

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

ANNA LUIZA MACACHERO VICTOR RODRIGUES

**CONTRIBUIÇÃO À AVALIAÇÃO INTEGRADA DO DESEMPENHO MECÂNICO,
DO DESEMPENHO AMBIENTAL E DA MICROESTRUTURA DE CIMENTOS
COM ELEVADOS TEORES DE ADIÇÕES MINERAIS**

VITÓRIA

2022

ANNA LUIZA MACACHERO VICTOR RODRIGUES

**CONTRIBUIÇÃO À AVALIAÇÃO INTEGRADA DO DESEMPENHO MECÂNICO,
DO DESEMPENHO AMBIENTAL E DA MICROESTRUTURA DE CIMENTOS
COM ELEVADOS TEORES DE ADIÇÕES MINERAIS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia 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

R696c Rodrigues, Anna Luiza Macachero Victor, 1994-
Contribuição à avaliação integrada do desempenho mecânico, do desempenho ambiental e da microestrutura de cimentos com elevados teores de adições minerais / Anna Luiza Macachero Victor Rodrigues. - 2022.
133 f. : il.

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

1. Cimento Portland. 2. Impacto ambiental. I. Silva, Maristela Gomes da. II. Universidade Federal do Espírito Santo. Centro Tecnológico. III. Título.

CDU: 624

ANNA LUIZA MACACHERO VICTOR RODRIGUES

**CONTRIBUIÇÃO À AVALIAÇÃO INTEGRADA DO DESEMPENHO MECÂNICO,
DO DESEMPENHO AMBIENTAL E DA MICROESTRUTURA DE CIMENTOS
COM ELEVADOS TEORES DE ADIÇÕES MINERAIS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil.

Vitória, 24 de agosto de 2022.

BANCA EXAMINADORA

Profª Drª Maristela Gomes da Silva

Universidade Federal do Espírito Santo

Orientadora

Profª Drª Geilma Lima Vieira

Universidade Federal do Espírito Santo

Examinadora interna

Profª Drª Ana Paula Kirchheim

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Examinadora externa

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por permitir iniciar o mestrado e me amparar para chegar até aqui! Por iluminar meus pensamentos e por me dar forças para me superar os desafios e os momentos de maiores dúvidas;

À profª Maristela, por toda a orientação ao longo deste período. Agradeço pelo conhecimento compartilhado, pelo rigor científico exigido, pelos questionamentos, pelo *networking*, pelo incentivo, que fazem parte do meu crescimento pessoal e científico;

À minha família, que sempre me apoiou e me incentivou em todos os momentos;

À minha irmã Anna Cláudia, que me ajudou na finalização dos ensaios de laboratório;

Às amigas feitas ao longo do mestrado. Mari, Lilian, Lara, Rodolpho e Matheus, foi muito bom poder dividir os desafios e as alegrias desse período com vocês! Que saudade dos dias na nossa salinha do mestrado!

Ao LEMAC (UFES), laboratório onde grande parte da pesquisa foi realizada. Aos técnicos Luana, Breno, Márcio e Henrique, que tanto me ajudaram e contribuíram para a finalização dos meus ensaios;

Ao Laboratório de Difração de Raios X do Labpetro (UFES), representados pelo prof Marcos A. Ribeiro e pelo técnico Paulo Martins, pela realização das análises de DRX;

Ao Laboratório de Espectroscopia Mössbauer e Magnetometria (UFES), representados pelo prof Edson P. Caetano, pelo prof Jair C. C. Freitas e pelo técnico Daniel F. Cipriano, pela disponibilidade da realização dos ensaios de TGA;

Ao Instituto Federal do Espírito Santo, pela disponibilidade da utilização do MEV para a caracterização dos materiais;

À ABCP, pela contribuição da realização dos ensaios de granulometria a laser, Chapelle Modificado. Meus agradecimentos ao Arnaldo Battagin e Marcelo Pecchio.

Às indústrias de cimento que cederam os materiais para a realização desta pesquisa.

À CAPES, pelo apoio financeiro.

Fazer mestrado já é desafiador, durante o período da pandemia do COVID, os desafios se tornaram ainda maiores, e não poderia deixar de agradecer a todos, que de forma direta e indireta, foram essenciais para que essa pesquisa fosse desenvolvida.

RESUMO

RODRIGUES, A. L. M. V. **Contribuição à avaliação integrada do desempenho mecânico, do desempenho ambiental e da microestrutura de cimentos com elevados teores de adições minerais**. 2022. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2022.

O efeito sinérgico entre as adições minerais é uma alternativa para mitigar as emissões de gases de efeito estufa (GEE) decorrentes da indústria de cimento, por permitir a redução do teor de clínquer, mantendo o desempenho técnico das pastas de cimento. A avaliação integrada do desempenho mecânico, do desempenho ambiental e da microestrutura é fundamental para uma análise multidimensional de novas formulações de cimentos, contribuindo para identificação dos cimentos com melhores desempenhos. A combinação de argila calcinada e fíler calcário é amplamente estudada, e, apesar das disponibilidades da escória de alto-forno e cinza volante não atenderem à demanda de produção de cimento nos moldes atuais, formulações otimizadas, com o uso em conjunto com argila calcinada e fíler calcário, é uma alternativa para obter cimentos que atendam aos requisitos técnicos e ambientais. Nesta pesquisa, quatro cimentos compostos, com teor de clínquer máximo de 50%, formulados a partir da combinação de argila calcinada e fíler calcário com escória de alto-forno e/ou cinza volante, foram avaliados com base em indicadores multidimensionais de desempenho. A resistência à compressão foi determinada nas idades de 3, 7, 28 e 91 dias e a eficiência cimentícia foi calculada em relação à resistência à compressão do cimento CP V-ARI aos 7 e 28 dias. As emissões de gases de efeito estufa associadas à produção de cada tonelada de cimento foram calculadas, e relacionadas com a resistência à compressão, possibilitando a determinação da intensidade de emissões de GEE. A intensidade de clínquer de cada cimento foi determinada aos 3, 7, 28 e 91 dias e relaciona o consumo de clínquer por m³ de argamassa com a resistência à compressão. A avaliação da microestrutura foi realizada a partir de análises termogravimétricas e de difração de raios X. O destaque foi o cimento constituído pela combinação de 10% de escória de alto-forno, 10% de cinza volante, 20% de argila calcinada e 15% de fíler calcário, com 40% de clínquer, em que os indicadores de desempenho apresentaram os melhores resultados, especialmente aos 28 e 91 dias. A composição de argila calcinada e fíler calcário apresenta destaque nas idades de 3 e 7 dias. Os resultados evidenciam o efeito sinérgico entre as adições minerais e a importância da utilização de análise multidimensional como ferramenta para avaliação do desempenho dos cimentos. As combinações de adições minerais estudadas constituem potenciais alternativas para a indústria de cimento atingir as metas de redução das emissões de GEE.

Palavras-chaves: cimento; adições minerais; resistência à compressão; eficiência cimentícia; intensidade de emissões de GEE; intensidade de clínquer.

ABSTRACT

RODRIGUES, A. L. M. V. **Contribution to the integrated assessment of mechanical performance, environmental performance, and microstructure of blended cements with high supplementary cementitious materials content.** 2022. Thesis (Master's degree) - Civil Engineering Graduate Program, Federal University of Espírito Santo, Vitória, 2022.

The synergistic effect of combining supplementary cementitious materials (SCMs) is an alternative to mitigate greenhouse gases (GHG) emissions from cement industry, by decreasing clinker content, while maintaining the technical performance. The integrated assessment of mechanical performance, environmental performance and microstructure is fundamental for multidimensional analysis of new cements formulations, in order to identify cements with better performance. The combined use of calcined clay and limestone filler is widely studied, and, despite blast furnace slag and fly ash are no longer sufficient to keep up with current commercial blended cements, optimized formulations, in combination with calcined clay and limestone filler, is an alternative to obtain cements that meet both technical and environmental requirements. In this research, four blended cements, with maximum clinker content of 50% and composed by the combination of calcined clay and limestone filler with blast furnace slag and/or fly ash were assessed by multidimensional indicators. The compressive strength was determined at 3, 7, 28 and 91 days and the cementing efficiency was calculated in relation to the compressive strength of CP V-ARI at 7 and 28 days of age. The GHG emissions per tonne of cement were calculated and related to compressive strength, enabling the determination of GHG emissions intensity. The clinker intensity, that represents the clinker consumption per 1m^3 of mortar related with compressive strength, was calculated at 3, 7, 28, and 91 days. Thermogravimetry and X-ray diffraction analyses were used to microstructures assessment. The outperformed cement was the one composed by 10% blast furnace slag, 10% fly ash, 20% calcined clay and 15% limestone filler, with 40% of clinker content, in which the indicators showed the best results, especially at 28 and 91 days of age. The composition of calcined clay and limestone filler outperformed at 3 and 7 days. The results demonstrate the synergistic effect among SCMs and the importance of using multidimensional analyses for assessing cements' performance. The four blended cements show potential to be used in cement industry, to achieve the challenged targets related to reduction in GHG emissions.

Keywords: cement; supplementary cementitious materials; compressive strength; cementing efficiency; GHG emissions intensity; clinker intensity.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Áreas de pesquisa do PPGEC da UFES.....	20
Figura 2 – Composição aproximada das fases do clínquer Portland anidro e hidratado (em volume).....	23
Figura 3 – Curva típica do fluxo de calor da hidratação do C ₃ S.	24
Figura 4 - Curva típica do fluxo de calor da hidratação do C ₃ A.	26
Figura 5 – Curva típica do fluxo de calor de um cimento formado por C ₃ S, C ₃ A e gipsita. ..	27
Figura 6 – Difratoograma de raios X de pasta de cimento com 25% de filer calcário.....	29
Figura 7 – Apresentação esquemática da composição de fases para o cimento composto com escória granulada de alto-forno.	33
Figura 8 - Programa experimental da pesquisa.	41
Figura 9 - Distribuição granulométrica do cimento CP V-ARI utilizado nesta pesquisa.....	50
Figura 10 – Difratoograma de raios X da argila calcinada.....	52
Figura 11 - Distribuição granulométrica da argila calcinada utilizada nesta pesquisa.....	54
Figura 12 - Micrografias da argila calcinada por elétrons secundários com ampliação de: a) 1000x; b)2000x.....	55
Figura 13 - Distribuição granulométrica do filer calcário utilizado nesta pesquisa	56
Figura 14 - Difratoograma de raios X do filer calcário utilizado nesta pesquisa.	58
Figura 15 - Micrografias do filer calcário por elétrons secundários com ampliação de: a) 1000x; b)2000x.....	58
Figura 16 - Distribuição granulométrica da escória de alto-forno.	59
Figura 17 - Difratoograma da escória de alto-forno utilizada nesta pesquisa.	61
Figura 18 - Micrografias da escória de alto-forno utilizada por elétrons secundários, com ampliação de: a) 1000x; b)2000x.	62
Figura 19 - Distribuição granulométrica da cinza volante utilizada nesta pesquisa.....	63
Figura 20 – Difratoograma de raios X da cinza volante utilizada nesta pesquisa.	65
Figura 21 - Micrografias da cinza volante por elétrons secundários, com ampliação de: a) 500x; b) 2000x.....	65
Figura 22 - Distribuição granulométrica da gipsita utilizada nesta pesquisa.	66
Figura 23 - Distribuição granulométrica do cimento CP V-ARI e das adições minerais utilizadas.....	67
Figura 24 - Metodologia para cálculo da relação a/c efetiva.....	70
Figura 25 - Teor dos constituintes dos cimentos estudados, considerando como referência o clínquer.	73

Figura 26 - Teor dos constituintes dos cimentos estudados, considerando como referência o CP V-ARI.	73
Figura 27 - Procedimento para moldagem dos corpos de prova em pasta de cimento: a) aspecto visual da mistura na argamassadeira; b) recipientes plásticos e moldagem dos corpos de prova; c) recipientes vedados em câmara úmida; d) recipientes plásticos para acondicionamento das pastas na câmara úmida.	77
Figura 28 - Resistência à compressão dos cimentos nas idades de 3, 7, 28 e 91 dias.	81
Figura 29 - resistência à compressão dos diferentes cimentos estudados normalizados em relação à resistência à compressão do cimento CP V-ARI.	82
Figura 30 - Evolução da resistência à compressão dos cimentos estudados nas idades de 3, 7, 28 e 91 dias.	82
Figura 31 - Curva de resistência à compressão aos 7 e 28 dias de idade vs relação água /cimento, obtida para o cimento CP V-ARI.	87
Figura 32 – Emissões de GEE (em CO _{2eq}) por tonelada de cimento.....	90
Figura 33 - Emissões de GEE por tonelada de cimento, normalizadas em relação (a) às emissões de GEE do cimento CP V-ARI; (b) às emissões de GEE do cimento LC ³	91
Figura 34 - Intensidade de emissões de GEE por tonelada de cimento nas idades de 3, 7, 28 e 91 dias.....	93
Figura 35 - Intensidade de emissões de GEE por tonelada de cimento nas idades de 3, 7, 28 e 91 dias, normalizadas em relação à intensidade de emissões de GEE por tonelada do cimento CP V-ARI.	93
Figura 36 - Intensidade de emissões de GEE por tonelada de cimento nas idades de 3, 7, 28 e 91 dias, normalizadas em relação à intensidade de emissões de GEE por tonelada do cimento LC ³	95
Figura 37 – Intensidade de clínquer para os cimentos estudados nas idades de 3, 7, 28 e 91 dias.	96
Figura 38 – Intensidade de clínquer para os cimentos estudados nas idades de 3, 7, 28 e 91 dias, normalizadas em relação à do cimento CP V-ARI.....	97
Figura 39 - DTG das pastas de cimento aos 3 dias.....	98
Figura 40 - DTG das pastas de cimento aos 7 dias.....	98
Figura 41 - DTG das pastas de cimento aos 28 dias.....	99
Figura 42 – Teor de água quimicamente combinada nos cimentos estudados aos 3, 7, 28 e 91 dias.....	100
Figura 43 – Teor de portlandita nos cimentos estudados aos 3, 7, 28 e 91 dias.....	102

Figura 44 – Difratoograma de raios X das pastas confeccionadas com os cimentos CP V-ARI, B10/C25/L15, F10/C25/L15, B10/F10/C20/L15 e C30/L15 aos 3 dias de idade.	103
Figura 45 - Difratoograma de raios X das pastas confeccionadas com os cimentos CP V-ARI, B10/C25/L15, F10/C25/L15, B10/F10/C20/L15 e C30/L15 aos 7 dias de idade.	104
Figura 46 - Difratoograma de raios X das pastas confeccionadas com os cimentos CP V-ARI, B10/C25/L15, F10/C25/L15, B10/F10/C20/L15 e C30/L15 aos 28 dias de idade.	104
Figura 47 - Difratoograma de raios X das pastas confeccionadas com os cimentos CP V-ARI, B10/C25/L15, F10/C25/L15, B10/F10/C20/L15 e C30/L15 aos 91 dias de idade.	105
Figura 48 - Interação dos fatores tipo de cimento x idade.....	130

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Composição de cimentos com elevados teores de adições minerais.....	18
Quadro 2 - Teores e constituintes dos cimentos compostos estudados.	42
Quadro 3 - Levantamento bibliográfico das idades de hidratação adotadas em estudo de cimentos.....	43
Quadro 4 – Variáveis da pesquisa.	44
Quadro 5 – Matriz experimental.....	45
Quadro 6 – Processamento dos materiais.	46
Quadro 7 – Características e métodos de ensaio utilizados nesta etapa experimental.	47
Quadro 8 – Comparação dos fatores de influência na determinação da eficiência cimentícia do LC ³ -50.	89
Quadro 9 – Comparação dos valores de água combinada para o cimento de referência.	101
Quadro 10 - Comparação dos valores de água combinada para o cimento com composição semelhante ao LC ³ -50.....	101
Quadro 11 - Quadro resumo da descrição dos resultados.	110

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Requisitos químicos, físicos e mecânicos, critérios normalizados, e resultados para o cimento CP V-ARI utilizado nesta pesquisa.	49
Tabela 2 - Finura Blaine do cimento utilizado nesta pesquisa e de alguns cimentos encontrados na literatura.	49
Tabela 3 - Composição química do cimento utilizado nesta pesquisa e de cimentos semelhantes encontrados na literatura.	51
Tabela 4 - Composição mineralógica a partir das Equações de Bogue para o cimento CP V-ARI.	51
Tabela 5 - Composição química da argila calcinada utilizada nesta pesquisa e resultados encontrados na literatura.	54
Tabela 6 - Diâmetros a 10%, 50% e 90% de material passante do fíler calcário em estudo e resultados encontrados na literatura.	56
Tabela 7 - Composição química do fíler calcário utilizado nesta pesquisa e resultados encontrados na literatura.	57
Tabela 8 - Diâmetros a 10%, 50% e 90% da escória de alto-forno em estudo e resultados encontrados na literatura.	59
Tabela 9 - Composição química da escória de alto-forno utilizada e resultados encontrados na literatura.	60
Tabela 10 - Diâmetros a 10%, 50% e 90% de material passante da cinza volante em estudo e resultados encontrados na literatura.	63
Tabela 11 - Composição química da cinza volante utilizada nesta pesquisa e resultados encontrados na literatura.	64
Tabela 12 - Características físicas do cimento CP V-ARI e das adições minerais utilizadas. .	68
Tabela 13 - Composição química do cimento CP V-ARI e das adições minerais utilizadas. .	68
Tabela 14: Proporções dos cimentos estudados, em percentual e em quantidades (kg/m ³)	73
Tabela 15 - Fator de emissão de GEE por tonelada de substituto de clínquer.	74
Tabela 16 - Dados de entrada da Equação de Smith e resultados de eficiência cimentícia (fator k) aos 7 dias.	87
Tabela 17 - Dados de entrada da Equação de Smith e resultados de eficiência cimentícia (fator k) aos 28 dias.	87
Tabela 18 - Resultados de resistência à compressão: média (ABNT NBR 7215:2019) e desvio padrão (SD).	129
Tabela 19 – ANOVA fatorial: tipo de cimento x idade.	129

Tabela 20 - Pós teste Tukey para a interação tipo de cimento x idade.....	130
Tabela 21 - ANOVA simples para a idade de 3 dias.....	131
Tabela 22 - Pós teste Tukey para a idade de 3 dias.	131
Tabela 23 - ANOVA simples para a idade de 7 dias.....	131
Tabela 24 - Pós teste Tukey para a idade de 7 dias.	131
Tabela 25 - ANOVA simples para a idade de 28 dias.....	132
Tabela 26 - Pós teste Tukey para a idade de 28 dias.	132
Tabela 27 - ANOVA simples para a idade de 91 dias.....	132
Tabela 28 - Pós teste Tukey para a idade de 91 dias.	132

LISTA DE SIGLAS

- BSE – Elétrons retroespalhados
- C₃A – Aluminato tricálcico
- C₄AF – Ferroaluminato tetracálcico
- C₃S – Silicato tricálcico
- C₂S – Silicato dicálcico
- CH – Portandita
- C/S – Relação CaO/SiO₂
- CSI – *The Cement Sustainability Initiative*
- C-S-H – Silicato de cálcio hidratado
- DRX – Difração de raios-x
- EDS – Espectroscopia por energia dispersiva
- Ett - Etringita
- IEA – *International Energy Agency*
- LC³ – Limestone calcined clay cement
- Hc – Hemicarboaluminato
- MEV – Microscópio Eletrônico de Varredura
- Mc – Monocarboaluminato
- Ms – Monossulfoaluminato
- MIP – Porosimetria por intrusão de mercúrio
- PPGEC – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil
- SE – elétrons secundários
- SNIC – Sindicato Nacional da Indústria do Cimento
- TGA - Termogravimetria
- WBCSD - *World Business Council for Sustainable Development*

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
1.1	CONTEXTUALIZAÇÃO E JUSTIFICATIVA.....	16
1.2	OBJETIVOS	19
1.2.1	Objetivo Geral	19
1.2.2	Objetivos Específicos.....	19
1.3	ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO.....	20
1.4	INSERÇÃO NO PPGEC	20
2	A HIDRATAÇÃO DO CLÍNQUER PORTLAND E A INFLUÊNCIA DAS ADIÇÕES MINERAIS	22
2.1	INTRODUÇÃO	22
2.2	HIDRATAÇÃO DO CLÍNQUER PORTLAND.....	22
2.3	INFLUÊNCIA DAS ADIÇÕES MINERAIS NA HIDRATAÇÃO E NAS PROPRIEDADES DAS PASTAS DE CIMENTO	27
2.3.1	Filer calcário	27
2.3.2	Argila calcinada	30
2.3.3	Escória granulada de alto-forno.....	32
2.3.4	Cinzas volantes.....	34
2.4	EFEITO SINÉRGICO ENTRE ADIÇÕES MINERAIS.....	35
2.4.1	Argila calcinada e filer calcário.....	35
2.4.2	Escória granulada de alto-forno e filer calcário	36
2.4.3	Cinza volante e filer calcário	37
2.5	O USO DE INDICADORES NA AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DE CIMENTOS.....	38
2.6	CONSIDERAÇÕES FINAIS SOBRE O CAPÍTULO	40
3	ABORDAGEM METODOLÓGICA.....	41
3.1	INTRODUÇÃO	41

3.2	DEFINIÇÃO DOS CIMENTOS COMPOSTOS E DAS IDADES DE ESTUDO ...	42
3.3	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	43
3.3.1	Variáveis da pesquisa	43
3.3.2	Planejamento fatorial.....	44
3.4	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	46
3.4.1	Cimento	48
3.4.2	Argila calcinada	52
3.4.3	Filer calcário	55
3.4.4	Escória granulada de alto-forno.....	58
3.4.5	Cinza volante.....	62
3.4.6	Gipsita.....	66
3.4.7	Areia.....	67
3.4.8	Água	67
3.4.9	Síntese da caracterização dos materiais	67
3.5	AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO MECÂNICO.....	69
3.5.1	Resistência à compressão	69
3.5.2	Fator de eficiência cimentícia (fator k).....	69
3.6	AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO AMBIENTAL	74
3.7	AVALIAÇÃO DA MICROESTRUTURA	76
3.7.1	Preparo dos corpos de prova	76
3.7.2	Interrupção das reações de hidratação e preparo das amostras.....	77
3.7.3	Métodos de ensaio	78
3.8	CONSIDERAÇÕES FINAIS	80
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	81
4.1	AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO MECÂNICO.....	81
4.1.1	Resistência à compressão	81
4.1.2	Eficiência cimentícia.....	86

4.2	AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO AMBIENTAL	90
4.3	AVALIAÇÃO DA MICROESTRUTURA	97
4.3.1	Análises termogravimétricas	97
4.3.2	Difração de Raios X.....	103
4.4	CONSIDERAÇÕES FINAIS SOBRE O CAPÍTULO.....	109
5	CONCLUSÕES.....	111
6	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	115
	APÊNDICE A - RESULTADOS DE RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO E TABELAS ESTATÍSTICAS.....	129

1 INTRODUÇÃO

1.1 CONTEXTUALIZAÇÃO E JUSTIFICATIVA

Materiais a base de cimento, como concretos e argamassas, são largamente utilizados em diversas obras civis por apresentarem facilidade construtiva e baixo custo, tanto que o concreto é o segundo material mais utilizado no mundo. Além disso, o aumento populacional e o desenvolvimento da infraestrutura dos países resultam em crescimento do consumo de materiais cimentícios, e, como consequência, em aumento na produção de cimento Portland (SNIC, 2019). Apesar da importância no contexto de desenvolvimento dos países, a produção do cimento Portland é uma atividade que resulta em impactos ambientais significativos. Em 2020, cerca de 4,2 bilhões de toneladas de cimento foram produzidas (GCCA, 2021), resultando em cerca de 7% da emissão antrópica total de CO₂ (ABCP; SNIC, 2019).

O processo produtivo do cimento Portland envolve moagem de calcário e argila, bem como calcinação dessas matérias primas a elevadas temperaturas, para produção do clínquer, que, posteriormente, também é moído. Aproximadamente 60% da emissão de CO₂ desse processo, é proveniente da calcinação da rocha calcária, ou seja, das reações químicas que convertem o calcário (CaCO₃) em óxido de cálcio (CaO). Os outros 40% são decorrentes principalmente da queima dos combustíveis fósseis para alimentação dos fornos de produção do clínquer (SCRIVENER; JOHN; GARTNER, 2018).

Com o crescimento da demanda de cimento Portland, e diante dos impactos ambientais gerados por essa atividade, várias iniciativas estão sendo desenvolvidas visando à redução da emissão de CO₂ associada à produção de cimento. Em 2018, foi publicado o *Technology Roadmap: Low-Carbon Transition in the Cement Industry*, elaborado pela *International Energy Agency* (IEA), pelo *The Cement Sustainability Initiative* (CSI) e pelo *World Business Council for Sustainable Development* (WBCSD). Neste mapa tecnológico aplicado à indústria de cimento mundial, é prevista a redução de 24% da emissão atual de CO₂ da indústria cimenteira até 2050, mesmo com aumento de produção de cimento entre 12 a 23% em relação à produção atual.

De forma similar, porém aplicado ao cenário brasileiro, foi proposto, em 2019, o *Roadmap Tecnológico do Cimento: Potencial de redução das emissões de carbono da indústria do cimento brasileira até 2050*, aqui denominado *Cement Technology Roadmap Brazil 2050* (ABCP; SNIC, 2019), desenvolvido pela Associação Brasileira de Cimento Portland (ABCP) e pelo Sindicato Nacional da Indústria de Cimento (SNIC), tendo como colaboradores o *World*

Business Council for Sustainable Development (WBCSD e a International Energy Agency (IEA).

Nesses *Roadmaps* (IEA; CSI; WBCSD, 2018; ABCP; SNIC, 2019), bem como nos estudos de Scrivener, John e Gartner (2018) são consideradas basicamente quatro estratégias de mitigação das emissões de CO₂ quais sejam: (i) uso de adições como substitutos do clínquer; (ii) uso de combustíveis renováveis; (iii) melhoria da eficiência energética; (iv) captura, armazenamento e uso de carbono. Dessas quatro estratégias, o uso de adições minerais como substituto do clínquer desponta como a de maior potencial para redução das emissões de CO₂ nos próximos 20 anos. O *Cement Technology Roadmap Brazil 2050* (ABCP; SNIC, 2019) estima que, até 2050, 69% da emissão acumulada de CO₂ possa ser reduzida com a utilização de adições minerais como substitutos parciais do clínquer.

Em consonância com as diretrizes estabelecidas nos *Roadmaps* (IEA; CSI; WBCSD, 2018; ABCP; SNIC, 2019), pesquisas que explorem cimentos com elevados teores de adições minerais como substituição parcial do clínquer Portland se tornam essenciais, a fim de obter cimentos que apresentem redução na emissão de CO₂, mantendo o desempenho técnico requerido pelo mercado e pela base normativa.

O uso de adições minerais nos cimentos já é uma prática adotada e normalizada, por exemplo, na Europa (prEN 197-1:2019), no Brasil (ABNT NBR 16697:2018) e nos Estados Unidos (ASTM C 595:2019). No entanto, o efeito sinérgico que ocorre pelo uso combinado de adições minerais desperta pesquisadores na investigação de novas formulações de cimentos. O Quadro 1 mostra algumas pesquisas desenvolvidas considerando cimentos com elevados teores de substituição do clínquer, com destaque para os tipos de adições minerais a serem estudadas nesta dissertação.

O uso de cimentos ternários apresenta melhora no desempenho técnico quando comparado a cimentos binários, devido ao efeito sinérgico que ocorre entre as adições minerais, possibilitando maiores teores de substituição de clínquer (FERNÁNDEZ; GARCÍA CALVO; ALONSO, 2018; KRISHNAN; EMMANUEL; BISHNOI, 2019). Wang et al. (2021) citam que cimentos com adições minerais pozolânicas devem conter ao menos 40% de clínquer, valor que proporciona e sustenta a ocorrência de reações pozolânicas. No entanto, o baixo teor de clínquer também pode afetar a durabilidade das pastas de cimento, em função da possibilidade de redução do pH da solução dos poros e, conseqüentemente, da reserva alcalina, que está relacionada com a carbonatação e com a despassivação das armaduras (SHAH; BISHNOI, 2018).

Quadro 1 - Composição de cimentos com elevados teores de adições minerais.

Autores	Constituintes dos cimentos compostos
Scrivener et al. (2018)	55% clínquer + gipsita, 30% argila calcinada, 15% filer calcário
Scholer et al. (2015)	50% clínquer + gipsita, 20 ou 30% de escória de alto-forno, 0-30% de cinza volante, 0-20% de filer calcário
Wang et al. (2021)	48% clínquer + gipsita, 12% de escória de alto-forno, 26,7% de argila calcinada e 13,3% de filer calcário
Dixit et al. (2021)	60% clínquer + gipsita, 20% argila calcinada, 10% cinza volante e 10% filer calcário
Adu-Amankwah et al. (2017)	50% clínquer + gipsita, 30-50% de escória de alto-forno, 0-20% filer calcário
Bohac et al. (2014)	50% clínquer + gipsita, 0-50% de escória de alto-forno; 0-50% de metacaulim
Medjigbodo et al. (2018)	55% clínquer + gipsita, 30% metacaulim, 15% filer calcário ou filer silicoso
De Weerd et al. (2011b)	65% clínquer + gipsita, 0-35% cinza volante; 0-30% filer calcário

Fonte: Elaborado pela autora, a partir das referências citadas.

A combinação de argila calcinada e filer calcário, nas proporções de 50% de clínquer, 30% de argila calcinada, 15% de filer calcário e 5% de gipsita, conhecida *como Limestone Calcined Clay (LC³)*, é capaz de proporcionar desempenho equivalente ao cimento Portland sem adições, além de melhorar a durabilidade, particularmente no que tange à resistência à penetração de cloretos (DHANDAPANI et al., 2018). O grande potencial desta combinação vem da ampla disponibilidade das matérias-primas (argila e filer calcário), capaz de suprir a demanda crescente da indústria de cimento (SCRIVENER et al., 2018).

Na combinação de argila calcinada e filer calcário, além das reações pozolânicas entre a argila calcinada e a portlandita, formando C-A-S-H, a alumina presente na argila calcinada reage com o carbonato de cálcio, oriundo do filer calcário, resultando na precipitação de fases hemi e monocarboaluminatos, que aumentam o volume de hidratos e densificam a matriz, o que ocasiona benefícios relacionados com o desempenho mecânico e durabilidade (ANTONI et al., 2012; PUERTA-FALLA et al., 2015).

Ainda que as disponibilidades da escória de alto-forno e da cinza volante não sejam suficientes para suprir a demanda de produção cimento nos moldes atuais (SCRIVENER et al, 2018), essas adições minerais são tradicionalmente utilizadas e estão presentes em plantas de fabricação de cimentos em diferentes países (WANG et al., 2021), além de apresentarem baixa emissão de gases de efeito estufa (GEE) (SILVA; BATTAGIN; GOMES, 2017). Assim, essas duas adições minerais podem ser utilizadas em formulações otimizadas, juntamente com a argila calcinada e o filer calcário, explorando ainda mais o potencial de sinergia das adições minerais.

Na avaliação de novas composições de cimentos, o uso de indicadores de desempenho é uma ferramenta que auxilia na comunicação dos resultados, facilitando a comparação e a tomada de decisão (ISO/TS 21929-1, 2006). É importante que esses indicadores sejam integrados e multidimensionais e, que, particularmente para cimentos e concretos, contemplem desempenho mecânico, impactos ambientais, durabilidade, custo, além de outros aspectos relevantes.

Para avaliação do desempenho ambiental, Damineli et al. (2010), Yu et al. (2021) e Zhu et al. (2022) utilizaram um indicador que relaciona a emissão de CO₂ com a resistência à compressão, denominado *CO₂ intensity* (ou intensidade de CO₂).

Por sua vez, para o desempenho mecânico das adições minerais pode ser utilizado o indicador de eficiência cimentícia, que representa a fração de cimento Portland que pode ser substituída, sem alterar uma determinada propriedade, como, por exemplo, a resistência à compressão, a resistência à penetração de cloretos e a profundidade de carbonatação (LOLLINI et al., 2016).

De forma a contribuir para o atual cenário de estudos em cimentos com elevados teores de adições minerais, esta dissertação avalia quatro cimentos compostos, formulados pela combinação de argila calcinada e fíler calcário, com a inserção de escória de alto-forno e ou cinza volante, por meio da avaliação integrada do desempenho mecânico, do ambiental e da microestrutura.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo Geral

Avaliar o desempenho mecânico, desempenho ambiental e a microestrutura de cimentos com elevados teores de adições minerais em diferentes idades.

1.2.2 Objetivos Específicos

- Determinar as características físicas, químicas, mineralógicas e microestruturais das adições minerais em estudo;
- Avaliar a influência do tipo e do teor de adições minerais na resistência à compressão;
- Avaliar a eficiência cimentícia das combinações de adições minerais estudadas;
- Quantificar as emissões de GEE por tonelada de cimento e o consumo de clínquer, relacionando-os com a resistência à compressão;
- Avaliar a influência das combinações de adições minerais na microestrutura de pastas de cimento;

1.3 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

Esta dissertação está dividida em 6 capítulos.

O Capítulo 1 apresenta uma introdução sobre assunto a ser tratado nesta pesquisa, com a contextualização, a justificativa, os objetivos e a inserção desta dissertação nas áreas de pesquisa do PPGEC.

O Capítulos 2 refere-se à revisão de literatura e explora a hidratação do clínquer e a influência das adições minerais na hidratação e nas propriedades dos cimentos.

O Capítulo 3 apresenta a abordagem metodológica, com a definição dos cimentos compostos a serem estudados, a caracterização dos materiais e os ensaios a serem realizados.

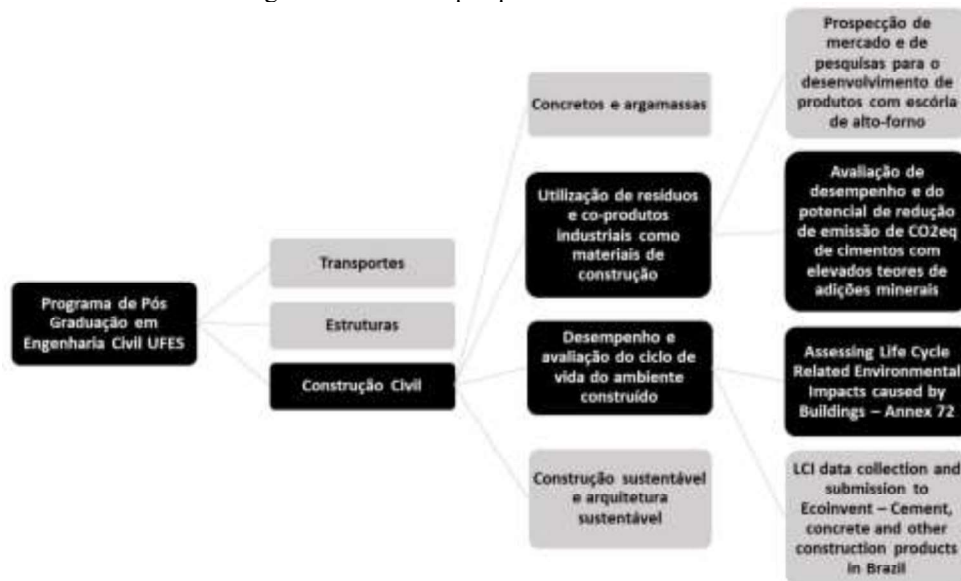
No Capítulo 4 são apresentados e discutidos os resultados obtidos.

No Capítulo 5 são apresentadas as conclusões e as projeções para pesquisas futuras

1.4 INSERÇÃO NO PPGEC

A Figura 1 apresentada as grandes áreas de pesquisa do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil (PPGEC) da Universidade Federal do Espírito Santo (UFES), as linhas de pesquisa dentro da área de Construção Civil e os projetos de pesquisa relacionados com esta dissertação de mestrado.

Figura 1 - Áreas de pesquisa do PPGEC da UFES.



Fonte: Elaborado pela autora.

A presente pesquisa enquadra-se na grande área de construção civil, nas linhas de pesquisa de utilização de resíduos e co-produtos industriais como materiais de construção civil e de

desempenho e avaliação do ciclo de vida do ambiente construído, sendo parte integrante dos projetos: “Avaliação de desempenho e do potencial de redução de emissão de CO_{2eq} de cimentos com elevados teores de adições minerais” e “Assessing Life Cycle Related Environmental Impacts caused by Buildings – Annex 72”.

2 A HIDRATAÇÃO DO CLÍNQUER PORTLAND E A INFLUÊNCIA DAS ADIÇÕES MINERAIS

2.1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo, será apresentada uma revisão bibliográfica sobre a hidratação do clínquer Portland e sobre a influência das adições minerais na hidratação e no desenvolvimento das propriedades das pastas.

O cimento Portland, formado pela moagem do clínquer Portland com sulfato de cálcio, podendo ter a inclusão de adições minerais, é um aglomerante hidráulico em que suas propriedades ligantes se desenvolvem a partir de reações com a água, denominadas reações de hidratação. É a partir dessas reações que são formados os produtos hidratados, responsáveis pelo comportamento das pastas, argamassas e concretos, tanto no estado fresco quanto no estado endurecido (CINCOTTO, 2011).

Em cimentos compostos, a presença de uma ou mais adições minerais influencia no mecanismo de hidratação devido à reatividade dessas adições, que é influenciada pela composição química, finura e quantidade de fases reativas (LOTHENBACH; SCRIVENER; HOOTON, 2011). Nas primeiras 24 horas de hidratação, as reações químicas das adições minerais são mínimas, e a influência se justifica principalmente pelo efeito físico destas adições, denominado efeito filler, que possibilita o aumento das reações do clínquer em decorrência do maior espaço disponível para a formação dos hidratos, além de atuar também como pontos para precipitação destes hidratos (SCRIVENER; JUILLAND; MONTEIRO, 2015).

Quando o cimento apresenta mais de uma adição mineral, podem ocorrer reações secundárias decorrentes da interação entre as próprias adições minerais ou entre a adição e os produtos hidratados do clínquer, que resultam em alterações na composição das fases da pasta de cimento hidratado (KRISHNAN; EMMANUEL; BISHNOI, 2019).

2.2 HIDRATAÇÃO DO CLÍNQUER PORTLAND

A fabricação do clínquer Portland ocorre a partir da queima, em fornos rotativos com temperaturas em torno de 1450 °C, de uma mistura em proporções adequadas de cálcio, sílica, alumina e óxidos de ferros. Tipicamente, o cálcio é obtido de jazidas de calcário, e, a sílica, da argila. Já a correção da alumina e do óxido de ferro ocorre por meio da adição de pequenas

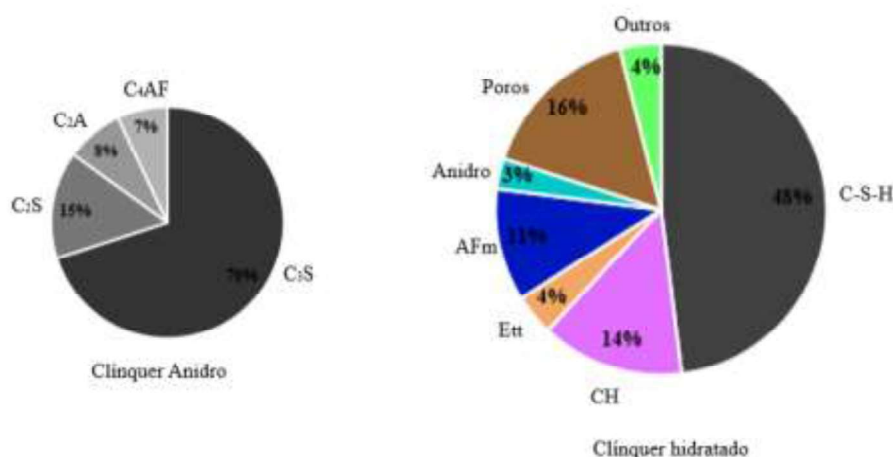
quantidades de materiais como minério de ferro, bauxita, xisto, argila e areia (ABCP; SNIC, 2019; BATTAGIN, 2011).

As quatro fases mineralógicas principais do clínquer Portland são: silicato tricálcico (C_3S), silicato dicálcico (C_2S), aluminato tricálcico (C_3A) e ferroaluminato tetracálcico (C_4AF)¹ (MEHTA; MONTEIRO, 2014). O contato dessas fases, que apresentam baixa estabilidade, com o meio aquoso desencadeia o início das reações de hidratação (BATTAGIN, 2011).

No início da hidratação, logo após o contato do clínquer com a água, o volume de sólidos é de aproximadamente 40%. Após a ocorrência das reações de hidratação e precipitação dos hidratos, o volume de sólidos aumenta, chegando a 80%. Essa variação do volume de sólidos possibilita o preenchimento dos espaços e é responsável pelo desenvolvimento das propriedades de pastas confeccionadas.

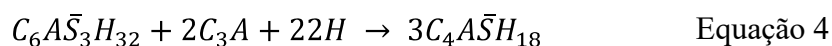
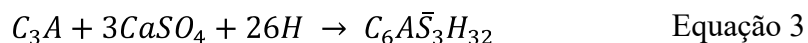
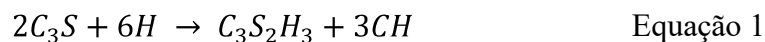
A Figura 2 apresenta a composição aproximada das fases do clínquer Portland anidro e hidratado, em volume. A hidratação do C_3S e C_2S resulta na formação de C-S-H e CH, conforme as Equação 1 e Equação 2; e a hidratação do C_3A e C_4AF , em fases AFt (etringita) e AFm (monossulfoaluminato, hemi e monocarboaluminato), conforme as Equação 3 e Equação 4, que são equações simplificadas e aproximadas. As demais fases presentes no clínquer hidratado são referentes a grãos de clínquer anidro, poros e outros compostos decorrentes, por exemplo, de impurezas presentes no clínquer (TAYLOR, 1990; MEHTA; MONTERIO, 2014; NEVILLE, 2016).

Figura 2 – Composição aproximada das fases do clínquer Portland anidro e hidratado (em volume).



Fonte: Elaborado pela autora, a partir de Taylor (1990), Mehta e Monterio (2014) e Neville (2016).

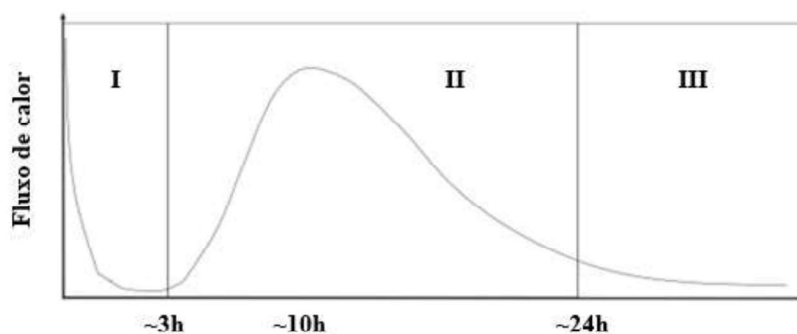
¹ Em química do cimento utiliza-se a seguinte notação: C – CaO, S – SiO₂, A – Al₂O₃, F – Fe₂O₃, M – MgO, \bar{S} – SO₃, H – H₂O.



A hidratação é um complexo processo em que ocorre, simultaneamente, a dissolução e a precipitação (CINCOTTO, 2011). Apesar dos diversos estudos e hipóteses sobre o mecanismo de hidratação, ainda há lacunas que não foram explicadas. Além disso, com o avanço nos estudos de hidratação e com a utilização de novas técnicas de avaliação microestrutural, teorias amplamente difundidas estão sendo questionadas, dando lugar a novas hipóteses, conforme será brevemente discutido a seguir.

A Figura 3 mostra o gráfico do fluxo de calor liberado durante a hidratação do C_3S , fase dominante na hidratação do clínquer, em que pode ser observado a presença de 3 períodos, quais sejam: I – indução, II – principal pico de hidratação (aceleração e desaceleração) e III – hidratação após o pico principal (BULLARD et al., 2011).

Figura 3 – Curva típica do fluxo de calor da hidratação do C_3S .



Fonte: Scrivener et al (2019).

No período I – indução, a teoria mais antiga que explica a redução do calor de hidratação é a da membrana protetora, em que os hidratados que se formam rapidamente após o contato com a água, promovem a criação de uma barreira que dificulta a continuação da hidratação do C_3S . Nessa teoria, o questionamento refere-se à diferença entre a baixa reatividade observada experimentalmente e a alta solubilidade do C_3S . No entanto, essa membrana não é observada em estudos experimentais, assim como seria improvável que esta película, formada a partir da

precipitação de hidratos, fosse tão regular e capaz de inibir as reações do C₃S (SCRIVENER et al., 2019).

A outra hipótese para o período de indução, que os estudos mostram compatibilidade com os resultados experimentais, é a teoria da dissolução controlada pela insaturação, inicialmente proposta por Juilland et al (2010) e baseada na abordagem geoquímica, em que a taxa de dissolução depende da insaturação da solução em relação a fase, ou seja, ocorre a redução das taxas de dissolução à medida que o sistema tende ao equilíbrio. No entanto, essa teoria ainda necessita de mais estudos para entendimento da composição da solução, formação inicial dos hidratos e da superfície reativa da alita (SCRIVENER et al., 2019).

No período II – principal pico de hidratação, as duas hipóteses tradicionalmente utilizadas para explicar este intervalo, a da camada de difusão (*diffusion layer*) e a da nucleação e crescimento (*nucleation and growth with impingement*), não explicam resultados experimentais, e, por esta razão, outras hipóteses estão sendo avaliadas: crescimento confinado (*confined growth*), limitação da dissolução (*dissolution limitation*) e crescimento do C-S-H em formato de agulhas (*C-S-H growth: the needle model*) (SCRIVENER et al., 2019).

Dentre essas hipóteses, o modelo de nucleação e crescimento (*nucleation and growth with impingement*), vem sendo questionado, pois o pico principal de hidratação se mantém praticamente constante para pastas com diferentes relações a/c, o que não se confirma experimentalmente. A hipótese referente ao modelo de crescimento do C-S-H em agulhas (*the needle model*) está despontando como a que atualmente melhor explica a aceleração e a desaceleração das reações no período II e que está de acordo com os resultados experimentais. Com base nessa hipótese, o período de aceleração corresponde a formação de C-S-H em formato de agulhas, que crescem rapidamente até um determinado comprimento, explicando o aumento na liberação de calor. No período de desaceleração, o crescimento dessas agulhas se torna lento e a maior parte do grão está coberto por agulhas de C-S-H, o que explica a redução do fluxo de calor (OUZIA; SCRIVENER, 2019).

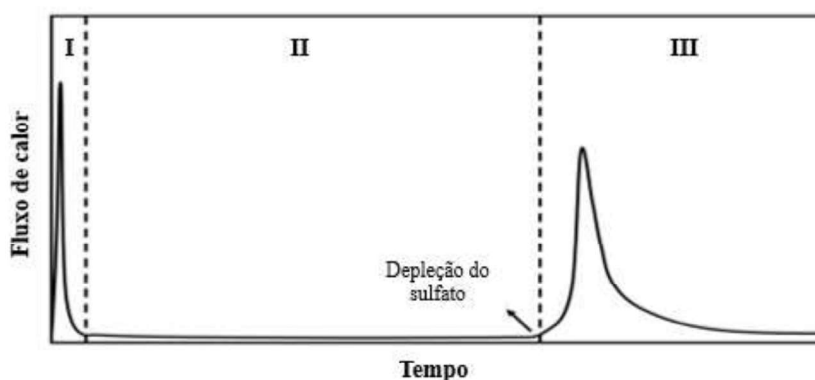
No período III – após o pico principal de hidratação, que corresponde à hidratação após aproximadamente 24 horas, o impacto na cinética da formação dos hidratos ocorre devido à limitação de espaço, seja por falta de água ou pelo tamanho crítico dos poros. No período III, a hipótese do modelo de C-S-H em agulhas também se aplica, com continuação do crescimento do C-S-H externo (*outer C-S-H*). No espaço entre o C-S-H externo e o grão anidro, há a formação do C-S-H interno (*inner C-S-H*) (SCRIVENER et al., 2019).

Em relação ao C_3A , quando em contato com água, sua reação é imediata, e, por esta razão, é adicionado o sulfato de cálcio, que controla a reatividade e a solubilidade do C_3A , tornando possível a utilização do cimento como material de construção (MEHTA; MONTEIRO, 2014).

A quantidade de sulfato de cálcio adicionada deve ser suficiente para permitir que o pico de hidratação dos silicatos ocorra antes do pico principal hidratação dos aluminatos. Caso a hidratação dos aluminatos ocorra anteriormente à dos silicatos, as reações do C_3S são inibidas, afetando a resistência à compressão inicial das pastas confeccionadas com materiais cimentícios (SCRIVENER; JUILLAND; MONTEIRO, 2015). No entanto, caso a adição de sulfatos seja exagerada, o desempenho mecânico e a durabilidade também podem ser prejudicados, devido a maior quantidade de etringita formada e às alterações na distribuição dos poros, com aumento dos poros de maior tamanho e redução dos poros de menor dimensão (ZAJAC et al., 2018).

A Figura 4 mostra a curva típica da hidratação do C_3A , em que é possível identificar um pico inicial (região I), em que há uma pequena formação de etringita. O período II, em que há redução das reações do C_3A , é essencial para que ocorra as reações do C_3S . A redução das reações do C_3A no período II depende da quantidade de sulfato de cálcio adicionada e está relacionada com a absorção dos íons sulfatos na superfície do C_3A , e não conforme as hipóteses mais antigas, em que a formação de uma camada de etringita inibia as reações do C_3A . No período III, quando ocorre o esgotamento do sulfato, a dissolução do C_3A retorna e há a formação de monossulfoaluminato (SCRIVENER; JUILLAND; MONTEIRO, 2015; GENG et al., 2018; ANDRADE NETO; DE LA TORRE; KIRCHHEIM, 2021).

Figura 4 - Curva típica do fluxo de calor da hidratação do C_3A .



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

A Figura 5 mostra a curva típica do fluxo de calor decorrente da hidratação conjunta do C_3S e C_3A , na presença de gipsita. Logo após o contato com a água, ocorre uma pequena formação de etringita. No entanto, a reação do C_3A é controlada pela presença de sulfatos, permitindo,

então, a hidratação do C_3S que absorve os íons sulfatos (pico S). Quando ocorre o esgotamento de sulfatos na solução, no início do pico A1, ocorre a formação de etringita a partir da reação do C_3A com sulfatos que foram liberados do C-S-H (pico A1). No início do pico A2, ocorrem as reações da etringita com C_3A , resultando na formação das fases AFm, como o monossulfoaluminato (BULLARD et al., 2011; SCRIVENER; JUILLAND; MONTEIRO, 2015; JANSEN et al., 2018).

Figura 5 – Curva típica do fluxo de calor de um cimento formado por C_3S , C_3A e gipsita.



Fonte: Bullard et al. (2011).

Em relação ao C_2S e ao C_4AF , as reações de hidratação são mais lentas nas idades iniciais. Para o C_2S , as reações de hidratação podem se tornar significativas após 10 dias, no entanto, são mais pronunciadas a partir dos 28 dias, estendendo até 800 dias (KOCABA, 2009). Nos momentos iniciais de hidratação, a presença de C_3S inibe a hidratação do C_2S , devido a concentração da solução existente, que é superior a solubilidade do C_2S , fazendo com que este não se dissolva (SCRIVENER; NONAT, 2011).

2.3 INFLUÊNCIA DAS ADIÇÕES MINERAIS NA HIDRATAÇÃO E NAS PROPRIEDADES DAS PASTAS DE CIMENTO

2.3.1 Filer calcário

O filer calcário apresenta disponibilidade quase ilimitada, é de fácil acesso pelas indústrias cimenteiras e, para ser utilizado como adição mineral ao cimento, passa somente pelo processo de moagem, que requer menor energia do que a moagem do clínquer (SILVA; BATTAGIN; GOMES, 2017; SCHNEIDER, 2019). Por esses motivos, sua utilização vem sendo amplamente defendida, inclusive com aumento na porcentagem de utilização dessa adição mineral nas projeções da composição média dos cimentos até 2050 (ABCP; SNIC, 2019).

Tradicionalmente, o filer calcário é considerado uma adição mineral inerte, sem propriedades cimentícias ou pozolânicas, e, por isso, sua utilização em matrizes cimentícias geralmente está

associada a baixos teores de substituição (PANESAR; ZHANG, 2020). No projeto da norma europeia prEN 197-1:2019, há cimentos com até 35% de filer calcário. Na norma brasileira ABNT NBR 16697:2018, este valor é restrito a 25%, e se utilizado com outras adições minerais, a depender do tipo de cimento, o percentual reduz para 10 ou 15%.

No entanto, estudos recentes mostram que o filer calcário pode apresentar solubilidade, levando à formação de hidratos do tipo carboaluminatos (hemi e monocarboaluminato) quando há presença de alumina (BENTZ *et al.*, 2017).

A contribuição do filer calcário na hidratação do cimento pode ocorrer por meio de quatro mecanismos, quais sejam: efeito filer, efeito de nucleação, efeito de diluição e efeito químico (WANG *et al.*, 2018).

Ao atuar como efeito filer, a influência do filer calcário ocorre devido à presença física de partículas com dimensões inferiores às partículas do cimento, assim, as partículas de filer calcário entram nos vazios existentes entre as partículas de cimento, melhorando o empacotamento e a distribuição granulométrica (WANG *et al.*, 2018). Como consequência desse efeito, em níveis de macroestrutura, a adição de filer calcário, até certo limite, pode melhorar a trabalhabilidade de concretos e reduzir a demanda de água a ser adicionada (SILVA; BATTAGIN; GOMES, 2017).

No mecanismo de efeito de nucleação, o filer calcário, devido a sua elevada superfície específica, propicia locais para a nucleação, o que acelera as reações de hidratação, favorece a precipitação dos compostos hidratados e o crescimento do C-S-H. Dessa forma, a incorporação de filer calcário proporciona maior volume de hidratos e maior grau de hidratação nas primeiras idades quando comparada a pastas de cimento sem filer calcário (WANG *et al.*, 2018; CINCOTTO, 2011). No entanto, em idades avançadas, o grau de hidratação desses cimentos, com e sem filer calcário, se assemelha, mostrando que o efeito de nucleação atua principalmente nas primeiras idades (WANG *et al.*, 2019).

O efeito de diluição está associado à quantidade de filer calcário adicionada ao cimento. Uma vez que o cimento apresenta baixa quantidade de alumina, somente uma pequena fração do filer calcário adicionado irá reagir. A outra fração do filer calcário, como não apresenta propriedades cimentícias ou pozolânicas, apenas atuará como substituto do clínquer, de forma que haverá menor quantidade de clínquer para uma maior quantidade de água livre para a ocorrência das reações de hidratação. Como consequência, aumenta-se o grau de hidratação do clínquer nas idades iniciais. No entanto, caso a substituição do clínquer por filer calcário seja elevada, por

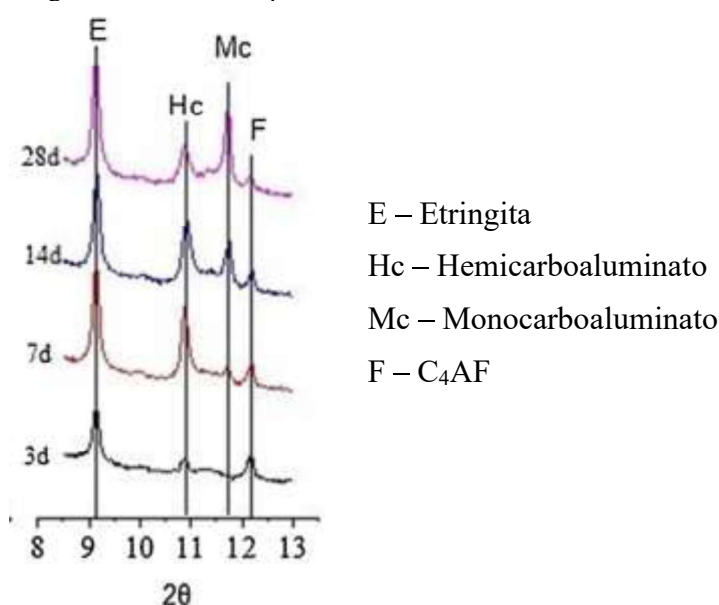
apresentar menor quantidade de clínquer, o volume de produtos hidratados final pode ser menor, resultando em redução de resistência à compressão (WANG *et al.*, 2018; WANG *et al.*, 2019).

Apesar das diferentes adições minerais atuarem como efeito de diluição, o filer calcário é a que apresenta as melhores condições para nucleações e crescimento do C-S-H, devido à alta afinidade do filer calcário com os íons de cálcio (BERODIER; SCRIVENER, 2015).

O efeito químico é influenciado pela disponibilidade de alumina presente no sistema. O carbonato de cálcio reage com a alumina proveniente das fases aluminato (C_3A , C_4AF) ou das adições minerais ricas em alumina, formando as fases carboaluminatos e estabilizando a etringita, impedindo sua conversão em monossulfoaluminato, e, conseqüentemente, alterando a composição de fases hidratadas dos cimentos com filer calcário (IPAVEC *et al.*, 2011; BENTZ *et al.*, 2017). Além disso, com a incorporação do filer calcário, a morfologia do C-S-H também se altera, passando a fibras menores e mais finas (WANG *et al.*, 2018).

A presença de hemicarboaluminato é mais intensa nas idades iniciais da hidratação, e, com o avanço da hidratação, ocorre a formação de monocarboaluminato (IPAVEC *et al.*, 2011), conforme identificado por meio da difração de raios X, com radiação de cobre, de uma pasta de cimento com 25% de filer calcário (Figura 6) (WANG *et al.*, 2019).

Figura 6 – Difratoograma de raios X de pasta de cimento com 25% de filer calcário



Fonte: Wang et al. (2019).

A ocorrência e a intensidade da influência do filer calcário na hidratação e nas propriedades mecânicas variam conforme as dimensões das partículas e a quantidade de filer calcário adicionada. A utilização de filer calcário com partículas menores tende a resultar em matrizes

cimentícias com poros de diâmetros menores, com redução da porosidade e resistência à compressão mais elevada quando comparado a matrizes com filer calcário de maiores diâmetros (WANG et al., 2019; BRIKI et al., 2021).

2.3.2 Argila calcinada

A argila calcinada vem sendo uma das adições minerais mais estudadas, devido a sua ampla disponibilidade geológica, com potencial para atender à indústria de cimento mundial (SCRIVENER *et al.*, 2018). A argila calcinada é um material pozolânico, composto por silicatos e aluminosilicatos, em que a atividade pozolânica depende da área específica, do teor de sílica e de alumina reativa, da estrutura desordenada e da capacidade de se combinar com o hidróxido de cálcio (SILVA; BATTAGIN; GOMES, 2017).

O processo para obtenção da argila calcinada requer calcinação a temperaturas entre 700°C a 850°C (SCRIVENER; JOHN; GARTNER, 2018). Na literatura, é possível observar outros intervalos de temperatura para a produção de argilas calcinadas, tais como 500°C a 900°C (SILVA; BATTAGIN; GOMES, 2017) e de 600°C a 800°C (FERNANDEZ; MARTIRENA; SCRIVENER, 2011). Apesar da necessidade de elevadas temperaturas para calcinação, esta é inferior à necessária no processo de fabricação do clínquer, o que demonstra que esta adição tem potencial para contribuir na mitigação da emissão de CO₂ da indústria de cimento.

Segundo Hollanders et al. (2016), as argilas cauliníticas são as mais reativas, e, portanto, são as mais recomendadas para serem utilizadas como adição mineral pozolânica em substituição parcial do clínquer. De acordo com Fernandez, Martirena e Scrivener (2011), a quantidade e a localização dos grupos hidroxilas na argila caulinítica proporcionam um processo de decomposição que resulta numa maior perda de cristalinidade quando comparada às argilas montmorilonitas e ilitas. De acordo com Danner, Norden e Justnes (2018), quando calcinada, a argila caulinítica libera mais silício e alumínio em solução que a argila montmorilonita. Esses fatores contribuem para a maior reatividade da argila caulinítica.

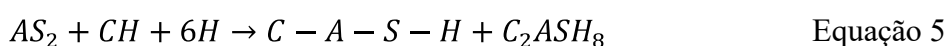
A pozolanicidade da argila calcinada vem da transformação da caulinita em metacaulim durante a calcinação, denominada desidroxilação, caracterizado pela remoção dos grupos hidroxilas (OH) presentes nas partículas da argila caulinítica (FERNANDEZ; MARTIRENA; SCRIVENER, 2011). Segundo Alujas *et al.* (2015), a desidroxilação dos minerais da argila ocorre entre 350°C e 900°C, sendo que até a temperatura de 600°C, predomina a desidroxilação da caulinita, e acima de 600°, da montmorilonita e da ilita. Com a perda da água combinada

durante a calcinação, algumas fases cristalinas da argila são desorganizadas, o que torna a sílica e a alumina instáveis, constituindo a fase amorfa da argila calcinada (MASSAZZA, 2001).

A calcinação também altera a superfície específica das partículas da argila. A elevação da temperatura de calcinação resulta numa diminuição da superfície específica, com consequente aumento do diâmetro médio das partículas (YANGUATIN *et al.*, 2019). Esse efeito está relacionado ao fenômeno de sinterização, sendo mais intenso quanto menor for o diâmetro inicial das partículas de argila e quando a temperatura de calcinação ultrapassa 800°C (ALUJAS *et al.*, 2015). Dessa forma, com o aumento da temperatura de calcinação, o aumento do diâmetro e a diminuição da superfície específica tornam-se fatores limitantes para a pozolanicidade da argila calcinada, sendo necessário adotar uma temperatura em que seja possível obter um equilíbrio entre a desordem estrutural das partículas de argila e sua superfície específica (ALUJAS *et al.*, 2015).

A influência da argila calcinada na hidratação é uma combinação do efeito físico (fíler e nucleação) e da ocorrência de reações pozolânicas. No início da hidratação, predomina o efeito físico, com formação de área superficial adicional para a nucleação e precipitação dos hidratos, o que favorece a hidratação do clínquer, por permitir o aumento da relação água/clínquer e do espaço disponível para a ocorrência das reações de hidratação (ALUJAS *et al.*, 2015; TIRONI *et al.*, 2014).

No estudo realizado por Tironi *et al.* (2014) e Alujás *et al.* (2015), a resistência à compressão de cimentos compostos com argila calcinada foi inferior à do cimento Portland comum até os 7 dias. Segundo esses autores, a justificativa é a predominância do efeito de diluição em detrimento da presença de reações pozolânicas, ou seja, a quantidade de produtos hidratados formados pela reação pozolânica não é suficiente para compensar o efeito de diluição. Além disso, como a quantidade de produtos hidratados é menor, ocorre aumento do volume de poros. Com o avanço da idade, iniciam-se as reações pozolânicas, em que a argila calcinada (AS_2) reage com a portlandita (CH), formando o C-S-H secundário com a incorporação de alumínio (C-A-S-H) e stratlingita (C_2ASH_8), conforme Equação 5 (AVET, 2017).



O C-A-S-H é formado pela substituição do silício por alumínio, principalmente nas pontes que formam a estrutura da cadeia do C-S-H. Quando há excesso de alumina e depleção da

portlandita, e não é possível incorporar o alumínio ao C-S-H, inicia-se a precipitação da stratlingita (JUENGER; SIDDIQUE, 2015).

Com a ocorrência das reações pozolânicas, a resistência à compressão de cimentos compostos com argila calcinada torna-se semelhante, ou até mesmo superior, à do cimento Portland comum (ALUJAS *et al.*, 2015; TIRONI *et al.*, 2014). Isso é decorrente da formação do C-S-H adicional pela ocorrência das reações pozolânicas, resultando no aumento da quantidade de hidratos, ou seja, com predominância de produtos hidratados formados pela reação pozolânica em detrimento ao efeito de diluição.

Com o avanço da idade, a partir dos 7 dias de hidratação, apesar das resistências à compressão do cimento Portland comum e do composto com argila calcinada se assemelharam. Krishnan, Emmanuel e Bishnoi (2019) observaram que o grau de hidratação do clínquer para o cimento composto com argila calcinada é menor do que o cimento Portland comum, não sendo observado hidratação significativa da alita e belita após 7 dias nos cimentos com argila calinada. Isso demonstra que o desenvolvimento da resistência à compressão de cimentos compostos com argila calcinada ocorre principalmente durante as idades iniciais.

2.3.3 Escória granulada de alto-forno

A escória granulada de alto-forno é um co-produto obtido da produção do ferro gusa. Devido a sua composição química e ao resfriamento brusco, apresenta elevada presença de fase vítrea, sendo considerada um material com hidraulicidade latente, em que, da hidratação da escória de alto-forno, resultam produtos hidratados semelhantes aos obtidos na hidratação do clínquer (SILVA; BATTAGIN; GOMES, 2017).

No entanto, as reações de hidratação da escória de alto-forno são lentas, sendo necessário algum tipo de ativação. A ativação química é a mais comum e, em cimentos compostos por clínquer e escória de alto-forno, o clínquer atua como ativador. A presença de álcalis e a formação de portlandita durante a hidratação do clínquer aumenta o pH do meio, acelerando a dissolução da escória de alto-forno e a precipitação dos hidratos (ÇETIN *et al.*, 2016).

A reatividade da escória de alto-forno varia conforme sua composição química, características físicas, como a finura e a área superficial, e presença de fase vítrea. A reatividade desta adição mineral está relacionada com sua solubilidade em meio alcalino e sua capacidade de formar compostos hidratados (SILVA; BATTAGIN; GOMES, 2017).

As escórias de alto-forno podem ser classificadas em ácidas ou básicas, de acordo com sua relação CaO/SiO_2 . Caso a relação CaO/SiO_2 seja maior que 1 (um), a escória de alto-forno é

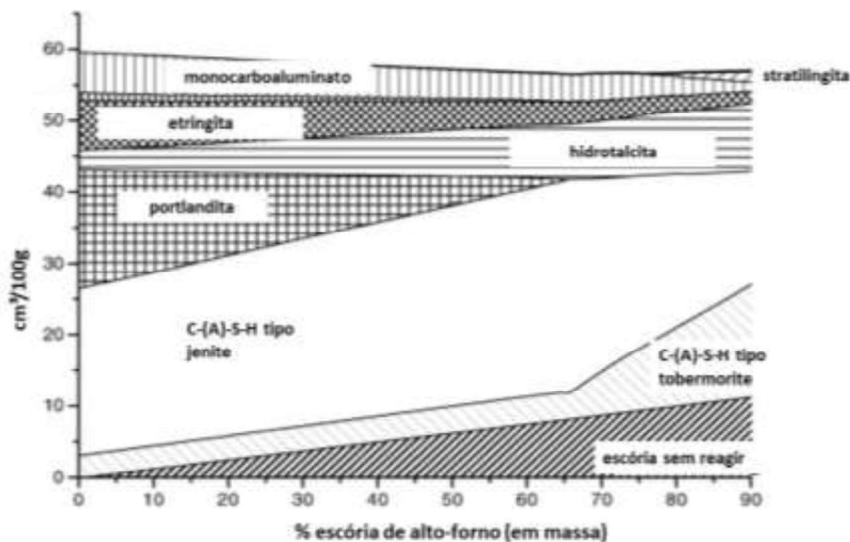
classificada como básica; caso contrário, como ácida. O principal fator que influencia nesta classificação é o tipo de combustível utilizado na siderurgia, em que fornos com coque resultam em escória de alto-forno básica, e fornos com carvão vegetal, em escória de alto-forno ácida (SILVA; BATTAGIN; GOMES, 2017).

Segundo Kolani *et al.* (2012), nos cimentos com escória de alto-forno, o teor de portlandita aumenta nas primeiras 48 horas devido à hidratação do clínquer. Nessas 48 horas, a cinética das reações do clínquer é elevada, enquanto a da escória de alto-forno é lenta. Há, nesse momento, formação de portlandita que quase não é utilizada na hidratação da escória de alto-forno. Após as 48 horas, reduz-se as reações de hidratação do clínquer, ao passo que, as reações de hidratação da escória de alto-forno continuam progredindo, devido à alcalinidade do meio.

A depender da composição química da escória de alto-forno, pode ser formada stratilingita, se a escória de alto-forno apresentar altos teores de alumina; e hidrotalcita, se houver teor de magnésio entre 5 e 7% em massa (LOTHENBACH; SCRIVENER; HOOTON, 2011).

A Figura 7 mostra a composição de fases hidratadas de cimento composto com escória de alto-forno e como essa composição é alterada com o aumento da porcentagem de escória de alto-forno na composição do cimento

Figura 7 – Apresentação esquemática da composição de fases para o cimento composto com escória granulada de alto-forno.



Fonte: Lothenbach; Scrivener; Hooton (2011).

Pela Figura 7, nota-se que nas fases hidratadas de cimentos compostos com escória de alto-forno predomina-se a presença do C-S-H, que, por incorporar alumínio existente na composição química da escória de alto-forno, é denominado de C-A-S-H. Percebe-se uma pequena

quantidade de monocarboaluminato e stratlingita, fases AFm, que são previstas, mas que dependem da composição química da escória de alto-forno, principalmente em relação ao teor de alumina. O estudo de Lothenbach, Scrivener e Hooton (2011) não cita a origem do carbonato de cálcio necessário para a formação de monocarboaluminato, no entanto, este pode ser decorrente da composição do cimento Portland, que pode conter uma pequena porcentagem de calcita, caso a calcinação não tenha sido completa (BATTAGIN, 2011). A presença de hidrotalcita é justificada pelo óxido de magnésio da escória de alto-forno, e a etringita é resultado da hidratação do clínquer.

2.3.4 Cinzas volantes

As cinzas volantes são provenientes da queima do carvão pulverizado em usinas termoeletricas e são compostas principalmente por SiO_2 , podendo conter ainda quantidade significativa de Al_2O_3 (LOTHENBACH; SCRIVENER; HOOTON, 2011). As características químicas e físicas das cinzas volantes variam conforme o carvão utilizado durante a queima, o grau de pulverização, o tipo de forno e a temperatura de queima (MOGHADDAM; SIRIVIVATNANON; VESSALAS, 2019).

As cinzas volantes também apresentam atividade pozolânica determinada pela sua finura, composição química e composição mineralógica. A atividade pozolânica das cinzas volantes depende da fase instável, ou seja, da fase vítrea, composta por sílica, alumina e potássio, formada durante a queima do carvão (GIERGICZNY, 2019).

Por ser uma adição com atividade pozolânica, as cinzas volantes reagem com o hidróxido de cálcio, formando C-S-H. Assim, observa-se que no cimento composto com cinzas volantes há uma redução na quantidade de portlandita e um aumento da quantidade de C-S-H e das fases AFm (LOTHENBACH; SCRIVENER; HOOTON, 2011).

Moghaddam, Sirivivatnanon e Vessalas (2019) estudaram o efeito do tamanho das partículas de cinza volante na hidratação e mostraram que quanto mais fina for a partícula da cinza volante, maior será sua atividade pozolânica, o que implica no maior consumo de portlandita nas idades de 7 e 28 dias. Como consequência, esses autores observaram que a microestrutura da pasta com cinza volante mais fina estava mais densa do que a da pasta de cimento com cinza volante de maior diâmetro.

Lothenbach, Scrivener e Hooton (2011) observaram que o C-S-H formado em cimentos com cinza volante, além de possuir relação C/S menor do que o C-S-H da hidratação do cimento

Portland comum, apresenta incorporação de alumina em sua composição química, já que cinza volante tende a apresentar composição química com elevado teor de alumina.

As reações com a cinza volante são lentas e geralmente ocorrem após uma semana. Nesse intervalo, as reações de hidratação do clínquer prosseguem, aumentando a concentração de portlandita. As reações do clínquer podem ser aceleradas pelo efeito de nucleação causado pela finura da cinza volante. Após o período de uma semana, começam as reações pozolânicas da cinza volante, ocasionando um novo pico de liberação de calor e levando ao consumo da portlandita (LOTHENBACH; SCRIVENER; HOOTON, 2011; MOGHADDAM; SIRIVIVATNANON; VESSALAS, 2019).

2.4 EFEITO SINÉRGICO ENTRE ADIÇÕES MINERAIS

2.4.1 Argila calcinada e fíler calcário

Cimentos compostos por argila calcinada e fíler calcário estão sendo amplamente estudados, desde o comportamento mecânico, hidratação e microestrutura, durabilidade até a viabilidade financeira de implantação de uma fábrica que produza esse tipo de cimento (KRISHNAN; EMMANUEL; BISHNOI, 2019; AVET; BOEHM-COURJAULT; SCRIVENER, 2019; SÁNCHEZ BERRIEL *et al.*, 2016). O estímulo para muitas dessas pesquisas está na disponibilidade das matérias-primas e dos benefícios, em relação ao desempenho mecânico e durabilidade, que são obtidos ao utilizar essas duas adições minerais em conjunto (JUENGER; SNELLINGS; BERNAL, 2019).

Nos cimentos compostos por argila calcinada e fíler calcário, a argila calcinada, por ser um material pozolânico, reage com a portlandita, formando o C-A-S-H, e, a depender da composição da argila calcinada, a stratlingita. O fíler calcário, além de do efeito físico como agente de nucleação, contribui para a formação das fases hemi e monocarboaluminato, pois, a argila calcinada fornece alumina e o fíler calcário fornece o carbonato de cálcio para a ocorrência dessa reação (SCRIVENER *et al.*, 2018; AVET; SCRIVENER, 2018; KRISHNAN; EMMANUEL; BISHNOI, 2019).

O estudo realizado por Avet e Scrivener (2018) fez a identificação e quantificação dos produtos hidratados do cimento formado por 50% de clínquer, 30% de argila calcinada, 15% de fíler calcário e 5% de gipsita (LC³) comparando com os produtos hidratados do cimento Portland comum nas idades de 1, 28 e 90 dias. A difração de raios X identificou a presença de etringita em quantidades similares no primeiro dia de hidratação para ambos os cimentos. Nas idades

posteriores, a quantidade de etringita foi um pouco superior no LC³, em função do filer calcário, que ao reagir com a alumina adicional proveniente da argila calcinada, evita a dissolução da etringita para a formação da fase de monossulfoaluminato.

Além da etringita, Avet e Scrivener (2018) identificaram a presença de hemi e monocarboaluminato nas idades de 28 e 90 dias. Já o estudo realizado por Dhandapani e Santhanam (2017) identificou o consumo de portlandita nas primeiras idades, bem como a presença de mono e hemicarboaluminato a partir dos 3 dias de idade. De acordo com Avet e Scrivener (2018), a diferença de idade para a formação das fases hemi e monocarboaluminato pode estar relacionada com o teor de sulfato (SO_4^{2-}) presente no sistema, uma vez que a formação dessas fases se inicia quando ocorre a depleção do sulfato. Assim, se houver mais sulfato no meio, a formação das fases carboaluminato ocorrerá tardiamente.

A depender do teor de caulinita na argila que dará origem à argila calcinada, a hidratação do clínquer pode ser alterada, de forma que argilas com teores mais elevados de caulinita afetam a intensidade do pico referente à hidratação do aluminato e aumentam o calor de hidratação, devido à reação com a portlandita. Quanto maior o teor de caulinita na argila natural, maior a quantidade de alumínio que é incorporado ao C-S-H, formando o C-A-S-H (AVET; SCRIVENER, 2018). Segundo Scrivener *et al.* (2018), argilas naturais com 40% de caulinita já são suficientes para que, após a calcinação, a combinação de argila calcinada e filer calcário nas proporções de 2:1 resultem em cimentos capazes de alcançar desempenho mecânico comparável ao cimento Portland comum.

O estudo realizado por Dhandapani e Santhanam (2017) mostrou que a combinação de argila calcinada com filer calcário nas proporções do LC³ resulta em cimentos com desempenho mecânico promissor, inclusive nas primeiras idades. Isso acontece devido ao refinamento dos poros logo aos 3 dias de idade, resultando em menor permeabilidade quando comparado com o cimento Portland comum.

2.4.2 Escória granulada de alto-forno e filer calcário

Em cimentos formulados com filer calcário e a escória de alto-forno, o filer calcário atua principalmente no início da hidratação e a escória de alto-forno, com o avanço da idade. Nas primeiras idades, o filer calcário aumenta o grau de hidratação do clínquer, induzindo um aumento na resistência à compressão. Com o avanço da idade, inicia-se a hidratação da escória de alto-forno, que contribui para a resistência à compressão e densificação da microestrutura

devido a formação de produtos hidratados, como o C-S-H (MENENDEZ; BONAVETTI; IRASSAR, 2003).

Arora *et al.* (2016) investigaram a hidratação e a resistência de cimentos com escória de alto-forno e filer calcário dosados com fator de clínquer de 50%. Nesse estudo, os autores concluíram que o filer calcário altera as reações de hidratação, acelerando a hidratação da escória de alto-forno.

As reações de interação entre a escória de alto-forno e o filer calcário resulta em formação de hemi e monocarboaluminato, fases pertencentes ao grupo AFm, devido à alumina presente na composição química da escória de alto-forno, que reage com carbonato de cálcio proveniente do filer calcário (PARASHAR; BISHNOI, 2021). No entanto, diferentemente de cimentos com argila calcinada e filer calcário, na hidratação de pastas de cimentos formulados com escória de alto-forno e filer calcário, é possível identificar a presença de hidróxido de cálcio em idades mais avançadas devido à natureza hidráulica da escória de alto-forno (PARASHAR; BISHNOI, 2021).

Nos estudos de Menendez, Bonavetti e Irassar (2003) e de Arora *et al.* (2016), os autores identificaram que nas idades de 3 e 28 dias, a resistência à compressão de cimentos ternários de escória de alto-forno e filer calcário é superior à do cimento binário formado somente por clínquer e escória de alto-forno ou clínquer e filer calcário (MENENDEZ; BONAVETTI; IRASSAR, 2003; ARORA *et al.*, 2016). Já nas idades mais avançadas, as resistências a compressão desses cimentos binários e ternários se aproximaram (ARORA *et al.*, 2016).

2.4.3 Cinza volante e filer calcário

De Weerd *et al.* (2011a) estudaram cimentos binários e ternários compostos com cinza volante e/ou filer calcário. A composição estudada que apresentou os maiores valores de resistência à compressão foi a de 65% de clínquer, 30% de cinza volante e 5% de filer calcário. Segundo esses autores, a adição de 5% de filer calcário, na presença da alumina proveniente da cinza volante, levou à formação das fases carboaluminatos. Com a presença de mono e hemicarboaluminato, a etringita não se decompõe em monossulfoaluminato, uma vez que este se torna instável. A estabilização da etringita resulta num aumento do volume de produtos hidratados. Tal conclusão foi obtida por esses autores quando analisaram a redução da porosidade e o aumento da resistência à compressão.

Segundo Vance *et al.* (2013) e Wang (2018), o filer calcário acelera a hidratação nas primeiras idades por atuar como agente de nucleação, ao passo que, a que a cinza volante contribui na

hidratação com a evolução da idade, pela ocorrência das reações pozolânicas. Dessa forma, o fíler calcário contribui para o desenvolvimento da resistência à compressão nas primeiras idades e a cinza volante, nas idades avançadas.

2.5 O USO DE INDICADORES NA AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DE CIMENTOS

Diante dos estudos de novas formulações de cimentos, o uso de indicadores de desempenho se torna uma ferramenta que auxilia na comunicação dos resultados, facilitando a comparação e a tomada de decisão (ISO/TS 21929-1, 2006). Na avaliação de cimentos e concretos, podem ser utilizados indicadores de desempenho mecânico, de desempenho ambiental, de durabilidade e de custo, dentre outros (ZHU et al., 2022).

Para indicadores de desempenho mecânico, a resistência a compressão é um dos mais utilizados em estudos em cimentos (YU et al., 2021), sendo inclusive requisito normativo em diferentes países (ABNT NBR 16697:2018). Considerando o crescente uso de adições minerais na formulação dos cimentos, outro indicador que pode ser utilizado é a eficiência cimentícia. Este indicador representa o quanto as adições minerais contribuem em alguma propriedade, considerando um equivalente em cimento Portland sem adições (SMITH, 1967). Este indicador pode ser utilizado como forma de avaliação de desempenho mecânico, quando a propriedade em estudo for a resistência à compressão, conforme utilizado por Magalhães et al. (2017), Yu et al. (2021) e Zhu et al. (2022).

A eficiência cimentícia também pode ser utilizada como indicador de durabilidade, como proposto por Lollini, Redaell e Bertolini (2016) e Li et al. (2020), que calcularam a eficiência cimentícia de adições minerais considerando como propriedades de referência a resistência a penetração de cloretos e a profundidade de carbonatação. Além da eficiência cimentícia, para indicadores de durabilidade podem ser avaliados a resistividade elétrica, a porosidade, a permeabilidade e o potencial de corrosão das armaduras (DHANDAPANI et al., 2018; CASCUDO et al., 2021).

Para a avaliação do desempenho ambiental, a quantificação da emissão de GEE (em CO_{2eq}) é um indicador internacionalmente utilizado para comparar as emissões de vários gases de efeito estufa com base na quantidade de dióxido de carbono que teria o mesmo potencial de aquecimento global, medido em um determinado período de tempo, geralmente 100 anos (IPCC, 2013).

As emissões de GEE podem ser calculadas utilizando a técnica de avaliação do ciclo de vida para quantificar os impactos ambientais de um produto ou sistema. A ISO 14040:2006 define as etapas da ACV em: (i) definição de objetivos e escopo, (ii) análise de inventário, (iii) avaliação de impactos e (iv) interpretação.

A avaliação de ciclo de vida, por ser uma metodologia completa para a quantificação dos impactos ambientais diretos e indiretos, pode abranger desde a extração de matérias-primas até o portão da fábrica, isto é, “do berço ao portão”, ou seja, compila os fluxos de entrada e de saída e a avaliação dos impactos ambientais associados a um produto ou processo, de forma holística, ao longo de seu ciclo de vida (ISO 14040:2006; SILVA; BATTAGIN; GOMES, 2017).

Com a utilização da avaliação de ciclo de vida, analisa-se diversas categorias de impactos ambientais, incluindo acidificação, depleção da camada de ozônio, depleção de recursos abióticos, ecotoxicidade de água doce, ecotoxicidade de água salgada, ecotoxicidade terrestre, ecotoxicidade humana, eutrofização, potencial de aquecimento global e potencial de formação de ozônio fotoquímico (MALACARNE et al., 2021).

Por ser uma técnica de avaliação completa, a ACV torna-se complexa, sendo realizada somente por especialistas, e, em muitos casos, por não haver dados primários levantados, depende de dados secundários, extraídos de base de dados, o que pode exigir adaptações ou até mesmo não refletir a situação real.

A partir dos impactos ambientais quantificados pela ACV, é possível utilizar indicadores que relacionem o impacto ambiental com o desempenho mecânico, por exemplo, conforme proposto por Zhu et al. (2022) e Yu et al. (2021). Tais autores, para avaliar o efeito das adições minerais, relacionam a emissão de CO₂ de uma tonelada de cimento com a unidade de resistência a compressão, indicador denominado de intensidade de CO₂. Além da categoria de impacto referente ao potencial de aquecimento global (emissões de CO₂), esses autores também avaliam a categoria de energia incorporada para cimento.

Damineli et al. (2010) também propuseram um indicador que relaciona ao consumo de cimento, denominado de *binder intensity* (intensidade de ligante) com a resistência a compressão, sendo este indicador também utilizado por Yang et al. (2015) e Grabiec et al. (2015).

Além dos indicadores de desempenho mecânico, ambiental e de durabilidade, indicadores relacionados ao custo também podem ser utilizados em análises multidimensionais. Yu et al. (2022) avaliaram o custo por unidade de resistência a compressão de cimentos formulados pela combinação de argila calcinada e filer calcário e de cimentos com cinza volante. Ao fazer a

avaliação integrada dos indicadores de emissões de CO₂ por MPa, energia incorporada por MPa e custo por MPa, os autores observaram que nem sempre o cimento que apresenta menor valor de CO₂/MPa é o que possui melhor custo.

2.6 CONSIDERAÇÕES FINAIS SOBRE O CAPÍTULO

Neste capítulo, foi realizada uma revisão bibliográfica acerca da hidratação do clínquer e como a presença de adições minerais podem influenciar na hidratação e no desenvolvimento das propriedades das pastas de cimentos. As adições minerais, devido a sua finura, tendem a contribuir para a hidratação do clínquer nas idades iniciais pelo efeito fíler e como agentes de nucleação, favorecendo a precipitação dos compostos hidratados. Além do efeito fíler e de nucleação, caso sejam utilizadas adições minerais ricas em alumina, na presença de carbonato de cálcio, pode ocorrer a formação de fases carboaluminatos.

Com o avanço da idade e de acordo com a natureza da adição mineral, pozolanica ou hidráulica, há contribuição com a formação de mais compostos hidratados, que, de uma forma geral, densificam a microestrutura, resultando em aumento na resistência mecânica.

A utilização de duas ou mais adições minerais em conjunto desponta como uma alternativa para obtenção de melhorias em termos de desempenho mecânico, ambiental e durabilidade, uma vez que podem ser obtidos benefícios pelo efeito sinérgico entre as adições minerais. Indicadores multidimensionais podem ser utilizados para comunicar os resultados e permitir uma melhor comparabilidade, sendo uma ferramenta aplicável às análises integradas.

3 ABORDAGEM METODOLÓGICA

3.1 INTRODUÇÃO

Este capítulo aborda o planejamento experimental estatístico e as variáveis consideradas nesta pesquisa, a caracterização dos materiais, o preparo dos corpos de prova e das amostras e os métodos de ensaios adotados, alinhados com o objetivo de contribuir nos estudos sobre a avaliação integrada do desempenho mecânico, ambiental e microestrutural de cimentos compostos com elevados teores de adições minerais.

O programa experimental foi dividido em cinco etapas, quais sejam (i) definição dos cimentos compostos e das idades, (ii) caracterização dos materiais, (iii) avaliação do desempenho mecânico, (iv) avaliação do desempenho ambiental e (v) avaliação da microestrutura. A Figura 8 ilustra o fluxograma das etapas experimentais desta pesquisa.

Figura 8 - Programa experimental da pesquisa.



Fonte: Elaborado pela autora.

A primeira etapa consistiu na definição dos cimentos compostos e das idades estudadas. Os cimentos foram definidos a partir dos resultados de Mendes (2020), que avaliou treze cimentos compostos quanto ao desempenho técnico. Desses treze cimentos, os quatro que obtiveram melhor desempenho mecânico foram selecionados para a continuação dos estudos nesta pesquisa, além da inclusão de um cimento de referência, o CP V-ARI. As idades de estudo foram determinadas a partir da revisão de literatura.

A segunda etapa consistiu na caracterização dos materiais que foram utilizados nesta pesquisa, a fim de registrar informações importantes para a discussão dos resultados. Os materiais caracterizados foram o cimento CP V-ARI, argila calcinada, filer calcário, escória de alto-forno, cinza volante e gipsita.

A terceira etapa compreendeu o estudo do desempenho mecânico, incluindo a determinação da resistência à compressão dos cimentos, conforme a ABNT NBR 7215:2019, bem como o cálculo da eficiência cimentícia do conjunto de adições que compõe cada um dos cimentos compostos estudados.

A quarta etapa compreendeu o estudo do desempenho ambiental, com o cálculo das emissões de GEE (em CO_{2eq}) por tonelada de cimento produzido, a intensidade de emissões de GEE, que relaciona a emissão de GEE com a resistência à compressão, e a intensidade de clínquer, que relaciona o consumo de clínquer (kg/m³) com a resistência à compressão.

A quinta etapa compreendeu o estudo da microestrutura, incluindo a moldagem das pastas de cimento, o preparo das amostras e a aplicação das técnicas de DRX e TG.

3.2 DEFINIÇÃO DOS CIMENTOS COMPOSTOS E DAS IDADES DE ESTUDO

O Quadro 1 mostra os cimentos estudados nesta pesquisa, com destaque para os teores e constituintes de cada um deles. Esses cimentos foram avaliados quanto aos atendimentos aos requisitos normativos da ABNT NBR 16697:2018 por Mendes (2018). Os cimentos apresentaram a nomenclatura formada pela primeira letra da adição mineral em inglês, seguida da porcentagem desta adição na composição do cimento. Assim, B indica a escória de alto-forno (*blast furnace slag*); F, cinza volante (*fly ash*); C, argila calcinada (*calcined clay*); e L, filer calcário (*limestone*). O teor de gipsita foi constante e igual a 5% em todos os cimentos.

Quadro 2 - Teores e constituintes dos cimentos compostos estudados.

Cimento	Clínquer	Gipsita	Escória de alto-forno	Cinzas volantes	Argila Calcinada	Filer Calcário
B10/C25/L15	45%	5%	10%	-	25%	15%
F10/C25/L15	45%	5%	-	10%	25%	15%
B10/F10/C20/L15	40%	5%	10%	10%	20%	15%
C30/L15	50%	5%	-	-	30%	15%

Fonte: Elaborado pela autora.

A definição das idades de hidratação se deu a partir da ABNT NBR 16697:2018 e da revisão de literatura. Na ABNT NBR 16697:2018, as idades para a realização de ensaios de resistência

à compressão são 3, 7 e 28 dias, para todos os cimentos, exceto o cimento CP V-ARI, cujas idades avaliadas são 1, 3 e 7 dias.

Além da ABNT NBR 16697:2018, foi realizado um levantamento bibliográfico, identificando quais idades são analisadas em artigos relacionados ao tema desta dissertação. O Quadro 3 resume esse levantamento, apresentado a frequência com que cada idade é analisada.

Quadro 3 - Levantamento bibliográfico das idades de hidratação adotadas em estudo de cimentos.

Autores	Idade (dias)							
	1	3	7	14	28	56	90	360
Tang et al. (2019)		X	X		X	X		
Krishnan et al. (2019)	X	X	X		X	X	X	
Antoni et al. (2012)	X		X		X		X	
Vance et al. (2013)	X	X	X	X	X			
Arora et al. (2016)	X	X	X		X	X	X	
Zunino e Scrivener (2021)	X	X	X		X		X	
De Weerd et al. (2011a)	X	X	X		X		X	
Yu et al. (2021)		X	X	X	X		X	X
Wang et al. (2021)		X	X		X		X	
Barbalho, Silva e Rêgo (2020)		X	X		X		X	
Frequência	6	9	10	2	10	3	8	1

Fonte: Elaborado pela autora, a partir das referências citadas.

A partir do Quadro 3, nota-se que as idades de estudo mais frequentes em cimentos são 7 e 28 dias, seguidas por 3 e 90 dias. Por abranger tanto idades iniciais quanto idades mais avançadas e ainda atender às citadas na ABNT NBR 16697:2018, as idades de 3, 7, 28 e 91 dias foram adotadas para esta dissertação, exceto para a avaliação da eficiência cimentícia, que foi realizada em 7 e 28 dias.

3.3 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Neste item, são apresentadas as variáveis consideradas neste estudo e o planejamento fatorial adotado.

3.3.1 Variáveis da pesquisa

As variáveis podem ser classificadas em:

- (i) dependentes ou variáveis de resposta, que são as variáveis em que se quer observar o comportamento, ou seja, representam os dados mensurados e que dependem de como as variáveis independentes são manipuladas;

- (ii) independentes ou variável de grupamento, que são as variáveis que o pesquisador escolhe intencionalmente e que manipula no experimento;
- (iii) de controle, que compreendem as variáveis que não são objeto do experimento, mas que podem influenciar nas variáveis dependentes e independentes e, por esta razão, devem ser controladas

O Quadro 4 apresenta as variáveis consideradas nesta pesquisa.

Quadro 4 – Variáveis da pesquisa.

Tipo de variável	Variável
Dependentes	Resistência à compressão
	Eficiência cimentícia
	Emissões de GEE por tonelada de cimento
	Intensidade de emissões de GEE
	Intensidade de clínquer
	Quantificação da portlandita
	Quantificação da água combinada
Independentes	Tipo de cimento
	Idade
Controle	Materiais utilizados
	Moldagem dos corpos de prova
	Preparo das amostras
	Método de ensaio
	Tipo de cura

Fonte: Elaborado pela autora.

3.3.2 Planejamento fatorial

Para esta pesquisa, foi utilizado o Planejamento fatorial cruzado ou multinível para a execução dos ensaios e análise de resultados, permitindo a combinação de todas as variáveis em todos os níveis, para a análise de todas as possíveis combinações entre os fatores e níveis estudados.

O Quadro 5 ilustra a matriz experimental da pesquisa, apresentando os níveis da composição dos cimentos, níveis de idades, quais ensaios foram realizados, a quantidade de corpos de prova para cada ensaio e a quantidade total de corpos de prova.

Quadro 5 – Matriz experimental.

Composição dos cimentos		Idade		Avaliação	Quantidade de corpos de prova por ensaio	Total de corpos de prova
Níveis	Quais	Níveis	Quais	Quais		
5	CP V-ARI, B10/C25/L15 F10/C25/L15 B10/F10/C20/L15 C30/L15	4	3, 7, 28 e 91 dias	Resistência a compressão	6	120
5	CP V-ARI, B10/C25/L15 F10/C25/L15 B10/F10/C20/L15 C30/L15	2	7 e 28 dias	Cálculo da eficiência cimentícia	-	-
5	CP V-ARI, B10/C25/L15 F10/C25/L15 B10/F10/C20/L15 C30/L15	4	3, 7, 28 e 91 dias	Emissões de GEE por tonelada de cimento	-	-
5	CP V-ARI, B10/C25/L15 F10/C25/L15 B10/F10/C20/L15 C30/L15	4	3, 7, 28 e 91 dias	Intensidade de emissões de GEE	-	-
5	CP V-ARI, B10/C25/L15 F10/C25/L15 B10/F10/C20/L15 C30/L15	4	3, 7, 28 e 91 dias	Intensidade de clínquer	-	-
5	CP V-ARI, B10/C25/L15 F10/C25/L15 B10/F10/C20/L15 C30/L15	4	3, 7, 28 e 91 dias	DRX	1	20
5	CP V-ARI, B10/C25/L15 F10/C25/L15 B10/F10/C20/L15 C30/L15	4	3, 7, 28 e 91 dias	TG	1	20
Total de corpos de prova						160

Fonte: Elaborado pela autora.

O cálculo da quantidade total de corpos de prova por ensaio foi feito com base nas interações entre os níveis, multiplicando-se os níveis de composição dos cimentos pelos níveis de idades e pela quantidade de corpo de prova por ensaio.

A análise estatística dos resultados de resistência à compressão foi realizada no software STATISTICA 10.0, por meio da análise de variância (ANOVA) com fator de confiabilidade de 95% ($p=0,05$), de modo a determinar estatisticamente se a resistência à compressão é alterada de maneira significativa conforme a combinação de adições minerais estudada. 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, o pós-teste de Tukey foi realizado para

identificar as diferenças significativas na resistência à compressão entre os cimentos nas idades de 3, 7, 28 e 91 dias.

Nos demais itens avaliados, por ter sido obtido somente uma medida, não foi possível realizar a análise estatística por meio da ANOVA, sendo apenas comparado os valores obtidos. Para avaliação da mineralogia das fases hidratadas foi realizado um estudo qualitativo, uma vez que as análises são pontuais e realizadas em pequenas amostras.

3.4 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Os materiais utilizados nessa pesquisa são: cimento Portland de alta resistência inicial (CP V-ARI), escória granulada de alto-forno, argila calcinada, cinza volante, fíler calcário e gipsita. Todos os materiais foram fornecidos por indústrias cimenteiras brasileiras e o Quadro 6 mostra a necessidade ou não de processamento após o recebimento no laboratório.

Quadro 6 – Processamento dos materiais.

Material	Processamento
CP V-ARI	Sem necessidade de processamento
Argila calcinada	Moagem
Fíler calcário	Sem necessidade de processamento
Escória de alto-forno	Sem necessidade de processamento
Cinza volante	Moagem
Gipsita	Moagem

Fonte: Elaborado pela autora.

A reatividade das adições minerais está relacionada com composição química, com a composição mineralógica, com a fase vítrea e com as características físicas, como a distribuição granulométrica, massa específica e área específica. Essas características são comumente determinadas na etapa de caracterização dos materiais, geralmente por meio das técnicas de espectrometria de fluorescência de raio X (FRX), difração de Raios-X (DRX), termogravimetria (TGA) e granulometria a laser (JUENGER; SNELLINGS; BERNAL, 2019; LOTHENBACH; SCRIVENER; HOOTON, 2011). Além das técnicas supracitadas, foi determinada a massa específica pelo frasco de Le Chatellier e a superfície específica pelo método de Blaine, além de utilizar a microscopia eletrônica de varredura para a observação da morfologia das partículas das adições minerais.

O Quadro 7 apresenta as características e os métodos de ensaios utilizados na etapa de caracterização dos materiais.

Quadro 7 – Características e métodos de ensaio utilizados nesta etapa experimental.

Característica	Método de ensaio
Massa específica	ABNT NBR 16605:2017
Finura peneira 75 µm (#200)	ABNT NBR 11579:2012
Finura peneira 45 µm (#200)	ABNT NBR 15894-3:2010
Superfície específica – Blaine	ABNT NBR 16372:2015
Perda ao fogo	ABNT NBR NM 18:2012
Granulometria	Granulometria a laser
Composição química	Fluorescência de raios X
Composição mineralógica	Difração de Raios-X
Morfologia das partículas	Microscopia eletrônica de varredura
Atividade pozolânica	ABNT NBR 15895:2010 (Chapelle modificado) – realizado somente para a argila calcinada e cinza volante
Grau de vitrificação	Microscopia de luz transmitida – realizado somente para a escória de alto-forno
Índice de refração	Microscopia de luz transmitida - realizado somente para a escória de alto-forno

Fonte: Elaborado pela autora.

O ensaio de granulometria a laser foi realizado utilizando o equipamento CILAS (*Compagnie Industrielle des Lasers*), modelo 1090 LD (liquid & dry), no laboratório da ABCP (Associação Brasileira de Cimento Portland). A amostra deve ser aquela passante na peneira de abertura 63µm, e, aproximadamente 0,6g de material foi utilizado para a realização do ensaio. O equipamento utilizou um meio dispersante para que seja possível realizar as medições e, a fim de evitar a ocorrência de reações de hidratação, foi utilizado isopropanol.

Para a determinação da composição química foi utilizado o método de fluorescência de raios X (FRX). A composição química do cimento CP V-ARI, filer calcário, escória de alto-forno e gipsita foi realizada com amostras em pastilha prensada, utilizando o equipamento *NexGo - Rigaku*, sendo realizado no laboratório de uma indústria cimenteira. A composição química da argila calcinada e da cinza volante foi realizada com amostras em pérolas, utilizando o equipamento *MagiX PRO – Philips*, sendo realizado pela indústria cimenteira que forneceu os dois materiais.

Para argila calcinada e a cinza volante, materiais pozolânicos, a atividade pozolânica foi determinada pelo ensaio de Chapelle Modificado, conforme a ABNT NBR 15895:2010, realizado no laboratório da ABCP. Este ensaio visa determinar a atividade pozolânica dos

materiais por meio da fixação de hidróxido de cálcio pela fase amorfa presente, sendo aplicado a materiais silicosos e sílico-aluminosos, como a argila calcinada.

A composição mineralógica foi determinada por meio da Difração de Raios-X, utilizando o equipamento Bruker D8 Advance + LynxEye XE-T detector, com radiação de cobre, intervalo de medida de $7-70^\circ 2\theta$ na radiação de cobre e com passo de $0,0103^\circ 2\theta$, realizada no CCE-LDRX - Laboratório de Difração de Raios-X, localizado no Labpetro – UFES.

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi empregada para a identificação da morfologia das partículas das adições minerais. Para tanto, foi utilizado um microscópio modelo EVO MA 10 (Zeiss), disponível no IFES, campus Vitória/ES, com a incidência de elétrons secundários (SE). A distância de trabalho foi de 7mm, com voltagem de 30kV. Anteriormente ao início do vácuo no microscópio, a amostra em pó foi submetida à metalização com ouro, a fim de evitar o acúmulo de elétrons em sua superfície durante a obtenção das imagens.

Para a escória de alto-forno, foi determinado o grau de vitrificação e o índice de refração, sendo esses ensaios realizados no laboratório da ABCP, com o objetivo verificar a reatividade da escória de alto-forno.

3.4.1 Cimento

O cimento Portland utilizado é classificado como CP V-ARI. A escolha desse cimento é devido a maior porcentagem de clínquer e menor teor de adições minerais dentre os cimentos normalizados pela ABNT NBR 16697:2018. O cimento CP V-ARI utilizado apresenta aproximadamente 89% de clínquer, 6% de filler calcário e 5% de gipsita, conforme informações do fabricante. As porcentagens de filler calcário e gipsita presentes no cimento CP V-ARI foram consideradas no cálculo das quantidades de adições minerais para a formulação dos cimentos estudados.

O cimento CP V-ARI deve atender às exigências mecânicas, físicas e químicas presentes na ABNT NBR 16697:2018. A Tabela 1 mostra estas exigências e as normas de referência para a execução dos ensaios, bem como os requisitos, os critérios e os resultados obtidos, demonstrando que o cimento CP V-ARI utilizado atende aos requisitos e critérios da ABNT NBR 16697:2018.

Tabela 1 - Requisitos químicos, físicos e mecânicos, critérios normalizados, e resultados para o cimento CP V-ARI utilizado nesta pesquisa.

Métodos de ensaio	Requisitos	Crítérios	Resultados	
ABNT NBR NM 15:2012	Resíduo insolúvel (RI)	$\leq 3,5\%$	0,38%	
ABNT NBR NM 18:2012	Perda ao fogo (PF)	$\leq 6,5\%$	3,85%	
ABNT NBR NM 14:2012	Óxido de Magnésio (MgO)	$\leq 6,5\%$	2,66%	
ABNT NBR NM 16:2012	Trióxido de Enxofre (SO ₃)	$\leq 4,5\%$	4,12%	
ABNT NBR 11579:2013	Finura – Resíduo na peneira 75 μm	$\leq 6,0\%$	0,14%	
ABNT NBR 16607:2017b	Tempo de início de pega	≥ 60 min	128 min	
ABNT NBR 11582:2016	Expansibilidade a quente	$\leq 5,0\text{mm}$	0,00mm	
ABNT NBR 7215:2019	Resistência à compressão	1 dia	≥ 14 MPa	24,87 MPa
		3 dias	≥ 24 MPa	38,30 MPa
		7 dias	≥ 34 MPa	39,49 MPa

Fonte: Elaborado pela autora, a partir da ABNT NBR 16697:2018 e dos resultados obtidos.

No ensaio de massa específica (ABNT NBR 16605:2017) foi obtido o valor de $3,03 \text{ g/cm}^3$. Esse valor foi utilizado para a determinação da finura Blaine (ABNT NBR 16372:2015), que foi de $491,23 \text{ m}^2/\text{kg}$. A Tabela 2 mostra alguns valores encontrados na revisão de literatura de finura Blaine de cimentos semelhantes ao cimento CP V-ARI. Segundo Battagin (2011), o cimento CEM I 42.5R e o 52.5R, presentes na norma europeia EN 197-1: 2011 são cimentos equivalentes ao CP V-ARI da ABNT NBR 16697:2018.

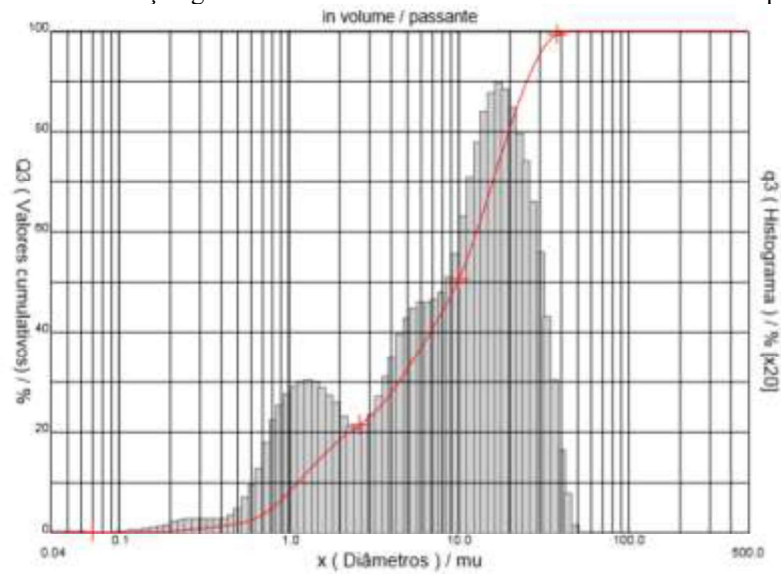
Tabela 2 - Finura Blaine do cimento utilizado nesta pesquisa e de alguns cimentos encontrados na literatura.

Autor	Tipo de cimento	Finura Blaine (m^2/kg)
CP V ARI utilizado nesta pesquisa	CP V ARI	491,23
Utilizado por Saca e Georgescu (2014)	CEM I 52.5 R	419,00
Utilizado por Schöler <i>et al.</i> (2015)	CEM I 52.5 R	518,00
Utilizado por Vejmelková <i>et al.</i> (2018)	CEM I 52.5 R	393,00

Fonte: Elaborado pela autora, a partir das referências citadas.

A Figura 9 apresenta a distribuição granulométrica do cimento utilizado. Para 10%, 50% e 90% de materiais passantes, os diâmetros dos grãos do cimento foram $1,02\mu\text{m}$, $7,03\mu\text{m}$ e $21,01\mu\text{m}$, respectivamente. O diâmetro médio do cimento CP V-ARI, obtido por média ponderada, é de $11,54 \mu\text{m}$.

Figura 9 - Distribuição granulométrica do cimento CP V-ARI utilizado nesta pesquisa.



Fonte: Elaborado pela autora.

Cimentos com grãos entre 8-24 μm , tendem a apresentar 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 cimentos com partículas com diâmetros maiores que 24 μm tendem a apresentar menor demanda de água e de calor de hidratação, porém, podem não ser completamente hidratadas. O cimento CP V-ARI utilizado apresentou aproximadamente 42% das partículas entre 8-24 μm , 53% das partículas menores que 8 μm e 5% das partículas maiores que 24 μm .

A Tabela 3 mostra a composição química do cimento CP V-ARI, obtida por fluorescência de raios X, bem como resultados para outros cimentos encontrados na literatura e semelhantes aos do cimento CP V-ARI.

Tabela 3 - Composição química do cimento utilizado nesta pesquisa e de cimentos semelhantes encontrados na literatura.

Óxidos	CP V ARI utilizado	Saca e Georgescu (2014)	Schöler <i>et al.</i> (2015)	Krishnan, Emmanuel, Bishnoi (2019)
SiO ₂ (%)	18,1	18,46	19,86	20,97
Al ₂ O ₃ (%)	4,68	5,85	4,64	4,80
Fe ₂ O ₃ (%)	3,29	3,40	3,52	4,31
CaO(%)	58,0	63,16	63,67	65,10
MgO(%)	2,66	0,41	1,11	2,47
Na ₂ O(%)	-	-	0,14	0,29
K ₂ O(%)	0,41	-	0,63	0,24
SO ₃ (%)	4,12	1,65	2,89	0,75
PF	3,85	6,48	2,13	0,56
Soma	95,11	99,41	98,59	99,49

Fonte: Elaborado pela autora, a partir das referências citadas.

A partir da composição química é possível estimar a composição mineralógica pelas Equações de Bogue (Equação 6) (MEHTA; MONTEIRO, 2016). Essas equações podem ser aplicadas quando a relação A/F, ou seja, Al₂O₃/Fe₂O₃, é maior que 0,64, como é o caso do cimento utilizado, em que esta relação é igual a 1,42.

$$\%C_3S = 4,071C - 7,600S - 6,718A - 1,430F - 2,850\bar{S}$$

$$\%C_2S = 2,867S - 0,7544C_3S$$

$$\%C_3A = 2,650A - 1,692F$$

$$\%C_4AF = 3,043F$$

Equação 6

A Tabela 4 mostra os valores obtidos, em porcentagem, para a composição mineralógica do cimento CP V-ARI, de acordo com as Equações de Bogue.

Tabela 4 - Composição mineralógica a partir das Equações de Bogue para o cimento CP V-ARI.

Composto	%
C ₃ S	50,67
C ₂ S	13,67
C ₃ A	6,84
C ₄ AF	10,01

Fonte: Elaborado pela autora.

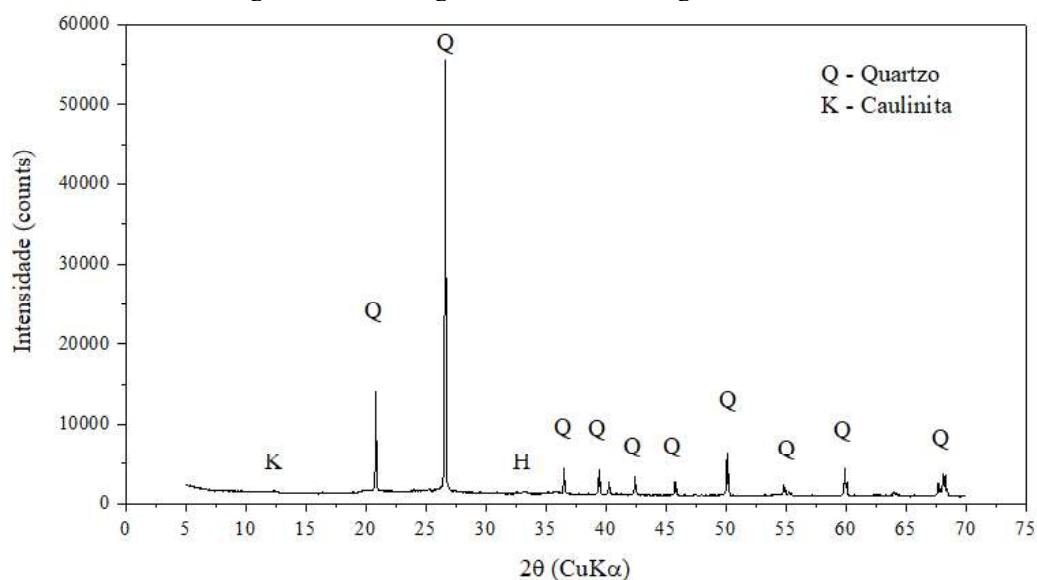
3.4.2 Argila calcinada

A argila calcinada utilizada nesta pesquisa tem como fonte a mesma argila que é utilizada para a fabricação do clínquer em uma fábrica de cimento, que também a utiliza na produção de cimento pozolânico. Inicialmente, a argila calcinada apresentava 51,15% de material retido na peneira de 45 μ m. Como esse percentual é elevado, foi necessário realizar a moagem em laboratório, utilizando um moinho de bolas, com aproximadamente 50kg de carga. Foram adicionados 5kg de material, que permaneceu em moagem por 5 horas, sem a utilização dispersante.

Após a moagem, o percentual retido na peneira de 45 μ m foi reduzido para 26%. Observou-se uma estagnação no valor de 26% de material retido na peneira de 45 μ m, e, por mais que o tempo de moagem fosse aumentado, o percentual de material retido na peneira 45 μ m não reduzia. Não foi utilizado dispersante para a moagem.

Essa dificuldade de moagem pode ser decorrente da presença de grãos de quartzo, que apresenta dureza muito elevada (SILVA; BATTAGIN; GOMES, 2017), conforme identificado no difratograma de raios X da argila calcinada (Figura 10). Pelo difratograma de raios X, não é possível identificar o halo amorfo entre 20 e 30°, características de argilas calcinadas e metacaulim, conforme apresentado nos difratograma de raios X de Alujas et al. (2015).

Figura 10 – Difratograma de raios X da argila calcinada.



Fonte: Elaborado pela autora.

De acordo com a indústria cimenteira que forneceu a argila calcinada, o teor de caulinita da argila *in natura* é próximo de 32% e a temperatura de calcinação está no intervalo de 450 a 500°C. O teor de caulinita é inferior ao recomendado por Scrivener *et al.* (2018) para uso em

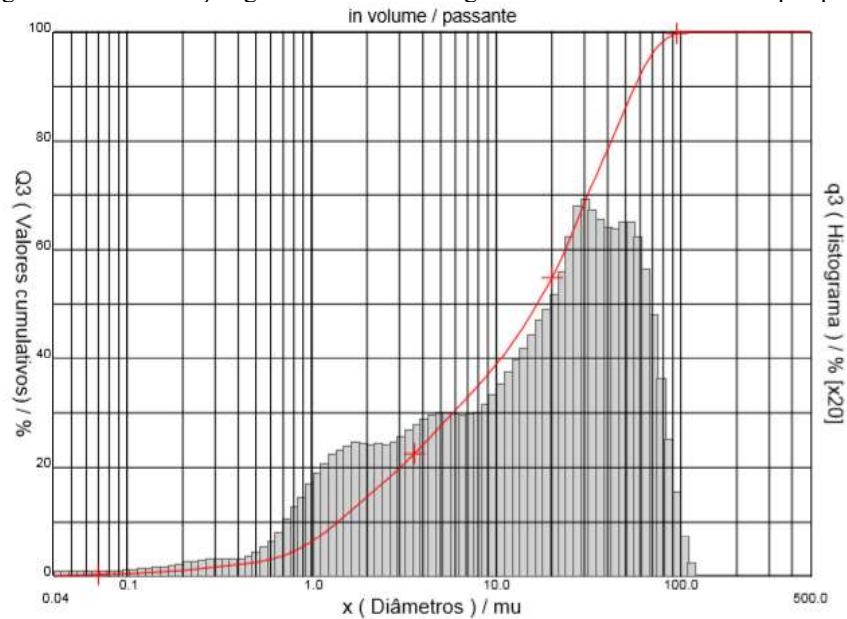
cimentos compostos com baixo teor de clínquer, que sugere teor mínimo de 40% de caulinita. No entanto, alguns estudos demonstram a viabilidade do uso de argila com menores teores de caulinita, como Zolfagharnasab, Ramezaniapour e Bahman-Zadeh (2021), que avaliaram argilas com 19,4%, 20,3% e 28,7% de caulinita para produção de argilas calcinadas a serem utilizadas em cimentos

Apesar do teor de caulinita ser de 32% e a calcinação ter ocorrido entre 450 e 500°C, no ensaio que avalia a atividade pozolânica, Chapelle Modificado (ABNT NBR 15895:2010), o valor de consumo de Ca(OH)_2 para a argila calcinada foi de 601,54 mg $\text{Ca(OH)}_2/\text{g}$. Segundo Raverdy *et al.* (1980), o valor mínimo para uma adição mineral ser considerada pozolânica é 436 mg $\text{Ca(OH)}_2/\text{g}$. Na literatura, observa-se valores mais elevados para argila calcinada, como 911 mg $\text{Ca(OH)}_2/\text{g}$ (VEJMELKOVÁ *et al.*, 2018) e 1400 mg $\text{Ca(OH)}_2/\text{g}$ (HOLLANDERS *et al.*, 2016). O teor de caulinita e a temperatura de calcinação são as principais justificativas para o menor valor de consumo de Ca(OH)_2 obtido para a argila calcinada utilizada nesta pesquisa.

No ensaio de massa específica (ABNT NBR 16605:2017), foi obtido o valor de 2,54 g/cm³, que foi utilizado para a determinação da finura Blaine (ABNT NBR 16372:2015), que foi, por sua vez, igual a 1137,16 m²/kg. Lins (2017) também obteve resultado elevado de finura Blaine para argila calcinada, alcançando o valor de 1460,00 m²/kg. Segundo Arvaniti *et al.* (2015), ao utilizar o método Blaine, supõem-se a existência de um intervalo limitado de tamanho das partículas e que o material ensaiado tenha características semelhantes entre si para que seja feita a comparação que existe na aplicação do método, o que pode não ocorrer devido à heterogeneidade das adições minerais. Além disso, nesse método é necessário que seja formado um leito uniforme, o que é difícil de ser obtido para o caso das partículas de metacaulim, que são muito irregulares. Conforme apresentado, mas micrografias da Figura 12, as partículas da argila calcinada são irregulares, o que provavelmente influenciou na obtenção do valor elevado de finura Blaine para a argila calcinada.

A distribuição granulométrica da argila calcinada é mostrada na Figura 11. 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 2,55µm, 11,41 a 17,64µm e 38,02 a 105,2µm, respectivamente. A argila calcinada utilizada nesta pesquisa apresentou, para 10%, 50% e 90% de materiais passantes, diâmetros dos grãos de 1,38µm, 16,63µm e 56,22µm, respectivamente. Sendo assim, a argila calcinada utilizada na pesquisa pode ser considerada adequada para substituir o clínquer.

Figura 11 - Distribuição granulométrica da argila calcinada utilizada nesta pesquisa.



Fonte: Elaborado pela autora.

A composição química da argila calcinada em estudo é apresentada na Tabela 5, juntamente com a composição química de argilas calcinadas utilizadas em outros estudos de cimentos compostos.

Tabela 5 - Composição química da argila calcinada utilizada nesta pesquisa e resultados encontrados na literatura.

Óxidos	Argila calcinada utilizada nesta pesquisa	Avet e Scrivener (2018)		Krishnan, Emmanuel, Bishnoi (2019)	Avet, Boehm-Courjault, Scrivener (2019)		Zolfagharnasab, Ramezaniapour, Bahman-Zadeh, (2021)
		América do norte	América do sul		Argila calcinada com 95% de caulinita	Argila calcinada com 39% de caulinita	
SiO ₂ (%)	68,11	54,7	67,6	54,96	52,0	71,0	78,71
Al ₂ O ₃ (%)	19,66	26,8	22,6	39,75	43,8	23,4	19,40
Fe ₂ O ₃ (%)	5,66	13,6	6,1	4,16	0,3	1,0	0,23
CaO(%)	0,10	0,3	0,5	0,06	-	0,3	0,04
MgO(%)	0,05	1,0	-	0,02	-	0,4	
Na ₂ O(%)	-	-	-	0,18	0,3	0,2	0,04
K ₂ O(%)	0,29	0,4	0,3	0,17	0,1	1,4	0,74
TiO ₂ (%)	1,83	1,1	1,5	-	1,5	1,2	
P ₂ O ₅ (%)	0,051	-	-	-	0,2	0,2	
PF	4,02	1,9	1,4	0,24	1,5	0,9	0,60
Soma	99,791	99,8	100	99,64	99,8	100	

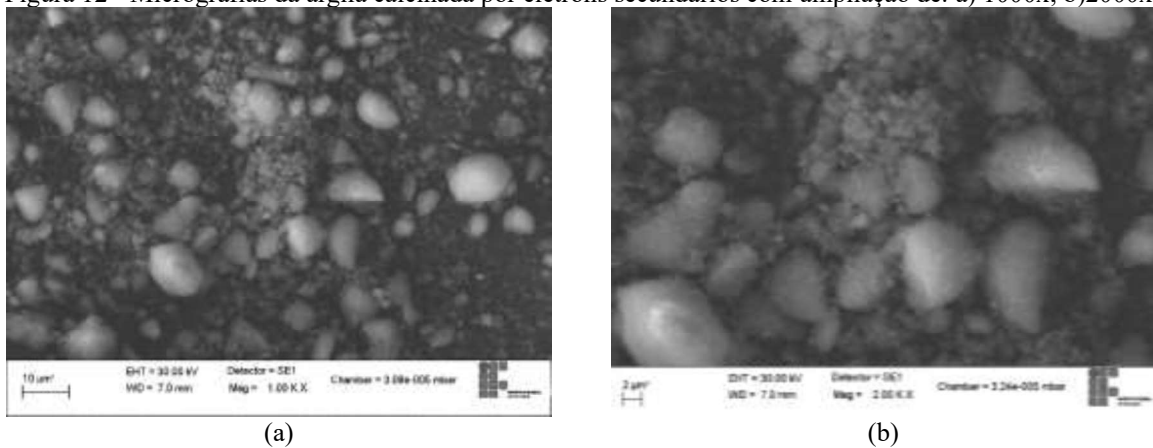
Fonte: Elaborado pela autora, a partir das referências citadas.

Pela Tabela 5, nota-se que a composição química da argila calcinada varia principalmente em relação ao teor de SiO₂ e Al₂O₃. Quanto maior o teor de Al₂O₃, mais elevado tende a ser o teor

de caulinita na argila natural (AVET; SCRIVENER, 2018; AVET, BOEHM-COURJAULT E SCRIVENER, 2019). Além disso, o aumento no teor de sílica é resultante da presença de quartzo, mineral inerte.

Na Figura 12, estão apresentadas as morfologias dos grãos da argila calcinada utilizada nesta pesquisa. A calcinação danifica as placas de caulinita, gerando aglomerações de partículas e grãos com formas irregulares e bordas indefinidas (YANGUATIN *et al.*, 2019), conforme demonstrado nas micrografias.

Figura 12 - Micrografias da argila calcinada por elétrons secundários com ampliação de: a) 1000x; b)2000x.

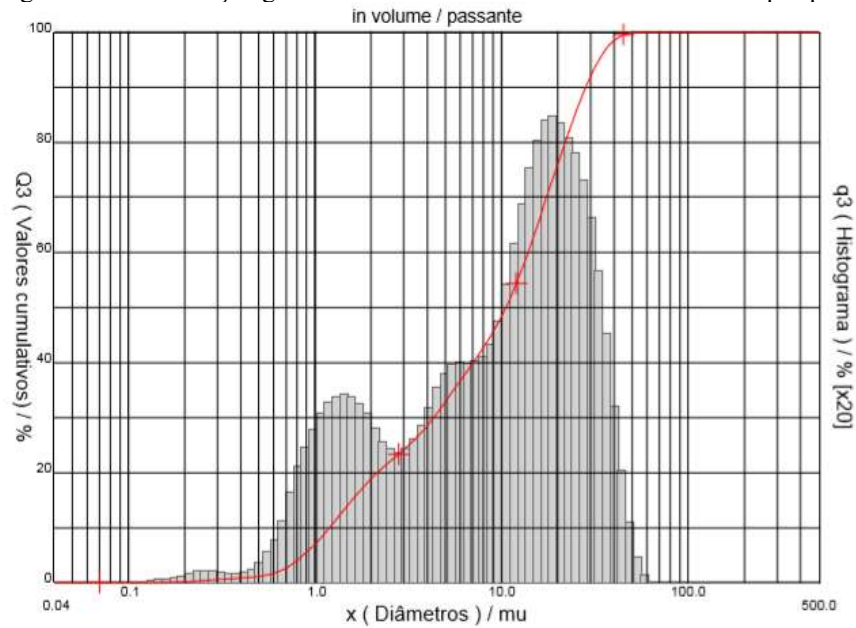


Fonte: Acervo da autora.

3.4.3 Filer calcário

O filer calcário utilizado não necessitou de moagem, uma vez que foi recebido na finura utilizada pela indústria. A Figura 13 mostra a distribuição granulométrica do filer calcário utilizado nesta pesquisa e na Tabela 6 são apresentados os diâmetros para 10% (D_{10}), 50% (D_{50}) e 90% (D_{90}) de material passante, o diâmetro médio (D_m) e características físicas, como massa específica e finura Blaine

Figura 13 - Distribuição granulométrica do fíler calcário utilizado nesta pesquisa



Fonte: Elaborado pela autora.

Tabela 6 - Diâmetros a 10%, 50% e 90% de material passante do fíler calcário em estudo e resultados encontrados na literatura.

	Fíler calcário utilizado	Krishnan, Emmanuel, Bishnoi (2019)	Adu-Amankwah <i>et al.</i> (2017)	Schöler <i>et al.</i> (2015)
Diâmetro a 10% (μm)	1,19	1,8	2	2,2
Diâmetro a 50% (μm)	10,53	12,5	20	16
Diâmetro a 90% (μm)	28,26	50	110	100

Fonte: Elaborado pela autora, a partir das referências citadas.

Pela Tabela 6, nota-se que os diâmetros característicos para o fíler calcário são variáveis nos diferentes estudos, especialmente quanto ao diâmetro a 90%.

A composição química do fíler calcário utilizado nesta pesquisa é apresentada na Tabela 7, juntamente com resultados encontrados na literatura.

Tabela 7 - Composição química do filer calcário utilizado nesta pesquisa e resultados encontrados na literatura.

Óxidos	Filer calcário utilizado	Krishnan, Emmanuel, Bishnoi (2019)	Wang <i>et al.</i> (2019)	Yılmaz e Olgun (2008) (filer calcário dolomítico)	Shah, Parashar, Scott (2022)	
					Filer calcário	Dolomita
SiO ₂ (%)	1,50	11,02	0,52	2,47	0,3	1,8
Al ₂ O ₃ (%)	0,33	2,53	0,27	0,84	0,06	0,2
Fe ₂ O ₃ (%)	-	1,55	0,24	0,34	0,09	0,4
CaO(%)	47,50	44,24	52,66	31,5	55,6	32,7
MgO(%)	5,92	1,96	2,66	19,12	0,3	18,8
Na ₂ O(%)	-	0,5	-	0,11		0,02
K ₂ O(%)	0,08	0,28	-	0,09	0,01	0,05
SO ₃ (%)	0,04	-	-		0,01	
PF(%)	42,35	36,96	43,1	45,37	43,5	45,9
Soma	97,72	99,04	99,45	99,84	99,87	99,87

Fonte: Elaborado pela autora, a partir das referências citadas.

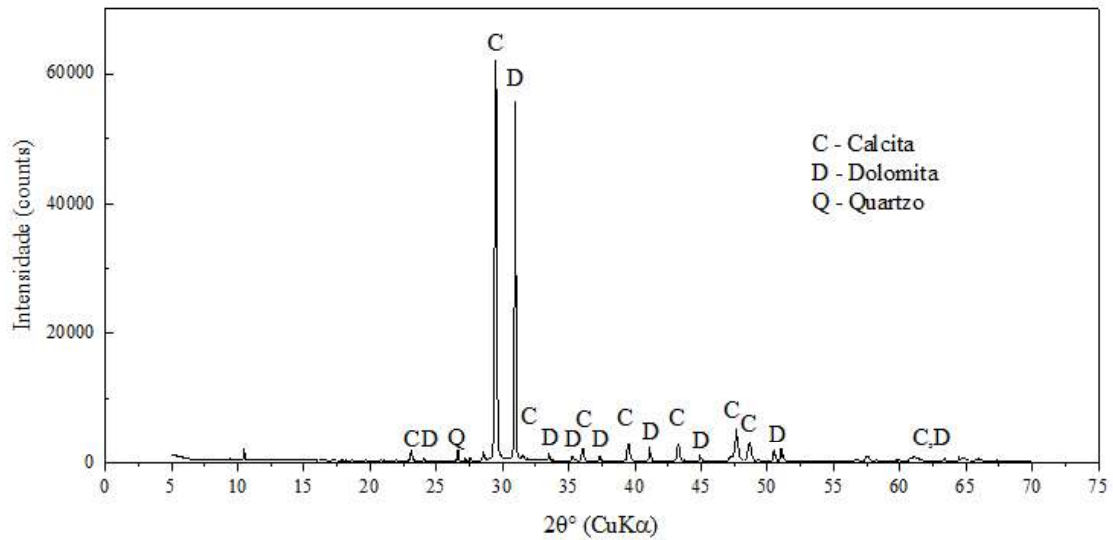
Pela Tabela 7, nota-se que a composição química do filer calcário utilizado apresenta teor óxido de magnésio (MgO) ligeiramente superior quando comparado ao filer calcário utilizado por Krishnan, Emmanuel, Bishnoi (2019), Wang *et al.* (2019) e Shah, Parashar, Scott (2022). A presença de 6% de MgO pode indicar que o filer calcário utilizado apresenta traços de dolomita, mineral composto por carbonato de cálcio e de magnésio (CaMg(CO₃)₂). Yılmaz e Olgun (2008) e Shah, Parashar e Scott (2022) utilizaram dolomita e é possível observar que o teor de MgO é próximo a 18%.

Shah, Parashar e Scott (2022) avaliaram a influência da utilização de filer calcário e de filer calcário dolomítico na hidratação de cimentos com adições minerais e concluíram que, mesmo com a utilização de filer calcário dolomítico, ocorre o efeito sinérgico com a argila calcinada, levando à formação de hemi e monocarboaluminatos.

A partir da composição química é possível determinar o teor de carbonato de cálcio, sendo $\%CaCO_3 = \%CaO/0,56$. Assim, $\%CaCO_3 = 47,5/0,56 = 84,82\%$, atendendo às exigências da ABNT NBR 16697:2018, que requer, no mínimo, 75% de CaCO₃.

A Figura 14 mostra o difratograma de raios X do filer calcário utilizado nesta pesquisa, em que se observa a presença de picos de calcita e dolomita, o que corrobora o teor de óxido de magnésio identificado na composição química.

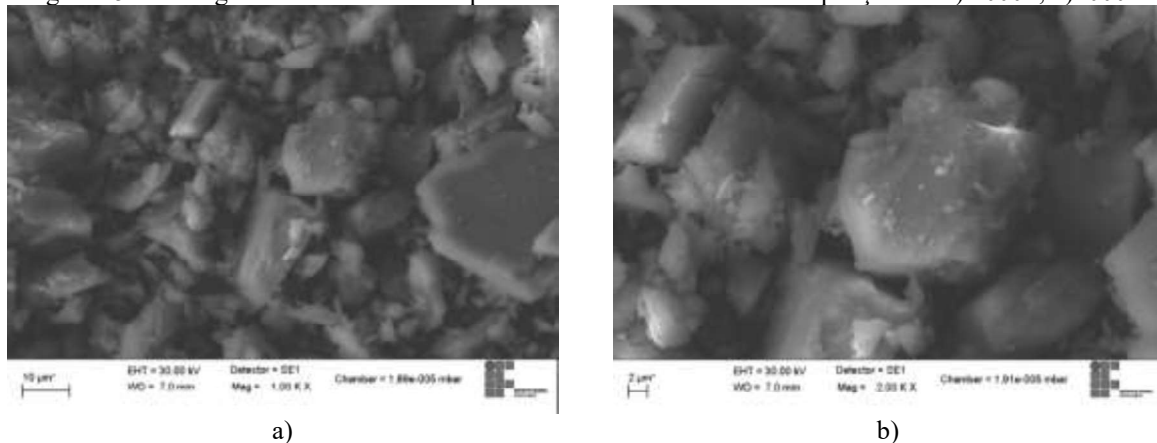
Figura 14 - Difratoograma de raios X do filer calcário utilizado nesta pesquisa.



Fonte: Elaborado pela autora.

Na Figura 15 são apresentadas as micrografias do filer calcário, obtidas com ampliação de 1000x e 2000x. Observa-se a presença de partículas angulares e irregulares com diferentes tamanhos.

Figura 15 - Micrografias do filer calcário por elétrons secundários com ampliação de: a) 1000x; b) 2000x.



Fonte: Elaborado pela autora.

No ensaio de massa específica (ABNT NBR 16605:2017) foi obtido o valor de $2,69 \text{ g/cm}^3$, que foi utilizado para a determinação da finura Blaine (ABNT NBR 16372:2015), em que se obteve o valor de $380,72 \text{ m}^2/\text{kg}$, valor semelhante ao obtido por Adu-Amankwah *et al.* (2017) ($328 \text{ m}^2/\text{kg}$).

3.4.4 Escória granulada de alto-forno

A escória granulada de alto-forno é uma adição mineral que apresenta hidraulicidade latente, sendo predominantemente vítrea, devido ao resfriamento brusco (SILVA; BATTAGIN;

GOMES, 2017). A Figura 16 mostra a distribuição granulométrica da escória de alto-forno utilizada, enquanto, a Tabela 8, apresenta os diâmetros para 10%, 50% e 90% de material passante, e alguns resultados encontrados na literatura.

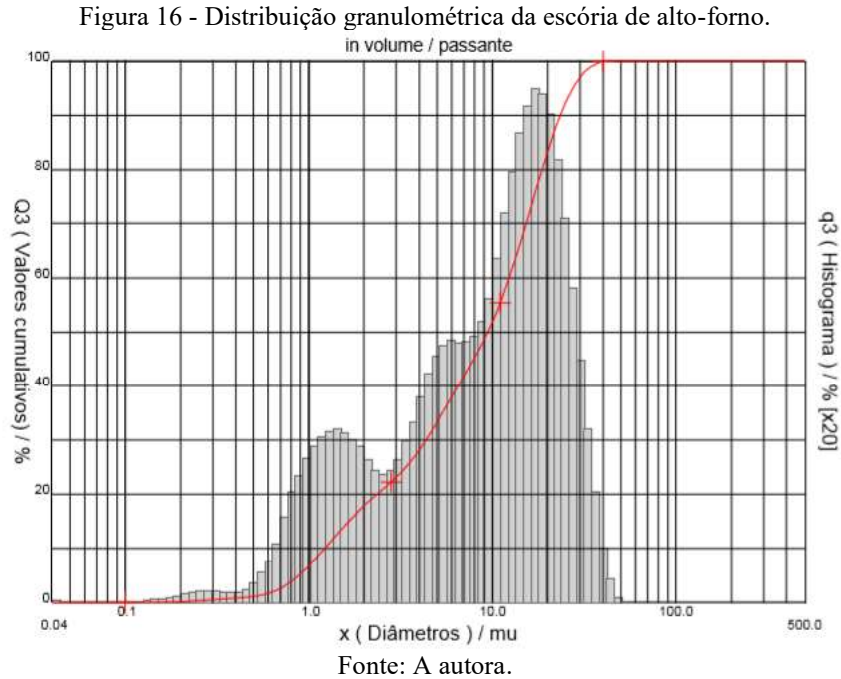


Tabela 8 - Diâmetros a 10%, 50% e 90% da escória de alto-forno em estudo e resultados encontrados na literatura.

	Escória de alto-forno utilizada	Adu-Amankwah <i>et al.</i> (2017)	Schöler <i>et al.</i> (2015)
Diâmetro a 10% (μm)	1,22	2	2,5
Diâmetro a 50% (μm)	9,39	10	14
Diâmetro a 90% (μm)	23,43	20	31

Fonte: A autora, a partir da revisão das referências citadas.

A composição química da escória de alto-forno utilizada nesta pesquisa é apresentada na Tabela 9, juntamente com as composições químicas de escórias de alto-forno encontradas na literatura e utilizadas em estudos de cimentos compostos.

Tabela 9 - Composição química da escória de alto-forno utilizada e resultados encontrados na literatura.

Óxidos	Escória de alto-forno utilizada	Çetin, Erdoğan, Tokyay, (2016)	Adu-Amankwah <i>et al.</i> (2017)	Schöler <i>et al.</i> (2015)	Arora, Sant, Neithalath (2016)	Markandeya <i>et al.</i> (2018)	
						S1	S3
SiO ₂ (%)	34,78	40,94	34,87	41,25	39,41	38,59	35,44
Al ₂ O ₃ (%)	13,33	13,54	11,62	7,57	8,49	8,09	14,25
Fe ₂ O ₃ (%)	0,40	0,95	0,45	0,38	0,37	0,51	0,45
CaO(%)	45,14	32,64	41,82	36,43	35,53	38,11	41,06
MgO(%)	9,02	7,38	5,82	9,67	12,05	10,83	5,25
Na ₂ O(%)	0,10	0,24	0,07	0,37	-	0,3	0,2
K ₂ O(%)	0,10	1,23	0,47	0,62	-	0,38	0,3
TiO ₂ (%)	-	-	1,11	0,3	-	0,37	0,5
P ₂ O ₅ (%)	-	-	0,02	0,02	-	<0,01	0,01
MnO ou Mn ₂ O ₃ (%)	-	-	0,27	0,71	-	0,59	0,22
SO ₃ (%)	-	2,19	3,13	1,51	2,83	2,21	1,99
Cr ₂ O ₃	-	-	-	-	-	<0,01	<0,01
PF (%)	-	<0,01	1,45	0,62	1,31	1,15	0,05
Soma	102,87	99,11	101,1	99,45	99,99	101,13	99,72

Fonte: Elaborado pela autora, a partir da revisão das referências citadas.

Pela Tabela 9, nota-se que a escória de alto-forno utilizada apresenta composição química semelhante à de outras escórias de alto-forno encontradas na literatura.

A partir da composição química é possível classificar a escória de alto-forno em ácida ou básica por meio da relação CaO/SiO_2 . Para a escória de alto-forno utilizada tem-se: $CaO/SiO_2 = 45,14/34,78 = 1,3$, que a posiciona como escória básica de alto-forno.

Além disso, a ABNT NBR 16697:2018 determina que a escória de alto-forno para ser utilizada em cimentos deve apresentar relação $\frac{CaO+MgO+Al_2O_3}{SiO_2} > 1$, o que também é atingido pela escória de alto-forno utilizada ($\frac{45,24+9,02+13,33}{34,78} = 1,94$).

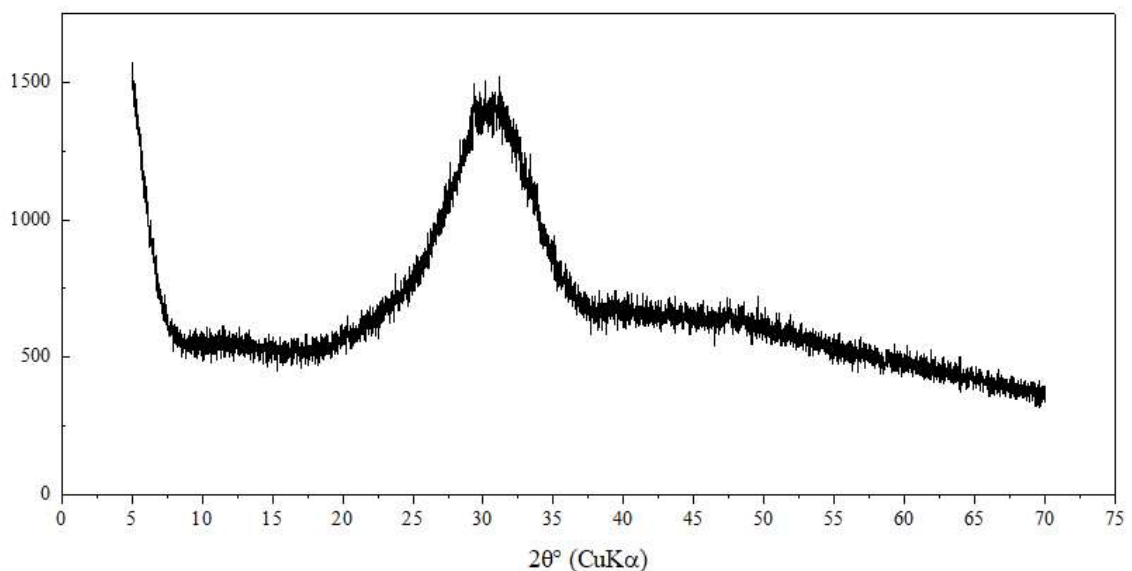
No ensaio que avalia o grau de vitrificação da escória de alto-forno, observa-se que 98% da escória de alto-forno é composta por fase vítrea. De acordo com Silva, Battagin e Gomes

(2017), grau de vitrificação acima de 96% e relação CaO/SiO_2 superior a 1 conferem à escória de alto-forno solubilidade para o desenvolvimento de sua atividade hidráulica.

O ensaio para a determinação do índice de refração utilizou o método da linha de Beck, com microscopia de luz transmitida com luz polarizada, sendo comparado o índice de refração do material analisado com placas com índice de refração conhecido. O valor obtido foi de 1,65, semelhante ao informado por Silva, Battagin e Gomes (2017) para escórias de alto-forno brasileiras. Esse ensaio foi realizado no laboratório da ABCP.

Na Figura 17, apresenta-se o difratograma de raios X da escória de alto-forno utilizada. Observa-se a predominância do halo amorfo em aproximadamente 30° ($CuK\alpha$), o que condiz com o elevado grau de vitrificação obtido.

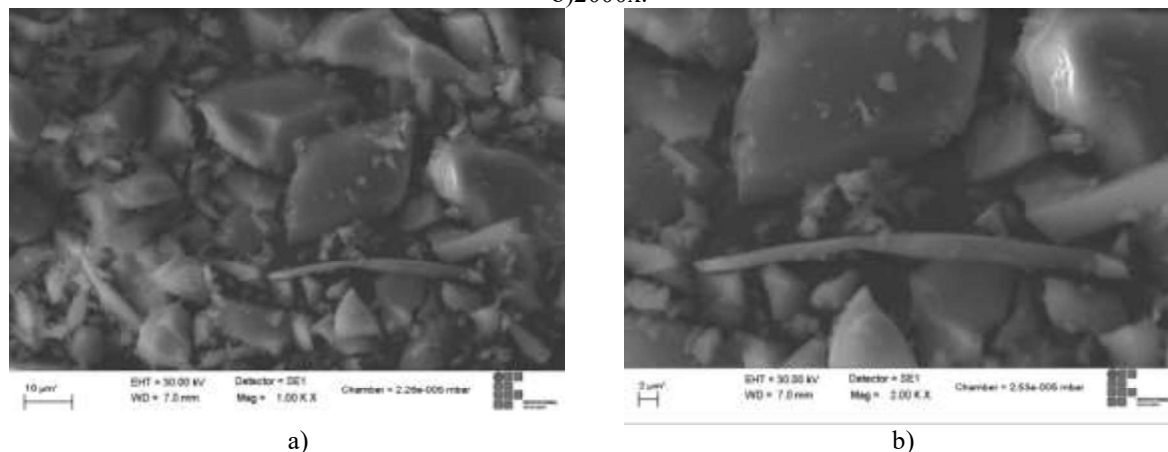
Figura 17 - Difratograma da escória de alto-forno utilizada nesta pesquisa.



Fonte: Elaborado pela autora.

Na Figura 18, são apresentadas as morfologias dos grãos da escória de alto-forno. Observa-se a presença de grãos angulares com diferentes tamanhos de partículas, características também observadas por Juenger, Monteiro e Gartner (2006).

Figura 18 - Micrografias da escória de alto-forno utilizada por elétrons secundários, com ampliação de: a) 1000x; b) 2000x.



Fonte: A autora.

3.4.5 Cinza volante

A cinza volante utilizada nesta pesquisa é oriunda de uma indústria de cimento da região sul do Brasil. As partículas da cinza volante recebida encontravam-se com diâmetros visivelmente superiores aos das partículas de cimento. Posteriormente, verificou-se que a cinza volante apresentava 37,05% de material retido na peneira de 45 µm, o que exigiu que fosse moída em laboratório.

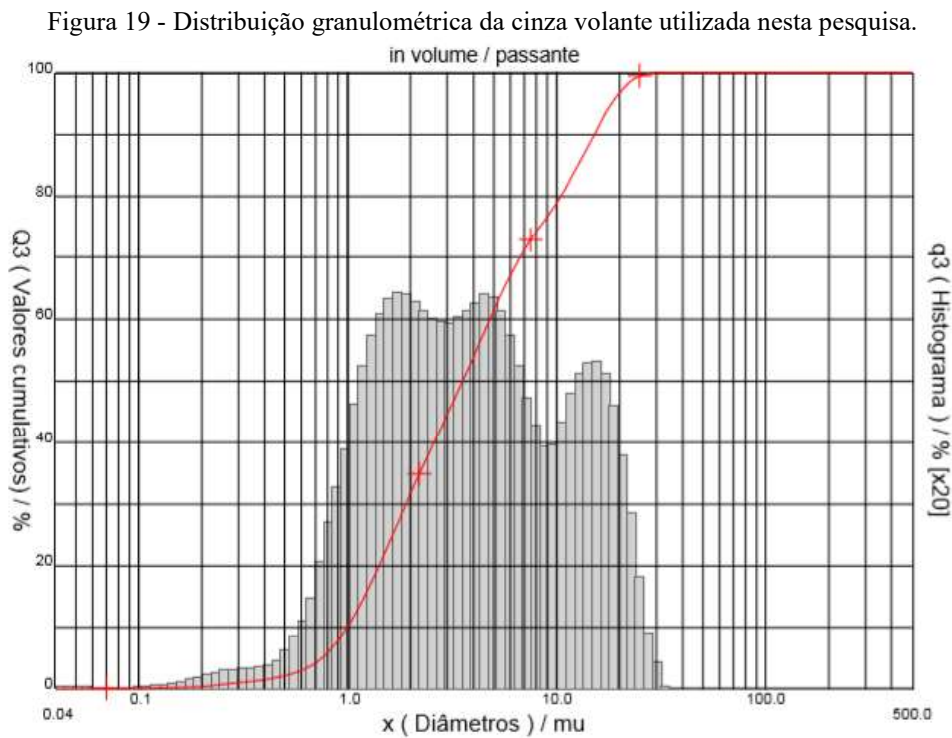
Como referência para definição do tempo de moagem, em um estudo realizado por Moghaddam, Sirivivatnanon e Vessalas (2019), foram obtidas melhores resistências mecânicas para cimentos compostos com cinzas volantes que apresentavam 100% de material passante na peneira de 45 µm, o que também foi adotado nesta pesquisa.

Assim, o processo de moagem em laboratório visou obter 100% de material passante na peneira 45 µm. Para tanto, foi utilizado um moinho de argolas, em que 100g do material permanecia 4 minutos em moagem e, após este procedimento, foi obtido o valor de 99,65% de material passante na peneira 45 µm.

No ensaio de massa específica (ABNT NBR 16605:2017), foi obtido o valor de 2,37 g/cm³, que foi utilizado para a determinação da finura Blaine (ABNT NBR 16372:2015), que foi de 814,34 m²/kg. Esse valor é considerado elevado para a finura Blaine de adições minerais, uma vez que Moghaddam, Sirivivatnanon, Vessalas (2019) obtiveram finura Blaine de 495 m²/kg para uma cinza volante que apresentava 100% de material passante na peneira 45 µm. Ademais, na literatura foram encontrados valores para finura Blaine de cinza volante entre 305 m²/kg (GIERGICZNY, 2019) e 470 m²/kg (DE WEERDT *et al.*, 2011).

Segundo Arvaniti *et al.* (2015), ao utilizar o método Blaine, supõem-se que as partículas apresentem forma pouco irregulares, no entanto, isso é difícil de ser obtido em cinzas volantes, pois que também podem apresentar formas irregulares, como, por exemplo, partículas esféricas com cavidades preenchidas por outras partículas (cenosferas), conforme observado nas micrografias da Figura 21.

A distribuição granulométrica da cinza volante é mostrada na Figura 19, e, na Tabela 10, são apresentados os valores dos diâmetros para 10%, 50% e 90% de material passante, e alguns resultados encontrados na literatura.



Fonte: Elaborado pela autora.

Tabela 10 - Diâmetros a 10%, 50% e 90% de material passante da cinza volante em estudo e resultados encontrados na literatura.

	Cinza volante utilizada nesta pesquisa	Moghaddam, Sirivivatnanon, Vessalas, 2019		De Weerd <i>et al.</i> (2011a)	Scholer <i>et al.</i> (2015)
		FA 1	FA 2		
Diâmetro a 10% (μm)	0,99	2,8	1,8	2,3	2,5
Diâmetro a 50% (μm)	3,54	12,0	6,0	15,0	10,0
Diâmetro a 90% (μm)	15,10	35	18,0	45,0	31,0

Fonte: A autora, a partir das referências citadas.

Pela Tabela 10, nota-se que as partículas de cinza volante apresentam diâmetros menores do que outras cinzas volantes encontradas na literatura, se aproximando dos diâmetros das partículas de cinza volante estudada por Moghaddam, Sirivivatnanon, Vessalas (2019), em que 100% do material passava na peneira de abertura 45 μm .

A composição química da cinza volante utilizada nesta pesquisa é apresentada na Tabela 11, juntamente com a composição química de cinzas volantes utilizadas em outros estudos de cimentos compostos.

Tabela 11 - Composição química da cinza volante utilizada nesta pesquisa e resultados encontrados na literatura.

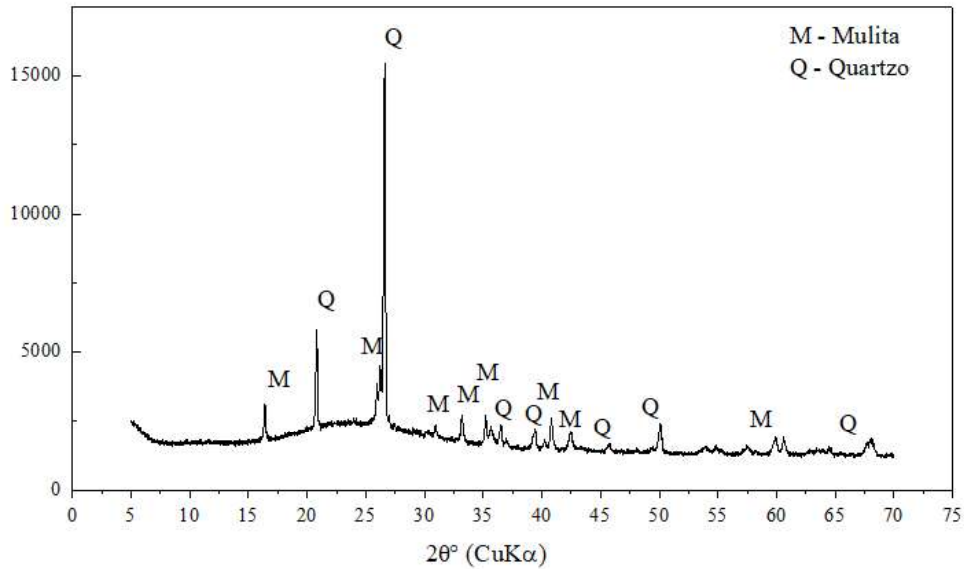
Óxidos	Cinza volante utilizada	Moghaddam, Sirivivatnanon, Vessalas (2019)		De Weerd <i>et al.</i> (2011a)	Hu (2014)	Scholer <i>et al.</i> (2015)	Moon, Oh, Choi (2016)
		FA 1	FA 2				
SiO ₂ (%)	61,75	59,21	60,06	50,0	54,88	56,77	59,1
Al ₂ O ₃ (%)	21,78	28,11	26,97	23,9	26,89	26,03	23,8
Fe ₂ O ₃ (%)	5,32	3,68	3,65	6,0	6,49	5,07	6,62
CaO(%)	1,81	2,58	3,00	6,3	4,77	3,19	3,10
MgO(%)	0,84	0,53	0,59	2,1	1,31	1,34	1,41
Na ₂ O(%)	0,71	0,63	0,62	0,6	0,88	0,31	0,61
K ₂ O(%)	3,01	1,18	1,24	1,4	1,05	2,53	1,45
TiO ₂ (%)	0,94	1,11	1,05	-	-	1,37	-
P ₂ O ₅ (%)	0,079	0,41	0,39	1,1	-	0,4	-
Mn ₂ O ₃ (%)	0,03	-	-	-	-	0,03	-
SO ₃ (%)	0,11	0,16	0,17	0,4	1,16	0,06	0,20
Cr ₂ O ₃ (%)	0,03	-	-	-	-	-	-
PF (%)	3,26	1,05	1,20	3,6		2,12	2,10
Soma	99,67	98,65	98,84	95,40	97,43	99,22	98,39

Fonte: A autora, a partir das referências citadas.

Pela Tabela 11, observa-se que as composições químicas das cinzas volantes citadas são parecidas, sendo constituídas principalmente por sílica e alumina, com baixo teor de óxido de cálcio, o que confere a essas cinzas volantes pozolanicidade, que é decorrente da fase vítrea e instável dos compostos formados por esses óxidos (GIERGICZNY, 2019). A Figura 20 mostra o difratograma de raios X, com identificação de um halo amorfo em torno de 20 e 30° e picos

de quartzo e mulita, também observados por Moon, Oh e Choi (2016) em todas as cinzas volantes estudadas.

Figura 20 – Difratoograma de raios X da cinza volante utilizada nesta pesquisa.

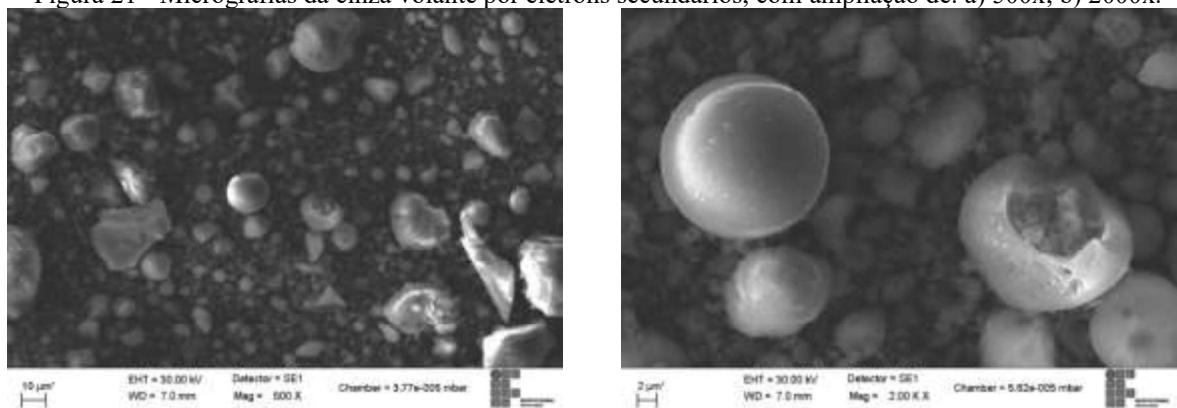


Fonte: A autora (2020).

No ensaio que avalia a atividade pozolânica, Chapelle Modificado (ABNT NBR 15895:2010), o valor obtido para a cinza volante foi de 708,36 mg $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{g}$. Segundo Raverdy *et al.* (1980), o valor mínimo para uma adição mineral ser considerada material pozolânico é 436 mg $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{g}$, o que comprova a reatividade da cinza volante utilizada.

Na Figura 21, são mostradas as morfologias dos grãos da cinza volante. Constata-se a presença de típicos grãos esféricos (GIERGICZNY, 2019), e alguns grãos irregulares, que, segundo Xu e Shi (2018), podem ser grãos de minerais ou partículas de carbono não queimadas.

Figura 21 - Micrografias da cinza volante por elétrons secundários, com ampliação de: a) 500x; b) 2000x.



a)

b)

Fonte: A autora.

Na Figura 21-b) observam-se esferas sólidas e esferas com outros fragmentos em seu interior, denominada de cenosfera, bem como partículas irregulares, o que pode ter influenciado no resultado de superfície específica determinado pelo método Blaine. As imagens da Figura 8 são parecidas com as obtidas por Moghaddam, Sirivivatnanon, Vessalas (2019).

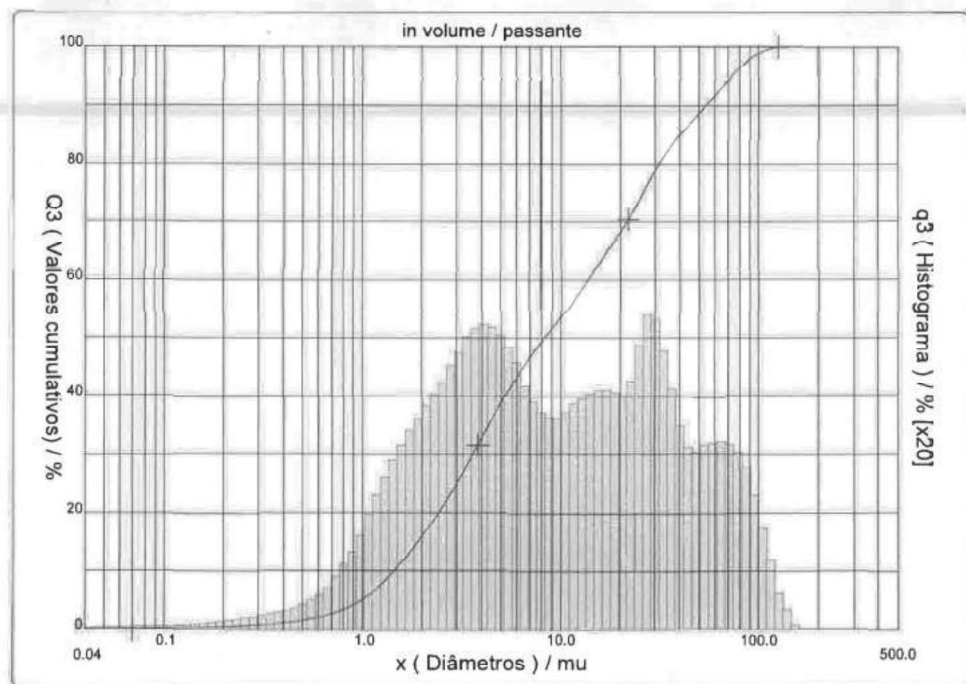
3.4.6 Gipsita

A gipsita ou sulfato de cálcio dihidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) utilizada nesta pesquisa é oriunda de uma indústria de cimento e foi fornecida em granulometria muito superior à do cimento Portland. Buscando atingir finura próxima à do cimento CP V-ARI, a gipsita passou pelo processo de moagem em laboratório. A moagem ocorreu em moinho de argolas, em que 100g do material permaneceu por 1 minuto em moagem. A gipsita utilizada nesta pesquisa é constituída por 34,9% de SO_3 e 23,8% de perda ao fogo.

No ensaio de massa específica (ABNT NBR 16605:2017) foi obtido o valor de $2,33 \text{ g/cm}^3$, que foi utilizado para a determinação da finura Blaine (ABNT NBR 16372:2015), que foi de $494,76 \text{ m}^2/\text{kg}$.

A distribuição granulométrica da gipsita é mostrada na Figura 19. Para 10%, 50% e 90% de materiais passantes, os diâmetros das partículas de gipsita foram $1,00\mu\text{m}$, $3,49\mu\text{m}$ e $15,09\mu\text{m}$, respectivamente.

Figura 22 - Distribuição granulométrica da gipsita utilizada nesta pesquisa.



Fonte: Elaborado pela autora.

3.4.7 Areia

Para o ensaio de resistência à compressão, foram utilizadas as quatro frações da Areia Normal Brasileira, quais sejam fração grossa (nº 16), fração média grossa (nº 30), fração média fina (nº50) e fração fina (nº100), confeccionada pelo IPT, de acordo com a ABNT NBR 7214:2015.

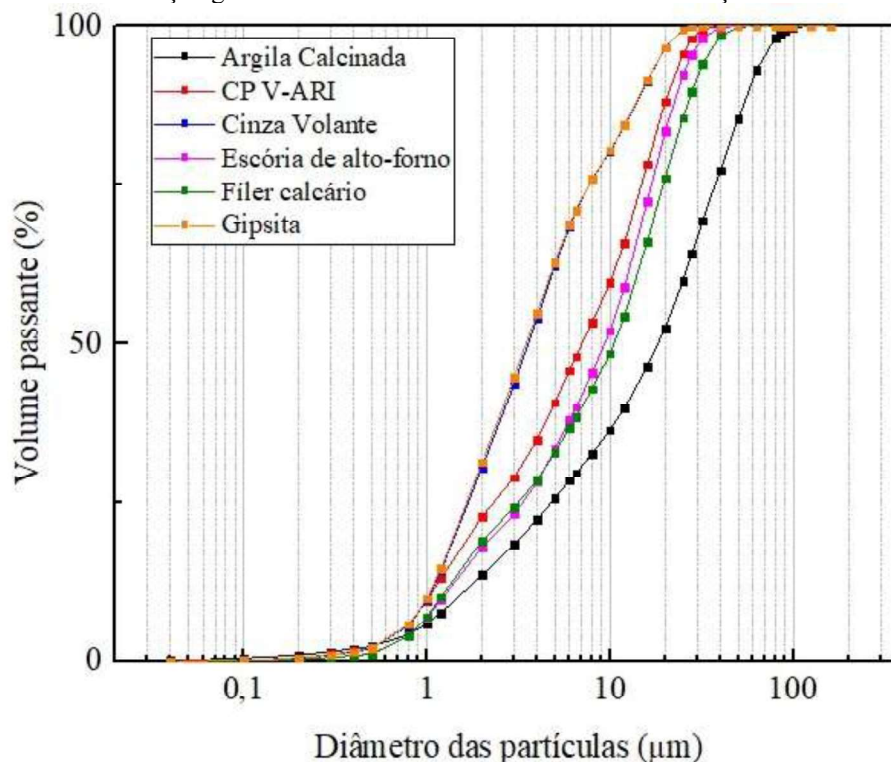
3.4.8 Água

A água utilizada na moldagem das argamassas foi proveniente do sistema de abastecimento público de Vitória-ES, o que dispensa a realização de ensaios, segundo a ABNT NBR 15.900-1:2009.

3.4.9 Síntese da caracterização dos materiais

Neste item é apresentado o resumo dos resultados de caracterização de todos os materiais. A Figura 23 mostra a distribuição granulométrica dos materiais utilizados, a Tabela 12 apresenta as principais características físicas dos materiais, incluindo a massa específica, finura Blaine e diâmetros característicos e a Tabela 13 mostra a composição química dos materiais utilizados.

Figura 23 - Distribuição granulométrica do cimento CP V-ARI e das adições minerais utilizadas.



Fonte: Elaborado pela autora.

Tabela 12 - Características físicas do cimento CP V-ARI e das adições minerais utilizadas.

	CP V-ARI	Argila calcinada	Filer calcário	Cinza volante	Escória de alto-forno	Gipsita	
Massa específica (g/cm³)	3,03	2,54	2,69	2,37	2,91	2,33	
Blaine (m²/kg)	491	1137	381	814	418	495	
Distribuição das partículas	D₁₀	1,2	1,38	1,19	0,99	1,22	1,00
	D₅₀	9,78	16,63	10,53	3,54	9,39	3,49
	D₉₀	25,13	56,22	28,26	15,10	23,43	15,09
	D_m	11,54	23,08	12,69	5,87	11,01	5,77

Fonte: Elaborado pela autora.

Tabela 13 - Composição química do cimento CP V-ARI e das adições minerais utilizadas.

Óxidos	CP V-ARI utilizado	Argila calcinada	Cinza Volante	Escória de alto-forno	Filer calcário	Gipsita
SiO ₂ (%)	17,7	68,11	61,75	34,78	1,50	
Al ₂ O ₃ (%)	4,25	19,66	21,78	13,33	0,33	
Fe ₂ O ₃ (%)	3,08	5,66	5,32	0,40	-	
CaO(%)	57,43	0,10	1,81	45,14	47,50	
MgO(%)	2,16	0,05	0,84	9,02	5,92	
Na ₂ O(%)	0,16	-	0,71	0,10	-	
K ₂ O(%)	0,32	0,29	3,01	0,10	0,08	
TiO ₂ (%)	-	1,83	0,94	-	-	
P ₂ O ₅ (%)	-	0,051	0,079	-	-	
MnO (%)	-	0,01	0,03	-	-	
SO ₃ (%)	3,93	0,01	0,11	-	0,04	34,9
PF (%)	3,70	4,02	3,26	-	42,35	23,8%
Soma	92,73	99,79	99,64	102,87	97,72	58,7

Fonte: Elaborado pela autora.

3.5 AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO MECÂNICO

3.5.1 Resistência à compressão

A resistência à compressão dos cimentos foi determinada conforme metodologia apresentada na ABNT NBR 7215:2019, realizada em corpos de prova de argamassa, com traço em massa de 1:3:0,48 (cimento:areia normal:água). Para cada cimento selecionado e, para cada idade, são moldados seis corpos de prova, que são ensaiados nas idades de 3, 7, 28 e 91.

Os dados obtidos do ensaio de resistência à compressão foram tratados estatisticamente por meio da análise de variância (ANOVA), com intervalo de confiança igual a 95%, sendo também aplicado o pós teste Tukey. As análises estatísticas foram feitas utilizando o Statistica 10.0.

Cabe ressaltar que, a avaliação dos quatro cimentos compostos estudados em relação ao atendimento às exigências normativas da ABNT NBR 16697:2018 não é escopo desta dissertação, mas já foi estudado por Mendes (2019), que avaliou as características químicas (resíduo insolúvel, perda ao fogo, teor de óxido de magnésio, teor de trióxido de enxofre), características físicas (finura 75 μ m, consistência normal e tempo de pega e expansibilidade a quente) e propriedades mecânicas.

3.5.2 Fator de eficiência cimentícia (fator k)

A partir dos resultados de resistência à compressão, como forma de comparar os resultados e avaliar as combinações de adições minerais, foi utilizado o conceito de fator de eficiência cimentícia (fator k), que representa o quanto as adições minerais contribuem em alguma propriedade, considerando um equivalente em cimento Portland sem adições (SMITH, 1967). Nesta pesquisa, a eficiência cimentícia foi calculada em relação à resistência à compressão nas idades de 7 e 28 dias, considerando o equivalente em cimento CP V-ARI.

Para o cálculo da eficiência cimentícia, utilizou-se as equações de Bolomey (1936) e Smith (1967), assim como nos estudos de Zhu et al. (2022) e Yu et al. (2021), que também avaliaram cimentos com elevados teores de adições minerais, e de Magalhães et al. (2017).

Apesar da equação proposta por Bolomey (1936) apresentar limitações, o estudo de Hannesson et al. (2012) mostrou concordância de 86% entre dados experimentais e previstos pela equação de Bolomey (1936) para concretos com elevados teores de cinza volante e escória de alto-forno, considerando os diversos teores de substituição e as diferentes idades. No estudo de Magalhães et al. (2017), esses autores determinaram uma equação da curva de resistência à compressão vs relação a/c que mais se aproxima dos dados experimentais e determinaram os coeficientes da

equação de Bolomey. Essas abordagens resultaram em coeficiente de determinação (R^2) de 0,99.

Na equação de Bolomey (1936) (Equação 7), a resistência à compressão é função da relação água/cimento (W/C) e de duas constantes que dependem da cura e do tipo de cimento. Já na equação de Smith (1967) (Equação 8), tem-se que a relação água/cimento efetiva é função da quantidade de adições minerais (SCM), do fator de eficiência cimentícia (k), da quantidade de água (W) e da quantidade de cimento (C), todos em kg/m^3 .

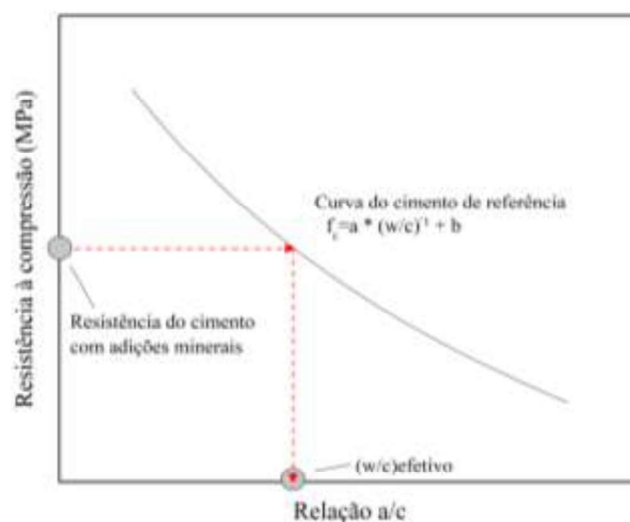
$$f_c = a * (W/C)^{-1} - b \quad \text{Equação 7}$$

$$(W/C)_e = W/(C + k * SCM) \quad \text{Equação 8}$$

Para a obtenção das constantes da equação de Bolomey (Equação 7), determinou-se a resistência à compressão do cimento CP V-ARI, adotando relações água/cimento iguais a 0,40, 0,48, 0,60 e 0,70, utilizando regressão não linear para estimativa da equação da curva resistência à compressão vs relação água/cimento.

Substituindo os resultados de resistência a compressão (f_c) dos cimentos com adições minerais na Equação 7, obtém-se o valor de relação a/c (W/C) necessária ao cimento CP V-ARI para obter resistência à compressão semelhante à do cimento com adições minerais. Este valor corresponde à relação a/c efetiva ($(W/C)_e$). A Figura 24 ilustra a metodologia para cálculo da relação a/c efetiva ($(W/C)_e$).

Figura 24 - Metodologia para cálculo da relação a/c efetiva.



Fonte: Elaborado pela autora.

Com o valor de (W/C) e demais parâmetros da Equação 2, ou seja, consumo de água (W), consumo do cimento de referência (C) e consumo de adições minerais (SCM), é possível determinar o fator k , que corresponde à eficiência cimentícia das adições minerais.

Na equação proposta por Smith (1967), os parâmetros de entrada da Equação 8 (W, C e SCM) devem estar em consumo de materiais por m^3 de concreto/argamassa, ou seja, kg/m^3 . Assim, se faz necessário a conversão do traço em massa para consumo de materiais.

O traço unitário em massa é expresso por:

$$1: a: x \quad \text{Equação 9}$$

Em que:

l - representa o ligante, constituído pela combinação de cimento CP V-ARI e constituintes minerais utilizados, nas suas respectivas proporções;

a - representa a quantidade de areia, que por ter sido utilizado o traço da ABNT NBR 7215:2019 é equivalente a 3

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

O consumo de cimento, considerando todos os constituintes (C_c) é dado por:

$$C_c = \frac{1000}{\frac{1}{\gamma_{ligante}} + \frac{a}{\gamma_a} + x} \quad \text{Equação 10}$$

Em que:

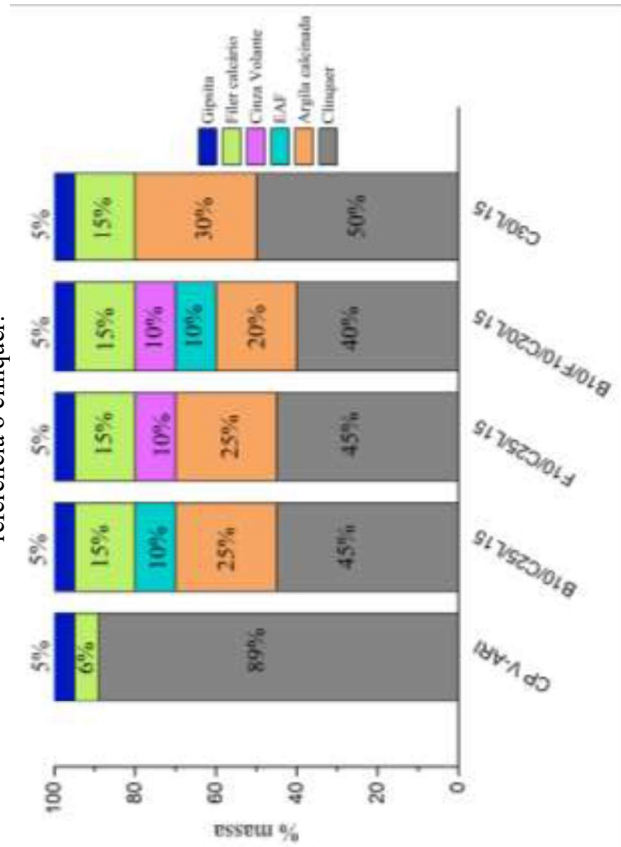
$\gamma_{ligante}$ - massa específica do ligante, em kg/dm^3 , calculado conforme as proporções dos constituintes do ligante;

γ_a - massa específica da areia utilizada, em kg/dm^3 . A massa específica da areia do IPT é $2,62 kg/dm^3$.

Como o cimento de referência utilizado para a confecção da curva de resistência à compressão vs relação a/c foi o cimento CP V-ARI e não clínquer, se faz necessário ajustar as proporções dos constituintes dos cimentos compostos estudados, levando em consideração o teor de filer calcário e gipsita já presentes na composição do cimento CP V-ARI.

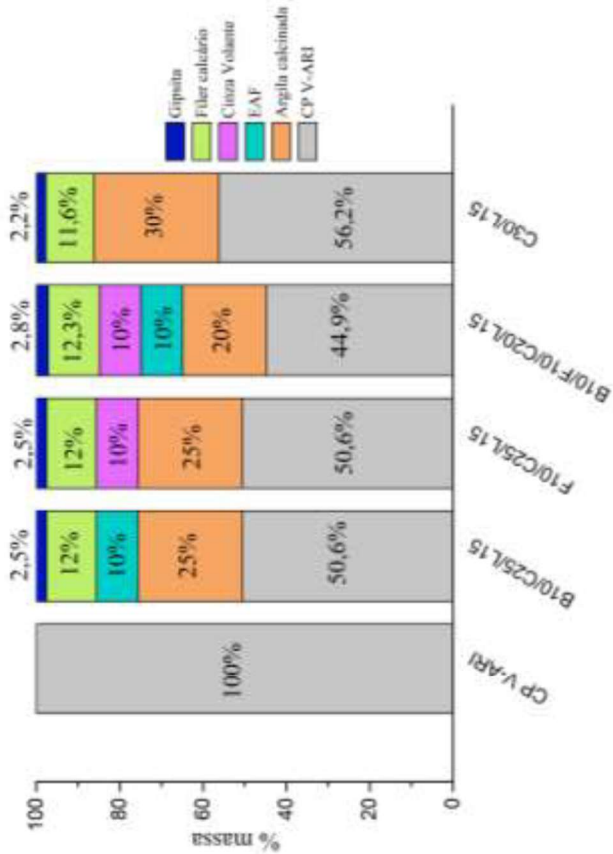
Na Figura 25 são apresentados os percentuais dos constituintes minerais considerando como referência o clínquer. Na Figura 26 são apresentados os percentuais dos constituintes tendo como referência o cimento CP V-ARI, sendo estes os percentuais utilizados no cálculo da eficiência cimentícia. Na Tabela 14 são apresentados os percentuais em massa em relação ao cimento CP V-ARI e os constituintes minerais dos cimentos, que inclui tanto as adições minerais quanto a gipsita adicional. Nessa Tabela 14, são mostrados os valores de consumo de cada constituinte, em kg/m^3 .

Figura 25 - Teor dos constituintes dos cimentos estudados, considerando como referência o clínquer.



Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 26 - Teor dos constituintes dos cimentos estudados, considerando como referência o CP V-ARI.



Fonte: Elaborado pela autora

Tabela 14: Proporções dos cimentos estudados, em percentual e em quantidades (kg/m²)

Cimento composto (ligante)	Teor de CP V-ARI (%) ^a	Teor de constituintes minerais (%) (inclui a gipsita adicional) ^a	CP V-ARI (kg/m ²)	Argila calcinada (kg/m ²)	Filer calcário (kg/m ²)	Escória de alto-forno (kg/m ²)	Cinza volante (kg/m ²)	Gipsita (kg/m ²)	Água (kg/m ²)
B10/C25/L15	50,6	49,5	256,77	126,86	60,89	50,74	12,69	12,69	243,96
F10/C25/L15	50,6	49,5	256,21	126,59	60,76	50,63	12,66	12,66	243,44
B10/F10/C20/L15	44,9	55,1	227,40	101,29	62,29	50,65	14,18	14,18	243,49
C30/L15	56,2	43,8	285,22	152,25	58,87	50,65	11,17	11,17	244,00

^a Percentual do total do ligante (Figura 26)

Fonte: Elaborado pela autora.

Caso o fator k seja igual a 1, significa que o conjunto de adições minerais tem a mesma eficiência cimentícia do cimento de referência. Caso este valor seja inferior a 1, significa que a eficiência cimentícia das adições minerais é inferior à do cimento de referência. A eficiência cimentícia dos cimentos compostos foi calculada para 7 e 28 dias.

3.6 AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO AMBIENTAL

Para o estudo do desempenho ambiental foram calculadas as emissões de GEE (em CO_{2eq}), que 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 cobre uma única categoria de impacto (aquecimento global) e foi modelada “do berço ao portão”, usando a base de dados Ecoinvent v.2.2, nos casos em que dados locais não estavam disponíveis, substituiu-se 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 11.

$$\text{Emissões de GEE} = \sum(P_c * E_{f_{const}}) \quad \text{Equação 11}$$

Em que:

P_c = Percentual de cada constituinte, e

$E_{f_{const}}$ = 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 15 apresenta o fator de emissão de GEE por tonelada de cada substituto do clínquer (SILVA; BATTAGIN; GOMES, 2017).

Tabela 15 - 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
Cinza volante	22,52
Filer calcário	14,58
Argila calcinada	276,27
Sulfato de cálcio	2,13

Fonte: Silva, Battagin e Gomes (2017).

As emissões de GEE por tonelada de cada cimento estudado foram comparadas com o limite de emissões derivadas das recomendações e diretrizes do *Cement Technology Roadmap Brazil 2050* (ABCP; SNIC, 2019). De acordo com Mendes et al. (2019), em 2050, ano em que ocorre o pior cenário, as emissões de GEE por tonelada de cimento deve ser de no máximo 500,60 kg CO_{2eq}

Após o cálculo das emissões de GEE por tonelada de cimento, utilizou-se o indicador de intensidade de emissões de GEE, que relaciona as emissões de GEE necessárias para se alcançar 1 MPa de resistência à compressão. Este indicador proposto por Damineli et al. (2010), considerava a emissão em CO₂. No entanto, como o potencial de aquecimento global é dado em CO_{2eq}, alterou-se a emissão de CO₂ para emissões de GEE. A Equação 12 mostra o cálculo deste indicador.

$$GEE_i = \frac{\text{Emissões de GEE/t cimento}}{f_c} \quad \text{Equação 12}$$

Em que:

GEE_i: intensidade de emissões de GEE (kg CO_{2eq});

f_c: Resistência à compressão aos 3, 7, 28 e 91 dias (MPa).

Posteriormente, esse indicado foi normalizado em relação às emissões de GEE por unidade de resistência a compressão do cimento CP V-ARI. Tal abordagem também foi adotada por Zhu et al. (2022) para analisar cimentos com diferentes teores de adições minerais.

Também foi utilizado o indicador de intensidade do clínquer, que consiste no consumo de clínquer por m³ de argamassa/concreto (kg/m³), relacionando com a unidade de resistência à compressão aos 3,7, 28 e 91 dias. Este indicador também foi proposto por Damineli et al (2010), conforme a Equação 13.

$$C_i = \frac{\text{Consumo de clínquer}}{f_c} \quad \text{Equação 13}$$

Os indicadores de intensidade de emissões de GEE e de intensidade de clínquer podem ser reduzidos quanto menor forem as emissões de GEE por tonelada de cimento e o consumo de clínquer, ou quando maior for a resistência à compressão atingida, podendo ser uma combinação dos dois fatores. Quanto menor o valor dos indicadores, melhor é o desempenho ambiental dos cimentos relacionada às emissões de GEE e à intensidade de clínquer.

3.7 AVALIAÇÃO DA MICROESTRUTURA

O estudo da microestrutura é essencial para o entendimento das propriedades e desempenho dos materiais. Para esta pesquisa foram adotadas duas técnicas de avaliação da microestrutura, quais sejam: difração de raios-X e análises termogravimétricas.

3.7.1 Preparo dos corpos de prova

Para o estudo da microestrutura foram utilizados corpos de prova de pasta de cimento, visando excluir a influência de agregados, que é também a abordagem seguida por diversos pesquisadores em estudos utilizando pasta de cimento (WANG et al., 2021; KRISHNAN, EMMANUEL E BISHNOI, 2019; SCHOLER et al., 2015; ADU-AMANKWAH et al., 2017; AVET E SCRIVENER, 2018).

As pastas de cimento foram preparadas seguindo a relação água/cimento determinada na ABNT NBR 7215:2019, ou seja, 0,48. Para a confecção das pastas, seguiu-se a metodologia de mistura apresentada na ABNT NBR 16606:2018, referente ao método de ensaio de pasta de consistência normal. O procedimento adotado consiste em verter 500g de cimento e toda a água (240,38 mL) na cuba da argamassadeira e aguardar 30 segundos; ligar a argamassadeira em velocidade baixa por 30 segundos; desligar por 60 segundos e durante esse tempo raspar as paredes laterais da cuba; ligar novamente a argamassadeira em velocidade alta (1600 rpm) por 60 segundos.

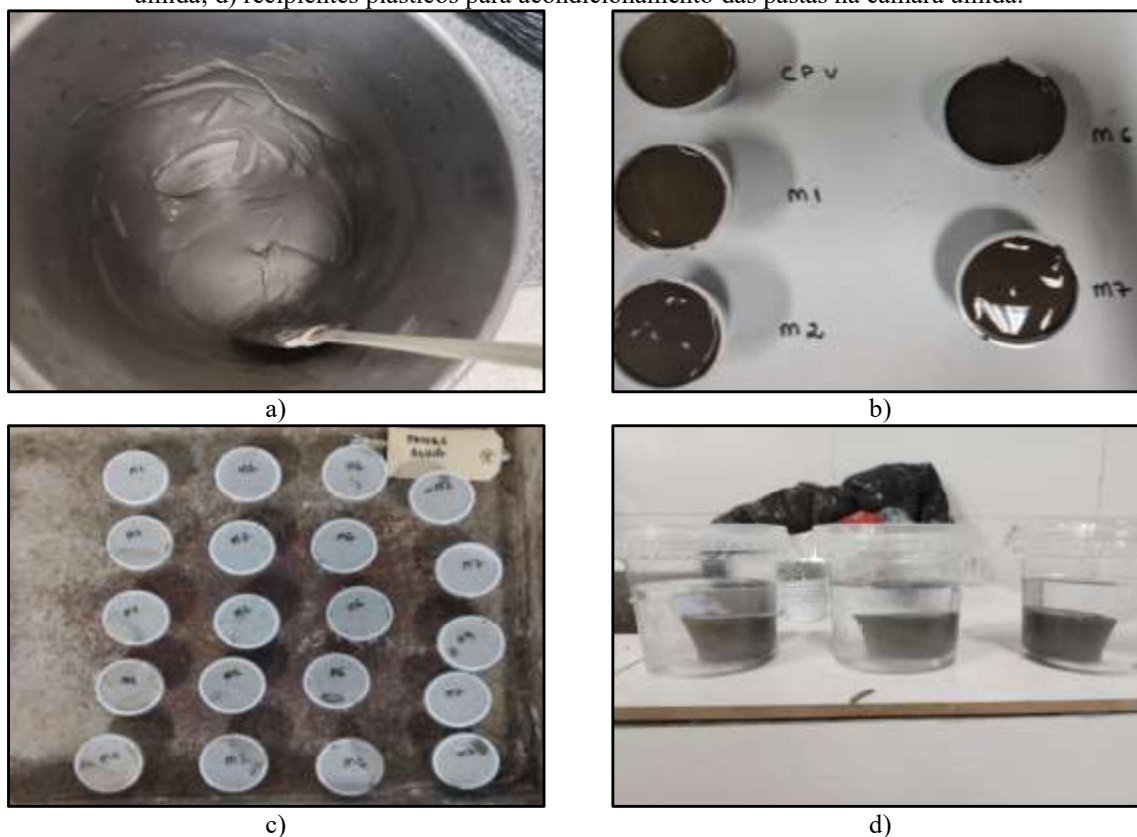
O método de mistura do cimento com água varia conforme os diferentes autores, sendo utilizados equipamentos com maior ou menor rotação e também tempos diferentes de mistura. No preparo das amostras, por exemplo, Durdzinski *et al.* (2017) misturou o cimento e água por 2 minutos em velocidade aproximada de 1600 rpm. No entanto, ao realizar a moldagem seguindo esse procedimento, observou-se que algumas partículas não se misturaram adequadamente e que houve perda de material, em função da elevada rotação. Por esse motivo, optou-se por seguir um procedimento normalizado para a confecção das pastas, que garantiu maior homogeneidade.

Após a mistura, a pasta de cimento foi colocada em recipientes plásticos com diâmetro aproximado de 3 cm e altura de 2 cm, sem o emprego de nenhum desmoldante. Os recipientes foram vedados com tampa plástica e acondicionados em câmara úmida, por 24 horas.

Após as 24 horas iniciais, as amostras foram retiradas desses recipientes e acondicionadas em outro recipiente plástico com dimensões um pouco maiores. As amostras foram imersas em água e permaneceram na câmara úmida até a idade de estudo, seguindo o procedimento

sugerido por Winnefeld, Scholer e Lothenbach (2016). A Figura 16 demonstra todas as etapas da preparação dos copos de prova.

Figura 27 - Procedimento para moldagem dos corpos de prova em pasta de cimento: a) aspecto visual da mistura na argamassadeira; b) recipientes plásticos e moldagem dos corpos de prova; c) recipientes vedados em câmara úmida; d) recipientes plásticos para acondicionamento das pastas na câmara úmida.



Fonte: A autora.

Na idade de estudo, os corpos de prova são retirados do recipiente com água, interrompe-se a hidratação e preparam-se as amostras, conforme o tipo de ensaio a ser realizado.

3.7.2 Interrupção das reações de hidratação e preparo das amostras

Em cada idade de estudo, houve a necessidade de interromper a hidratação e secar a amostra, retirando a água livre. Esse procedimento é essencial para armazenamento das amostras e para a obtenção de dados confiáveis de diferentes amostras na mesma idade (SNELLINGS *et al.*, 2018).

De acordo com Zhang e Scherer (2011), o método que utiliza a troca de solvente, como o isopropanol, é o que melhor preserva a microestrutura e o que apresenta o menor efeito na composição do cimento, e, por essas razões, foi o método utilizado nesta pesquisa.

O tempo de imersão em isopropanol, bem como o tamanho das amostras, são particulares para cada ensaio. Nas amostras que foram destinadas à DRX e à TGA, seguiu-se o processo de

interrupção das reações de hidratação sugerido por Snellings et al. (2018), que consiste em fragmentar a pasta de cimento hidratada em um almofariz e imergir 3g de material em isopropanol por 15 minutos. Em seguida, deve-se proceder a filtragem da amostra à vácuo, lavá-la com éter dietílico e mantê-la em estufa ventilada a 40°C por 8 minutos. Segundo esses autores, esse procedimento melhor preserva os hidratos, permitindo maior precisão para a análise semi-quantitativa das fases cristalinas.

3.7.3 Métodos de ensaio

3.7.3.1 Difração de raios X (DRX)

A Difração de Raios X é uma técnica frequentemente utilizada nos estudos relacionados a cimento com adições minerais. Com essa técnica, é possível identificar qualitativamente e quantificar, por meio do refinamento de Rietveld, os compostos hidratados que são formados (etringita, monossulfoaluminato, monocarboaluminato, hemicarboaluminato e portlandita), bem como o grau de hidratação, sendo utilizada em estudos como os de Durdzinski et al. (2017), Krishnan, Emmanuel e Bishnoi (2019), Scholer et al. (2015), Adu-Amankwah et al. (2017) e Avet e Scrivener (2018), todos em pasta de cimento.

Avet e Scrivener (2018) analisaram no modo de Bragg-Bretano, com radiação de cobre ($\text{CuK}\alpha$), voltagem de 45 kV e corrente de 40mA, varredura de 5 a 70° 2 θ , com passo de 0,0167° 2 θ e tempo por passo de 30s. Segundo Snellings (2016), ao utilizar a radiação de cobre ($\text{CuK}\alpha$), com o intervalo de 7° a 70° 2 θ , é possível obter as principais informações em relação aos hidratos, pois abrange desde informações sobre os hidratos identificados em baixos ângulos até os ângulos que apresentam os picos com maiores intensidades. Assim, nesta pesquisa foi adotado o intervalo de 7-70° 2 θ e radiação de cobre. O passo adotado foi de 0,01° 2 θ . As leituras foram feitas utilizando o equipamento Bruker D8 Advance + LynxEye XE-T detector, disponível no CCE-LDRX - Laboratório de Difração de Raios-X, localizado no Labpetro – UFES.

Para a base de dados, foi utilizada as fichas *powder diffraction file* (PDF), que são fornecidas pelo *International Centre for Diffraction Data*. Como filtro de pesquisa para essas fichas, utilizou-se a composição química de cada adição mineral e do cimento, obtida pela fluorescência de Raios-X. Como forma de auxiliar e confirmar os picos identificados pelas fichas PDF, foi utilizado o programa X'Pert High Score Plus.

Para cada um dos 5 (cinco) cimentos selecionados, nas idades de 3, 7, 28 e 90 dias, foi feita uma análise de DRX, resultando em um total de 20 difratogramas de raios X.

3.7.3.2 Análises termogravimétricas

Em estudos de materiais cimentícios, a termogravimetria é utilizada principalmente para quantificar a portlandita (CH) e a água quimicamente combinada (*bound water* – BW). Essa abordagem foi utilizada em estudos como os de Antoni et al. (2012), Avet e Scrivener (2018) e Adu-Amankwah et al. (2017). Nesta pesquisa, as pastas de cimento hidratadas foram avaliadas nas idades de 3, 7, 28 e 91 dias, a fim de acompanhar a evolução dos produtos de hidratação e complementar os resultados de DRX.

A água quimicamente combinada (BW) é calculada por (LOTHENBACH; DURDZIŃSKI; DE WEERDT, 2016):

$$BW = \frac{m_{40^{\circ}C} - m_{550^{\circ}C}}{m_{550^{\circ}C}} \quad \text{Equação 14}$$

Em que:

$m_{40^{\circ}C}$: massa na temperatura de 40°C;

$m_{550^{\circ}C}$: massa na temperatura de 550°C;

Assim como em Antoni et al. (2012), as análises de TGA e DTG foram utilizadas para observar a ocorrência de reações pozolânicas por meio da variação da quantidade de portlandita ao longo das idades, uma vez que, dentre as adições minerais estudadas, há aquelas que são pozolânicas, como a argila calcinada e a cinza volante.

A quantificação da portlandita (CH_{medida}) é dada por (LOTHENBACH; DURDZIŃSKI; DE WEERDT, 2016):

$$CH_{medida} = WL_{Ca(OH)_2} * \frac{m_{Ca(OH)_2}}{m_{H_2O}} \quad \text{Equação 15}$$

Em que:

$WL_{Ca(OH)_2}$: perda de massa decorrente da decomposição da portlandita, calculada pelo método da tangente entre o intervalo de 400°C a 500°C;

$m_{Ca(OH)_2}$: massa molar da portlandita (74g/mol);

m_{H_2O} : massa molar da água (18g/mol);

Como a massa da amostra varia conforme a hidratação, é necessário reescalar o teor de portlandita medida em relação ao cimento anidro, em que:

$$CH_{anidro} = \frac{CH_{medida}}{1 - BW} = \frac{CH_{medida}}{m_{600^{\circ}C}} \quad \text{Equação 16}$$

Em relação a metodologia de ensaio, Lothenbach, Durdziński e De Weerd (2016) citam que a massa da amostra deve ser próxima de 50 mg e o aquecimento deve variar de 40°C a 1000°C, com uma taxa de 10°C a 20°C por minuto, usando atmosfera de nitrogênio a uma taxa de 30 a 50 mL/min. Por questões operacionais, as análises foram feitas com amostras de aproximadamente 20 mg, taxa de aquecimento de 10°C/min e variando de 40°C a 1000°C, em atmosfera de argônio com fluxo de 80ml/min, sendo realizadas no equipamento Shimadzu, modelo TGA-50, no Laboratório de Espectroscopia Mössbauer e Magnetometria (LEMAG) – UFES.

3.8 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste capítulo, foram apresentadas as etapas do programa experimental desenvolvido para a avaliação conjunta do desempenho mecânico e ambiental e da microestrutura, explorado a utilização de indicadores multidimensionais.

Inicialmente, foi detalhada a escolha dos cimentos compostos e das idades. Posteriormente, foi apresentada a caracterização dos materiais, com as particularidades identificadas para cada material. Destaca-se que a argila calcinada utilizada apresentou teor de caulinita na argila natural (32%) e temperatura de calcinação inferiores ao recomendado na literatura.

Em seguida explorou-se os indicadores de desempenho mecânico, com a resistência à compressão e a eficiência cimentícia, indicadores ambientais, com a quantificação das emissões de GEE por tonelada de cimento, determinação da intensidade de emissões de GEE, que relaciona as emissões de GEE por unidade de resistência à compressão, e intensidade do clínquer, que relaciona o consumo de clínquer por unidade de resistência a compressão. Além dos indicadores de desempenho mecânico e ambiental, para o estudo da microestrutura foi utilizado a difração de raios X e a termogravimetria.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

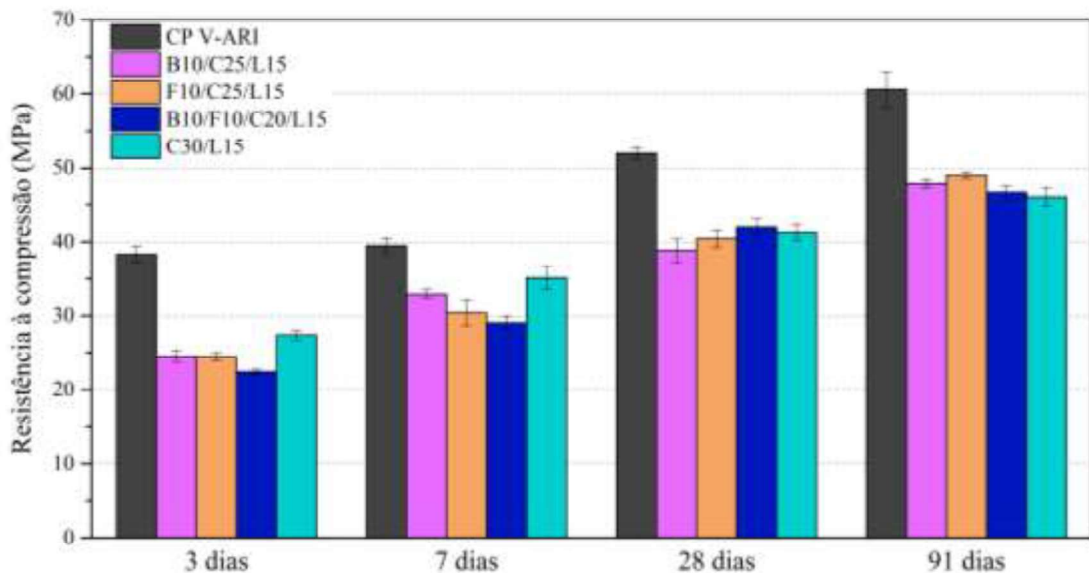
4.1 AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO MECÂNICO

4.1.1 Resistência à compressão

A Figura 28 mostra a influência das combinações de adições minerais na resistência à compressão² dos cimentos estudados nas idades de 3, 7, 28 e 91 dias. Pela análise estatística (ANOVA) (Tabela 19 do Apêndice A) identificou-se que o valor de p foi inferior a 0,05, indicando que a interação entre o tipo de cimento estudado e a idade foi significativa, ou seja, a utilização de um tipo de cimento altera de maneira significativa o resultado de resistência à compressão nas idades avaliadas.

Também foi realizada a análise estatística separada por idade, utilizando a ANOVA simples (*one-way*). Como o valor de p também foi inferior a 0,05 para as quatro idades, o tipo de cimento em uma determinada idade afeta a resistência à compressão naquela idade, tendo grupo de cimentos com resistências à compressão estatisticamente diferentes. Os resultados estatísticos são apresentados da Tabela 21 a Tabela 28 do Apêndice A.

Figura 28 - Resistência à compressão dos cimentos nas idades de 3, 7, 28 e 91 dias.

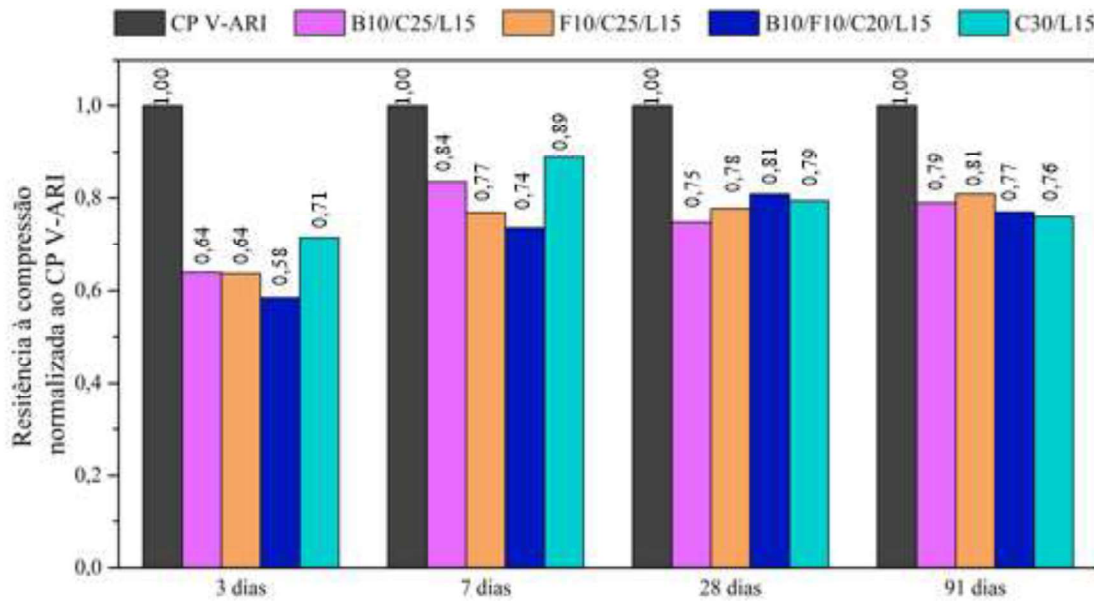


Fonte: Elaborado pela autora.

Na Figura 29 são mostrados os valores de resistência à compressão dos diferentes cimentos estudados normalizados em relação à resistência à compressão do cimento CP V-ARI. A Figura 30 ilustra a curva de evolução da resistência à compressão dos cimentos estudados.

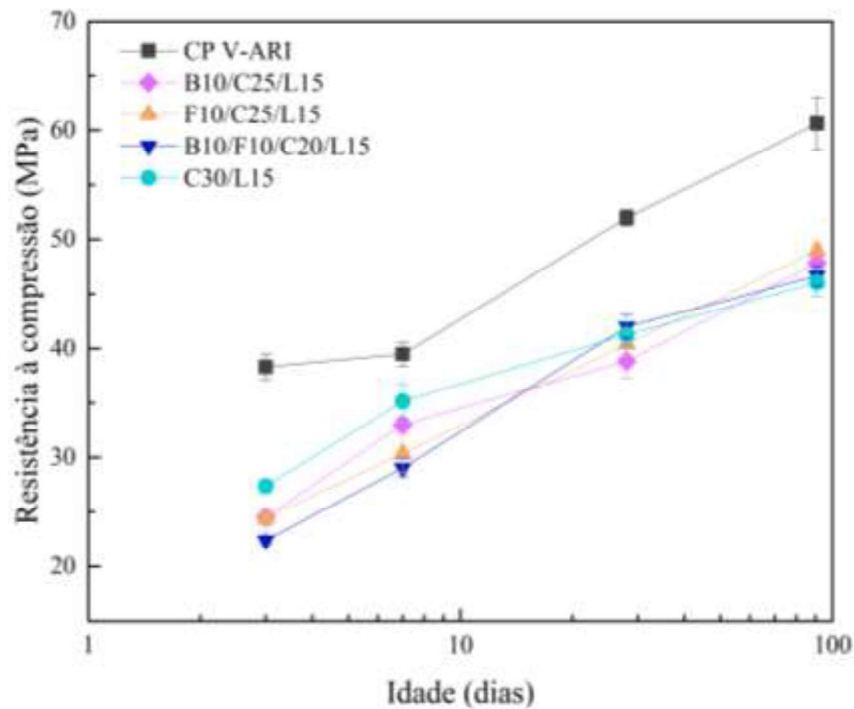
² Estes resultados foram obtidos eliminando-se os valores cujo desvio relativo era superior a 6% da média, conforme descrito na ABNT NBR 7215:2019. Do total de 120 corpos de prova, foram descartados 4.

Figura 29 - resistência à compressão dos diferentes cimentos estudados normalizados em relação à resistência à compressão do cimento CP V-ARI.



Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 30 - Evolução da resistência à compressão dos cimentos estudados nas idades de 3, 7, 28 e 91 dias.



Fonte: Elaborado pela autora.

Em todas as combinações estudadas, foi observada a tendência geral de aumento da resistência à compressão com o avanço das idades, decorrente das reações de hidratação do clínquer, das reações pozolânicas da argila calcinada e da cinza volante, das reações da hidratação da escória de alto-forno e das reações oriundas da interação das adições minerais, assim como identificado por Yu et al. (2021) e Zhu et al. (2022).

Para todas as idades, a resistência à compressão do cimento CP V-ARI é superior à dos demais cimentos. Nota-se que a resistência à compressão do CP V-ARI aumenta significativamente após 7 dias de idade. Segundo o fabricante, esse comportamento se deve ao percentual mais elevado de C_2S na composição clínquer que originou o cimento CP V-ARI utilizado nesta pesquisa.

Aos 3 dias, a resistência à compressão dos cimentos compostos alcança de 58% a 71% da resistência do CP V-ARI. Aos 28 e 91 dias, os cimentos estudados, que contêm de 40% a 50% de clínquer, atingem de 75% e 81% da resistência à compressão do CP V-ARI, que contém 89% de clínquer.

O maior desenvolvimento da resistência à compressão ocorreu de 3 para 28 dias, em que o ganho de resistência à compressão foi de 58% para o cimento B10/C25/L15, 65% para o cimento F10/C25/L15, 88% para o cimento B10/F10/C20/L15 e 51% para o cimento C30/L15. Nota-se que o cimento B10/F10/C20/L15, que obteve a menor resistência à compressão aos 3 e 7 dias de idade, é o que apresentou maior resistência à compressão aos 28 dias de idade, tendo, portanto, o maior crescimento de resistência à compressão, mesmo com teor de clínquer de 40%, o menor dos 4 cimentos compostos avaliados. Este cimento é o que tem o menor teor de argila calcinada, responsável pela rápido ganho de resistência inicial, e o maior teor de escória de alto-forno e cinza volante, que hidratam de forma mais lenta, o que provavelmente explica este comportamento.

De 28 para 91 dias, o crescimento da resistência à compressão foi inferior, sendo de aproximadamente 22% para os cimentos B10/C25/L15 e F10/C25/L15, e de 11% para os cimentos B10/F10/C20/L15 e C30/L15. De acordo com Avet e Scrivener (2018) e Zunino e Scrivener (2021), ao avaliarem o cimento LC^3 , cuja composição é semelhante ao C30/L15, esses autores identificaram que, em idades mais avançadas, a redução do ganho de resistência à compressão pode estar associada à limitação da precipitação de hidratos pela falta de poros capilares de maiores dimensões, devido à densificação da matriz pela formação de hemi e monocarboaluminato.

Aos 3 e 7 dias, o cimento C30/L15, com composição semelhante ao LC^3 , é o que apresenta a maior resistência à compressão dentre os cimentos com combinações de adições minerais estudados. O rápido ganho de resistência inicial é decorrente das reações entre a alumina, proveniente da argila calcinada, com o carbonato de cálcio, oriundo do filer calcário, formando as fases carboaluminatos, que densificam a matriz (ANTONI et al, 2012; PUERTA-FALLA et al., 2015; SCRIVENER et al, 2018). Nos demais cimentos, o teor de argila calcinada foi

reduzido, e, apesar de haver adições minerais também ricas em alumina, a velocidade das reações para a escória de alto-forno e da cinza volante tende a ser inferior à da argila calcinada, contribuindo para a resistência à compressão em idades mais avançadas (ADU-AMANKWAH et al., 2017; PARASHAR; BISHNOI, 2021).

De acordo com Scrivener et al. (2018), com a composição do cimento LC³, quando fabricado com argila calcinada que antes da calcinação continha 40% de caulinita, é possível obter resistência à compressão semelhante ao cimento com aproximadamente 95% de clínquer, denominado na norma EN 197-1:2011 de *Ordinary Portland cement (OPC)* ou CEM I 42.5R, e que seria o equivalente ao cimento CP V-ARI da ABNT NBR 16697:2018.

Como pode ser observado na Figura 28, o cimento C30/L15 não atingiu as resistências à compressão do cimento CP V-ARI utilizado, provavelmente porque a argila calcinada utilizada na composição deste cimento é oriunda de uma argila com teor de caulina em torno de 32%. Ainda assim, a atividade pozolânica determinada pelo método de Chapelle Modificado (ABNT NBR 15895:2010) atinge o mínimo necessário de 436 mg Ca(OH)₂/g para que esta argila calcinada seja considerada adição mineral pozolânicas para produção de cimentos.

Outro fator que interfere no desenvolvimento da resistência à compressão dos cimentos com argila calcinada é a temperatura de calcinação (AVET, SCRIVENER, 2018). A argila utilizada nesta pesquisa foi calcinada em temperaturas entre 450-500°C, valor inferior ao recomendado por Scrivener et al. (2018), que é entre 750-800°C. A calcinação em temperaturas próximas a 800°C resulta em alto grau de desordem da estrutura da caulinita, representando a ativação térmica mais completa (ALUJAS et al., 2015). A argila calcinada utilizada nesta pesquisa teve temperatura de calcinação mais baixa, o que possivelmente impactou na conversão da caulinita em metacaulim, afetando a formação de fases carboaluminatos.

Mesmo com baixo teor de caulinita e baixa temperatura de calcinação, ao utilizar esta argila na formulação dos cimentos, foi possível obter resistência à compressão equivalente ao cimento LC³ com argila com 30% de caulinita, estudado por Avet e Scrivener (2018), em que a argila foi calcinada a 800°C por uma hora. Este resultado indica que a utilização de argilas calcinadas em temperaturas mais baixas é uma oportunidade para a indústria de cimento conseguir reduzir ainda mais as emissões de GEE, promovendo ganho ambiental e assegurando o desempenho mecânico similar ao de cimentos com argilas calcinadas em temperaturas mais elevadas, recomendadas por Scrivener et al. (2018).

Ressalta-se que, considerando a ABNT NBR 16697:2018, o cimento CP V-ARI deve alcançar ao menos 24 MPa aos 3 dias e 34 MPa aos 7 dias, valores alcançados pelo cimento C30/L15. Os outros três cimentos compostos obtiveram valores de resistência à compressão bem próximos às exigências da ABNT NBR 16697:2018 para o cimento CP V-ARI, em que pequenas alterações na finura das adições minerais, ajuste no teor de gipsita, e temperatura de calcinação da argila, possivelmente já seriam suficientes para alcançar as resistências à compressão exigidas para o cimento CP V-ARI.

Além disso, os quatro cimentos compostos avaliados atendem aos critérios e requisitos da ABNT 16697:2018 referentes à classe 40 dos cimentos CP II-Z 40, CP III e CP IV, mostrando-se como potenciais alternativas que unem o desempenho mecânico com menores impactos ambientais, devido à redução do teor de clínquer em suas composições.

Cabe ressaltar que o estudo de Mendes (2019) avaliou as características físicas e químicas conforme critérios e requisitos da ABNT NBR 16697:2018 para 13 cimentos compostos, dentre os quais, os quatro cimento em estudo nesta pesquisa se destacaram por atender aos critérios e requisitos normativos. Dentre as características químicas, Mendes (2019) determinou resíduo insolúvel, perda ao fogo, teor de óxido de magnésio e teor de trióxido de enxofre. Para as características físicas, foram determinados finura na peneira 75 μm , tempo de pega e expansibilidade a quente. Para os quatro cimentos estudados nesta pesquisa, Mendes (2019) identificou que a água para consistência normal e o tempo de pega apresentaram resultados bem próximos.

Resultados de pesquisas recentes, tais como as desenvolvidas por Zolfagharnasab, Ramezaniapour e Ramezaniapour (2021), Cardinaud et al. (2021) e Ram et al. (2022), também vêm demonstrando a viabilidade da utilização de argilas com teores de caulinita entre 19% e 29% na produção de cimentos do tipo LC³. Apesar de Zolfagharnasab, Ramezaniapour e Ramezaniapour (2021) terem estudado cimentos com 30% de substituição, ou seja, LC³-30 (70% de clínquer, 20% de argila calcinada e 10% de filer calcário), esses autores verificaram que mesmo com argila com baixo teor de caulinita, entre 19,4% e 28,7%, é possível atingir de 69% a 72% da resistência à compressão do cimento com 95% de clínquer aos 7 dias, e, de 79% a 83% aos 28 dias de idade, resultados que convergem com os obtidos nesta pesquisa, porém com substituição em torno de 50%.

Entre os diferentes cimentos compostos de argila calcinada, filer calcário e escória de alto-forno estudados por Wang et al. (2021), o que é composto por 48% de clínquer, 12% de escória de alto-forno, 26,7% de argila calcinada e 13,3% de filer calcário, se aproxima da composição do

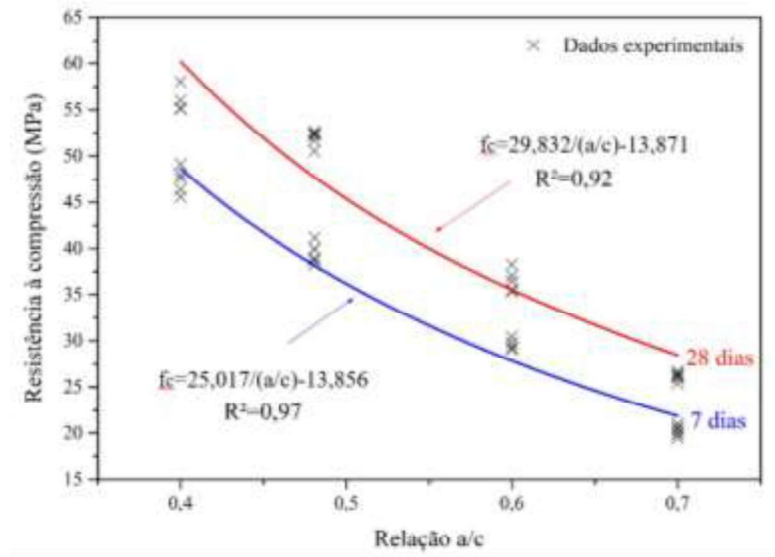
cimento B10/C25/L15. As resistências à compressão obtidas para 28 e 91 dias de idade, 43 MPa e 47 MPa, respectivamente, foram próximas às do B10/C25/L15, apesar do maior teor de caulinita (49%) na argila utilizada por Wang et al. (2021) em relação à utilizada nesta pesquisa (32%). Segundo esses autores, a rápida reação da argila calcinada, associada ao efeito de nucleação do filer calcário, compensa a lenta hidratação da escória de alto-forno, enquanto a escória de alto-forno continua contribuindo para o desenvolvimento de resistência à compressão em idades mais avançadas.

Dentre os cimentos estudados por Dixit et al. (2021), o que apresenta composição com 60% de clínquer, 20% de argila calcinada, 10% de cinza volante e 10% de filer calcário se aproxima da combinação de adições minerais do cimento F10/C25/L15. Esses autores obtiveram resultados de resistência à compressão de aproximadamente 23 MPa aos 3 dias, 35 MPa aos 7 dias, 42 MPa aos 28 dias e 44MPa aos 91 dias, valores que se aproximam aos obtidos para o F10/C25/L15. De acordo com esses autores, a lenta hidratação da cinza volante também é compensada pelas rápidas reações que ocorrem devido à presença da argila calcinada, permitindo que se alcance o refinamento dos poros e o desenvolvimento da microestrutura similar a pastas de cimentos constituídas somente por argila calcinada e filer calcário, o que reflete em resistência à compressão similares, conforme também identificado nesta pesquisa entre os cimentos F10/C25/L15 e o C30/L15, principalmente aos 28 e 91 dias de idade.

4.1.2 Eficiência cimentícia

A Figura 31 mostra a curva de resistência a compressão *vs* relação água/cimento, obtida para o cimento CP V-ARI, elaborada a partir da regressão não linear dos resultados experimentais de resistência à compressão determinados em diferentes relações água/cimento, nas idades de 7 e 28 dias.

Figura 31 - Curva de resistência à compressão aos 7 e 28 dias de idade vs relação água /cimento, obtida para o cimento CP V-ARI



Fonte: Elaborado pela autora.

As Tabela 16 e Tabela 17 mostram os valores da resistência a compressão aos 7 e 28 dias (coluna 2; f_c), a relação a/c efetiva (coluna 3; W/Ce), calculada a partir das equações expressas na Figura 31, o consumo de cimento CP V-ARI (coluna 4; C), o consumo dos constituintes minerais (coluna 5; SCM) que substituíram o cimento CP V-ARI e o valor obtido para o fator k (coluna 6), calculado conforme descrito no item 3.5.2.

Tabela 16 - Dados de entrada da Equação de Smith e resultados de eficiência cimentícia (fator k) aos 7 dias.

Cimento Composto (Ligante)	f_c (MPa)	(W/C)e	C (kg/m ³)	SCM (kg/m ³)	Fator k
B10/C25/L15	33,00	0,534	256,77	251,18	0,797
F10/C25/L15	29,88	0,572	256,21	250,64	0,679
B10/F10/C20/L15	29,02	0,583	227,4	279,06	0,684
C30/L15	35,23	0,510	285,22	222,29	0,870

Fonte: Elaborado pela autora.

Tabela 17 - Dados de entrada da Equação de Smith e resultados de eficiência cimentícia (fator k) aos 28 dias

Cimento Composto (Ligante)	f_c (MPa)	(W/C)e	C (kg/m ³)	SCM (kg/m ³)	Fator k
B10/C25/L15	38,83	0,562	256,77	251,18	0,705
F10/C25/L15	40,42	0,546	256,21	250,64	0,761
B10/F10/C20/L15	42,00	0,530	227,4	279,06	0,834
C30/L15	41,28	0,537	285,22	222,29	0,760

Fonte: Elaborado pela autora.

Aos 7 dias, a combinação de argila calcinada e filer calcário nas proporções do LC³ (C30/L15), se destaca, apresentando a maior eficiência cimentícia, igual a 0,870. Seguido pela combinação de escória de alto-forno, argila calcinada e filer calcário, que apresenta eficiência cimentícia de 0,797. A eficiência cimentícia da combinação de cinza volante, argila calcinada e filer calcário e de escória de alto-forno, cinza volante, argila calcinada e filer calcário são as que apresentam menor valor, igual a 0,684.

Aos 28 dias, essa situação se inverte, e a combinação de escória de alto-forno, cinza volante, argila calcinada e filer calcário passa a ter a maior eficiência cimentícia, seguida pela combinação de argila calcinada e filer calcário e pela combinação de cinza volante, argila calcinada e filer calcário, que apresentam eficiência cimentícia próximas a 0,76. A pior eficiência cimentícia aos 28 dias foi referente à combinação de escória de alto-forno, argila calcinada e filer calcário.

De 7 para 28 dias, as eficiências cimentícias da combinação de adições minerais dos cimentos B10/C25/L15 e C30/L15 reduziram, o que indica que a interação do conjunto de adições minerais desses cimentos tende a atuar de forma mais significativa em idades iniciais. Ao passo que, as combinações de adições minerais dos cimentos F10/C25/L15 e B10/F10/C20/L15 resultaram em aumento da eficiência cimentícia de 7 para 28 dias de idade, demonstrando que as combinações de adições minerais utilizadas nesses cimentos afetam mais significativamente a resistência a compressão com o avanço da idade. Esses resultados mostraram que quanto maior o teor de argila calcinada em uma combinação de adições minerais, maior tende a ser a eficiência cimentícia desta combinação em idades iniciais, como aos 7 dias. Já a presença de cinza volante em combinações de adições minerais tende a elevar a eficiência do conjunto de adições minerais em idades posteriores, como aos 28 dias.

Nos estudos de Yu et al. (2021) e Zhu et al. (2022), em que a metodologia utilizada se aproxima da utilizada nesta pesquisa, foi avaliada a eficiência cimentícia de combinações de argila calcinada e filer calcário, incluindo as proporções do cimento LC³, sendo os valores encontrados superiores aos obtidos nesta pesquisa. Yu et al. (2021) obtiveram o valor de 0,90 para o LC³-50 aos 28 dias, enquanto Zhu et al. (2022) obtiveram o valor aproximado de 1,5 aos 28 dias. O Quadro 8 mostra alguns aspectos que podem influenciar na determinação da eficiência cimentícia e como ocorreu a variação destes aspectos entre os três estudos (atual pesquisa, Zhu et al., 2022 e Yu et al., 2021).

Quadro 8 – Comparação dos fatores de influência na determinação da eficiência cimentícia do LC³-50.

Estudo	Eficiência cimentícia aos 28 dias	Relação a/c avaliada	Curva de referência	Distribuição granulométrica da argila calcinada	Teor de caulinita da argila utilizada
Atual pesquisa	0,76	0,48	$y=29,83/x-13,87$ a/c=0,4; fc = 60,71 MPa a/c=0,48; fc = 48,27 MPa a/c=0,6; fc = 35,85 MPa a/c=0,7; fc = 28,74 MPa	d10 = 1,38 µm d50 = 16,63 µm d90 = 56,22 µm	teor de caulinita= 32% % Al ₂ O ₃ = 19,66%
Zhu et al. (2022)	1,5	0,50	$y=25,52/x-5,33$ a/c=0,4; fc = 58,47 MPa a/c=0,48; fc = 47,84 MPa a/c=0,6; fc = 37,20 MPa a/c=0,7; fc = 31,13 MPa	d10 = 0,64 µm d50 = 2,37 µm d90 = 8,93 µm	teor de caulinita= não informado; % Al ₂ O ₃ = 50,46%, (indica teor de caulinita elevado, podendo estar em torno de 80%*)
Yu et al. (2021)	0,90	0,50	$y=32,80/x-8,65$ a/c=0,4; fc = 73,35 MPa a/c=0,48; fc = 59,68 MPa a/c=0,6; fc = 46,02 MPa a/c=0,7; fc = 38,21 MPa	d10 = 4,00 µm d50 = 11,00 µm d90 = 50,00 µm	teor de caulinita= não informado; % Al ₂ O ₃ = 31,3%, (indica teor de caulinita médio, em podendo estar em torno de 50%*)

* para estimativa do teor de caulinita a partir do percentual de Al₂O₃, foi utilizado como referência o estudo de Avet e Scrivener (2018).

Fonte: Elaborado pela autora, a partir das referências citadas.

Pelo Quadro 8, nota-se que a curva do cimento de referência, a finura e a composição das argilas calcinadas utilizadas variaram significativamente entre os três estudos, o que pode explicar a diferença dos valores de eficiência cimentícia obtidos para a combinação de argila calcinada e filer calcário nas proporções do cimento LC³.

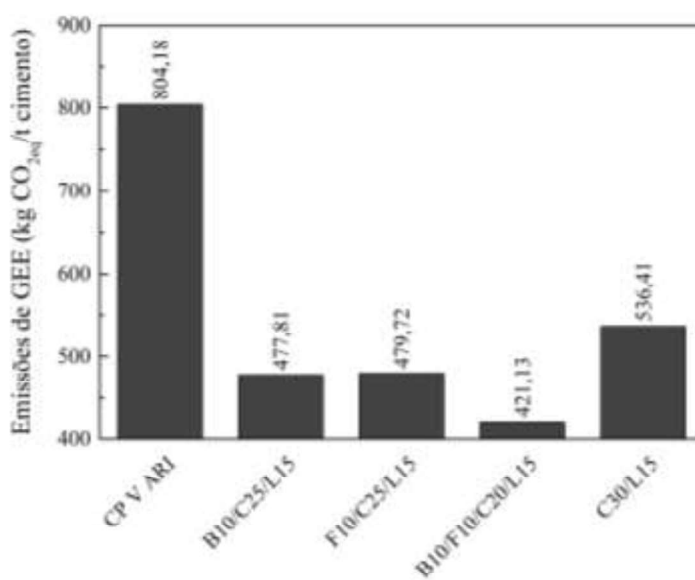
É importante destacar que os procedimentos para determinação do fator de eficiência cimentícia variam nos diversos estudos publicados. Li et al. (2020) calcularam a eficiência cimentícia mantendo o volume de pasta constante, ou seja, alterando a relação água/cimento. Magalhães et al. (2017) mantiveram constante a relação água/cimento e alteraram as quantidades de materiais. Eventuais diferenças na reatividade das adições minerais empregadas nos vários estudos também podem afetar os resultados. A própria utilização de equações aproximadas, como a de Bolomey, para a determinação da resistência à compressão pode favorecer a propagação de incertezas, uma vez que essas curvas foram determinadas para outros tipos de cimentos. Todos esses aspectos dificultam a comparação de resultados de diferentes pesquisas e devem ser considerados em análises e discussões.

Cabe ressaltar que, na norma EN 206:2013, o conceito de eficiência cimentícia se aplica à adições minerais sem considerar o efeito dos percentuais de substituição, da relação *a/c*, do tempo de cura, indicando valores únicos de eficiência cimentícia. No entanto, essa abordagem é questionada por diversos autores, que demonstram a influência do teor de substituição (YU et al., 2021; ZHU et al., 2022), da idade de cura (MAGALHÃES et al., 2017), da relação *a/c* (LOLLINI et al., 2016) no valor da eficiência cimentícia.

4.2 AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO AMBIENTAL

A Figura 32 mostra os valores de emissões de GEE (em kg CO_{2eq}) por tonelada de cimento. A partir das projeções do *Cement Technology Roadmap Brazil 2050* (ABCP; SNIC, 2019), que estabelece trajetórias e diretrizes a serem seguidas pela indústria cimentícia brasileira, Mendes et al. (2019) calcularam o limite de emissão de GEE por tonelada de cimento, considerando somente a contribuição das adições minerais. De acordo esses autores, o pior cenário ocorre em 2050, quando o limite de emissão de GEE do cimento médio brasileiro deve ser de no máximo 500,60 kg CO_{2eq} por tonelada de cimento produzido.

Figura 32 – Emissões de GEE (em CO_{2eq}) por tonelada de cimento



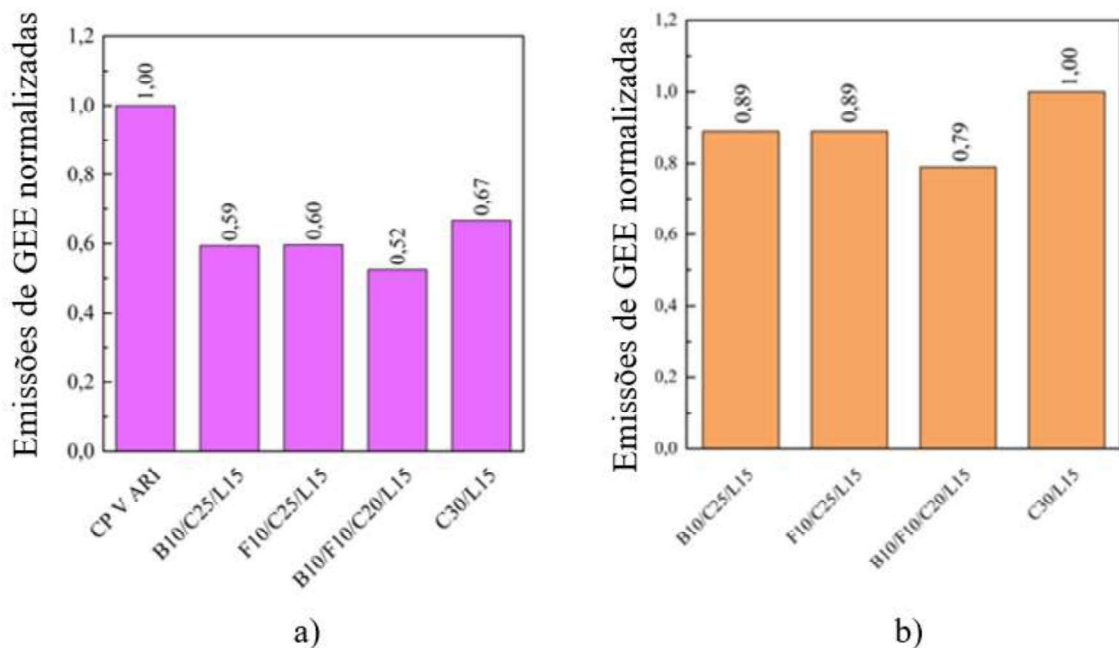
Fonte: Elaborado pela autora.

Dentre os cimentos avaliados, e, de acordo com os valores apresentados na Figura 32, os cimentos B10/C25/L15, F10/C25/L15 e B10/F10/C25/L15 atenderam à proposta de redução de emissões de GEE (em CO_{2eq}) derivadas do *Cement Technology Roadmap Brazil 2050* (ABCP; SNIC, 2019), pois o valor obtido para cada cimento é inferior ao limite estimado para 2050. No

entanto, cabe ressaltar que, para o cálculo realizado por Mendes et al. (2019), considera-se a composição média do cimento brasileiro, ou seja, mesmo que o cimento C30/L15 não atenda isoladamente às projeções do Cement Technology Roadmap Brazil 2050 (ABCP; SNIC, 2019), num cenário em que há produção de cimentos com baixa emissão de GEE, como os cimentos CP III e CP IV, a emissão de GEE do C30/L15 pode ser compensada.

A Figura 33 (a) mostra as emissões de GEE (em kg CO_{2eq}) por tonelada de cimento, normalizadas em relação às emissões de GEE do cimento CP V-ARI. Para melhor comparação entre os cimentos compostos com elevados teores de adições minerais, a Figura 33 (b) mostra as emissões de GEE (em kg CO_{2eq}) por tonelada de cimento, normalizadas em relação às emissões de GEE por tonelada do cimento LC³ (ou seja, o cimento C30/L15).

Figura 33 - Emissões de GEE por tonelada de cimento, normalizadas em relação (a) às emissões de GEE do cimento CP V-ARI; (b) às emissões de GEE do cimento LC³.



Fonte: Elaborado pela autora

A partir da Figura 33 (a), nota-se que as emissões de GEE do cimento CP V-ARI são de 33% a 48% superiores às dos cimentos compostos estudados. A maior emissão de GEE do cimento CP V-ARI é devido ao elevado teor de clínquer em sua composição.

Dentre os cimentos compostos, o destaque é o cimento B10/F10/C20/L15, que apresenta cerca de 50% menos emissões de GEE por tonelada quando às do cimento CP V-ARI, já que possui teor de clínquer de 40% e adições minerais com baixa contribuição das emissões de GEE, como a escória de alto-forno, a cinza volante e o filer calcário.

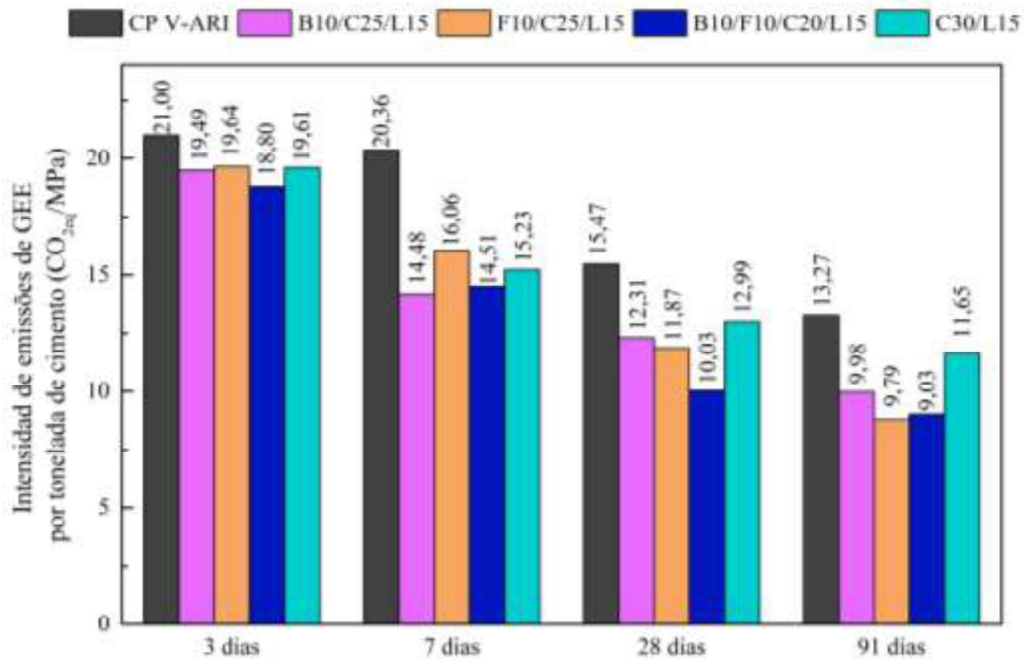
O cimento C30/L15, apesar de ter a maior emissão de GEE por tonelada de cimento, dentre os cimentos compostos estudados, emite cerca de 33% menos GEE por tonelada que o cimento CP V-ARI, estando de acordo potencial de redução de emissões identificado por Scrivener et al. (2018).

Conforme demonstrado na Figura 33 (b), os cimentos B10/C25/L15 e F10/C25/L15, em que houve a substituição de 5% de argila calcinada e de 5% de clínquer por escória de alto-forno e por cinza volante, respectivamente, as emissões de GEE por tonelada de cimento foram reduzidas em 11% quando comparadas às emissões de GEE por tonelada do cimento LC³. No cimento B10/F10/C20/L15, em que há maior teor de escória de alto-forno e cinza volante, e menor teor de clínquer, é possível alcançar até 21% a menos de emissões de GEE quando comparado às emissões de GEE por tonelada do cimento LC³.

Esses resultados mostram que o uso em conjunto de argila calcinada e filer calcário, com adições minerais tradicionais, como a escória de alto-forno e a cinza volante, permite reduzir ainda mais as emissões de GEE por tonelada dos cimentos, mantendo-se o desempenho mecânico muito próximo, especialmente aos 28 e 91 dias (Figura 28).

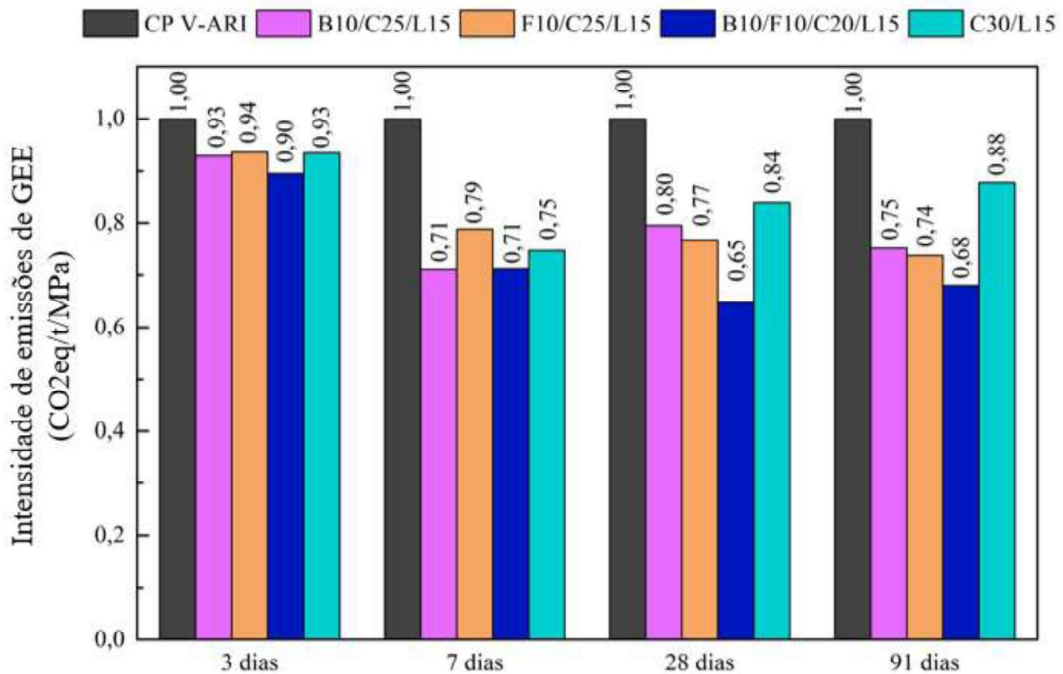
A Figura 34 apresenta os resultados de intensidade de emissões de GEE por tonelada de cimento e a Figura 35 apresenta esses resultados normalizado em relação à intensidade de emissões de GEE por tonelada do cimento CP V-ARI. Com este indicador, é possível relacionar duas dimensões de análises abordadas nesta pesquisa, quais sejam: as emissões de GEE (em CO_{2eq}) por tonelada de cimento e a resistência à compressão (MPa) nas idades de 3, 7, 28 e 91 dias. Este indicador pode ser melhorado quando se reduz o impacto ambiental, representado pela redução das emissões de GEE por tonelada de cimento, quando se aumenta o desempenho mecânico, ou quando há junção dos dois fatores. Indicador semelhante foi utilizado por Zhu et al. (2022), Rodrigues et al. (2022), Malacarne et al. (2021) e Damineli et al. (2010).

Figura 34 - Intensidade de emissões de GEE por tonelada de cimento nas idades de 3, 7, 28 e 91 dias



Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 35 - Intensidade de emissões de GEE por tonelada de cimento nas idades de 3, 7, 28 e 91 dias, normalizadas em relação à intensidade de emissões de GEE por tonelada do cimento CP V-ARI.



Fonte: Elaborado pela autora.

Nota-se que todos os cimentos compostos avaliados apresentaram intensidade de emissões de GEE inferiores às do cimento CP V-ARI, e, portanto, apresentam melhor desempenho ambiental na categoria ambiental de mudanças climáticas.

Dentre as quatro idades analisadas, aos 3 dias, a intensidade de emissões de GEE por tonelada dos cimentos compostos é mais elevada, sendo em média de 90% a 94% da intensidade de emissões de GEE por tonelada do CP V-ARI. No entanto, aos 28 dias, esse valor reduz para entre 65% e 84%. Isso indica que o desempenho ambiental dos cimentos compostos avaliados melhora com o avanço da idade.

Esse comportamento ocorre, pois, aos 3 dias, mesmo com emissão de GEE por tonelada dos cimentos compostos terem sido mais baixas que as emissões por tonelada do cimento CP V-ARI, como a resistência à compressão aos 3 dias de idade também é baixa, a intensidade de emissões de GEE se torna mais elevada. No entanto, com a utilização dos cimentos compostos, é possível evitar cerca de 10% de emissão de GEE por tonelada para 1 MPa quando comparado ao CP V-ARI.

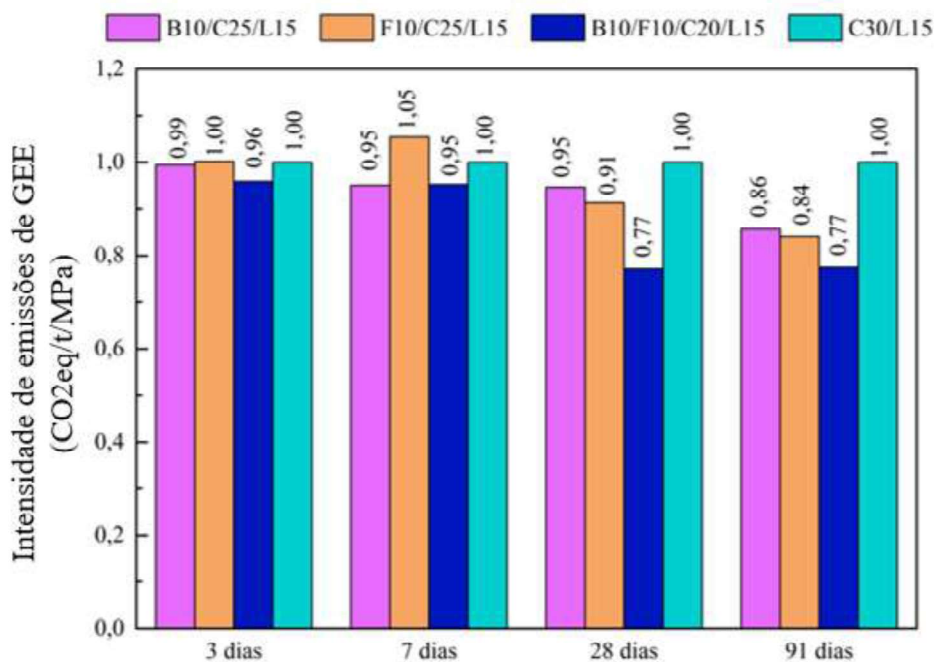
Com o aumento da resistência à compressão com o avanço da idade, e, associado à menor emissão de GEE por tonelada de cimento, a intensidade de emissão de GEE reduz. Assim, mesmo que os cimentos compostos não tenham atingido a resistência à compressão do cimento CP V-ARI em nenhuma das idades, o desempenho ambiental desses cimentos é melhor.

Dentre os cimentos avaliados, merece destaque o cimento B10/F10/C20/L15, que apresenta a menor intensidade de emissões de GEE por tonelada de cimento em todas as idades. Especialmente aos 28 dias, esse cimento evita a emissão de cerca de 35% de GEE por tonelada de cimento por cada MPa, além disso, apresenta a maior resistência à compressão e a combinação das adições minerais utilizada é a que possui a melhor eficiência cimentícia.

No entanto, aos 7 dias, mesmo o cimento B10/F10/C20/L15 apresentando a menor intensidade de emissões de GEE por tonelada de cimento, no indicador de eficiência cimentícia, o valor obtido foi o mais desfavorável. Isso demonstra a importância da análise de indicadores multidimensionais. Apesar de não ter sido objetivo da presente pesquisa, cimentos com elevados teores de adições minerais requerem atenção também na avaliação de indicadores de durabilidade, tais como: profundidade de carbonatação, resistência ao ataque de cloretos e sulfatos. A presença de adições minerais pode ocasionar o refinamento dos poros, com redução da permeabilidade, melhorando, por exemplo, a resistência a penetração de cloretos (DHANDAPANI et al., 2018). No entanto, o baixo teor de clínquer pode afetar o pH da solução dos poros e, conseqüente, influenciar na reserva alcalina, que está relacionada com a despassivação das armaduras por carbonatação (SHAH; BISHNOI, 2018)

Para melhor comparação entre os cimentos compostos estudados, este mesmo indicador foi normalizado também em relação ao cimento LC³ (C30/L15), conforme apresentado na Figura 36. Aos 3 e 7 dias de idade, a intensidade de emissões de GEE são próximas entre os quatro cimentos compostos.

Figura 36 - Intensidade de emissões de GEE por tonelada de cimento nas idades de 3, 7, 28 e 91 dias, normalizadas em relação à intensidade de emissões de GEE por tonelada do cimento LC³.



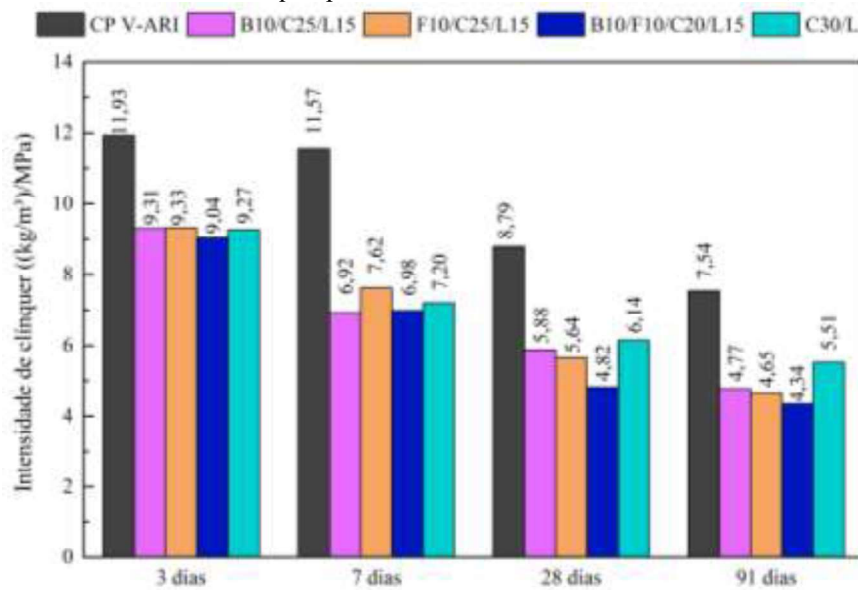
Fonte: Elaborado pela autora.

Aos 28 e 91 dias de idade, as reações mais lentas da escória de alto-forno e da cinza volante, responsáveis pelo ganho resistência à compressão em idades mais avançadas, explicam a redução da intensidade de emissões de GEE por tonelada de cimento, pois, é possível obter resistência à compressão próxima à do cimento C30/L15, com menor emissão de GEE por tonelada, devido à redução do teor de clínquer e do teor de argila calcinada por adições minerais com menores emissões de GEE.

Novamente o destaque é o cimento B10/F10/C20/L15, capaz de evitar 23% de emissões de GEE por tonelada de cimento por MPa em relação ao LC³. Os cimentos B10/C25/L15 e F10/C25/L15 também se mostram como potenciais alternativas, pois apresentaram intensidade de emissões de GEE por tonelada de cimento inferiores do LC³. Esses resultados demonstram a viabilidade, tanto em relação ao desempenho mecânico, quanto ambiental, de explorar novas combinações de adições minerais em conjunto com a argila calcinada e o fíler calcário.

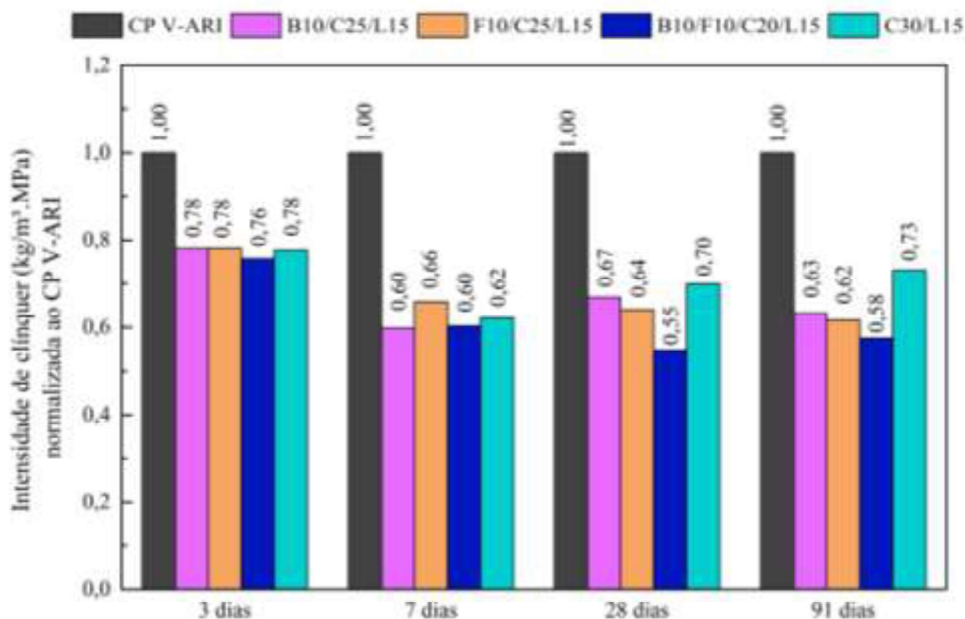
A Figura 37 mostra os resultados de intensidade de clínquer e a Figura 38 mostra esses resultados normalizado em relação à do cimento CP V-ARI. Com este indicador, é possível relacionar o teor de clínquer e a resistência à compressão nas idades de 3, 7, 28 e 91 dias. Quanto menor for o valor da intensidade de clínquer, melhor é o desempenho ambiental do cimento, uma vez que, é necessário menor quantidade de clínquer para se alcançar 1MPa de resistência à compressão. Assim, este indicador pode ser melhorado quando se reduz o teor de clínquer na composição do cimento, quando se aumenta o desempenho mecânico, ou quando há junção dos dois fatores.

Figura 37 – Intensidade de clínquer para os cimentos estudados nas idades de 3, 7, 28 e 91 dias



Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 38 – Intensidade de clínquer para os cimentos estudados nas idades de 3, 7, 28 e 91 dias, normalizadas em relação à do cimento CP V-ARI.



Fonte: Elaborado pela autora.

Apesar de comunicarem categorias de impacto diferentes, em que a intensidade de clínquer comunica a intensidade de recursos por MPa e a intensidade de emissões de GEE comunica impacto ambiental na categoria de mudanças climáticas, Pela Figura 38, nota-se que a intensidade de clínquer (em $\text{kg/m}^3.\text{MPa}^{-1}$), quando normalizada, segue o mesmo comportamento da intensidade de emissões de GEE (Figura 35). Novamente, todos os cimentos compostos estudados apresentaram intensidades de clínquer inferiores às do cimento CP V-ARI, com destaque para o cimento B10/F10/C10/L15.

4.3 AVALIAÇÃO DA MICROESTRUTURA

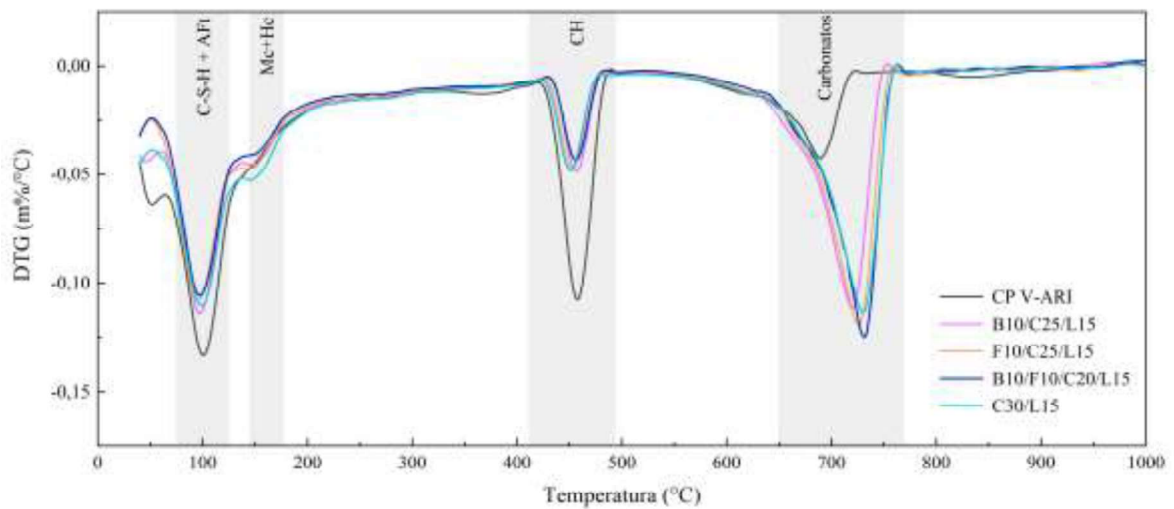
4.3.1 Análises termogravimétricas

Nas Figura 39 a Figura 41, são apresentadas as derivadas das curvas termogravimétricas (DTG) de cada cimento em cada idade estudada. Nas 4 curvas são observadas a presença de 4 picos típicos da hidratação de cimentos (LOTHENBACH; DURDZIŃSKI; DE WEERDT, 2016), quais sejam:

- (i) Próximo a 100°C : representa a desidratação da etringita e do C-S-H;
- (ii) Próximo a 160°C : representa a decomposição do hemi e monocarboaluminato;
- (iii) Próximo a 460°C : representa a desidroxilação da portlandita;
- (iv) Próximo a 720°C : representa a descarbonatação do carbonato de cálcio;

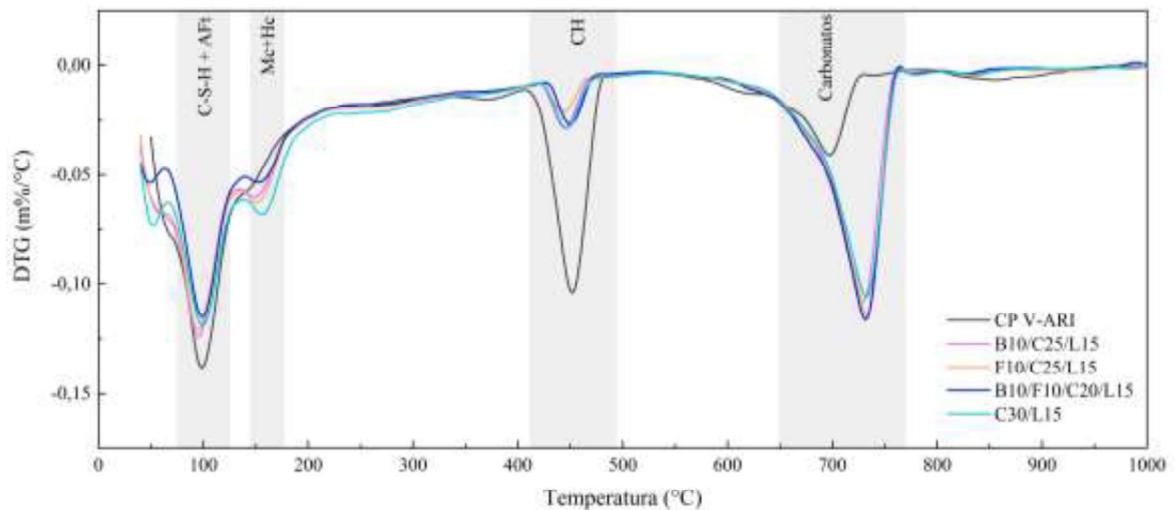
Na temperatura próxima a 50°C, é observada uma variação de massa que não é comum nas curvas de DTG encontradas na literatura, conforme as apresentadas nos estudos de De Weerd et al. (2011b), Parashar e Bishnoi (2021) e Zolfagharnasab, Ramezani-pour e Bahman-Zadeh (2021) para cimentos com adições minerais. A ocorrência deste pico pode estar relacionada com a presença de parte da água livre que não foi totalmente retirada durante o processo de interrupção da hidratação. No entanto, como as análises termogravimétricas foram realizadas no mesmo dia ou no dia seguinte à idade de interesse, caso tenha permanecido água livre na amostra, a alteração dos resultados não seria tão significativa.

Figura 39 - DTG das pastas de cimento aos 3 dias.



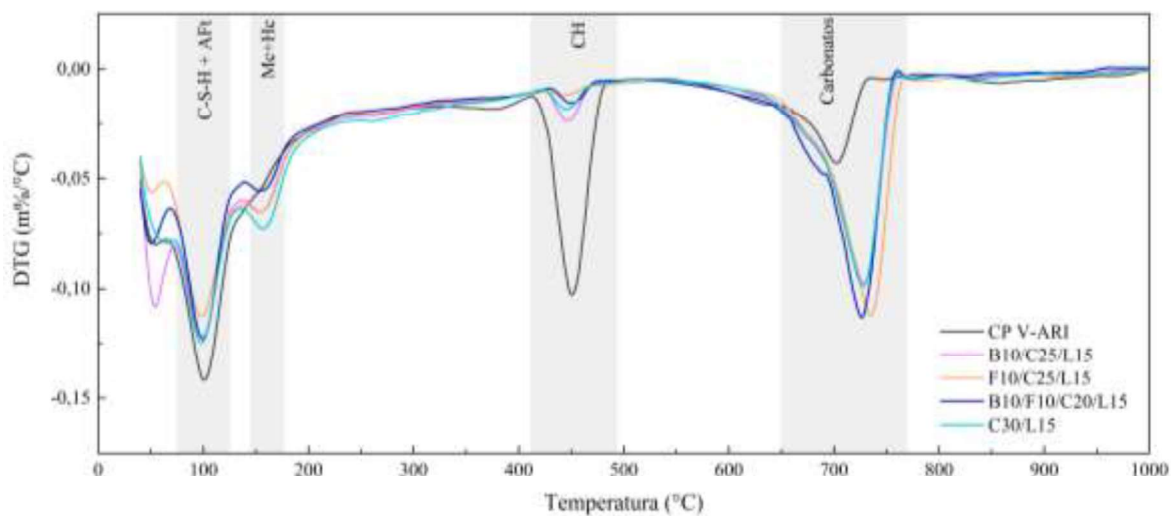
Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 40 - DTG das pastas de cimento aos 7 dias.



Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 41 - DTG das pastas de cimento aos 28 dias.



Fonte: Elaborado pela autora.

Para todas as idades, observa-se que o pico referente à portlandita apresenta maior intensidade no cimento CP V-ARI. Nos outros quatro cimentos, devido a menor quantidade de clínquer e à presença de adições minerais pozolânicas, o pico de portlandita é menor do que no cimento CP V-ARI.

Ainda em relação à portlandita, nota-se que para os quatro cimentos compostos, a perda de massa diminui com o avanço da idade, ou seja, há menor presença de portlandita no sistema com a evolução da hidratação, demonstrando a ocorrência de reações pozolânicas, devido à presença de argila calcinada em todas as formulações dos cimentos avaliados. Comportamento semelhante foi identificado por Malacarne (2019) e Silva et al (2021) para cimentos com composição semelhante ao cimento C30/L15 e por Wang et al. (2021) para cimentos com composição similar ao cimento B10/C25/L15. Em cada idade estudada, os picos de portlandita se aproximam nos quatro cimentos compostos, indicando que não há variações significativas deste hidratado entre estes quatro cimentos.

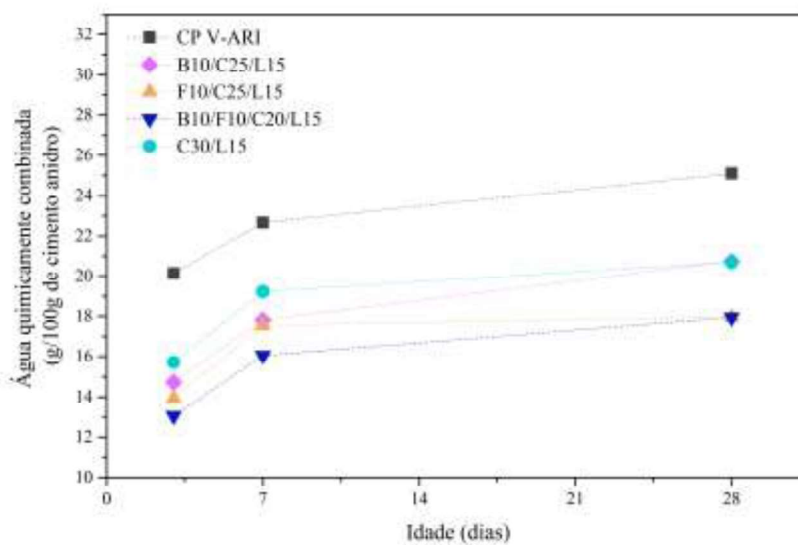
O cimento CP V-ARI apresentou pico de descarbonatação do carbonato de cálcio sempre inferior aos demais cimentos, já que em sua formulação há menor teor de filer calcário (6%) quando comparado aos demais cimentos (15%). Nos quatro outros cimentos estudados, por apresentarem o mesmo teor de filer calcário em sua composição, as curvas se aproximam. De acordo com Antoni et al. (2012), este pico refere-se a calcita presente na composição dos cimentos e que não reagiu durante a hidratação.

A presença de hemi e monocarboaluminato é visível a partir dos 3 dias de idade, com exceção do cimento CP V-ARI. Observa-se a formação de um pequeno pico em temperatura próxima a

160°C aos 3 dias, que aumenta com avanço da idade, conforme pode ser observado nas curvas de 28 dias.

A Figura 42 mostra o teor de água quimicamente combinada, calculado pela diferença de massa entre 40 e 550°C, conforme a Equação 14; e a Figura 43 mostra o teor de portlandita, calculado a partir do método da tangente e normalizados em relação a 100g de cimento anidro.

Figura 42 – Teor de água quimicamente combinada nos cimentos estudados aos 3, 7, 28 e 91 dias.



Fonte: Elaborado pela autora.

De forma geral, com o avanço da hidratação dos cimentos, o teor de água combinada tende a aumentar, conforme apresentado na Figura 42, devido à maior quantidade de hidratos que são formados. Este comportamento também foi identificado em diversos estudos relacionados à cimentos com adições minerais, tais como os de Lin et al. (2021), De Weerd et al. (2011b), Wang et al. (2021) e Rodriguez e Tobon (2020).

Nos estudos de Lin et al. (2021) e Cardinaud et al. (2021) foram determinados os valores de água combinada para o cimento de referência, que se assemelha ao cimento CP V-ARI desta pesquisa, e para o cimento LC³, que se assemelha ao cimento C30/L15, com relação a/c também próxima à adotada nesta pesquisa. O Quadro 9 mostra a comparação dos valores de água combinada obtidos por esses autores e os encontrados nesta pesquisa para o cimento CP V-ARI, e o Quadro 10, para o cimento LC, identificando que, apesar da variabilidade que pode ocorrer na determinação da água combinada devido ao intervalo de temperatura considerado, massa inicial da amostra, tipo de equipamento, características das adições minerais utilizadas, os resultados encontrados estão próximos aos valores presentes na literatura (LIN et al., 2021; CARDINAUD et al., 2021).

Quadro 9 – Comparação dos valores de água combinada para o cimento de referência.

Idade	Valores obtidos nesta pesquisa para o cimento CP V – ARI	Valores obtidos por Lin et al. (2021) para o cimento Portland Comum (OPC)	Valores obtidos por Cardinaud et al. (2021) para o cimento CEM I 52.5R
3 dias	20%	17%	16%
7 dias	23%	23%	18%
28 dias	25%	26%	24%

Fonte: Elaborado pela autora, a partir das referências citadas.

Quadro 10 - Comparação dos valores de água combinada para o cimento com composição semelhante ao LC³-50.

Idade	Valores obtidos nesta pesquisa para o cimento C30/L15	Valores obtidos por Lin et al. (2021) para o cimento LC³	Valores obtidos por Cardinaud et al. (2021) para o cimento LC³
3 dias	16%	12,5%	11%
7 dias	19%	16%	15%
28 dias	21 %	18%	18%

Fonte: Elaborado pela autora, a partir das referências citadas.

O teor de água combinada é um indicador associado ao grau de hidratação dos cimentos, estando relacionado com a resistência à compressão, em que, em cimentos com maior teor de água combinada, há uma tendência de resistência à compressão mais elevada (RODRIGUEZ; TOBON, 2020). Parashar e Bishnoi (2021) relacionaram o teor de água combinada com a resistência à compressão, encontrando valores de coeficiente de determinação (R^2) de 0,845 para o LC³, de 0,881 para a combinação de escória de alto-forno e fíler calcário nas proporções do LC³ e de 0,998 para o cimento com 97% de clínquer.

Considerando os teores de água combinada apresentados na Figura 42, espera-se que a resistência a compressão do CP V-ARI seja superior à dos demais cimentos, como de fato foi identificado pelos resultados de resistência à compressão.

Em relação aos cimentos compostos, os teores de água combinada da pasta de cimento são próximos, em que a diferença em todas as idades é de aproximadamente 3g de água combinada para 100g de cimento anidro. A quantificação da água combinada com a utilização de TGA pode conter um erro relativo associado de 5 a 10%, decorrente de problemas na preparação e homogeneidade das amostras e nas medidas realizadas (DESCHNER et al., 2012).

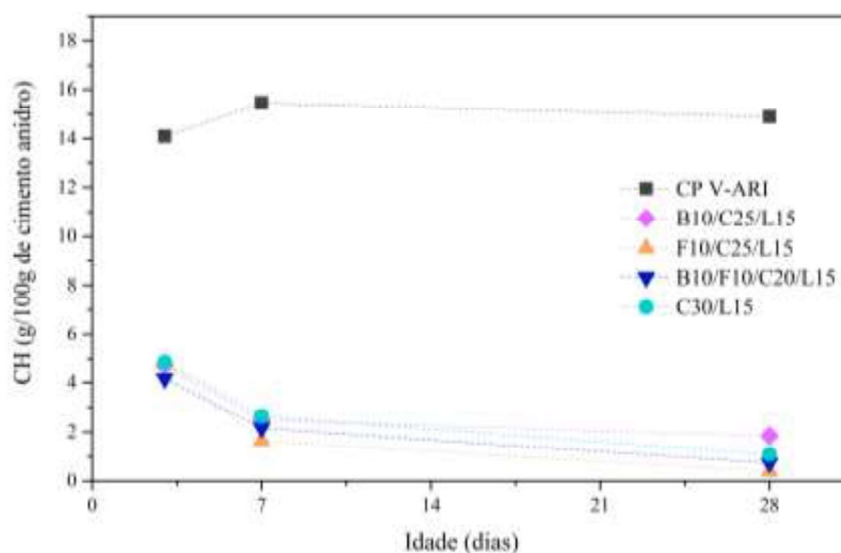
Considerando esse erro associado ao ensaio, os teores de água combinada muito próximos entre os cimentos compostos e o coeficiente de correlação entre teor de água combinada e resistência

à compressão, não se pode afirmar quais desses cimentos tendem a apresentar maiores resistências à compressão. De fato, os resultados de resistência à compressão mostraram valores que se aproximam entre os cimentos, em alguns casos, estando em grupo de resistência à compressão estatisticamente semelhante.

Apesar dos erros associados supracitados, os resultados de TGA corroboram os de resistência à compressão, em que, aos 3 e 7 dias de idade, o cimento B10/F10/C20/L15, cujo teor de água combinada é o menor, também apresenta a menor resistência à compressão. Ao passo que, no cimento C30/L15, o maior teor de água combinada está acompanhado do maior valor de resistência à compressão.

Em todas as idades, o teor de água combinada é superior para a pasta de cimento CP V-ARI, que contém maior teor de clínquer quando comparado aos demais cimentos estudados, corroborando os resultados de Lin et al. (2021) e Cardinaud et al. (2021). Segundo Parashar e Bishnoi (2021), isso ocorre devido a maior disponibilidade de portlandita na pasta de cimento CP V-ARI em relação às pastas dos demais cimentos, estando de acordo com os resultados obtidos na quantificação da portlandita, apresentados na Figura 43.

Figura 43 – Teor de portlandita nos cimentos estudados aos 3, 7, 28 e 91 dias.



Fonte: Elaborado pela autora (2022).

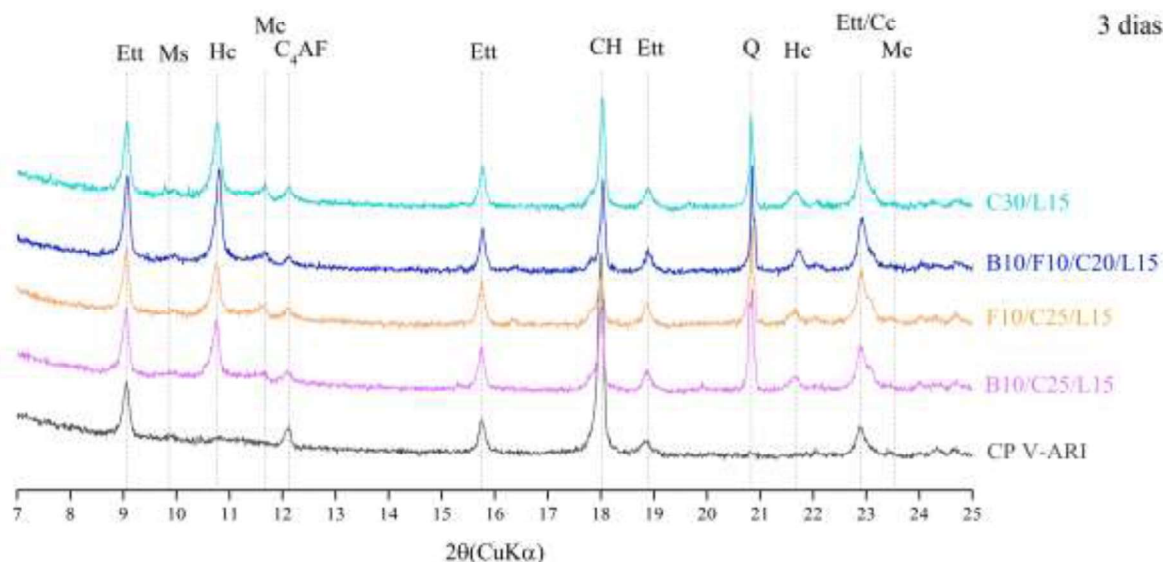
A Figura 43 mostra a evolução da portlandita ao longo da hidratação. Para a pasta de cimento CP V-ARI, o teor de portlandita aumentou de 3 para 7 dias e se manteve aproximadamente constante até os 28 dias. Já nas pastas dos demais cimentos estudados, notou-se uma redução no teor de portlandita de 3 para 28 dias, em decorrência das reações pozolânicas, da solubilização do vidro e da interação entre as adições minerais (CARDINAUD et al., 2021). Comportamento semelhante foi obtido por Antoni et al. (2012).

Dentre as pastas de cimentos estudadas, os valores obtidos para o teor de portlandita foram semelhantes. Considerando que pode haver um erro relativo de 5% na quantificação da portlandita pela TGA (LOTHENBACH; DURDZIŃSKI; DE WEERDT, 2016), não se pode afirmar quais das pastas de cimento apresentam maior teor de portlandita. Os resultados de difração de raios X, a serem discutidos no item 4.3.2, também corroboram essa conclusão.

4.3.2 Difração de Raios X

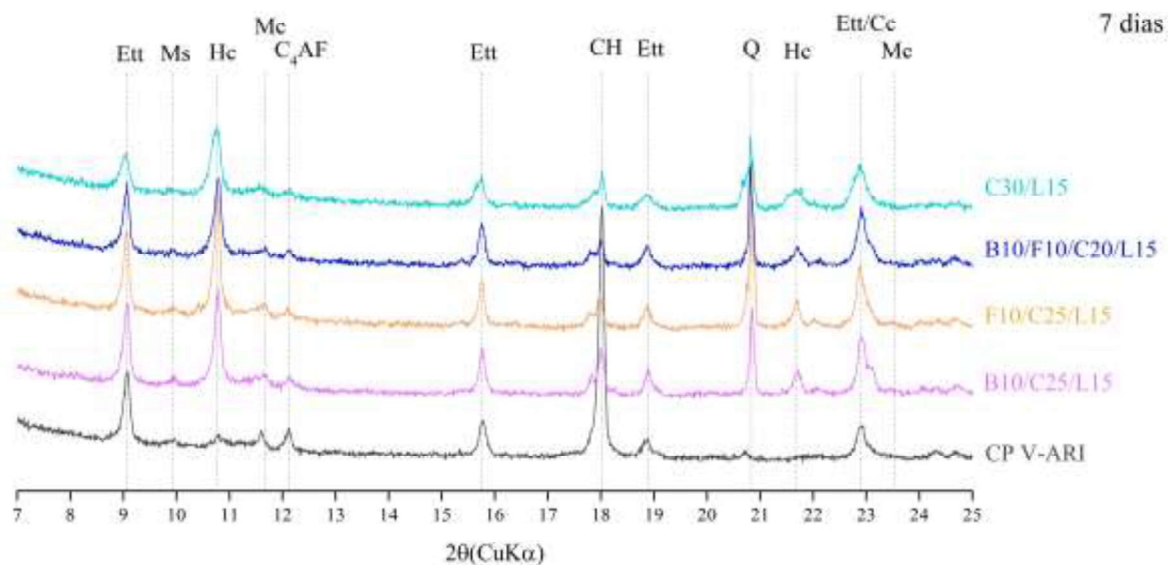
Os difratogramas de raios X dos cimentos estudados são apresentados nas Figura 44 a Figura 47, separados de acordo com a idade de estudo (3, 7, 28 e 91 dias). Os difratogramas apresentam contagem média de 5000 unidades (u.i.). Os principais picos identificados referem-se a: etringita (Ett - PDF 41-1451), portlandita (CH - PDF 04-733), monocarboaluminato (Mc - PDF 01-087-0493), hemicarboaluminato (Hc - PDF 41-0221), ferrita (C_4AF - PDF 01-071-0667), calcita (Cc - PDF 05-586) e quartzo (Q - PDF 46-1045).

Figura 44 – Difratograma de raios X das pastas confeccionadas com os cimentos CP V-ARI, B10/C25/L15, F10/C25/L15, B10/F10/C20/L15 e C30/L15 aos 3 dias de idade.



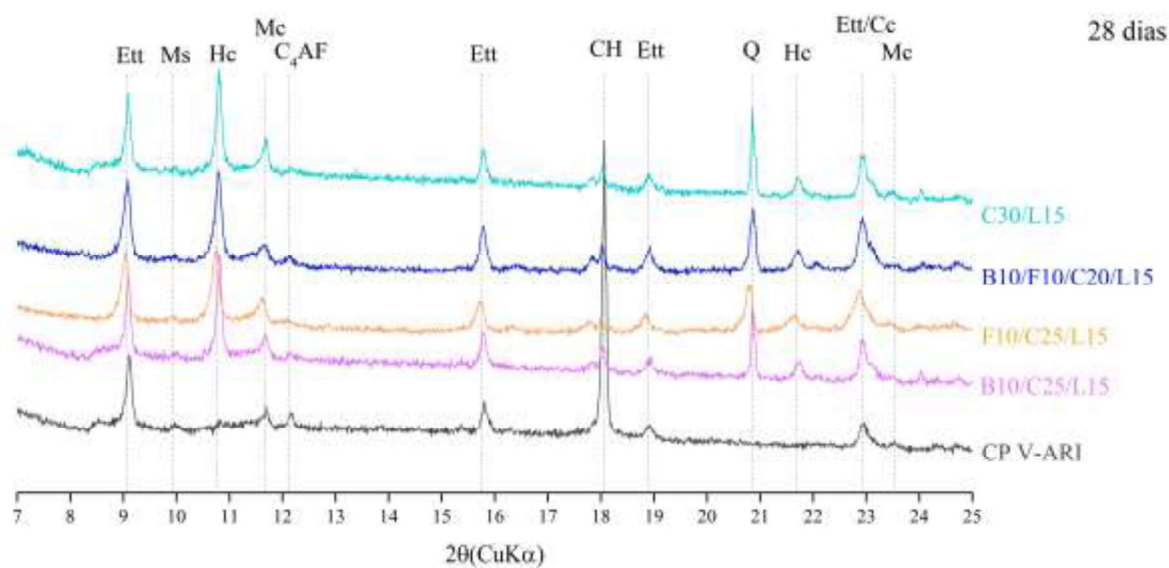
Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 45 - Difratoograma de raios X das pastas confeccionadas com os cimentos CP V-ARI, B10/C25/L15, F10/C25/L15, B10/F10/C20/L15 e C30/L15 aos 7 dias de idade.



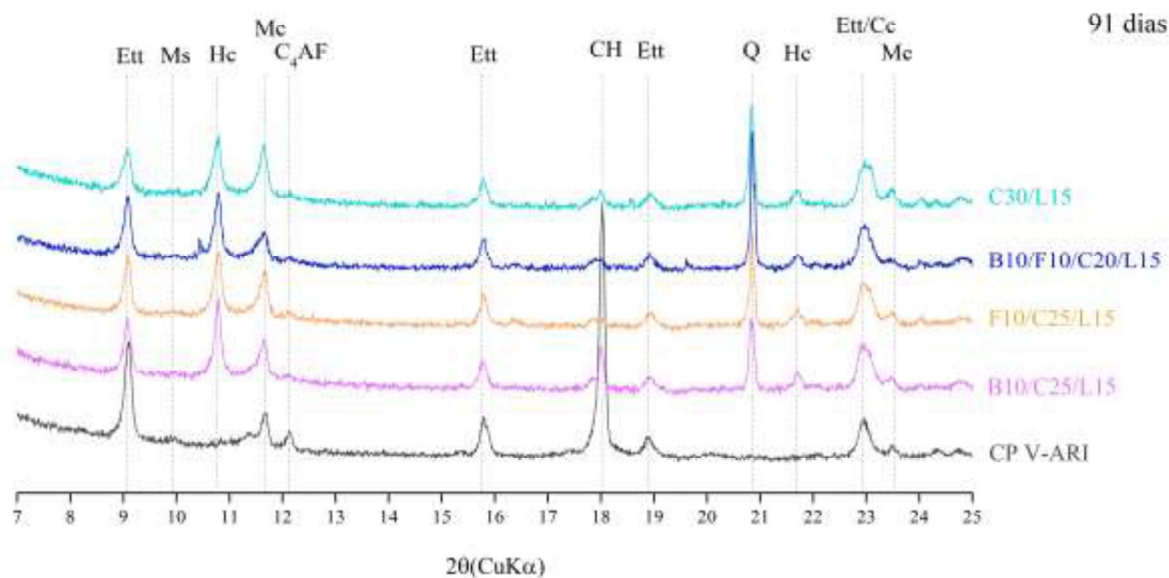
Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 46 - Difratoograma de raios X das pastas confeccionadas com os cimentos CP V-ARI, B10/C25/L15, F10/C25/L15, B10/F10/C20/L15 e C30/L15 aos 28 dias de idade.



Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 47 - Difratoograma de raios X das pastas confeccionadas com os cimentos CP V-ARI, B10/C25/L15, F10/C25/L15, B10/F10/C20/L15 e C30/L15 aos 91 dias de idade.



Fonte: Elaborado pela autora.

A partir das Figura 44 a Figura 47, nota-se que a composição das fases hidratadas da pasta de do cimento CP V-ARI diferiu da composição das fases hidratadas das pastas dos outros quatro cimentos compostos estudados. Com o avanço da idade, o principal pico de difração referente à portlandita aumenta de intensidade na pasta de cimento CP V-ARI, indicando maior quantidade deste hidrato, continuidade do processo de hidratação do clínquer e não ocorrência de reações pozolânicas. Comportamento oposto é observado nas pastas dos cimentos compostos, em que a intensidade do pico de portlandita diminui, devido a utilização desse hidrato nas reações pozolânicas para formação de C-S-H. Esses resultados corroboram os resultados de TGA obtidos aos 3, 7 e 28 dias, em que se observou maior teor de portlandita na pasta do cimento CP V-ARI em relação às dos demais cimentos compostos.

Em todas as idades e para todos os cimentos, não foi identificado pico característico referente ao monossulfoaluminato. Isso ocorre devido à presença de filer calcário na composição de todos os cimentos, que favorece a formação das fases hidratadas hemi e monocarboaluminato (LOTHENBACH et al., 2008). Com a formação das fases carboaluminatos, a disponibilidade de alumina no sistema é reduzida, resultando na estabilização da etringita, impedindo a conversão de etringita em monossulfoaluminato (PARASHAR; BISHNOI, 2021). A estabilização da etringita pode ser identificada nos difratogramas de raios X pelos picos consistentes de etringita em todas as idades (SHAH; PARASHAR; SCOTT, 2022). A formação de carboaluminatos e a estabilização da etringita resulta em aumento do volume total de

hidratos, reduzindo a porosidade, e, por consequência, promovendo o aumento da resistência à compressão (LOTHENBACH et al., 2008).

A ausência de monossulfoaluminato e a presença de fases carboaluminatos também foi identificada por Lothenbach et al. (2008), para pasta formada a partir de um cimento com 4% de filer calcário; por Wang et al. (2021), para pastas de cimentos formados por diversas combinações de escória de alto-forno, argila calcinada e filer calcário; por Avet e Scrivener (2018), para pastas formadas por combinações de argila calcinada e filer calcário. A presença de monossulfoaluminato foi identificada por Lothenbach et al. (2008) em pasta de cimento formado somente por clínquer e sulfato de cálcio e por Wang et al. (2021) para pasta de cimentos somente com adição de escória de alto-forno. Nos cimentos sem a presença de filer calcário, não ocorre a estabilização da etringita formada no início da hidratação, que se converte em monossulfoaluminato, na presença de alumina decorrente do C₃A (BULLARD et al., 2011).

Em todas as idades, também foi verificada a ausência da fase stratilingita. Para que haja formação deste hidrato, é necessário que ocorra excesso de alumina, não incorporada ao C-S-H, e depleção de portlandita. Essas condições são atingidas quando é utilizada argila calcinada com teor de metacaulim acima de 47% e a idade de hidratação é avançada, em torno de 3 anos (ZUNINO; SCRIVENER, 2022), condições que diferem dos materiais empregados nesta pesquisa, em que a argila *in natura* apresenta teor de caulinita de 32%, que quando calcinada, não atinge o teor de 47% de mataculim.

Aos 3 dias, apesar do cimento CP V-ARI conter aproximadamente 6% de filer calcário em sua composição, não foi identificada o pico referente ao hemicarboaluminato, hidrato característico quando há presença de filer calcário no cimento. Ao substituir parcialmente o clínquer por adições minerais ricas em alumina (argila calcinada, escória de alto-forno e cinza volante), é possível verificar a formação de hemicarboaluminato aos 3 dias nas pastas dos cimentos compostos estudados. Isso demonstra que a formação inicial desses hidratos tende a ser decorrente da maior oferta alumina proveniente das adições minerais.

Aos 3 dias, observam-se picos de difração de pequena intensidade referente ao monocarboaluminato em todos os cimentos, com exceção da pasta de cimento do CP V-ARI. Esses picos também foram identificados por Antoni et al. (2012) e Malacarne (2019) em pastas de cimentos LC³, porém não foram identificados por Avet e Scrivener (2018). De acordo com Avet e Scrivener (2018), isso ocorre devido à otimização de gipsita, já que a formação das fases carboaluminatos inicia-se após a depleção do sulfato.

Aos 7 dias, o pico característico do monocarboaluminato passa a ser identificado na pasta do cimento CP V-ARI, estando de acordo com o estudo de Lothenbach et al (2008). Isso demonstra que aos 7 dias, houve a liberação de alumina proveniente do clínquer para a ocorrência das reações juntamente com a calcita oriunda do filer calcário.

Aos 28 dias, em relação ao pico característico da portlandita, nota-se um incremento significativo na pasta do cimento CP V-ARI, ao passo que nas pastas dos cimentos compostos, observou-se um decréscimo de portlandita, corroborando os resultados da quantificação de portlandita pelo TG aos 28 dias. A redução dos picos de portlandita é justificada pela ocorrência das reações pozolânicas (CARDINAUD et al., 2021).

Aos 28 e 91 dias, o pico característico do monocarboaluminato aparece com maior intensidade em relação aos 3 e 7 dias de hidratação em todas as pastas dos cimentos estudados. Nota-se que até 91 dias de hidratação, não ocorreu a completa conversão do hemicarboaluminato em monocarboaluminato, como também foi identificado por Krishnan, Emmanuel e Bishnoi (2019) para o cimento LC³. Segundo esses autores, além da disponibilidade de alumina, fatores como a baixa disponibilidade de portlandita, podem afetar a dissolução da calcita, que impacta na conversão do hemi para monocarboaluminato. De fato, na pasta do cimento CP V-ARI, em que há grande disponibilidade de portlandita, não se observou a presença de hemicarboaluminato, no entanto, nas pastas dos demais cimentos, que contém elevados teores de adições minerais, a disponibilidade de portlandita é baixa e há a coexistência das fases hemi e monocarboaluminato.

Nos estudos de Lin et al. (2021), em cimentos ternários de argila calcinada e filer calcário, quanto maior a quantidade de argila calcinada adicionada, mais evidente tende a ser o pico referente ao hemicarboaluminato. No entanto, pelos difratogramas de raios X das Figura 44 a Figura 47, a intensidade dos picos de hemicarboaluminato se assemelham entre os quatro cimentos compostos estudados. Isso indica que as adições minerais presentes nos demais cimentos, ou seja, a escória de alto-forno e a cinza volante, também atuam como fonte de alumina e contribuem para a formação de hemi e monocarboaluminato. Tal resultado também foi identificado por Parashar e Bishnoi (2021) para cimentos com escória de alto-forno e filer calcário, e por Jiang et al. (2020) para cimentos com cinza volante e filer calcário.

Os difratogramas de raios X obtidos para as pastas do cimento B10/C25/L15 nas idades de 3, 7, 28 e 91 dias estão de acordo com os publicados no estudo de Wang et al. (2021) para pasta de cimento com composição semelhante. Esses autores também identificaram: formação de hemi e monocarboaluminato aos 3 dias, predomínio de monocarboaluminato aos 28 e 91 dias,

estabilização da etringita, ausência de monossulfoaluminato e redução da intensidade do pico característico da portlandita com o avanço da hidratação.

Dixit et al. (2021) estudaram o efeito da inserção de cinza volante em cimentos formados por argila calcinada e filer calcário. Tal combinação se aproxima ao cimento F10/C25/L15. Esses autores concluíram que, na idade de 365 dias, a inserção da cinza volante não altera significativamente a composição das fases das pastas quando se compara à pastas de cimento somente com argila calcinada e filer calcário. Tal resultado está de acordo com os difratogramas de raios X obtidos para o F10/C25/L15 e C30/L15, especialmente aos 91 dias (Figura 47).

Wang et al (2021) estudaram cimentos formados pela combinação de escória de alto-forno, argila calcinada e filer calcário, em diferentes teores de substituição. Esses autores não identificaram diferenças notáveis nos difratograma de raios X quando se alterava o percentual de substituição, pois as variações nos teores em cada composição eram pequenas. Por exemplo, o difratograma de raios X de pasta de cimento com 64% de clínquer, 16% de escória de alto-forno, 13,3% de argila calcinada e 6,7% de filer calcário não apresentou diferenças qualitativas perceptíveis em relação ao difratograma de raios X de pasta de cimento com 48% de clínquer, 12% de escória de alto-forno, 26,7% de argila calcinada e 13,3% de filer calcário.

Esta mesma dificuldade de identificação de diferenças perceptíveis nos difratograma de raios X também ocorreu nesta pesquisa para os quatro cimentos compostos avaliados, uma vez que as variações dos teores de clínquer e das adições minerais foram pequenas, além de ter sido mantida sempre a presença de argila calcinada e filer calcário.

Ao avaliar a resistência à compressão, aos 3 dias de idade, a diferença entre o maior valor obtido, de 27,36 MPa para o cimento C30/L15, e o menor valor, de 22,40MPa para o cimento B10/F10/C20/L15, foi de somente 5 MPa. Este valor é baixo para que sejam notadas alterações significativas no difratogramas de raios X, quando há a ocorrência de reações de mesma natureza, por exemplo, reações pozolânicas e reações da interação entre adições minerais ricas em alumina com filer calcário. Aos 28 e 91 dias, a diferença entre o maior e menor valor de resistência à compressão é ainda menor, dificultando ainda mais a identificação qualitativa de diferenças nos difratogramas de raios X. A utilização de técnicas quantitativas, como o refinamento de Rietveld, contribuiria para um melhor entendimento e identificação de diferenças entre os cimentos compostos estudados.

4.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS SOBRE O CAPÍTULO

Neste capítulo foram apresentados e discutidos os resultados obtidos ao longo desta pesquisa. Nos indicadores de desempenho mecânico, o cimento que teve melhor desempenho foi o CP-ARI, no entanto, esse cimento apresenta o pior desempenho ambiental. Dentre os cimentos compostos estudados, o desempenho mecânico e ambiental varia de acordo com a idade e com a combinação de adições minerais. Aos 3 e 7 dias, predomina-se a influência da argila calcinada, fazendo com que o cimento C30/L15 obtivesse a maior resistência à compressão e a combinação de argila calcinada e filer calcário apresentasse a melhor eficiência cimentícia. No entanto, aos 28 e 91 dias, a influência da escória de alto-forno e da cinza volante se torna mais significativa, fazendo com que o cimento B10/F10/C20/L15 apresentasse o melhor desempenho mecânico, tanto relacionado com a resistência à compressão, quanto à eficiência cimentícia dessa combinação de adições minerais,

Numa análise integrada, o cimento B10/F10/C20/L15, que apresentou melhor desempenho ambiental em todas as idades, obteve pior desempenho mecânico aos 3 e 7 dias, situação que se inverte aos 28 e 91 dias, quando esse cimento passa a unir o melhor desempenho ambiental com o melhor desempenho mecânico.

O Quadro 11 mostra os principais resultados obtidos para cada um dos itens avaliados: resistência à compressão, eficiência cimentícia, intensidade de emissões de GEE, intensidade de clínquer, termogravimetria e difração de raios X.

Quadro 11 - Quadro resumo da descrição dos resultados.

Item avaliado	Principais resultados
Resistência à compressão	<ul style="list-style-type: none"> - Os cimentos compostos atingem os requisitos normativos referentes à resistência à compressão; - Maior desenvolvimento da resistência à compressão de 3 para 28 dias; - C30/L15 apresenta os maiores valores de resistência à compressão aos 3 e 7 dias; - B10/F10/C20/L15 apresenta o maior valor de resistência à compressão aos 28 dias; - Os cimentos são potenciais alternativas para o uso na indústria de cimento.
Eficiência cimentícia	<ul style="list-style-type: none"> - Combinação de argila calcinada e fíler calcário apresenta maior eficiência cimentícia aos 7 dias; - Combinação de escória de alto-forno, cinza volante, argila calcinada e fíler calcário apresenta destaque pela evolução da eficiência cimentícia com o avanço da idade, saindo de pior valor aos 7 dias para o melhor valor aos 28 dias;
Intensidade de emissões de GEE por tonelada de cimento	<ul style="list-style-type: none"> - Redução da intensidade de emissões de GEE com o avanço da idade; - Cimentos compostos apresentam 90% a 94% da intensidade de emissões de GEE do CP V-ARI aos 3 dias e 65% a 84% da intensidade de GEE do CP V-ARI aos 28 dias; - Destaque: cimento B10/F10/C20/L15.
Intensidade de clínquer	<ul style="list-style-type: none"> - Destaque: cimento B10/F10/C20/L15.
Termogravimetria	<ul style="list-style-type: none"> - Para os cimentos compostos houve redução da portlandita e aumento da água combinada com o avanço da idade; - Como a composição dos cimentos possuem pouca alteração de percentual, a quantificação da portlandita e da água combinada também apresentaram valores próximos.
Difração de raios X	<ul style="list-style-type: none"> - Identificação de hidratos característicos; - Presença de hemi e monocarboaluminato em todos os cimentos, sendo que aos 91 dias, o pico do monocarboaluminato é mais intenso; - Estabilização da etringita; - Poucas diferenças qualitativas perceptíveis nos difratograma de raios X pois as variações dos teores de clínquer e das adições minerais foram pequenas.

Fonte: Elaborado pela autora

5 CONCLUSÕES

Num cenário mundial em que há necessidade de redução das emissões de GEE oriundas da indústria cimentícia, estudos que alinhem a avaliação de desempenho ambiental e desempenho técnico de diferentes composições de cimentos são fundamentais. Nesta abordagem, o uso de adições como substitutos parciais do clínquer desponta como alternativa com grande potencial.

Nesta pesquisa, foram avaliados quatro cimentos compostos, explorando formulações que combinam diferentes adições minerais. A utilização de argila calcinada e filer calcário, nas proporções de 2:1, é uma alternativa mundialmente estudada na família de cimentos do tipo LC³, devido à ampla disponibilidade das matérias-primas, redução das emissões de GEE e obtenção de desempenho mecânico similar a cimentos com teores de clínquer mais elevados. Essas duas adições minerais foram consideradas como base para a formulação dos outros três cimentos, sendo dois cimentos quaternários, com inserção de escória de alto-forno ou de cinza volante, adições minerais já utilizadas nas indústrias de cimento, e um cimento com multi-adições, formado pela combinação das quatro adições minerais estudadas.

A avaliação dos cimentos se deu por meio do uso de dois indicadores de desempenho mecânico (resistência à compressão e fator de eficiência cimentícia), três indicadores de desempenho ambiental (emissões de GEE (em CO_{2eq}) por tonelada de cimento, intensidade de emissões de GEE por tonelada de cimento (em kg CO_{2eq}/MPa) e intensidade de clínquer (em (kg/m³)/MPa) e por meio da avaliação da microestrutura, com a utilização de análises termogravimétricas e difração de raios X.

Na avaliação do desempenho mecânico dos cimentos compostos, considerando a resistência à compressão nas idades de 3 e 7 dias, o cimento C30/L15 mereceu destaque por apresentar as maiores resistências à compressão. No entanto, aos 28 e 91 dias, o destaque foi para o cimento B10/F10/C20/L15, que, com apenas 40% de clínquer, obteve maior ganho de resistência à compressão, saindo da menor resistência à compressão, aos 3 dias, para a maior, aos 28 dias.

Os cimentos compostos estudados não atingiram os valores de resistência à compressão do cimento CP V-ARI ensaiado, possivelmente porque a argila utilizada para a fabricação da argila calcinada apresentava teor de caulinita de 32% e temperatura de calcinação entre 450-500°C, que são inferiores aos recomendados na literatura. No entanto, os cimentos compostos estudados atenderam aos critérios e requisitos da ABNT NBR 16697:2018 relacionados à resistência à compressão do cimento CP V-ARI aos 3 e 7 dias de idade, além de atender também

à classe 40 dos cimentos CP II-Z 40, CP III e CP IV, demonstrando um potencial a ser explorado para uso de argilas com menores teores de caulinita para produção de cimentos.

Em relação ao indicador de eficiência cimentícia, para a idade de 7 dias, o destaque foi para a combinação de adições minerais de argila calcinada e fíler calcário presente no cimento C30/L15, seguido pela combinação de escória de alto-forno, argila calcinada e fíler calcário, presente no cimento B10/C25/L15. Já aos 28 dias, a combinação de adições minerais que apresentou a maior eficiência cimentícia foi a do cimento B10/F10/C20/L15. Esses resultados comprovaram que a argila calcinada influencia na eficiência cimentícia do respectivo conjunto de adições minerais principalmente nas idades iniciais, ao passo que, a escória de alto-forno e a cinza volante, nas idades mais avançadas.

O indicador de desempenho ambiental que relaciona as emissões de GEE para cada tonelada de cimento demonstrou que os cimentos compostos estudados são possíveis alternativas para mitigar, em média, 40% das emissões de GEE por tonelada de cimento, quando comparado às emissões de GEE por tonelada de cimento CP V-ARI. Apesar de comunicares categorias de impacto ambiental diferentes, o indicador de intensidade de clínquer apresentou o mesmo comportamento que o de intensidade de emissões de GEE por tonelada de cimento.

Apesar dos cimentos apresentarem composições diferentes, os efeitos na resistência à compressão foram pequenos, tanto que alguns cimentos pertencem a grupos com resistência à compressão estatisticamente semelhantes, principalmente aos 28 e 91 dias de idade. No entanto, nos cimentos B10/C25/L15, F10/C25/L15 e B10/F10/C20/L15, como houve redução no teor de clínquer e substituição de argila calcinada por escória de alto-forno e/ou cinza volante, cuja contribuição nas emissões de GEE é inferior, o desempenho ambiental desses três cimentos é superior ao do C30/L15, quando avaliado pelo indicador de intensidade de emissões de GEE por tonelada de cimento e pelo indicador de intensidade de clínquer.

Ainda que a disponibilidade da escória de alto-forno e da cinza volante não seja suficiente para suprir a demanda de produção cimento nos moldes atuais, essa pesquisa demonstrou que essas adições minerais podem ser utilizadas em formulações otimizadas, juntamente com a argila calcinada e o fíler calcário, conforme evidenciado pelos indicadores ambientais e de desempenho mecânico.

Para os três indicadores de desempenho ambiental, o cimento B10/F10/C20/L15 foi o que apresentou os menores valores, tendo, portanto, melhor desempenho ambiental. No indicador de emissões de GEE por tonelada de cimento, a utilização do cimento B10/F10/C20/L15

permite evitar aproximadamente 48% das emissões de GEE por tonelada de cimento quando comparado ao cimento CP-V ARI. No entanto, na avaliação conjunta com os indicadores de desempenho mecânico, o cimento B10/F10/C20/L15 apresentou a pior eficiência cimentícia aos 7 dias, demonstrando a relevância da análise com indicadores multidimensionais. Cabe ressaltar a importância da utilização de indicadores de durabilidade, que não foi objeto dessa pesquisa, mas é essencial para análises integradas de desempenho.

Em relação à avaliação da microestrutura, com a quantificação da água combinada e da portlandita, identificou-se a ocorrência das reações pozolânicas em todos os cimentos compostos, devido à redução da quantidade de portlandita e aumento da quantidade de água combinada, acompanhando o ganho de resistência à compressão entre 3 e 28 dias.

Com a inserção de escória de alto-forno e/ou cinza volante, mantendo-se a presença de argila calcinada e filer calcário na composição dos cimentos, não foi possível identificar diferenças significativas entre os difratogramas de raios X das pastas dos cimentos compostos estudados em cada idade avaliada. Para os quatro cimentos, observou-se: presença de hemicarboaluminato aos 3 dias, redução da quantidade de portlandita e picos consistentes de etringita ao longo das idades, formação mais pronunciada de monocarboaluminato aos 28 e 91 dias de idade. A utilização de técnicas de análises quantitativas, como o refinamento de Rietveld, contribuiria para um melhor entendimento e identificação de diferenças dos produtos hidratados conforme a composição dos cimentos.

Os resultados obtidos comprovaram o efeito sinérgico entre as adições minerais e como este pode ser explorado na obtenção de cimentos com menores impactos ambientais e que atendam aos requisitos técnicos necessários para a produção e utilização no mercado, bem como às exigências normativas. Além disso, evidenciam o benefício e a importância de utilizar análises multidimensionais, que combinem indicadores de desempenho mecânico, de desempenho ambiental e de durabilidade para o desenvolvimento e seleção de cimentos que atendam aos requisitos de sustentabilidade e de durabilidade/vida útil de estruturas de concreto armado.

Considerando as limitações desta pesquisa, os resultados obtidos podem ser complementados e ampliados com avanços em questões relevantes em pesquisas futuras tais como:

- Verificação da composição química e mineralógica do cimento CP V-ARI e da gipsita, por meio de ensaios laboratoriais a fim de complementar as informações do fabricante;
- Realização de ensaio de área superficial específica (BET) das adições minerais e dos cimentos compostos para complementar a discussão dos resultados;

- Utilização do refinamento de Rietveld e a metodologia PONKCS para avaliar quantitativamente os hidratos formados nos cimentos compostos estudados;
- Avaliar a influência do elevado teor de adições minerais em indicadores de durabilidade, como porosidade, profundidade de carbonatação, coeficiente de difusão de cloretos; resistência ao ataque de sulfatos, resistividade elétrica, dentre outros;
- Avaliar a influência das combinações de adições minerais na cinética de hidratação dos cimentos compostos;
- Avaliar a influência das combinações de adições minerais no comportamento reológico das pastas de cimentos;
- Avaliar o teor de gipsita ótimo a ser adicionado em cada cimento para o balanço de sulfatos ideal;
- Avaliar a influência da argila calcinada produzida a partir de argila com maiores teores de caulinita e calcinadas em temperaturas recomendadas pela literatura nas características dos cimentos estudados;

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADU-AMANKWAH, S.; ZAJAC, M.; STABLER, C.; LOTHENBACH, B.; BLACK, L. Influence of limestone on the hydration of ternary slag cements. **Cement and Concrete Research**, v. 100, p. 96-109, 2017.

ALUJAS, A.; FERNÁNDEZ, R.; QUINTANA, R.; SCRIVENER, K. L.; MARTIRENA, F. Pozzolanic reactivity of low grade kaolinitic clays: Influence of calcination temperature and impact of calcination products on OPC hydration. **Applied Clay Science**, v. 108, p. 94-101, 2015.

ANDRADE NETO, J. S.; DE LA TORRE, A. G.; KIRCHHEIM, A. P. Effects of sulfates on the hydration of Portland cement – A review. **Construction and Building Materials**, v. 279, p. 122428, 2021.

ANTONI, M.; ROSSEN, J.; MARTIRENA, F.; SCRIVENER, K. Cement substitution by a combination of metakaolin and limestone. **Cement and Concrete Research**, v. 42, p. 1579-1589, 2012.

ARORA, A.; SANT, G.; NEITHALATH, N. Ternary blends containing slag and interground/blended limestone: Hydration, strength, and pore structure. **Construction and Building Materials**, v. 102, p. 113-124, 2016.

ARVANITI, E. C.; JUENGER, M. C. G.; BERNAL, S. A.; DUCHESNE, J.; COURARD, L.; LEROY, S.; PROVIS, J. L.; KLEMM, A.; DE BELIE, N. Physical characterization methods for supplementary cementitious materials. **Materials and Structures**, v. 48, p. 3675-3686, 2015.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND; SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DO CIMENTO. **Low-Carbon Technology for the Brazilian Cement Industry**, SNIC, Rio de Janeiro. 2019.

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

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

_____. **NBR 7215: Cimento Portland – Determinação da resistência à compressão**. Rio de Janeiro. ABNT, 1996

_____. **NBR 11579: Cimento Portland – Determinação do índice de finura por meio da peneira 75 µm (nº 200).** Rio de Janeiro. ABNT, 2013.

_____. **NBR 11582: Cimento portland - Determinação da expansibilidade Le Chatelier.** Rio de Janeiro. ABNT, 2016.

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

_____. **NBR 15895: Materiais pozolânicos – Determinação do teor de hidróxido de cálcio fixado – Método Chapelle Modificado.** Rio de Janeiro. ABNT, 2010.

_____. **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. ABNT, 2010.

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

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

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

_____. **NBR NM 14: Cimento Portland – Análise química – Método de arbitragem para determinação de dióxido de silício, óxido férrico, óxido de alumínio, óxido de cálcio e óxido de magnésio.** Rio de Janeiro. ABNT, 2012

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

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

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

ASTM STANDARD C595. Standard specification for blended hydraulic cements. West Conshohocken, PA: ASTM International, 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.

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

AVET, F. **Investigation of the grade of calcined clays used as clinker substitute in Limestone Calcined Clay Cement (LC³)**. Lausanne, 2017. Tese (Doutorado), Programme Doctoral En Science Et Génie Des Matériaux, École Polytechnique Fédérale De Lausanne, 2017.

BARBALHO, E. A.; SILVA, E. F. RÊGO, J. H. S. Estudo da proporção de argila calcinada e filer calcário no cimento LC3 para diferentes teores de substituição. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 25, p. 12578, 2020.

BATTAGIN, A. F. Cimento Portland. In: ISAIA, G. C. (Editor). **Concreto: Ciência e Tecnologia**. 1. ed. São Paulo: IBRACON, 2011.

BENTZ, D.P.; FERRARIS, C.F.; JONES, S.Z.; LOOTENS, D. ZUNINO, F. Limestone and silica powder replacements for cement: Early-age performance. **Cement and Concrete Composites**, v. 78, p. 43-56, 2017.

BERODIER, E.; SCRIVENER, K. Evolution of pore structure in blended systems. **Cement and Concrete Research**, v. 73, p. 25-35, 2015.

BRIKI, Y.; ZAJAC, M.; BEN HABA, M.; SCRIVENER, K. Impact of limestone fineness on cement hydration at early age. **Cement and Concrete Research**, v. 147, p. 106515, 2021.

BOHAC, M.; PALOU, M.; NOVOTNY, R.; MASILKO, J.; VSIANSKY, D.; STANEK, T. Investigation on early hydration of ternary Portland cement-blast-furnace slag–metakaolin blends. **Construction and Building Materials**, v. 64, p. 333-341, 2014.

BOLOMEY, J. Granulation et prevision de la resistance probable des betons. Bull. **Tech. Suisse Romande** 62, 73e78, 1936.

BULLARD, J. W.; JENNINGS, H. M.; LIVINGSTON, R. A.; NONAT, A.; SCHERER, G. W.; SCHWEITZER, J. S.; SCRIVENER, K. L.; THOMAS, J. J. Mechanisms of cement hydration. **Cement and Concrete Research**, v. 41, p. 1208-1223, 2011.

- CARDINAUD, G.; ROZIÈRE, E.; MARTINAGE, O.; LOUKILI, A.; BARNES-DAVIN, L.; PARIS, M.; DENELEE, D. Calcined clay – Limestone cements: Hydration processes with high and low-grade kaolinite clays. **Construction and Building Materials**, v. 277, p. 122271, 2021.
- CASCUDO, O.; PIRES, P.; CARASEK, H.; DE CASTRO, A.; LOPES, A. Evaluation of the Pore Solution of Concretes with Mineral Additions Subjected to 14 Years of Natural Carbonation. **Cement and Concrete Composite**, v. 115, p. 103858, 2021.
- CINCOTTO, M. A. Reações de Hidratação e Pozolánicas. In: ISAIA, G. C. (Editor). **Concreto: Ciência e Tecnologia**. 1. ed. São Paulo: IBRACON, 2011.
- ÇETIN, C.; ERDOĞAN, S. T.; TOKYAY, M. Effect of particle size and slag content on the early hydration of interground blended cements. **Cement and Concrete Composites**, v. 67, p. 39-49, 2016.
- DAMINELI, B. L.; KEMEID, F. M.; AGUIAR, P. S.; JOHN, V. M. Measuring the eco-efficiency of cement use. **Cement and Concrete Composites**, v. 32, p. 555-562, 2010.
- DANNER, T.; NORDEN, G.; JUSTNES, H. Characterisation of calcined raw clays suitable as supplementary cementitious materials. **Applied Clay Science**, v. 162, p. 391-402, 2018.
- DESCHNER, F.; WINNEFELD, F.; LOTHENBACH, B.; SEUFERT, S.; SCHWESIG, P.; DITTRICH, S.; GOETZ-NUNHOEFFER, F.; NEUBAUER, J. Hydration of Portland cement with high replacement by siliceous fly ash. **Cement and Concrete Research**, v. 42, p. 1389-1400, 2012.
- DE WEERDT, K.; HAHN, M. B.; LE SAOUT, G.; KJELLEN, K. O.; JUSTNES, H.; LOTHENBACH, B. Hydration mechanisms of ternary Portland cements containing limestone powder and fly ash. **Cement and Concrete Research**, v. 41, p. 279-291, 2011a.
- DE WEERDT, K.; KJELLEN, K. O.; SELLEVOLD, E.; JUSTNES, H. Synergy between fly ash and limestone powder in ternary cements. **Cement and Concrete Composites**, v. 33, p. 30-38, 2011b.
- DHANDAPANI, Y.; SANTHANAM, M. Assessment of pore structure evolution in the limestone calcined clay cementitious system and its implications for performance. **Cement and Concrete Research**, v. 84, p. 36-47, 2017.
- DHANDAPANI, Y.; SAKTHIVEL, T.; SANTHANAM, M.; GETTU, R.; PILLAI, R. G. Mechanical properties and durability performance of concretes with Limestone Calcined Clay Cement (LC3). **Cement and Concrete Research**, v. 107, p. 136-151, 2018.

DIXIT, A.; DU, H.; DANG, J.; PANG, S. D. Quaternary blended limestone-calcined clay cement concrete incorporating fly ash. **Cement and Concrete Composites**, v. 123, p. 104174, 2021.

DURDZINSKI, P. T.; BEN HAHA, M.; ZAJAC, M.; SCRIVENER, L. K. Phase assemblage of composite cements. **Cement and Concrete Research**, v. 99, p. 172-182, 2017.

EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION (CEN). prEN 197-1: 2019. **Cement – Part 1: Composition, specifications and conformity criteria for common cements**. Brussels, Belgium, 2019.

EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION (CEN). EN 206:2013 **Concrete. Specification, performance, production and conformity**. Brussels, Belgium, 2013.

FERNÁNDEZ, A.; GARCÍA CALVO, J. L.; ALONSO, M. C. Ordinary Portland Cement composition for the optimization of the synergies of supplementary cementitious materials of ternary binders in hydration processes. **Cement and Concrete Composites**, v. 89, p. 238-250, 2018.

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

FERREIRO, S., HERFORT, D., DAMTOFT, J. S. Effect of Raw Clay Type, Fineness, Water-To-Cement Ratio and Fly Ash Addition on Workability and Strength Performance of Calcined Clay - Limestone Portland. **Cement and Concrete Research**, v. 101, p. 1-12, 2017.

GRABIEC, A. M.; ZAWAL, D.; SZULC, J. Influence of type and maximum aggregate size on some properties of high-strength concrete made of pozzolana cement in respect of binder and carbon dioxide intensity indexes. **Construction and Building Materials**, V. 98, P. 17- 21, 2015.

GCCA (Global Cement and Concrete Association). Concrete Future: **The GCCA 2050 Cement and Concrete Industry Roadmap for Net Zero Concrete**, GCCA, Londres, 2021.

GENG, G.; MYERS, R. J.; YU, Y. S.; SHAPIRO, D. A.; WINARSKI, R.; LEVITZ, P. E.; KILCOYNE, D. A. L.; MONTEIRO, P. J. M. Synchrotron X-ray nanotomographic and spectromicroscopic study of the tricalcium aluminate hydration in the presence of gypsum. **Cement and Concrete Research**, v. 111, p. 130-137, 2018.

GIERGICZNY, Z. Fly ash and slag. **Cement and Concrete Research**, v. 124, p. 105826, 2019.

HANNESSON, G.; KUDER, K.; SHOGREN, R.; LEHMAN, D. The influence of high volume of fly ash and slag on the compressive strength of self-consolidating concrete. **Construction and Building Materials**, v. 30, p. 161-168, 2012.

HE, C; OSBAECK, B.; MAKOVICKY, E. Pozzolanic reactions of six principal clay minerals: Activation, reactivity assessments and technological effects. **Cement and Concrete Research**, v. 25, p. 1691, 1995.

HOLLANDERS, S.; ADRIAENS, R.; SKIBSTED, J.; CIZER, Ö.; ELSSEN, J. Pozzolanic reactivity of pure calcined clays. **Applied Clay Science**, v. 132-133, p.552-560, 2016.

HU, C. Microstructure and mechanical properties of fly ash blended cement pastes. **Construction and Building Materials**, v. 73, p. 618-625, 2014.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION - ISO. **Sustainability in building construction Sustainability indicators - Part 1: Framework for development of indicators for buildings - ISO/TS 21929-1**, Genève, Switzerland, 2006.

IPAVEC, A.; GABROVŠEK, R.; VUK, T.; KAUCIC, V.; MACEK, J.; MEDEN, A. Carboaluminate phases formation during the hydration of calcite-containing Portland cement. **Journal of American Ceramic Society**, v. 94, p. 1238–1242, 2011.

JANSEN, D.; NABER, Ch.; ECTORS, D.; LU, Z.; KONG, X. M.; GOETZ-NEUNHOEFFER, F.; NEUBAUER, J. The early hydration of OPC investigated by in-situ XRD, heat flow calorimetry, pore water analysis and ¹H NMR: Learning about adsorbed ions from a complete mass balance approach. **Cement and Concrete Research**, v. 109, p. 230-242, 2018.

JIANG, D.; LI, X.; LV, Y.; ZHOU, M.; HE, C.; JIANG, W.; LIU, Z.; LI, C. Utilization of limestone powder and fly ash in blended cement: Rheology, strength and hydration characteristics. **Construction and Building Materials**, v. 232, p. 117228, 2020.

JUENGER, M. C. G.; SNELLINGS, R.; BERNAL, S. A. Supplementary cementitious materials: New sources, characterization, and performance insights. **Cement and Concrete Research**, v. 122, p. 257-273, 2019.

JUENGER, M. C. G.; MONTEIRO, P. J. M.; GARTNER, E. M. In situ imaging of ground granulated blast furnace slag hydration. **Journal of Materials Science**, v. 41, p. 7074-7081, 2006.

JUENGER, M. C. G.; SIDDIQUE, R. Recent advances in understanding the role of supplementary cementitious materials in concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 78, p. 71-80, 2015.

JUILLAND, P.; GALLUCCI, E.; FLATT, R.; SCRIVENER, K. Dissolution theory applied to the induction period in alite hydration. **Cement and Concrete Research**, v. 40, p. 831-844, 2010.

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

KOCABA, V. **Development and Evaluation of Methods to Follow Microstructural Development of Cementitious Systems Including Slags**, Lausanne, 2009. Tese (Doutorado), Programme Doctoral En Science Et Génie Des Matériaux da École Polytechnique Fédérale De Lausanne, 2009.

KOLANI, B.; BUFFO-LACARRIÈRE, L.; SELIER, A.; ESCADEILLAS, G.; BOUTILLON, L.; LINGER, L. Hydration of slag-blended cements. **Cement and Concrete Composites**, v. 34, p. 1009-1018, 2012.

LI, L. G.; ZHUO, Z. Y.; KWAN, A. K.H.; ZHANG, T. S.; LU, D. G. Cementing efficiency factors of ceramic polishing residue in compressive strength and chloride resistance of mortar. **Powder Technology**, v. 367, p. 163-171, 2020.

LIN, R. S.; LEE, H. S.; HAN, Y.; WANG, X. Y. Experimental studies on hydration–strength–durability of limestone-cement-calcined Hwangtoh clay ternary composite. **Construction and Building Materials**, v. 269, p. 121290, 2021.

LINS, D. N. **Análise da resistência à compressão do cimento LC³ e a influência das adições minerais em seu desempenho**. Distrito Federal. Dissertação (Mestrado), Programa de Pós-Graduação em Estruturas e Construção Civil, Universidade de Brasília (DF), 141p., 2017.

LOLLINI, F.; REDAELLI, E.; BERTOLINI, L. A study on the applicability of the efficiency factor of supplementary cementitious materials to durability properties. **Construction and Building Materials**, v.120, p. 284-292, 2016.

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

LOTHENBACH, B.; DURDZINSKI, P.; DE WEERDT, K. Thermogravimetric analysis. In: SCRIVENER, K.; SNELLINGS, R.; LOTHENBACH, B. **A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials**. 1. ed. Boca Raton: CRC Press, 2016.

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

MAGALHÃES, M. S.; FALESCHINI, F.; PELLEGRINO, C.; BRUNELLI, K. Cementing efficiency of electric arc furnace dust in mortars. **Construction and Building Materials**, v. 157, p. 141-150, 2017.

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

MARKANDEYA, A.; SHANAHAN, N.; GUNATILAKE, D. M.; RIDING, K. A.; ZAYED, A. Influence of slag composition on cracking potential of slag-portland cement concrete. **Construction and Building Materials**, v. 164, p. 820-829, 2018.

MASSAZZA, F. Pozzolana and Pozzolanic Cements. In: HEWLETT, P. C. **Lea's Chemistry of Cement and Concrete**. 4. Ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2001, Cap. 10, p. 471-635.

MEDJIGBODO, G.; ROZIÈRE, EM.; CHARRIER, K.; IZORET, L.; LOUKILI, A. Hydration, shrinkage and durability of ternary binders containing Portland cement, limestone filler and metakaolin. **Construction and Building Materials**, v. 183, p. 114-126, 2018.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P.J. M. **Concreto: Microestrutura, Propriedades e Materiais**. 2ª ed. São Paulo: IBRACON, 2014.

MENDES, A. A. F.; PAGIO, M. Z.; BATTAGIN, A. F.; SAADE, M. R. M.; GOMES, V.; SILVA, M. G. A contribuição das adições minerais para redução das emissões de gases de efeito estufa da indústria de cimento brasileira em 2050. In: **61º Congresso Brasileiro do Concreto**. Fortaleza, IBRACON, 2019.

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

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

MOGHADDAM, F.; SIRIVIVATNANON, V.; VESSALAS, K. The effect of fly ash fineness on heat of hydration, microstructure, flow and compressive strength of blended cement pastes. **Case Studies in Construction Materials**, v. 10, p. e00218, 2019.

MOON, G. D.; OH, S.; CHOI, Y. C. Effects of the physicochemical properties of fly ash on the compressive strength of high-volume fly ash mortar. **Construction and Building Materials**, v. 124, p. 1072-1080, 2016.

MOREIRA, C. REGO, J. H. S. Efeito do teor de gipsita na resistência à compressão do cimento LC³. **Revista Matéria**, v. 25, p. 12575, 2020.

NEVILLE, A. M. **Propriedades do Concreto**. 5 ed. Porto Alegre: Bookman, 2016.

OUZIA, A.; SCRIVENER, K. The needle model: A new model for the main hydration peak of alite. **Cement and Concrete Research**, v. 115, p. 339-360, 2019.

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.

PANESAR, D. K.; ZHANG, R. Performance comparison of cement replacing materials in concrete: Limestone fillers and supplementary cementing materials – A review. **Construction and Building Materials**, v. 251, p. 118866, 2020.

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

PUERTA-FALLA, G.; BALONIS, M.; LE SAOUT, G.; FALZONE, G.; ZHANG, C.; NEITHALATH, N.; SANT, G. Elucidating the Role of the Aluminous Source on Limestone Reactivity in Cementitious Materials. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 98, p. 4076-4089, 2015.

RAM, K.; SERDAR, M.; LONDONO-ZULUAGA, D.; SCRIVENER, K. The effect of pore microstructure on strength and chloride ingress in blended cement based on low kaolin clay. **Case Studies in Construction Materials**, v. 17, p. e01242, 2022.

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.

RODRIGUEZ, C.; TOBON, J. I. Influence of calcined clay/limestone, sulfate and clinker proportions on cement performance, **Construction and Building Materials**, v. 251, p. 119050, 2020.

RODRIGUES, A. L. M. V; MENDES, A. A. F; GOMES, V.; BATTAGIN, A. F.; SAADE, M. R. M.; SILVA, M. G. Environmental and Mechanical Evaluation of Blended Cements With High Mineral Admixture Content. **Frontiers in Materials**, 2022.

SACA, N.; GEORGESCU, M. Behavior of ternary blended cements containing limestone filler and fly ash in magnesium sulfate solution at low temperature. **Construction and Building Materials**, v. 71, p246-253, 2014.

SALAS, D. A.; RAMIREZ, A. D.; RODRÍGUEZ, C. R.; PETROCHE, D. M.; BOERO, A. J.; DUQUE-RIVERA, J. Environmental impacts, life cycle assessment and potential improvement measures for cement production: a literature review. **Journal of Cleaner Production**, v. 113, p. 114-122, 2016.

SÁNCHEZ BERRIEL, S.; FAVIER, A.; ROSA DOMÍNGUEZ, E.; SÁNCHEZ MACHADO, I. R.; HEIERLI, U.; SCRIVENER, K.; MARTIRENA HERNÁNDEZ, F.; HABERT, G. Assessing the environmental and economic potential of Limestone Calcined Clay Cement in Cuba. **Journal of Cleaner Production**, v. 124, p. 361-369, 2016.

SHAH, V.; PARASHAR, A.; SCOTT, A. Understanding the importance of carbonates on the performance of Portland metakaolin cement. **Construction and Building Materials**, v. 319, p. 126155, 2022.

SHAH, V; BISHNOI, S. Carbonation resistance of cements containing supplementary cementitious materials and its relation to various parameters of concrete. **Construction and Building Materials**, v. 178, p. 219-232, 2018.

SIDERIS K.; JUSTNES H. J.; SOUTSOS M.; SUI T.; **Fly Ash**. In De BELIE N.; SOUTSOS M. GRUYAERT E. Properties of Fresh and Hardened Concrete Containing Supplementary Cementitious Material, RILEM UK V 25, P. 55 – 98, 2018.

SILVA, M. G; BATTAGIN, A. F.; GOMES, V. Cimentos Portland com adições minerais. In: ISAIA, G. C. **Materiais de Construção Civil e princípios de ciência e engenharia de materiais**. 3º edição. São Paulo: Ibracon, 2017. Cap. 25, p. 791-823.

SILVA, M. R. C.; MALACARNE, C. S.; LONGHI, M. A.; KIRCHHEIM, A. P. Valorization of kaolin mining waste from the Amazon region (Brazil) for the low-carbon cement production. **Case Studies in Construction Materials**, v. 1, p. e00756, 2021.

SMITH, I.A. The design of fly-ash concretes. **Proc. Inst. Civ. Eng.** 36, 769e790, 1967.

SNELLINGS, R. X-ray powder diffraction applied to cement. In: SCRIVENER, K.; SNELLINGS, R.; LOTHENBACH, B. **A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials**. 1. ed. Boca Raton: CRC Press, 2016.

SCHNEIDER, M. The cement industry on the way to a low-carbon future. **Cement and Concrete Research**, v. 124, p. 105792, 2019.

SCHOLER, A.; LOTHENBACH, B.; WINNEFELD, F.; ZAJAC, M. Hydration of quaternary Portland cement blends containing blast-furnace slag, siliceous fly ash and limestone powder. **Cement and Concrete Composites**, v. 55, p. 374-382, 2015.

SCRIVENER, K. L.; NONAT, A. Hydration of cementitious materials, present and future. **Cement and Concrete Research**, v. 41, p. 651-665, 2011.

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

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

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

SCRIVENER, K.; OUZIA, A.; JUILLAND, P.; MOHAMED, A. K. Advances in understanding cement hydration mechanisms. **Cement and Concrete Research**, v. 124, p. 105823, 2019.

SNELLINGS, R.; CHWAST, J.; CIZER, Ö.; DE BELIE, N.; DHANDAPANI, Y.; DURDZINSKI, P.; ELSER, J.; HAUFE, J.; HOOTON, D.; PATAPY, C.; SANTHANAM, M.; SCRIVENER, K.; SNOECK, D.; STEGER, L.; TONGBO, S.; VOLLPRACHT, A.; WINNEFELD, F.; LOTHENBACH, B. RILEM TC-238 SCM recommendation on hydration stoppage by solvent exchange for the study of hydrate assemblages. **Materials and Structures**, v. 51, 2018.

TANG, J.; WEI, S.; LI, W.; MA, S.; JI, P.; SHEN, X. Synergistic effect of metakaolin and limestone on the hydration properties of Portland cement. **Construction and Building Materials**, V. 223, P. 177-184, 2019.

TAYLOR, H. F. W. **Cement Chemistry**. Londres: Academic Press, 1990.

TAYLOR, R.; RICHARDSON, I. G.; BRYDSON, R. M.D. Composition and microstructure of 20-year-old ordinary Portland cement-ground granulated blast-furnace slag blends containing 0 to 100% slag. **Cement and Concrete Research**, v. 40, p. 971-983, 2010.

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

VANCE, K.; AGUAYO, M.; OEY, T.; SANT, G.; NEITHALATH, N. Hydration and strength development in ternary portland cement blends containing limestone and fly ash or metakaolin. **Cement and Concrete Composites**, v. 39, p. 93-103, 2013.

VEJMEJKOVÁ, E.; KOŇÁKOVÁ, D.; DOLEŽELOVÁ, M.; SCHEINHERROVÁ, L.; SVORA, P.; KEPPERT, M.; REITERMAN, P.; ČERNÝ, R. Effect of calcined Czech claystone on the properties of high performance concrete: Microstructure, strength and durability. **Construction and Building Materials**, v. 168, p. 966-976, 2018.

WANG, D.; SHI, C.; FARZADNIA, N.; SHI, Z.; JIA, H.; OU, Z. A review on use of limestone powder in cement-based materials: Mechanism, hydration and microstructures. **Construction and Building Materials**, v. 181, p. 659-672, 2018.

WANG, D.; SHI, C.; FARZADNIA, N.; HUANGFEI, J.; RONG, Z.; YOUWU, W.; LILIN, L. A quantitative study on physical and chemical effects of limestone powder on properties of cement pastes. **Construction and Building Materials**, v. 204, p. 58-69, 2019.

WANG, X. Y. Analysis of hydration and strength optimization of cement-fly ash-limestone ternary blended concrete. **Construction and Building Materials**, v. 166, p 130-140, 2018.

WANG, H.; HOU, P.; LI, Q.; ADU-AMANKWAH, S.; CHEN, H.; XIE, N.; ZHAO, P.; HUANG, Y.; WANG, S.; CHENG, X. Synergistic effects of supplementary cementitious materials in limestone and calcined clay-replaced slag cement. **Construction and Building Materials**, v. 282, p 122648, 2021.

WINNEFELD, F.; SCHOLER, A.; LOTHENBACH, B. Sample preparation. In: SCRIVENER, K.; SNELLINGS, R.; LOTHENBACH, B. **A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials**. 1. ed. Boca Raton: CRC Press, 2016.

XU, G.; SHI, X. Characteristics and applications of fly ash as a sustainable construction material: A state-of-the-art review. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 136, p. 95-109, 2018.

YANGUATIN, H.; RAMÍREZ, J. H.; TIRONI, A.; TOBÓN, J. I. Effect of thermal treatment on pozzolanic activity of excavated waste clays. **Construction and Building Materials**, v. 211, p. 814-823, 2019.

YILMAZ, B.; OLGUN, A. Studies on cement and mortar containing low-calcium fly ash, limestone, and dolomitic limestone. **Cement and concrete composites**, v. 30, p. 194-201, 2008.

YU, J.; WU, H. L.; MISHRA, D. K.; LI, G.; LEUNG, C. K. Y. 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.

ZAJAC, M.; SKOCEK, J.; MÜLLER, A.; BEN HAHA, M. Effect of sulfate content on the porosity distribution and resulting performance of composite cements. **Construction and Building Materials**, v. 186, p. 912-919, 2018.

ZHANG, Z.; SCHERER, G. W. Comparison of methods for arresting hydration of cement. **Cement and Concrete Research**, v. 41, p. 1024-1036, 2011.

ZHANG, T.; YU, Q.; WEI, J.; ZHANG, P. Effects of size fraction on composition and fundamental properties of Portland cement. **Construction and Building Materials**, v. 25, n. 7, p. 3038-3043, 2011.

ZHU, H.; CHEN, W.; CHENG, S.; YANG, L.; WANG, S.; XIONG, J. Low carbon and high efficiency limestone-calcined clay as supplementary cementitious materials (SCMs): Multi-indicator comparison with conventional SCMs. **Construction and Building Materials**, v. 341, p. 127748, 2022.

ZOLFAGHARNASAB, A.; RAMEZANIANPOUR, A. A.; BAHMAN-ZADEH, F. Investigating the potential of low-grade calcined clays to produce durable LC3 binders against chloride ions attack. **Construction and Building Materials**, v. 303, p. 124541, 2021.

ZUNINO, F.; SCRIVENER, K. The influence of the filler effect on the sulfate requirement of blended cements. **Cement and Concrete Research**, v. 126, p. 105918,2019.

ZUNINO, F.; SCRIVENER, K. The reaction between metakaolin and limestone and its effect in porosity refinement and mechanical properties. **Cement and Concrete Research**, v. 140, p. 106307, 2021.

ZUNINO, F.; SCRIVENER, K. Microstructural developments of limestone calcined clay cement (LC3) pastes after long-term (3 years) hydration. **Cement and Concrete Research**, v. 153, p 106693, 2022.

APÊNDICE A - RESULTADOS DE RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO E TABELAS ESTATÍSTICAS

Tabela 18 - Resultados de resistência à compressão: média (ABNT NBR 7215:2019) e desvio padrão (SD).

Cimento	3 dias		7 dias		28 dias		91 dias	
	Média	SD	Média	SD	Média	SD	Média	SD
CP V-ARI	38,30	1,14	39,49	1,06	51,97	0,78	60,60	2,40
B10/C25/L15	24,51	0,75	33,00	0,62	38,83	1,56	47,86	0,57
F10/C25/L15	24,42	0,58	30,36	1,70	40,42	1,16	48,99	0,50
B10/F10/C20/L15	22,40	0,30	29,02	0,83	42,00	1,08	46,65	0,94
C30/L15	27,36	0,62	35,13	1,53	41,28	1,10	46,04	1,27

Fonte: Elaborado pela autora.

Tabela 19 – ANOVA fatorial: tipo de cimento x idade.

Fatores de Variação	Soma dos quadrados	Grau de liberdade	Variância	Valor de F	Valor de p	Significância
Tipo de cimento	2580,4	4	645,1	540,6	0,00	Sim
Idade	8717,8	3	2905,9	2435,2	0,00	Sim
Tipo de cimento*Idade	307,2	12	25,6	21,5	0,00	Sim
Erro	114,6	96	1,2			

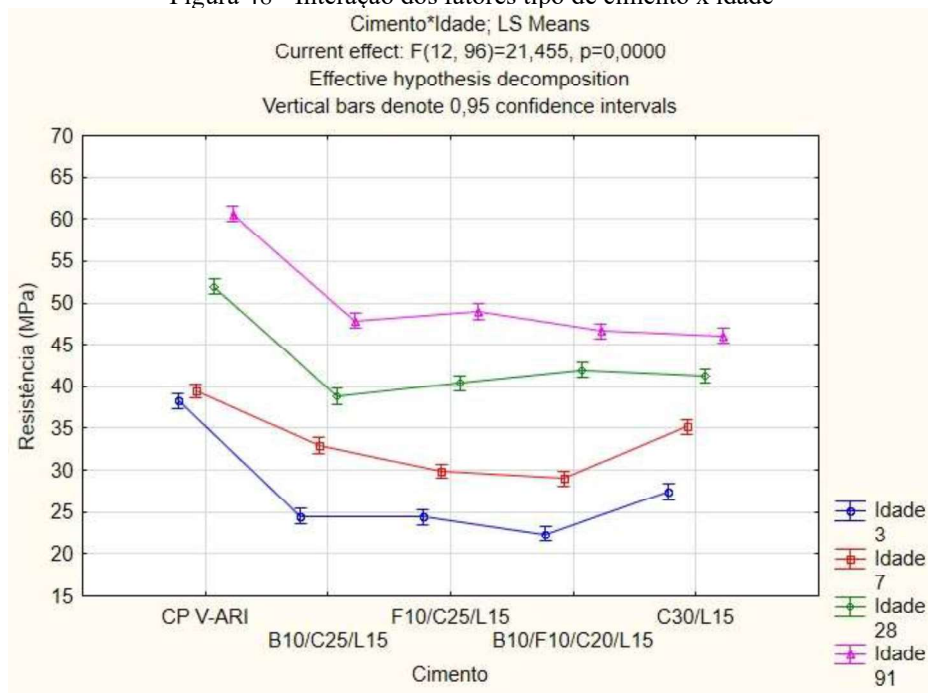
Fonte: Elaborado pela autora.

Tabela 20 - Pós teste Tukey para a interação tipo de cimento x idade.

Cimento	Idade	Resistência (MPa)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
B10/F10/C20/L15	3	22,40	***										
F10/C25/L15	3	24,42	***										
B10/C25/L15	3	24,51	***										
C30/L15	3	27,36		***									
CP V-ARI	3	38,30					***						
B10/F10/C20/L15	7	29,02		***	***								
F10/C25/L15	7	29,88			***								
B10/C25/L15	7	33,00				***							
C30/L15	7	35,23				***							
CP V-ARI	7	39,49					***	***					
B10/C25/L15	28	38,83					***						
F10/C25/L15	28	40,42					***	***	***				
C30/L15	28	41,28						***	***				
B10/F10/C20/L15	28	42,00							***				
CP V-ARI	28	51,97										***	
C30/L15	91	46,04								***			
B10/F10/C20/L15	91	46,65								***	***		
B10/C25/L15	91	47,86								***	***		
F10/C25/L15	91	48,99									***		
CP V-ARI	91	60,60											***

Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 48 - Interação dos fatores tipo de cimento x idade



Fonte 1: Elaborado pela autora no software Statistica 10.0.

Tabela 21 - ANOVA simples para a idade de 3 dias.

Fatores de Variação	Soma dos quadrados	Grau de liberdade	Variância	Valor de F	Valor de p	Significância
Tipo de cimento	966,87	4	241,72	447,75	0,00	Sim
Erro	12,96	24	0,54			

Fonte: Elaborado pela autora.

Tabela 22 - Pós teste Tukey para a idade de 3 dias.

Cimento	Resistência (MPa)	1	2	3	4
B10/F10/C20/L15	22,40		***		
F10/C25/L15	24,42	***			
B10/C25/L15	24,51	***			
C30/L15	27,36			***	
CP V-ARI	38,30				***

Fonte: Elaborado pela autora.

Tabela 23 - ANOVA simples para a idade de 7 dias.

Fatores de Variação	Soma dos quadrados	Grau de liberdade	Variância	Valor de F	Valor de p	Significância
Tipo de cimento	408,33	4	102,08	68,20	0,00	Sim
Erro	34,43	23	1,50			

Fonte: Elaborado pela autora.

Tabela 24 - Pós teste Tukey para a idade de 7 dias.

Cimento	Resistência (MPa)	1	2	3
B10/F10/C20/L15	29,02	***		
F10/C25/L15	30,36	***		
B10/C25/L15	33,00		***	
C30/L15	35,13		***	
CP V-ARI	39,49			***

Fonte: Elaborado pela autora.

Tabela 25 - ANOVA simples para a idade de 28 dias.

Fatores de Variação	Soma dos quadrados	Grau de liberdade	Variância	Valor de F	Valor de p	Significância
Tipo de cimento	633,52	4	158,38	121,03	0,00	Sim
Erro	31,41	24	1,31			

Fonte: Elaborado pela autora.

Tabela 26 - Pós teste Tukey para a idade de 28 dias.

Cimento	Resistência (MPa)	1	2	3
B10/C25/L15	38,83		***	
F10/C25/L15	40,42	***	***	
C30/L15	41,28	***		
B10/F10/C20/L15	42,00	***		
CP V-ARI	51,97			***

Fonte: Elaborado pela autora.

Tabela 27 - ANOVA simples para a idade de 91 dias

Fatores de Variação	Soma dos quadrados	Grau de liberdade	Variância	Valor de F	Valor de p	Significância
Tipo de cimento	867,71	4	216,93	118,95	0,00	Sim
Erro	43,77	24	1,82			

Fonte: Elaborado pela autora.

Tabela 28 - Pós teste Tukey para a idade de 91 dias.

Cimento	Resistência (MPa)	1	2	3	4
C30/L15	46,04	***			
B10/F10/C20/L15	46,65	***	***		
B10/C25/L15	47,86		***	***	
F10/C25/L15	48,99			***	
CP V-ARI	60,60				***

Fonte: Elaborado pela autora.