



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO  
CENTRO ACADÊMICO DO AGRESTE – NÚCLEO DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL

MARYANE GISLAYNE CORDEIRO DE QUEIROZ

***LIMESTONE CALCINED CLAY CEMENT (LC<sup>3</sup>) UTILIZANDO MATÉRIAS-PRIMAS  
BRASILEIRAS PARA APLICAÇÃO NA INDÚSTRIA DO CIMENTO***

Caruaru

2022

MARYANE GISLAYNE CORDEIRO DE QUEIROZ

***LIMESTONE CALCINED CLAY CEMENT (LC<sup>3</sup>) UTILIZANDO MATÉRIAS-PRIMAS  
BRASILEIRAS PARA APLICAÇÃO NA INDÚSTRIA DO CIMENTO***

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de mestra em Engenharia Civil e Ambiental.

Área de concentração: Estruturas e Materiais.

Orientadora: Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup> Ana Cecilia Vieira da Nóbrega.

Caruaru

2022

Catálogo na fonte:  
Bibliotecária – Nasaré Oliveira - CRB/4 - 2309

Q31 Queiroz, Maryane Gislayne Cordeiro de.  
Limestone calcined clay cement (LC3): utilizando matérias-primas brasileiras para aplicação na indústria do cimento. / Maryane Gislayne Cordeiro de Queiroz. – 2022.  
107 f.; il.: 30 cm.

Orientador: Ana Cecília Vieira da Nóbrega.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco, CAA, Programa de Pós- Graduação em Engenharia Civil e Ambiental, 2022.  
Inclui Referências.

1. Matéria-prima. 2. Cimento - Indústria. 3. Calcário. 4. Caulim.  
I. Nóbrega, Ana Cecília Vieira da (Orientadora). II. Título.

CDD 620 (23. ed.) UFPE (CAA 2022-083)

MARYANE GISLAYNE CORDEIRO DE QUEIROZ

***LIMESTONE CALCINED CLAY CEMENT (LC<sup>3</sup>) UTILIZANDO MATÉRIAS-PRIMAS  
BRASILEIRAS PARA APLICAÇÃO NA INDÚSTRIA DO CIMENTO***

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental, da Universidade Federal de Pernambuco como requisito parcial para obtenção do título de mestra em Engenharia Civil e Ambiental.

Área de concentração: Estruturas e Materiais.

Aprovada em: 19/10/2022.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Ana Cecília Vieira da Nóbrega (Orientadora)  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Érika Pinto Marinho (Examinadora Interna)  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Prof. Dr. Júlio César de Oliveira Freitas (Examinador Externo)  
Universidade Federal do Rio Grande do Norte

## AGRADECIMENTOS

A Deus que me permitiu viver esta jornada de aprendizado e me sustenta todos os dias para que eu não pereça, mas continue buscando a realização dos meus sonhos e a Nossa Senhora por me envolver em seu manto de amor e me proteger nas adversidades da vida.

A toda minha família pelo apoio e incentivo para que eu conseguisse concluir o mestrado, em especial, a minha avó Maria de Lourdes, a minha mãe Josilane Cordeiro e ao meu pai Lourival Queiroz.

Aos amigos que estiveram me apoiando desde o processo seletivo para ingresso até o último momento, em especial, a Maria das Graças, Ayanne, Mariana, Barbára e Thaise. Também aos amigos que pude fazer através do programa.

Ao meu grupo de pesquisa Gabryelle Bezerra e Marco Antônio que me auxiliaram nas etapas laboratoriais.

À minha orientadora, Dr.<sup>a</sup> Ana Cecilia Vieira da Nóbrega, pela orientação, incentivo e dedicação durante o desenvolvimento da pesquisa, bem como pela amizade e ensinamentos que levarei por toda a vida.

À universidade e ao corpo docente do PPGECAM, por me proporcionar formação científica e caráter profissional. Bem como, ao secretário Marcelo que sempre esteve disponível para resolver as demandas prontamente.

As empresas parceiras que doaram as matérias-primas: Intercement (clínquer), engenheiro Thyago Germano (gesso beta), Metacaulim Brasil (metacaulim), Mineração Paulista (fíler calcário) e a BASF (superplastificante).

Ao Laboratório de Química da UFPE-CAA e seus membros, professora Dr.<sup>a</sup> Erika Marinho e técnicos Henrique Lira, Wagner, Amanda e Claudete pela realização dos ensaios.

Ao Laboratório de Construção Civil – LCC e técnico Everton e Rafael por toda paciência e auxílio na realização dos ensaios.

Ao grupo de pesquisa da professora Dr.<sup>a</sup> Nathalia Bezerra de Lima que auxiliou na realização dos ensaios junto ao Instituto Nacional de Tecnologia em União e Revestimento de Materiais (INTM).

Aos laboratórios Labcim (Laboratório de Cimentos) da UFRN e Laboratório de Tomografia Computadorizada da UFPE, também pela realização de ensaios.

À Fundação de Amparo à Ciência e Tecnologia do Estado de Pernambuco (FACEPE), pela concessão da bolsa de estudos que permitiu o desenvolvimento.

A todos (as) que direta ou indiretamente fizeram parte da minha formação, gratidão.

## RESUMO

Com a busca crescente por soluções que contribuam para diminuição da emissão de dióxido de carbono na atmosfera, especialmente no setor industrial que tange a produção de cimento, a adição de matérias-primas alternativas para substituição do clínquer vêm ganhando destaque pelo seu desempenho técnico e ambiental. Neste cenário, surge o cimento sustentável LC3 constituído por clínquer, gesso, metacaulim e fíler calcário, capaz de substituir até 50% do teor de clínquer no sistema, sem comprometer a resistência à compressão. O presente trabalho teve por objetivo verificar a adequabilidade de matérias-primas brasileiras na produção do LC3, variando o fator de clínquer (45%, 50% e 55%), razão argila calcinada: calcário (1,5:1, 2:1 e 2,5:1) e dois tipos de metacaulim com diferente finura e reatividade  $Al_2O_3/SiO_2$  e  $Fe_2O_3/SiO_2$ . Ademais, foi utilizado como matérias-primas o clínquer, o gesso beta e o calcário calcítico (#400,  $\leq 38 \mu m$ ). A subsulfatação dos sistemas LC3 foi corrigida adicionando 3% de gesso beta. O programa experimental foi subdividido em duas fases: a primeira consistiu-se na caracterização química, física e mineralógica das matérias-primas e a segunda na produção e análise das pastas de cimento no estado fresco e endurecido. Os resultados obtidos na caracterização mostraram que as matérias-primas brasileiras se assemelham as utilizadas no cimento LC3 internacionalmente, no entanto, foi observado que a granulometria do cimento Portland comum (CPI) produzido em laboratório precisa ser ajustada para garantir melhor desempenho mecânico. Os sistemas LC3 demandaram maior teor de superplastificante ao utilizarem o metacaulim mais reativo, bem como, apresentaram maior viscosidade plástica quando comparados com o CPI. A resistência à compressão de todos os cimentos LC3 foi superior ao CPI a partir dos 7 dias. No entanto, aos 91 dias, as amostras de LC3 que utilizaram o metacaulim mais reativo apresentaram ganho mínimo de força. Este comportamento corrobora com os resultados encontrados nas micrografias e tomografia de raios-X que indicaram uma matriz mais densa dos cimentos ternários ocasionado pelo refinamento de poros desde as idades iniciais, comportamento não observado no CPI. As matérias-primas já disponíveis na indústria, quanto ao critério de viabilidade técnica, mostraram-se adequadas para produção do LC3 no Brasil, todavia é necessário garantir boas condições de moagem das matérias-primas para que melhores resultados mecânicos sejam obtidos.

**Palavras-chave:** matérias-primas alternativas.; indústria do cimento; metacaulim; fíler calcário.

## ABSTRACT

With the growing search for solutions that contribute to reducing carbon dioxide emissions into the atmosphere, especially in the industrial sector that refers to cement production, the addition of alternative raw materials to replace clinker has been gaining prominence for its technical and environmental performance. In this scenario, there is the sustainable cement LC3 consisting of clinker, gypsum, metakaolin and limestone filler, capable of replacing up to 50% of the clinker content in the system, without compromising the compressive strength. The present work aimed to verify the suitability of Brazilian raw materials in the production of LC3, varying the clinker factor (45%, 50% and 55%), calcined clay: limestone ratio (1.5:1, 2:1 and 2.5:1) and two types of metakaolin with different fineness and reactivity  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  and  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ . In addition, clinker, beta gypsum and calcitic limestone (#400,  $\leq 38 \mu\text{m}$ ) were used as raw materials. The subsulfation of the LC3 systems was corrected by adding 3% beta gypsum. The experimental program was subdivided into two phases: the first consisted in the chemical, physical and mineralogical characterization of the raw materials and the second in the production and analysis of the cement pastes in the fresh and hardened state. The results obtained in the characterization showed that the Brazilian raw materials are similar to those used in LC3 cement internationally, however, it was observed that the particle size of ordinary Portland cement (OPC) produced in the laboratory needs to be adjusted to ensure better mechanical performance. The LC3 systems demanded a higher superplasticizer content when using the more reactive metakaolin, as well as, presented higher plastic viscosity when compared to OPC. The compressive strength of all LC3 cements was higher than OPC as from 7 days. However, at 91 days, the LC3 samples that used the most reactive metakaolin showed minimal strength gain. This behavior corroborates the results found in micrographs and X-ray tomography that indicated a denser matrix of ternary cements caused by pore refinement since the early ages, behavior not observed in the OPC. The raw materials already available in the industry, as to the technical feasibility criterion, proved to be suitable for production of LC3 in Brazil, however it is necessary to ensure good grinding conditions of raw materials for better mechanical results to be obtained.

**Keywords:** alternative raw materials; cement industry; metakaolin; limestone.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Curva típica de fluxo de calor de um cimento Portland na hidratação.	20
Figura 2 –	Etapas de fabricação do cimento Portland.	22
Figura 3 –	Emissões de CO <sub>2</sub> da produção de cimento.	22
Figura 4 –	Cenários de redução de CO <sub>2</sub> em comparação com a base de dados CSI 2005 para cenários de baixa (a) e alta (b) demanda.	25
Figura 5 –	Evolução da utilização de adições ao clínquer em “Cenário 2°C”.	26
Figura 6 –	Taxa de evolução de calor até 48h para as misturas estudadas a 27°C.	32
Figura 7 –	Taxa de evolução de calor até 48h para misturas com gesso adicional a 27°C.	35
Figura 8 –	Metodologia Experimental.	45
Figura 9 –	a) Clínquer, b) Gesso beta, c) CPI.	46
Figura 10 –	Heterogeneidade visual do clínquer.	47
Figura 11 –	a) MK1, b) MK2.	49
Figura 12 –	Fíler Calcário.	49
Figura 13 –	Corpos-de-prova moldados.	54
Figura 14 –	Cura úmida dos corpos-de-prova a temperatura ambiente.	55
Figura 15 –	Corpos-de-prova aos 28 dias a) CPI, b) LC <sup>3</sup> -50-2.0-2, c) LC <sup>3</sup> -50-2.0-1.	55
Figura 16 –	Ajuste da prensa hidráulica manual para ensaio de resistência à compressão.	57
Figura 17 –	Curva de distribuição granulométrica das matérias-primas.	62
Figura 18 –	Difratograma a) Clínquer, b) Gesso, c) MK1, d) MK2 e e) Fíler calcário.	64
Figura 19 –	CPI no estado fresco.	66
Figura 20 –	Mini <i>slump</i> do CPI.	67
Figura 21 –	Demanda de superplastificante e abertura de mini <i>slump</i> .	67
Figura 22 –	Viscosidade Plástica e Limite de Escoamento, a) MK1 e b) MK2.	69
Figura 23 –	Interior dos corpos-de-prova aos 91 dias a) CPI, b) LC <sup>3</sup> -50-2.0-1, c) LC <sup>3</sup> -50-2.0-2.	71

Figura 24 – Resistência à compressão das pastas de cimento, a) MK1 e b) MK2.	72
Figura 25 – Resistência à compressão das misturas normalizada para a resistência do CPI, a) MK1 e b) MK2.	74
Figura 26 – Difratoograma das amostras de LC <sup>3</sup> -50 aos 28 dias, a) MK1 e b) MK2.	76
Figura 27 – a) TG e b) DTG das amostras.	78
Figura 28 – MEV das amostras.	80
Figura 29 – Tomografia computadorizada de Raio- X a) aos 3 dias e b) aos 28 dias.	82

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Produção anual de cimento nas regiões brasileiras.	23
Tabela 2 –	Estimativa da produção anual de cimento mundial (em mil toneladas).	23
Tabela 3 –	Composições usadas para produção do LC <sup>3</sup> .	26
Tabela 4 –	Proporções de mistura dos sistemas CPI e LC <sup>3</sup> .	53
Tabela 5 –	Composição química das matérias-primas.	59
Tabela 6 –	Caracterização física das matérias-primas.	61
Tabela 7 –	Parâmetros reológicos dos cimentos.	103
Tabela 8 –	Ensaio de mini <i>slump</i> amostras com MK1.	104
Tabela 9 –	Ensaio de mini <i>slump</i> amostras com MK2.	105
Tabela 10 –	Resultados de resistência à compressão.	106

## LISTA DE SIGLAS

AFm	Monosulfato
AFt	Etringita
AS <sub>2</sub>	Metacaulim
C <sub>2</sub> S	Belita
C <sub>3</sub> A	Aluminato tricálcico
C <sub>3</sub> S	Alita
C-A-S-H	Silicoaluminatos de cálcio hidratados
COP 21	Conferência Mundial das Nações Unidas Sobre Mudanças Climáticas
C-S-H	Silicatos de cálcio hidratados
EPFL	École Polytechnique Fédérale de Lausanne
GEE	Gases de Efeito Estufa
Hc	Hemicarboaluminato
LC <sup>3</sup>	Limestone Calcined Clay Cement
Mc	Monocarboaluminato
MCS	Materiais cimentícios suplementares

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>14</b>
1.1	JUSTIFICATIVA .....	16
1.2	OBJETIVOS.....	17
1.2.1	<i>Objetivos geral .....</i>	<i>17</i>
1.2.2	<i>Objetivos específicos .....</i>	<i>17</i>
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>19</b>
2.1	CIMENTO PORTLAND.....	19
2.1.1	<i>Composição e cinética de hidratação.....</i>	<i>19</i>
2.1.2	<i>Produção.....</i>	<i>21</i>
2.1.3	<i>Impacto ambiental.....</i>	<i>22</i>
2.1.4	<i>Medidas mitigadoras para redução de CO<sub>2</sub>.....</i>	<i>24</i>
2.2	LIMESTONE CALCINED CLAY CEMENT (LC <sup>3</sup> ) .....	26
2.2.1	<i>Proporção das matérias-primas.....</i>	<i>26</i>
2.2.2	<i>Cinética de hidratação.....</i>	<i>28</i>
2.2.2.1	<i>Efeito do fíler calcário.....</i>	<i>29</i>
2.2.2.2	<i>Efeito do metacaulim.....</i>	<i>29</i>
2.2.2.3	<i>Efeito sinérgico.....</i>	<i>30</i>
2.2.2.4	<i>Influência do sulfato na hidratação.....</i>	<i>34</i>
2.2.3	<i>Propriedades mecânicas.....</i>	<i>36</i>
2.2.4	<i>Reologia.....</i>	<i>37</i>
2.2.5	<i>Produção e Impacto Ambiental.....</i>	<i>39</i>
2.3	MATERIAIS CIMENTÍCIOS SUPLEMENTARES USADOS NO LC <sup>3</sup> .....	40
2.3.1	<i>Metacaulim.....</i>	<i>41</i>
2.3.2	<i>Fíler calcário.....</i>	<i>41</i>
2.3.3	<i>Matérias-primas brasileiras.....</i>	<i>43</i>
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>45</b>
3.1	MATERIAIS UTILIZADOS.....	45
3.1.1	<i>Cimento Portland Comum.....</i>	<i>45</i>
3.1.1.1	<i>Heterogeneidade do clínquer.....</i>	<i>46</i>
3.1.1.2	<i>Clínquer envelhecido.....</i>	<i>47</i>

3.1.2	<i>Metacaulim</i> .....	48
3.1.3	<i>Fíler Calcário</i> .....	49
3.1.4	<i>Água e Aditivo Superplastificante</i> .....	50
3.2	<b>CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS</b> .....	50
3.2.1	<i>Granulometria à laser</i> .....	50
3.2.2	<i>Massa Específica</i> .....	50
3.2.3	<i>Área específica - Método de Blaine</i> .....	50
3.2.4	<i>Difração de Raio-X</i> .....	51
3.2.5	<i>Fluorescência de Raio-X</i> .....	51
3.2.6	<i>Caracterização da reatividade – Método de Chapelle Modificado</i> .....	51
3.3	<b>PRODUÇÃO DOS CIMENTOS</b> .....	52
3.3.1	<i>Produção do CPI</i> .....	52
3.3.2	<i>Mistura no estado anidro</i> .....	52
3.3.3	<i>Preparo, moldagem e armazenamento das pastas</i> .....	53
3.4	<b>CARACTERIZAÇÃO DOS CIMENTOS</b> .....	55
3.4.1	<i>Análises no estado fresco</i> .....	55
3.4.1.1	<i>Mini slump</i> .....	55
3.4.1.2	<i>Propriedades reológicas</i> .....	56
3.4.2	<i>Análises no estado endurecido</i> .....	56
3.4.2.1	<i>Resistência à compressão</i> .....	56
3.4.2.2	<i>Difração de Raio-X</i> .....	57
3.4.2.3	<i>Análise Térmica</i> .....	57
3.4.2.4	<i>MEV</i> .....	58
3.4.2.5	<i>Tomografia Computadorizada de Raio-X</i> .....	58
4	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	59
4.1	<b>CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS</b> .....	59
4.1.1	<i>Caracterização química</i> .....	59
4.1.2	<i>Caracterização física</i> .....	61
4.1.3	<i>Caracterização mineralógica</i> .....	64
4.2	<b>CARACTERIZAÇÃO DOS CIMENTOS</b> .....	65
4.2.1	<i>Resultados no estado fresco</i> .....	65
4.2.1.1	<i>Influência do clínquer envelhecido e granulometria do CPI no estado fresco</i> .....	65
4.2.1.2	<i>Mini slump</i> .....	66

4.2.1.3	<i>Propriedades reológicas.....</i>	68
<b>4.2.2</b>	<b><i>Resultados no estado endurecido.....</i></b>	<b>71</b>
4.2.2.1	<i>Influência do clínquer envelhecido e granulometria do CPI no estado endurecido.....</i>	71
4.2.2.2	<i>Resistência à compressão.....</i>	71
4.2.2.3	<i>Difração de Raio-X.....</i>	75
4.2.2.4	<i>Análise Térmica.....</i>	78
4.2.2.5	<i>MEV.....</i>	80
4.2.2.6	<i>Tomografia Computadorizada de Raio-X.....</i>	81
<b>5</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</b>	<b>84</b>
<b>6</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>86</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>87</b>
	<b>APÊNDICE A – RESULTADOS DE MINI SLUMP.....</b>	<b>103</b>
	<b>APÊNDICE B – RESULTADOS DE RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO.....</b>	<b>106</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O cimento é um dos produtos mais consumidos no planeta, estima-se que no ano de 2050, as indústrias de todo o planeta totalizem 6 bilhões de toneladas produzidas (SCRIVENER, 2014). A produção global de cimento deve crescer 12-23% até 2050 em relação ao nível atual e as emissões diretas de CO<sub>2</sub> devem aumentar em 4% globalmente (IEA; WBCSD, 2018). A indústria cimenteira é uma das que mais emitem Gases de Efeito Estufa (GEE) na atmosfera, sendo responsável por 5 a 8% do CO<sub>2</sub> total do planeta (BATTAGIN, 2016; SCRIVENER, 2014), onde 50% dessas emissões oriundas da formação do clínquer, 40% da queima de combustíveis para os fornos e 10% do uso de eletricidade e transporte (WBCSD, 2009). As emissões absolutas decorrentes da produção de cimento no Brasil podem atingir cerca de 66 Mt (megatonelada) CO<sub>2</sub> em 2050, um aumento de 64% em relação aos níveis de 2014 (40 Mt CO<sub>2</sub>) (SNIC, 2019a).

Desse modo, se faz necessário, estratégias de tecnologia e estruturas regulatórias de apoio para permitir reduções de emissões de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) na indústria brasileira de cimento de forma consistente que contribuam com pelo menos 50% de chance de limitar o aumento médio da temperatura global a 2°C até 2050 (IEA; WBCSD, 2018).

O WBCSD (*World Business Council for Sustainable Development*) e diversas instituições parceiras vêm estudando e propondo alternativas para que os compromissos ambientais estipulados por acordos internacionais do clima sejam cumpridos globalmente. Neste cenário, destaca-se adições ou substitutos de clínquer, uso de combustíveis alternativos, eficiência térmica e elétrica na produção de cimento, captura e estocagem de carbono, entre outros.

As vantagens e desvantagens da implantação de cada medida perpassam por questões sociais e econômicas e variam com o local de implantação. Segundo o SNIC - Sindicato Nacional da Indústria do Cimento (2019b) , no Brasil o uso de matérias-primas alternativas em substituição do clínquer é bastante promissor, pois a clinquerização é um dos processos que mais contribuem para emissão de CO<sub>2</sub> na linha de produção, para além de que a indústria nacional tem tradição no uso de adições ao cimento (escórias siderúrgicas, cinzas volantes, pozolanas e etc.).

Scrivener (2014) destacou a maior viabilidade da substituição do cimento Portland comum (OPC), que corresponde ao CPI (ABNT, 2018) no Brasil (cimento sem adições minerais), por Materiais Cimentícios Suplementares (MCS), todavia, é preciso avaliar a

disponibilidade de alguns MCS que pode ser muito baixa em comparação à demanda de produção do cimento. Determinadas cinzas vegetais, como cinzas de casca de arroz e outras, apresentam quantidades disponíveis relativamente pequenas e localizadas (geograficamente e em certos períodos do ano). Apesar de existirem extensas reservas de pozolanas naturais no mundo (por exemplo, cinzas vulcânicas), há uma grande variedade de composição mineralógica de um local para outro e podem apresentar reatividades significativamente baixas.

Scrivener, John e Gartner (2016), ao comparar a estimativa da disponibilidade mundial de MCS ao cimento Portland (pouco mais que 4000 Mt/ano) com a argila calcinada e fíler calcário (pouco mais que 16000 Mt/ano), mostraram que a disponibilidade destas matérias-primas atende à crescente demanda do cimento. O fíler calcário requer apenas um processo de moagem para que este possa ser utilizado como adição e, segundo Hernandez e Scrivener (2015), as jazidas de argila podem ser exploradas dentro de limites sem causar danos graves ao meio ambiente.

Nesse cenário, surge em 2005 o *Limestone Calcined Clay Cement*, um novo tipo de cimento desenvolvido por Karen Scrivener, fundadora e precursora dos estudos com a colaboração de uma rede de indústrias e universidades (Suíça, Índia e Cuba). Esta mistura ternária é produzida com o emprego de argila calcinada e calcário, ambos de baixo custo e abundantes em toda a crosta terrestre (SCRIVENER *et al.*, 2019a), que podem substituir o clínquer em até 50%, devido ao efeito sinérgico entre esses materiais (ANTONI *et al.*, 2012; DHANDAPANI; SANTHANAM, 2017; LINS, 2017; SCRIVENER *et al.*, 2019a; SHI *et al.*, 2019a). Quando esses materiais são utilizados separadamente, reduções da ordem de apenas 30-35% do clínquer são reportadas (SCRIVENER *et al.*, 2018).

A inserção deste cimento na indústria brasileira pode contribuir significativamente para o cumprimento das metas ambientais, assim como, avaliar as matérias-primas já utilizadas nas fábricas potencializa sua implantação e competitividade do mercado. No tocante às matérias-primas o Brasil dispõe de extensa disponibilidade em sua costa terrestre, tanto de argilas, inclusive cauliníticas (que já são utilizadas na produção de cimentos com adição), quanto de calcário ao longo de todo território nacional (ABRÃO, 2019).

De modo geral, o metacaulim e calcário brasileiros apresentam composições química s semelhantes às matérias-primas internacionais, enquanto às propriedades físicas de interesse podem facilmente serem alcançadas com beneficiamento laboratorial. Salienta-se que Abrão (2019) indicou a presença de altos teores de sílica e alumina nos caulins brasileiros, o que contribui para formação de produtos hidratados no cimento, bem como destaca o teor de calcita presente no calcário.

Desde 2017, teses e dissertações vêm sendo desenvolvidas no Brasil envolvendo a temática, tendo como precursora a Universidade de Brasília (UnB). Neste grupo, Lins (2017) avaliou as adições minerais e seu impacto na resistência à compressão; Barbalho (2018) estudou diferentes proporções e teores de substituição; Louzeiro (2018) e Queiroz (2018) desenvolveram estudos de ciclo de vida; enquanto, (MOREIRA, 2020) investigou os efeitos do teor de gipsita na microestrutura de pastas de cimento LC<sup>3</sup>. Recentemente, este panorama encontra-se em constante atualização, devido ao crescente interesse na temática em todo o país, resultando em novas pesquisas, como a utilização de resíduo de cerâmica vermelha em LC<sup>3</sup> (FRÖHLICH, 2019), produção de LC<sup>3</sup> com matérias-primas do Rio Grande do Sul (MALACARNE, 2019), e utilização de argila não calcinada em LC<sup>3</sup> (CARDOSO, 2020), entre outros que estão em desenvolvimento.

Por fim, sendo o Brasil um país em desenvolvimento, grande produtor de cimento que busca atingir as metas de redução na emissão de CO<sub>2</sub>, verificar a adequabilidade de matérias-primas brasileiras para produção do LC<sup>3</sup> beneficia o processo de desenvolvimento da indústria cimenteira no aspecto ambiental. Com isso, esta pesquisa tem por finalidade avaliar a possibilidade de produzir cimentos LC<sup>3</sup> a partir das matérias-primas disponíveis na indústria brasileira do cimento (clínquer, gesso beta, dois tipos de metacaulim e calcita #400), através da caracterização das matérias-primas, estudo das propriedades no estado fresco e análise das propriedades mecânicas de pastas de cimento.

## 1.1 JUSTIFICATIVA

A indústria do cimento tem buscado implantar em sua linha de produção matérias-primas sustentáveis no intuito de atender às exigências ambientais, inclusive buscando o uso de recursos naturais locais, a fim de minimizar os impactos de transporte envolvidos no ciclo de vida do produto, promovendo assim um mercado competitivo e sustentável (STAFFORD *et al.*, 2016). Como o principal responsável pela elevada emissão de CO<sub>2</sub> na produção de cimento é o clínquer, materiais capazes de substituí-lo sem comprometer o desempenho do sistema é a alternativa mais promissora, principalmente se sua utilização não demandar mudanças significativas na linha de produção.

Dentre as matérias-primas alternativas empregadas na composição de cimento, os MCS têm destaque como subprodutos industriais como escória de alto forno e cinzas volantes de carvão, oriundos de siderúrgicas e usinas termoelétricas, respectivamente, no entanto, estão disponíveis em quantidades de apenas aproximadamente 15% da produção total de cimento.

Com isso, à exploração de reservas naturais de argila e calcário apresentam maior potencial de substituição do clínquer, devido sua maior disponibilidade na costa terrestre, ademais, o LC<sup>3</sup> não requer argilas e calcário de elevada pureza (ZUNINO; MARTIRENA; SCRIVENER, 2021).

O cimento sustentável LC<sup>3</sup> é uma alternativa promissora para obter bons níveis de redução de CO<sub>2</sub> emitido e de energia consumida (LOUZEIRO, 2018; SCRIVENER *et al.*, 2018). Berriel *et al.* (2018) avaliou que a produção do LC<sup>3</sup> é a melhor opção para atender às metas de sustentabilidade da indústria de cimento. Diante disto, evidencia-se o grande potencial do LC<sup>3</sup> para atenuar as emissões de gases do efeito estufa pela indústria cimenteira nacional. O Brasil apresenta rápida capacidade de incorporação pelo mercado por não requerer tecnologias distintas das convencionalmente utilizadas em plantas industriais de cimento e possui uma vasta disponibilidade de matérias-primas.

Apesar das diferentes origens destas adições minerais interferirem nas características físicas e químicas, e conseqüentemente no desempenho do produto final, espera-se que as matérias-primas brasileiras disponíveis, que já são utilizadas pelas indústrias do cimento apresentem características físico-químicas e proporcionem propriedades mecânicas necessárias para inserção do LC<sup>3</sup> em planta industrial, objetivo deste trabalho. Ademais, analisar diferentes teores de substituição, proporção metacaulim:filer calcário e tipo de metacaulim, contribui para o avanço das pesquisas no país, trazendo novos insights na temática.

## 1.2 OBJETIVOS

### 1.2.1 Objetivo Geral

Verificar a adequabilidade de matérias-primas brasileiras na produção do LC<sup>3</sup>, variando o fator de clínquer (45%, 50% e 55%), razão argila calcinada: calcário (1,5:1, 2:1 e 2,5:1) e dois tipos de metacaulim comercialmente disponíveis (diferentes finura e reatividade Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>).

### 1.2.2 Objetivos Específicos

a) Caracterizar as matérias-primas brasileiras (características físicas, químicas, mineralógicas e reatividade);

- b) Identificar o efeito dos teores de substituição e variação na proporção (metacaulim: fíler calcário) nas propriedades dos sistemas ternários;
- c) Comparar os parâmetros reológicos e resistência mecânica à compressão das pastas de LC<sup>3</sup> e CPI;
- d) Analisar a influência da reatividade do metacaulim na formação de produtos hidratados, reologia e desempenho mecânico do LC<sup>3</sup>.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 CIMENTO PORTLAND

#### 2.1.1 Composição e cinética de hidratação

O cimento Portland é composto basicamente de calcário, argila, gesso e/ou outras formas de sulfato de cálcio, podendo conter adição de outros materiais a depender de sua especificação. A composição do clínquer apresenta, tipicamente, 67% de CaO, 22% de SiO<sub>2</sub>, 5% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3% Fe<sub>2</sub>O e 3% de outros componentes. Contém quatro fases principais, alita belita, aluminato e ferrita, que apresentam percentual no clínquer respectivamente, de 50 – 70%, 15–30%, 5–10% e 5–15%. Também estão presentes sulfatos alcalinos e óxido de cálcio em menor quantidade (TAYLOR, 1997).

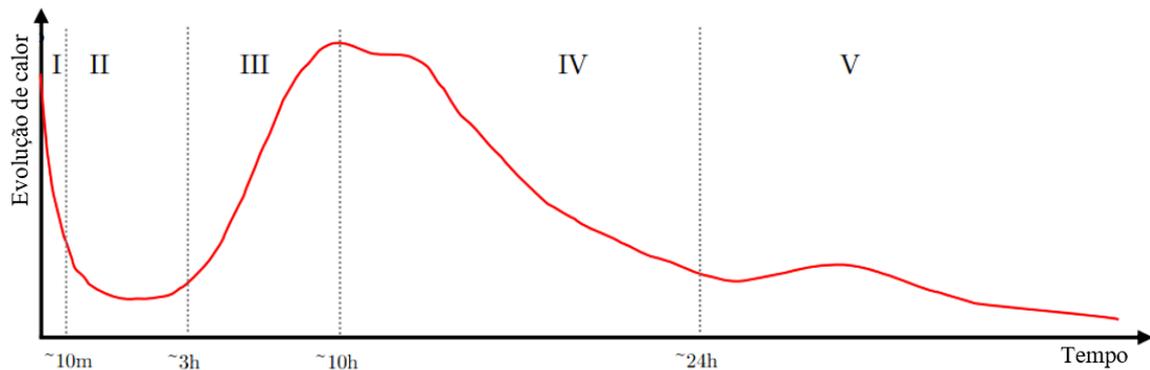
A alita (C<sub>3</sub>S) ou silicato tricálcico ou Ca<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub>, principal fase característica do cimento, é responsável pelo aumento de resistência aos 28 dias e liberar grande calor de hidratação. Puro, o C<sub>3</sub>S contém 73,7% de CaO e 26,3% de SiO<sub>2</sub>, em massa. A alita no clínquer tipicamente contém 3-4% de óxidos substituintes (os mais importantes são Mg<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup> e Fe<sup>3+</sup>). A belita (C<sub>2</sub>S) ou silicato bicálcico ou Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> também auxilia no ganho de resistência aos 28 dias, entretanto, devido reação lenta com a água, libera pouco calor de hidratação. Puro, contém 34,9% de SiO<sub>2</sub> e 65,1% de CaO e 4-6% de óxidos substituintes, predominando Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. O aluminato tricálcico (C<sub>3</sub>A) ou Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, composto de baixa resistência é a fase que apresenta maior reatividade com a água liberando grande quantidade de calor, formando aluminatos de cálcio hidratados, ocasiona problemas de pega que é retardada com o incremento do sulfato de cálcio. Puro, o C<sub>3</sub>A contém 62,3% de CaO e 37,7% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. O ferroaluminato tetracálcico (C<sub>4</sub>AF) ou Ca<sub>2</sub>AlFeO<sub>5</sub>, também é um composto de baixa resistência e reagente em água, proporciona resistência à corrosão química do cimento. Puro, o C<sub>4</sub>AF contém 6,1% de CaO, 21,0% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 32,9% de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (TAYLOR, 1997).

O processo de hidratação consiste em sequência de reações químicas simultâneas formadas pela dissolução do clínquer e fases auxiliares de sulfato, consumo de água, formação de produto hidratado, liberação de calor e o desenvolvimento de uma microestrutura sólida (SOSA GALLARDO; PROVIS, 2021). Os principais produtos formados são o hidróxido de cálcio (CH), também chamado de portlandita, que possui estrutura cristalina bem definida e o silicato de cálcio hidratado (C-S-H), fase parcialmente amorfa e desordenada, sendo o maior

responsável pela resistência e durabilidade da matriz cimentícia (MEHTA; MONTEIRO, 2014).

Os mecanismos de hidratação do cimento envolvem fenômenos químicos e microestruturais bastante complexos e interdependentes (BULLARD *et al.*, 2011). A Figura 1 ilustra a taxa de evolução de calor durante a hidratação do cimento nas primeiras 24 horas.

Figura 1- Curva típica de fluxo de calor de um cimento Portland na hidratação.



Fonte: Kocaba (2009) (Adaptado pelo autor).

A estágio I representa o período de dissolução inicial, indicada pelo pico exotérmico da alita, que ocorre devido ao molhamento da superfície do cimento e à rápida dissolução das fases anidras. A alta reatividade dos aluminatos e a disponibilidade de sulfato de cálcio (oriundo do gesso) precipitam a etringita e formam o chamado gel C-S-H interno. A diminuição abrupta na velocidade das reações caracteriza o início ao período de indução (estágio II). No estágio III ocorre uma aceleração no processo ocasionada pela precipitação dos principais produtos da hidratação dos silicatos com o aumento da liberação de calor, principalmente devido ao aumento simultâneo associado a dissolução do  $C_3S$  e seus principais produtos de hidratação, o gel C-S-H externo e a portlandita, assim como o segundo pico exotérmico principal (HEWLETT; LISKA, 2019). A desaceleração do pico ocorre no estágio IV, ainda nesta etapa, também ocorre um segundo pico que representa o ponto de depleção do sulfato, ocasionando uma precipitação mais rápida da etringita e uma maior dissolução do  $C_3A$ . O estágio V devido à lenta difusão no estado endurecido, é um período de baixa atividade e inclui um terceiro pico correspondente à formação de AFm (monosulfato) a partir da reação entre etringita e  $C_3A$  (MARCHON; FLATT, 2016).

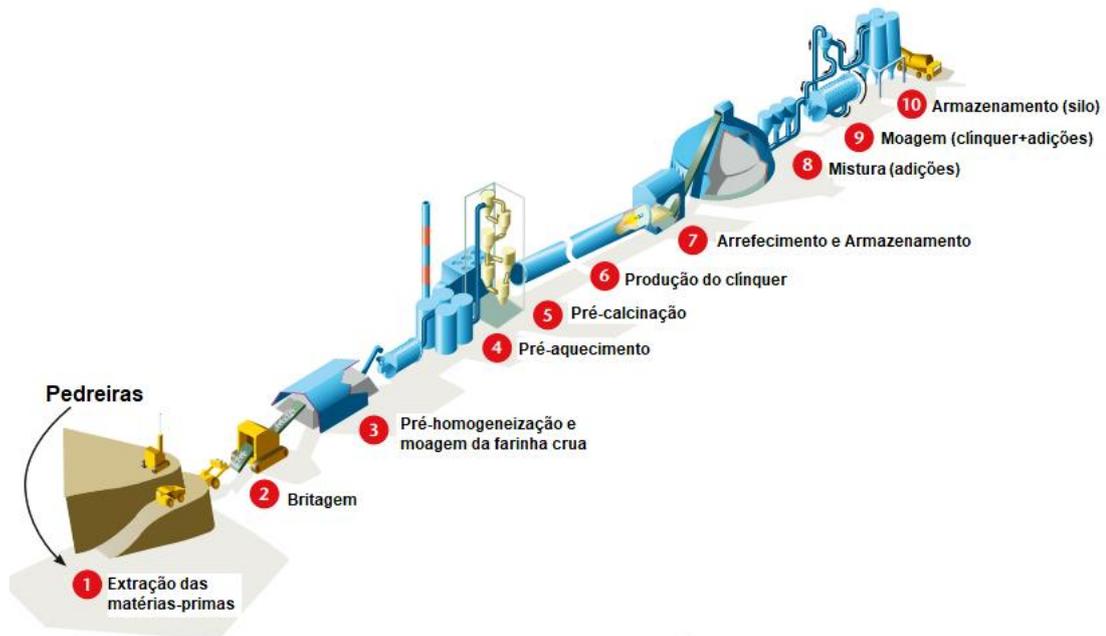
Quanto aos avanços acerca da cinética de hidratação, Scrivener *et al.* (2019) indica sobre o período I, que a teoria "geoquímica" da dissolução (consiste na formação de uma camada protetora na superfície dos grãos de cimento para inibir a hidratação adicional) não estava de acordo com as evidências experimentais. Entretanto, a teoria da dissolução controlada

por subsaturação parece a explicação mais plausível para o período de indução, devido os primeiros precipitados C-S-H poderem ser metaestáveis e influenciarem na concentração da solução de poro. Novos trabalhos devem ser desenvolvidos para determinar o estado e a energia interfacial efetiva da alita em contato com a água e detalhar a formação de poços de corrosão. No período III, a difusão, o choque e a dissolução de pequenos grãos não explicam ou controlam a transição do período de aceleração para o período de desaceleração, sendo necessário estudos para compreender os fatores que afetam o crescimento de C-S-H, porque ele desacelera e por que alguns elementos como zinco e alumínio podem ter um impacto tão grande no comprimento das “agulhas” na desaceleração, o papel dos poços de corrosão e da rugosidade da superfície também precisam ser entendidos. O preenchimento do espaço torna-se um fator chave no período III, sendo necessário estudos complementares, já não há fortes evidências que a difusão de íons através das camadas do produto e a taxa de dissolução sejam os fatores limitantes deste período.

### **2.1.2 Produção**

O processo de fabricação é composto por etapas que podem ser identificadas na Figura 2, podendo variar as tecnologias de forno e moinhos. Inicia-se na extração de matérias-primas, britagem, pré-homogeneização e moagem, processos controlados a fim de adaptar o produto aos requisitos de composição química da mistura crua. O pré-aquecimento é necessário para potencializar as reações químicas, dependendo da matéria-prima e teor de umidade, um forno pode ter até seis estágios de ciclone. Na pré-calcinação ocorre a decomposição do calcário. A farinha pré- calcinada então entra no forno com temperatura de até 1450°C, o intenso calor provoca produtos químicos e reações físicas. Do forno, o clínquer é resfriado pela entrada de ar de combustão, minimizando a perda de energia do sistema. Fábricas que comercializam o clínquer tem a etapa de armazenamento, após o resfriamento. Na sequência o clínquer é misturado com o gesso (cimento comum) ou adições minerais e gesso (cimentos compostos) e são moídos. O produto final homogeneizado é armazenado em silos de cimento e despachado para uma estação de embalagem (para cimento ensacado) ou para um caminhão de silo (IEA; WBCSD, 2009).

Figura 2- Etapas de fabricação do cimento Portland.

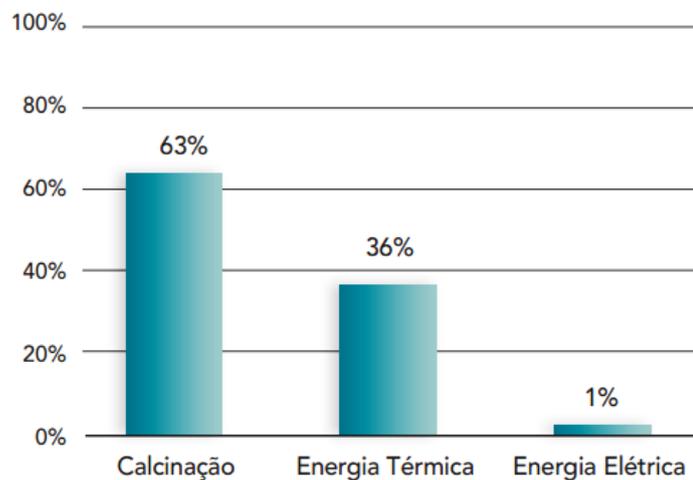


Fonte: IEA, WBCSD (2009) (Adaptado pelo autor).

### 2.1.3 Impacto ambiental

Comumente as emissões diretas de CO<sub>2</sub> provêm da queima de combustíveis e calcinação do clínquer em fornos de altas temperaturas, e indiretamente do consumo elétrico da planta industrial, a Figura 3 apresenta a influência destas etapas no processo. A etapa de calcinação é a que mais contribui para emissão de CO<sub>2</sub>, este comportamento decorre da reação química da conversão de calcário em óxido de cálcio, precursor da formação do clínquer (SNIC, 2019a)

Figura 3- Emissões de CO<sub>2</sub> da produção de cimento.



Fonte: SNIC (2019a)

A indústria de cimento representa cerca de 7% das emissões de CO<sub>2</sub> globalmente e é o terceiro maior consumidor de energia industrial. A realização da transição sustentável do Cenário de 2°C (2DS) implica uma redução significativa das emissões diretas globais de CO<sub>2</sub> da fabricação de cimento em 24% em comparação com os níveis atuais até 2050, ainda com o aumento esperado na produção global de cimento (IEA; WBCSD, 2018).

O Brasil em 2014 foi responsável por 2% da produção de cimento mundial, segundo IEA (International Energy Agency) e WBCSD (2018). Dados do Relatório Anual do SNIC (Sindicato Nacional da Indústria do Cimento) (2019), apontam que o Brasil participa de praticamente um terço da média mundial, ou 2,6%, segundo o Inventário Nacional de Gases de Efeito Estufa. Na Tabela 1 é possível observar o aumento anual na produção de cimento brasileira, com base nos dados do SNIC e nota-se que a região Nordeste ocupa a segunda posição no ranking produtivo.

Tabela 1- Produção anual de cimento nas regiões brasileiras.

REGIÃO	2016	2017	2018	2019	2020*
SUDESTE	27.043.385	25.384.010	25.429.398	27.580.192	26.377.777
NORDESTE	12.930.094	11.491.440	10.835.437	11.618.693	11.725.021
SUL	9.311.329	8.713.420	8.815.630	9.074.977	9.322.727
CENTRO-OESTE	5.787.022	5.777.317	6.036.103	6.199.205	6.484.087
NORTE	3.088.482	2.637.706	2.485.923	2.138.158	2.371.172
BRASIL	58.160.312	54.003.893	53.602.491	56.611.225	56.280.784

\*Até o mês de novembro.

Fonte: SNIC (2019b) (Adaptado pelo autor).

Estimativas da USGS (*United States Geological Survey*) (2021) mostram o panorama geral da produção de cimento mundial, onde é possível observar que mesmo em virtude das interrupções econômicas, devido à pandemia de COVID-19, o Brasil manteve a produção de cimento em relação ao ano anterior (2019), como disposto na Tabela 2.

Tabela 2- Estimativa da produção anual de cimento mundial (em mil toneladas).

País / Ano	2018	2019	2020
Estados Unidos (incluindo Porto Rico)	87,000	89,000	90,000
<b>Brasil</b>	<b>53,000</b>	<b>54,000</b>	<b>57,000</b>
China	2200,000	2300,000	2200,000
Egito	81,200	47,000	50,000
Índia	300,000	340,000	340,000
Indonésia	75,200	70,000	73,000
Irã	58,000	60,000	60,000
Japão	55,300	53,000	53,000
República da Coreia	57,500	50,000	50,000

Rússia	53,700	56,000	56,000
Turquia	72,500	57,000	66,000
Vietnã	90,200	97,000	96,000
Outros países	870,000	880,000	890,000
<b>Total mundial (arredondado)</b>	<b>4050,000</b>	<b>4100,000</b>	<b>4100,000</b>

Fonte: USGS (2021) (Adaptado pelo autor).

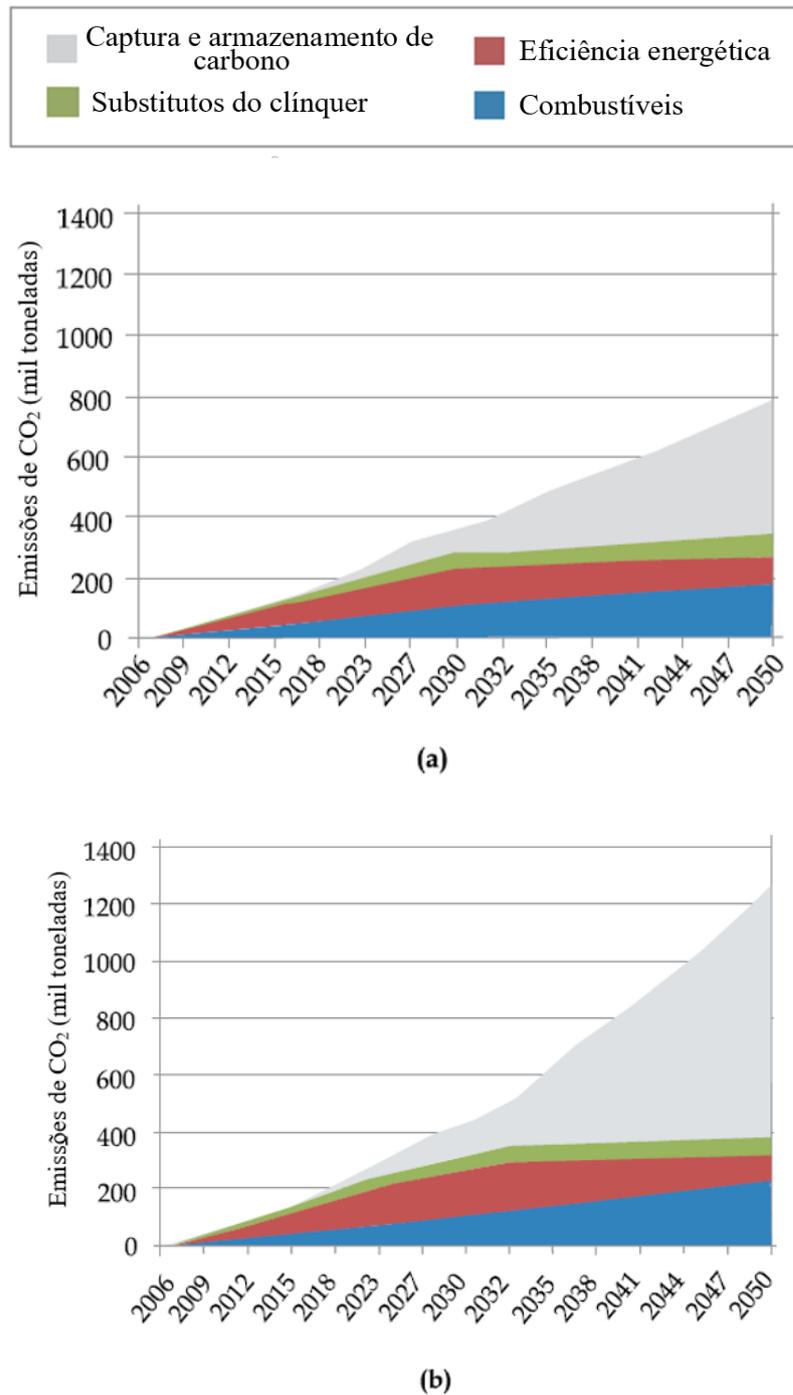
#### 2.1.4 Medidas mitigadoras para redução de CO<sub>2</sub>

Segundo o WBCSD (*World Business Council for Sustainable Development*) (2020), o sucesso em atenuar as mudanças climáticas causadas pelas emissões de Gases de Efeito Estufa (GEE) dependerá do comprometimento das cidades, pois até 2030, 5 bilhões de pessoas viverão nas cidades, causando 75% da demanda total de energia e 75% das emissões globais de GEE. O crescimento populacional acarretará o aumento da geração total de eletricidade (cerca de 60%). Na atualidade, 80% do total de energia fornecida é baseado em fontes de energia fóssil, causando o equivalente a 36-39 gigatoneladas de emissões de CO<sub>2</sub> em um cenário usual de negócios até 2030.

A Conferência Mundial das Nações Unidas Sobre Mudanças Climáticas (COP 21), destacou a urgência em reduzir as emissões dos GEE, com destaque para um dos mais ofensivos, o dióxido de carbono, e estabeleceu limitar o aumento da temperatura global abaixo de pelo menos 2°C. Para atingir este objetivo é indispensável garantir a redução de 41% a 72% de emissões mundiais de GEE até o ano de 2050 e de 78% a 118% até 2100 (ISAKSSON, 2016).

Dentre as medidas mitigadoras que objetivam reduzir a emissão de carbono, o SNIC (2019b) destaca as adições ou substitutos de clínquer, uso de combustíveis alternativos, eficiência térmica e elétrica na produção de cimento, implantação de tecnologias inovadoras e emergentes e potencial de mitigação na cadeia da construção. Uma previsão do impacto de cada alternativa na redução de CO<sub>2</sub> encontra-se exposta na Figura 4. Com base nos desafios para implantação das alternativas citadas, optar pelo uso de substitutos do clínquer parece ser uma das alternativas mais atrativas para o Brasil, devido apresentarem menores barreiras econômicas, legislativas e políticas.

Figura 4- Cenários de redução de CO<sub>2</sub> em comparação com a base de dados CSI 2005 para cenários de baixa (a) e alta (b) demanda.

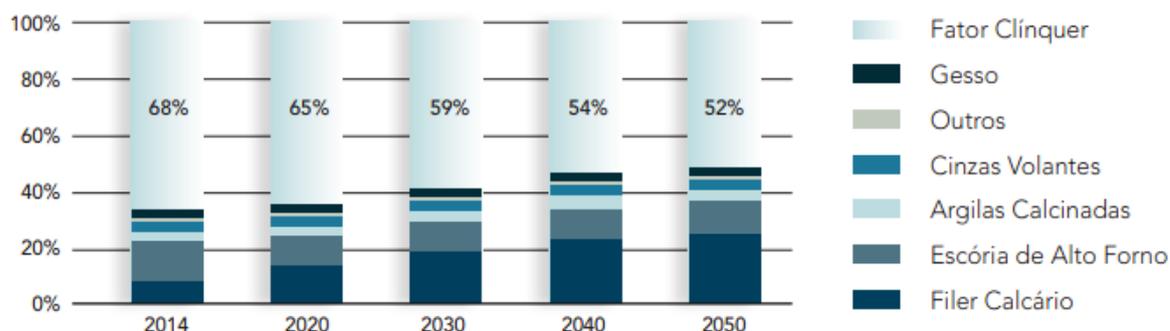


Fonte: Scrivener (2014).

Com a redução da razão clínquer/cimento de 67% em 2014 para 52% em 2050, seria possível evitar a emissão cumulativa de 290Mt de CO<sub>2</sub>. Isto representa 69% do potencial de redução do setor até 2050. Com a redução na disponibilidade de escórias siderúrgicas e cinzas volantes a longo prazo levará o setor a buscar outras soluções, como ampliar o uso de fíler

calcário e argilas calcinadas (SNIC, 2019a). Uma estimativa modelada em relação ao uso de matérias-primas alternativas pode ser vista na Figura 5.

Figura 5- Evolução da utilização de adições ao clínquer em “Cenário 2°C”.



Fonte: SNIC (2019a).

Nota-se o crescimento do uso de fíler calcário substituindo o clínquer, interesse esse que motivou o aumento do limite de substituição do material carbonático de 10% para até 25% (a depender do tipo de cimento) na normativa brasileira. Também se observa uma perspectiva mínima sobre uso as argilas calcinadas, que se mantêm constantes em torno da faixa de 3-4% até 2050, apesar de sua vasta disponibilidade na crosta terrestre, inclusive no Brasil, o que torna ainda mais promissor o estudo deste material em maiores teores de substituição.

## 2.2 LIMESTONE CALCINED CLAY CEMENT (LC<sup>3</sup>)

### 2.2.1 Proporção das matérias-primas

Os teores de substituição, o conteúdo de caulinita, a pureza do calcário, a proporção de material pozolânico/calcário e o conteúdo de gesso são alguns dos parâmetros que podem variar na composição da mistura LC<sup>3</sup> (KRISHNAN; BISHNOI, 2020). A composição de clínquer também tem papel importante no processo de desenvolvimento de resistência, com isso, clínqueres com alto teor de alita seriam mais adequados para a produção de LC<sup>3</sup> com baixo teor de clínquer (KRISHNAN; BISHNOI, 2020).

Para o desenvolvimento laboratorial de LC<sup>3</sup>, autores têm trabalhado com intervalos de clínquer de 40 - 85%; metacaulim de 10 - 40%; argila calcinada em laboratório de 10-40%; fíler calcário de 5-30%; e, gesso, entre 5 - 13,65%, como pode ser observado na Tabela 3.

Tabela 3- Composições usadas para produção do LC<sup>3</sup>.

Antoni <i>et al.</i> (2012)	Tironi;Scian; Irassar (2015)	Lins (2017)	Akhlaghi <i>et al.</i> (2017)	Krishnan; Emmanuel; Bishnoi (2019)	Scrivener <i>et al.</i> (2018)
-----------------------------	------------------------------	-------------	-------------------------------	------------------------------------	--------------------------------

Clínquer	40-85%	60-80%	40-85%	55%	45,45-50%	50%
Metacaulim	10-40%	-	10-40%	-	-	-
Argila calcinada	-	15-30%	10-40%	30-40%	27,27-30%	30%
Fíler calcário	5-20%	5-10%	5-20%	5-15%	13,63-15%	15%
Gesso	-	-	-	-	5-13,65%	5%

Fonte: Autor (2021).

Destaca-se que resultados mais promissores têm sido reportados para valores de: clínquer entre 50-55%; metacaulim de 30%; argila calcinada de 30%; fíler calcário de 15%; e, gesso, em torno de 5%, nos casos onde se aplicou 50% de clínquer. Estudos mostraram que com 45% da substituição do clínquer com uma mistura 2:1 (30% de metacaulim e 15% calcário) obtém-se melhor desempenho mecânico em 7 e 28 dias, comparado com o cimento Portland de referência (ANTONI *et al.*, 2012; DHANDAPANI; SANTHANAM, 2017; KRISHNAN *et al.*, 2018). Os resultados de Barbalho; Silva; Rêgo (2020) no Brasil corroboram com este resultado, pois indicaram a viabilidade técnica e o bom desempenho obtido pelo cimento LC<sup>3</sup>, capaz de substituir até 45% da quantidade do clínquer, com proporções de substituições de 2:1 e 3:1 (argila calcinada: fíler calcário). Além desses autores, a proporção 2:1 é a mais utilizada nos trabalhos que produzem o LC<sup>3</sup> (DIXIT; DU; PANG, 2021; HUANG *et al.*, 2020; KRISHNAN; BISHNOI, 2018; LIN; HAN; WANG, 2021; LINS; RÊGO; SILVA, 2018; MARAGHECHI *et al.*, 2018; NGUYEN; CASTEL, 2020; QINFEI *et al.*, 2019; SHI *et al.*, 2019a; STON; SCRIVENER, 2019; YU *et al.*, 2021; ZHU *et al.*, 2020; ZUNINO; SCRIVENER, 2021a).

O LC<sup>3</sup>-50 (50% de clínquer, 5% de gesso, 30% de metacaulim e 15% de fíler) apresentou excelentes resultados de desempenho mecânico; com isso, diversos autores, ao investigarem comportamento e propriedades, introduzirem novas matérias-primas, bem como ao diversificarem aplicações e compararem o LC<sup>3</sup> com outros tipos de cimento, utilizaram este teor de substituição como base para suas avaliações (AVET; BOEHM-COURJAULT; SCRIVENER, 2019; AVET; LI; SCRIVENER, 2018; AVET; SCRIVENER, 2018, 2020a; CHEN *et al.*, 2020; HOU *et al.*, 2021; MARTIRENA; ALUJAS, 2020; OUELLET-PLAMONDON *et al.*, 2020; RODRIGUEZ; TOBON, 2020; SCRIVENER *et al.*, 2019a; STON; SCRIVENER, 2019; ZHU; YU; LI, 2021; ZUNINO; SCRIVENER, 2021b, 2021a).

A dosagem do gesso comumente utilizada no LC<sup>3</sup> corresponde a 5% (SCRIVENER *et al.*, 2018; KRISHNAN; EMMANUEL; BISHNOI, 2019; MARANGU, 2020; SOTIRIADIS *et al.*, 2020; GU *et al.*, 2020). No entanto, alguns estudos utilizaram 2%-3% a mais do que os 5% habituais no CPI, para evitar a subsulfatação (AVET; BOEHM-COURJAULT; SCRIVENER, 2019; AVET; SCRIVENER, 2018, 2020b; KRISHNAN; EMMANUEL; BISHNOI, 2019; MARAGHECHI *et al.*, 2018; MISHRA; EMMANUEL; BISHNOI, 2019; NGUYEN; KHAN;

CASTEL, 2020; QINFEI *et al.*, 2019; WANG *et al.*, 2021a; ZUNINO; SCRIVENER, 2021a). O efeito do conteúdo alcalino nas propriedades de LC<sup>3</sup> não é totalmente compreendido, especialmente em respostas deletérias à resistência a longo prazo, incluindo os valores otimizados (SREEJITH; ABHISHEK; SHASHANK, 2021).

### 2.2.2 Cinética de hidratação

Nas pastas simples que compreende apenas cimento e água a hidratação é um processo químico complexo, com vários processos cinéticos interdependentes (por exemplo, dissolução de partículas de cimento anidro; difusão de espécies iônicas dentro da microestrutura; precipitação de vários produtos de hidratação, cada um ditado por um mecanismo distinto; etc.) que ocorrem simultaneamente. Ao substituir parcialmente o cimento por adições minerais (calcário, quartzo, pozolanas, entre outros), por exemplo, a situação torna-se ainda mais complexa, pois as interações químicas entre cimento, água, adições e aditivos podem dar origem a graus de liberdade significativamente grandes (LAPEYRE *et al.*, 2021).

Quando usados para substituir parcialmente o cimento no concreto, os fíleres aceleram as taxas de hidratação do cimento (KUMAR *et al.*, 2017; LAPEYRE; KUMAR, 2018; OEY *et al.*, 2013) através do fornecimento de sítios topográficos suplementares para nucleação heterogênea de hidrato de silicato de cálcio e do efeito de enchimento. Da mesma forma, as pozolanas (material de silicato ou aluminossilicato) empregadas na substituição do cimento, reagem com hidróxido de cálcio (Ca(OH)<sub>2</sub> ou CH), resultando na precipitação de C-S-H adicional, aumentando assim seu conteúdo no sistema (DE WEERDT *et al.*, 2011; LAPEYRE; KUMAR, 2018; LAPEYRE; MA; KUMAR, 2019; MENG *et al.*, 2016). Além do efeito pozolânico, estas adições também possuem um efeito de preenchimento finito que acelera a cinética de hidratação do cimento, especialmente durante as primeiras 5h de hidratação (LAPEYRE; KUMAR, 2018; MENG *et al.*, 2016).

O metacaulim presente no sistema pode reagir com o CH produzido durante a hidratação do cimento formando C-A-S-H (AVET; SCRIVENER, 2018; SCRIVENER *et al.*, 2019a), contribuindo assim para a resistência à compressão pelo preenchimento do espaço; enquanto a adição do calcário no OPC forma monocarboaluminato de cálcio (C<sub>4</sub>AçH<sub>11</sub>, Mc) e hemicarboaluminato (C<sub>4</sub>Ac<sub>0.5</sub>H<sub>12</sub>, Hc) em vez de monossulfoaluminato (C<sub>4</sub>ASH<sub>12</sub>) como fases AFm, resultando em mais sulfato disponível para formar etringita (ZUNINO; MARTIRENA; SCRIVENER, 2021). A formação de cada uma ou ambas as fases carbo-AFm está relacionada com as razões molares CO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e SO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> do sistema (MATSCHEI; LOTHENBACH;

GLASSER, 2007). Com a fonte adicional de alumina amorfa (metacaulim) introduzida no cimento, a calcita pode reagir ainda mais com esses aluminatos para formar mais fases Mc e Hc (ZUNINO; MARTIRENA; SCRIVENER, 2021). Mais detalhes sobre o efeito sinérgico entre metacaulim e calcário foram discutidos no tópico 2.3.2.3.

#### 2.2.2.1 Efeito do fíler calcário

Quando adicionados aos sistemas cimentícios os mecanismos de ação do calcário dependem principalmente do tamanho e quantidade de sua partícula. Esses mecanismos influenciam os materiais a base de cimento Portland atuando como: i) efeito fíler (enchimento) que refina a microestrutura e reduz a porosidade; ii) efeito de nucleação que acelera a hidratação do  $C_3S$ , aumenta a quantidade de produtos de hidratação e reduz a porosidade em idades precoces; iii) efeito de diluição que reduz o pico de hidratação de  $C_3S$ , diminui a quantidade de produtos de hidratação e aumenta a porosidade; iv) efeito químico que promove o aparecimento do terceiro pico de hidratação, forma carboaluminato e reduz a porosidade (WANG *et al.*, 2018).

#### 2.2.2.2 Efeito do metacaulim

As pastas de cimento apenas com mistura de metacaulim apresentam hidratação precoce, a qual pode ser dividida em diferentes estágios de hidratação, sendo estes: primeira dissolução, aceleração, segunda dissolução e estágio de endurecimento, identificados nos resultados de impedância elétrica. No primeiro estágio de dissolução, os íons liberados na solução de pastas podem ganhar o aumento da condutividade. Em seguida, a formação de produtos sólidos hidratados, como o hidróxido de cálcio, C-A-H e C-A-S-H, ocasiona a aceleração do processo. Conforme a evolução da hidratação, o aumento de íons nas pastas combinadas pode ser derivado da dissolução do metacaulim. No estágio de endurecimento, uma grande quantidade de produto sólido hidratado é gerada rapidamente, e a rede microestrutural é formada preliminarmente (a adição de metacaulim pode influenciar significativamente a resistência à compressão em idades precoces e o tempo de pega final das pastas de cimento misturadas). O segundo estágio de dissolução, conduzido principalmente pelo comportamento de dissolução do metacaulim em condição alcalina, entretanto, o mecanismo de hidratação mais específico nesta etapa ainda deve ser investigado (CAI *et al.*, 2018).

O uso dessas argilas calcinadas com grande área superficial modifica significativamente a reatividade das fases dos aluminatos. Quanto mais altos os níveis de metacaulim na mistura, mais forte é a diminuição relativa no conteúdo de CH e mais precoce é o pico de hidratação do aluminato correspondente à depleção de sulfato. Além disso, o período de aceleração da hidratação aumenta com o nível de substituição, sugerindo que o metacaulim fornece locais de nucleação extras para C-S-H (LOTHENBACH; SCRIVENER; HOOTON, 2011). Krishnan; Emmanuel; Bishnoi (2019) reafirmam o fato da presença de MCS acelerar a hidratação das fases de clínquer devido ao efeito de preenchimento, que fornece área de superfície adicional para o gel C-S-H nuclear. Entretanto, observou-se que no caso de misturas com argilas calcinadas, o grau de hidratação da alita e belita foi reduzido.

O C-S-H é uma estrutura sólida baseada na tobermorita, composta por uma camada complexa de átomos de Ca e O em contato em ambos os lados com cadeias de sílica (arranjo com dois tetraedros de sílica emparelhando as camadas de óxido de cálcio e um terceiro formando uma ponte para o próximo par de silicatos) (L'HÔPITAL *et al.*, 2015; TAYLOR, 1997). O espaço entre as camadas de óxido de cálcio e cadeias de silicato é composto principalmente de água e íons de cálcio e silício, entretanto outros íons podem ser encontrados, como o alumínio, que ocupa principalmente locais de ligação entre dímeros de tetraedros de silicato ocasiona um aumento do comprimento médio da cadeia de C-S-H (AVET; BOEHM-COURJAUULT; SCRIVENER, 2019; ANDERSEN; JAKOBSEN; SKIBSTED, 2004; LOVE; RICHARDSON; BROUGH, 2007; TAYLOR, 1997).

A absorção de alumina no gel C-S-H para formar o C-A-S-H depende de vários parâmetros, como o grau de argila calcinada (DAI; TRAN; SKIBSTED, 2014), o conteúdo alcalino disponível (L'HÔPITAL *et al.*, 2016a), (SKIBSTED; ANDERSEN, 2013) a razão Ca/Si do gel C-S-H (L'HÔPITAL *et al.*, 2016b), entre outros. O C-A-S-H com teores mais elevados de alumínio são geralmente observados com MCS de silicato de alumínio: escórias, cinzas volantes e especialmente argilas calcinadas (ANTONI *et al.*, 2012; DESCHNER *et al.*, 2012; DURDZIŃSKI *et al.*, 2017; ROSSEN; SCRIVENER, 2017). Avet; Boehm-Courjault; Scrivener (2019) identificaram que o C-A-S-H formado nos sistemas LC<sup>3</sup>-50 apresentaram mudanças significativas em termos de composição e a proporção Si/Ca foi semelhante, no entanto maior do que o cimento simples.

### 2.2.2.3 Efeito sinérgico

Tanto o calcário quanto o metacaulim reagem mais rápido quando acoplados, do que nas misturas binárias (calcário/cimento Portland e metacaulim/cimento Portland). A ação sinérgica do carbonato de cálcio e a alumina do metacaulim estabilizam a etringita e formam quantidades significativas de hemicarboaluminato e, em menor extensão, monocarboaluminato, a partir de 1 dia, essas fases são formadas em vez de monossulfoaluminato, deixando mais sulfato disponível para formar etringita (ANTONI *et al.*, 2012). Krishnan; Emmanuel; Bishnoi, 2019) também identificaram o hemicarboaluminato como a principal fase AFm formada na presença de argila calcinada e calcário.

A maior reatividade da argila calcinada e dos hidratos adicionais pode melhorar a eficiência de enchimento do sistema, uma vez que esses hidratos são menos densos em comparação com as principais fases de hidrato de cimento predominantes, como C-S-H e portlandita (DHANDAPANI; SANTHANAM, 2017).

Além disso, o efeito do calcário também pode ser atribuído à melhoria do empacotamento, aumentando a hidratação precoce como um fíler eficaz e, posteriormente, pela participação na reação com a argila calcinada altamente reativa (BENTZ *et al.*, 2012; BERODIER; SCRIVENER, 2014; PUERTA-FALLA *et al.*, 2015).

Na hidratação do cimento Portland comum, os íons sulfato reagem com o C<sub>3</sub>A (principal fonte de alumina ativa no clínquer) presente no sistema para formar a fase de etringita, com o consumo total dos íons sulfato, a etringita formada combina-se com a fase C<sub>3</sub>A para formar o monossulfato. Krishnan; Emmanuel; Bishnoi (2019) e Zajac *et al.* (2018) identificaram que mesmo com a presença de grandes quantidades de alumina disponíveis no sistema LC<sup>3</sup>, a etringita não se transformou completamente em monossulfato na ausência de calcário, os picos de etringita ainda eram visíveis após 90 dias na mistura, isso reafirma o papel fundamental do calcário na estabilização da etringita. O teor de etringita está mais relacionado com o teor inicial de sulfato do que com o teor de caulinita calcinada (AVET; SCRIVENER, 2018).

Na ausência de argila calcinada, C<sub>4</sub>ACH<sub>11</sub> é a principal fase formada ao final dos 90 dias. Enquanto, fases AFm como estratlingita (C<sub>2</sub>ASH<sub>8</sub>) são precipitadas em vez de carboaluminatos na ausência de fontes de carbonato. Embora o mecanismo preciso da formação de estratlingita em sistemas cimentícios ainda não sejam suficientemente claros, é possível que a disponibilidade de sílica adicional leve à sua formação (KRISHNAN; EMMANUEL; BISHNOI, 2019).

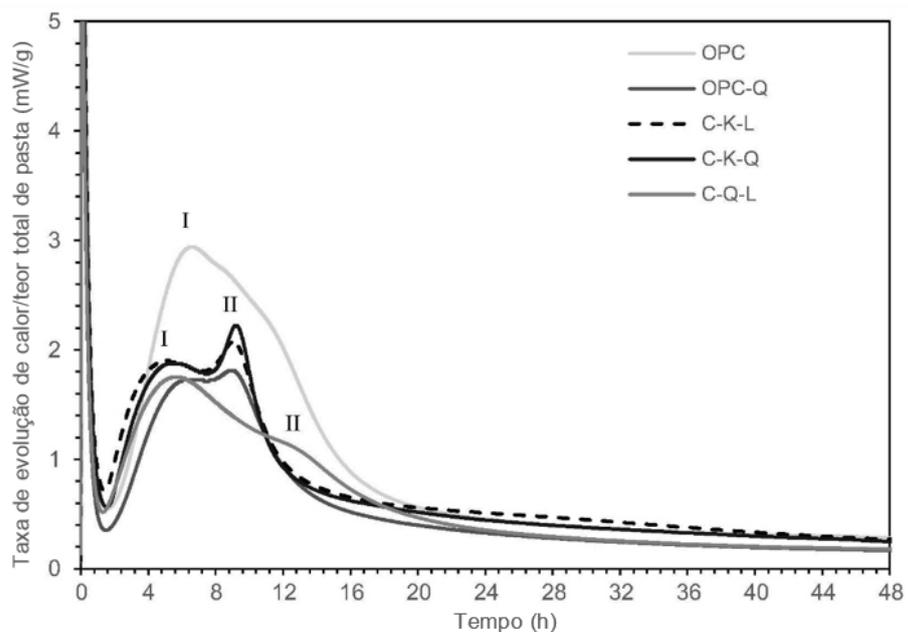
A adição de calcita introduz íons CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> no sistema, resultando na modificação da montagem da fase final (KRISHNAN *et al.*, 2018). O monocarboaluminato é a fase estável final em sistemas de mistura de calcário (KRISHNAN; EMMANUEL; BISHNOI, 2019) e a

estabilidade de fase de vários carboaluminatos depende da quantidade de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_3$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  presentes no sistema (MATSCHER; LOTHENBACH; GLASSER, 2007; ZAJAC *et al.*, 2014). A quantidade de alumina disponível para a formação das fases de carboaluminato controla a reatividade da calcita (ZAJAC *et al.*, 2014, 2018). Entretanto, os resultados de Krishnan; Emmanuel; Bishnoi (2019) sugerem que podem haver outros fatores, além do teor de aluminato, que afetam a cinética de dissolução da calcita, como a disponibilidade de portlandita, em cimentos com baixo fator de clínquer.

A reação rápida da argila calcinada resulta em uma microestrutura bem refinada e densa já nos primeiros 7 dias, que reduz a hidratação do clínquer ao longo do tempo, comportamento refletido na resistência à compressão, onde não observou-se ganho de resistência notável além dos 28 dias (KRISHNAN; EMMANUEL; BISHNOI, 2019). Avet; Scrivener (2018) sugeriram que a desaceleração da hidratação do clínquer se deve à falta de poros dilatados.

A cinética de hidratação de misturas cimentícias nas primeiras idades pode ser observada na Figura 6, por calorimetria isotérmica. As misturas são: OPC que corresponde ao cimento Portland comum (95% de clínquer e 5% de gesso), o OPC-Q (52,25% de clínquer, 45% de quartzo e 2,75% de gesso), o C-K-L corresponde ao LC<sup>3</sup> (50% de clínquer, 30% de argila calcinada, 15% de calcário e 5% de gesso), o C-K-Q (50% de clínquer, 30% de argila calcinada, 15% de quartzo e 5% de gesso) e o C-Q-L (50% de clínquer, 30% de quartzo, 15% de calcário e 5% de gesso).

Figura 6- Taxa de evolução de calor até 48h para as misturas estudadas a 27°C.



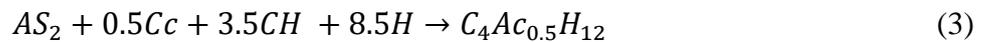
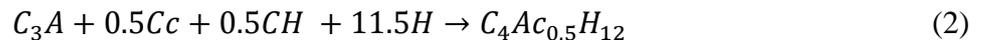
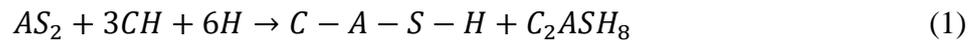
Fonte: Krishnan; Emmanuel; Bishnoi (2019)(Adaptado pelo autor).

Os sistemas que incorporam calcário e argila calcinada mostram dois picos, Scrivener *et al.* (2018) relataram esse comportamento. O primeiro pico (I) indica a hidratação do silicato e o segundo pico (II) a hidratação do aluminato, também identificado por Antoni *et al.* (2012) e Adu-Amankwah *et al.* (2017), ambos se comparados ao OPC, ocorrem mais rapidamente. Isto pode ser justificado pela presença de MCS acelerar a hidratação das fases de clínquer devido ao efeito de preenchimento, por fornecer área de superfície adicional para o gel C-S-H nuclear (como já apresentado neste tópico) e também pelo fato do calcário contribuir com íons  $\text{Ca}^{2+}$  adicionais para os sistemas de cimento, acelerando a hidratação das fases do clínquer e encurtando o período de indução (BERODIER; SCRIVENER, 2014). Observa-se também que o esgotamento do teor de sulfato (início do pico II) ocorre em torno de 9,5 h a partir da adição inicial de água (KRISHNAN; EMMANUEL; BISHNOI, 2019).

Ademais, durante a hidratação do  $\text{LC}^3$  o primeiro pico é referente a alita (associada a uma rápida dissolução do  $\text{C}_3\text{S}$  e precipitação de C-A-S-H) ocorrendo após o final do período de indução (ZUNINO; SCRIVENER, 2021a). Este C-A-S-H absorve o sulfato (QUENNOZ; SCRIVENER, 2013) e a etringita continua a se formar lentamente durante esse período. O efeito de preenchimento do metacaulim e calcário melhoram o pico de alita do  $\text{LC}^3$ , comparado com o cimento Portland comum (ANTONI *et al.*, 2012). O teor de sulfato no  $\text{LC}^3$  deve ser ajustado de modo que o pico de aluminato ocorra após o pico de alita, quando o gesso sólido está esgotado. O segundo pico corresponde ao aluminato associado à rápida dissolução do  $\text{C}_3\text{A}$  e precipitação da etringita a partir da dessorção do sulfato do C-A-S-H (SCRIVENER, 1984; SCRIVENER; JOHN; GARTNER, 2018). Também pode ser retratado um terceiro pico de hidratação no  $\text{LC}^3$ , com um máximo entre 48 e 72 h de hidratação (é significativamente maior do que o observado no cimento Portland comum, após o pico de aluminato), que corresponde à precipitação de hemicarboaluminato e monocarboaluminato que são misturados com a matriz C-A-S-H circundante no sistema. O calor liberado durante este pico pode explicar o rápido refinamento da porosidade nas primeiras idades que leva a uma desaceleração da taxa de reação do metacaulim causado pela precipitação dos carboaluminatos. O conteúdo de metacaulim e sulfato afetam este terceiro pico de hidratação. Esses fatores levam a uma ocorrência mais precoce do pico (ZUNINO; SCRIVENER, 2021a).

Além das reações normais do cimento Portland puro, três reações principais ocorrem nos sistemas  $\text{LC}^3$ : a primeira é a reação pozolânica clássica, onde o metacaulim ( $\text{AS}_2$ ) pode reagir com a portlandita produzida durante a hidratação do cimento para formar C-A-S-H (ANTONI *et al.*, 2012; AVET; SCRIVENER, 2018), contribuindo assim para a resistência pelo preenchimento do espaço (Equação 1). Em segundo lugar, a alumina no  $\text{C}_3\text{A}$  pode reagir com

calcário e portlandita, para formar monocarboaluminato e hemicarboaluminato (BENTZ; STUTZMAN; ZUNINO, 2017; CHOWANIEC, 2012) em vez de monossulfoaluminato ( $C_4ASH_{12}$ ) como fases AFm, o que deixa mais sulfatos disponíveis para formar etringita (Equação 2). Terceiro, em sistemas LC<sup>3</sup>, maiores quantidades de Hc e Mc são observadas em comparação com sistemas sem adição de metacaulim. Isso se deve à reação dos aluminatos do metacaulim com o carbonato de cálcio do calcário, levando à formação de hemicarboaluminato adicional (Equação 3) (ZUNINO; SCRIVENER, 2021a).

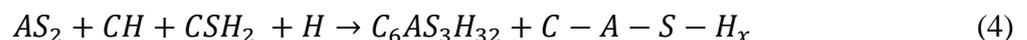


Embora seja claro que a precipitação adicional de  $CO_3^-$  AFm contribui para o preenchimento do espaço (ANTONI *et al.*, 2012; AVET; SCRIVENER, 2018; HOANG; JUSTNES; GEIKER, 2016), há uma falta de estudos sistemáticos que relacionem diretamente a precipitação de AFm com o preenchimento do espaço e o desenvolvimento de resistência no LC<sup>3</sup> (ZUNINO; SCRIVENER, 2021a).

Com essa substituição acoplada, é possível obter um bom desempenho mecânico, principalmente em idades precoces, em níveis de substituição superiores às outras pozolanas. Como a argila é finamente dividida, ela pode reagir mais rápido e em um grau mais alto do que as cinzas volantes (SCRIVENER *et al.*, 2018).

#### 2.2.2.4 Influência do sulfato na hidratação

O  $SO_3$  inicial adicionado ao sistema LC<sup>3</sup> modifica a fase final da montagem AFt(etringita)/AFm. O teor de  $C_3A$  disponível no clínquer é geralmente suficiente para o consumo completo do gesso presente (variando de 3 a 5%) no cimento Portland comum. Caso, não seja totalmente consumido, a alumina adicional disponível na argila calcinada, bem como portlandita disponível durante as primeiras idades de hidratação, pode reagir com o gesso adicional para formar etringita. Outra fonte potencial de alumina neste sistema é a fase ferrita, que por possuir reação lenta, supôs-se que que a fonte da alumina adicional necessária para a produção de etringita seja a argila calcinada. Com isso, etringita adicional é formada quando o conteúdo de gesso é aumentado no LC<sup>3</sup> (KRISHNAN; EMMANUEL; BISHNOI, 2019). A reação da argila calcinada com portlandita e gesso deve ocorrer como mostrado na Equação 4.

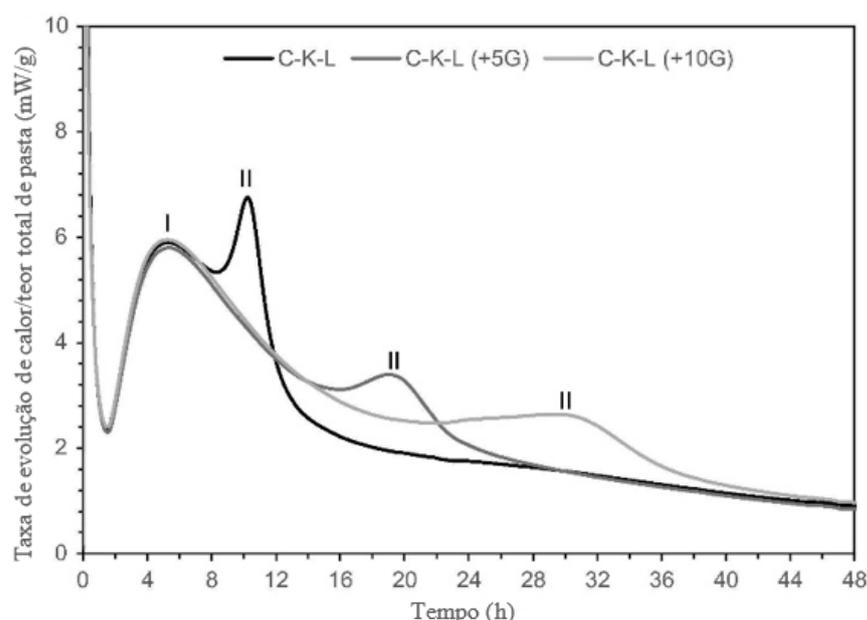


Zajac *et al.* (2014) observaram que a reação da calcita começa apenas após o esgotamento completo do gesso em cimentos Portland contendo calcário e que a taxa de dissolução da calcita dependia da alumina disponível para a formação do hemicarboaluminato e do monocarboaluminato. Krishnan; Emmanuel; Bishnoi (2019) identificaram que a reatividade do calcário diminui quando o teor de gesso é aumentado.

O consumo de portlandita pelo gesso para formação de etringita reduziria a portlandita disponível para a reação pozolânica. A portlandita disponível em idades posteriores também é limitada devido à desaceleração da hidratação do clínquer em idades posteriores (KRISHNAN; EMMANUEL; BISHNOI, 2019).

A influência do gesso na cinética de hidratação pode ser observada na Figura 7. O C-K-L corresponde ao LC<sup>3</sup>-50 (com 5% de gesso), o C-K-L (+5G) e C-K-L (+10G) representam 5% e 10% de gesso adicional, respectivamente.

Figura 7- Taxa de evolução de calor até 48h para misturas com gesso adicional a 27°C.



Fonte: Krishnan; Emmanuel; Bishnoi (2019)(Adaptado pelo autor).

Pode-se observar que com o aumento do conteúdo de gesso o pico de hidratação do aluminato ocorreu tardiamente, inclusive quando o adicional foi 10%, que se estendeu por mais 16h, o impacto dessa reação ainda não é muito claro. A intensidade, bem como o tempo de ocorrência do período de indução e o pico de hidratação do silicato não foram influenciados pelo teor de sulfato, o que indica que outros parâmetros, como a distribuição do tamanho de partícula e a pureza da argila calcinada, também podem afetar o pico de aluminato, o que requer mais investigações (KRISHNAN; EMMANUEL; BISHNOI, 2019).

Para os maiores níveis de adição os sistemas cimentícios podem ser subsulfatados, com a depleção do sulfato ocorrendo antes do pico máximo da reação do silicato principal. Analisando os resultados das adições de gesso de 1,5 e 3%, observou-se que não levaram à expansão, pois o teor total de  $\text{SO}_3$  ainda estava bem abaixo do limite de 5 a 6%, comumente aceito na literatura para expansão (TAYLOR, 1997). Entretanto, em sistemas contendo grandes volumes de argilas finas calcinadas, o teor de sulfato deve ser ajustado para evitar a subsulfatação (ANTONI *et al.*, 2012). A otimização do gesso, portanto, torna-se crítica.

Um ajuste inadequado de sulfato, ou seja, subsulfatação, também pode levar a uma desaceleração da hidratação do clínquer. Entretanto, Avet; Scrivener (2018) ao adicionarem 2%, 3% e 4% de gesso extra no sistema  $\text{LC}^3\text{-50}$ , identificaram que a subsulfatação não é a razão para a desaceleração da hidratação do clínquer. A desaceleração da hidratação do clínquer também não pode ser explicada pela falta de água.

O teor de sulfato no cimento é ajustado com base no teor de aluminato do clínquer. Nos sistemas  $\text{LC}^3$ , parte do clínquer é substituída por argila calcinada contendo uma fase de metacaulim rica em aluminato e uma otimização de sulfato é necessária. Scrivener *et al.* (2018a) identificaram que sem ajuste, os picos de silicato e aluminato ocorrem próximos um do outro, levando a uma menor liberação de calor total e reatividade, enquanto com uma adição adequada de gesso de 1% é possível diferenciar o pico de silicato do aluminato (isso garante as propriedades ideais do cimento misturado (ANTONI *et al.*, 2012). Além disso, o teor de trióxido de enxofre total ( $\text{SO}_3$ ) do sistema  $\text{LC}^3\text{-50}$  (1,9%) foi realmente menor do que o cimento Portland comum (2,6%) (SCRIVENER *et al.*, 2019a).

A resistência à compressão das misturas com gesso adicional foi semelhante à da mistura sem gesso adicional. Embora a microestrutura seja rica em etringita (pode ter influência positiva no desenvolvimento de resistência devido à porosidade reduzida e microestrutura densificada), ela não pareceu influenciar diretamente na resistência. Além disso, a hidratação de alita e belita foi maior nas misturas com gesso adicional, o que pode indiciar melhor desempenho, todavia, o consumo da portlandita na formação de etringita adicional impediria a formação das fases de carboaluminato (KRISHNAN; EMMANUEL; BISHNOI, 2019).

### **2.2.3 Propriedades mecânicas**

A combinação de calcário e argilas calcinadas permite redução adicional do fator clínquer sem comprometer propriedades mecânicas do material (ZUNINO; MARTIRENA; SCRIVENER, 2021). A reação sinérgica que ocorre entre a argila calcinada e o fíler calcário

melhora as propriedades mecânicas do sistema cimentício ternário, comparado com o cimento Portland comum e outros tipos de cimento (ANTONI *et al.*, 2012; VIZCAÍNO ANDRÉS *et al.*, 2015). O LC<sup>3</sup> produzido em larga escala também apresentou resistência à compressão promissora em comparação com o Cimento Portland Comum (BISHNOI *et al.*, 2014).

No processo de ganho de resistência, Zunino, Martirena e Scrivener (2021) relataram que em 1 dia, apenas uma pequena contribuição do teor de metacaulim influencia na resistência, pois a reação do clínquer domina nessa idade. Aos 2 e 3 dias, uma relação explícita entre o teor de metacaulim e a resistência é observada devido à reação entre metacaulim e calcário durante este período. Todos os sistemas estudados com pelo menos 40% de metacaulim atingem resistência à compressão comparáveis ao cimento Portland simples a partir de 7 dias.

De acordo com Krishnan, Emmanuel e Bishnoi (2019) o maior desenvolvimento de resistência nos sistemas LC<sup>3</sup> acontece até 28 dias, entre 28 a 90 dias, há um ganho mínimo. A razão para esta tendência é a redução nos graus de hidratação de C<sub>3</sub>S e C<sub>2</sub>S, como discutido no tópico 2.3.2 sobre a cinética de hidratação do LC<sup>3</sup>. No entanto, Dhandapani *et al.* (2018) relataram que o LC<sup>3</sup> apresentou melhores resultados de resistência à compressão em todas as idades até 1 ano, comparadas com o cimento comum, assim como propriedades estruturais semelhantes (módulos elásticos e deformações de contração) para aplicações de concretagem.

O desempenho do LC<sup>3</sup> também é influenciado pelo processo de calcinação da argila, mas pode ser otimizado usando a temperatura de calcinação correta e aplicando um projeto de mistura específico com teor de sulfato e álcali ajustado, além disso, a moagem adequada e, portanto, alta finura do clínquer, calcário e argilas calcinadas são cruciais para alcançar uma boa reatividade e desempenho mecânico (SCRIVENER *et al.*, 2019a).

#### **2.2.4 Reologia**

Os fatores mais relevantes que regem o comportamento reológico de uma pasta de cimento são a relação água-cimento e a superfície específica dos constituintes (VIKAN *et al.*, 2007). A presença da argila calcinada em cimento pode ocasionar impacto negativo na trabalhabilidade, devido a elevada área superficial dos minerais (TREGGER; PAKULA; SHAH, 2010). Assim, a reologia do cimento com metacaulim e calcário acoplados é bastante complexa, o entendimento sobre a influência das partículas finas da argila calcinada, sua aglomeração e aprisionamento de água entre suas camadas combinado com o calcário, vem sendo investigado no intuito de entender os mecanismos que regem a tixotropia para um melhor controle da trabalhabilidade do LC<sup>3</sup>.

Muzenda *et al.* (2020) ao estudarem a reologia do LC<sup>3</sup> por meio da rampa de tensão logarítmica, análise de fluxo de três etapas para cima e para baixo, teste de aderência e da distorção harmônica não linear relataram que a argila calcinada leva ao aumento da tensão de escoamento estático e dinâmico, índice tixotrópico inicial, viscosidade plástica e coesão, bem como diminuição da distorção harmônica, esse efeito está associado a suas propriedades intrínsecas, como alta área de superfície específica e estrutura de partículas em camadas que levam principalmente a uma alta demanda de água e maior floculação. Enquanto o calcário tem um efeito oposto, apesar de sua proporção menor, reduz ligeiramente esses parâmetros e, portanto, pode ajudar a adequar a trabalhabilidade do LC<sup>3</sup>.

Vance *et al.* (2013) ao estudarem a influência da adição conjunta de calcário (em teores de 0 a 20%, em volume) e de metacaulim (5% e 10%) nas propriedades reológicas de pastas de cimento ternário observaram que o aumento no conteúdo de calcário (a um teor fixo de metacaulim) ocasiona na diminuição da tensão de escoamento e no aumento da viscosidade plástica. Conforme os autores, este comportamento é influenciado pelo efeito físico, um maior tamanho de partículas do calcário resultaria em uma diminuição do potencial de aglomeração, reduzindo o conteúdo de água aprisionado e deixando mais água livre para lubrificação; e pelo efeito eletrostático entre as partículas negativamente carregadas do metacaulim e as partículas positivamente carregadas do calcário, que contribui para maior espaçamento entre as partículas e reduziria, conseqüentemente, a tensão de escoamento.

De acordo Hou *et al.* (2021) ao contrário do cimento Portland comum, o qual a formação de pontes C-S-H domina a tixotropia, a pasta LC<sup>3</sup> exibiu propriedades de tixotropia distintas. A carga superficial negativa acarretou uma maior floculação do sistema, comparado com o cimento Portland comum. Estes autores também indicam que a afinidade da argila calcinada com a água parecem ser o fator dominante, além disso, o efeito de diluição devido à alta substituição de clínquer diminui o crescimento da tixotropia com o tempo.

A reologia da pasta LC<sup>3</sup> difere amplamente da pasta CPI e isso influencia a aplicação prática, pois a reologia desempenha um papel fundamental na aplicação de materiais cimentícios e na obtenção de um desempenho de concreto bem-sucedido (MUZENDA *et al.*, 2020). Segundo Ferraris *et al.* (2017), as propriedades reológicas do concreto precisam ser cuidadosamente balanceadas de modo que limitem a segregação, produzam um bom acabamento superficial, minimizem a pressão de bombeamento ou controlem a pressão da fôrma.

A alta finura do material pozolânico no LC<sup>3</sup> requer maior demanda de água ou exige níveis mais elevados de superplastificante (AVET; SOFIA; SCRIVENER, 2019). As argilas

têm a capacidade de trocar prontamente cátions para equilibrar as cargas elétricas inerentes à superfície, assim, quando aditivos químicos são adicionados, os cátions da argila são prontamente trocados pelos materiais orgânicos presentes no aditivo, ocasionando menos dispersão e adsorção de aditivos químicos na superfície da argila (NAIR *et al.*, 2020).

O uso de aditivos redutores de água como os superplastificantes (à base de éter de policarboxilato) é uma estratégia que pode contribuir para superar a redução da trabalhabilidade observada com o uso da argila calcinada. Zaribaf; Uzal; Kurtis (2015) estudaram a compatibilidade de superplastificantes com sistemas cimentícios com mistura de calcário e metacaulim e identificaram que os superplastificantes à base de éter policarboxílico (PCE) e os condensados de naftaleno formaldeído (SNF) são mais compatíveis com o cimento misturado com calcário e metacaulim. Nair *et al.* (2020) identificaram que aditivos baseados em PCE são mais compatíveis do que SNF em sistemas LC<sup>3</sup>.

Zaribaf; Kurtis (2018) ao avaliarem quatro superplastificantes, éter policarboxilato, lignossulfonato de cálcio (LS), condensado de naftaleno formaldeído (PNS) e sulfonato de polimelamina (PMS) em cimentos com metacaulim e calcário (com até 30% de metacaulim por massa), identificaram que apenas o PCE e o PMS conferem trabalhabilidade adequada dentro dos limites de dosagem recomendados.

### **2.2.5 Produção e Impacto Ambiental**

Na produção do LC<sup>3</sup> além da escolha do tipo de argila, duas etapas são de extrema importância para o desempenho do cimento, a moagem e processo de calcinação. A moagem inadequada do cimento pode levar a uma redução significativa em sua atuação (BISHNOI; MAITY, 2018). O processo de calcinação por atingir temperaturas entre 700-850°C consideradas baixas ao comparar com a temperatura de clinquerização, não requer nenhum equipamento sofisticado para produzir as argilas calcinadas, podendo ser utilizado equipamentos padrões, como fornos rotativos convencionais, unidades de calcinação flash, leito fluidizado, entre outros (SCRIVENER *et al.*, 2018).

A Análise de Ciclo de Vida (ACV) mostra que os cimentos e concretos com os menores teores de clínquer apresentam a menor pegada de carbono, o LC<sup>3</sup> é um dos cimentos com menor impacto ambiental (GETTU *et al.*, 2018). O LC<sup>3</sup> (50% de clínquer, 30% de argila calcinada - com um teor típico de caulinita de 50-60%, 15% calcário e 5% de gesso) utilizado em concretos reduz cerca de 25% as emissões de CO<sub>2</sub> comparado com o cimento Portland comum. Embora o processamento dos MCS exija quantidades significativas de energia, o valor de 2,6

GJ/tonelada considerado para a energia de calcinação é conservador, podendo ser ainda menor para muitas argilas, especialmente com calcinadores eficientes e sistemas de recuperação de calor (GETTU *et al.*, 2019). Segundo Díaz *et al.* (2017) o calcinador flash tem maior eficiência energética e emite menos CO<sub>2</sub> quando comparado com fornos reconicionados da planta tradicional de cimento.

Bishnoi; Maity (2018) verificaram que o LC<sup>3</sup> emite 30% menos CO<sub>2</sub> que o cimento Portland comum e o consumo de energia na produção de LC<sup>3</sup> também é significativamente menor do que o exigido para o cimento Portland comum. Pillai *et al.* (2019) identificaram que a emissão de carbono por ano de vida útil para o concreto LC<sup>3</sup> (50% de clínquer, 31% de argila calcinada, 15% de calcário e 4% de gesso) foi considerada muito menor do que para o concreto de cimento Portland comum.

Sánchez *et al.* (2019) mostraram que o LC<sup>3</sup> em Cuba permite aumentar a sustentabilidade no setor de cimento, reduzindo as emissões de carbono, consumo de energia, custos e relatórios de efeitos positivos na sociedade. A análise do consumo de energia mostrou redução em aproximadamente 900 MJ do consumo de energia por tonelada de cimento produzida, ocasionada principalmente pelas economias obtidas nos processos de clínquerização, extração de combustíveis e moagem.

As emissões de CO<sub>2</sub> por unidade de resistência à compressão são as mais baixas do LC<sup>3</sup>-50, com 34% de redução em relação ao cimento Portland comum (AVET; SOFIA; SCRIVENER, 2019).

### 2.3 MATERIAIS CIMENTÍCIOS SUPLEMENTARES USADOS NO LC<sup>3</sup>

O uso de materiais cimentícios suplementares como substituição parcial do cimento Portland é a estratégia mais realista para reduzir o impacto ambiental (SCRIVENER *et al.*, 2019a). Pesquisas vêm sendo desenvolvidas constantemente na busca por novos materiais com utilização de pozolanas naturais e sub-resíduos industriais em sistemas cimentícios. Neste cenário, identificou-se que os MCS mais usados (escória de alto forno granulada e cinzas volantes de carvão) são limitados a cerca de 20% da produção de cimento (SCRIVENER *et al.*, 2019a). Grande parte desses MCS não estão disponíveis em toda a crosta terrestre e não atendem à demanda da crescente produção de cimento, por estarem associados a locais específicos de flora ou polos industriais.

### 2.3.1 Metacaulim

O metacaulim é um aluminossilicato anidro na natureza e pode ser adquirido a partir da decomposição térmica do caulim (argila caulinítica de alto teor de pureza), traços de sílica e outros minerais (PALOMO *et al.*, 1999), a transformação do metacaulim é um processo endotérmico com desidroxilação por tratamento térmico adequado (RASHAD, 2013; SIDDIQUE; KHAN, 2011). Altos teores de caulinita interferem diretamente na coloração (brancura está associada a alta pureza) e na reatividade (temperatura e área superficial também influenciam) (DAL MOLIN, 2011), que tem sido associada ao seu conteúdo de íons de alumínio coordenados por pentacorpo formados durante o processo de desidroxilação (COLEMAN; MCWHINNIE, 2000; FERNANDEZ; MARTIRENA; SCRIVENER, 2011).

Este material possui alta atividade pozolânica (BU *et al.*, 2016; KELEŞTEMUR; DEMIREL, 2015; MORSY *et al.*, 2014). Este comportamento é capaz de melhorar a resistência mecânica e durabilidade dos compósitos à base de cimento e prolongar a vida útil das infraestruturas em todos os tipos de ambientes agressivos (HASSAN; LACHEMI; HOSSAIN, 2012; RAMEZANIANPOUR; BAHRAMI JOVEIN, 2012). Ademais, como pozolana ultrafina, o metacaulim contribui para preencher pequenos poros e vazios e densifica a zona de transição interfacial devido ao efeito de microfilme (BADOGIANNIS *et al.*, 2015).

### 2.3.2 Fíler calcário

O calcário é uma das matérias-primas tradicionalmente utilizadas para a fabricação de cimento, indicando que está prontamente disponível em grandes quantidades para fabricantes de cimento, fora outros benefícios como: dispensar calcinação, boa moagem, transporte reduzido e utilização de calcário de baixo grau (DHANDAPANI *et al.*, 2021). A *Cement Sustainability Initiative* (CSI) indicou que o calcário pode constituir cerca de 18% dos materiais cimentícios até 2050, em relação ao nível de contribuição atual de 8% (IEA; WBCSD, 2018). Com o interesse das organizações de padronização em aumentar os limites permitidos de calcário, fica evidente que o uso de adições de calcário é uma solução eficiente e confiável para cimentos compostos (DHANDAPANI *et al.*, 2021).

A adição de pó de calcário cru é capaz de atingir níveis mais elevados de substituição de clínquer de cimento Portland, melhora as propriedades da idade precoce e suplementa a reatividade do MCS. No entanto, a diluição dos hidratos pode prejudicar os benefícios a longo prazo, assim faz-se necessário entender melhor seu comportamento no sistema que se deseja

implementá-lo. Entretanto, a literatura mostra ambiguidades nas contribuições do calcário e no mecanismo de interação dependendo da composição e das características físicas dos componentes do sistema aglutinante (DHANDAPANI *et al.*, 2021).

As interações físicas de preenchimento podem se manifestar de três maneiras: i) ação por diluição (resulta em menor acúmulo de hidratos no meio de cimentação e reduz as propriedades dos sistemas cimentícios (KAKALI *et al.*, 2000; NADELMAN; KURTIS, 2017; TSIVILIS *et al.*, 1998; WANG; YANG; CHEN, 2017), entretanto, os preenchimentos finos são comumente melhoram o processo de hidratação na primeira idade); ii) ação de cisalhamento (pode ativar locais adicionais nos grãos de cimento. Isso pode acelerar a taxa de reação por cisalhamento da partícula devido à formação de superfícies para nucleação e reação (BERODIER; SCRIVENER, 2014; POPPE; DE SCHUTTER, 2005); iii) empacotamento aprimorado (altera a taxa de reação e a extensão em idades precoces).

As interações químicas também modificam a cinética da reação e a montagem de fases devido à nucleação de C-S-H em superfícies de calcita, preservação da fase etringita e formação de carboaluminatos. Duas formas diferentes de hidratos de carboaluminato - hemicarboaluminato e monocarboaluminato podem estar presentes na matriz de hidratos, dependendo do equilíbrio entre íons carbonato e aluminatos na solução dos poros (DHANDAPANI *et al.*, 2021).

Diversos fatores controlam o comportamento do calcário. Dhandapani *et al.* (2020) ao revisarem o uso de fíleres calcários em sistemas cimentícios relataram que os fatores que influenciam as características de hidratação de cimentos à base de calcário são: tamanho de partícula de calcário, dosagem de calcário (nível de substituição), adição de gesso (nível de sulfato); características dos MCS (reatividade e conteúdo de aluminatos reativos) e temperatura e tempo de cura.

Ressalta-se que o calcário não adequado para produção do clínquer também pode ser usado em LC<sup>3</sup>; a citar, por exemplo, fíleres contendo alto quantidade de dolomita ou quartzo (KRISHNAN; BISHNOI, 2018; MACHNER *et al.*, 2017). Segundo Puerta-falla *et al.* (2015), a quantidade de calcário reagido depende da quantidade e da natureza das fontes de aluminato. Antoni *et al.* (2012) identificaram quantidade maior de portlandita em relação às amostras de cimento Portland puro na mesma idade devido ao chamado efeito de "enchimento", onde o grau de reação das fases de clínquer é aumentado devido ao espaço extra disponível para os hidratos (LOTHENBACH; SCRIVENER; HOOTON, 2011). Bishnoi *et al.* (2014) e Emmanuel *et al.* (2016) constaram que o calcário com teor de carbonato de 65% teve bom desempenho em LC<sup>3</sup>.

### 2.3.3 Matérias-primas brasileiras

Ao analisar um conjunto de matérias-primas brasileiras disponíveis e compará-las com aquelas utilizadas em estudos internacionais envolvendo LC<sup>3</sup> identificou-se que os clínqueres nacionais disponíveis no Brasil apresentaram teores de CaO e SiO<sub>2</sub> semelhantes e teores de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mais baixos (BARBOSA; FERRAZ; SANTOS, 2014; BARBOSA; RAMALHO; PORTELLA, 2018; COSTA *et al.*, 2013; GONÇALVES *et al.*, 2015; MOREIRA; REGO, 2020; NASCIMENTO *et al.*, 2019; TORRES *et al.*, 2020). No entanto, algumas das pequenas variações identificadas podem ter resultado dos diferentes depósitos e processos de moagem utilizados. Além disso, o teor de MgO variou significativamente entre o clínquer brasileiro, de aproximadamente 10% a 75%. Assim, como a composição do clínquer desempenha um papel essencial no desenvolvimento de resistência (KRISHNAN; BISHNOI, 2020; MISHRA; EMMANUEL; BISHNOI, 2019; SREEJITH; ABHISHEK; SHASHANK, 2021; VIZCAÍNO ANDRÉS *et al.*, 2015), é necessário verificar os teores químicos de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e MgO ao escolher um clínquer brasileiro para a produção de LC<sup>3</sup>.

Os óxidos mais significativos na composição do gesso brasileiro (BARBOSA; FERRAZ; SANTOS, 2014; FORTES *et al.*, 2016; HOLANDA; SCHMIDT; QUARCIONI, 2017; MOREIRA; REGO, 2020; NASCIMENTO *et al.*, 2019) e internacional (GU *et al.*, 2020; KRISHNAN; EMMANUEL; BISHNOI, 2019; MARANGU, 2020; RODRIGUEZ; TOBON, 2020) também são semelhantes, mas a concentração de K<sub>2</sub>O é mais evidente em amostras de outros países do que em amostras brasileiras. No entanto, isso beneficia o gesso brasileiro porque um alto teor de K<sub>2</sub>O favorece as reações álcali-agregado.

Os teores de SiO<sub>2</sub> do metacaulim brasileiro (ALVARENGA, 2018; FARIAS, 2019; FONSECA, 2016; HOPPE FILHO *et al.*, 2015; MARQUES, 2017; MATTOS; GONÇALVES, 2019; QUINTÃO, 2018; SOUZA, 2013) também são semelhantes às versões internacionais (ANTONI *et al.*, 2012; SHI *et al.*, 2019b). No entanto, o metacaulim brasileiro tende a apresentar menores quantidades de íons Fe<sup>3+</sup> associados a mais Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Assim como, o teor de caulinita (KRISHNAN; GOPALA RAO; BISHNOI, 2020), o tamanho das partículas (DHANDAPANI *et al.*, 2021), as condições de calcinação das argilas (AVET *et al.*, 2016; CARDINAUD *et al.*, 2021; DIXIT; DU; PANG, 2021; KRISHNAN; GOPALA RAO; BISHNOI, 2020) e a presença de impurezas como quartzo, calcita e hematita (KRISHNAN; EMMANUEL; BISHNOI, 2019; VIZCAÍNO *et al.*, 2015; YU *et al.*, 2021; ZUNINO; BOEHM-COURJAULT; SCRIVENER, 2020) podem alterar o desempenho de LC<sup>3</sup> (DHANDAPANI *et al.*, 2021; KRISHNAN; BISHNOI, 2020; SHARMA *et al.*, 2021). Portanto, é interessante

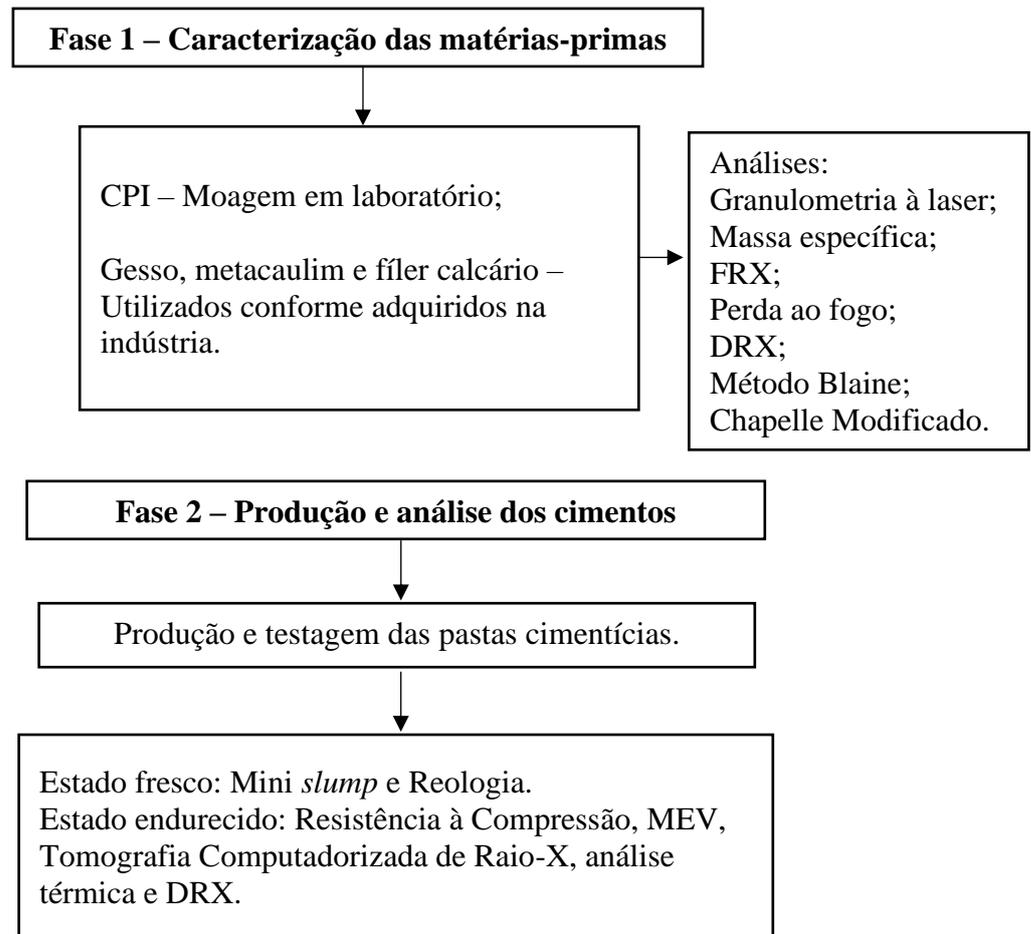
avaliar dois tipos de metacaulim brasileiros disponíveis comercialmente que possuam diferentes finuras e composições químicas ( $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ).

Dados sobre fíler calcário do Brasil (COLLAR, 2001; FONSECA, 2016; MARIANI *et al.*, 2019; OLIVEIRA, 2008; SOUSA, 2015) e de outros lugares (ANTONI *et al.*, 2012; DHANDAPANI; SANTHANAM, 2017; KRISHNAN; EMMANUEL; BISHNOI, 2019; SHI *et al.*, 2019b) indicam proporções de óxido semelhantes. No geral, os fíleres brasileiros possuem alto teor de CaO com valores de MgO de até 5%, tornando-as uma matéria-prima promissora para a produção de LC<sup>3</sup>. Além disso, como uma fração significativa do calcário atua como um enchimento não reagido em LC<sup>3</sup> (MISHRA; EMMANUEL; BISHNOI, 2019), assim, o uso de carbonatos de baixa pureza não é um fator limitante (ANTONI *et al.*, 2012; EMMANUEL *et al.*, 2016; HUANG *et al.*, 2020; SCRIVENER *et al.*, 2019a).

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

O procedimento experimental está disposto na Figura 8, onde estão esquematizadas todas as etapas e ensaios adotados na pesquisa.

Figura 8- Metodologia Experimental.



Fonte: Autor (2022).

#### 3.1 MATERIAIS UTILIZADOS

##### 3.1.1 Cimento Portland Comum

O cimento Portland comum foi produzido em laboratório, o clínquer em pelotas foi obtido na indústria cimenteira em pelotas (Figura 9a) e o gesso tipo beta (Figura 9b) foi adquirido comercialmente. Estas matérias-primas foram moídas até obter o CPI (Figura 9c) de área específica superficial (pelo Método Blaine) correspondente a  $4000 \pm 50 \text{ cm}^2/\text{g}$  (WANG *et*

al., 2021b). As moagens foram realizadas no Laboratório de Construção Civil da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE) Campus Agreste.

Figura 9 - a) Clínquer, b) Gesso beta, c) CPI.



Fonte: Autor (2022).

Limitações laboratoriais ocasionadas pela pandemia, resultaram na estocagem do clínquer por 1 ano e só posteriormente foi utilizado. Como foi obtido em uma indústria do sudeste, não houve controle sobre as condições de transporte e armazenamento no galpão até a retirada, com isso, a estocagem adequada só foi garantida durante o período de 1 ano de posse e durante o manuseio em laboratório, onde o mesmo foi mantido sem contato com o solo e coberto para evitar umidade. Com isso, fez-se necessário discutir os seguintes tópicos.

#### 3.1.1.1 Heterogeneidade do clínquer

As pelotas mostradas na Figura 9a foram retiradas da parte superior do saco, ou seja, corresponde ao material no momento em que o saco foi aberto, no entanto, à medida que o material foi consumido, apresentou diferentes tamanhos e coloração de partículas como apresentado na Figura 10. É possível observar coloração mais esbranquiçada na superfície do que observado nas partículas da Figura 9a, isto se deve a baixa pureza do clínquer associada a contaminação por quartzo ou outros elementos. Também deve-se considerar as inúmeras vezes que o saco de clínquer foi aberto para retirar o material para moagem e conformação do cimento, além do extenso período de armazenamento; com isso, a ação de carbonatação na superfície não pode ser descartada. Estes efeitos podem trazer consequências à reatividade do cimento. A ocorrência ou não desta contaminação foi verificada por meio de FRX e DRX e discutida nos tópicos 4.1.1 e 4.1.3, respectivamente.

Figura 10 - Heterogeneidade visual do clínquer.



Fonte: Autor (2022).

### 3.1.1.2 Clínquer envelhecido

Convencionalmente é indicado que materiais cimentícios sejam utilizados em um curto período de tempo e que seu armazenamento seja adequado, devido à hidratação precoce e outros fenômenos que norteiam seu comportamento. Para cimentos comerciais a NBR 16697 (ABNT, 2018) preconiza que os cimentos com adequado armazenamento têm validade em torno de 90 dias, prazo que pode ser menor a depender das recomendações do fabricante. Um dos principais critérios de armazenamento é preservar o material anidro, quando for possível, de umidade, para evitar contato com a água e a partir desta interação, acarretar no início das reações de hidratação que ocasionam o endurecimento do produto e perdas no desempenho mecânico e durabilidade.

A pré-hidratação do cimento é o principal fenômeno negativo que acomete cimentos inadequadamente estocados ou fora do prazo de validade. Dubina (2012) indicou que a pré-hidratação provoca alterações na composição química e aumenta o volume e a área superficial dos grãos de ligante, formando uma barreira que impede reações químicas quando o cimento encontra a água. Além disso, cimento vencido normalmente tem composição mineral específica, distribuição de tamanho de partícula e atividades hidratantes, por exemplo, a carbonatação da camada superficial e redução e transformação ativa de  $C_3A$  (LU *et al.*, 2018; MEIER; NAPHARATSAMEE; PLANK, 2017). Segundo Kumar e Deoliya (2022), os efeitos da pré-hidratação são evidentes não apenas nos estágios iniciais da hidratação normal, mas também se propagam muito mais tarde, reduzindo a quantidade total de reação e a resistência à compressão em relação aos materiais feitos a partir dos pós recebidos.

Esses efeitos de hidratação prejudicam o desempenho mecânico dos cimentos, inviabilizando sua aplicação prática por não fornecer os critérios mínimos normativos. Rocha, Gonçalves e Maia (2021) ao avaliarem a influência de cimento vencido na resistência do concreto e efeito no *slump test*, relataram que o concreto com cimento fora do prazo de validade apresenta um valor baixo para todas as idades, para vencimento aos 2 anos, e apenas nas primeiras idades, posteriormente apresentando um ganho muito grande de resistência para vencimento de 1 ano. Já o efeito no *slump test* foi inconclusivo.

Evidentemente o fenômeno de pré-hidratação do cimento não é exatamente similar ao clínquer, principalmente pela diferença granulométrica e área superficial de um cimento finamente moído e pelotas de clínquer. Secco *et al.* (2014) relataram que a ocorrência de fases de clínquer não reagidas em materiais cimentícios com várias décadas de idade é bastante comum, ou seja, materiais cimentícios complexos não podem ser considerados totalmente hidratados mesmo em períodos de envelhecimento de anos e mesmo em sistemas abertos sujeitos a intensa percolação de água. Ao analisarem várias relíquias de clínquer mostraram que as fases de silicato de cálcio são transformadas de forma sistemática e generalizada por reações de hidratação, enquanto as fases de aluminato e ferrita persistem frequentemente no estado anidro. Essas fases relíquias podem ser distinguidas por suas características químicas, mineralógicas e texturas peculiares. No entanto, a pré-hidratação do clínquer neste trabalho, não pode ser descartada, inclusive como observado na Figura 9a e na Figura 10, áreas esbranquiçadas que podem indicar visualmente o processo de carbonatação relatado em cimentos.

Apesar dos efeitos negativos do uso do clínquer envelhecido, a presença do fíler calcário pode mitigar as consequências da pré-hidratação, como relatado em Kumar e Deoliya (2022) para cimento comum. Estes autores relataram que dosagens adequadas de fíler calcário são capazes de mitigar os efeitos desta pré-hidratação no cimento, devido à natureza catalítica e química: a disponibilidade de superfícies preferíveis para nucleação catalisa a precipitação de C-S-H e o aumento do pH resultante da sorção de íons carbonato dissolvidos pelo C-S-H aumentam a força motriz para o crescimento do C-S-H. Quando a extensão da pré-hidratação é modesta, o fíler pode restaurar as taxas de reação e propriedades no cimento Portland comum pré-hidratado para quase os mesmos níveis do pó de cimento dentro do prazo de validade.

### **3.1.2 Metacaulim**

Foram utilizados dois tipos de metacaulim comercialmente disponíveis, Metacaulim do Brasil S.A. Ultra-HP (MK1, cinza, Figura 11a e Metacaulim BZ (MK2, rosa claro, Figura 11b selecionados de acordo com sua reatividade. Esse fenômeno é relatado pela alta pureza do metacaulim promover o alto refinamento da conectividade dos poros, consequentemente retardando a reação do metacaulim ao longo do tempo (AVET; SCRIVENER, 2018; BRIKI *et al.*, 2021a; ZUNINO; SCRIVENER, 2021b).

Figura 11 - a) MK1, b) MK2.



Fonte: Autor (2022).

### 3.1.3 Fíler Calcário

Foi utilizado o fíler calcário (Figura 12), comumente utilizado na fabricação de cimentos, sem pré-tratamentos para promoção de quaisquer alterações físico-químicas em laboratório. O material foi cedido pela indústria Mineração Paulista e possui granulometria  $\leq 0,038$  mm (passante na peneira N° 400).

Figura 12- Fíler Calcário.



Fonte: Autor (2022).

### 3.1.4 Água e Aditivo Superplastificante

Água destilada (designada como W, pH = 7) e MasterGlenium 51 fornecido pela BASF, um tipo éter-policarboxilato disponível como solução comercial (gravidade específica de 1,067–1,107, teor de sólidos ativos em peso de 28,5%–31,5%, viscosidade inferior a 150 e pH de 5–7) foram utilizados para preparar as pastas de cimento (máximo de 1,0% do peso do cimento) para garantir fluidez semelhante as pastas CPI. Os superplastificantes de éter policarboxilato (PCE) são mais compatíveis com cimentos que contém argila calcinada e calcário em sua composição (NAIR *et al.*, 2020; ZARIBAF; UZAL; KURTIS, 2015).

## 3.2 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

### 3.2.1 Granulometria à laser

A distribuição granulométrica foi obtida através da difração à laser, onde verificou-se a variação angular na intensidade da luz difundida quando um feixe laser atinge uma amostra dispersa em via úmida ou seca. A intensidade da dispersão angular permite o cálculo do tamanho das partículas que resulta o padrão de dispersão. As curvas granulométricas plotadas a partir das frequências, além de fornecerem os parâmetros  $D_{10}$ ,  $D_{50}$  e  $D_{90}$  (10%, 50% e 90% das partículas tem diâmetro inferior a um dado valor, respectivamente), permitem identificar o diâmetro médio ( $D_M$ ). O ensaio foi realizado nas matérias-primas no Laboratório de Cimentos (LabCim) na Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), no granulômetro à laser CILAS 1090, com faixa entre 0.10  $\mu\text{m}$  - 500.00  $\mu\text{m}$ .

### 3.2.2 Massa Específica

Preconizado pela NBR 16605:2017 (ABNT, 2017) utilizou o frasco volumétrico de Le Chatelier para determinar a massa específica a partir do volume de um reagente (querosene foi utilizado) deslocado ao submergir o material ensaiado. O ensaio foi realizado no Laboratório de Construção Civil da UFPE Campus Agreste.

### 3.2.3 Área específica - Método de Blaine

Para determinar a área superficial das matérias-primas, foi realizado o método de permeabilidade ao ar ou Método de Blaine, preconizado pela NBR 16372:2015 (ABNT, 2015) por ser o método mais empregado pela indústria do cimento. Foi realizado no permeabilímetro do Laboratório de Construção Civil da UFPE Campus Agreste, que mediu o tempo necessário para que o ar atravessasse a camada compactada do material, proporcional a área específica.

### **3.2.4 Difração de Raio-X**

A difração de raio-X identificou qualitativamente os compostos, estrutura cristalográfica e amorficidade das matérias-primas. Quanto maior a quantidade de picos nos difratogramas, mais cristalina a amostra (BARBALHO, 2018; LINS, 2017). A análise das matérias-primas foi realizada no Laboratório de Química da UFPE Campus Agreste, utilizando um difratômetro de raio-x, modelo MINIFLEX 600, operado com fonte  $\text{CuK}\alpha$  a 30 kV e 30 mA. A varredura foi realizada entre 5 e 70°, na velocidade de 1° grau por minuto. As amostras foram previamente classificadas na malha 200.

### **3.2.5 Fluorescência de Raio-X**

Quanto à análise quantitativa dos elementos químicos constituintes dos materiais complementares, foi realizado o ensaio de fluorescência por Raio-X, através da dispersão de energia. As análises foram realizadas no Laboratório de Química da UFPE Campus Agreste, utilizando um espectrômetro modelo Primini, da marca Rigaku.

O ensaio de perda ao fogo também foi realizado para complementar as informações obtidas no FRX. Este procedimento foi preconizado pela NBR NM 18 (ABNT, 2012), pesando-se  $1,000 \text{ g} \pm 0,001$  das matérias-primas em cadinhos de porcelana, inseridos em mufla elétrica à temperatura de 950 °C por 50 min.

### **3.2.6 Caracterização da reatividade – Método de Chapelle Modificado**

O Índice de Atividade Pozolânica (IAP) dos dois tipos de metacaulim foi medido por meio do ensaio de Chapelle Modificado, preconizado pela NBR 15895:2010 (ABNT, 2010). Esta técnica avaliou a reatividade do material através da determinação do teor de hidróxido de cálcio, submetido a um banho térmico a temperatura de  $90 \pm 5$  °C pelo período de  $16 \pm 1$  hora,

o resultado é expresso em miligramas (mg) de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  por grama (g) de material. O ensaio foi realizado no Laboratório de Química da UFPE Campus Agreste.

### 3.3 PRODUÇÃO DOS CIMENTOS

#### 3.3.1 Produção do CPI

A moagem separada (SHARMA *et al.*, 2021; YU *et al.*, 2021) foi adotada para evitar uma distribuição bimodal do tamanho das partículas do cimento (KRISHNAN; BISHNOI, 2018; PÉREZ *et al.*, 2018) e para evitar o revestimento das esferas de moagem por metacaulim (KATSIOTI *et al.*, 2009; SOHONI; SRIDHAR; MANDAL, 1991) na produção de LC<sup>3</sup>. Assim, o CPI (95% de clínquer mais 5% de gesso) foi primeiro produzido e depois misturado com argila calcinada, 3% de gesso extra e fíler calcário para produzir as misturas LC<sup>3</sup>.

O CPI foi produzido utilizando um moinho de bolas planetário (PM 100 – RETSCH) a 500 rpm, com 12 bolas, por 6 minutos, sob condições constantes, até obter uma área superficial específica de  $4000 \pm 50 \text{ cm}^2/\text{g}$  medida em aparelho de finura Blaine (ABNT, 2015) (WANG *et al.*, 2021b). Comumente, o clínquer é moído para produção de cimento até uma área específica de Blaine de  $3500 \pm 50 \text{ cm}^2/\text{g}$  (WANG *et al.*, 2021b),  $3940 \text{ cm}^2/\text{g}$  (WYRZYKOWSKI; SCRIVENER; LURA, 2019),  $4000 \text{ cm}^2/\text{g}$  (ALLALOU; KHERIBET; BENMOUNAH, 2019) e  $4500 \text{ cm}^2/\text{g}$  (KLEIB *et al.*, 2021). Áreas de superfície mais baixas favorecem a reologia e prolongam o tempo de formação de carboaluminato antes do tamanho crítico dos poros ( $3 \mu\text{m}$ ) seja atingido. Nenhum valor específico de D<sub>50</sub> ou D<sub>90</sub> do CPI foi direcionado durante o processo de moagem.

#### 3.3.2 Mistura no estado anidro

As misturas de LC<sup>3</sup> foram então produzidas em estado anidro utilizando um moinho de bolas/barras do tipo SONNEX de 61 rpm. Frascos com as misturas foram usados para simular um misturador rotativo tridimensional, o tempo foi fixado em três minutos até que uma mistura visualmente homogênea fosse obtida. Antes de misturadas, as matérias-primas foram secas em estufa por 24h para evitar a aglomeração de partículas.

Razões de água para aglutinante de 0,4 (100 g de aglutinante + 40 g de água) (AKHLAGHI *et al.*, 2017; KHAN; NGUYEN; CASTEL, 2020; MOON *et al.*, 2017), 0,45 (LIN; WANG; ZHANG, 2018; SCRIVENER *et al.*, 2018; TIRONI; SCIAN; IRASSAR, 2015)

e 0,5 (YU *et al.*, 2021) foram usadas em alguns trabalhos para garantir que água suficiente estivesse disponível para reação, bem como espaço adequado para o crescimento de produtos de hidratação em LC<sup>3</sup>. Assim, um valor fixo de 0,45 a/c foi adotado neste trabalho para todas as misturas, enquanto o superplastificante à base éter policarboxilato (PCE) foi dosado conforme ensaio de *mini-slump* para cada mistura.

A terminologia e as composições das misturas estão listadas na Tabela 4. A nomenclatura atribuída está associada a variação do teor de clínquer (45, 50 e 55%), a relação metacaulim: fíler calcário (1,5:1, 2.0:1 e 2.5:1) e ao tipo de metacaulim (MK1-1 e MK2-2).

Tabela 4 - Proporções de mistura dos sistemas CPI e LC<sup>3</sup>.

Mistura (%)	CPI	Gesso extra	Metacaulim	Fíler calcário	PCE	a/c
CPI	100	-	-	-	-	0,45
LC <sup>3</sup> -45-1.5-1	48,50	3	29,10	19,70	0,80	0,45
LC <sup>3</sup> -45-1.5-2	48,50	3	29,10	19,70	0,80	0,45
LC <sup>3</sup> -45-2.0-1	48,50	3	32,33	16,17	0,80	0,45
LC <sup>3</sup> -45-2.0-2	48,50	3	32,33	16,17	1,00	0,45
LC <sup>3</sup> -45-2.5-1	48,50	3	34,64	13,86	0,70	0,45
LC <sup>3</sup> -45-2.5-2	48,50	3	34,64	13,86	1,00	0,45
LC <sup>3</sup> -50-1.5-1	53,35	3	26,19	17,46	0,70	0,45
LC <sup>3</sup> -50-1.5-2	53,35	3	26,19	17,46	0,90	0,45
LC <sup>3</sup> -50-2.0-1	53,35	3	29,10	14,55	0,70	0,45
LC <sup>3</sup> -50-2.0-2	53,35	3	29,10	14,55	1,00	0,45
LC <sup>3</sup> -50-2.5-1	53,35	3	31,18	12,47	0,60	0,45
LC <sup>3</sup> -50-2.5-2	53,35	3	31,18	12,47	0,90	0,45
LC <sup>3</sup> -55-1.5-1	58,20	3	23,28	15,52	0,60	0,45
LC <sup>3</sup> -55-1.5-2	58,20	3	23,28	15,52	0,85	0,45
LC <sup>3</sup> -55-2.0-1	58,20	3	25,87	12,93	0,65	0,45
LC <sup>3</sup> -55-2.0-2	58,20	3	25,87	12,93	0,85	0,45
LC <sup>3</sup> -55-2.5-1	58,20	3	27,71	11,09	0,65	0,45
LC <sup>3</sup> -55-2.5-2	58,20	3	27,71	11,09	0,90	0,45

\* a/c = relação água/cimento

Fonte: Autor (2022).

### 3.3.3 Preparo, moldagem e armazenamento das pastas

Todas as pastas foram misturadas por 2 min a 12.000 rpm, em um misturador industrial. Imediatamente após a mistura, foi realizado o ensaio de mini slump. Logo após dosagem adequada, a propriedade de reologia das pastas foi medida.

Um superplastificante foi usado para manter a trabalhabilidade similar entre as pastas LC<sup>3</sup> e CPI. A porcentagem (%) em peso (de massa sólida) de superplastificante foi ajustada para todas as pastas LC<sup>3</sup> através de um teste de mini *slump* para obter o valor alvo do diâmetro próximo a pasta de CPI. Quantidades máximas de 1,4% em peso (AKHLAGHI *et al.*, 2017; KHAN; NGUYEN; CASTEL, 2020) e 0,9% em peso (YU *et al.*, 2021) (de massa sólida) de PCE foram adicionadas para pastas LC<sup>3</sup>-50 para garantir trabalhabilidade comparável entre os sistemas CPI e LC<sup>3</sup>-50. Seu percentual foi determinado pelo ensaio de mini *slump*, a partir da pasta de referência (CPI), com limite de espalhamento  $\pm 1$  cm.

As amostras para resistência à compressão e caracterização microestrutural foram fundidas em três camadas, compactadas com cinco golpes em cada camada, e então moldadas em cilindros de Policloreto de Vinila (PVC) DN20 ( $\Phi 17\text{mm} \times 50\text{mm}$ ), conforme pesquisas anteriores (FRÖHLICH, 2019; HOU *et al.*, 2021; ZUNINO; SCRIVENER, 2021b), como mostra a Figura 13.

Figura 13 - Corpos-de-prova moldados.



Fonte: Autor (2022).

Na sequência as amostras foram desmoldados após 24 h (HUANG *et al.*, 2021; PILLAI *et al.*, 2019) e então mantidos em cura úmida, conforme Figura 14, até a idade dos ensaios de resistência à compressão. Após rompidos, os fragmentos para análises físico-químicas, mineralógicas e microestruturais dos produtos de hidratação foram armazenados em álcool isopropílico durante 7 dias, com troca de isopropanol à 1 e 3 dias; após esse período, foram mantidos em dessecador até realização dos ensaios microestruturais. Entre os 6 corpos-de-prova moldados para cada traço, um deles foi retirado para o ensaio de Tomografia de Raio-X, após seco em dessecador, como

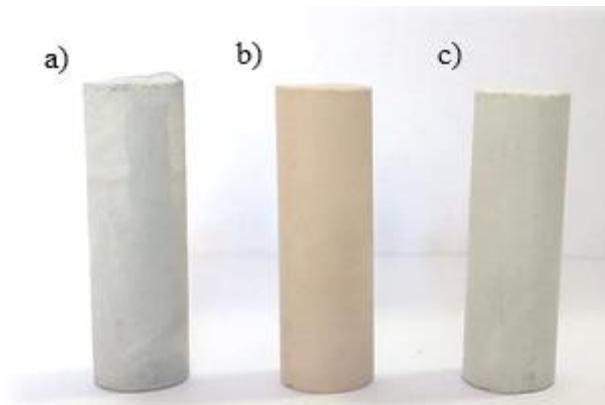
apresenta a Figura 15, nesta figura também é possível notar a diferença na coloração entre o LC<sup>3</sup> produzido com MK1 e MK2.

Figura 14 - Cura úmida dos corpos-de-prova a temperatura ambiente.



Fonte: Autor (2022).

Figura 15 - Corpos-de-prova aos 28 dias a) CPI, b) LC<sup>3</sup>-50-2.0-2, c) LC<sup>3</sup>-50-2.0-1.



Fonte: Autor (2022).

## 3.4 CARACTERIZAÇÃO DOS CIMENTOS

### 3.4.1 Análises no estado fresco

#### 3.4.1.1 Mini slump

O ensaio de mini slump foi utilizado para dosar o teor de superplastificante em todos os sistemas de LC<sup>3</sup>. Imediatamente após a mistura da pasta as amostras foram submetidas ao ensaio. O espalhamento promovido pelo CPI (abertura de referência) foi tomado como parâmetro a ser reproduzido para todos os sistemas LC<sup>3</sup>. O ensaio foi realizado no Laboratório de Química da UFPE Campus Agreste.

#### 3.4.1.2 Propriedades reológicas

Os estudos reológicos foram realizados de acordo com a NBR 9831:2020 (ABNT, 2020) utilizando um viscosímetro rotacional de cilindro coaxial Fann 35A. Após ajustado o conjunto bob-rotor e copo térmico, conforme indicado, a pasta homogeneizada foi inserida no copo, com o rotor ligado a 300 rpm. Posteriormente, o copo foi elevado até que o nível da pasta coincidissem com a linha indicada no rotor. Esta etapa foi realizada rapidamente para não ultrapassar 1 minuto recomendado pela norma. Imediatamente após atingir a marca estabelecida as leituras foram iniciadas. A leitura inicial corresponde a 5 rps (300 rpm); após 60 segundos de rotação contínua, as leituras subsequentes foram 3,3 rps (200 rpm) e 1,7 rps (100 rpm), após período de 20 segundos. Após a velocidade do rotor foi aumentada para 10 rps (600 rpm) e manteve-se por 60 segundos. O rotor foi desligado por 10 segundos e novamente ligado a 0,05 rps (3 rpm), a deflexão máxima observada foi registrada (correspondente ao gel inicial). O rotor, mais uma vez, foi desligado por 10 minutos e depois religado a 0,05 rps (3 rpm) e a deflexão observada foi registrada (correspondente ao gel final). Estas leituras foram registradas em graus e seus valores convertidos conforme preconizado pela mesma normativa.

A partir das leituras em 300, 200 e 100 rpm em graus (tensões de cisalhamento), multiplicadas por 0,511, e suas taxas de deformação assumidas pela norma, foi aplicado o método de regressão linear dos pares de tensão e taxa. Como resultado da regressão obteve-se o índice de correlação, o coeficiente angular (limite de escoamento) e o coeficiente angular (viscosidade plástica). O ensaio foi realizado no Laboratório de Química da UFPE Campus Agreste.

### 3.4.2 Análises no estado endurecido

#### 3.4.2.1 Resistência à compressão

Os ensaios de resistência à compressão foram realizados aos 3, 7, 28 e 91 dias de hidratação. As barras de erro nos gráficos representam o desvio padrão das resistências à compressão (MOTA; MATSCHEI; SCRIVENER, 2018, 2019). O ensaio ocorreu no Laboratório de Construção Civil da UFPE Campus Agreste, com a prensa hidráulica manual, da marca Soloteste (20 toneladas). Para cada tipo de cimento 5 corpos-de-prova foram rompidos. O ajuste na altura da prensa para melhor se adequar as dimensões dos corpos-de-prova pode ser observado na Figura 16. O resultado deste ensaio foi tido como parâmetro para selecionar quais amostras iriam ser submetidas as análises posteriores no estado endurecido.

Figura 16 – Ajuste da prensa hidráulica manual para ensaio de resistência à compressão.



Fonte: Autor (2022).

#### 3.4.2.2 Difração de Raio-X

Medições de DRX foram realizadas para quantificar a formação de hidratos de aluminato das amostras selecionadas aos 28 dias. O ensaio foi realizado no Instituto Nacional de Tecnologia em União e Revestimento de Materiais (INTM). O equipamento utilizado foi operado com fonte  $\text{CuK}\alpha$  a 30 kV e 30 mA. A varredura foi realizada entre 5 e 70°, com passo angular de 0.01°, 0,5 por passo.

#### 3.4.2.3 Análise Térmica

As amostras de cimento selecionadas aos 28 dias foram submetidas a termogravimetria para identificação de hidratos amorfos (LOTHENBACH, B. DURDZIŃSKI; DE WEERDT,

2016; SKIBSTED; SNELLINGS, 2019). As análises foram realizadas no Instituto Nacional de Tecnologia em União e Revestimento de Materiais (INTM). O material foi ensaiado em pó, com taxa de aquecimento de 10°C/min e intervalo de temperatura entre 30°C e 900°C.

#### 3.4.2.4 MEV

As morfologias dos hidratos (AVET; SCRIVENER, 2018; BRIKI *et al.*, 2021b) das pastas endurecidas aos 28 dias das amostras selecionadas foram avaliados por MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura). O ensaio foi realizado no Instituto Nacional de Tecnologia em União e Revestimento de Materiais (INTM).

#### 3.4.2.5 Tomografia Computadorizada de Raio-X

A Tomografia Computadorizada (TC) é um método de exploração e análise não destrutivo, que gera informações de uma seção, geralmente transversal, ou da fatia de um corpo qualquer (ARAÚJO, 2018; VIEIRA, 2018). Essa técnica consiste na análise das características internas de um objeto de forma quantitativa e qualitativa e em três dimensões (3D) (COSTA, 2017; GALINDO, 2016). É utilizado na caracterização de meios porosos para visualização da heterogeneidade de rochas, com base na determinação de porosidade e densidade, visualização de escoamentos miscíveis e imiscíveis e determinação de saturação de fluidos em meios porosos (CAMPOS, 2011).

A porosidade e a distribuição do tamanho dos poros foram avaliadas por tomografia computadorizada de raio-X aos 3 e 28 dias das amostras selecionadas, para o melhor desempenho mecânico do sistema LC<sup>3</sup> (comparado com o sistema CPI). O ensaio foi realizado no Laboratório de Tomografia Computadorizada de Raio-X (LTC-RX) do Departamento de Energia Nuclear, da Universidade de Federal de Pernambuco (DEN – UFPE), utilizando o microtomógrafo de raio-x de terceira geração modelo NIKON XT H 225 ST, com energia do feixe de 120 kV, corrente 125 µA, tamanho efetivo do pixel 15 µm, tempo de integração 500 ms, passo angular 0.12° e filtro de alumínio para minimizar os fótons de baixa intensidade, ou seja, minimizar artefatos do tipo feixe de endurecimento (*beam hardening*). A reconstrução de imagem foi realizada no software VGStudio MAX 2.2 (Volumegraphics, Heidelberg, Alemanha), sem aplicação de filtro e posteriormente no software *ImageJ*.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

#### 4.1.1 Caracterização química

Na Tabela 5 é apresentada a caracterização química dos materiais representada pelos óxidos mais estáveis, obtida através da técnica de FRX.

Tabela 5 - Composição química das matérias-primas.

Compostos Químicos	Teores (%)					
	Clínquer	CPI	Gesso beta	MK1	MK2	Fíler calcário
CaO	67,64	66,34	41,67	0,15	0,37	56,15
SiO <sub>2</sub>	15,40	13,66	0,32	63,65	51,81	3,41
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,56	3,96	0,11	29,97	32,46	0,55
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,44	3,94	-	2,27	5,48	0,35
MgO	0,19	0,18	-	0,13	0,41	3,07
K <sub>2</sub> O	0,61	0,52	0,05	0,48	1,80	0,10
SO <sub>3</sub>	2,46	8,63	49,73	-	0,11	0,03
TiO <sub>2</sub>	-	-	-	1,75	1,33	-
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,20	0,23	-	-	0,24	0,04
Cl	0,02	0,02	-	-	0,01	0,01
SrO	0,35	0,35	0,10	-	-	0,34
Outros	0,06	-	-	0,09	0,08	-
PF	4,07	2,17	8,02	1,51	5,9	35,94

\* PF=perda ao fogo.

Fonte: Autor (2022).

De modo geral, a análise quantitativa dos óxidos mostrou similaridade com as matérias-primas internacionais utilizadas em LC<sup>3</sup>. O CPI produzido em laboratório cumpre os requisitos da NBR 16697 (ABNT, 2018) quanto a PF, que é  $\leq 4,5$ , o teor de MgO que deve ser  $\leq 6,5$ , em contrapartida, não está em consonância com o limite de SO<sub>3</sub> que deve ser  $\leq 4,5$ . Este comportamento pode ser justificado pelo alto teor de SO<sub>3</sub> identificado no clínquer utilizado, se comparado aos clínqueres internacionais que variaram de 0,20 à 1,25% (DHANDAPANI; SANTHANAM, 2020; KRISHNAN; BISHNOI, 2018; KRISHNAN; EMMANUEL; BISHNOI, 2019; MUZENDA *et al.*, 2020; RODRIGUEZ; TOBON, 2020; SOTIRIADIS *et al.*,

2020; VIZCAÍNO ANDRÉS *et al.*, 2015), assim como no gesso, cujos trabalhos variaram em torno de 38,6% (VIZCAÍNO ANDRÉS *et al.*, 2015) à 46,80% (RODRIGUEZ; TOBON, 2020). Essas diferenças encontradas no clínquer podem estar associadas a heterogeneidade do material obtido. Ademais, também apresentou teor superior se comparado com Moreira e Rego (2020), cujo clínquer apresentou 0% e o gesso 37,30% no Brasil. Outra hipótese pode ser definida com base na produção do CPI em laboratório, cujas condições de infraestrutura, preparação e moagem não seguem o mesmo padrão de qualidade das indústrias, ocasionando uma variabilidade maior do produto.

Pode-se observar também que teores de NaO não foram identificados em nenhuma matéria-prima brasileira (por mais que seu teor seja inferior comparado com os outros óxidos em trabalhos internacionais). Algumas particularidades foram observadas especificamente em alguns materiais, tais como: o gesso beta utilizado além de apresentar maior teor de SO<sub>3</sub>, como mencionado, apresentou maiores teores de CaO comparado com 36,1% (VIZCAÍNO ANDRÉS *et al.*, 2015), 28,6% (RODRIGUEZ; TOBON, 2020) e até mesmo com o gesso brasileiro que apresentou teor de 37,20% (MOREIRA; REGO, 2020); no CPI também foi identificado um menor teor de MgO, que em outros trabalhos foi na faixa de 0,88 – 2,10% (NGUYEN *et al.*, 2022; NGUYEN; CASTEL, 2020; ZUNINO; SCRIVENER, 2022).

No MK1 observou-se ausência de SO<sub>3</sub>, corroborando com alguns trabalhos internacionais (DHANDAPANI; SANTHANAM, 2020; SOTIRIADIS *et al.*, 2020; VIZCAÍNO ANDRÉS *et al.*, 2015), enquanto MK2 apresentou teor dentro da faixa de 0,02 – 1,1% (ANTONI *et al.*, 2012; NGUYEN *et al.*, 2022; NGUYEN; CASTEL, 2020; VIZCAÍNO ANDRÉS *et al.*, 2015; ZUNINO; SCRIVENER, 2022).

Apesar do MK2 apresentar maior perda ao fogo que o MK1, ambos estão dentro da faixa dos trabalhos com LC<sup>3</sup> que é em torno de 0 – 11,6% (ANTONI *et al.*, 2012; DHANDAPANI; SANTHANAM, 2020; KRISHNAN; BISHNOI, 2018; MUZENDA *et al.*, 2020; NGUYEN *et al.*, 2022; NGUYEN; CASTEL, 2020; RODRIGUEZ; TOBON, 2020; VIZCAÍNO ANDRÉS *et al.*, 2015; ZUNINO; SCRIVENER, 2022).

O MK2 também apresentou teores maiores de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e K<sub>2</sub>O que o MK1, porém ambos estão dentro das faixas 24,95 – 46,91%, 0,33 – 14,6% e 0,05 – 2,19%, respectivamente (ANTONI *et al.*, 2012; DHANDAPANI; SANTHANAM, 2020; KRISHNAN; BISHNOI, 2018; NGUYEN *et al.*, 2022; NGUYEN; CASTEL, 2020; RODRIGUEZ; TOBON, 2020; SOTIRIADIS *et al.*, 2020; VIZCAÍNO ANDRÉS *et al.*, 2015; ZUNINO; SCRIVENER, 2022). Quanto ao teor de SiO<sub>2</sub>, o MK1 apresentou valor superior tanto comparado com o MK2, quanto a trabalhos internacionais que variaram entre 24,95 – 46,91% (ANTONI *et al.*, 2012;

DHANDAPANI; SANTHANAM, 2020; KRISHNAN; BISHNOI, 2018; NGUYEN *et al.*, 2022; NGUYEN; CASTEL, 2020; RODRIGUEZ; TOBON, 2020; SOTIRIADIS *et al.*, 2020; VIZCAÍNO ANDRÉS *et al.*, 2015; ZUNINO; SCRIVENER, 2022). O expressivo teor de alumina e sílica superior no MK2 resulta em sua maior reatividade e atividade pozolânica comparado com o MK1.

Quanto ao fíler calcário, este apresentou teor de MgO superior a faixa dos trabalhos internacionais que foram de 0 – 1,96% (ANTONI *et al.*, 2012; DHANDAPANI; SANTHANAM, 2020; HOU *et al.*, 2021; KRISHNAN; BISHNOI, 2018; NGUYEN *et al.*, 2022; NGUYEN; CASTEL, 2020; RODRIGUEZ; TOBON, 2020; SOTIRIADIS *et al.*, 2020; VIZCAÍNO ANDRÉS *et al.*, 2015; ZUNINO; SCRIVENER, 2022), todavia foi inferior a 5% o que é aceitável para o LC<sup>3</sup>.

Salienta-se que estas particularidades não inviabilizam a utilização dessas matérias primas no LC<sup>3</sup>, mas interferem na alcalinidade do sistema. Ademais, sobre as características discutidas no referencial teórico, de fato, menores teores de K<sub>2</sub>O foram encontrados no gesso brasileiro e o metacaulim brasileiro tende a apresentar menores quantidades de íons Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> associados a mais Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> do MK1 e MK2, respectivamente, 0,4708 e 0,0357 - 0,6265 e 0,1058).

Por outro lado, diferente do que foi observado no estado da arte, o teor de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> do clínquer foram superiores a alguns trabalhos internacionais (KRISHNAN; BISHNOI, 2018; MUZENDA *et al.*, 2020; RODRIGUEZ; TOBON, 2020; VIZCAÍNO ANDRÉS *et al.*, 2015). O teor de MgO do clínquer é inferior a trabalhos internacionais que estão na faixa de 1,30 – 3,06% (DHANDAPANI; SANTHANAM, 2020; KRISHNAN; BISHNOI, 2018; MUZENDA *et al.*, 2020; RODRIGUEZ; TOBON, 2020; VIZCAÍNO ANDRÉS *et al.*, 2015).

#### 4.1.2 Caracterização física

A Tabela 6 apresenta a caracterização física dos materiais, assim como o Índice de Atividade Pozolânica (IAP) dos dois tipos de metacaulim (MK1 e MK2). A Figura 17 apresenta a distribuição granulométrica das matérias-primas.

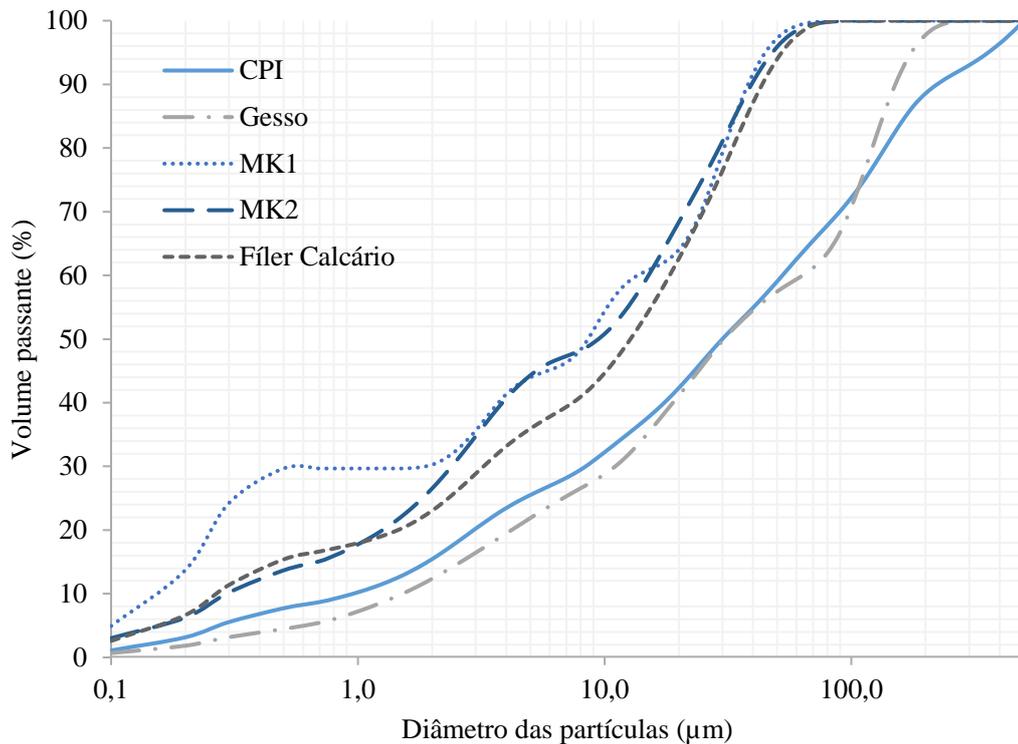
Tabela 6 - Caracterização física das matérias-primas.

	CPI	Gesso beta	MK1	MK2	Fíler calcário
Massa específica (g/cm <sup>3</sup> )	3,18	2,65	2,69	2,56	2,75

Área Superficial – Blaine (cm <sup>2</sup> /g)		3963,37	6984,43	4833,90	6953,50	3391,57
	D <sub>10</sub>	0,96	1,52	0,15	0,29	0,27
Análise Granulométrica (µm)	D <sub>50</sub>	30,02	30,49	8,57	9,42	12,73
	D <sub>90</sub>	222,95	150,88	38,18	39,43	43,59
	D <sub>M</sub>	71,62	43,85	14,98	15,89	16,24
IAP		-	-	504,23	965,14	-

Fonte: Autor (2022).

Figura 17 - Curva de distribuição granulométrica das matérias-primas.



Fonte: Autor (2022).

Quanto a área superficial das matérias-primas o fíler calcário apresentou valor de Blaine inferior, comparado as demais matérias-primas deste trabalho. A principal função do fíler no sistema é enchimento, todavia, sua área superficial é importante para que também cumpra seu papel de fornecer pontos de nucleação, uma vez que já foi discutido que o fíler calcário não é totalmente inerte. O gesso apresentou a maior finura Blaine, característica que deveria estar associada a um dos tipos de metacaulim, valor próximo (7220 cm<sup>2</sup>/g) foi identificado no gesso utilizado em LC<sup>3</sup> (RODRIGUEZ; TOBON, 2020), todavia, neste trabalho a argila calcinada apresentou valor superior (17670 cm<sup>2</sup>/g). Também foi notória diferença entre os dois tipos de metacaulim, de forma que a maior área superficial do MK2 contribui para maior reatividade deste material, além do efeito químico discutido anteriormente. A atividade pozolânica do MK2

também é superior ao MK1. Este comportamento era esperado, já que a composição química de MK1 apresenta uma menor relação  $Al_2O_3/SiO_2$  (MK1-0.4708 e MK2-0.6265), por mais que seja mais fino comparado ao MK2 (a diferença entre os diâmetros médios é apenas em torno de 6%, o que diminuiu a influência desta característica). Não foi possível comparar os valores de área superficial das matérias-primas com trabalhos internacionais, pois é mais comum o uso de BET para determinar este parâmetro.

Quanto aos parâmetros físicos  $D_{10}$ ,  $D_{50}$ ,  $D_{90}$  e  $D_M$  não foram utilizados como critério de escolha, sendo apresentados apenas como caracterização das matérias-primas. Observa-se a proximidade dos diâmetros médios dos tipos de metacaulim com o fíler calcário, sendo as pozolanas os materiais mais finos no sistema.

As curvas granulométricas apresentaram semelhança com os trabalhos internacionais, sendo característico proximidade entre elas, inclusive ao comparar metacaulim com o fíler calcário (BRIKI *et al.*, 2021c; DHANDAPANI; SANTHANAM, 2017; HUANG *et al.*, 2020; KRISHNAN; EMMANUEL; BISHNOI, 2019; NGUYEN *et al.*, 2022; NGUYEN; KHAN; CASTEL, 2020; ZUNINO; SCRIVENER, 2021a) todavia, as curvas do CPI e gesso se afastaram das demais, comportamento não identificado nestes trabalhos. Este maior distanciamento entre as curvas está associado com a escolha do critério de moagem ter sido um determinado valor de Blaine e não um parâmetro granulométrico. É evidente que os dois tipos de metacaulim são mais finos do que o CPI, caso contrário afetaria a atividade pozolânica, trabalhabilidade e outras propriedades do cimento (HUANG *et al.*, 2020).

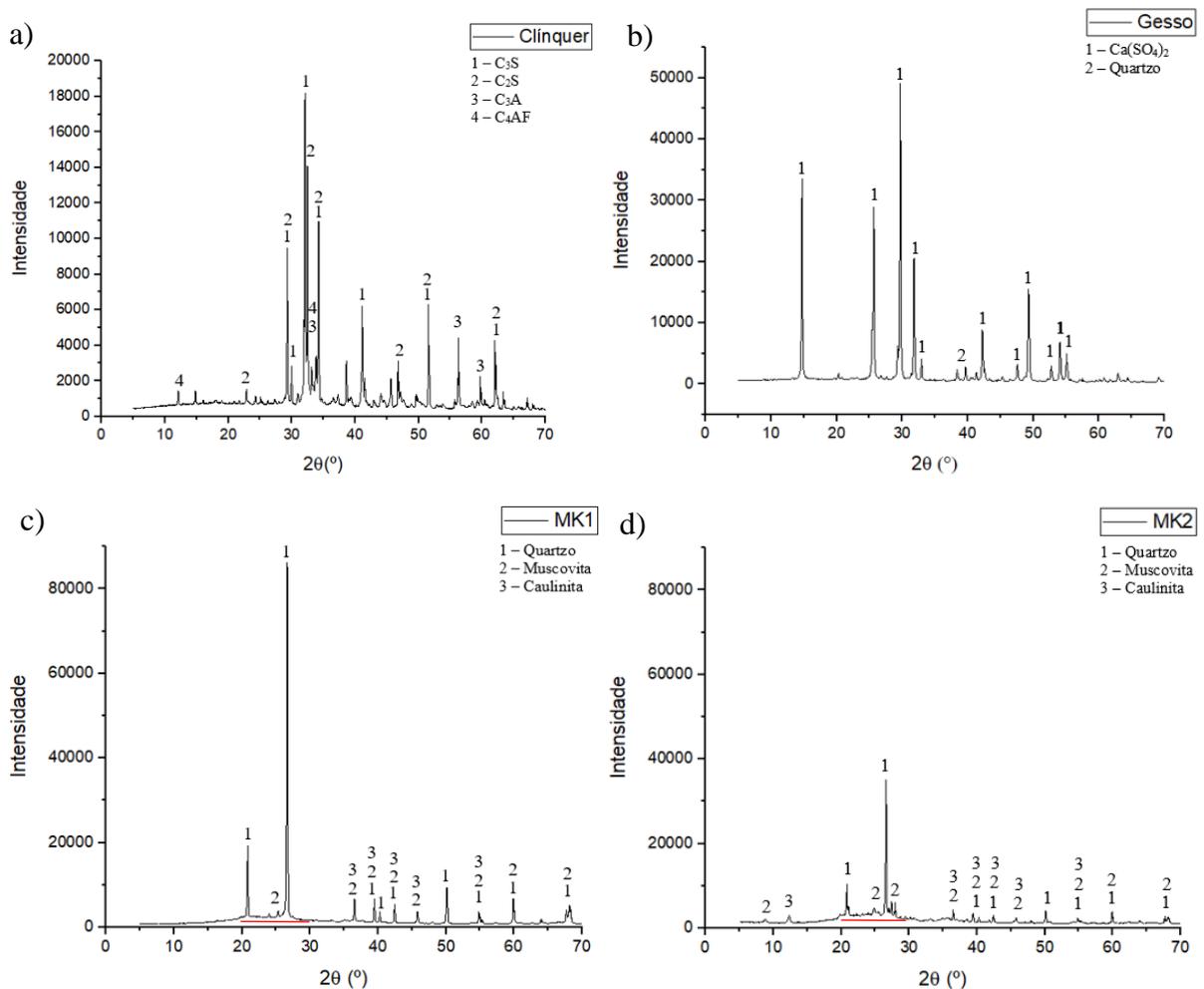
Krishnan, Emmanuel e Bishnoi (2019) também produziram cimento comum em laboratório e nenhum nível de finura específico foi direcionado durante a moagem, entretanto, todas as matérias-primas foram moídas individualmente utilizando o mesmo parâmetro de moagem (34 rotações por minuto, 1:5 de bolas), obtendo valores de  $D_{50} = 15,9 \mu m$  para o OPC, valores próximos a argila calcinada ( $D_{50} = 18 \mu m$ ) e ao fíler calcário ( $D_{50} = 12,5 \mu m$ ), o que resultou em curvas granulométricas próximas. Outros trabalhos utilizaram um OPC comercial (DHANDAPANI; SANTHANAM, 2017; HUANG *et al.*, 2020; NGUYEN *et al.*, 2022; NGUYEN; KHAN; CASTEL, 2020; ZUNINO; SCRIVENER, 2019). Dentre os trabalhos brasileiros em LC<sup>3</sup>, apenas Moreira (2020) produziu o CPI, todavia, não apresentou distribuição granulométrica deste material e seu esquema de moagem também foi diferente do adotado neste trabalho. Como a moagem é fator que interfere diretamente na reatividade do cimento, o CPI produzido neste trabalho, por mais que tenha atingido um Blaine próximo dos trabalhos e da indústria, por não atingir finura semelhante aos utilizados nos trabalhos de LC<sup>3</sup> pode influenciar

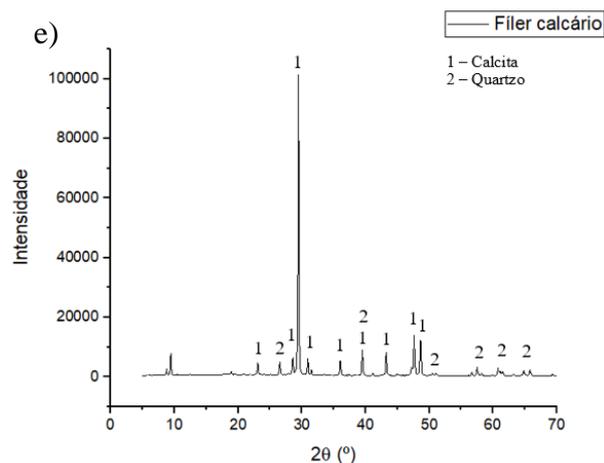
no empacotamento do sistema, cinética de hidratação, reologia e propriedades mecânicas, com isso, esta influência deve ser considerada tanto no estado fresco quanto endurecido das pastas.

### 4.1.3 Caracterização mineralógica

Os difratogramas das matérias-primas estão dispostos na Figura 18 com seus picos cristalinos característicos identificados.

Figura 18 - Difratograma a) Clínquer, b) Gesso, c) MK1, d) MK2 e e) Fíler calcário.





Fonte: Autor (2022).

De modo geral, as características destas matérias-primas atestam as características mineralógicas necessárias para atender ao objetivo deste trabalho, por apresentar similaridade com as utilizadas anteriormente no LC<sup>3</sup>. O clínquer não apresentou picos que identificassem contaminação causada por sua heterogeneidade, no entanto, a limitada quantidade de trabalhos que apresentem DRX desta matéria-prima dificultaram impossibilitaram uma análise mais ampla.

O fíler calcário apresentou pico característico de calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) próximo à 30°, intercalando entre picos de quartzo ( $\text{SiO}_2$ ) com menor intensidade, apresentando então mineralogia semelhante ao utilizado em LC<sup>3</sup> brasileiro e internacional (FRÖHLICH, 2019; LONG *et al.*, 2021; LUZU; TRAUCHESSEC; LECOMTE, 2022; MALACARNE, 2019).

No que tange o MK1 e o MK2 é possível observar um maior pico de quartzo entre 25 e 30°, característico do metacaulim e argilas calcinadas utilizadas no LC<sup>3</sup> brasileiro e internacional (DIXIT; DU; PANG, 2021; DU; PANG, 2020; FRÖHLICH, 2019; LONG *et al.*, 2021; LUZU; TRAUCHESSEC; LECOMTE, 2022; MALACARNE, 2019; MARANGU, 2020). No entanto, a intensidade deste pico no MK1 corresponde a aproximadamente o dobro do indicado no MK2, o que indica possível contaminação por quartzo neste tipo, influenciando diretamente sua reatividade.

O halo amorfo do MK1 e MK2 entre 20° e 30° também foi identificado em Fröhlich (2019), quanto mais amorfo, maior o potencial pozolânico. O MK2 apresentou amorficidade mais característica do que o MK1, o que corrobora para o maior valor de IAP e área superficial específica, apesar de sua granulometria superior ao MK1. A maior quantidade de quartzo no MK1 pode ter favorecido esta estrutura mais cristalina.

## 4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CIMENTOS

### 4.2.1 Resultados no estado fresco

#### 4.2.1.1 Influência do clínquer envelhecido e granulometria do CPI no estado fresco

A influência do clínquer envelhecido foi observada na conformação das pastas. Na Figura 19 é possível identificar partículas de clínquer não reagidas com a água. Este comportamento pode ter sido influenciado, tanto pela pré-hidratação que pode ter causado barreiras na superfície que dificultaram as reações químicas em contato com a água (DUBINA, 2012), quanto pela granulometria do clínquer. As partículas mais grossas e com menor área superficial, apresentaram menor reatividade e necessitaram de maior tempo para reagir com a água, formando então um sistema heterogêneo no estado fresco. Não foi possível aplicar técnicas para identificar a influência separada destes efeitos. Nos sistemas LC<sup>3</sup> esta heterogeneidade visual foi atenuada, uma vez que a rápida tixotropia, inclusive dos sistemas com MK2, apresentaram-se mais viscosos, ficando evidente que este comportamento do clínquer está associado à sua reação com a água. O impacto nas propriedades específicas no estado fresco foi discutido especificamente em cada tópico a seguir.

Figura 19 – CPI no estado fresco.



Fonte: Autor (2022).

#### 4.2.1.2 Mini slump

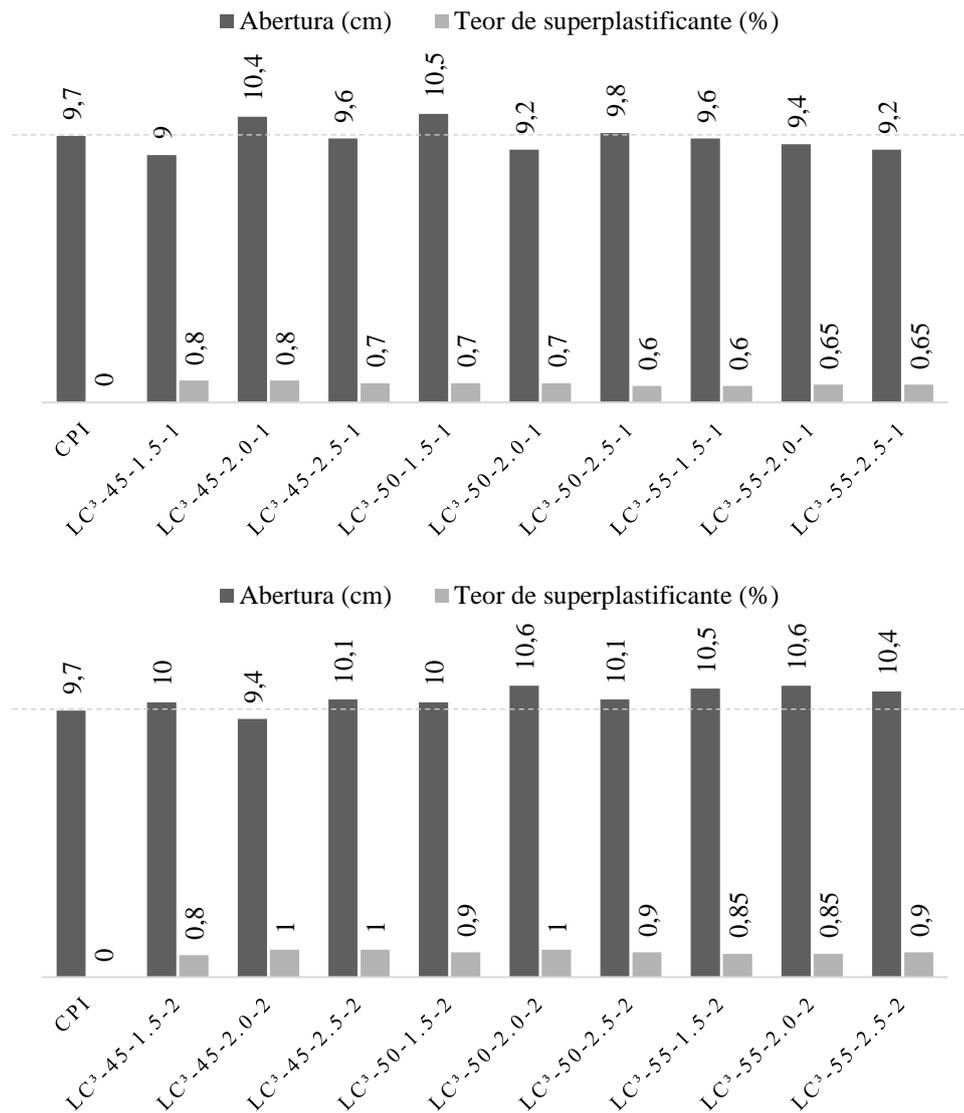
Inicialmente foi realizado o ensaio de mini *slump* com a pasta de CPI, com relação a/c 0,45, sem superplastificante, por corresponder ao valor de referência para dosar os traços de LC<sup>3</sup>. Como apresenta a Figura 20, a abertura do CPI foi de 9,7 cm (as imagens com abertura dos demais traços foram apresentadas no Apêndice A). Considerando os fatores clínquer envelhecido e granulometria do CPI apresentados neste trabalho, este valor de referência foi aceito devido à similaridade com abertura encontrada no Cimento Portland de Alta Resistência Inicial (CPV-ARI) em Fröhlich (2019). A demanda de superplastificante e a abertura de cada amostra estão dispostos na Figura 21.

Figura 20 – Mini *slump* do CPI.



Fonte: Autor (2022).

Figura 21 - Demanda de superplastificante e abertura de mini *slump*.



Fonte: Autor (2022).

O MK2 devido à sua maior área superficial específica, quando comparado ao MK1, demandou maior teor de superplastificante para atingir os critérios estabelecidos de abertura. Para o MK1, os teores variaram de 0,6 – 0,8% e para MK2 variaram de 0,8 – 1,0%. Em relação ao teor de substituição, houve variações, sem uma linha de tendência definida, no entanto, é possível observar maiores teores de superplastificante associados aos cimentos com maior teor de substituição do clínquer.

Esperava-se que com o aumento da proporção metacaulim: fíler calcário, as amostras demandassem maior teor de superplastificante, mas isso não ocorreu. No entanto, acredita-se que a alta velocidade do misturador, a rápida tixotropia dos cimentos com metacaulim (inclusive MK2), e a variação das aberturas dentro do limite pré-estabelecido influenciaram neste comportamento. Destaca-se, ainda, que apesar da não linearidade dos resultados, é

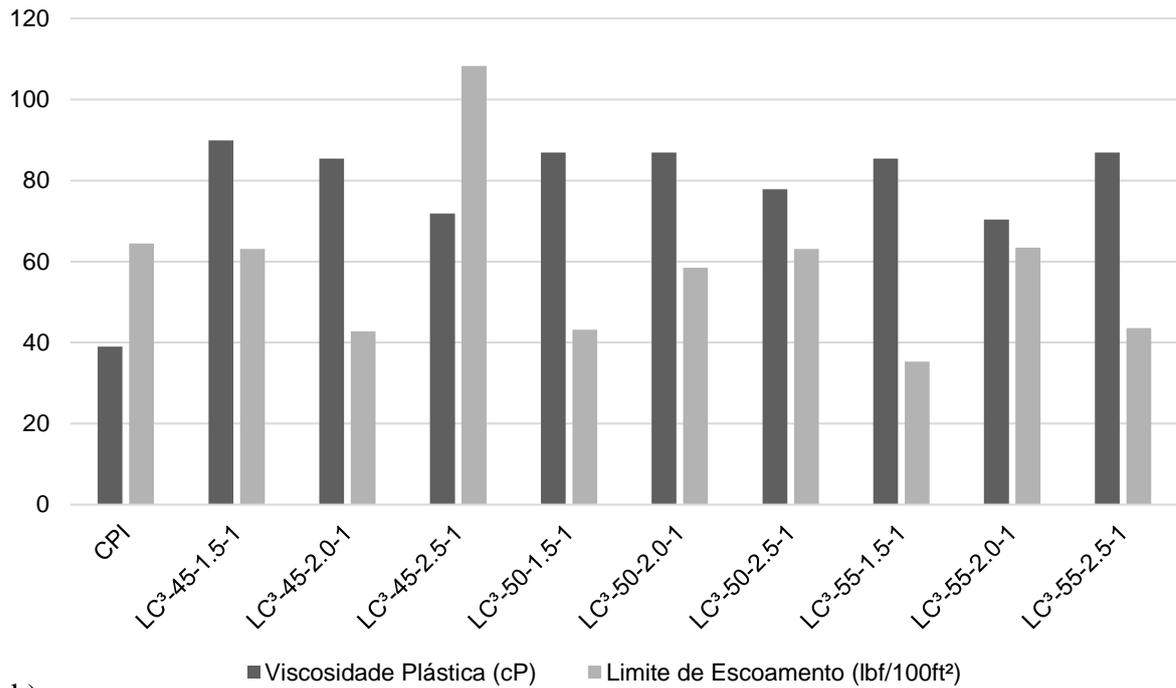
possível observar que mesmo com baixa relação a/c (0,45) é possível obter mini *slump* semelhante ao CPI com o ajuste adequado de superplastificante.

Assim como Rocha, Gonçalves e Maia (2021) em cimentos envelhecidos, a demanda de superplastificante, devido a variação apresenta resultados inconclusivos, neste caso, também deve-se considerar a influência do clínquer vencido nesta variação. Apesar da não linearidade dos resultados, é possível observar que mesmo com baixa relação a/c (0,45) é possível obter mini *slump* semelhante ao CPI com o ajuste adequado de superplastificante.

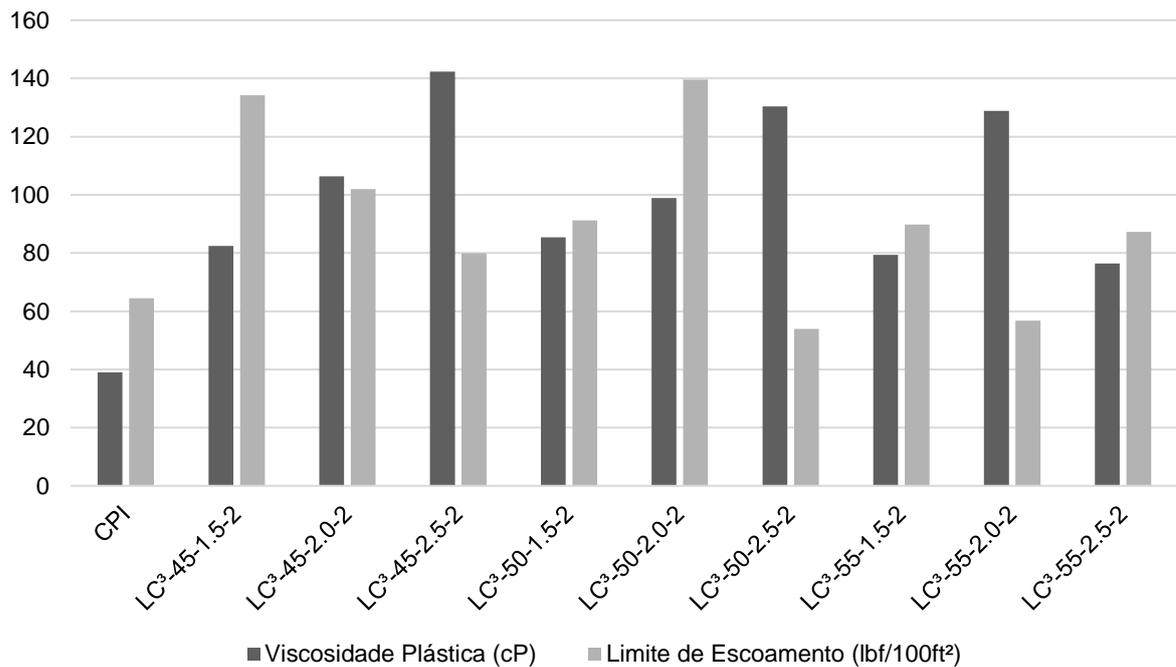
#### 4.2.1.3 Propriedades reológicas

Conforme previamente discutido neste trabalho, a presença de ambos os metacaulim avaliados (MK1e MK2) aumentou a viscosidade plástica (VP) em todos os cimentos LC<sup>3</sup> comparado ao CPI, enquanto o limite de escoamento (LE) apresentou variações. A viscosidade plástica e limite de escoamento de todos os tipos de cimento produzidos estão apresentados na Figura 22. Dados detalhados do ensaio reológico estão dispostos no Apêndice A.

- a) Figura 22 - Viscosidade Plástica e Limite de Escoamento, a) MK1 e b) MK2.



b)



Fonte: Autor (2022).

Como observado na Figura 22, os valores de viscosidade plástica e limite de escoamento não apresentaram um comportamento bem definido. A reologia é influenciada pelo teor de substituição, relação metacaulim:fíler calcário, área superficial e reatividade do metacaulim. O efeito da granulometria do CPI, apresentando partículas mais grossas pode ter ocasionado atrito durante o ensaio, assim como o clínquer envelhecido. Quanto ao clínquer envelhecido não foi

identificados trabalhos que tenham estudado seu comportamento reológico, tampouco em cimentos envelhecidos, no entanto, foi observado que estes cimentos exigem uma quantidade significativamente maior de água para umedecer (MEDDAH *et al.*, 2022), o que pode ter contribuído fisicamente para manter partículas mais enrijecidas, contribuindo para interferência por atrito associada a granulometria. O efeito tixotrópico destes fatores não pôde ser investigado pela ausência de base teórica.

Considerando o comportamento dos sistemas LC<sup>3</sup> entre si, para os cimentos com maior teor de substituição (LC<sup>3</sup>-45%), com MK2 e para todas as proporções metacaulim:fíler calcário não foi possível realizar as últimas leituras (após a leitura de 100 rpm ao aumentar a velocidade do rotor para 600 rpm, manter por 60s, desligar o motor por 10s e ligar novamente a 3 rpm), devido o ponteiro ultrapassar o limite do equipamento (300°), mesmo nesta circunstância, não apresentaram os maiores valores de viscosidade plástica, estando este comportamento relacionado a capacidade de atingir rapidamente sua tixotropia, devido a presença do metacaulim mais reativo no sistema. Os maiores valores de VP estão associados a maior proporção metacaulim: calcário (2.0:1 e 2.5:1), o que também corrobora para discussão em relação a presença de MCS no sistema cimentício.

Partindo do pressuposto que o aumento da presença do calcário pode aumentar viscosidade plástica e diminuir a tensão de escoamento (VANCE *et al.*, 2013), o aumento da VP foi observado nos cimentos com MK1 (menor área superficial e reatividade) e relação 1.5:1 (maior quantidade de calcário, comparado com as demais proporções) com 45% e 50% de CPI, no entanto, não observou-se nos cimentos com 55% de CPI, a proporcionalidade com LE foi observada apenas em cimentos com 50% de CPI, os demais apresentaram variabilidade.

As composições com MK2 apresentaram o inverso quanto à VP na relação 1.5:1, nos cimentos com 45% e 50% de CPI observou-se menores valores, com 55% de CPI apresentou variação, assim como todos os valores de LE. Menores valores de VP podem estar associados a alta flocculação observada em cimentos com argilas, que acabam reduzindo a área superficial e aumentando a força do gel e limite de escoamento. O MK2 tendeu a aumentar o valor de LE, comparado com o MK1, este comportamento pode estar associado a maior área superficial do MK2 (MUZENDA *et al.*, 2020), inclusive pela maior quantidade de quartzo presente no MK1, capaz de reduzir a tensão de escoamento da pasta cimentícia, quando acoplado com argilas calcinadas (SPOSITO; BEUNTNER; THIENEL, 2020).

A variação no limite de escoamento também pode estar atrelada a influência das propriedades de rugosidade e as interações entre as superfícies dos materiais (por forças de van

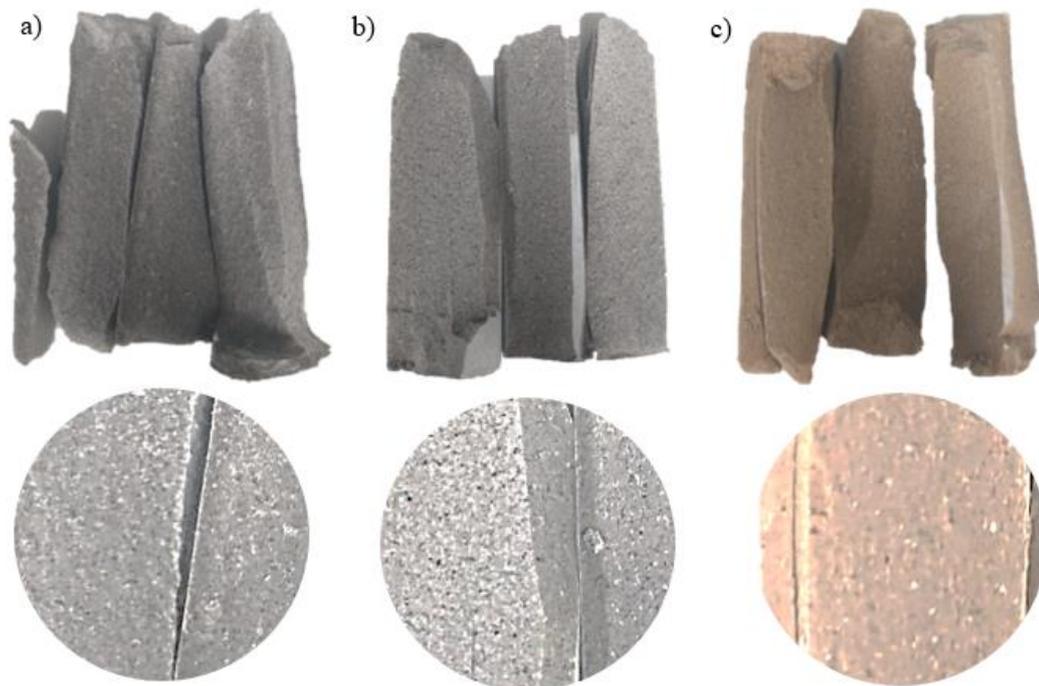
der Waals e forças eletrostáticas), exigindo uma pesquisa mais detalhada para justificar este comportamento.

#### 4.2.2 Resultados no estado endurecido

##### 4.2.2.1 Influência do clínquer envelhecido e granulometria do CPI no estado endurecido

Aos 91 dias é possível observar a supracitada influência, que pode estar associada ao clínquer envelhecido e/ou granulometria do CPI, através do acúmulo de pequenas partículas de coloração mais escura localizadas no interior dos corpos-de-prova, como mostra a Figura 23. O impacto nas propriedades específicas no estado endurecido foi discutido, especificamente, em cada tópico a seguir.

Figura 23 - Interior dos corpos-de-prova aos 91 dias a) CPI, b) LC<sup>3</sup>-50-2.0-1, c) LC<sup>3</sup>-50-2.0-2.



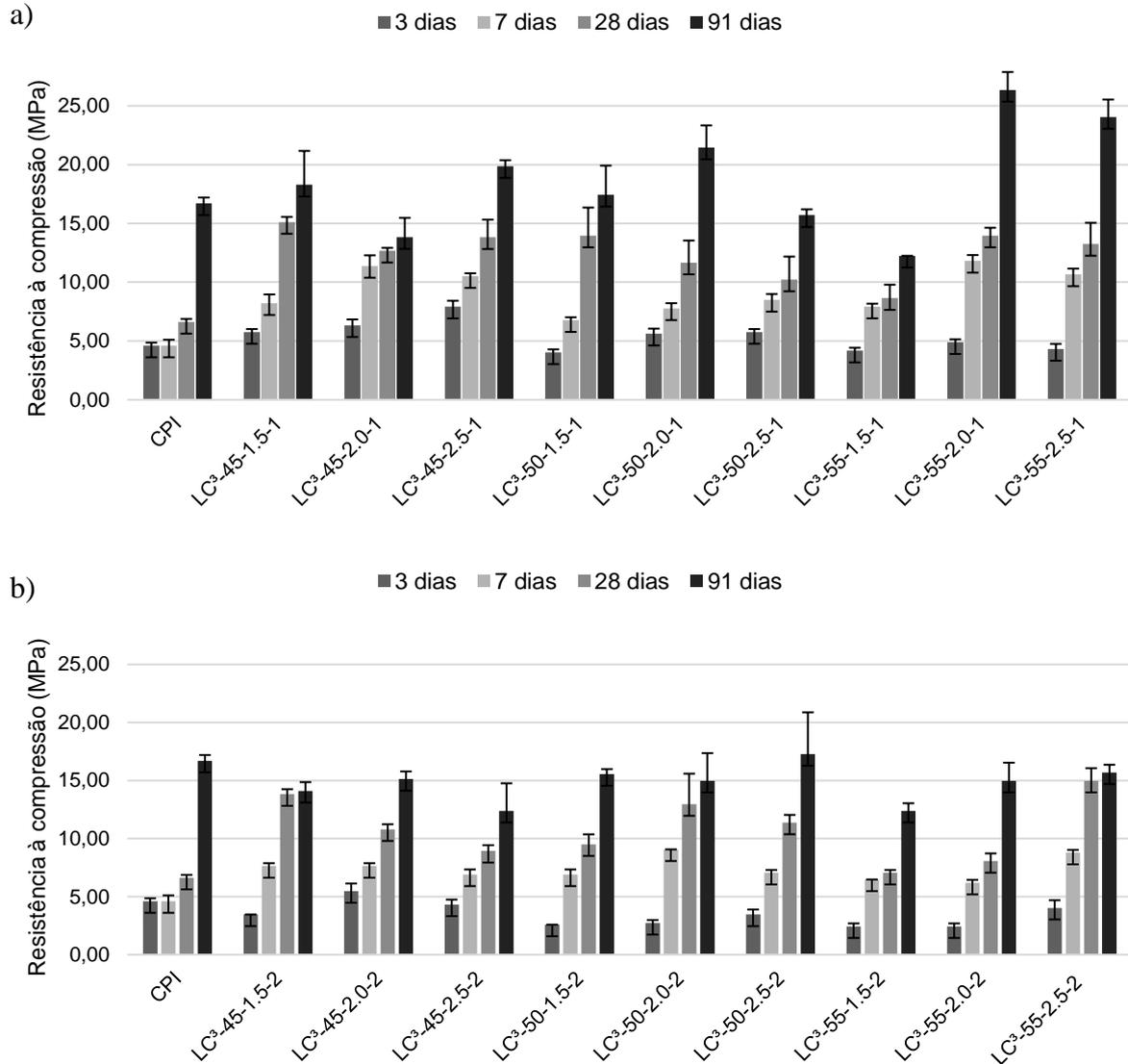
Fonte: Autor (2022).

##### 4.2.2.2 Resistência à compressão

Os resultados de resistência à compressão nas idades de 3, 7, 28 e 91 dias estão dispostos nas Figura 24. Dentre os 5 corpos-de-prova rompidos, foram selecionados os três valores de

resistência mais próximos entre si. A média das resistências destes três valores e o desvio padrão foram apresentados no Apêndice B. As barras de erros foram definidas pelo desvio padrão.

Figura 24 - Resistência à compressão das pastas de cimento, a) MK1 e b) MK2.



Fonte: Autor (2022).

O CPI produzido em laboratório não cumpre os requisitos de resistência a compressão da NBR 16697 (ABNT, 2018) em nenhuma idade, segundo esta normativa, a resistência deste tipo de cimento deve ser  $\geq 8$  MPa aos 3 dias,  $\geq 15$  MPa aos 7 dias e  $\geq 25$  MPa aos 28 dias, além disso, a partir dos 7 dias apresentou menor resistência à compressão do que todos os cimentos LC<sup>3</sup>. Este comportamento é resultante das condições laboratoriais de produção que difere dos padrões de qualidade da indústria. Inclusive deve-se considerar o efeito do clínquer envelhecido que pode ocasionar baixas resistências, como em cimentos envelhecidos (ROCHA; GONÇALVES; MAIA, 2021); no entanto, para cimentos com 1 ano de validade, estes autores

obtiveram resultados de resistência satisfatórios a partir de 1 dia, como este comportamento não foi observado aqui, entende-se que como previamente discutido, a pré-hidratação do clínquer difere do cimento envelhecido e a moagem influencia diretamente na reatividade e, conseqüentemente, na resistência à compressão.

Para todos os cimentos é possível observar aumento progressivo da resistência à compressão em todas as idades, exceto para o CPI, que apresentou resistência constante entre 3 e 7 dias. Em consonância com outros autores (ANTONI *et al.*, 2012; ZUNINO; MARTIRENA; SCRIVENER, 2021), as resistências à compressão do LC<sup>3</sup> a partir de 7 dias são superiores ao CPI de referência independente do metacaulim utilizado.

Entre os 28 e 91 dias o CPI apresentou um aumento expressivo em sua resistência à resistência, enquanto aos 28 dias apresentou 6,62 MPa, aos 91 obteve 16,71 MPa. Esse comportamento não identificado nas misturas de LC<sup>3</sup>, pelo contrário, alguns sistemas apresentaram ganho mínimo. Este ganho de resistência está, provavelmente, associado à atuação da belita, polimorfo estável cuja cinética de reação é mais lenta em idades precoces em relação às outras fases (KOCABA, 2009). Isso se deve principalmente à dissolução mais lenta causada pelas concentrações de íons na solução produzida pela alita, que possui maior solubilidade (SCRIVENER; NONAT, 2011).

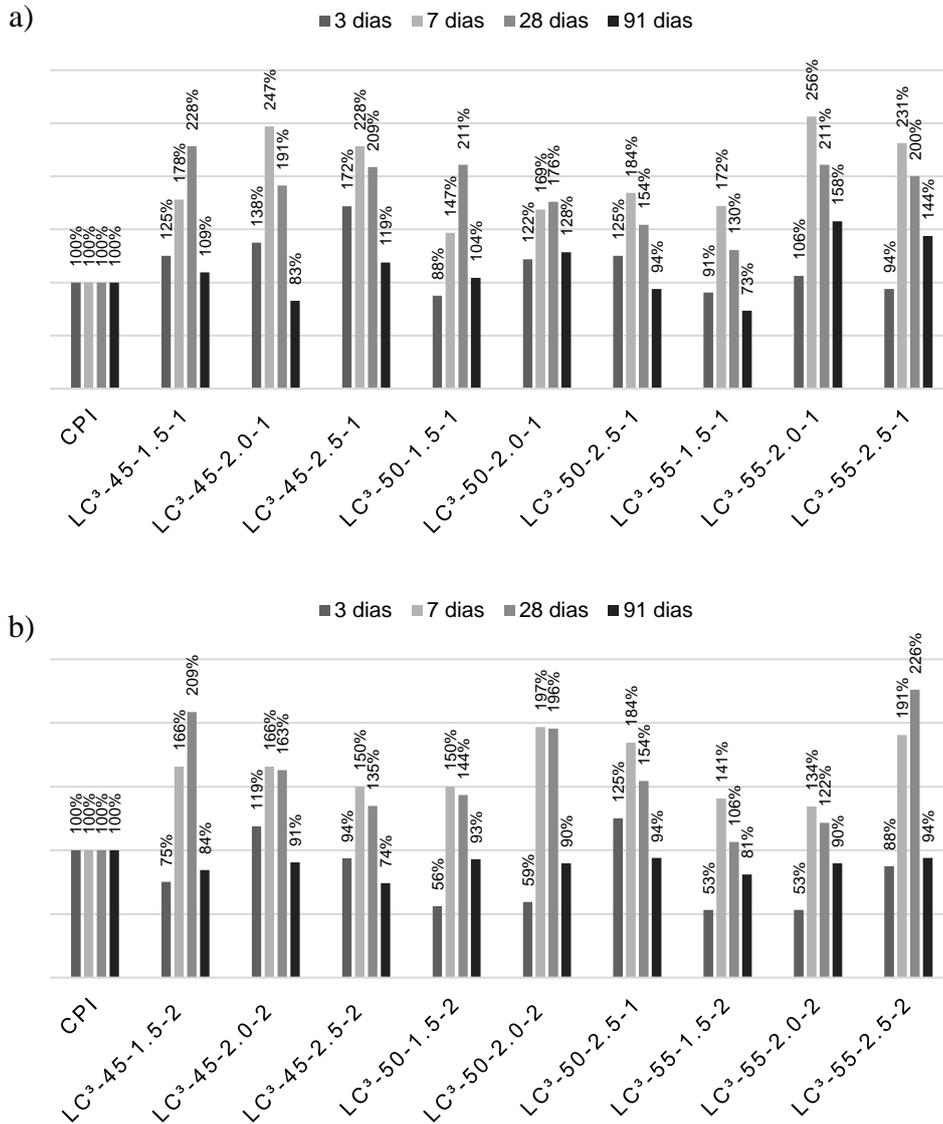
Quanto aos sistemas ternários, o LC<sup>3</sup>-45-1.5-1 apresentou o maior valor de resistência aos 28 dias, devido maior teor de substituição do clínquer; inclusive, neste trabalho, por utilizar CPI de baixa resistência, cujo aporte foi das outras reações de hidratação do sistema metacaulim: fíler calcário. Enquanto o LC<sup>3</sup>-55-1.5-2 apresentou a menor resistência na mesma idade, sendo este valor associado ao menor teor de substituição, menor proporção metacaulim: fíler calcário e presença do MK2 mais reativo.

Maiores resistências associadas ao maior teor de substituição não foram observadas nos sistemas com proporção 2:1-1 e 2,5:1-1, já que as substituições de 55% apresentaram maior resistência comparado aos outros teores; bem como, o sistema com 2:1-2, com 50% de substituição, apresentou maior resistência. Por mais que uma tendência não linear não tenha sido observada, os resultados corroboram para o bom desempenho dos sistemas LC<sup>3</sup>-50 com proporção 2:1, assim como a premissa que o metacaulim muito reativo não é necessário para se obter bom desempenho mecânico (CARDINAUD *et al.*, 2021), foi possível observar valores superiores de resistência com metacaulim de baixa resistência, principalmente em idades avançadas.

No entanto, estes resultados não comprometeram totalmente o objetivo deste trabalho, já que os resultados demonstraram ganho de maior resistência associado à mistura metacaulim

e fíler calcário até 28 dias e aumento de resistência ao longo do tempo. Comparando as resistências entre os cimentos produzidos, a Figura 25 apresenta a resistência à compressão das misturas normalizada pela resistência do CPI.

Figura 25 - Resistência à compressão das misturas normalizada para a resistência do CPI, a) MK1 e b) MK2.



Fonte: Autor (2022).

Pode-se observar que aos já aos 3 dias os sistemas com MK1 apresentaram resistência superior ao CPI (exceto LC³- 50-1.5-1 e LC³- 55-1.5-1), enquanto no MK2 o inverso foi observado, exceto no LC³- 45-2.0-2, salienta-se que, os demais sistemas apresentaram resistência inferior ao CPI nesta idade. Aos 7 dias foi observado um crescimento exponencial nos sistemas com MK1 e MK2, ocasionados pelo mesmo valor de resistência à compressão do CPI nas idades iniciais (3 e 7 dias). Aos 28 dias todos os sistemas foram superiores ao CPI,

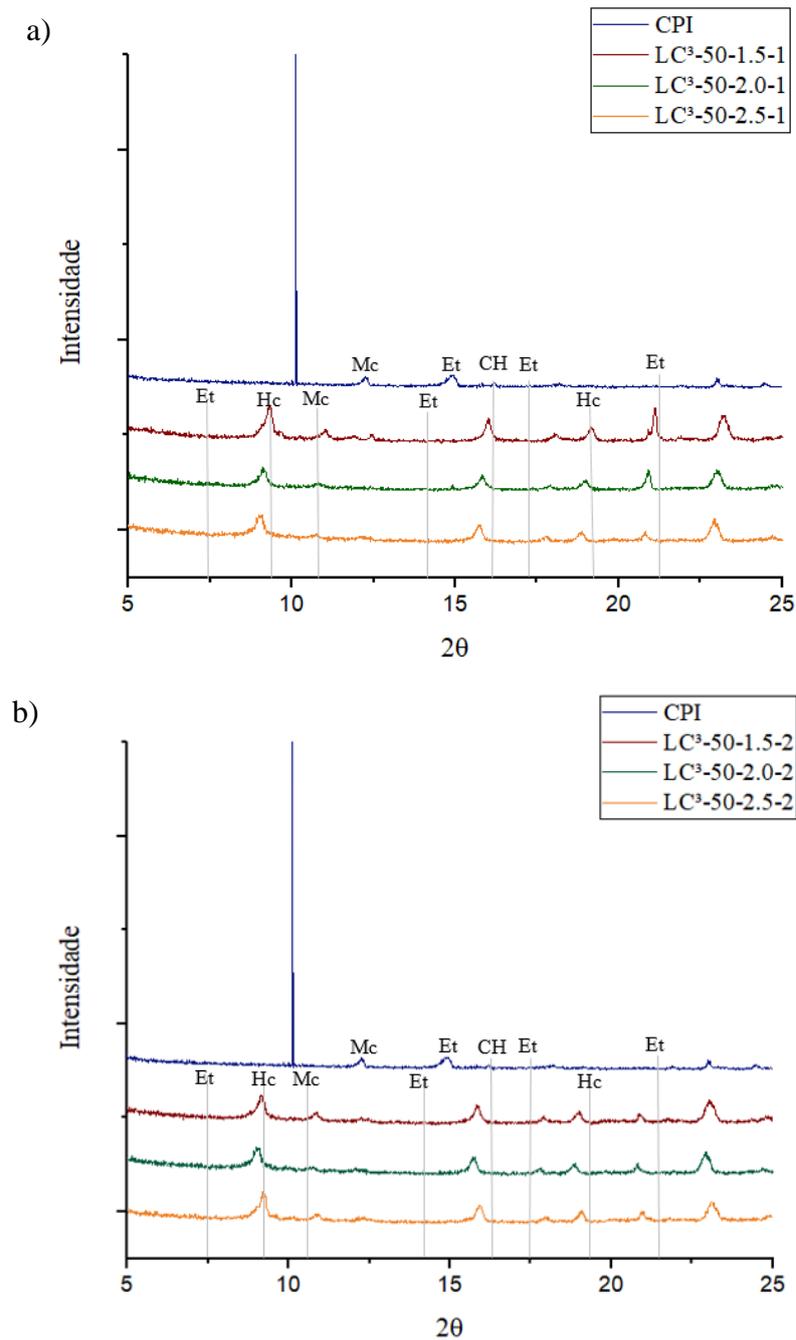
devido ao aumento de resistência menos expressivo do CPI. No entanto, aos 91 dias nos sistemas com MK2, todas as resistências foram inferiores devido ao aumento expressivo do CPI, o que indica que o metacaulim mais reativo inibe a expressiva formação de belita nas idades tardias, podendo ser efeito da falta de espaço ocasionada pelo refinamento de poros (AVET; SCRIVENER, 2018).

Já no que tange ao uso do MK1, apenas os cimentos LC<sup>3</sup>- 45-2.0-1, LC<sup>3</sup>- 50-2.5-1 e LC<sup>3</sup>- 55-1.5-1, apresentaram resistência inferior ao CPI. Apontando como sistema mais promissor pela literatura (AVET; BOEHM-COURJAULT; SCRIVENER, 2019; AVET; LI; SCRIVENER, 2018; AVET; SCRIVENER, 2018, 2020a; CHEN *et al.*, 2020; HOU *et al.*, 2021; MARTIRENA; ALUJAS, 2020; OUELLET-PLAMONDON *et al.*, 2020; RODRIGUEZ; TOBON, 2020; SCRIVENER *et al.*, 2019a; STON; SCRIVENER, 2019; ZHU; YU; LI, 2021; ZUNINO; SCRIVENER, 2021b, 2021a), o sistema LC<sup>3</sup>-50 com proporção 2:1, apresentou maior resistência em todas as idades nos sistemas com MK1, enquanto com MK2, apenas nas idades de 28 e 91 dias.

#### 4.2.2.3 Difração de Raio-X

Com base na análise dos resultados de resistência à compressão, foram selecionadas apenas as amostras com teor de substituição de 50%, ou seja, LC<sup>3</sup>-50 aos 28 dias, variando a proporção metacaulim: fíler calcário e o tipo de metacaulim. Os difratogramas das amostras estão dispostos na Figura 26.

Figura 26 - Difratoograma das amostras de LC<sup>3</sup>-50 aos 28 dias, a) MK1 e b) MK2.



Et-ettringita; Hc-hemicarboaluminato; Mn-monocarboaluminato; CH-portlandita.

Fonte: Autor (2022).

De modo geral, os difratogramas dos sistemas cimentícios apresentaram similaridade com os demais trabalhos de LC<sup>3</sup> (ANTONI *et al.*, 2012; AVET; SCRIVENER, 2018; DHANDAPANI; SANTHANAM, 2017; HAY; LI; CELIK, 2022; KRISHNAN *et al.*, 2018; MALACARNE, 2019; VIZCAÍNO ANDRÉS *et al.*, 2015). No entanto, particularidades foram encontradas, como no CPI, onde é comum em torno de 18° ocorrer um pico característico de

portlandita, como relatado em outros autores (AVET; SCRIVENER, 2018; DHANDAPANI; SANTHANAM, 2017; NGUYEN; KIM; CASTEL, 2020; RODRIGUEZ; TOBON, 2020).

Ademais, picos de alta intensidade em torno de  $10^\circ$  não ocorreram em nenhum dos trabalhos investigados. Em torno deste ângulo, é comum a presença de picos de pequena intensidade associados à etringita, hemi e monocarboaluminatos. Este comportamento pode ser consequência do clínquer envelhecido e da presença de produtos de hidratação prévios. Também pode estar associado ao alto teor de  $\text{SO}_3$  no CPI, tanto na forma de gipsita  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , como na forma de bassanita  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ . Salienta-se que a presença da bassanita no cimento pode ser formada pelo aumento de temperatura durante a moagem, resultado da desidratação da gipsita (BULLARD *et al.*, 2011). Como este trabalho utilizou moinho de alta energia, que sofre um aquecimento no processo, mesmo que o ciclo de moagem tenha sido em um período curto de tempo, esta influência não pode ser descartada. Este comportamento não é identificado nos sistemas  $\text{LC}^3$ , o que indica interferência moderada do CPI na formação de hidratados dos cimentos ternários. Deve-se considerar a influência das diferentes origens do cimento, por mais que haja similaridade de composição química, física e mineralógica.

No tangente ao comportamento quanto à variação na proporção metacaulim: fíler calcário, é possível observar que menores quantidades de metacaulim (1,5:1) resultaram em picos de etringita, hemi e monocarboaluminatos, visivelmente mais característicos do que nas demais proporções, principalmente nos cimentos com MK1.

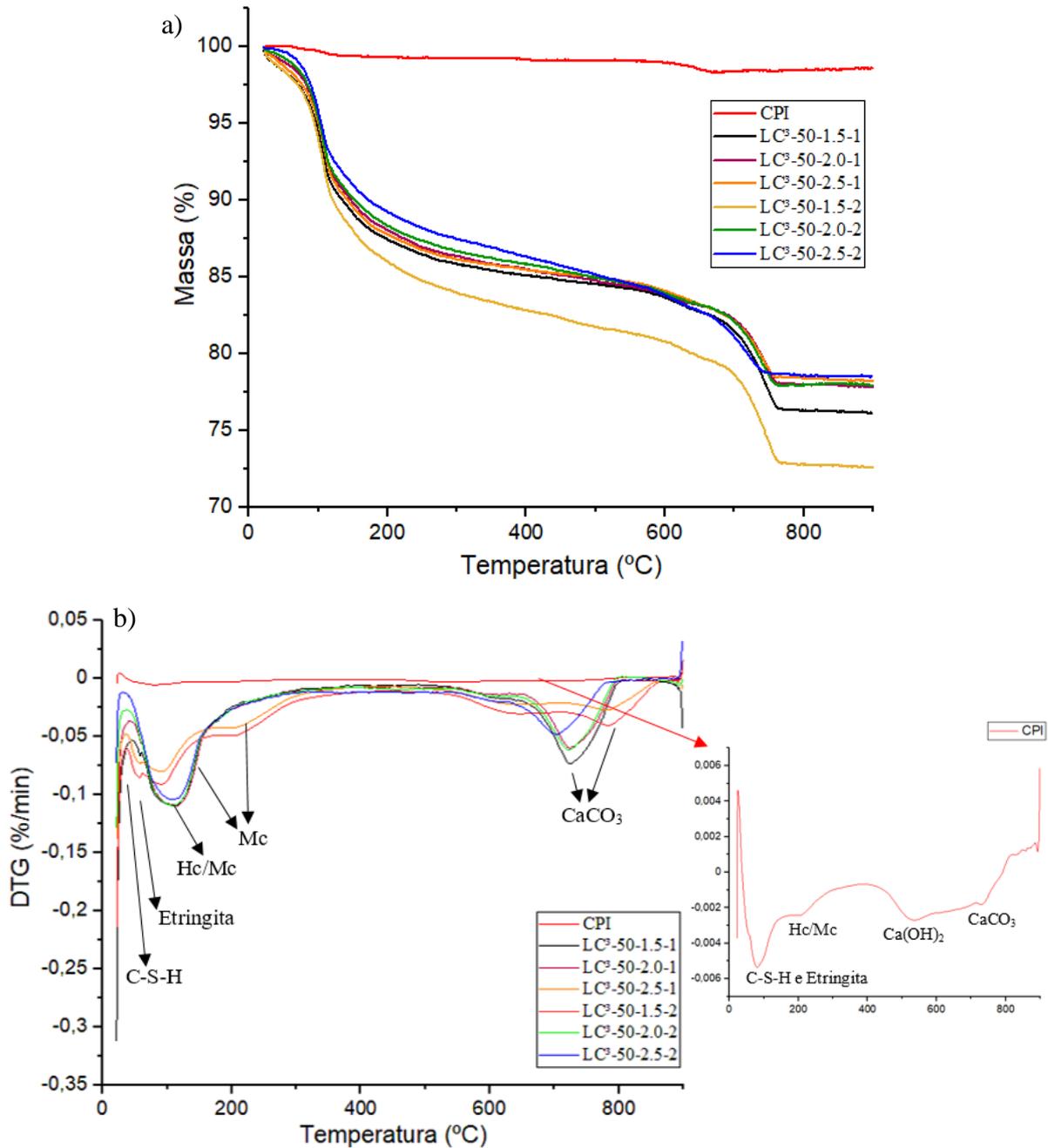
Quanto à diferença entre os dois tipos de metacaulim, exceto para proporção 2,5:1, os sistemas com MK1 apresentaram picos de maior intensidade, inclusive no pico de hemicarboaluminato após  $20^\circ$ . Por mais que se esperasse o contrário, os cimentos com maior quantidade de metacaulim (2,5:1) não apresentaram grande diferença na intensidade dos picos, mesmo com maior quantidade de alumina, área superficial específica, atividade pozolânica e reatividade, este comportamento pode estar associado ao rápido preenchimento de poros do  $\text{LC}^3$  nas idades iniciais, que limita as reações de hidratação por falta de espaço, por mais que hajam quantidades disponíveis de óxidos.

Em suma, apesar das diferenças na intensidade dos picos os cimentos formaram os produtos hidratados que espera-se de um sistema  $\text{LC}^3$ . Devido ao refinamento de poros de fato, não é necessário metacaulim de alta reatividade para atingir o desempenho requerido (CARDINAUD *et al.*, 2021); assim como, a proporção 2,5:1 torna-se obsoleta quanto à formação de hidratados. Por fim, destaca-se que o gesso extra, apesar da quantidade relevante de  $\text{SO}_3$  no CPI não causou anormalidade nos sistemas até os 28 dias analisado.

#### 4.2.2.4 Análise Térmica

Quando a temperatura aumenta de 30°C para mais de 900°C, os materiais cimentícios sofrem uma série de mudanças físicas e químicas complexas. As curvas de termogravimetria e a DTG (Primeira derivada do TG) com picos mais definidos, são apresentadas na Figura 27.

Figura 27 – a) TG e b) DTG das amostras.



Fonte: Autor (2022).

De acordo com De Weerd *et al.* (2011), bem como com Scrivener, Snellings e Lothenbach (2018), quando a temperatura aumenta de 20°C para 300°C, a água evaporável é

liberada, diferentes fases de hidrato de aluminato de cálcio ficam desidratadas, esta água supera a restrição de adsorção na superfície da fase sólida e se torna vapor de água abaixo de 150 °C, que gradualmente escapa do material.

De modo geral, as curvas de perda de massa representadas na Figura 27a apresentaram similaridade entre os sistemas LC<sup>3</sup> ao comparar a mesma proporção variando apenas o tipo de metacaulim e diferenças sutis ao variar a proporção metacaulim: fíler calcário. Enquanto comparando o CPI aos sistemas LC<sup>3</sup>, é possível notar diferença considerável na perda de massa.

Ao analisar as curvas de DTG é possível notar diferenças em todos os sistemas. O CPI não apresentou picos característicos de carbonato de cálcio, distintos do sistema LC<sup>3</sup> e dos trabalhos citados, exceto pelos picos iniciais de C-S-H/etringita e carbonato de cálcio (CaCO<sub>3</sub>), mas também não ocorreu separação entre eles. O pico característico em torno de 450°C pode estar associado a desidratação tardia da portlandita comparada com os trabalhos, no entanto, esta pode ocorrer entre 400 e 500°C (LIN; HAN; WANG, 2021). A linearidade da curva do CPI na Figura 27a, também difere dos trabalhos, em 900°C a perda de massa em outros cimentos Portland comum foi em torno de 76% (LIN; HAN; WANG, 2021), enquanto neste trabalho se manteve em torno de 98%.

Os picos em torno de 150°C e 700°C nos sistemas LC<sup>3</sup> estão associados a C-S-H/etringita e carbonato de cálcio (CaCO<sub>3</sub>), carbonatos não reagidos, respectivamente, como indicado em Hay, Li e Celik (2022), Lin, Han e Wang (2021) e Malacarne (2019). O pico de C-S-H/etringita é precedido de outro pico característico dos carboaluminatos (tanto o Mc quanto o Hc), a separação destes dois picos não ficou evidente nos sistemas com a proporção 2:1.

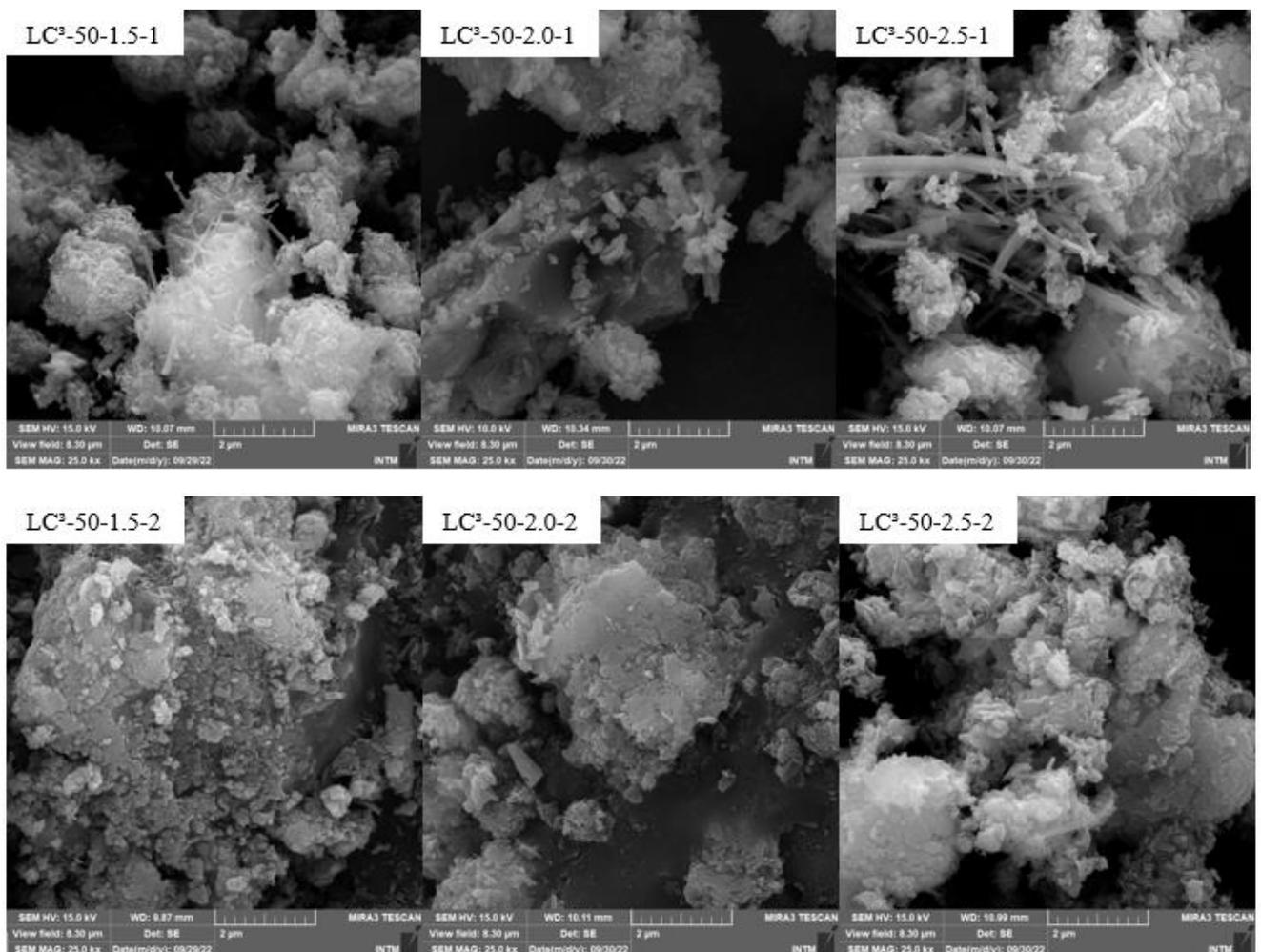
Em torno de 400°C deveria ocorrer outro pico característico de perda de massa relacionado à decomposição de portlandita, mas não foi observado em nenhuma das amostras. Este comportamento pode ter sido ocasionado pelo gesso extra nos sistemas LC<sup>3</sup>, uma vez que, segundo Krishnan, Emmanuel e Bishnoi (2019) a otimização do gesso torna-se crítica, pois o gesso adicional pode combinar com portlandita e alumina reativa de argila calcinada para formar etringita, podendo reduzir ainda mais a portlandita disponível para a reação sinérgica com argila calcinada e calcário. Ademais, foi observado que materiais ricos em sílica e alumina, como é o caso do metacaulim, tendem a diminuir a quantidade de portlandita devido sua atividade pozolânica (LOTTHENBACH; SCRIVENER; HOOTON, 2011; ABRÃO, 2019). Krishnan *et al.* (2018) também detectaram quantidades menores de portlandita aos 28 dias, o que significa que é possível uma reação adicional da argila calcinada.

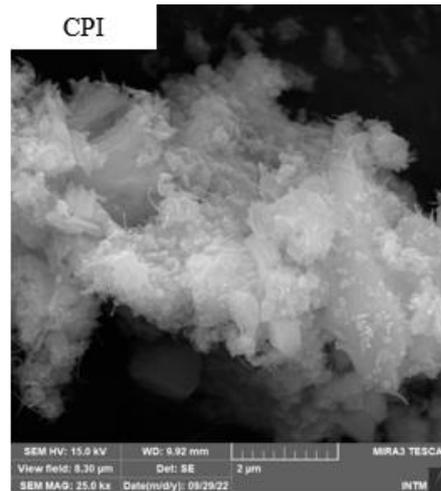
Os picos acima de 600 °C são devidos à descarbonatação, principalmente da calcita não reagida, mas também a alguma carbonatação pelo CO<sub>2</sub> atmosférico, bem como a reação do isopropanol (utilizado para armazenar as amostras nas idades de ruptura) com C-S-H (ANTONI *et al.*, 2012). Com isso, foi possível observar este pico mais intenso e em menor temperatura nos sistemas com o MK1, este fenômeno pode estar associado a maior carbonatação deste tipo de metacaulim, já que variando apenas a proporção metacaulim: fíler calcário os sistemas apresentaram similaridade.

#### 4.2.2.5 MEV

As micrografias das amostras selecionadas de LC<sup>3</sup>-50 aos 28 dias estão dispostas na Figura 28.

Figura 28 - MEV das amostras.





Fonte: Autor (2022).

É possível identificar morfologias distintas entre o CPI e os sistemas LC<sup>3</sup>. Foi notório o refinamento dos poros e à densificação da matriz dos LC<sup>3</sup> aos 28 dias em comparação com as contrapartes do CPI, ocasionado pelas reações pozolânicas induzidas pelo metacaulim e fíler calcário.

No CPI foram observadas a formação sutil de agulhas que correspondem a morfologia da etringita, a presença de placas correspondentes a formação de monossulfato, bem como, a presença de C-S-H na morfologia de folha (sem estrutura clara), conforme relatado em Hay, Li e Celik (2022). Enquanto nos LC<sup>3</sup> foram observados carboaluminato na morfologia de placas esparsas e C-A-S-H com microestrutura fibrosa ou semelhante a uma folha. Estruturas mais refinadas tendem a apresentar um aumento na quantidade de C-A-S-H e fase de aluminato (AFt, Hc, Mc), sendo estes os principais contribuintes do refinamento (WANG *et al.*, 2021a).

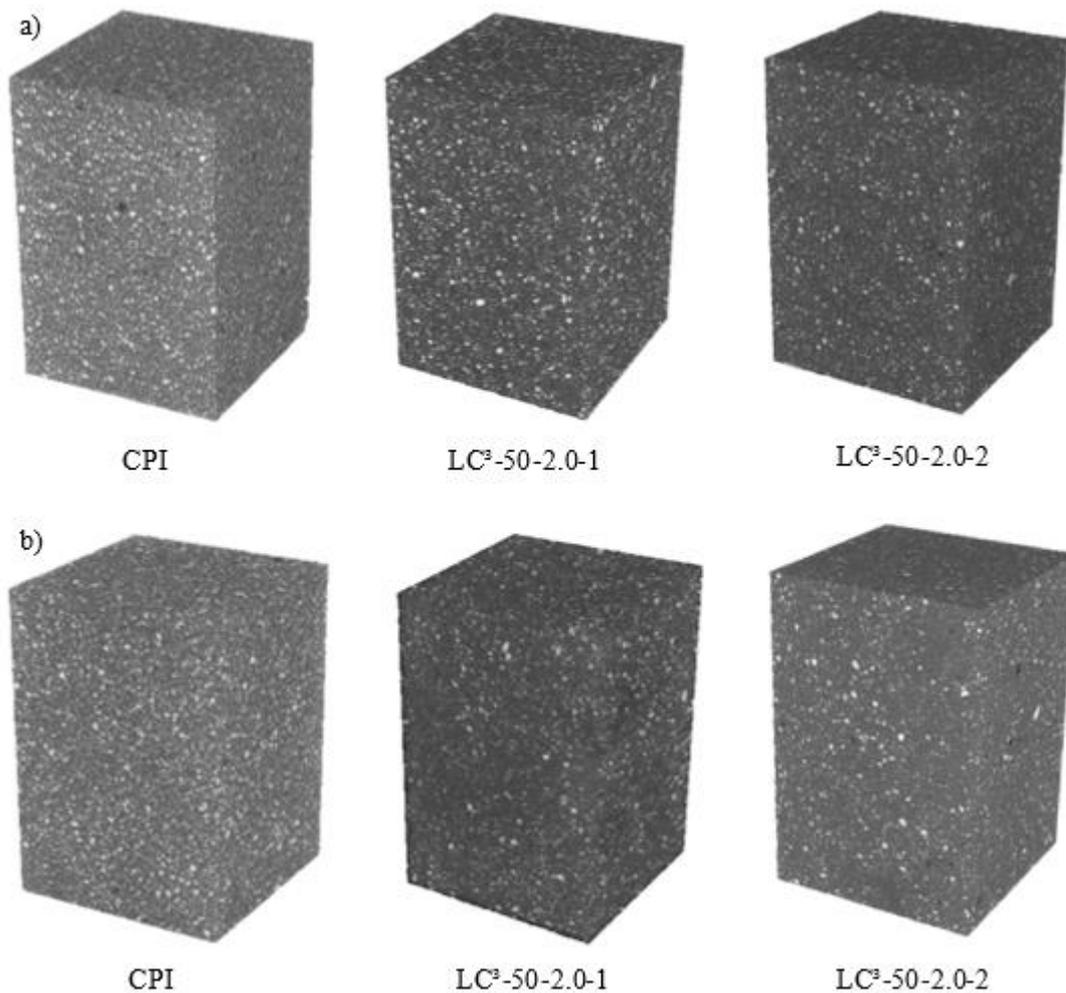
A variação da proporção metacaulim: fíler calcário modificou sutilmente a morfologia dos cimentos ternários. Em contrapartida, ao variar o tipo de metacaulim, uma matriz mais densa foi observada nos LC<sup>3</sup> com MK2, associada a maior área superficial específica, atividade pozolânica e reatividade deste tipo de material. Esta potencialização no refinamento ocasionou a limitação do crescimento das agulhas de etringita, ficando evidente presença de agulhas bem definidas nos sistemas com MK1, o que não ocorreu com o MK2.

#### 4.2.2.6 Tomografia Computadorizada de Raio-X

Com base no bom desempenho mecânico dos cimentos LC<sup>3</sup>-50 com relação 2:1, corroborando com os estudos já publicados, foram ensaiadas apenas as amostras de CPI, para efeito comparativo, bem como, LC<sup>3</sup>-50-2.0-1 e LC<sup>3</sup>-50-2.0-2, aos 3 e 28 dias.

Para cada amostra selecionada, um volume de interesse de 10x10x15 mm foi selecionado a partir do centro, reconstruído e o processamento de imagens no software *ImageJ* resultou nos subvolumes dispostos na Figura 29, cuja coloração mais próxima do preto indica a presença de poros.

Figura 29 - Tomografia computadorizada de Raio- X a) aos 3 dias e b) aos 28 dias.



Fonte: Autor (2022).

Os poros identificados no CPI aos 3 dias podem estar associados a falhas de moagem, que gerou um sistema inicialmente heterogêneo, inclusive na parte inferior do volume, podendo estar associado a uma possível sedimentação de partículas maiores, entretanto, aos 28 dias é possível identificar uma distribuição mais uniforme e com menor teor de poros, indicando que ao longo do tempo, ocorreram reações que favoreceram a homogeneidade do sistema.

A presença do metacaulim e fíler calcário contribui para o maior refinamento de poros, inclusive aos 3 dias, ao comparar CPI com os cimentos LC<sup>3</sup>. No LC<sup>3</sup>-50-2.0-2 aos 28 dias ainda é possível identificar poros no sistema, que podem estar associados a moldagem dos corpos-de-prova, pois as pastas com MK2 apresentaram-se mais tixotrópicas. No LC<sup>3</sup>-50-2.0-1, menor

quantidade e tamanho de poros é identificado já aos 3 dias, o que indica que a reatividade do metacaulim utilizado (menor reatividade) e a sinergia com o fíler calcário não impactaram na formação de poros visíveis na tomografia (considerando a limitação dos parâmetros do equipamento), aos 28 dias não houve redução visível dos poros identificados anteriormente, o que corrobora para hipótese de que os poros dispostos na Figura 29 estão correlacionados com adensamento dos corpos-de-prova, do que com o comportamento intrínseco dos sistemas LC<sup>3</sup>, já que a literatura reporta que este cimento ternário atinge seu poro crítico aos 3 dias (3–5 nm, AVET; SCRIVENER, 2018). Isto pode ser explicado devido a rápida reação do metacaulim e estabilização nas idades posteriores que causam esse rápido refinamento de poros logo nas idades iniciais, isso pode ser identificado ao comparar com o CPI, onde ocorreu um refinamento progressivo dos 3 aos 28 dias, enquanto no LC<sup>3</sup> este fenômeno não foi observado. Também não se pode descartar que a falha de moagem do CPI pode ter contribuído com a presença de poros nos sistemas LC<sup>3</sup>.

Também não se pode descartar que a falha de moagem do CPI pode ter contribuído com a presença de poros nos sistemas LC<sup>3</sup>, tampouco a influência do clínquer envelhecido, pois segundo Yu, Ge e Liu (2019) cimentos envelhecidos modificam a microestrutura devido ao preenchimento de produtos hidratados nos espaços porosos do ar, especialmente aos 28 dias.

## 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

No geral, as matérias-primas brasileiras disponíveis comercialmente se apresentaram adequadas para produção de LC<sup>3</sup>, quanto sua viabilidade técnica, o que favorece sua rápida aplicação na indústria considerando este critério. No entanto, as considerações acerca dos resultados obtidos são:

a) As características químicas e mineralógicas mostraram-se semelhantes as utilizadas no LC<sup>3</sup> internacional. Entretanto, algumas particularidades foram observadas, como o alto teor de SO<sub>3</sub> no CPI que não atendeu a preconização da norma. Este comportamento pode estar associado as condições de produção em laboratório que não dispõe da infraestrutura e controle de qualidade da indústria, sem desconsiderar o alto teor de SO<sub>3</sub> presente no clínquer e gesso utilizados, comparando com a literatura.

b) Quanto às características físicas, as mesmas deferiram das matérias-primas comumente utilizadas nas pesquisas de chunho internacional para a produção do LC<sup>3</sup>, mas podem ser facilmente alcançadas. É importante manter a proximidade das granulometrias, inclusive do CPI com as adições minerais, mantendo o metacaulim com granulometria mais fina no sistema. Ademais, questiona-se o critério de moagem utilizado com base em determinado valor de Blaine, possivelmente outros critérios, como determinar um valor de diâmetro médio a ser alcançado, pode trazer melhores resultados. A moagem é um dos fatores mais importantes para reatividade do sistema e impactaram diretamente nas propriedades analisadas do cimento tanto no estado fresco quanto endurecido.

c) Quanto ao efeito da variação nos teores de substituição (fator clínquer) e a variação na proporção (metacaulim: filer calcário), os mesmos tiveram menor impacto nas propriedades dos sistemas. Os resultados corroboraram para o bom desempenho do LC<sup>3</sup>-50 com proporção 2:1.

d) Comparando-os entre si, o MK1 (mais fino, menor atividade pozolânica, menor área superficial específica, maior teor SiO<sub>2</sub> e menor teor de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ademais possível contaminação de quartzo) quanto as pastas frescas, demandou menores teores de superplastificante e diminuiu o LE em alguns casos (a VP aumentou em ambos os casos); no estado endurecido, apresentou resistência à compressão superior ao CPI a partir dos 3 dias e aos 91 dias para a maioria das misturas, mais que os sistemas com MK2. Enquanto o MK2 (singelamente mais grosso, maior atividade pozolânica, maior área superficial específica, menor teor SiO<sub>2</sub> e maior teor de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) teve efeito oposto, demandando maior teor de superplastificante e aumentou o LE em alguns casos; no estado endurecido apresentou resistência à compressão superior ao CPI somente a partir dos 7 dias para maioria de seus sistemas, bem como aos 91 dias, resistência inferior. A

respeito disto, conclui-se que de fato, não é necessário metacaulim de alta pureza para se obter um LC<sup>3</sup> com bom desempenho mecânico e seu uso pode contribuir para redução do uso de superplastificante e melhores resultados reológicos. Para ambos os tipos, redução na quantidade de portlandita foi observada

e) Comparando os cimentos LC<sup>3</sup> com o CPI, os sistemas ternários apresentaram maior viscosidade plástica e resistência mecânica superior a partir dos 7 dias, no entanto, aos 91 dias, para alguns sistemas com MK2, o inverso ocorreu ocasionado pela ação da belita que aumentou consideravelmente a resistência do CPI, em contrapartida, estes sistemas apresentaram ganho inferior. Este comportamento está em consonância com os resultados de MEV e tomografia de raio-X, onde pode ser identificada uma matriz mais densa e menor quantidade de poros no LC<sup>3</sup> do que no CPI, ocasionada pelo refinamento de poros já nas idades iniciais esperado no LC<sup>3</sup>. Esse refinamento também pode ter contribuído para inibir o acréscimo de força aos 91 dias dos sistemas com MK2, já que os cimentos com MK1 apresentaram ganho de resistência superior quando comparado.

Desse modo, essa pesquisa apresentou a viabilidade técnica da aplicação de LC<sup>3</sup> na indústria brasileira, todavia, se faz necessário que a disponibilidade das matérias-primas em pontos geográficos específicos e viabilidade econômica, também sejam avaliados.

## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A seguir estão listadas sugestões temáticas para estudos futuros que possam complementar os resultados obtidos neste trabalho e/ou contribuir para o desenvolvimento da tecnologia LC<sup>3</sup>:

- a) Ajuste do teor de sulfato de cálcio por calorimetria isotérmica a fim de determinar um teor ótimo;
- b) Investigar métodos que garantam uma curva granulométrica ideal das matérias-primas, potencializando a reatividade do sistema;
- c) Analisar de forma mais aprofundada os mecanismos que regem a hidratação do LC<sup>3</sup>, bem como, a formação de hidratos e a microestrutura de 3 aos 91 dias;
- d) Verificar o efeito de metacaulim de baixa reatividade na durabilidade de argamassas e concretos.
- e) Identificar a influência do metacaulim e fíler calcário na ação tardia da belita em sistemas cimentícios.
- f) Investigar o potencial da reutilização de cimentos envelhecidos em sistemas ternários com metacaulim e fíler calcário.
- g) Realizar Análise de Ciclo de Vida (ACV) e benchmarking na produção do LC<sup>3</sup> no Brasil, frente a produção de cimentos tradicionais brasileiros.

## REFERÊNCIAS

- ABRÃO, P. C. R. A. **O uso de pozolanas como materiais cimentícios suplementares: disponibilidade, reatividade, demanda de água e indicadores ambientais.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade de São Paulo. São Paulo, 2019.
- ADU-AMANKWAH, S. *et al.* **Influence of limestone on the hydration of ternary slag cements.** *Cement and Concrete Research*, v. 100, p. 96–109, 2017.
- AKHLAGHI, O. *et al.* **Modified poly(carboxylate ether)-based superplasticizer for enhanced flowability of calcined clay-limestone-gypsum blended Portland cement.** *Cement and Concrete Research*, v. 101, p. 114–122, 2017.
- ALLALOU, S.; KHERIBET, R.; BENMOUNAH, A. **Effects of calcined halloysite nano-clay on the mechanical properties and microstructure of low-clinker cement mortar.** *Case Studies in Construction Materials*, v. 10, 2019.
- ALVARENGA, C. DO B. C. S. **Síntese e caracterização de geopolímeros à base de metacaulim e micropartículas de vidro soda-cal.** Dissertação (Mestrado em Construção Civil) - Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2018.
- ANDERSEN, M. D.; JAKOBSEN, H. J.; SKIBSTED, J. **Characterization of white Portland cement hydration and the C-S-H structure in the presence of sodium aluminate by  $^{27}\text{Al}$  and  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR spectroscopy.** *Cement and Concrete Research*, v. 34, p. 857–868, 2004.
- ANTONI, M. *et al.* **Cement substitution by a combination of metakaolin and limestone.** *Cement and Concrete Research*, v. 42, n. 12, p. 1579–1589, 2012.
- ARAÚJO, J. M. B. F. **Identificação da potencialidade de amostras geológicas para inspeção de petróleo utilizando tomografia computadorizada gama.** Dissertação (Mestrado em Ciências) - Universidade Federal de Pernambuco. Recife, 2018.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15895:** Materiais pozolânicos – Determinação do teor de hidróxido de cálcio fixado – Método de Chapelle modificado. Rio de Janeiro, 2010.
- \_\_\_\_\_. **NBR NM 18:** Cimento Portland – Análise química – Determinação de perda ao fogo. Rio de Janeiro, 2012.
- \_\_\_\_\_. **NBR 16372:** Cimento Portland e outros materiais em pó - Determinação da finura pelo método de permeabilidade ao ar (método de Blaine). Rio de Janeiro, 2015.
- \_\_\_\_\_. **NBR 16605:** Cimento Portland e outros materiais em pó — Determinação da massa específica. Rio de Janeiro, 2017.
- \_\_\_\_\_. **NBR 16697:** Cimento Portland - Requisitos. Rio de Janeiro, 2018.
- \_\_\_\_\_. **NBR 9831:** Cimento Portland para poços petrolíferos — Requisitos e métodos de ensaio. Rio de Janeiro, 2020.

AVET, F. *et al.* **Development of a new rapid, relevant and reliable (R3) test method to evaluate the pozzolanic reactivity of calcined kaolinitic clays.** Cement and Concrete Research, v. 85, p. 1–11, 2016.

AVET, F.; BOEHM-COURJAULT, E.; SCRIVENER, K. **Investigation of C-A-S-H composition, morphology and density in Limestone Calcined Clay Cement (LC<sup>3</sup>).** Cement and Concrete Research, v. 115, p. 70–79, 2019.

AVET, F.; LI, X.; SCRIVENER, K. **Determination of the amount of reacted metakaolin in calcined clay blends.** Cement and Concrete Research, v. 106, p. 40–48, 2018.

AVET, F.; SCRIVENER, K. **Investigation of the calcined kaolinite content on the hydration of Limestone Calcined Clay Cement (LC<sup>3</sup>).** Cement and Concrete Research, v. 107, p. 124–135, 2018.

AVET, F.; SCRIVENER, K. **Effect of temperature on the water content of C-A-S-H in plain Portland and blended cements.** Cement and Concrete Research, v. 136, p. 106124, 2020a.

AVET, F.; SCRIVENER, K. **Influence of pH on the chloride binding capacity of Limestone Calcined Clay Cements (LC<sup>3</sup>).** Cement and Concrete Research, v. 131, 2020b.

AVET, F.; SOFIA, L.; SCRIVENER, K. **Concrete performance of limestone calcined clay cement (LC<sup>3</sup>) compared with conventional cements.** Advances in Civil Engineering Materials, v. 8, n. 3, p. 275–286, 2019.

BADOGIANNIS, E. *et al.* **Evaluation of chloride-penetration resistance of metakaolin concrete by means of a diffusion - Binding model and of the k-value concept.** Cement and Concrete Composites, v. 63, p. 1–7, 2015.

BARBALHO, E. A. **Estudo da proporção de argila calcinada e filer calcário no cimento LC<sup>3</sup> para diferentes teores de substituição.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental) -Universidade de Brasília. Distrito Federal, 2018.

BARBALHO, E. DE A.; SILVA, E. F. DA; RÊGO, J. H. DA S. **Estudo da proporção de argila calcinada e filer calcário no cimento LC<sup>3</sup> para diferentes teores de substituição.** Matéria (Rio de Janeiro), v. 25, n. 1, 2020.

BARBOSA, A. A.; FERRAZ, A. V; SANTOS, G. A. **Caracterização química, mecânica e morfológica do gesso obtido do pólo do Araripe.** Cerâmica, v. 60, p. 501–508, 2014.

BARBOSA, W.; RAMALHO, R. D.; PORTELLA, K. F. **Influence of gypsum fineness in the first hours of cement paste:** Hydration kinetics and rheological behaviour. Construction and Building Materials, v. 184, p. 304–310, 2018.

BATTAGIN, A. **As adições como substitutos do clínquer no contexto do Projeto Cement Technology Roadmap 2050.** 7º Congresso Brasileiro do Cimento. São Paulo , 2016.

BENTZ, D. P. *et al.* **Fine limestone additions to regulate setting in high volume fly ash mixtures.** Cement and Concrete Composites, v. 34, p. 11–17, 2012.

BENTZ, D.; STUTZMAN, P.; ZUNINO, F. **Low-temperature curing strength enhancement in cement-based materials containing limestone powder.** *Materials and Structures*, v. 50, p. 1–14, 2017.

BERODIER, E.; SCRIVENER, K. **Understanding the Filler Effect on the Nucleation and Growth of C-S-H.** *Journal American Ceramic*, v. 97, p. 3764–3773, 2014.

BERRIEL, S. S. . *et al.* **Introducing Low Carbon Cement in Cuba - A Life Cycle Sustainability Assessment Study.** RILEM Bookseries, v. 16, 2018.

BISHNOI, S. *et al.* **Pilot scale manufacture of limestone calcined clay cement: the Indian experience.** *Indian Concrete Journal*, v. 88, p. 22–28, 2014.

BISHNOI, S.; MAITY, S. **Limestone calcined clay cement: The experience in India this far.** RILEM Bookseries, v. 16, p. 64–68, 2018.

BRIKI, Y. *et al.* **Understanding of the factors slowing down metakaolin reaction in limestone calcined clay cement (LC<sup>3</sup>) at late ages.** *Cement and Concrete Research*, v. 146, p. 106477, 2021a.

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

BRIKI, Y. *et al.* **Factors affecting the reactivity of slag at early and late ages.** *Cement and Concrete Research*, v. 150, p. 106604, 2021c.

BU, Y. *et al.* **Properties of oil well cement with high dosage of metakaolins.** *Construction and Building Materials*, v. 112, p. 39–48, 2016.

BULLARD, J. *et al.* **Mechanisms of cement hydration.** *Cement and Concrete Research*, v. 41, p. 1208–1223, 2011.

CAI, R. *et al.* **The early hydration of metakaolin blended cements by non-contact impedance measurement.** *Cement and Concrete Composites*, v. 92, p. 70–81, 2018.

CAMPOS, E. F. **Aplicação da tomografia computadorizada de raios-x na recuperação de petróleo.** Laboratório de tomografia computadorizada de raios-x/PETROBRAS/CENPES/PDEP/TR. Rio de Janeiro, 2011.

CANCIO DÍAZ, Y. *et al.* **Limestone calcined clay cement as a low-carbon solution to meet expanding cement demand in emerging economies.** *Development Engineering*, v. 2, p. 82–91, 2017.

CARDINAUD, G. *et al.* **Calcined clay – Limestone cements: Hydration processes with high and low-grade kaolinite clays.** *Construction and Building Materials*, v. 277, 2021.

CARDOSO, T. C. **Propriedades físico-químicas, hidratação e reologia de cimentos ternários com reduzido teor de clínquer a partir de argila não calcinada e filer calcário,** 2020.

CHEN, Y. *et al.* **Effect of different grade levels of calcined clays on fresh and hardened properties of ternary-blended cementitious materials for 3D printing.** *Cement and Concrete Composites*, v. 114, 2020.

CHOWANIEC, O. **Limestone Addition in Cement.** Ph.D. Thesis, EPFL. v. 5335, 2012.

COLEMAN, N. ; MCWHINNIE, W. **The solid state chemistry of metakaolin-blended ordinary Portland cement.** *Journal of Materials Science*, v. 35, p. 2701–2710, 2000.

COLLAR, S. A. C. **Influência da Estrutura de Poros e do Raio de Grão na Reatividade ao SO<sub>2</sub> de Calcinações de Calcários Gaúchos.** (Tese em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2001.

COSTA, E. B. DA *et al.* **Clínquer Portland com reduzido impacto ambiental.** *Ambiente Construído*, v. 13, p. 75–86, 2013.

COSTA, L. F. **Tomografia computadorizada de raios-x aplicada à caracterização do espaço poroso do solo.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal de Pernambuco. Recife, 2017.

DAI, Z.; TRAN, T. T.; SKIBSTED, J. **Aluminum incorporation in the C-S-H phase of White portland cement-metakaolin blends studied by <sup>27</sup>Al and <sup>29</sup>Si MAS NMR spectroscopy.** *Journal of the American Ceramic Society*, v. 97, p. 2662–2671, 2014.

DAL MOLIN, D. C. C. **Adições minerais.** *Concreto: ciência e tecnologia*, p. 261–309, 2011.

DE WEERDT, K. *et al.* **Hydration mechanisms of ternary Portland cements containing limestone powder and fly ash.** *Cement and Concrete Research*, v. 41, p. 279–291, 2011.

DESCHNER, F. *et al.* **Hydration of Portland cement with high replacement by siliceous fly ash.** *Cement and Concrete Research*, v. 42, p. 1389–1400, 2012.

DHANDAPANI, Y. *et al.* **Mechanical properties and durability performance of concretes with Limestone Calcined Clay Cement (LC<sup>3</sup>).** *Cement and Concrete Research*, v. 107, p. 136–151, 2018.

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

DHANDAPANI, Y.; SANTHANAM, M. **Assessment of pore structure evolution in the limestone calcined clay cementitious system and its implications for performance.** *Cement and Concrete Composites*, v. 84, p. 36–47, 2017.

DHANDAPANI, Y.; SANTHANAM, M. **Investigation on the microstructure-related characteristics to elucidate performance of composite cement with limestone-calcined clay combination.** *Cement and Concrete Research*, v. 129, 2020.

DIXIT, A.; DU, H.; PANG, S. D. **Performance of mortar incorporating calcined marine clays with varying kaolinite content.** *Journal of Cleaner Production*, v. 282, 2021.

DU, H.; PANG, S. D. **High-performance concrete incorporating calcined kaolin clay and limestone as cement substitute.** *Construction and Building Materials*, v. 264, 2020.

DUBINA, E. **The Phenomenon of Cement Ageing on Moist Air: Surface Chemistry, Mechanisms and Effects on Admixture Performance.** Technische Universität München, 2012.

DURDZIŃSKI, P. T. *et al.* **Phase assemblage of composite cements.** *Cement and Concrete Research*, v. 99, p. 172–182, 2017.

EMMANUEL, A. *et al.* **Second pilot production of limestone calcined clay cement in India: the experience.** *Indian Concrete Journal*, v. 90, p. 57–64, 2016.

FARIAS, E. C. DE. **Avaliação da durabilidade frente ao ataque de CO<sub>2</sub> e Cl<sup>-</sup> em concretos autotensáveis com elevadores teores de resíduo da biomassa da cana-de-açúcar e metacaulim.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2019.

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.

FERRARIS, C. *et al.* **Role of Rheology in Achieving Successful Concrete Performance.** *Concrete International*, v. 39, n. 6, p. 43–51, 2017.

FONSECA, T. V. **Avaliação de concretos autoadensáveis com baixos consumos de cimento incorporando metacaulim, pozolana da casca do arroz, fíler calcário e adição de cal hidratada.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2016.

FORTES, G. M. *et al.* **Synthesis and Mechanical Characterization of Iron Oxide Rich Sulfobelite Cements Prepared Using Bauxite Residue Materials Research.** *Materials Research*, 2016.

FRÖHLICH, J. **Uso de resíduo cerâmico em cimentos ternários tipo LC<sup>3</sup>: estudo dos produtos da hidratação.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade do Vale do Rio dos Sinos. São Leopoldo, 2019.

GALINDO, K. B. T. **Comportamento hidro-mecânico de rochas carbonáticas sintéticas submetidas à injeção de um fluido reativo.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal de Pernambuco. Recife, 2016.

GETTU, R. *et al.* **Influence of supplementary cementitious materials on the sustainability parameters of cements and concretes in the Indian context.** *Materials and Structures*, v. 52, n. 1, p. 1–11, 2019.

GONÇALVES, G. E. *et al.* **Influence of magnesia in the infiltration of magnesia-spinel refractory bricks by different clinkers.** *Rem: Revista Escola de Minas*, v. 68, p. 409–415, 2015.

GU, Y. CUN *et al.* **Immobilization of hazardous ferronickel slag treated using ternary limestone calcined clay cement.** *Construction and Building Materials*, v. 250, 2020.

HASSAN, A. A. A.; LACHEMI, M.; HOSSAIN, K. M. A. **Effect of metakaolin and silica fume on the durability of self-consolidating concrete.** *Cement and Concrete Composites*, v. 34, p. 801–807, 2012.

HAY, R.; LI, L.; CELIK, K. **Shrinkage, hydration, and strength development of limestone calcined clay cement (LC<sup>3</sup>) with different sulfation levels.** *Cement and Concrete Composites*, v. 127, 2022.

HERNANDEZ, J. F. M. .; SCRIVENER, K. **Development and Introduction of a Low Clinker, Low Carbon, Ternary Blend Cement in Cuba.** *Calcined Clays for Sustainable Concrete*, p. 323–329, 2015.

HEWLETT, P.; LISKA, M. **Lea's Chemistry of Cement and Concrete.** Elsevier, 5. ed., 2019.

HOANG, K.; JUSTNES, H.; GEIKER, M. **Early age strength increase of fly ash blended cement by a ternary hardening accelerating admixture.** *Cement and concrete research*, v. 81, p. 59–69, 2016.

HOLANDA, F. DO C.; SCHMIDT, H.; QUARCIONI, V. A. **Influence of phosphorus from phosphogypsum on the initial hydration of Portland cement in the presence of superplasticizers.** *Cement and Concrete Composites*, v. 83, p. 384–393, 2017.

HOPPE FILHO, J. *et al.* **Ataque de matrizes cimentícias por sulfato de sódio: adições minerais como agentes mitigadores.** *Cerâmica*, 2015.

HOU, P. *et al.* **Mechanisms dominating thixotropy in limestone calcined clay cement (LC<sup>3</sup>).** *Cement and Concrete Research*, v. 140, 2021.

HUANG, H. *et al.* **Strength-promoting mechanism of alkanolamines on limestone-calcined clay cement and the role of sulfate.** *Cement and Concrete Research*, v. 147, 2021.

HUANG, Z. YU *et al.* **Development of limestone calcined clay cement concrete in South China and its bond behavior with steel reinforcement.** *Journal of Zhejiang University: Science A*, v. 21, n. 11, p. 892–907, 2020.

IEA (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY AND WORLD BUSINESS COUNCIL FOR SUSTAINABLE DEVELOPMENT); WBCSD (WORLD BUSINESS COUNCIL FOR SUSTAINABLE DEVELOPMENT). **Cement Technology Roadmap 2009: Carbon Emissions Reductions up to 2050**, 2009.

IEA (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY AND WORLD BUSINESS COUNCIL FOR SUSTAINABLE DEVELOPMENT). **Technology Roadmap for Cement.** *International Energy Agency*, p. 66, 2018.

ISAKSSON, R. **Process based system models for detecting opportunities and threats—the case of World Cement Production.** *International Journal of Quality and Service Sciences*, v. 8, p. 246–262, 2016.

KAKALI, G. *et al.* **Hydration products of C<sub>3</sub>A, C<sub>3</sub>S and Portland cement in the presence of CaCO<sub>3</sub>.** *Cement and Concrete Research*, v. 30, p. 1073–1077, 2000.

KATSIOTI, M. *et al.* **Characterization of various cement grinding aids and their impact on grindability and cement performance.** *Construction and Building Materials*, v. 23, n. 5, p. 1954–1959, 2009.

KELEŞTEMUR, O.; DEMIREL, B. **Effect of metakaolin on the corrosion resistance of structural lightweight concrete.** *Construction and Building Materials*, v. 81, p. 172–178, 2015.

KHAN, M. S. H.; NGUYEN, Q. D.; CASTEL, A. **Performance of limestone calcined clay blended cement-based concrete against carbonation.** *Advances in Cement Research*, v. 32, n. 11, p. 481–491, 2020.

KLEIB, J. *et al.* **Production of Portland cement clinker from French Municipal Solid Waste Incineration Bottom Ash.** *Case Studies in Construction Materials*, v. 15, p. e00629, 2021.

KOCABA, V. **Development and evaluation of methods to follow microstructural development of cementitious systems including slags.** *Ecole Polytechnique Federal de Lausanne*, 2009.

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

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

KRISHNAN, S.; BISHNOI, S. **A numerical approach for designing composite cements with calcined clay and limestone.** *Cement and Concrete Research*, v. 138, 2020.

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.

KRISHNAN, S.; GOPALA RAO, D.; BISHNOI, S. **Why Low-Grade Calcined Clays Are the Ideal for the Production of Limestone Calcined Clay Cement (LC<sup>3</sup>) BT - Calcined Clays for Sustainable Concrete.** Singapore: Springer Singapore, 2020

KUMAR, A. *et al.* **The filler effect:** the influence of filler content and type on the hydration rate of tricalcium silicate. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 100, p. 3316–3328, 2017.

KUMAR, G. S.; DEOLIYA, R. **Recycled cement and recycled fine aggregates as alternative resources of raw materials for sustainable cellular light weight flowable material.** *Construction and Building Materials*, v. 326, 2022.

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

L'HÔPITAL, E. *et al.* **Alkali uptake in calcium alumina silicate hydrate (C-A-S-H).** *Cement and Concrete Research*, v. 85, p. 122–136, 2016a.

L'HÔPITAL, E. *et al.* **Influence of calcium to silica ratio on aluminium uptake in calcium silicate hydrate.** *Cement and Concrete Research*, v. 85, p. 111–121, 2016b.

LAPEYRE, J. *et al.* **Machine learning enables prompt prediction of hydration kinetics of multicomponent cementitious systems.** *Scientific Reports*, v. 11, n. 1, p. 1–16, 2021.

LAPEYRE, J.; KUMAR, A. **Influence of pozzolanic additives on hydration mechanisms of tricalcium silicate.** *Journal of the American Ceramic Society*, v. 101, p. 3557–3574, 2018.

LAPEYRE, J.; MA, H.; KUMAR, A. **Effect of particle size distribution of metakaolin on hydration kinetics of tricalcium silicate.** *Journal of the American Ceramic Society*, v. 102, p. 5976–5988, 2019.

LIN, R. S.; HAN, Y.; WANG, X. Y. **Macro–meso–micro experimental studies of calcined clay limestone cement (LC<sup>3</sup>) paste subjected to elevated temperature.** *Cement and Concrete Composites*, v. 116, n. November 2020, p. 103871, 2021.

LINS, D. N. **Análise da Resistência à Compressão do cimento LC<sup>3</sup> e a influência das adições minerais em seu desempenho.** Dissertação (Mestrado em Estruturas e Construção Civil) - Universidade de Brasília. Distrito Federal, 2017.

LINS, D.; RÊGO, J.; SILVA, E. **Analysis of the mixing performance containing the LC<sup>3</sup> as agglomerant with different types of calcined clay.** *RILEM Bookseries*, v. 16, p. 279–285, 2018.

LONG, W. J. *et al.* **Printability and particle packing of 3D-printable limestone calcined clay cement composites.** *Construction and Building Materials*, v. 282, p. 122647, 2021.

LOTHENBACH, B.; SCRIVENER, K.; HOOTON, R. D. **Supplementary cementitious materials.** *Cement and Concrete Research*, v. 41, p. 217–229, 2011.

LOUZEIRO, G. R. M. **Avaliação do ciclo de vida do cimento: análise do gasto energético do cimento LC<sup>3</sup> em comparação aos cimentos portland CP-I e CP-IV.** (Trabalho de conclusão de curso em Engenharia Civil) - Universidade de Brasília. Distrito Federal, 2018.

LOVE, C. A.; RICHARDSON, I. G.; BROUGH, A. R. **Composition and structure of C–S–H in white Portland cement–20% metakaolin pastes hydrated at 25 °C.** *Cement and Concrete Research*, v. 37, p. 109–117, 2007.

LU, B. *et al.* **Effects of carbonated hardened cement paste powder on hydration and microstructure of Portland cement.** *Construction and Building Materials*, v. 186, p. 699–708, 2018.

LUZU, B.; TRAUCHESSEC, R.; LECOMTE, A. **Packing density of limestone calcined clay binder.** Powder technology, v. 408, n. 117702, 2022.

MALACARNE, C. S. **Desenvolvimento e caracterização de cimentos LC<sup>3</sup> – cimentos ternários a base de argila calcinada e calcário – a partir de matérias primas do Rio Grande do Sul.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre 2019.

MARAGHECHI, H. *et al.* **Performance of Limestone Calcined Clay Cement (LC<sup>3</sup>) with various kaolinite contents with respect to chloride transport.** Materials and Structures, v. 51, n. 5, p. 1–17, 2018.

MARANGU, J. M. **Physico-chemical properties of Kenyan made calcined Clay -Limestone cement (LC<sup>3</sup>).** Case Studies in Construction Materials, v. 12, 2020.

MARCHON, D. .; FLATT, R. **Mechanisms of cement hydration.** Science and Technology of Concrete Admixtures, p. 129–145, 2016.

MARIANI, B. B. *et al.* **Efeito da incorporação de resíduo de TiO<sub>2</sub> (MNR) na formação das fases mineralógicas de clínquer Portland.** Ambiente Construído, 2019.

MARQUES, C. DOS S. **Comparative study of pozzolanic potential of additions Argilo-minerals available not amazonas and porto velho, Using the thermogravimetry techniques, raiosx diffraction and saturated cal test.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal do Amazonas. Manaus, 2017.

MARTIRENA, F.; ALUJAS, A. **The Dissemination of the Technology “LC<sup>3</sup>” in Latin America. Challenges and Opportunities.** RILEM Bookseries, v. 25, p. 777–783, 2020.

MATSCHER, T.; LOTHENBACH, B.; GLASSER, F. P. **The role of calcium carbonate in cement hydration.** Cement and Concrete Research, v. 37, p. 551–558, 2007.

MATTOS, F. C. DE; GONÇALVES, M. R. F. **Argamassas de cal e metacaulim: influência das condições de cura.** Matéria, 2019.

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

MEIER, M. R.; NAPHARATSAMEE, T.; PLANK, J. **Dispersing performance of superplasticizers admixed to aged cement.** Construction and Building Materials, v. 139, p. 232–240, 2017.

MENG, W. *et al.* **Influence of silica fume and polycarboxylate ether dispersant on hydration mechanisms of cement.** The Journal of Physical Chemistry, v. 120, p. 26814–26823, 2016.

MISHRA, G.; EMMANUEL, A. C.; BISHNOI, S. **Influence of temperature on hydration and microstructure properties of limestone-calcined clay blended cement.** Materials and Structures, v. 52, n. 5, p. 1–13, 2019.

- MOREIRA, C. **Efeitos do teor de gipsita na microestrutura de pastas de cimento LC<sup>3</sup>**. Tese (Doutorado em Estruturas e Construção Civil) 2020.
- MOREIRA, C.; REGO, J. H. S. **Efeito do teor de gipsita na resistência à compressão do cimento LC<sup>3</sup>**. Matéria (Rio de Janeiro), v. 25, 2020.
- MORSY, M. S. *et al.* **Effect of nano-metakaolin addition on the hydration characteristics of fly ash blended cement mortar**. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, v. 116, p. 845–852, 2014.
- MOTA, B.; MATSCHEI, T.; SCRIVENER, K. **Impact of NaOH and Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> on the kinetics and microstructural development of white cement hydration**. Cement and Concrete Research, v. 108, p. 172–185, 2018.
- MOTA, B.; MATSCHEI, T.; SCRIVENER, K. **Impact of sodium gluconate on white cement-slag systems with Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**. Cement and Concrete Research, v. 122, p. 59–71, 2019.
- MUZENDA, T. R. *et al.* **The role of limestone and calcined clay on the rheological properties of LC<sup>3</sup>**. Cement and Concrete Composites, v. 107, 2020.
- NADELMAN, E. I.; KURTIS, K. E. **Application of Powers' model to modern portland and portland limestone cement pastes**. Journal of the American Ceramic Society, v. 100, p. 4219–4231, 2017.
- NAIR, N. *et al.* **A study on fresh properties of limestone calcined clay blended cementitious systems**. Construction and Building Materials, v. 254, p. 119326, 2020.
- NASCIMENTO, J. E. F. *et al.* **Cinza de biomassa rica em calcário como material carbonático em sistemas cimentícios de base Portland**. Cerâmica, 2019.
- NGUYEN, Q. D. *et al.* **Autogenous and total shrinkage of limestone calcined clay cement (LC<sup>3</sup>) concretes**. Construction and Building Materials, v. 314, 2022.
- NGUYEN, Q. D.; CASTEL, A. **Reinforcement corrosion in limestone flash calcined clay cement-based concrete**. Cement and Concrete Research, v. 132, 2020.
- NGUYEN, Q. D.; KHAN, M. S. H.; CASTEL, A. **Chloride diffusion in limestone flash calcined clay cement concrete**. ACI Materials Journal, v. 117, n. 6, p. 165–175, 2020.
- NGUYEN, Q. D.; KIM, T.; CASTEL, A. **Mitigation of alkali-silica reaction by limestone calcined clay cement (LC<sup>3</sup>)**. Cement and Concrete Research, v. 137, 2020.
- OEY, T. *et al.* **The filler effect: the influence of filler content and surface area on cementitious reaction rates**. Journal of the American Ceramic Society, v. 96, p. 1978–1990, 2013.
- OLIVEIRA, J. C. DA S. **Adição de Calcário em duas massas cerâmicas vermelhas empregadas na fabricação de Tijolos**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mineral) - Universidade Federal de Pernambuco. Recife, 2008.

OUELLET-PLAMONDON, C. *et al.* **Acceleration of cement blended with calcined clays.** *Construction and Building Materials*, v. 245, 2020.

PALOMO, A. *et al.* **Chemical stability of cementitious materials based on metakaolins.** *Cement and Concrete Research*, v. 29, p. 997–1004, 1999.

PÉREZ, A. *et al.* **Influence Grinding Procedure, Limestone Content and PSD of Components on Properties of Clinker-Calcined Clay-Limestone Cements Produced by Intergrinding BT - Calcined Clays for Sustainable Concrete.** (F. Martirena, A. Favier, K. Scrivener, Eds.) Dordrecht: Springer Netherlands, 2018

PILLAI, R. G. *et al.* **Service life and life cycle assessment of reinforced concrete systems with limestone calcined clay cement (LC<sup>3</sup>).** *Cement and Concrete Research*, v. 118, n. December 2018, p. 111–119, 2019.

POPPE, A.-M.; DE SCHUTTER, G. **Cement hydration in the presence of high filler contents.** *Cement and concrete research*, v. 35, p. 2290–2299, 2005.

PUERTA-FALLA, G. *et al.* **Elucidating the role of the aluminous source on limestone reactivity in cementitious materials.** *Journal of the American Ceramic Society*, v. 98, p. 1–14, 2015.

QINFELI, L. *et al.* **The microstructure and mechanical properties of cementitious materials comprised of limestone, calcined clay and clinker.** *Ceramics - Silikaty*, v. 63, n. 4, p. 356–364, 2019.

QUEIROZ, V. S. **Avaliação do ciclo de vida de emissão de CO<sub>2</sub> na indústria do cimento: um estudo comparativo entre o cimento LC<sup>3</sup> e o cimento Portland composto.** (Trabalho de conclusão de curso em Engenharia Civil) - Universidade de Brasília. Distrito Federal, 2018.

QUENNOZ, A.; SCRIVENER, K. **Interactions between alite and C<sub>3</sub>A-gypsum hydrations in model cements.** *Cement and Concrete Research*, v. 44, p. 46–54, 2013.

QUINTÃO, C. M. **Influência da adição do metacaulim nas propriedades do concreto em contato com atmosferas agressivas em estruturas de tratamento anaeróbico de esgoto.** Dissertação (Mestrado em Construção Civil) - Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2018.

RAMEZANIANPOUR, A. A.; BAHRAMI JOVEIN, H. **Influence of metakaolin as supplementary cementing material on strength and durability of concretes.** *Construction and Building Materials*, v. 30, p. 470–479, 2012.

RASHAD, A. M. **Metakaolin as cementitious material: history, scours, production and composition-a comprehensive overview.** *Construction and Building Materials*, v. 41, p. 303–318, 2013.

ROCHA, S. O. N.; GONÇALVES, C. A.; MAIA, L. M. S. **Cement with expired date: effect in the slump and in the compressive strength of the concrete.** *Brazilian Journal of Development*, v. 7, p. 117568–117582, 2021.

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.

ROSSEN, J. E.; SCRIVENER, K. L. **Optimization of SEM-EDS to determine the C–A–S–H composition in matured cement paste samples.** *Materials Characterization*, v. 123, p. 294–306, 2017.

SÁNCHEZ, S. *et al.* **Sustainability assessment in Cuban cement sector- a methodological approach.** *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, v. 323, n. 1, 2019.

SCRIVENER, K. *et al.* **Calcined clay limestone cements (LC<sup>3</sup>).** *Cement and Concrete Research*, v. 114, p. 49–56, 2018.

SCRIVENER, K. *et al.* **Impacting factors and properties of limestone calcined clay cements (LC<sup>3</sup>).** *Green Materials*, v. 7, n. 1, p. 3–14, 2019a.

SCRIVENER, K. *et al.* **Advances in understanding cement hydration mechanisms.** *Cement and Concrete Research*, v. 124, n. August, p. 105823, 2019b.

SCRIVENER, K. .; JOHN, V. M. .; GARTNER, E. M. **Eco-efficient cements: Potential, economically viable solutions for a low-CO<sub>2</sub>, cement-based materials industry.** Paris United Nations Environment Programme, 2016.

SCRIVENER, K. L. **The development of microstructure during the hydration of Portland cement.** University of London, 1984.

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

SCRIVENER, K. L.; JOHN, V. M.; GARTNER, E. M. **Eco-efficient cements: Potential economically viable solutions for a low-CO<sub>2</sub> cement-based materials industry.** *Cement and concrete research*, v. 114, p. 2–26, 2018.

SCRIVENER, K. L.; NONAT, A. **Hydration of cementitious materials, present and future.** *Cement and Concrete Research*, v. 41, n. 7, p. 651–665, 2011.

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

SECCO, M. *et al.* **Crystal chemistry of clinker relicts from aged cementitious materials.** *Journal of Applied Crystallography*, v. 47, p. 1626–1637, 2014.

SHARMA, M. *et al.* **Limestone calcined clay cement and concrete: A state-of-the-art review.** *Cement and Concrete Research*, v. 149, p. 106564, 2021.

SHI, Z. *et al.* **Sulfate resistance of calcined clay – Limestone – Portland cements.** *Cement and Concrete Research*, v. 116, p. 238–251, 2019a.

SHI, Z. *et al.* **Sulfate resistance of calcined clay – Limestone – Portland cements.** *Cement*

and Concrete Research, v. 116, p. 238–251, 2019b.

SIDDIQUE, R.; KHAN, M. I. **Supplementary cementing materials**. Engineering Materials, v. 15, p. 492, 2011.

SKIBSTED, J.; ANDERSEN, M. D. **The effect of alkali ions on the incorporation of aluminum in the calcium silicate hydrate (C-S-H) phase resulting from portland cement hydration studied by  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR**. Journal da American Ceramic Society, v. 96, p. 651–656, 2013.

SNIC (SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DO CIMENTO). **Roadmap tecnológico do cimento**: potencial de redução das emissões de carbono da indústria do cimento brasileira até 2050. Disponível em: <[https://coprocessamento.org.br/wp-content/uploads/2019/11/Roadmap\\_Tecnologico\\_Cimento\\_Brasil\\_Book-1.pdf](https://coprocessamento.org.br/wp-content/uploads/2019/11/Roadmap_Tecnologico_Cimento_Brasil_Book-1.pdf)>. Acesso em: 13 mar. 2021a.

SNIC (SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DO CIMENTO). **Relatório Anual 2019**. Disponível em: <[http://snic.org.br/assets/pdf/relatorio\\_anual/rel\\_anual\\_2019.pdf](http://snic.org.br/assets/pdf/relatorio_anual/rel_anual_2019.pdf)>. Acesso em: 13 mar. 2021b.

SOHONI, S.; SRIDHAR, R.; MANDAL, G. **The effect of grinding aids on the fine grinding of limestone, quartz and Portland cement clinker**. Powder Technology, v. 67, n. 3, p. 277–286, 1991.

SOSA GALLARDO, A. F.; PROVIS, J. L. **Electrochemical cell design and impedance spectroscopy of cement hydration**. Journal of Materials Science, v. 56, n. 2, p. 1203–1220, 2021.

SOTIRIADIS, K. *et al.* **Long-term thaumasite sulfate attack on Portland-limestone cement concrete: A multi-technique analytical approach for assessing phase assemblage**. Cement and Concrete Research, v. 130, 2020.

SOUSA, N. R. P. DE. **Caracterização da rocha calcária de João Pessoa/PB e sua aplicação em obras geotécnicas de pequeno porte**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Hidráulica e Ambiental) - Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, 2015.

SOUZA, J. S. C. **Estudo de argamassa à base de cal e metacaulim para intervenções em revestimento das edificações históricas**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil)- Universidade Federal de Pernambuco. Recife, 2013.

SPOSITO, R.; BEUNTNER, N.; THIENEL, K. C. **Characteristics of components in calcined clays and their influence on the efficiency of superplasticizers**. Cement and Concrete Composites, v. 110, 2020.

SREEJITH, K.; ABHISHEK, S.; SHASHANK, B. **Impact of Alkali Salts on the Hydration of Ordinary Portland Cement and Limestone–Calcined Clay Cement**. Journal of Materials in Civil Engineering, v. 33, n. 9, 2021.

STAFFORD, F. N. *et al.* **Life cycle assessment of the production of cement: A Brazilian case study**. Journal of Cleaner Production, v. 137, p. 1293–1299, 2016.

STON, J.; SCRIVENER, K. **Basic creep of limestone–calcined clay cements: An experimental and numerical approach.** *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*, v. 103, 2019.

TAYLOR, H. F. M. **Cement Chemistry.** 2. ed. [s.l.] Thomas Telford, 1997.

TIRONI, A. .; SCIAN, A. N. .; IRASSAR, E. F. **Ternary blended cement with limestone filler and kaolinitic calcined clay.** In: *Calcined Clays for Sustainable Concrete.* Springer, 2015. p. 195–201.

TORRES, C. M. M. E. *et al.* **Dregs and grits from kraft pulp mills incorporated to Portland cement clinker.** *Journal of Material Cycles and Waste Management*, v. 22, n. 3, p. 851–861, 2020.

TREGGER, N. A.; PAKULA, M. E.; SHAH, S. P. **Influence of clays on the rheology of cement pastes.** *Cement and Concrete Research*, v. 40, p. 384–391, 2010.

TSIVILIS, S. *et al.* **A Study on the Hydration of Portland Limestone Cement by Means of TG.** *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 52, p. 863–870, 1998.

USGS (UNITED STATES GEOLOGICAL SURVEY). **Cement Statistics and Information.** Disponível em: <<https://www.usgs.gov/centers/nmic/cement-statistics-and-information>>. Acesso em: 22 jul. 2021.

VANCE, K. *et al.* **The rheological properties of ternary binders containing Portland cement, limestone, and metakaolin or fly ash.** *Cement and Concrete Research*, v. 52, p. 196–207, 2013.

VIEIRA, K. N. **Estudo experimental e numérico da dissolução ácida em rocha carbonática artificial utilizando cimento.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal de Pernambuco. Recife, 2018.

VIKAN, H. *et al.* **Correlating cement characteristics with rheology of paste.** *Cement and Concrete Research*, v. 37, p. 1502–1511, 2007.

VIZCAÍNO ANDRÉS, L. M. *et al.* **Effect of fineness in clinker-calcined clays-limestone cements.** *Advances in Cement Research*, v. 27, n. 9, p. 546–556, 2015.

VIZCAÍNO, L. *et al.* **Industrial Manufacture of a Low-Clinker Blended Cement Using Low-Grade Calcined Clays and Limestone as SCM: The Cuban Experience BT - Calcined Clays for Sustainable Concrete.** (K. Scrivener, A. Favier, Eds.)Dordrecht: Springer Netherlands, 2015

WANG, D. *et al.* **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, H. *et al.* **Synergistic effects of supplementary cementitious materials in limestone and calcined clay-replaced slag cement.** *Construction and Building Materials*, v. 282, 2021a.

WANG, Q. *et al.* **Characterization and comparison of the cement produced using clam wreckage and limestone: Cement clinker, freeze–thaw resistance, and hydration products.** *Construction and Building Materials*, v. 310, 2021b.

WANG, Q.; YANG, J.; CHEN, H. **Long-term properties of concrete containing limestone powder.** *Materials and Structures*, v. 50, p. 1–13, 2017.

WBCSD (WORLD BUSINESS COUNCIL FOR SUSTAINABLE DEVELOPMENT). **Climate Change.** Disponível em: <file:///C:/Users/Usuario/OneDrive/Área de Trabalho/WBCSD submission to UN Climate Summit New York.pdf>. Acesso em: 13 mar. 2021.

WYRZYKOWSKI, M.; SCRIVENER, K.; LURA, P. **Basic creep of cement paste at early age - the role of cement hydration.** *Cement and Concrete Research*, v. 116, p. 191–201, 2019.

YU, J. *et al.* **Compressive strength and environmental impact of sustainable blended cement with high-dosage Limestone and Calcined Clay (LC<sup>2</sup>).** *Journal of Cleaner Production*, v. 278, p. 123616, 2021.

ZAJAC, M. *et al.* **Influence of limestone and anhydrite on the hydration of Portland cements.** *Cement and Concrete Composites*, v. 46, p. 99–108, 2014.

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

ZARIBAF, B. H.; KURTIS, K. E. **Admixture compatibility in metakaolin–portland-limestone cement blends.** *Materials and Structures/Materiaux et Constructions*, v. 51, n. 1, p. 1–13, 2018.

ZARIBAF, B. H.; UZAL, B.; KURTIS, K. **Compatibility of Superplasticizers with Limestone-Metakaolin Blended Cementitious System.** *RILEM Bookseries*, v. 10, p. 427–434, 2015.

ZHU, H. *et al.* **Mechanical and self-healing behavior of low carbon engineered cementitious composites reinforced with PP-fibers.** *Construction and Building Materials*, v. 259, p. 119805, 2020.

ZHU, H.; YU, K.; LI, V. C. **Sprayable engineered cementitious composites (ECC) using calcined clay limestone cement (LC<sup>3</sup>) and PP fiber.** *Cement and Concrete Composites*, v. 115, 2021.

ZUNINO, F.; BOEHM-COURJAULT, E.; SCRIVENER, K. **The impact of calcite impurities in clays containing kaolinite on their reactivity in cement after calcination.** *Materials and Structures*, v. 53, n. 2, p. 44, 2020.

ZUNINO, F.; MARTIRENA, F.; SCRIVENER, K. **Limestone calcined clay cements (LC<sup>3</sup>).** *ACI Materials Journal*, v. 118, n. 3, p. 49–60, 2021.

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, 2021a.

ZUNINO, F.; SCRIVENER, K. **Assessing the effect of alkanolamine grinding aids in limestone calcined clay cements hydration.** Construction and Building Materials, v. 266, 2021b.

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

## APÊNDICE A – RESULTADOS DE MINI *SLUMP*

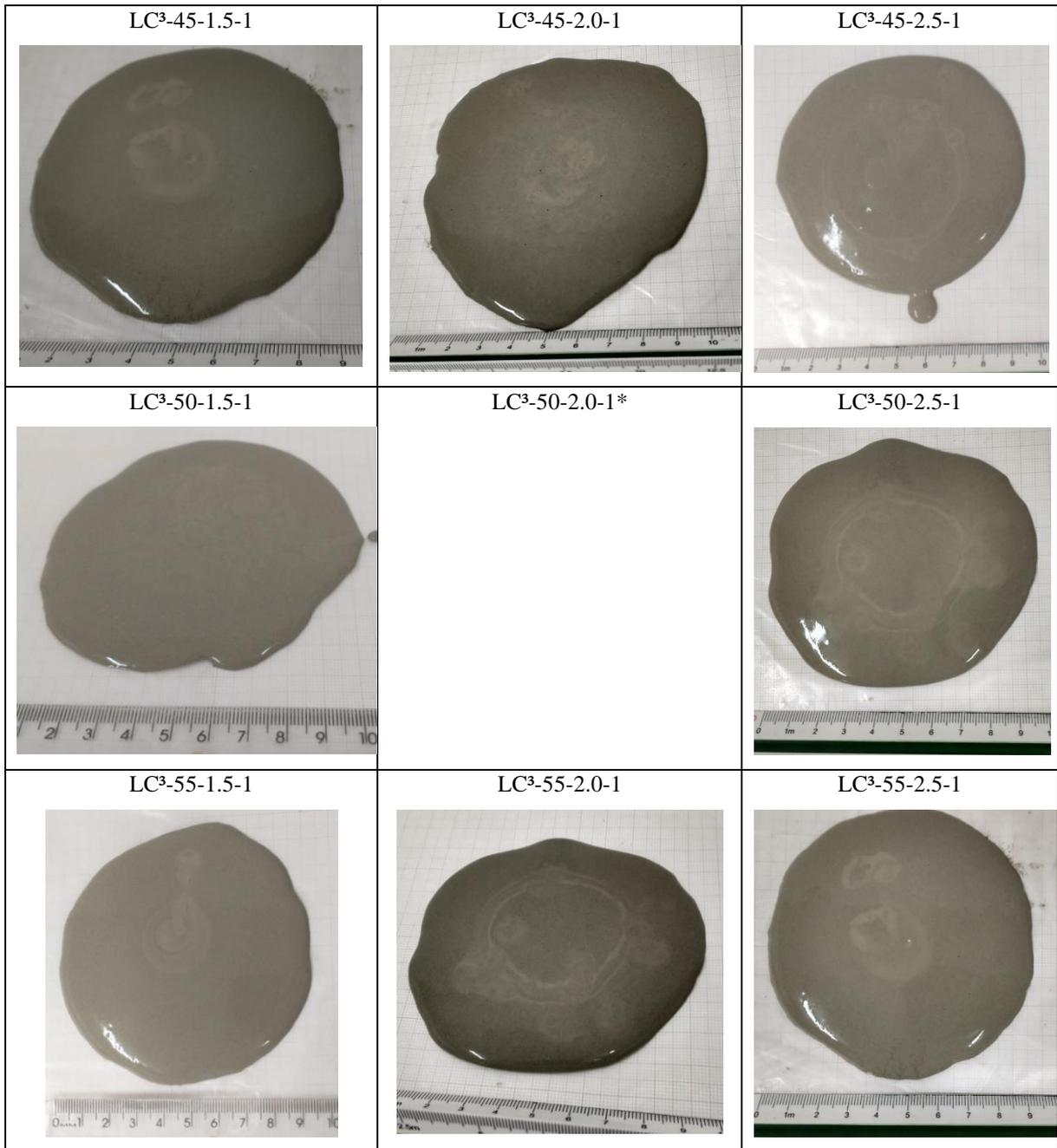
Tabela 7- Parâmetros reológicos dos cimentos.

Misturas	Viscosidade Plástica (cP)	Limite de Escoamento (lbf/100ft <sup>2</sup> )	Índice de Correlação	Gi* (lbf/100ft <sup>2</sup> )	Gf* (lbf/100ft <sup>2</sup> )
CPI	39,00	64,46	0,9979	25,62	33,09
LC <sup>3</sup> -45-1.5-1	89,90	63,11	0,9965	19,21	49,10
LC <sup>3</sup> -45-1.5-2	82,40	134,27	0,9813	*	*
LC <sup>3</sup> -45-2.0-1	85,40	42,82	0,9990	16,01	55,51
LC <sup>3</sup> -45-2.0-2	106,40	101,93	0,9918	*	*
LC <sup>3</sup> -45-2.5-1	71,90	108,29	0,9719	122,76	298,89
LC <sup>3</sup> -45-2.5-2	142,40	79,89	0,9958	*	*
LC <sup>3</sup> -50-1.5-1	86,90	43,18	0,9995	18,15	46,97
LC <sup>3</sup> -50-1.5-2	85,40	91,22	0,9874	43,77	71,52
LC <sup>3</sup> -50-2.0-1	86,90	58,48	0,9983	25,62	45,90
LC <sup>3</sup> -50-2.0-2	98,90	139,63	0,9987	64,05	71,52
LC <sup>3</sup> -50-2.5-1	77,90	63,10	0,9954	21,35	55,51
LC <sup>3</sup> -50-2.5-2	130,40	53,92	0,9988	43,77	76,86
LC <sup>3</sup> -55-1.5-1	85,40	35,34	0,9992	18,15	34,16
LC <sup>3</sup> -55-1.5-2	79,40	89,78	0,9988	41,63	65,12
LC <sup>3</sup> -55-2.0-1	70,40	63,44	0,9960	24,55	49,10
LC <sup>3</sup> -55-2.0-2	128,90	56,76	0,9982	40,56	59,78
LC <sup>3</sup> -55-2.5-1	86,90	43,54	0,9983	21,35	40,56
LC <sup>3</sup> -55-2.5-2	76,40	87,30	0,9783	53,37	75,79

\*Não foi possível realizar a leitura, pois o ponteiro extrapolou o valor máximo do equipamento.

\*Gi = gel inicial; Gf = gel final.

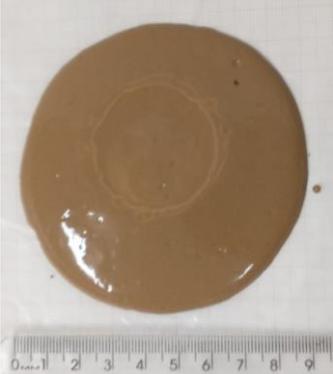
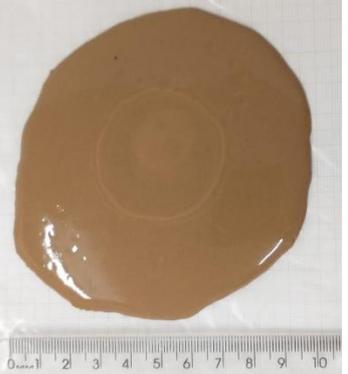
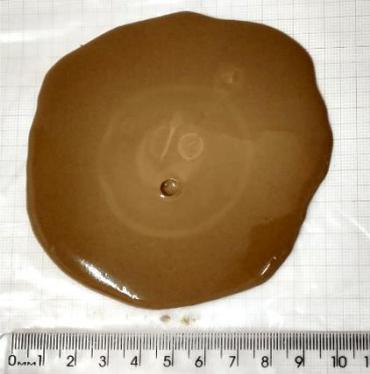
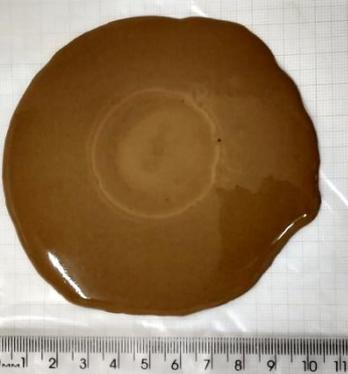
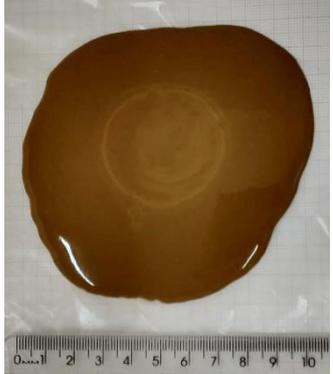
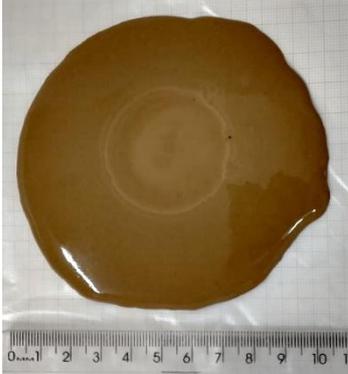
Fonte: Autor (2022).

Tabela 8 - Ensaio de mini *slump* amostras com MK1.

\*Não há registro.

Fonte: Autor (2022).

Tabela 9 - Ensaio de mini slump amostras com MK2.

<p>LC<sup>3</sup>-45-1.5-2</p> 	<p>LC<sup>3</sup>-45-2.0-2</p> 	<p>LC<sup>3</sup>-45-2.5-2</p> 
<p>LC<sup>3</sup>-50-1.5-2</p> 	<p>LC<sup>3</sup>-50-2.0-2</p> 	<p>LC<sup>3</sup>-50-2.5-2</p> 
<p>LC<sup>3</sup>-55-1.5-2</p> 	<p>LC<sup>3</sup>-55-2.0-2</p> 	<p>LC<sup>3</sup>-55-2.5-2</p> 

Fonte: Autor (2022).

## APÊNDICE B – RESULTADOS DE RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO

Tabela 10 - Resultados de resistência à compressão.

Misturas	3 DIAS		7 DIAS		28 DIAS		91 DIAS	
	Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP
CPI	4,61	0,25	4,61	0,50	6,62	0,25	16,71	0,50
LC <sup>3</sup> -45-1.5-1	5,76	0,25	8,21	0,74	15,12	0,43	18,29	2,88
LC <sup>3</sup> -45-1.5-2	3,46	0,00	7,63	0,25	13,83	0,43	14,11	2,49
LC <sup>3</sup> -45-2.0-1	6,34	0,50	11,38	0,90	12,67	0,25	13,83	0,00
LC <sup>3</sup> -45-2.0-2	5,47	0,66	7,63	0,25	10,80	0,43	15,12	0,75
LC <sup>3</sup> -45-2.5-1	7,92	0,50	10,51	0,25	13,82	1,50	19,87	0,44
LC <sup>3</sup> -45-2.5-2	4,32	0,43	6,91	0,43	8,93	0,50	12,39	0,66
LC <sup>3</sup> -50-1.5-1	4,03	0,25	6,77	0,25	13,97	2,38	17,43	1,64
LC <sup>3</sup> -50-1.5-2	2,59	0,00	6,91	0,43	9,51	0,87	15,55	1,89
LC <sup>3</sup> -50-2.0-1	5,62	0,44	7,78	0,44	11,67	1,88	21,46	1,52
LC <sup>3</sup> -50-2.0-2	2,73	0,25	9,07	0,00	12,96	2,63	14,98	0,66
LC <sup>3</sup> -50-2.5-1	5,76	0,25	8,50	0,50	10,23	1,95	15,70	2,38
LC <sup>3</sup> -45-2.5-2	3,46	0,44	7,05	0,25	11,38	0,66	17,28	1,56
LC <sup>3</sup> -55-1.5-1	4,18	0,25	7,92	0,25	8,64	1,14	12,24	0,50
LC <sup>3</sup> -55-1.5-2	2,45	0,25	6,48	0,00	7,05	0,25	13,54	0,50
LC <sup>3</sup> -55-2.0-1	4,89	0,25	11,81	0,50	13,97	0,66	26,36	1,50
LC <sup>3</sup> -55-2.0-2	2,45	0,25	6,19	0,25	8,06	0,66	14,98	2,38
LC <sup>3</sup> -55-2.5-1	4,32	0,43	10,66	0,50	13,25	1,80	24,05	3,60
LC <sup>3</sup> -55-2.5-2	4,03	0,66	8,78	0,25	14,98	1,09	15,70	0,66

\*DP – Desvio Padrão.

Fonte: Autor (2022).