28 dias de idade, alcançando aos 28 dias resistências à compressão semelhantes aos cimentos com argila calcinada.

Os difratogramas de Raios-X das pastas de cimentos aos 28 dias demonstraram que o resíduo da serragem de mármore e o filer calcário agem quimicamente nos cimentos estudados. As fases monocarboaluminato de cálcio hidratado (Mc) e hemicarboaluminato de cálcio hidratado (Hc) resultam da reação do carbonato de cálcio fornecido pelo material carbonático (fíler calcário e resíduo da serragem de mármore) e a alumina fornecida pela adição mineral (argila calcinada e escória de alto-forno). Os cimentos CM e CL possuem intensidades maiores de picos relacionados com as fases monocarboaluminato de cálcio hidratado (Mc) e hemicarboaluminato de cálcio hidratado (Hc), em função da maior disponibilidade de alumina da argila calcinada, favorecendo a formação das fases monocarboaluminato de cálcio hidratado (Mc), hemicarboaluminato de cálcio hidratado (Hc).

As combinações argila calcinada e filer calcário (CL), argila calcinada, escória de alto-forno e filer calcário (CBL), argila calcinada e resíduo da serragem de mármore (CM) e argila calcinada, escória de alto-forno e resíduo da serragem de mármore (CBM) apresentam, aos 7 e 28 dias, as maiores eficiências cimentícias. Entretanto, as combinações escória de alto-forno e filer calcário (BL) e escória de alto-forno e resíduo da serragem de mármore (BM) apresentam de 7 para 28 dias um crescimento mais significativo da eficiência cimentícia.

Na dimensão de avaliação da intensidade de emissões de GEE, a substituição do clínquer pelas combinações escória de alto-forno e resíduo da serragem de mármore

(BM) e escória de alto-forno e filer calcário (BL) apresentaram as menores emissões de GEE. A substituição do filer calcário por resíduo da serragem de mármore diminui as emissões de GEE de forma pouco significativa, mas favorece a redução de passivos ambientais da indústria de rochas ornamentais e estimula a circularidade. Nas idades iniciais os cimentos CM, CL, CBM e CBL são as melhores opções em termos de intensidade de emissões de GEE, enquanto, nas idades mais avançadas, os cimentos BM e BL são as melhores opções.

Em razão do alcance desta pesquisa, é possível desenhar algumas sugestões de temas para estudos futuros que possam complementar os resultados obtidos:

- Avaliar a influência de diferentes proporções de argila calcinada e resíduo da serragem de mármore nos cimentos nas propriedades no estado fresco e endurecido;
- Avaliar a influência de diferentes proporções de escória de alto-forno e resíduo da serragem de mármore nos cimentos nas propriedades no estado fresco e endurecido;
- Avaliar a influência de diferentes teores de sulfato de cálcio dos cimentos com elevados teores de substitutos de clínquer, por exemplo, argila calcinada, escória de alto-forno, filer calcário e resíduo da serragem de mármore, na formação dos produtos hidratados, na cinética de hidratação e nas propriedades;
- Avaliar a durabilidade de matrizes constituídas por cimentos compostos por diferentes adições minerais e com fatores de clínquer iguais ou inferiores a 50%, com e sem a presença de resíduo da serragem de mármore na sua composição;
- Avaliar a influência da finura da argila calcinada, escória de alto forno e do resíduo da serragem de mármore em cimentos compostos, e
- Avaliar a influência de argilas calcinadas com maiores teores de caulinita na argila e calcinadas em temperaturas recomendadas em cimentos compostos com resíduo da serragem de mármore.

REFERÊNCIAS

- 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.
- ADU-AMANKWAH, Samuel *et al.* *Influence of limestone on the hydration of ternary slag cements*. **Cement and Concrete Research**, v. 100, p. 96-109, 2017.
- ARORA, Aashay; SANT, Gaurav; NEITHALATH, Narayanan. *Ternary blends containing slag and interground/blended limestone: Hydration, strength, and pore structure*. **Construction and Building Materials**, v. 102, p. 113-124, 2016.
- ARUNTAŞ, H. Y. *et al.* *Utilization of waste marble dust as an additive in cement production*. **Materials & Design**, v. 31, n. 8, p. 4039-4042, 2010.
- ARVANITI, E. C.; JUENGER, M. C. G.; BERNAL, S. A.; DUCHESNE, J.; COURARD, L.; LEROY, S.; PROVIS, J. L.; KLEMM, A.; DE BELIE, N. *Determination of particle size, surface area, and shape of supplementary cementitious materials by different techniques*. **Materials and Structures**, v. 48, p. 3687-3701, 2014.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE ROCHAS ORNAMENTAIS (ABIROCHAS). *Balanço das exportações e importações brasileiras de materiais rochosos naturais e artificiais de ornamentação e revestimento em 2021*. Brasília, 2022. Disponível em: < https://abirochas.com.br/wp-content/uploads/2022/03/Informe-01_2022-Exportacoes-2021.pdf > Acesso em: 20/06/2022.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10004: Resíduos sólidos - Classificação**. Rio de Janeiro, 2004.
- _____. **NBR 10007: Amostragem de resíduos sólidos**. Rio de Janeiro: ABNT, 2004.
- _____. **NBR 11579: Cimento Portland - Determinação da finura por meio da peneira 75 µm (n° 200) - Método de ensaio**. Rio de Janeiro, 2013.
- _____. **NBR 11582: Cimento Portland - Determinação da expansibilidade Le Chatelier**. Rio de Janeiro, 2016.
- _____. **NBR 12653: Materiais Pozolânicos - requisitos**. Rio de Janeiro. ABNT, 2015.

_____. **NBR 13276: Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos - Determinação do índice de consistência.** Rio de Janeiro, 2016.

_____. **NBR 15012: Rochas para revestimentos de edificações — Terminologia.** Rio de Janeiro, 2013.

_____. **NBR 15894-3: 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, 2010.

_____. **NBR 15900-1: Água para amassamento do concreto – Parte 1: Requisitos.** Rio de Janeiro, 2009.

_____. **NBR 16372: Cimento Portland e outros materiais em pó - Determinação da finura pelo método de permeabilidade ao ar (método de Blaine).** Rio de Janeiro, 2015.

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

_____. **NBR 16606: Cimento Portland — Determinação da pasta de consistência normal.** Rio de Janeiro, 2018.

_____. **NBR 16607: Cimento Portland — Determinação dos tempos de pega.** Rio de Janeiro, 2018.

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

_____. **NBR 5741: Cimento Portland - Coleta e preparação de amostras para ensaios.** Rio de Janeiro, 2019.

_____. **NBR 5752: Materiais pozolânico – Determinação do índice de desempenho com cimento Portland aos 28 dias.** Rio de Janeiro. ABNT, 2014

_____. **NBR 6502: Rochas e solos.** Rio de Janeiro, 1995.

_____. **NBR 7214: Areia normal para ensaio de cimento - Especificação.** Rio de Janeiro, 2015.

_____. **NBR 7215: Cimento Portland – Determinação da resistência à compressão.** Rio de Janeiro. ABNT, 2019.

_____. **NBR NM 15: Cimento Portland - Análise química - Determinação de resíduo insolúvel.** Rio de Janeiro, 2012.

_____. **NBR NM 16: Cimento Portland - Análise química - Determinação de anidrido sulfúrico.** Rio de Janeiro, 2012

_____. **NBR NM 18: Cimento Portland - Análise química - Determinação de perda ao fogo.** Rio de Janeiro, 2012.

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 content on the hydration of Limestone Calcined Clay Cement (LC³).* **Cement and Concrete Research**, v. 107, p. 124-135, 2018.

AYDIN, Ertug; AREL, Hasan Şahan. *High-volume marble substitution in cement-paste: Towards a better sustainability.* **Journal of Cleaner Production**, v. 237, p. 117801, 2019.

BENJEDDOU, Omrane *et al.* *Utilisation of waste marble powder as low-cost cementing materials in the production of mortar.* **Journal of Building Engineering**, v. 32, p. 101642, 2020.

BISHNOI, Shashank *et al.* *Pilot scale manufacture of limestone calcined clay cement: the Indian experience.* **Indian Concr. J**, v. 88, n. 6, p. 22-28, 2014.

BOHÁČ, M. *et al.* *Investigation on early hydration of ternary Portland cement-blast-furnace slag–metakaolin blends.* **Construction and Building Materials**, v. 64, p. 333-341, 2014.

BOLFARINE, Heleno; DE OLIVEIRA BUSSAB, Wilton. **Elementos de amostragem.** Editora Blucher, 2005.

BRAGA, F. dos S.; BUZZI, D. C.; COUTO, M. C. L.; LANGE, L. C. Caracterização ambiental de lamas de beneficiamento de rochas ornamentais. In: **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 15, n. 3, p.237-244, 2010.

BRIKI, Yosra *et al.* *Impact of limestone fineness on cement hydration at early age.* **Cement and Concrete Research**, v. 147, p. 106515, 2021.

BUYUKSAGIS, Ismail Sedat; UYGUNOGLU, Tayfun; TATAR, Ertunc. *Investigation on the usage of waste marble powder in cement-based adhesive mortar. **Construction and Building Materials***, v. 154, p. 734-742, 2017.

BUZZI, D. C. Estudo de classificação e quantificação das lamas geradas no processo de beneficiamento de rochas ornamentais. 2008. **Dissertação de Mestrado**. Universidade Federal do Espírito Santo.

CALMON, J. L.; BRAGA, F. S.; PREZOTTI, JCS. Projeto básico de central de tratamento de resíduos gerados no processo de beneficiamento de rochas ornamentais. objeto: licenciamento ambiental junto ao IEMA, e concessão de uso da área da Fazenda Monte Líbano por meio de comodato junto ao governo do Estado do Espírito Santo. 2007.

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

CHIODI FILHO, C. O setor brasileiro de rochas ornamentais. **Revista Abirochas**. Brasília, 2018.

COSTA, Fabiana Pereira *et al.* *The potential for natural stones from northeastern brazil to be used in civil construction. **Minerals***, v. 11, n. 5, p. 440, 2021.

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

DAMINELI, B. L. *et al.* *Measuring the eco-efficiency of cement use. **Cement and Concrete Composites***, v. 32, n. 8, p. 555-562, 2010.

DANISH, Amar *et al.* *Reusing marble and granite dust as cement replacement in cementitious composites: A review on sustainability benefits and critical challenges. **Journal of Building Engineering***, v. 44, p. 102600, 2021.

DA SILVA MAGALHÃES, Margareth *et al.* *Cementing efficiency of electric arc furnace dust in mortars. **Construction and Building Materials***, v. 157, p. 141-150, 2017.

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.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL (DNPM). Anuário mineral estadual: Espírito Santo. **Ministério de Minas e Energia**. 2018. Disponível em: <<https://www.gov.br/anm/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/anuario-mineral/anuario-mineral-estadual/espírito-santo/anuario-mineral-estadual-espírito-santo-2018-ano-base-2017/view>> Acesso em: 22/02/2022.

DHANDAPANI, Yuvaraj *et al.* *Mechanical properties and durability performance of concretes with Limestone Calcined Clay Cement (LC3)*. **Cement and Concrete Research**, v. 107, p. 136-151, 2018.

DHANDAPANI, Yuvaraj *et al.* *Towards ternary binders involving limestone additions—A review*. **Cement and Concrete Research**, v. 143, p. 106396, 2021.

DUAN, Wenjun *et al.* *Hydrometallurgical Leaching Behavior and Kinetic Modeling of Blast Furnace Slag in Hydrochloric Acid*. **Journal of Sustainable Metallurgy**, v. 8, n. 1, p. 170-185, 2022.

EL-DIDAMONY, H. *et al.* *Prepared and properties of filled and pozzolanic-filled cements from marble dust waste and granulated slag*. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, p. 1-9. 2019.

EMMANUEL, Arun C. *et al.* *Second pilot production of limestone calcined clay cement in India: the experience*. **Indian Concr. J**, v. 90, n. 5, p. 57-63, 2016.

EU. Directive 2008/98/EC of the European Parliament and of the Council of 19 November 2008 on waste and repealing certain Directives. **Official Journal of the European Union**, v. 51, n. L 312, p. 3-30, 2008.

EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION (CEN). **EN 197-1. Cement – Part 1: Composition, specifications and conformity criteria for common cements**. Brussels, Belgium, 2011.

EZ-ZAKI, Hassan *et al.* *A Fresh View on Limestone Calcined Clay Cement (LC3) Pastes*. **Materials**, v. 14, n. 11, p. 3037, 2021.

FERREIRO, S. *et al.* *Influence of fineness of raw clay and calcination temperature on the performance of calcined clay-limestone blended cements*. **Applied Clay Science**, v. 169, p. 81-90, 2019.

GALETAKIS, M.; SOULTANA, A. *A review on the utilisation of quarry and ornamental stone industry fine by-products in the construction sector.* **Construction and Building Materials**, v. 102, p. 769-781, 2016.

GALI, S. *et al. Kinetics of dolomite–portlandite reaction: Application to Portland cement concrete.* **Cement and Concrete Research**, v. 31, n. 6, p. 933-939, 2001.

GARCÍA, E. *et al. Dedolomitization in different alkaline media: Application to Portland cement paste.* **Cement and Concrete Research**, v. 33, n. 9, p. 1443-1448, 2003.

GETTING THE NUMBERS RIGHT (GNR). *GNR Emissions Report*, 2019. Disponível em: < [http:// https://gccassociation.org/gnr/](http://https://gccassociation.org/gnr/) > Acesso em: 02/06/2022.

GLOBAL CEMENT AND CONCRETE ASSOCIATION (GCCA). *Global cement and concrete industry announces roadmap to achieve groundbreaking ‘net zero’ CO₂ emissions by 2050.* Disponível em: < <https://gccassociation.org/news/global-cement-and-concrete-industry-announces-roadmap-to-achieve-groundbreaking-net-zero-co2-emissionsby2050/#:~:text=Production%20of%20cement%2C%20the%20key,the%20pace%20of%20industry%20decarbonization.> > Acesso em: 02/06/2022.

HOOTON, R. Doug; ZHUTOVSKY, Semion; KAMALI-BERNARD, Siham. *Ternary blends. In: Properties of Fresh and Hardened Concrete Containing Supplementary Cementitious Materials.* Springer, Cham, 2018. p. 303-315.

HOU, P. *et al. Modification effects of colloidal nanoSiO₂ on cement hydration and its gel property.* **Composites Part B: Engineering**, v. 45, n. 1, p. 440-448, 2013.

IPAVEC, Andrej *et al. Carboaluminate phases formation during the hydration of calcite-containing Portland cement.* **Journal of the American Ceramic Society**, v. 94, n. 4, p. 1238-1242, 2011.

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.

KARACA, Z.; PEKIN, A.; DELIORMANLI, A. H. *Classification of dimension stone wastes. **Environmental Science and Pollution Research***, v. 19, n. 6, p. 2354-2362, 2012.

KHODABAKHSHIAN, A. *et al. Mechanical, environmental and economic performance of structural concrete containing silica fume and marble industry waste powder. **Construction and Building Materials***, v. 169, p. 237-251, 2018.

KNOERI, Christof; SANYÉ-MENGUAL, Esther; ALTHAUS, Hans-Joerg. Comparative LCA of recycled and conventional concrete for structural applications. **The international journal of life cycle assessment**, v. 18, n. 5, p. 909-918, 2013.

KRAJČI, L.; KULIFFAYOVÁ, M.; JANOTKA, I. *Ternary cement composites with metakaolin sand and calcined clayey diatomite. **Procedia Engineering***, v. 65, p. 7-13, 2013.

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

KRISHNAN, S.; EMMANUEL, A. C.; BISHNOI, S. *Effective Clinker Replacement Using SCM in Low Clinker Cements. In: **Calcined Clays for Sustainable Concrete***. Springer, Dordrecht, p. 517-521. 2015.

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

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

L'HÔPITAL, E. *et al. Incorporation of aluminium in calcium-silicate-hydrates. **Cement and Concrete Research***, v. 75, p. 91-103, 2015.

LI, L. G. *et al. Use of marble dust as paste replacement for recycling waste and improving durability and dimensional stability of mortar. **Construction and building materials***, v. 166, p. 423-432, 2018.

LOPES, J. L. M. P.; BACARJI, E.; PAZINI Alexandre, Ê. J.; RÊGO, J. H. S; PEREIRA, A. C. Estudo do potencial de utilização do resíduo de beneficiamento de mármore e

granito (RBMG), como fíler, para a produção de concretos. In: **Congresso de Pesquisa, Ensino e Extensão da UFG – COMPEEX**. Anais eletrônicos do III Seminário de Pós-Graduação da UFG. Goiânia, p.5, 2006.

MALACARNE, Camila Salvi. Desenvolvimento e caracterização de cimentos LC3–cimentos ternários a base de argila calcinada e calcário—a partir de matérias primas do Rio Grande do Sul. 2019.

MARAGHECHI, Hamed et al. *Performance of Limestone Calcined Clay Cement (LC3) with various kaolinite contents with respect to chloride transport*. **Materials and structures**, v. 51, n. 5, p. 1-17, 2018.

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.

MASHALY, Ahmed O. et al. *Effects of marble sludge incorporation on the properties of cement composites and concrete paving blocks*. **Journal of Cleaner Production**, v. 112, p. 731-741, 2016.

MATSCHEI, Thomas; LOTHENBACH, B.; GLASSER, Fredrik P. *The role of calcium carbonate in cement hydration*. **Cement and concrete research**, v. 37, n. 4, p. 551-558, 2007.

MATTHES W.; VOLLPRACHTL A., VILLAGRÁN Y., KAMALI-BERNARD S., HOOTON D., GRUYAERT E., SOUSTSOS M., DE BELIE N. **Ground Granulated Blast-Furnace Slag**. In De BELIE N.; SOUSTSOS M. GRUYAERT E. *Properties of Fresh and Hardened Concrete Containing Supplementary Cementitious Material, Rilem UK V 25*, P. 1-53, 2018.

MEDINA, G. et al. *Granite quarry waste as a future eco-efficient supplementary cementitious material (SCM): Scientific and technical considerations*. **Journal of cleaner production**, v. 148, p. 467-476, 2017.

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.

MENDES, A. A. F. Contribuição à avaliação do desempenho técnico e ambiental de cimento com elevados teores de adições minerais, Vitória, 2020. **Dissertação de Mestrado**, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Espírito Santo, 2020.

MENÉNDEZ, G. V. B. B.; BONAVETTI, V.; IRASSAR, E. F. *Strength development of ternary blended cement with limestone filler and blast-furnace slag*. **Cement and Concrete Composites**, v. 25, n. 1, p. 61-67, 2003.

MENEZES, R. M. R. O. *et al. Hydraulic binder obtained from recycled cement and sand powder*. **Revista Ibracon de Estruturas e Materiais**, v. 11, p. 1178-1185, 2018.

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.

MITTERMAYR, Florian *et al. Dissolution of Dolomite in alkaline cementitious media*. In: **International Congress on the Chemistry of Cement**. 2011.

MOFATI, Luciana Marelli; VIEIRA, Geilma Lima; MARQUES, Monica Regina Costa. Avaliação da estrutura normativa para a correta utilização de resíduos de rochas ornamentais na produção de cimento Portland no estado do Espírito Santo. XII **Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental**. 2021

MONTANI, C. *XXXI Rapporto marmo e pietre nel mondo 2020 marble and stones in the world XXXI Report*. Carrara - Itália: Aldus Casa di Edizioni in Carrara, 2020.

MWITI, Marangu J.; THIONG'O, J. Karanja; MUTHENGIA, Wachira J. *Properties of activated blended cement containing high content of calcined clay*. **Heliyon**, v. 4, n. 8, p. e00742, 2018.

NETO, A. A. B. A importância do equilíbrio sócio-ambiental na extração do mármore e do granito. Centro Federal de Educação Tecnológica do Espírito Santo. 2006. Disponível em: <http://www.creaes.org.br/downloads/ciclo/pasta04/20FeiraMarGran2.pdf#search=%22gerenciamento%20do%20res%20C3%ADduo%20da%20ind%20C3%BAstria%20de%20beneficiamento%20de%20m%20C3%A1rmore%20e%20granito%22> . Acesso em: 22 fev. 2021.

- NEVILLE, Adam M. *Propriedades do concreto*. 5 Edição. São Paulo: Bookman, 2016.
- ÖZBAY, E., ERDEMIR, M. DURMUS, H.I., *Utilization and efficiency of ground granulated blast furnace slag on concrete properties – A review. Construction and Building Materials*, v. 105, p. 423-434, 2016.
- PAINE, K. A. *Physicochemical and Mechanical Properties of Portland Cements*. In HEWLETT, P. C., LISKA, M. **Lea's Chemistry of Cement and Concrete**, Butterworth-Heinemann, UK 5 ed., P. 285 – 340, 2019.
- POKROVSKY, Oleg S.; SCHOTT, Jacques. *Kinetics and mechanism of dolomite dissolution in neutral to alkaline solutions revisited. American Journal of Science*, v. 301, n. 7, p. 597-626, 2001.
- RANA, A. et al. *Recycling of dimensional stone waste in concrete: A review. Journal of cleaner production*, v. 135, p. 312-331, 2016.
- RAVERDY M., BRIVOT F., PAILLIERE A.M., DRON, R. “*Appreciation de l’activité pouzzolanique des constituants secondaires*”, In: *7th Int. Congr. Chem. Cem.* Paris, 1980.
- RODRIGUES, R. d; DE BRITO, J.; SARDINHA, M. *Mechanical properties of structural concrete containing very fine aggregates from marble cutting sludge. Construction and Building Materials*, v. 77, p. 349-356, 2015.
- RODRIGUEZ, Claudia; TOBON, Jorge I. *Influence of calcined clay/limestone, sulfate and clinker proportions on cement performance. Construction and Building Materials*, v. 251, p. 119050, 2020.
- RUIZ-SÁNCHEZ, A. et al. *Greenhouse Gases in the Production of Cement Using Marble Dust as Raw Material*. In: **Construction and Building Research**. Springer, Dordrecht, p. 435-441, 2014.
- RUIZ-SÁNCHEZ, A.; SÁNCHEZ-POLO, M.; ROZALEN, M. *Waste marble dust: An interesting residue to produce cement. Construction and Building Materials*, v. 224, p. 99-108, 2019.
- ROJO-LÓPEZ, Gemma et al. *Quaternary blends of portland cement, metakaolin, biomass ash and granite powder for production of self-compacting concrete. Journal of Cleaner Production*, v. 266, p. 121666, 2020.

SAMCHENKO, Svetlana; LARSEN, Oksana; GURKIN, Anton. *The effect of dispersion of limestone on the properties of cement mortar. **Materials Today: Proceedings***, v. 19, p. 2068-2071, 2019.

SÁNCHEZ BERRIEL, S. *et al. Assessing the environmental and economic potential of Limestone Calcined Clay Cement in Cuba. **Journal of Cleaner Production***, v. 124, p. 361-369, 2016.

SCHÖLER, M. *et al. 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, 2015b.

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

SCRIVENER, K.; MARTIRENA, F.; BISHNOI, S.; MAITY, S. *Calcined clay limestone cements (LC3), **Cement and concrete research***, v. 114, p. 49-56, 2017.

SCRIVENER, Karen *et al. Calcined clay limestone cements (LC3). **Cement and Concrete Research***, v. 114, p. 49-56, 2018.

SCRIVENER, K.; SNELLINGS, R.; LOTHENBACH, B. (Ed.). ***A practical guide to microstructural analysis of cementitious materials***. Crc Press, 2018.

SECRETARIA DE GEOLOGIA, MINERAÇÃO E TRANSFORMAÇÃO MINERAL (SGM). Anuário estatístico do setor de transformação de não metálicos. **Ministério de Minas e Energia**. 2020. Disponível em: < <https://www.gov.br/mme/pt-br/assuntos/secretarias/geologia-mineracao-e-transformacao-mineral/publicacoes-1/anuario-estatistico-do-setor-metallurgico-e-do-setor-de-transformacao-de-nao-metalicos/anuario-estatistico-do-setor-de-transformacao-de-nao-metalicos-2020-ano-base-2019.pdf>> Acesso em: 22/02/2022.

SHAH, V.; BISHNOI, S. *Use of marble dust as clinker replacement in cements. In: **Advances in Structural Engineering***. Springer, New Delhi. p. 1717-1724, 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.

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.

SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DO CIMENTO (SNIC). ANNUAL REPORT 2020. Disponível em:< http://snic.org.br/assets/pdf/relatorio_anual/rel_anual_2020.pdf > Acesso em: 02/06/2022.

Sindicato Nacional da Indústria do Cimento (SNIC). Cement Technology Roadmap - Carbon emissions reduction in the Brazilian Cement Industry by 2050. **SNIC**, Rio de Janeiro. 2019. Disponível em:< <http://snic.org.br/noticias-ver.php?id=28> > Acesso em: 28/10/2021.

SINGH, Manpreet; SRIVASTAVA, Anshuman; BHUNIA, Dipendu. *An investigation on effect of partial replacement of cement by waste marble slurry*. **Construction and Building Materials**, v. 134, p. 471-488, 2017.

TA, S.; VARGHESE, Shibi. *An experimental study on properties of ternary blended concrete using GGBS and marble powder*. **International Journal of Innovative Research in Advanced Engineering (ijirae)**. 8^o Edição, v. 3, 2016.

TAYLOR, H. F. W. **Cement chemistry**. Londres: Academic Press. 475p.1990.

TIRONI, Alejandra *et al*. *Assessment of pozzolanic activity of different calcined clays*. **Cement and Concrete Composites**, v. 37, p. 319-327, 2013.

TIRONI, Alejandra *et al*. *Pozzolanic activity of calcined halloysite-rich kaolinitic clays*. **Applied Clay Science**, v. 147, p. 11-18, 2017.

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

US Geological Survey (USGS). Mineral commodity summaries 2022. **Cement Statistics and Information**. Disponível em:< <https://www.usgs.gov/centers/nmic/cement-statistics-and-information>> Acesso em: 06/06/2022.

VALENTINI, Luca *et al*. *Use of waste calcium carbonate in sustainable cement*. In: **RILEM Spring Convention**. 2020.

VARDHAN, K. *et al.* *Mechanical properties and microstructural analysis of cement mortar incorporating marble powder as partial replacement of cement.* **Construction and Building Materials**, v. 96, p. 615-621, 2015.

VARDHAN, K.; SIDDIQUE, R.; GOYAL, S. *Strength, permeation and micro-structural characteristics of concrete incorporating waste marble.* **Construction and Building Materials**, v. 203, p. 45-55, 2019.

VIDAL, F. W. H., AZEVEDO, H. C. A., CASTRO, N. F. (Eds). **Tecnologia de rochas ornamentais: pesquisa, lavra e beneficiamento.** Rio de Janeiro: CETEM/MCTI. 700p, 2013.

VIZCAÍNO-ANDRÉS, L. M. *et al.* *Industrial trial to produce a low clinker, low carbon cement.* **Materiales de Construcción**, v. 65, n. 317, p. 045, 2015.

WINNEFELD, F.; SCHÖLER, A.; LOTHENBACH, B. *Sample preparation. A practical guide to microstructural analysis of cementitious materials.* CRC Press, Boca Raton, p. 1-36, 2016.

WORLD BUSINESS COUNCIL FOR SUSTAINABLE DEVELOPMENT (WBCSD). **Technology Roadmap. Low-Carbon Transition in the Cement Industry.** 2018. < <https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/TechnologyRoadmapLowCarbonTransitionintheCementIndustry.pdf> > Acesso em: 28/10/2019.

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.

YEN, C.; TSENG, D.; LIN, T. *Characterization of eco-cement paste produced from waste sludges.* **Chemosphere**, v. 84, n. 2, p. 220-226, 2011.

YU, Jing *et al.* *Compressive strength and environmental impact of sustainable blended cement with high-dosage Limestone and Calcined Clay (LC2).* *Journal of Cleaner Production*, v. 278, p. 123616, 2021.

YU, Jing *et al.* *Mechanical properties of green structural concrete with ultrahigh-volume fly ash.* *Construction and building materials*, v. 147, p. 510-518, 2017.

ZAJAC, Maciej *et al.* *Effect of CaMg (CO₃)₂ on hydrate assemblages and mechanical properties of hydrated cement pastes at 40 C and 60 C.* **Cement and concrete research**, v. 65, p. 21-29, 2014.

ZAJAC, Maciej *et al.* *Influence of calcium and magnesium carbonates on hydration kinetics, hydrate assemblage and microstructural development of metakaolin containing composite cements.* **Cement and Concrete Research**, v. 106, p. 91-102, 2018

ZHANG, Tongsheng *et al.* *Effects of size fraction on composition and fundamental properties of Portland cement.* **Construction and Building Materials**, v. 25, n. 7, p. 3038-3043, 2011.

ŽIBRET, L.; IPAVEC, A.; KRAMAR, S. *microstructure of belite sulfoaluminate clinker and its influence on clinker reactivity.* **Calcium sulfoaluminate cements**, p. 61, 2018.

Anexo 1: Tabelas Estatísticas

Este anexo apresenta as tabelas geradas pelo software IBM SPSS Statistic para o tratamento estatístico realizado para avaliar a resistência à compressão dos cimentos estudados.

Tabela 16 - Análise de variância da resistência à compressão Grupo 1 (BM e BL).

		Soma dos Quadrados	df	Quadrado Médio	Valor de F	Valor de P
Resistência à compressão 3 dias	Entre Grupos	0,025	1	0,025	0,049	0,829
	Dentro de grupos	5,144	10	0,514		
	Total	5,169	11			
Resistência à compressão 7 dias	Entre Grupos	10,735	1	10,735	1,647	0,228
	Nos grupos	65,183	10	6,518		
	Total	75,918	11			
Resistência à compressão 28 dias	Entre Grupos	0,701	1	0,701	0,115	0,742
	Nos grupos	60,926	10	6,093		
	Total	61,627	11			
Resistência à compressão 91 dias	Entre Grupos	0,043	1	0,043	0,017	0,899
	Nos grupos	25,264	10	2,526		
	Total	25,308	11			

Fonte: O autor, a partir do software IBM SPSS Statistic.

Tabela 17 - Análise de variância da resistência à compressão Grupo 2 (CM e CL).

		Soma dos Quadrados	df	Quadrado Médio	Valor de F	Valor de P
Resistência à compressão 3 dias	Entre Grupos	0,330	1	0,330	0,145	0,712
	Nos grupos	22,830	10	2,283		
	Total	23,160	11			
Resistência à compressão 7 dias	Entre Grupos	0,864	1	0,864	0,162	0,696
	Nos grupos	53,262	10	5,326		
	Total	54,126	11			
Resistência à compressão 28 dias	Entre Grupos	0,010	1	0,010	0,011	0,917
	Nos grupos	8,906	10	0,891		
	Total	8,916	11			
Resistência à compressão 91 dias	Entre Grupos	6,962	1	6,962	2,448	0,149
	Nos grupos	28,441	10	2,844		
	Total	35,402	11			

Fonte: O autor, a partir do software IBM SSPS Statistic.

Tabela 18 - Análise de variância da resistência à compressão Grupo 3 (CBM e CBL).

		Soma dos Quadrados	df	Quadrado Médio	Valor de F	Valor de P
Resistência à compressão 3 dias	Entre Grupos	7,922	1	7,922	2,043	0,183
	Nos grupos	38,783	10	3,878		
	Total	46,705	11			
Resistência à compressão 7 dias	Entre Grupos	1,952	1	1,952	1,472	0,253
	Nos grupos	13,261	10	1,326		
	Total	15,213	11			
Resistência à compressão 28 dias	Entre Grupos	1,387	1	1,387	0,587	0,461
	Nos grupos	23,619	10	2,362		
	Total	25,006	11			
Resistência à compressão 91 dias	Entre Grupos	3,730	1	3,730	0,955	0,351
	Nos grupos	39,048	10	3,905		
	Total	42,777	11			

Fonte: O autor, a partir do software IBM SSPS Statistic.

Tabela 19 - Análise de variância da resistência à compressão dos cimentos experimentais.

		Soma dos Quadrados	Df	Quadrado Médio	Valor de F	Valor de P
Resistência à compressão 3 dias	Entre Grupos	1156,309	5	231,262	103,926	0,000
	Dentro de grupos	66,757	30	2,225		
	Total	1223,066	35			
Resistência à compressão 7 dias	Entre Grupos	538,024	5	107,605	24,510	0,000
	Nos grupos	131,705	30	4,390		
	Total	669,729	35			
Resistência à compressão 28 dias	Entre Grupos	29,800	5	5,960	1,913	0,122
	Nos grupos	93,451	30	3,115		
	Total	123,250	35			
Resistência à compressão 91 dias	Entre Grupos	49,885	5	9,977	3,227	0,019
	Nos grupos	92,752	30	3,092		
	Total	142,637	35			

Fonte: O autor, a partir do software IBM SPSS Statistic.

Tabela 20 - Descritivo dos dados analisados estatisticamente para a resistência à compressão aos 3 dias de idade.

Resistência à compressão 3 dias	Cimentos	N	Média	Desvio padrão	Erro Padrão	95% de Intervalo de Confiança		Mínimo	Máximo
						Limite inferior	Limite superior		
	BM	6	16,3500	0,90882	0,37103	15,3962	17,3038	15,33	17,48
	CM	6	28,6450	1,66654	0,68036	26,8961	30,3939	25,75	30,79
	CBM	6	27,0733	2,00042	0,81667	24,9740	29,1726	24,50	29,30
	BL	6	16,4417	0,45044	0,18389	15,9690	16,9144	15,65	16,85
	CL	6	28,9767	1,33741	0,54600	27,5731	30,3802	26,54	30,49
	CBL	6	28,6983	1,93777	0,79109	26,6648	30,7319	26,18	30,75
	Total	36	24,3642	5,91141	0,98523	22,3640	26,3643	15,33	30,79

Fonte: O autor.

Tabela 21 - Descritivo dos dados analisados estatisticamente para a resistência à compressão aos 7 dias de idade.

Resistência à compressão 7 dias	Cimentos	N	Média	Desvio padrão	Erro Padrão	95% de Intervalo de Confiança		Mínimo	Máximo
						Limite inferior	Limite superior		
	BM	6	25,4750	1,71803	0,70138	23,6720	27,2780	23,03	27,85
	CM	6	35,2917	2,48770	1,01560	32,6810	37,9023	33,09	38,74
	CBM	6	33,4900	0,60349	0,24637	32,8567	34,1233	32,64	34,35
	BL	6	27,3667	3,17568	1,29647	24,0340	30,6993	24,92	32,49
	CL	6	34,7550	2,11274	0,86252	32,5378	36,9722	30,86	36,62
	CBL	6	34,2967	1,51261	0,61752	32,7093	35,8841	31,43	35,93
	Total	36	31,7792	4,37437	0,72906	30,2991	33,2592	23,03	38,74

Fonte: O autor.

Tabela 22 - Descritivo dos dados analisados estatisticamente para a resistência à compressão aos 28 dias de idade.

Resistência à compressão 28 dias	Cimentos	N	Média	Desvio padrão	Erro Padrão	95% de Intervalo de Confiança		Mínimo	Máximo
						Limite inferior	Limite superior		
						BM	6		
CM	6	41,7783	1,07134	0,43737	40,6540	42,9026	40,41	43,05	
CBM	6	41,1633	1,36333	0,55658	39,7326	42,5941	39,29	42,71	
BL	6	40,0550	2,36577	0,96582	37,5723	42,5377	36,21	43,43	
CL	6	41,8367	0,79588	0,32492	41,0014	42,6719	40,78	43,21	
CBL	6	41,8433	1,69265	0,69102	40,0670	43,6197	40,04	44,63	
Total	36	41,0414	1,87655	0,31276	40,4065	41,6763	34,85	44,63	

Fonte: O autor.

Tabela 23 - Descritivo dos dados analisados estatisticamente para a resistência à compressão aos 91 dias de idade.

Resistência à compressão 91 dias	Cimentos	N	Média	Desvio padrão	Erro Padrão	95% de Intervalo de Confiança		Mínimo	Máximo
						Limite inferior	Limite superior		
						BM	6		
CM	6	50,6817	0,90590	0,36983	49,7310	51,6324	49,49	51,86	
CBM	6	50,8350	0,89884	0,36695	49,8917	51,7783	49,84	52,00	
BL	6	47,8483	2,03048	0,82894	45,7175	49,9792	44,14	49,79	
CL	6	49,1583	2,20623	0,90069	46,8430	51,4736	47,14	51,98	
CBL	6	49,7200	2,64605	1,08025	46,9431	52,4969	44,79	51,69	
Total	36	49,3686	2,01875	0,33646	48,6856	50,0517	44,14	52,00	

Fonte: O auto