



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

GABRYELLE GONÇALVES BEZERRA

**REUSO DAS CINZAS DE LENHA DE ALGAROBA COMO FÍLER CALCÁRIO
ALTERNATIVO NO DESENVOLVIMENTO DE CIMENTOS LC³**

Caruaru

2023

GABRYELLE GONÇALVES BEZERRA

**REUSO DAS CINZAS DE LENHA DE ALGAROBA COMO FÍLER CALCÁRIO
ALTERNATIVO NO DESENVOLVIMENTO DE CIMENTOS LC³**

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 Mestre em Engenharia Civil e Ambiental.

Área de concentração: Estruturas e Materiais.

Orientador: Prof^a. Dr^a. Ana Cecilia Vieira da Nóbrega.

Caruaru

2023

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

B574r Bezerra, Gabryelle Gonçalves.
Reuso das cinzas de lenha de algaroba como filer calcário alternativo no desenvolvimento de cimentos LC³. / Gabryelle Gonçalves Bezerra. – 2023.
92 f.; il.: 30 cm.

Orientadora: Ana Cecília Vieira da Nóbrega.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco, CAA, Programa de Pós- Graduação em Engenharia Civil e Ambiental, 2023.
Inclui Referências.

1. Algaroba. 2. Cimento. 3. Argila. 4. Calcário. 5. Resíduo. I. Nóbrega, Ana Cecília Vieira da (Orientadora). II. Título.

CDD 620 (23. ed.) UFPE (CAA 2023-121)

GABRYELLE GONÇALVES BEZERRA

**REUSO DAS CINZAS DE LENHA DE ALGAROBA COMO FÍLER CALCÁRIO
ALTERNATIVO NO DESENVOLVIMENTO DE CIMENTOS LC³**

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 Mestre em Engenharia Civil e Ambiental.

Área de concentração: Estruturas e Materiais.

Aprovada em: 27/02/2023

BANCA EXAMINADORA

Prof^a. Dra. Ana Cecilia Vieira da Nóbrega (Orientadora)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof Dr. Júlio César de Oliveira Freitas (Examinador externo)
Universidade Federal da Paraíba

Prof^a Dra. Erika Pinto Marinho (Examinador interno)
Universidade Federal de Pernambuco

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus que é minha fortaleza e quem me sustenta para correr atrás dos meus objetivos.

A minha família, meu porto seguro, e que me deu apoio desde que decidi fazer o mestrado. Em especial, minha mãe Rejane, meu pai Fabiano, minha irmã Nathalie e meu noivo Thyago.

Agradeço ao meu grupo de pesquisa, Maryanne e Marco, que tornaram a jornada mais leve e contribuíram para realização das etapas laboratoriais.

À minha orientadora, Dr^a Ana Cecília Vieira da Nóbrega, uma pessoa ímpar que ganhei de presente nessa jornada. Toda minha admiração e gratidão.

À universidade e ao corpo docente e secretariado do PPGEACAM, por me proporcionar formação científica e caráter profissional.

As empresas parceiras que doaram as matérias-primas.

Ao Laboratório de Química da UFPE-CAA e seus membros, professora Dr.^a 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.^a 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.

Dedico essa realização ao meu avô Lusinaldo que tanto amo e está ao lado de Deus.

RESUMO

O cimento é o material de construção civil mais consumido e seu método de fabricação emite muito CO₂ ao meio ambiente. Em razão disto, o uso de adições minerais e materiais alternativos como substituição parcial do clínquer no cimento Portland é uma das alternativas para redução da emissão de CO₂ por parte da indústria cimenteira. E com isso surge o LC³, um cimento alternativo que consegue substituir em até 50% o uso do clínquer por uma combinação otimizada de argila calcinada e fíler calcário. Neste estudo, a Cinza Residual de Lenha de Algaroba (CRLA) foi usada como fíler carbonático alternativo em cimento de argila calcinada calcária (LC³). O calcário calcítico comercialmente disponível (#200) foi misturado com cinco quantidades diferentes de CRLA (0, 25, 50, 75 e 100%) com a mesma classificação de tamanho de partícula no LC³-50 (50% clínquer, razão argila calcinada/calcário 2:1). A subsulfatação foi corrigida pela adição de uma porcentagem de gesso extra de acordo com a literatura. O desempenho da pasta de cimento foi avaliado pela reologia e resistência à compressão, sustentada pela cinética de hidratação e desenvolvimento microestrutural. Os resultados obtidos mostraram que as matérias-primas utilizadas na pesquisa são promissoras no desenvolvimento desse cimento, porém, a granulometria do CPI produzido em laboratório precisa ser ajustada para obter melhores resultados. Foi observado maior viscosidade nos cimentos LC³ em relação ao CPI, devido à alta reatividade do metacaulim. A resistência à compressão de todos os traços LC³ obtiveram bom desempenho quando comparado ao CPI. Foi realizado para alguns traços o beneficiamento na CRLA para retirada de álcalis solúveis, tornando o sistema mais puro, o que trouxe bons desempenhos no processo de hidratação e desempenho mecânico, entretanto, utilizar a CRLA *in natura* também trouxe resultados promissores. Por fim, ensaios microestruturais indicaram uma matriz mais densa dos cimentos ternários ocasionado pelo refinamento de poros desde as idades iniciais, comportamento não observado no CPI.

Palavras-chaves: Algaroba. Cimento de Argila Calcinada e Calcário. Fíler Calcário. Resíduo.

ABSTRACT

Cement is the most consumed civil construction material and its manufacturing method emits a lot of CO₂ into the environment. Because of this, the use of mineral additions and alternative materials as a partial replacement of clinker in cement Portland is one of the alternatives for reducing CO₂ emissions by the cement industry. And with that comes LC³, an alternative cement that manages to replace the use of clinker by up to 50% with an optimized combination of calcined clay and limestone filler. In this study, Algaroba Firewood Residual Ash (CRLA) was used as an alternative carbonate filler in calcareous calcined clay cement (LC3). Commercially available calcitic limestone (#200) was mixed with five different amounts of CRLA (0, 25, 50, 75 and 100%) with the same particle size classification in LC3-50 (50% clinker, calcined clay/limestone ratio 2:1). Subsulfation was corrected by adding an extra gypsum percentage according to the literature. The performance of the cement paste was evaluated by rheology and compressive strength, supported by hydration kinetics and microstructural development. The results obtained showed that the raw materials used in the research are promising in the development of this cement, however, the granulometry of the CPI produced in the laboratory needs to be adjusted to obtain better results. Higher viscosity was observed in LC³ cements compared to CPI, due to the high reactivity of metakaolin. The compressive strength of all LC³ blends performed well when compared to CPI. For some traits, CRLA was processed to remove soluble alkalis, making the system purer, which brought good performance in the hydration process and mechanical performance, however, using CRLA in natura also brought promising results. Finally, microstructural tests indicated a denser matrix of ternary cements caused by pore refinement from the initial ages, behavior not observed in the CPI.

Keywords: Algaroba. Limestone Calcined Clay Cement. Limestone filler. Residue.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Árvore e lenha de Algaroba	15
Figura 2 –	Sistema de produto “do berço ao portão” da fabricação do cimento	18
Figura 3 –	Imagens microscópicas dos principais tipos de argilas.	25
Figura 4 –	Lenha de Algaroba utilizada para o aquecimento dos fornos	31
Figura 5 –	Clínquer em pelotas e moído passante na peneira #200	34
Figura 6 –	Moinho de bolas de alta energia.....	35
Figura 7 –	Gesso beta vindo da indústria	36
Figura 8 –	Metacaulim Maia Macedo.....	37
Figura 9 –	Filer calcário vindo da indústria passante na peneira #200...	38
Figura 10 –	Processo da queima da madeira de Algaroba até a geração das cinzas.....	39
Figura 11 –	Cinza Residual de Lenha de Algaroba in natura e passante na peneira #200.....	40
Figura 12 –	Ensaio de Permeabilidade ao ar pelo método BLAINE	44
Figura 13 –	Liquidificador de laboratório.....	47
Figura 14 –	Ensaio de minislump.....	48
Figura 15 –	Viscosímetro rotativo de cilindros coaxiais Fann 35A.....	49
Figura 16 –	Mini slump do CPI.....	64
Figura 17 –	Micrografia das amostras aos 28 dias.....	76
Figura 18 –	Tomografia computadorizada de Raio-X aos 28 dias.....	78

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 –	Curva granulométrica dos materiais.....	54
Gráfico 2 –	DRX do metacaulim.....	59
Gráfico 3 –	DRX do fíler calcário.....	60
Gráfico 4 –	DRX da Cinza Residual de Lenha de Algaroba.....	61
Gráfico 5 –	DRX do clínquer.....	62
Gráfico 6 –	DRX Gesso β	63
Gráfico 7 –	Abertura de mini slump e teor de superplastificante.....	65
Gráfico 8 –	Viscosidade Plástica e Limite de Escoamento.....	67
Gráfico 9 –	Resistência à compressão das pastas de cimento.....	69
Gráfico 10 –	Índice de desempenho dos cimentos LC ³ com CRLA incorporada.....	71
Gráfico 11 –	Difratograma das amostras aos 28 dias.....	72
Gráfico 12 –	Curvas de TG das amostras.....	74
Gráfico 13 –	DTG das amostras.....	74

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Relação de MgO e CaO para determinar o tipo de calcário.....	28
Tabela 2 –	Proporções de misturas dos cimentos estudados.....	46
Tabela 3 –	Análise granulométrica dos materiais.....	53
Tabela 4 –	Massa específica dos materiais.....	55
Tabela 5 –	Resultados da área superficial pelo método de Blaine.....	56
Tabela 6 –	Resultados da fluorescência de Raios X dos materiais.....	57
Tabela 7 –	Resultado do ensaio reológico nas pastas LC ³	66
Tabela 8 –	Diferença do diâmetro de abertura durante a execução do ensaio de reologia.....	67
Tabela 9 –	Valores de resistência à compressão.....	69

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	12
1.1	Justificativa.....	14
1.2	Objetivos.....	15
1.2.1	<i>Objetivo geral.....</i>	15
1.2.2	<i>Objetivos específicos.....</i>	16
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	17
2.1	Cimento Portland e sua indústria.....	17
2.1.1	<i>Impacto ambiental e medidas mitigadoras na indústria do cimento Portland.....</i>	18
2.2	Cimento LC³.....	20
2.2.1	<i>Hidratação do LC³.....</i>	21
2.2.2	<i>Desempenho mecânico e durabilidade do LC³.....</i>	22
2.2.3	<i>Matérias-primas do LC³.....</i>	24
2.2.3.1	<i>Argila Calcinada.....</i>	25
2.2.3.2	<i>Metacaulim.....</i>	26
2.2.3.3	<i>Fíler calcário.....</i>	27
2.2.4	<i>LC³ no Brasil.....</i>	28
2.3	Algaroba (prosopis juliflora).....	30
2.3.1	<i>Cinza residual de lenha de algaroba como adição mineral ao sistema do LC³.....</i>	31
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	33
3.1	Materiais utilizados.....	33
3.1.1	<i>Clínquer / CPI.....</i>	34
3.1.2	<i>Gesso.....</i>	35
3.1.3	<i>Metacaulim.....</i>	36
3.1.4	<i>Fíler calcário.....</i>	37
3.1.5	<i>Cinza de Algaroba.....</i>	38
3.1.6	<i>Superplastificante.....</i>	41
3.1.7	<i>Água.....</i>	41
3.2	Caracterização dos materiais utilizados.....	42
3.2.1	<i>Granulometria.....</i>	42

3.2.2	<i>Massa específica</i>	42
3.2.3	<i>Fluorescência de Raios – X</i>	43
3.2.4	<i>Difração de Raios – X</i>	43
3.2.5	<i>Área Superficial Específica</i>	43
3.3	Produção dos cimentos e pastas.....	44
3.4	Caracterização das pastas.....	48
3.4.1	<i>Mini slump</i>	48
3.4.2	<i>Reologia</i>	48
3.5	Caracterização no Estado endurecido.....	51
3.5.1	<i>Resistência à compressão</i>	51
3.5.2	<i>Análise Térmica (TG e DTG)</i>	51
3.5.3	<i>Microscopia eletrônica por Varredura (MEV)</i>	51
3.5.4	<i>Tomografia 3D computacional</i>	52
4	RESULTADOS.....	53
4.1	Caracterização dos materiais utilizados.....	53
4.1.1	<i>Granulometria dos materiais</i>	53
4.1.2	<i>Massa específica dos materiais</i>	55
4.1.3	<i>Área superficial específica (BLAINE)</i>	56
4.1.4	<i>Fluorescência de Raios-X dos materiais</i>	57
4.1.5	<i>Difração de Raios-X dos materiais</i>	58
4.2	Caracterização no estado fresco.....	63
4.2.1	<i>Mini slump</i>	64
4.2.2	<i>Reologia</i>	66
4.3	Caracterização no estado endurecido.....	69
4.3.1	<i>Resistência à compressão</i>	69
4.3.2	<i>Difração de Raio – X no estado endurecido</i>	72
4.3.3	<i>Análise térmica</i>	74
4.3.4	<i>MEV/EDS</i>	76
4.3.5	<i>Tomografia 3D Computacional</i>	77
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	80
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	82
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	83

1. INTRODUÇÃO

A indústria da construção civil tem crescido e se tornado um importante setor para a economia mundial. O cimento é o material mais utilizado na construção civil, e de acordo com as projeções, estima-se que em 2050, as indústrias de todo planeta somem cerca de 6 bilhões de toneladas produzidas (SCRIVENER, 2014).

A aplicação do cimento ocorre em vários seguimentos de uma construção, como na produção de concretos estruturais, que podem ser utilizados de pequenas a grandes obras. As características de versatilidade, baixo custo e o bom desempenho em relação às características mecânicas e de durabilidade, permitem que esse método construtivo seja fortalecido com a utilização destas estruturas em concreto armado.

Porém, o processo de produção do cimento Portland desperta alguns problemas no âmbito da sustentabilidade e o meio ambiente, pois apresenta um elevado consumo de energia nas suas fases de produção e taxa considerável de emissão de CO₂, o que torna a indústria cimenteira responsável por cerca de 5% a 8% das emissões de CO₂ do planeta (RAINE, 2016; SCRIVENER, 2014). Em 2018 foram produzidas aproximadamente 4,1 Milhões de toneladas de cimento no mundo, segundo relatório do Sindicato Nacional da Indústria do Cimento (SNIC). Estima-se que essa demanda aumentará mais nos países emergentes e em desenvolvimento.

Nesse cenário, surge o cimento LC³ (*Limestone Calcined Clay Cement*), um novo tipo de cimento desenvolvido por Karen Scrivener, fundadora e precursora dos estudos e de uma rede de indústrias e universidades (Suíça, Índia e Cuba) para pesquisa de materiais cimentícios, a Nanocem. O LC³ é um sistema ternário formado com o uso de argila calcinada e calcário, materiais de baixo custo e abundantes em toda a crosta terrestre (KAREN *et al.*, 2019), que podem substituir o clínquer em até 50% (KRISHNAN *et al.*, 2019).

Os principais componentes de substituição do clínquer no LC³ são a argila calcinada e o fíler calcário. São materiais já utilizados na indústria do cimento, porém, no LC³ são utilizados de forma acoplada e em proporções otimizadas. Com isso, essa combinação pode alcançar níveis de substituição do clínquer em até,

aproximadamente, 50%; reduzindo de 25 a 35% das emissões de CO₂ devido à fabricação do Portland comum (VIZCAÍNO-ANDRÉS *et al.*, 2015).

Alguns testes realizados a nível industrial demonstraram que o LC³ possui uma tecnologia promissora no âmbito de produção de cimentos menos emissivos, todos os estudos obtiveram bons resultados em relação à resistência à compressão e durabilidade (BISHNOI *et al.*, 2014; CANCIO DÍAZ *et al.*, 2017; EMMANUEL *et al.*, 2016).

Visto que nesse contexto a sustentabilidade e o meio ambiente são pontos importantes, surge a possibilidade de utilizar a Cinza Residual de Lenha de Algaroba (CRLA) em substituição ao fíler calcário. É um resíduo já estudado anteriormente em outras pesquisas, com composição química semelhante ao calcário.

Visando a sustentabilidade do setor da construção aliada às necessidades de maior produção de cimento para atendimento da demanda de habitações e infraestrutura, novos materiais cimentícios suplementares precisarão ser desenvolvidos e introduzidos no mercado. Porém, estes materiais adicionados ao cimento devem apresentar bom desempenho mecânico, ao menos similar ao cimento Portland em idades iniciais, para ser uma estratégia viável.

Por fim, visto que o cimento LC³ vem mostrando ser uma boa solução mitigadora no impacto ao meio ambiente ocasionado pela produção do cimento, comprovado por meios de trabalhos internacionais (Antoni *et al.*, 2012; MARAGHECHI *et al.*, 2018; SCRIVENER *et al.*, 2018; FERREIRO *et al.*, 2019) e nacionais (LINS, 2017; BARBALHO, 2018; FROLICH, 2019; MALACARNE, 2019) e que a Cinza de Algaroba tem efeito fíler e já se mostrou promissora em sistemas cimentícios (MELO, 2012; NASCIMENTO, 2014; COSTA, 2019; MARINHO, 2019), o objetivo dessa pesquisa é substituir o fíler calcário utilizado no LC³ pela cinza de algaroba e analisar sua viabilidade por meio da caracterização das matérias-primas e estudo das pastas no estado fresco e endurecido e análise microestrutural.

1.1 Justificativa

A região pernambucana possui uma grande quantidade de empresas do ramo de confecção têxtil (Pires, 2016) e a lenha de Algaroba é utilizada como matriz energética e quando queimada, gera um grande volume de Cinza Residual de Lenha de Algaroba (CRLA). Além das indústrias têxteis, outros APL (Arranjo Produtivo Local) utilizam a Algaroba como fonte energética, como indústrias de cerâmica e gesso, o que gera um aumento do volume de cinzas produzidas.

O fíler calcário é uma adição mineral que possui granulometria semelhante ao do cimento Portland e tem em sua composição, predominantemente, o carbonato de cálcio (CaCO_3) (LINS, 2017). Pode atuar no empacotamento granulométrico, também como agente de nucleação, acelerando a hidratação dos grãos do cimento (NASCIMENTO *et al.*, 2019) e influencia positivamente na microestrutura do sistema cimentício (MOON, OH *et al.*, 2017).

Nesse contexto, surge a opção de se acrescentar ao LC³ um fíler calcário alternativo, a cinza de Algaroba. A cinza da madeira de Algaroba é rica em cálcio e possui semelhança com o fíler calcário natural (Marinho, 2019). A madeira de Algaroba é utilizada nos fornos no processo de produção de indústrias têxteis, o que gera uma grande quantidade de cinzas e esses resíduos minerais não são direcionados para uma destinação correta, sendo uma pequena quantidade ainda utilizada para correção de pH de solo, porém a maior parte desse resíduo é descartada sem nenhum critério (Nascimento *et al.*, 2016).

Além de ser um resíduo que já é gerado por alguns tipos de indústrias, a Algaroba (*Prosopis juliflora*) é uma árvore que se adaptou facilmente à região semiárida do nordeste brasileiro, é considerada uma espécie de rápido crescimento e seu corte e uso é legalizado na região (RIBASKI *et al.*, 2009). A Figura 1 mostra um exemplo dessa espécie.

Figura 1: Árvore e lenha de Algaroba



Fonte: Ribaski *et al.* (2009)

Visto isso, além do LC³ já ser um cimento promissor nas questões ambientais, reduzindo o uso do clínquer e, conseqüentemente, a quantidade de gases poluentes emitidos, a implementação do fíler calcário alternativo no sistema, visa tornar esse processo mais sustentável. Portanto, o presente estudo avaliou as propriedades do cimento com incorporação de Cinza de Lenha de Algaroba como fíler alternativo.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo geral

Utilizar a Cinza Residual de Lenha de Algaroba como fíler calcário alternativo na produção de LC³.

1.2.2 Objetivos específicos

- a) Caracterizar a CRLA (Cinza Residual de Lenha de Algaroba);
- b) identificar como a CRLA atua no sistema cimentício do LC³;
- c) descrever as propriedades mecânicas do LC³ quando implementado o resíduo de Algaroba em seu sistema;
- d) analisar a microestrutura do sistema cimentício com a adição do resíduo.

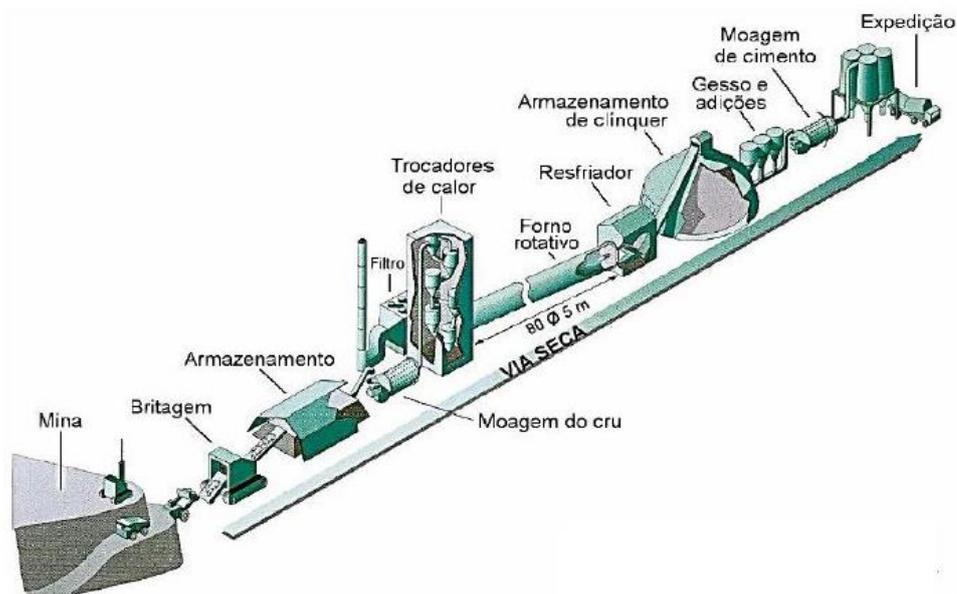
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Cimento Portland e sua indústria

A indústria do cimento enfrenta grandes desafios com relação à emissão de gases poluentes na atmosfera, fontes energéticas e consumo de recursos naturais investidos no processo de fabricação. Pesquisas têm sido desenvolvidas a respeito da produção de cimento por ser responsável por 5 a 8% do CO₂ total do planeta (BATTAGIN, 2016; SCRIVENER, 2014), sendo 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, 2014). Além disso, a demanda de cimento aumentará ainda mais nos países emergentes e em desenvolvimento.

Para os cimentos no geral o processo produtivo passa pelas seguintes etapas: extração das matérias primas, britagem, pré-homogeneização e dosagem da mistura crua, homogeneização, calcinação, resfriamento, mistura com o sulfato de cálcio e adições minerais (escória, pozolana, fíler calcário, entre outras) e por fim moagem (LOUZEIRO, 2018). Segundo Battagin (2016), o processo de clinquerização é o maior emissor de CO₂ e consome a maior parte de energia envolvida na produção, abrangendo tipo de combustível usado, a matéria prima e a eficiência térmica do forno e do sistema de refrigeração. Apesar do LC³ envolver a calcinação da argila, a temperatura do processo é entre 600 e 800°C, enquanto a temperatura de clinquerização é em torno de 1450 °C (ANTONI *et al.*, 2012). A Figura 2 mostra todo o processo da fabricação do cimento.

Figura 2: Sistema de produto “do berço ao portão” da fabricação do cimento



Fonte: IEA; WBCSD (2009).

Os materiais utilizados na fabricação do clínquer Portland devem conter os óxidos principais do clínquer, que são o CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 . Geralmente esses componentes não são encontrados em uma única rocha, por isso, é necessário misturar dois ou mais tipos de rochas. As rochas mais utilizadas na produção do clínquer são o calcário (75% a 80%) e a argila (20% a 25%), e quando algum óxido essencial não está presente nas proporções adequadas, pode-se utilizar outras matérias-primas como: minério de ferro, areia, bauxita, entre outros (BAUER, 1994; QUEIROZ, 2018).

Dutta e Maity (2015) destacam que o consumo de energia na produção do cimento varia entre 25 e 35% dos custos diretos totais, o que gera a contínua investigação para adotar tecnologias mais eficientes em termos energéticos para melhorar a lucratividade e a competitividade da indústria do cimento.

2.1.1 Impacto ambiental e medidas mitigadoras na indústria do cimento Portland

O Efeito Estufa é composto por um grupo de gases, e dentre eles, está o dióxido de carbono (CO_2). Ele é um dos gases que está mais presente na atmosfera e é apontado como a principal causa do aquecimento global. Esse problema atrai a atenção mundial de nações e organizações, que a partir da

Conferência Mundial das Nações Unidas Sobre Mudanças Climáticas (COP 21), chegaram a um consenso de que a temperatura global deve aumentar, no máximo, 2°C. Porém, para que isso se torne real, reduções drásticas no nível de emissões mundiais de GEE (Gases do Efeito Estufa) são necessárias, como valores de redução de 41% a 72% até o ano de 2050, e de 78% a 118% até 2100 (ISAKSSON, 2016).

A indústria do cimento sempre foi considerada uma das principais fontes de emissão de carbono no ramo industrial (BENHELAL *et al.*, 2013) e estudos mostram que as cimenteiras podem ser responsáveis por até 8% da emissão total de CO₂ do planeta (SCRIVENER, 2014). Por isso, é preciso incorporar medidas mitigadoras no processo de fabricação do cimento para que as emissões de CO₂ sejam reduzidas efetivamente. Essas medidas devem ser feitas a partir de inovações tecnológicas, porém, antes, é necessário identificar a origem do dióxido de carbono na produção do cimento para que essas medidas tenham eficiência comprovada.

De acordo com o IEA (2009), as principais medidas preventivas são: a captura do carbono; eficiência energética; utilização de combustíveis alternativos e substituição do clínquer. Já existem tecnologias que conseguem capturar até 90% do CO₂ emitido pelas indústrias, porém ao adotar essa tecnologia nas plantas das indústrias, o processo de fabricação pode encarecer de 25 a 100% (CEMBUREAU, 2013). O consumo de energia é evidente em várias fases na produção de cimento e o aumento da eficiência energética tornaria esse processo menos danoso para o meio ambiente. Segundo Benhelal *et al.* (2013), a recuperação de calor gerado dos processos de aquecimento que acontecem na indústria, poderia ser utilizado para geração de energia elétrica.

A utilização de combustíveis alternativos nas indústrias cimenteiras já é uma realidade em algumas regiões do mundo. Na Europa, a maioria dos combustíveis convencionais são substituídos por biomassa, ou rejeitos gerados de outros materiais (LINS, 2017). A utilização de resíduos traz benefícios ambientais e econômicos, visto que a grande maioria dos resíduos são colocados em aterros ou incinerados, produzindo gases nocivos. Por isso, quando reaproveitados como combustíveis alternativos, podem cessar os danos causados

pelas emissões destes materiais quando estão em processo de decomposição (CEMBUREAU, 2013).

A redução do uso de clínquer no sistema cimentício é uma medida mitigadora essencial, visto que 60% das emissões de gases na fabricação de cimento são oriundas da calcinação do carbonato de cálcio (LINS, 2017). Com isso surgem as adições minerais, responsáveis por permitir a redução do clínquer e manter as propriedades do cimento Portland. A incorporação dessas adições no sistema cimentício confere mudanças na cinética das reações, ocorrendo a formação de novas fases além das que geralmente são vistas em cimento Portland sem adições (BULLARD et al., 2011).

A diminuição da relação clínquer/cimento é influenciada por diversos aspectos. De acordo com Lins (2017), um desses aspectos é a compatibilidade das normas que permitam a utilização de adições minerais em cada país, corroboradas por estudos que assegurem a aplicabilidade dos materiais; também é preciso uma disponibilidade dessas adições minerais, compatível com a demanda das regiões que o cimento esteja sendo produzido.

2.2 Cimento LC³

A minimização da quantidade de clínquer é uma das chaves para o sucesso e o LC³ é um cimento promissor onde é possível reduzir em até 50% a quantidade de clínquer do sistema (LINS, 2017). Esse cimento foi desenvolvido por Karen Scrivener, em 2005. É a fundadora do Nanocem, onde indústrias e universidades da Suíça, Índia e Cuba vêm desenvolvendo o LC³ (MARTIRENA; SCRIVENER, 2012). É um cimento ternário que utiliza em sua composição a combinação de argila calcinada e fíler calcário para substituir uma certa quantidade de clínquer no sistema (KRISHNAN *et al.*, 2019). Estudos experimentais mostram resultados de desempenho eficazes na fabricação do cimento LC³ com composição de 40 a 50% de clínquer, 30 a 40% de argila calcinada, 15 a 20% de fíler calcário e 4 a 7% de gesso (MARTIRENA & SCRIVENER, 2015).

No tempo da atualidade, o LC³ eclode como uma grande promessa para opções de cimentos com baixo teor de emissão de carbono. Um dos pontos de grande relevância, encontra-se no âmbito sustentável, responsável por fomentar

à busca e pesquisa de materiais que permitam a redução do teor de clínquer utilizado na produção do cimento Portland, e portanto, reduzir a emissão de CO₂ (LINS, 2017).

Outro ponto positivo é o sistema produtivo, que apresenta semelhança nas plantas industriais utilizadas tanto para produção de cimentos usuais quanto para fabricação de LC³, tornando a implementação mais ágil e com menos custos (LINS, 2017). Berriel *et al.* (2015) apontam bons resultados de redução de custo, os autores afirmam que pode ocorrer uma economia de 4-40% em relação ao cimento convencional, e isso pode variar de acordo com os custos de transporte de argila.

2.2.1 Hidratação do LC³

As características de hidratação dos materiais dos cimentos que contém argila calcinada e fíler calcário é um assunto bem estudado e, por isso, são características bem conhecidas. A combinação da argila calcinada juntamente com o fíler calcário promove ótimas propriedades ao LC³, onde os aluminatos existentes na argila reagem com o carbonato de cálcio do fíler e com o hidróxido de cálcio gerado da hidratação do clínquer, produzindo assim, monocarboaluminato de cálcio e hemicarboaluminato de cálcio (Parashar, Krishman e Bishnoi, 2015), que preenchem os espaços no sistema, promovendo uma melhoria na resistência mecânica e no sistema de poros (MOREIRA, 2020).

De acordo com Lins (2017), a mistura da argila calcinada com o fíler calcário gera uma reação sinérgica, que contribui com a resistência mecânica e durabilidade do cimento no estado endurecido. Isso acontece com a formação do carboaluminato hidratado, que concede o preenchimento de vazios no sistema, reduzindo sua porosidade. Em função da formação do carboaluminato, ocorre também a estabilização da etringita e, com isso, a redução do monossulfoaluminato.

A formação do carboaluminato no LC³, tem sua cinética de hidratação comparada a que acontece em cimentos com adição somente de fíler. Porém, no cimento com fíler, a principal fonte de alumina é o C₃A, composto que é limitado na composição dos cimentos Portland, que visam a redução das manifestações

patológicas por ataque de sulfatos. Com isso, a fonte de alumina é reduzida e reduz a formação de carboaluminato (LINS, 2017). No LC³, esse problema é cessado com a implementação do metacaulim usado como fonte de alumínio (PUERTA-FALLA *et al.*, 2015).

As argilas calcinadas atuam como pozolanas, e reagem com o hidróxido de cálcio gerado na hidratação do clínquer e formando C-S-H extra. Por ser uma adição com elevada finura, ela também tem atuação no empacotamento do sistema e cria pontos de nucleação nas idades iniciais (TIRONI *et al.*, 2014a).

O fíler calcário produz pontos extras de nucleação heterogênea, favorece as reações e tem como principal função a de empacotamento do sistema. Os níveis de reatividade do fíler aumentam com a quantidade de alumina, que em condições de saturação de Portlandita poderiam reagir para produzir fases CO₃-AFm. Um ponto que limita o seu percentual de utilização é o efeito diluição que aumenta a relação água/cimento (WANG *et al.*, 2018) e com isso, diminui a resistência mecânica, principalmente, em idades tardias (JUHART *et al.*, 2019).

Puerta-Falla *et al.* (2015) afirmam que na presença do carbonato de cálcio (CaCO₃) do fíler calcário, as fases carbonáticas - AFm (hemi e monocarboaluminatos) são estabilizadas nos custos das fases sulfato - AFm, que é mais comum ser encontrada em sistemas cimentícios. Geralmente, a quantidade de AFm hidratada formada no cimento Portland comum é limitada pela disponibilidade do alumínio. No LC³ esse problema pode ser cessado com o metacaulim que é usado como fonte de alumínio e as reações pozolânicas que acontecem compensam os efeitos da diluição no sistema cimentício, além de contribuir para melhorar ainda mais as características do sistema.

2.2.2 Desempenho mecânico e durabilidade do LC³

Diversos fatores influenciam o desempenho do LC³, como por exemplo, a proporção que os materiais são implementados no sistema, proporção de substituição do clínquer, proporção entre argila calcinada e fíler calcário, teor de caulinita presente na argila, influência do teor de gipsita, finura dos elementos, entre outros. Um dos principais fatores estudados quando se quer obter um cimento com um material diferente do que os usuais já utilizados, é o desempenho

mecânico de argamassas e concretos feitos a partir da utilização desses novos materiais (LINS, 2017).

As proporções de substituição de cada adição mineral são muito importantes para um bom desempenho mecânico do LC³. Segundo aponta Damidot *et al.* (2011), para o LC³, a proporção ideal de fíler e pozolana é 2:1 (metacaulim:calcário), isso baseado em um modelo termodinâmico analisado.

De acordo com Scrivener (2014), a composição da argila utilizada é o principal fator para o bom desempenho do LC³, e a resistência das misturas é menos vulnerável ao tipo de calcário utilizado, tornando possível, até mesmo, a aplicação do calcário dolomítico, que é inapropriado para a produção do clínquer.

No caso das argilas, o conteúdo de caulinita contido na mesma, antes de sua calcinação, é o fator determinante para um desenvolvimento satisfatório da resistência das misturas (SCRIVENER, 2014). O desempenho mecânico dos cimentos é diretamente proporcional ao teor de caulinita presente no sistema, isso ocorre em detrimento das reações pozolânicas que acontecem na mistura, a partir do consumo do hidróxido de cálcio presente no sistema cimentício (LINS, 2017).

Já para o fíler, o tipo utilizado não interfere da mesma forma que interfere o tipo de argila. Bishnoi *et al.* (2014) em seus experimentos, estudaram o LC³ incorporando diferentes argilas e diferentes fíleres, um ideal para o sistema e outro menos indicado, por possuir um quantitativo de dolomita elevado, e nos resultados obtidos observaram uma variação em virtude do fíler menos consistente e relevante do que quando analisado em virtude da argila. Mishra, Parashar e Bishnoi (2017), também obtiveram resultados de resistência à compressão semelhantes quando comparam a utilização de um fíler calcário à um fíler dolomítico.

A finura é um parâmetro que pode influenciar nas propriedades e desempenho do LC³, além da composição química dos materiais. Estudos mostram que a reatividade dos materiais aumenta de acordo com sua finura. A finura da argila calcinada e do clínquer resulta em uma melhora na resistência do composto em todas as idades, e no caso do fíler, esse aumento acontece geralmente nas primeiras idades. Em suma, pode-se concluir que a finura mais elevada das adições minerais, permite uma hidratação mais rápida do clínquer, possivelmente pelo seu efeito de nucleação, podendo auxiliar na compensação

do efeito de diluição também, o que se deve evitar no LC³, pois é prejudicial as propriedades mecânicas (VIZCAÍNO ANDRÉS *et al.*, 2015).

Além da resistência à compressão é de suma importância que o cimento LC³ possua durabilidade satisfatória tendo resistência a ataque de sulfatos e outros íons corrosivos.

De acordo com Yu (2018) é necessário investigar o ataque de sulfatos em cimentos LC³, pois há muita alumina no sistema decorrente da introdução de argila e isso pode gerar reação com íons de sulfatos. Para analisar isso, o autor testou a taxa de expansão e o módulo de elasticidade dinâmico de pastas de cimento LC³ em soluções de sulfatos de sódios. Com seus experimentos, o autor observou que houve um considerável decréscimo no módulo de elasticidade dinâmico do cimento de referência, levando a concluir que a amostra foi danificada pelo ataque de sulfatos. Já para amostra de LC³, houve um pequeno aumento desse parâmetro, levando a concluir que a adição de argila calcinada e fíler calcário refina os poros e melhora a distribuição das partículas prevenindo ataques de sulfatos.

Já Scrivener (2014) analisou a durabilidade por ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio e resistência à penetração de íons cloreto. No ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio, a autora concluiu que, com o uso do LC³, a porosidade total foi moderadamente superior, no entanto, houve um decréscimo do tamanho dos poros, e um refinamento da microestrutura que pode gerar também uma maior resistência mecânica. Na análise de resistência à penetração de íons cloreto, a autora observou que a penetração de íons cloreto ocorreu de forma muito menos agressiva quando se utilizou o LC³.

2.2.3 Matérias-primas do LC³

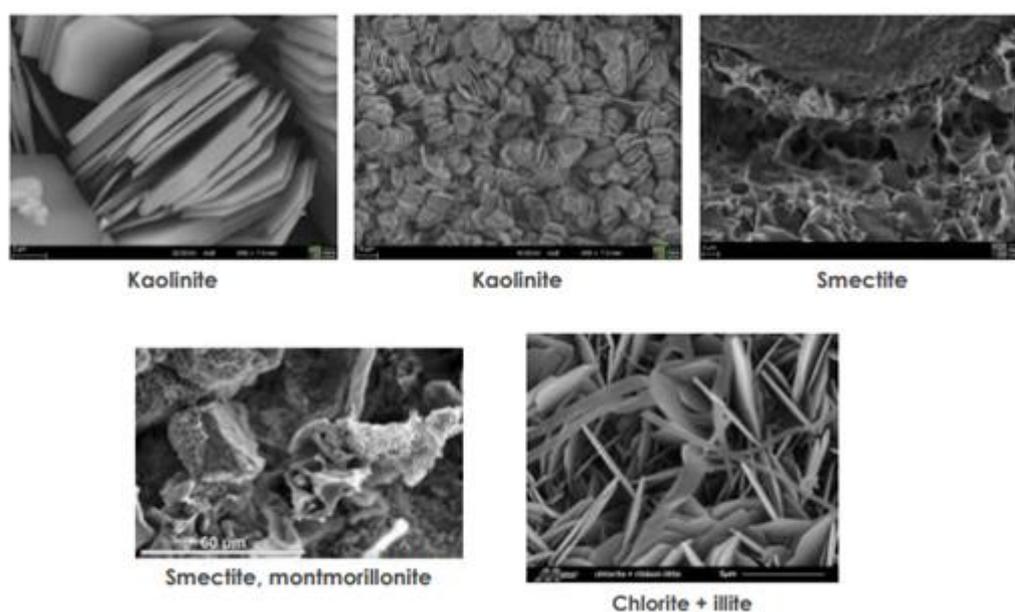
As matérias-primas utilizadas na produção do LC³ já são materiais que são incorporados em cimentos feitos em escala industrial, porém de forma separada de acordo com o tipo de cimento feito. O diferencial do LC³ é que essas adições são implementadas no sistema de forma mútua, potencializando suas propriedades e, permitindo assim, um teor de substituição maior, do que caso fosse usado apenas um tipo de adição. Essas adições são as pozolanas, que

podem ser geradas a partir da calcinação da argila e formação do metacaulim, e o calcário, que entra no sistema com efeito fíler de preenchimento e também com sua contribuição química na hidratação do cimento. A seguir são discutidas de forma mais minuciosa sobre essas adições.

2.2.3.1 Argila Calcinada

As argilas são argilominerais oriundos do intemperismo de silicatos minerais presentes nas rochas. Suas partículas são constituídas de camadas, em estruturas geradas de uma combinação entre a sílica e a alumina (ANTONI, 2012). De acordo com a estruturação de suas camadas, as argilas se subdividem em várias espécies mineralógicas, porém, as mais comuns são as caulinitas, ilitas e esmectitas (montmorilonita) (MALACARNE, 2019). As caulinitas são formadas pela decomposição de feldspato ortoclase, as ilitas são formadas pela decomposição de micas e feldspatos e são as mais comuns, e as montmorilonitas são do grupo das esmectitas, e são formadas pela modificação de rochas ígneas contendo silicatos ricos em Ca e Mg, e podem ser é potencialmente expansivas (MARINHO, 2016). A configuração desses principais tipos de argila vistas por meio de MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura) podem ser vistas na Figura 3.

Figura 3: Imagens microscópicas dos principais tipos de argilas.



Fonte: Marinho, 2016.

As argilas mais usadas em sistemas cimentícios são as caulínicas, pois é a que atinge uma maior atividade pozolânica a uma menor temperatura de ativação (FERNANDEZ, MARTINERA E SCRIVENER, 2011; TIRONI *et al.*, 2014b; HOLLANDERS *et al.*, 2016). As argilas ilitas e esmectitas necessitam de temperaturas mais elevadas na calcinação, pois possuem reações diferentes e mais complexas nesse processo, e sendo assim, se torna mais difícil obter amorficidade (GARCIA *et al.*, 2015).

A argila calcinada é considerada uma adição pozolânica no sistema cimentício. As adições pozolânicas são podem ser naturais ou artificiais, e são caracterizadas por possuírem elevado teor de sílica reativa. É um material inerte, que em forma pulverulenta e em presença de umidade, reage com o hidróxido de cálcio (HC), formando compostos hidratados com propriedades cimentícias (SOARES, 2018). A sílica do material pozolânico precisa estar em sua forma vítrea (amorfa), pois a torna instável, e conseqüentemente, bem mais reativa (NEVILLE, 2011).

As argilas caulínicas são as mais apropriadas à utilização em sistemas cimentícios (DIAS *et al.*, 2022), inclusive em LC³, e são comumente encontradas em ambientes tropicais e sub tropicais, onde estão alguns dos países que apresentam maiores demanda por Materiais Cimentícios Suplementares (MCS's) (MOREIRA, 2020).

As argilas indicadas para a fabricação de LC³ devem ter uma quantidade de caulinita entre 40-50%, muito inferior às argilas caulínicas "puras" (SCRIVENER, 2014), sem nenhuma vantagem real no uso de argilas com mais de 60% de caulinita (KAREN *et al.*, 2019). Além disso as temperaturas de calcinação estão entre 650 e 850 °C, bem inferior a 1450°C, que é a temperatura exigida no processo de clinquerização, o que reduz emissões de CO₂ e proporciona economia de combustível (MOREIRA, 2020).

2.2.3.2 Metacaulim

De acordo com o item anterior é possível concluir que as argilas que são mais eficazes no cimento são as argilas caulínicas. Esse tipo de argila é disponível em toda a crosta terrestre. Quando submetidas a altas temperaturas

para sua calcinação, sofrem uma desidroxilação da sua estrutura cristalina, que origina a metacaulinita, substância esta, com alta atividade pozolânica (ANTONI *et al.*, 2012).

Segundo Soares (2018), o metacaulim é um geopolímero pozolânico onde sua composição é basicamente sílica e alumina na fase amorfa. É um material obtido com a calcinação de argilas com alto teor de caulinita, o que conseqüentemente leva a possuir alto teor de metacaulinita.

Estudos realizados por Khater (2011), mostraram a resistência à compressão de cimentos com teores de metacaulim distintos, com substituição em massa de clínquer de 0 a 30%, e pôde observar que até 25% de substituição de clínquer por metacaulim, houve um aumento na resistência à compressão, porém ultrapassando essa quantidade, houve um declínio na resistência alcançada.

Vale ressaltar que a proporção de material pozolânico que gera melhores ganhos de resistência depende de diversos fatores, como: qualidade do caulim utilizado; temperatura de calcinação; tempo utilizado para calcinação; finura do material (SOARES, 2018).

2.2.3.3 Fíler Calcário

O fíler calcário é um material oriundo da rocha calcária finamente moída (DAL MOLIN, 2011), e quando acrescentado ao cimento Portland produz concretos com uma melhor trabalhabilidade, pois suas partículas quando se fixam entre os grãos dos demais materiais do concreto, preenchem os vazios do sistema, o tornando homogêneo, e portanto, mais trabalhável.

A adição de fíler calcário causa um efeito químico e físico durante a hidratação do cimento. O efeito químico ocorre pela formação de carboaluminatos, com influência na pega e, na resistência pela incorporação de CaCO_3 e na estrutura do C-S-H, o principal composto da hidratação das pastas de cimento, responsável pelo desenvolvimento da resistência mecânica (PARASHAR, KRISHMAN E BISHNOI, 2015; MOREIRA, 2020). O efeito físico da adição calcária está relacionado ao preenchimento dos poros (efeito fíler). Essas partículas finas preenchem os poros e ao mesmo tempo promovem uma aceleração da hidratação

por se comportarem como pontos de nucleação (MARINHO, 2019) na formação dos novos compostos de hidratação. O fato dos grãos reagirem de forma rápida com a água, proporciona um ganho de resistência em idades iniciais.

Os fíleres calcários podem ser classificados como calcíticos, magnesianos ou dolomíticos, o que os diferem é sua composição química. São nomeados de acordo com a relação do teor de magnésio (MgO) e óxido de cálcio (CaO), como descrito na Tabela 1 abaixo.

Tabela 1: Relação de MgO e CaO para determinar o tipo de calcário.

-	MgO	CaO
Calcário calcítico	1-5%	45-55%
Calcário dolomítico	13-21%	25-35%
Calcário magnesiano	5-12%	40-42%

Fonte: PRIMAVESI e PRIMAVESI, 2004.

O óxido de magnésio tem que ser bem dosado nas misturas cimentícias, pois ele reage com água e forma de forma lenta o hidróxido de magnésio $[Mg(OH)_2]$ que causa expansão no sistema (MARINHO, 2019), compromete a durabilidade do concreto em função do risco de ocorrer reação álcali-carbonato (LEITE, 2007; ARRAIS, 2011). Por estes fatos, as normas brasileiras fixam os valores de MgO no sistema cimentício em até 6,5% (ABNT NBR 11578:1991; ABNT NBR 5733:1991; ABNT NBR 5736:1991), exceto para o cimento CPIII, que tem adição de escória, o que causa uma redução de permeabilidade que pode inibir a reação álcali-carbonato (ARRAIS, 2011).

2.2.4 LC³ no Brasil

O Brasil está classificado em sexto lugar no ranking dos países com maior número de publicações sobre LC³ na base de dados Scopus Elsevier verificada em setembro de 2022. A Universidade de Brasília (UnB) foi apontada como pioneira no Brasil publicando estudos desde 2017. O conhecimento sobre matérias-primas, propriedades mecânicas e hidratação vem amadurecendo com

as publicações. Pesquisas também vêm sendo desenvolvidas na UNISINOS com sua primeira publicação em 2019.

A influência da combinação de adições minerais na produção do LC³ e no entendimento de suas propriedades é a base dos trabalhos já publicados pela Universidade de Brasília através da análise em argamassas (BARBALHO, 2018; LINS, 2017; ROCHII; OLIVEIRA, 2017) e ambos pastas e argamassas (OLIVEIRA, 2018; SOARES, 2018). São reportados níveis de substituição do clínquer em até 45%, até 60% (LINS, 2017; MOREIRA; REGO, 2020) ou fixos em 45% (OLIVEIRA, 2018; SOARES, 2018).

A partir desses estudos da UnB, foram publicados artigos em revistas e congressos. Lins *et al.* (2018) publicaram no RILEM 2018 uma análise do desempenho do LC³ com diferentes tipos de argila calcinada. Oliveira *et al.* (2020) publicaram no RILEM 2020 com dados já publicados em 2018, mostrando apenas a resistência à compressão de argamassas de cimento e pastas de argila calcinadas. Barbalho (2020) publicou na Revista Matéria o estudo da proporção de argila calcinada e fíler calcário no cimento LC³ para diferentes teores de substituição. Moreira (2020) publicou na Revista Matéria, dados de sua tese de doutorado sobre o efeito do teor de gesso na resistência à compressão do cimento LC³. Com isso, temos que os trabalhos desenvolvidos na UnB, conversam entre si, e os trabalhos subsequentes se interessam em responder as questões dos anteriores ou repeti-los para obter valores semelhantes que comprovem a viabilidade de materiais locais (Distrito Federal).

Na UNISINOS, no sul do Brasil, Fröhlich (2019) estudou os produtos da hidratação da pasta LC³ com a substituição do resíduo de cerâmica vermelha. Já na Universidade Federal do Pará, Junior (2020) analisou esse cimento a partir de resíduos cauliníticos da Amazônia. Também foram publicados estudos sobre ciclo de vida de argilas calcinadas para uso em LC³, por Danieli *et al.*, (2020) no 6º encontro nacional sobre aproveitamento de resíduos na construção civil e artigo sobre a capacidade de produção de LC³ no Brasil (DIAS *et al.*, 2022) na Revista Técnico-Científica do CREA-PR.

É possível observar que os estudos de LC³ estão avançando, que existe um grupo de pesquisadores interessados nessa temática. Os resultados obtidos

feitos com matérias-primas brasileiras mostraram que existe viabilidade para produção de LC³ no Brasil.

Apesar da temática ser recente no país, já têm estudos que analisaram a influência da argila calcinada, a influência do tipo de gesso, o comportamento do cimento em argamassas, e alguns estudos fizeram substituições com resíduos com características pozolânicas. Com isso, percebe-se uma lacuna no estudo da importância do filer no sistema, o que aumenta o grau de relevância desse estudo.

2.3 Algaroba (*prosopis juliflora*)

A algaroba é uma árvore da família das leguminosas (*Leguminosae*, subfamília *Mimosoideae*) pertencente ao gênero *Prosopis*, caracterizada por sua madeira durável e de boa qualidade, e por isso é utilizada para diversas finalidades. É uma árvore que cresce fácil, se adapta a diferentes classes de solo e tem um alto potencial para reflorestamento por possuir características de precocidade e resistência a seca. O Nordeste do Brasil, é onde é mais encontrada (RIBASKI, *et al.*, 2009).

A *Prosopis juliflora* nasce naturalmente no norte da América do Sul, América Central e México. Pode ser encontrada também na Ásia e África. Surgiu no ano de 1942, no município de Serra Talhada/PE, com sementes originadas do Peru. A espécie da madeira da Algaroba consegue resistir a longos períodos de estiagem, sendo propícia a se desenvolver em Pernambuco (RIBASKI *et al.*, 2009).

A madeira da Algaroba é utilizada na aplicação para estacas para cercas, mourões, dormentes, taboas, lenha e carvão. Seus frutos são importantes fontes de proteínas e carboidratos, que podem ser aproveitados para alimentação animal e fabricação de melados e farinhas. A plantação dessa árvore pode ser feita para diversas finalidades, como proteção do solo contra erosão, arborização de ruas, sombreamento, conservação e melhoramento de pastagens e suporte à apicultura (RIBASKI *et al.*, 2009).

Mesmo com todo potencial, o crescimento da espécie pela caatinga é preocupante, pois coloca em risco a conservação da biodiversidade nativa da caatinga (LIMA *et al.*, 2005). Essa invasão biológica ocorre com mais facilidade

em áreas degradadas como em ambientes de planície aluvial, e reduz a diversidade das espécies típicas desses locais (RIBASKI *et al.*, 2009). Em contrapartida em ambientes preservados a espécie não consegue disseminar de forma desordenada.

Por não ser uma árvore nativa da flora brasileira, é permitido o uso da mesma como fonte energética. Por ser de fácil aquisição e baixo custo (MEDEIROS, 2023), é predominantemente utilizada como matriz energética no APL de confecções do agreste pernambucano.

2.3.1 Cinza residual de lenha de algaroba como adição mineral ao sistema do LC³

No Arranjo de Produção Local (APL) de confecções do agreste pernambucano, a madeira da Algaroba é uma das principais fontes energéticas utilizadas no aquecimento da água para o tingimento do jeans, pois ela pertence ao grupo de espécies que são liberadas para comercialização por não ser nativa da flora brasileira (LIMA, 2019). A lenha de Algaroba tem desempenho calorífico alto (MOTA, 2014) e o seu custo é baixo em relação a outras fontes de combustíveis (MELO, 2012a). A Figura 4 mostra a madeira da Algaroba que é utilizada nos fornos das lavanderias.

Figura 4: Lenha de Algaroba utilizada para o aquecimento dos fornos



Fonte: Lima, 2019.

Ocorre uma produção de cerca de 1560 ton/mês de cinzas da algaroba com a queima de sua madeira (LIMA, 2019), isso porque há mais de 200 lavanderias cadastradas na região, e isso resulta em um descarte incorreto deste resíduo no meio ambiente (MELO, 2012a; MOURA, 2017). Na Fotografia 1 observa-se a madeira da algaroba utilizada na lavanderia.

Uma pequena parte desta cinza gerada tem sido destinada para utilização da correção de pH de solo, porém, ainda assim, a maior parte do resíduo é descartado de forma negligente, sem nenhum critério (MOTA, 2014; MOURA, 2017). Existe a possibilidade de utilização dessas cinzas em sistemas cimentícios, e isso favorece o desenvolvimento sustentável do setor da construção, pois reduz os impactos ambientais gerados pelo descarte inadequado desse resíduo sólido e, ainda, pode ser uma nova fonte de renda, visto que irá agregar valor comercial a um resíduo e fomentar estudos para o emprego do material na construção civil (MOTA, 2014; PIRES, 2016).

As Cinzas Residuais de Lenha de Algaroba (CRLA) possuem em sua composição carbonato de cálcio (CaCO_3) (LELOUP, 2013; NASCIMENTO, 2014), têm coloração semelhante à do cimento Portland, os grãos são esféricos com superfície irregular, possuem baixo módulo de finura e baixo teor de óxido de magnésio, por isso é utilizada como fíler no concreto (MOTA, 2014).

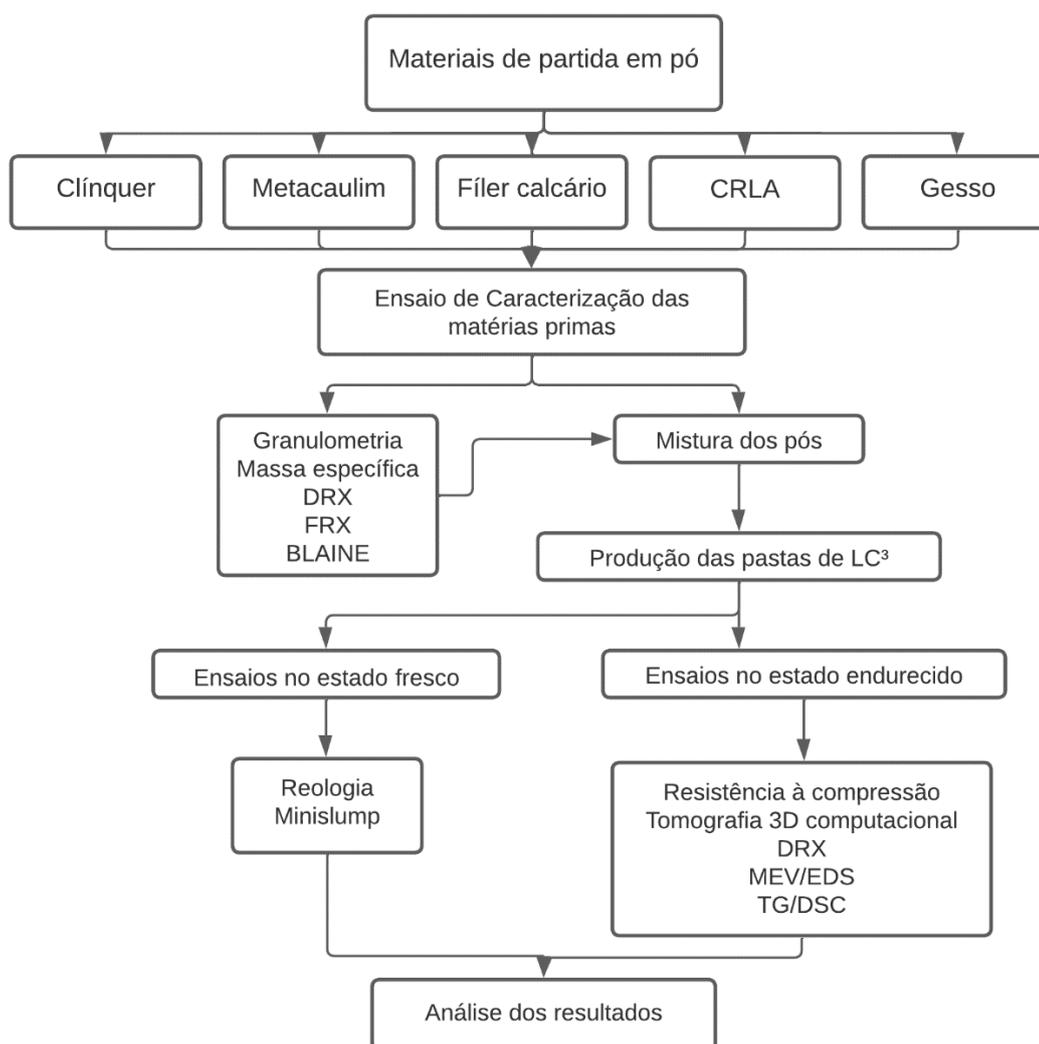
De acordo com Neville (2011), muitas propriedades do concreto, referentes à durabilidade, podem ser aprimoradas através do incremento de subprodutos industriais e resíduos agroindustriais como adições minerais. Já existem estudos incorporando a cinza de algaroba em concretos (MOTA, 2014; MOURA, 2017) e argamassas (MELO, 2012a; LELOUP, 2013; NASCIMENTO, 2014; PIRES, 2016).

Com esses estudos é possível ver que há possibilidade de incorporar a cinza na composição de um sistema cimentício atuando como fíler, pois já foi visto que a mesma não possui atividade pozolânica nem óxidos expansivos. É uma adição alternativa que pode promover resultados promissores com relação à trabalhabilidade, desempenho mecânico e durabilidade do cimento.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

O Fluxograma 1 demonstra o esquema de organização dos experimentos, a caracterização dos materiais e os métodos que foram empregados para realização desses experimentos.

Fluxograma 1: Esquematização dos procedimentos experimentais.



Fonte: Autora (2022).

3.1 Materiais utilizados

Para a realização dos procedimentos desta pesquisa os materiais utilizados na produção das pastas de cimento LC³ são: clínquer, gesso, fíler calcário, cinza

de Algaroba, metacaulim, aditivo superplastificante e água. Os tópicos a seguir apresentam as formas de obtenção e como estes materiais foram caracterizados.

3.1.1 Clínquer / CPI

Para este trabalho, o clínquer foi doado em formas de pelotas por uma empresa parceira e seu beneficiamento feito em laboratório (Figura 5). A fim de se obter um pó com características otimizadas para reproduzir um LC³, foram moídas amostras de clínquer com gesso (CPI) variando quantidade de bolas e tempo de moagem e medido Área Superficial Específica por BLAINE até atingir o mais próximo de 4.000 cm²/g, parâmetro este que se assemelha com a indústria.

Figura 5: Clínquer em pelotas e moído passante na peneira #200



Fonte: Autora (2022)

Três amostras foram moídas por tentativa e erro. O ciclo de moagem que conseguiu atingir um BLAINE satisfatório foi com rotação de 500 rpm, 12 bolas e 6 minutos de moagem, obtendo um CPI com BLAINE 3.963,37 cm²/g. Além do respaldo da indústria, na literatura brasileira o CPI tem variação de BLAINE entre 2.500 – 4.000 cm²/g nos estudos de Chen et al. (2020) e Mangaru (2020) os

valores são de 3.240 cm²/g e 3.390 cm²/g, esse ciclo de moagem adotado está adequado para uso.

A moagem foi feita no Laboratório de Construção Civil do campus do Agreste da UFPE, com o equipamento Moinho de bolas de alta energia da Retsch modelo PM-100 (Figura 6).

Figura 6: Moinho de bolas de alta energia

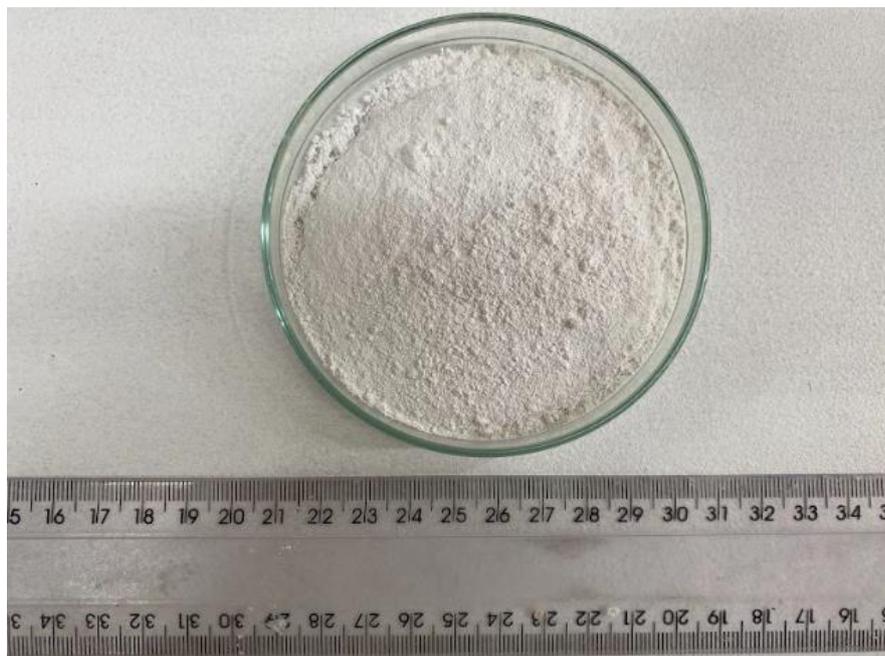


Fonte: Autora (2022).

3.1.2 Gesso

O gesso utilizado no sistema do LC³ foi o gesso-beta (Figura 7), que é o mais utilizado na construção civil e foi comprado em casa de material de construção. Foi calculada sua área superficial específica – 6.984,43 cm²/g – para garantir sua utilização no sistema de forma otimizada. De acordo com Rodriguez e Tobon (2020), a área superficial por BLAINE do gesso utilizado no cimento está em torno de 7.220 cm²/g.

Figura 7: Gesso beta vindo da indústria



Fonte: Autora (2022)

Apesar do benefício de a hidratação precoce melhorar o teor de álcali em LC³, as resistências em idades tardias diminuídas geralmente observadas em sistemas OPC sob álcalis melhorados também foram observadas em LC³ (KRISHNAN, EMMANUEL E BISHNOI, 2019), mas ainda não são totalmente compreendidas. Assim, a fim de minimizar essa perda de resistência em idades tardias em sistemas CRLA-LC³ modificados com teor alcalino aumentado, 3% de gesso foi adicionado aos sistemas LC³ em comparação com o usual 5% de gesso usado em OPC (SCRIVENER, MATIRENA E BISHNOI, 2018) para evitar subsulfatação (ZUNINO E SCRIVENER, 2021; AVET E SCRIVENER, 2018).

3.1.3 Metacaulim

Foi utilizado Metacaulim comercial Maia Macedo nos experimentos (Figura 8). Com a inviabilidade de calcinar argila natural para ser usada como pozolana, optou-se a utilização de metacaulim que é um produto com controle de qualidade industrial e grande possibilidade de substituição da argila calcinada.

Figura 8: Metacaulim Maia Macedo



Fonte: Autora (2022)

Foi realizado ensaio de Chapelle modificado para dimensionar o Índice de Atividade Pozolânica (IAP) que corresponde ao teor de hidróxido de cálcio fixado, expresso em miligramas (mg) de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ por grama (g) de material. O ensaio foi realizado de acordo com a ABNT NBR 15895/2010 (Materiais pozolânicos – Determinação do teor de hidróxido de cálcio fixado – Método Chapelle Modificado). De acordo com Mota (2020), para o material ser considerado pozolânico no método Chapelle modificado deve atingir 330 mg $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{g}$ e o Metacaulim Maia Macedo atingiu 965,14 mg $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{g}$ sendo considerado um material pozolânico de alta reatividade.

3.1.4 Fíler calcário

O fíler calcário utilizado para pesquisa foi doado por uma empresa parceira. É um fíler de cor branca e passante na peneira 200. A Figura 9 pode-se observar sua coloração branca.

Figura 9: Fíler calcário vindo da indústria passando na peneira #200



Fonte: Autora (2022)

3.1.5 Cinza de Algaroba

As cinzas de madeira de Algaroba (*Prosopis Juliflora*) foram coletadas em uma lavanderia local onde o combustível para seus fornos é a madeira de Algaroba. Na Figura 10.a pode-se ver a madeira de Algaroba; na Figura 10.b tem-se a câmara de combustão da caldeira, Figura 10.c pode-se ver as cinzas geradas pela combustão e na Figura 10.d as cinzas estocadas para posterior descarte pela lavanderia.

Figura 10: Processo da queima da madeira de Algaroba até a geração das cinzas.



Fonte: Moura (2017).

Esse resíduo já foi estudado por alguns autores para sua incorporação em sistemas cimentícios. Caracterizações químicas e microestruturais indicam que ela é rica em carbonato de cálcio, assim como outras cinzas de madeira, de morfologia esférica com superfície levemente enrugada, o que a caracteriza o efeito filler (LELOUP, 2013; NASCIMENTO, 2014). A cinza do estudo possui $2,57 \text{ g/cm}^3$ de massa específica e $2.393,49 \text{ cm}^2/\text{g}$ de área superficial específica, o que condiz com a literatura. A Figura 11 mostra a cinza *in natura* e passada na peneira 200.

Figura 11: Cinza Residual de Lenha de Algaroba in natura e passante na peneira #200



Fonte: Autora (2022)

Além de atuar como um fíler alternativo de calcário, a CRLA também pode contribuir para aumentar o teor de álcali ($\text{Na}_2\text{O}_{\text{equivalente}} = \% \text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}} = \% \text{Na}_2\text{O} + 0,658\% \text{K}_2\text{O}$, ABNT NBR 15577-1: 2008) dos sistemas LC^3 (e outros sistemas com reduzido teor de clínquer) (SREEJITH, ABHISHEK E SHASHANK; 2021), uma vez que a CRLA é rica em potássio. O maior teor alcalino em sistemas com baixo teor de clínquer, como o LC^3 , contribui para melhorar a hidratação precoce (SREEJITH, ABHISHEK E SHASHANK; 2021), a dissolução do calcário e o grau final de hidratação da belita (SÁNCHEZ-HERRERO, FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ E PALOMO, 2016).

Nesse cenário, a CRLA é versátil, pois pode ser usada *in natura* ou pré-lavada em água quente seguindo um processo estabelecido em (MELO *et al.*, 2018) para reduzir o teor de potássio dependendo das formulações e matérias-primas ajustando o $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$. Por exemplo, o processo de lavagem com água quente (100 °C) reduziu eficientemente níveis de potássio de 9,73% para abaixo de 1% nesse estudo de Melo *et al.* (2018). Além disso, as condições e os ciclos da água podem ser ajustados para obter a concentração desejada de potássio na CRLA antes de incorporá-la ao LC^3 .

Para esse estudo, foi feito o processo de lavagem da CRLA como mencionado acima para ser usada CRLA *in natura* e CRLA lavada nos traços determinados para análise. Logo, foram feitos 4 traços utilizando cinza *in natura* como substituição ao fíler calcário, com 25%, 50%, 75% e 100% de substituição; e 4 traços utilizando cinza lavada como substituição ao fíler calcário, com 25%, 50%, 75% e 100% de substituição. Assim, foi possível analisar também a interferência da presença de álcalis solúveis oriundos do fíler alternativo no sistema.

O processo de lavagem foi feito adaptando o utilizado por Melo *et al.* (2018). A CRLA foi deixada de molho por 24 horas em água a temperatura ambiente, na proporção 10:1 (água:CRLA), após isso, foi peneirada e deixada de molho novamente por 24 horas em uma nova água. Por fim, a cinza secou naturalmente e foi colocada em estufa por 24 horas para finalizar o processo.

3.1.6 Superplastificante

O aditivo foi utilizado na produção das pastas de LC³ para dar trabalhabilidade ao sistema, pois devido a quantidade de materiais suplementares, a demanda de água é maior que em um CPI. Para suprir essa demanda foi utilizado superplastificante à base de éter policarboxilato (PCE), pois este tipo é o mais consolidado encontrado na literatura para aplicação em cimentos LC³. Autores como Dhandapani *et al.* (2018); Yang *et al.* (2020); Avet e Scrivener (2020) e outros, fizeram uso desse tipo de Superplastificante em seus experimentos. O aditivo foi doado por empresa parceira.

3.1.7 Água

Foi utilizada água destilada proveniente do laboratório de química da UFPE Campus Caruaru, para produção das pastas cimentícias.

3.2 Caracterização dos materiais utilizados

Com as matérias-primas definidas, serão feitas suas caracterizações por meio dos ensaios de granulometria à laser, massa específica, Fluorescência de raios-x, Difração de raios-x e Área Superficial Específica. Todos esses ensaios são descritos nos tópicos a seguir.

3.2.1 Granulometria

Com a distribuição granulométrica é possível caracterizar os materiais em relação ao tamanho e distribuição de suas partículas constituintes. Os ensaios de granulometria à laser foram executados na UFRN na cidade de Natal – RN com amostras em pó, realizada no granulômetro à laser CILAS 1090, com faixa entre 0,10 μm – 500,00 μm .

3.2.2 Massa específica

O ensaio de massa específica foi feito baseado na ABNT NBR 16605:2017 (Cimento Portland e outros materiais em pó - determinação da massa específica). Esse ensaio é realizado com o auxílio de um funil, onde é colocado cerca de 60 g do material no frasco de Le Chatelier, que já está preenchido com querosene, líquido que não reage quimicamente com o material da análise, até a marca 0 cm^3 .

Quando a massa da amostra é inserida no frasco, gera um deslocamento do líquido (entre 18 cm^3 e 24 cm^3) presente no frasco. Após isso, coloca-se o frasco em repouso por cerca de 30 minutos, em seguida é feita a leitura da medida. O resultado é dado pela Equação 1.

$$\rho = \frac{m}{v} \quad (1)$$

Onde:

ρ : massa específica do material (g/cm^3)

m : massa seca do material (g)

v : volume deslocado pela massa do material (cm^3)

O ensaio foi realizado no laboratório de construção civil da UFPE/CAA.

3.2.3 Fluorescência de Raios – X

A análise quantitativa da composição química dos finos foi feita pelo ensaio de Fluorescência de raios-x através da dispersão de energia. O ensaio foi realizado no laboratório de química da UFPE/CAA utilizando um espectrômetro modelo Primini, da marca Rigaku, com amostras previamente classificadas na malha 200.

3.2.4 Difração de Raios – X

O ensaio Difração de raios-x (DRX) retorna dados qualitativos das fases cristalinas presentes no material analisado, também auxilia na análise da amorficidade dos materiais, que está relacionada com a pozolanicidade das adições. Foi realizado esse ensaio em dois momentos ao longo da pesquisa, primeiramente a determinação dos compostos dos materiais anidros foi feito no laboratório de química da UFPE/CAA 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. O segundo momento foi na análise dos produtos de hidratação das pastas de cimento realizado no INTM/UFPE campus Recife.

3.2.5 Área Superficial Específica

A área específica das adições minerais interfere diretamente nas propriedades dos cimentos, refletindo no desempenho de concretos e argamassas no estado fresco e no estado endurecido. Quanto maior a área específica mais a demanda de superplastificante e água aumenta, para que o sistema cimentício obtenha uma trabalhabilidade ótima. Em relação ao desempenho mecânico, partículas mais finas possuem maior capacidade de agir como ponto de nucleação, o que torna mais rápida a reação de hidratação inicial (LINS, 2017).

A determinação da área específica foi feita pelo método de Blaine, também conhecido por método de permeabilidade ao ar e foi feito por um equipamento denominado permeabilímetro, baseado pela ABNT NBR 16372:2015. Esse experimento consiste em determinar o tempo necessário para que determinada quantidade de ar ultrapasse uma camada compactada da amostra. A área específica é proporcional ao tempo que o ar leva para ultrapassar a camada do material que está compactado.

Os ensaios por BLAINE foram realizados no laboratório de construção civil da UFPE/CAA (Figura 12).

Figura 12: Ensaio de Permeabilidade ao ar pelo método BLAINE



Fonte: Autora (2022)

3.3 Produção dos cimentos e pastas

Os ligantes LC³ foram produzidos em laboratório por moagem separada. Primeiro, 95% de clínquer foi misturado com 5,0% de gesso para produzir o OPC de laboratório (CPI) (AVET E SCRIVENER, 2018; BRIKI *et al.*, 2021). Um moinho de bolas planetário (PM 100 – RETSCH, 500 rpm, 12 bolas e 6 minutos de ciclo) foi usado para gerar um CPI com BLAINE 3.963,37 cm²/g, dentro do parâmetro

estabelecido de $4.000 \pm 50 \text{ cm}^2/\text{g}$ (ALLALOU, KHERIBET E BENMOUNAH, 2019), um critério padrão para cimento (WANG *et al.*, 2021).

As misturas de LC³ foram feitas misturando clínquer e gesso com metacaulim, 3% adicional de β-gesso, calcário e CRLA (W e NW) de forma proporcional de acordo com cada traço estabelecido. As misturas de LC³ foram produzidas em estado seco por 24h usando um moinho de barras por 2 minutos e 61 rpm simulando um misturador rotativo tridimensional para obter uma mistura homogênea. Os traços escolhidos para o estudo estão na Tabela 2, onde a terminologia e as composições da mistura final das misturas CPI e LC³ estão listadas em Por exemplo, um LC³ chamado LC³-50-25-W indica um nível de substituição de 50% de clínquer (50) com 30% de metacaulim e 15% de calcário, (25) representa a porcentagem de pó de calcário substituído por CRLA (p/v %) e (W) indica que a CRLA foi lavada para reduzir o teor de potássio. (NW) indica cinzas não lavadas. O mesmo clínquer foi usado nas misturas CPI e LC³.

Tabela 2: Proporções de misturas dos cimentos estudados

Mistura (%)	CPI	Gesso extra	MK	Fíler calcário	CRLA (NW)	CRLA (W)	PCE Superplastificante	a/c*
CPI	100	-	-	-	-	-	-	0.45
LC ³ -50-0	53.35	3	29.10	14.55	-	-	1	0.45
LC ³ -50-25-W	53.35	3	29.10	10.91	-	3.64	1	0.45
LC ³ -50-50-W	53.35	3	29.10	7.28	-	7.28	1.1	0.45
LC ³ -50-75-W	53.35	3	29.10	3.64	-	10.91	1.2	0.45
LC ³ -50-100-W	53.35	3	29.10	-	-	14.55	1	0.45
LC ³ -50-25-NW	53.35	3	29.10	10.91	3.64	-	1.1	0.45
LC ³ -50-50-NW	53.35	3	29.10	7.28	7.28	-	1.2	0.45
LC ³ -50-75-NW	53.35	3	29.10	3.64	10.91	-	1.1	0.45
LC ³ -50-100-NW	53.35	3	29.10	-	14.55	-	1.4	0.45

*a/c = relação água/cimento

A pasta de referência CPI e o LC³-50 foram moldados usando uma proporção fixa de água para aglutinante de 0,45 (p/b, 100 g de aglutinante + 45 g de água) (KRISHNAN E BISHNOI, 2020; PARASHAR E BISHNOI, 2021). Todas as pastas foram misturadas por 2 minutos a 12.000 rpm no liquidificador de laboratório (Figura 13).

Figura 13: Liquidificador de laboratório



Fonte: Autora (2022)

Imediatamente após a mistura, as propriedades do estado fresco foram medidas (mini-slump test, reologia) e os corpos de prova foram moldados.

3.4 Caracterização das pastas

3.4.1 Mini slump

Após a mistura da pasta do CPI, foi realizado o teste de mini slump (DIN EN 1015-3) (SPOSITO *et al.*, 2021) e a abertura obtida usada como referência para estabelecer as dosagens de superplastificante necessárias para os traços de LC³ afim de manter diâmetros de fundo semelhantes a pasta de referência (CPI). O PCE foi usado até 1,4% em peso (de massa sólida) em misturas de argila calcinada (SCRIVENER *et al.*, 2018). A Figura 14 mostra o ensaio sendo realizado.

Figura 14: Ensaio de mini slump



Fonte: Autora (2022)

3.4.2 Reologia

Para avaliar a tensão de escoamento das pastas cimentícias LC³ foi usado um viscosímetro rotativo de eixos coaxiais Fann 35^a (Figura 15) utilizando o intervalo de velocidade de rotação de 100 a 300 rpm, afim de obter Limite de Escoamento e Limite de Plasticidade. O ensaio será baseado na metodologia da norma N-2605 (PETROBRÁS, 1998). De acordo com essa norma é possível determinar viscosidade aparente (VA), viscosidade plástica (VP) e limite de escoamento (LE) a partir dos valores dos ângulos de deflexão lidos. Também é

possível obter valores de forças géis, parâmetros de natureza reológica, que indica o grau de geleificação.

Figura 15: Viscosímetro rotativo de cilindros coaxiais Fann 35A



Fonte: CABRAL, 2020.

Com esses parâmetros medidos, plota-se as curvas de escoamento para o tratamento de dados de forma a caracterizar o comportamento reológico do fluido. A partir das deflexões lidas (θ), o valor da tensão de cisalhamento (τ), em Pascal, é obtido pela Equação 2 (SHIROMA, 2012):

$$\tau = 0,51 \times \theta \quad (2)$$

11

Os valores de taxa de cisalhamento (γ) em s^{-1} serão obtidos conforme a Equação 3.

$$\gamma = 1,703 \times N \quad (3)$$

Onde N é a velocidade de rotação.

Após estes cálculos, plota-se um gráfico com os valores obtidos para (τ) e os valores de (γ) , em escala log-log. Através da melhor reta ajustada pelo método dos mínimos quadrados determina-se o coeficiente linear (b) e o coeficiente angular que representa o índice de comportamento (n_c).

O valor da viscosidade (μ) em cP é calculado segundo a Equação 4.

$$\mu = 300 x \frac{\tau}{N} \quad (4)$$

O modelo reológico utilizado para simular o comportamento reológico das pastas cimentícias será o de Herschell - Bulkley. O Modelo de Herschell- Buckley será utilizado para representar os dados experimentais, obtidos conforme procedimentos citados acima, descrito pela Equação 5.

$$\tau = K x \gamma^n + \tau_0 \quad (5)$$

Onde,

K = índice de consistência;

n = índice de comportamento;

τ_0 = tensão de corte inicial.

Os parâmetros K (Equação 6) e n (Equação 7) do modelo utilizado serão determinados a partir do intervalo convencional 300 e 600 rpm, nas medidas convencionais citadas na norma N-2605 (PETROBRÁS, 1998):

$$K = \frac{(\tau - \tau_0)}{\gamma^n} \quad (6)$$

$$n = \frac{\log(\tau_{600} - \tau_{300} / \tau_{300} - \tau_0)}{\log(\gamma_{600} / \gamma_{300})} \quad (7)$$

O valor de τ_0 (tensão inicial de corte) será definido pela extrapolação do gráfico tensão (τ) x taxa de cisalhamento (γ).

3.5 Caracterização no Estado endurecido

3.5.1 Resistência à compressão

Os ensaios de resistência à compressão foram realizados aos 3, 7, 28, 91 e 128 dias de hidratação para os sistemas LC³ e CPI. Espécimes de $\Phi 2,0 \times 5$ cm foram moldados em três camadas vibradas individualmente em uma base retificada, vedadas com filme plástico por 24h para evitar a evaporação da água (CYR *et al.*, 2014; BRIKI *et al.*, 2021), desmoldadas após 24 horas e mantidas em cura úmida até que os testes fossem realizados em condições laboratoriais. As amostras foram secas ao ar em temperatura ambiente por 2h para remover a água da superfície antes dos testes. As barras de erro nos gráficos apresentados na seção de resultados indicam o desvio padrão do conjunto de seis corpos de prova.

O ensaio foi realizado em uma prensa hidráulica manual de 20T da solotest na UFPE campus CAA em Caruaru-PE. Imediatamente após os testes de compressão aos 28 dias, amostras frescas (aproximadamente 2g) foram extraídas, colocadas em isopropanol para interromper a hidratação, removidas após 7 dias, moídas manualmente ($\phi \leq 75 \mu\text{m}$) e rapidamente submetidas a DRX e termogravimetria aos 28 d para os melhores resultados de resistência ao traço. Seis amostras foram usadas para análise de resistência para cada idade.

3.5.2 Análise térmica (TG e DTG)

A análise termogravimétrica permite verificar a variação da massa em função da temperatura. Este ensaio foi realizado no INTM/UFPE campus Recife no equipamento STA 449 F3, Jupiter, da Netzsch. O material foi destorroado e ensaiado em pó, com taxa de aquecimento de 10°C/min e intervalo de temperatura entre 30°C e 900°C, utilizando Nitrogênio com vazão de 100ml/min.

3.5.3 Microscopia Eletrônica por Varredura (MEV)

Para análise MEV-EDS, a hidratação de uma amostra de núcleo sólido foi interrompida por imersão em isopropanol (200 mL) por 7d seguido de armazenamento em um dessecador sob vácuo por 7 d para remover o álcool

resíduo (BRIKI *et al.*, 2021). O isopropanol foi substituído duas vezes durante as primeiras 24 h, após 1 d e após 3 d (AVET E SCRIVENER, 2018; BRIKI *et al.*, 2021). Finalmente, as amostras foram impregnadas em resina epóxi sob vácuo, lixadas e depois polidas usando pastas de partículas de diamante de 9 μm (20 min), 3 μm (2 h) e 1 μm (3 h). As amostras polidas foram então limpas com isopropanol em banho ultrassônico e mantidas em dessecador sob vácuo por pelo menos 48 h antes da análise MEV-EDS. Finalmente, um revestimento de ouro foi aplicado para fornecer uma superfície condutora. O ensaio foi realizado no Instituto Nacional de Tecnologia em União e Revestimento de Materiais (INTM).

3.5.4 Tomografia 3D Computacional

A porosidade e a distribuição do tamanho dos poros foram avaliadas por Tomografia Computadorizada de raios-X em 28 d para o melhor desempenho mecânico dos sistemas LC³ (comparado ao sistema CPI). O ensaio foi realizado no Laboratório de Tomografia Computadorizada da UFPE Recife, 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.

O software CT Pro 3D (Metris XT 2.2, Nikon Metrology, Belmont, CA) foi utilizado para processar as imagens, e a criação da camada e consequente visualização 3D foram realizadas no VG Studio Max 2.2. O software Image J foi usado para avaliar a porosidade. Por fim, o volume de vazios e o volume total (vazios + matriz) foram determinados usando o software a partir da visualização 3D criando camadas do material analisado.

4. RESULTADOS

4.1 Caracterização dos materiais utilizados

4.1.1 Granulometria dos materiais

A finura das adições minerais utilizadas tem influência direta nas características da pasta no estado fresco, pois, quanto mais finas, mais aumenta a exigência de superplastificante, com a finalidade de se obter índices de consistência semelhantes a pasta de referência (LINS, 2017). Para que o material atue com efeito fíler, suas partículas precisam ser menores que a do cimento, gerando um preenchimento dos espaços vazios entre seus grãos, atuando também como pontos de nucleação (DAL MOLIN, 2011). Logo, para que se obtenha um empacotamento otimizado do sistema é necessário que as partículas dos materiais cimentícios suplementares sejam menores que as do CPI. Pode-se constatar isso na Tabela 3.

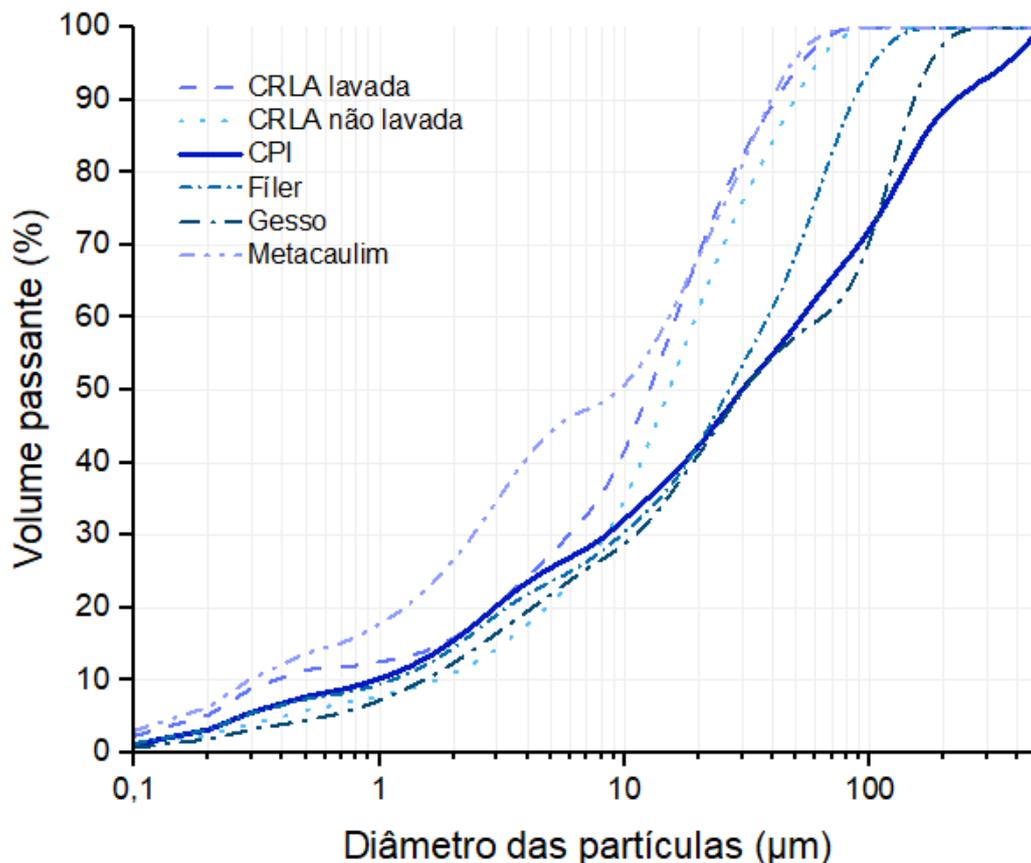
Tabela 3: Análise granulométrica dos materiais.

	D (μm)	CPI	Gesso	Metacaulim	Fíler calcário	Cinza lavada	Cinza não lavada
	D ₁₀	0,96	1,52	0,29	1,12	0,38	1,69
Análise	D ₅₀	30,02	30,49	9,42	26,55	12,59	15,10
granulométrica	D ₉₀	222,95	150,88	39,43	85,36	41,17	49,19
	D _{médio}	71,62	43,85	15,89	35,20	16,35	20,03

Fonte: Autora (2022).

As leituras foram realizadas com base na média das porcentagens passantes acumuladas, dando origem ao Gráfico 1, no qual estão expostas as curvas granulométricas do CPI, metacaulim, gesso β , fíler calcário, CRLA lavada e CRLA não lavada.

Gráfico 1: Curva granulométrica dos materiais.



Fonte: Autora (2022).

Diante das curvas granulométricas e dos valores expostos na Tabela 3 é possível observar que o metacaulim é o material mais fino do sistema, isso se deve ao fato dele ter sido adquirido da indústria na peneira #400. Já o fíler também foi adquirido da indústria, porém na peneira #200. No que diz respeito as CRLA, é possível concluir que elas atendem a finura desejada, visto que possuem diâmetro médio menor que o fíler calcário e possuem D_{10} , D_{50} , D_{90} e $D_{médio}$ menor que o CPI.

A partir da curva granulometria do CPI verifica-se que o cimento possui um $D_{médio}$ superior quando comparado às adições minerais analisadas. Esses resultados corroboram com os valores obtidos a partir dos ensaios de Blaine, que indicam uma maior finura de todas as adições minerais em relação ao cimento CPI, exceto, o fíler e a cinza de algaroba. De acordo com a granulometria a laser esses dois materiais são mais finos que o CPI, porém, o ensaio de área superficial

específica não reafirma isto. Esta discordância pode estar associada a realização do ensaio de Blaine, que tem muitas variáveis que dependem do operador, como a compactação do material no equipamento, ou então na dificuldade da análise granulométrica de adições de finura elevada, em função da morfologia do material e dificuldade de dispersão de suas partículas.

4.1.2 Massa específica dos materiais

As massas específicas dos materiais utilizados nessa pesquisa estão dispostas na Tabela 4.

Tabela 4: Massa específica dos materiais.

Material	Massa específica (g/cm ³)
Gesso	2,65
Metacaulim	2,56
Fíler calcário	2,75
Cinza de Algaroba	2,57
CPI	3,18

Fonte: Autora (2022).

A partir dos resultados, é possível perceber que o fíler calcário e a cinza de algaroba apresentam semelhança em sua massa específica, com uma diferença máxima de 6,55% entre seus resultados. A massa específica do cimento diminui de acordo com o aumento de adições (JUNIOR, 2020) e observa-se na Tabela 4 que todas as adições minerais apresentaram valores de massa específica inferiores à do cimento, corroborando para essa afirmação. Logo, para produção de LC³ em grande escala, necessita-se de estudos mais aprofundados para que ocorra uma compensação das massas específicas de cada material suplementar, evitando falha volumétrica do produto final (LINS, 2017).

4.1.3 Área superficial específica (BLAINE)

A determinação da finura dos materiais foi feita pelo método da permeabilidade ao ar. Os resultados obtidos estão na Tabela 5.

Tabela 5: Resultados da área superficial pelo método de Blaine

Material	BLAINE (cm ² /g)
Gesso	6.984,43
Metacaulim	6.953,47
Fíler calcário	2.955,17
Cinza de Algaroba	2.393,49
CPI	3.963,37

Fonte: Autora (2022)

Os valores encontrados estão relacionados a características intrínsecas de cada material, como composição química, condições de fabricação, condições de moagem, entre outros (MARINHO, 2019). Destaca-se a semelhança da área superficial do fíler calcário e da cinza de algaroba, compreendendo-se que os dois materiais possuem comportamento semelhante no que diz respeito ao tempo que o ar demora para passar pelo material.

Estudos mostram que o metacaulim possui área superficial maior que a argila calcinada (MOREIRA, 2020), o que contribui no desenvolvimento das propriedades mecânicas (SCRIVENER *et al.*, 2018). Adições com maior área superficial proporcionam mais pontos de nucleação, acelerando as reações de hidratação do cimento (VIZCAINO *et al.*, 2015), que é o caso do metacaulim e materiais com efeito fíler. Em contrapartida, exigem mais adição de superplastificante para que seja atingida a mesma trabalhabilidade de cimentos sem adições (LINS, 2017).

4.1.4 Fluorescência de Raios-X dos materiais

A fluorescência de raios – X indica a quantidade, em porcentagem, dos óxidos presentes em cada material. A Tabela 6 compila os resultados dos ensaios realizados em todos os materiais analisados nessa pesquisa.

Tabela 6: Resultados da fluorescência de Raios X dos materiais.

Componente	Clínquer	CPI	Gesso Beta	Metacaulim	Fíler	Cinza lavada	Cinza não lavada
	Massa (%)	Massa (%)	Massa (%)	Massa (%)	Massa (%)	Massa (%)	Massa (%)
CaO	67,64	66,29	41,67	0,37	54,07	50,14	52,59
MgO	0,19	0,24	-	0,41	3,29	1,95	1,52
Al ₂ O ₃	4,56	3,99	0,11	32,46	0,38	0,38	0,21
SiO ₂	15,40	14,17	0,32	51,81	3,47	0,57	0,53
P ₂ O ₅	0,20	0,19	-	0,24	0,05	2,26	1,94
SO ₃	2,46	8,16	49,73	0,11	0,03	0,15	0,61
Cl	0,02	0,01	-	0,01	-	0,04	0,60
K ₂ O	0,52	0,51	0,05	1,80	0,09	0,54	6,86
Fe ₂ O ₃	4,44	3,92	-	5,48	0,33	0,32	0,26
Outros	0,50	0,35	0,10	1,41	0,32	0,93	0,92
Perda ao fogo	4,07	2,17	8,01	5,90	37,96	42,73	33,96
total	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Fonte: Autora (2022)

Selecionar clínqueres adequados é essencial para produzir o cimento LC³, pois eles são responsáveis pela resistência mecânica e durabilidade (LUDWIG, 2015). Assim como clínqueres analisados na literatura, o clínquer utilizado nesse estudo não apresenta alto teor de Al₂O₃ e Fe₂O₃, compostos essenciais para formar as principais fases anidros do cimento Portland (LINS, 2017). Em relação aos compostos CaO e SiO₂, os valores estão coerentes com a literatura, onde ocorre uma pequena variação. A variação desses conteúdos interfere diretamente na formação das fases alita e belita (SIMÃO *et al.*, 2018). O clínquer desse estudo possui teores dos óxidos semelhantes a clínqueres originados no Brasil, como visto no trabalho de Moreira (2020) e Malacarne (2019).

A redução do clínquer para produção do LC³ demanda uma correção do teor de álcali no sistema, e a CRLA *in natura* se torna uma alternativa, uma vez que possui um bom teor de potássio em sua composição, além de trazer outros

benefícios como a melhora da hidratação precoce (SREEJITH, ABHISHEK E SHASHANK; 2021). O objetivo de submeter a CRLA a uma pré-lavagem também foi alcançado, uma vez que houve uma redução significativa no teor de sais solúveis tornando o FRX semelhante ao do fíler calcário usualmente utilizado. Outro ponto semelhante entre os dois materiais usados como fíler no sistema é seu comportamento quando submetido a perda ao fogo, onde os dois possuem porcentagens semelhantes.

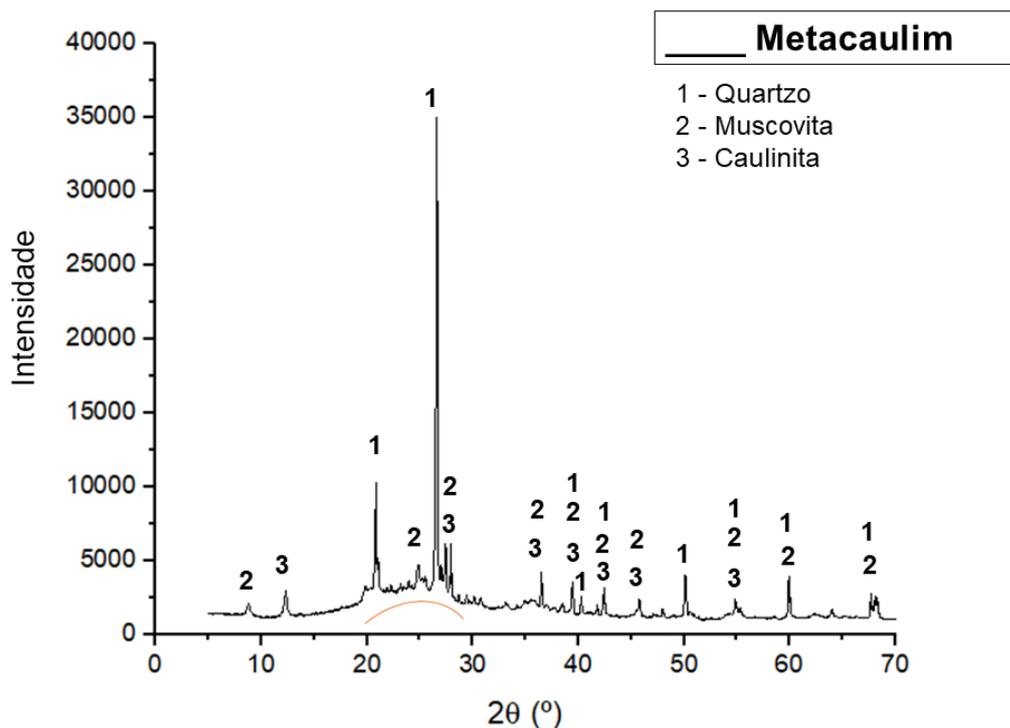
O metacaulim utilizado no estudo também atende a NBR 12653: Materiais pozolânicos – Requisitos (2015), que rege os requisitos mínimos para o uso de materiais pozolânicos em cimentos Portland, onde a soma dos óxidos SiO_2 , Al_2O_3 e $\text{Fe}_2\text{O}_3 > 70\%$, o teor de SO_3 deve ser até 4% e a perda ao fogo até 10%. Logo, constata-se que o material atende todos os requisitos.

Na presença de compostos que se referem ao CaSO_4 , a composição do sulfato de cálcio está relacionada à sua pureza. Na literatura é possível observar que nas características químicas do gesso brasileiro, está a presença poderosa de CaO e SO_3 . Esses teores do gesso utilizado no estudo estão em conformidade e contidos no limite da faixa de valores de acordo com Nascimento *et al.* (2019) (55,63% SO_3 ; 41,05% CaO), Barbosa, Ferraz e Santos (2014) (29,93% SO_3 ; 66,32% CaO) e Moreira e Rego (2020) (37,3% SO_3 ; 37,2% CaO). Quando comparados os dados, os percentuais de compostos químicos não diferem significativamente.

4.1.5 Difração de Raios-X dos materiais

Foi realizado o ensaio de difração de raios-X (DRX), afim de observar qualitativamente as fases cristalinas presentes, auxiliando também na verificação da amorficidade dos materiais. O difratograma de Raios-X do metacaulim do estudo encontra-se apresentado no Gráfico 2.

Gráfico 2: DRX do metacaulim

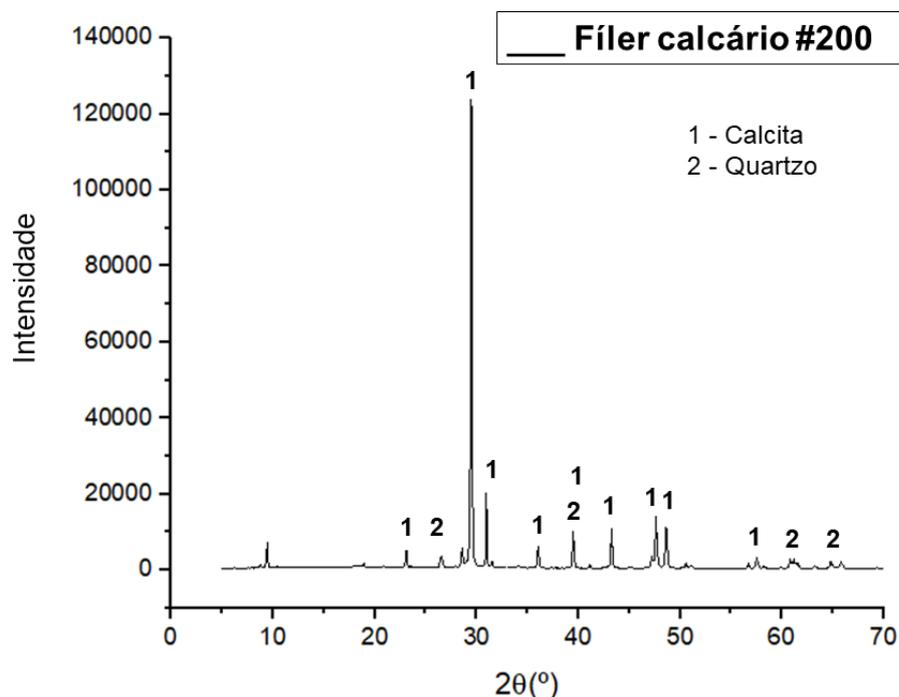


Fonte: Autora (2022).

O DRX do metacaulim apresenta picos de quartzo, muscovita e caulinita. Possui compostos cristalinos semelhantes a argila calcinada (MOREIRA, 2020) e pode ser observado o halo amorfo indicado pela curva vermelha no gráfico, que está intimamente relacionado com a pozolanicidade das adições (LINS, 2017).

No Gráfico 3 está representado o difratograma referente ao fíler utilizado. Pode-se observar fases cristalinas, sendo predominante, carbonato de cálcio, e quartzo, característicos de fíleres calcários calcíticos.

Gráfico 3: DRX do fíler calcário.

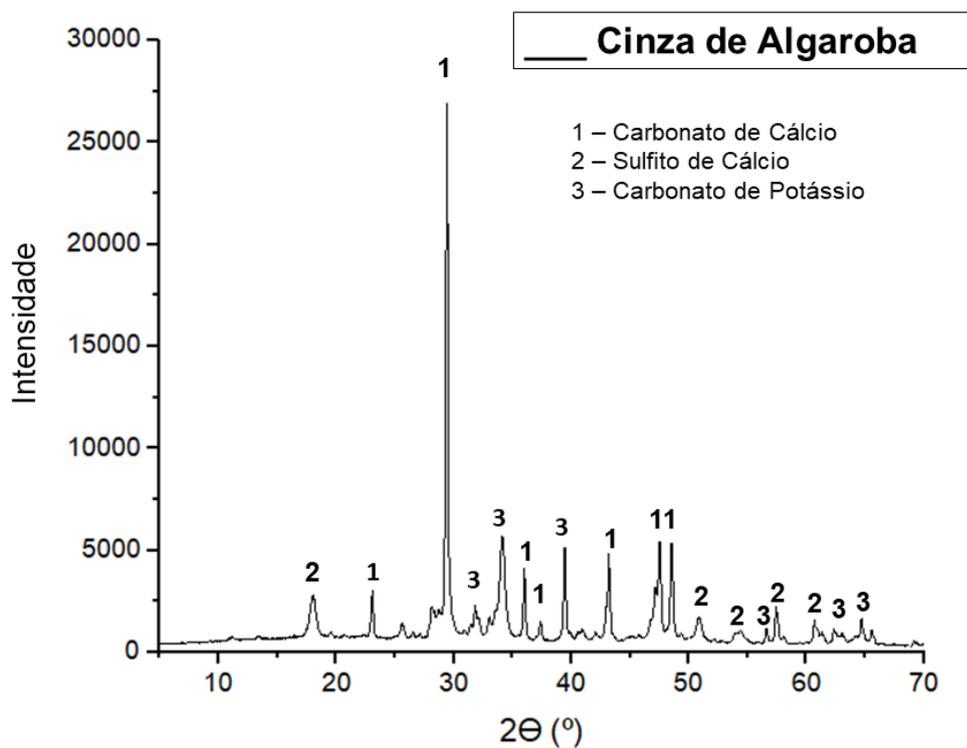


Fonte: Autora (2022).

No Gráfico 4 está representado o DRX da Cinza Residual de Lenha de Algaroba, fíler alternativo utilizado para esse estudo. Foram identificadas fases cristalinas de Carbonato de Cálcio, Sulfito de Cálcio e Carbonato de Potássio. Essa composição está relacionada com as características de crescimento da algaroba e à disponibilidade de macronutrientes no solo, como Ca, Si, K e N. A falta de quantidades expressivas de outros tipos de óxidos, como o óxido de cálcio, no difratograma da cinza é promissora para o material, uma vez que os óxidos provocam expansão após contato com a água, e ocasionariam reações de expansão tardias no sistema (NASCIMENTO *et al.*, 2019).

É possível observar uma semelhança entre os difratogramas do fíler calcário e da cinza de algaroba, com picos predominantes de CaCO_3 e pequenos diferenciais entre cada um.

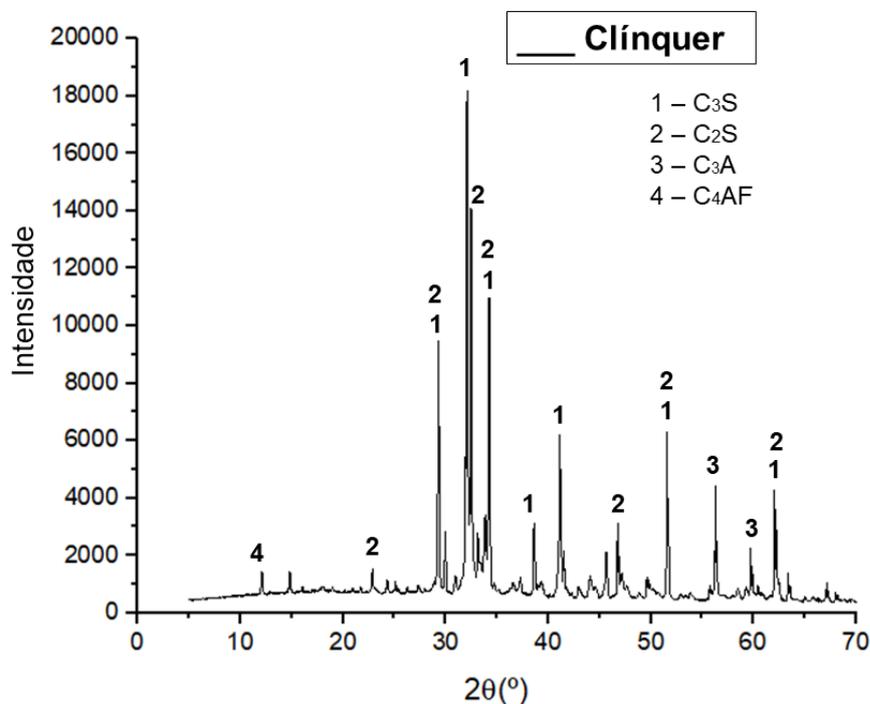
Gráfico 4: DRX da Cinza Residual de Lenha de Algaroba.



Fonte: Autora (2022).

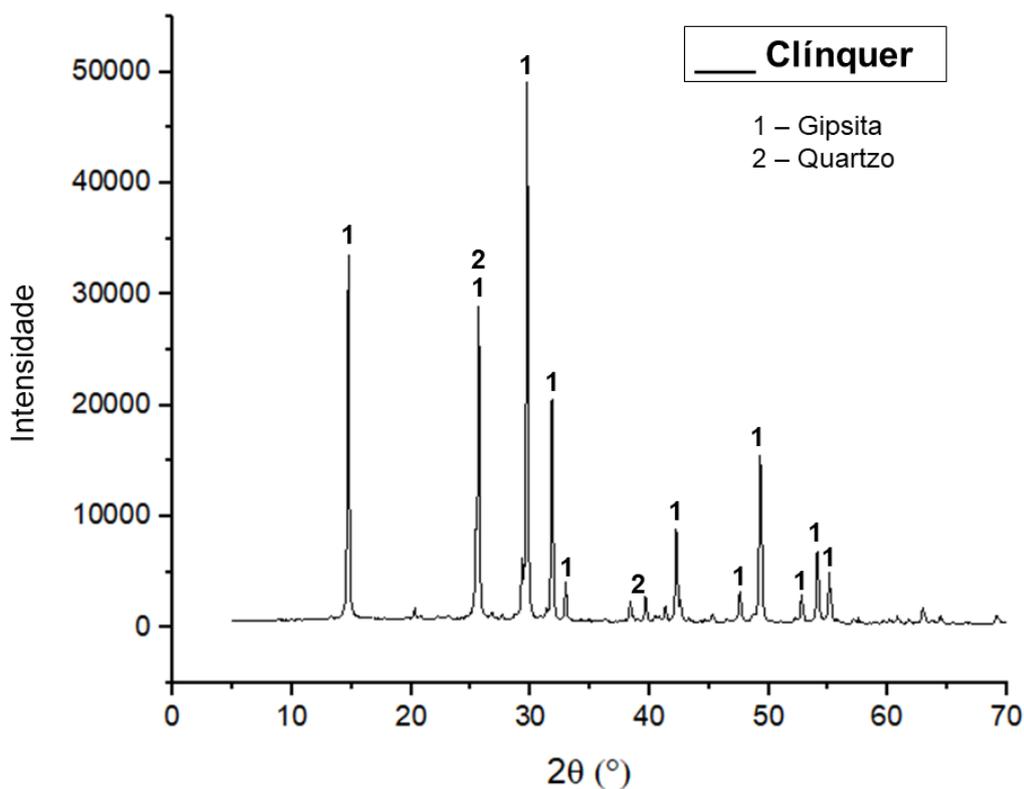
A análise de difração de raios-X do clínquer Portland é apresentada no Gráfico 5. O DRX é constituído, predominantemente, por fases cristalinas, com picos referentes aos silicatos de cálcio (C_3S e C_2S), compostos responsáveis pela resistência do cimento (MOREIRA, 2020), além das fases C_3A e C_4AF .

Gráfico 5: DRX do clínquer.



Fonte: Autora (2022).

O difratograma do gesso utilizado no estudo está representado no Gráfico 6. As fases identificadas foram a gipsita ($\text{Ca}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e o quartzo. A gipsita é essencial no sistema cimentício, pois evita pega instantânea (NEVILLE, 2011). É possível afirmar que o material fornecido pela indústria pode ser utilizado em cimento como fonte de sulfato, pois os picos de maior intensidade são de gipsita (MOREIRA, 2020). Outros picos de menor intensidade indicaram a presença de quartzo.

Gráfico 6: DRX Gesso β .

Fonte: Autora (2022)

Os picos cristalinos e amorficidade analisados reafirmam as características necessárias para atender ao objetivo proposto no estudo. Também são informações importantes que auxiliam nas análises do comportamento das pastas hidratadas, bem como colaboram na interpretação e discussão de algumas tendências observadas nos resultados obtidos.

4.2 Caracterização no estado fresco

Com toda a caracterização das matérias-primas realizadas, foi feita a conformação das pastas de estudo e posteriormente os devidos ensaios para melhor compreensão do seu comportamento reológico, mecânico e microestrutural.

4.2.1 Mini slump

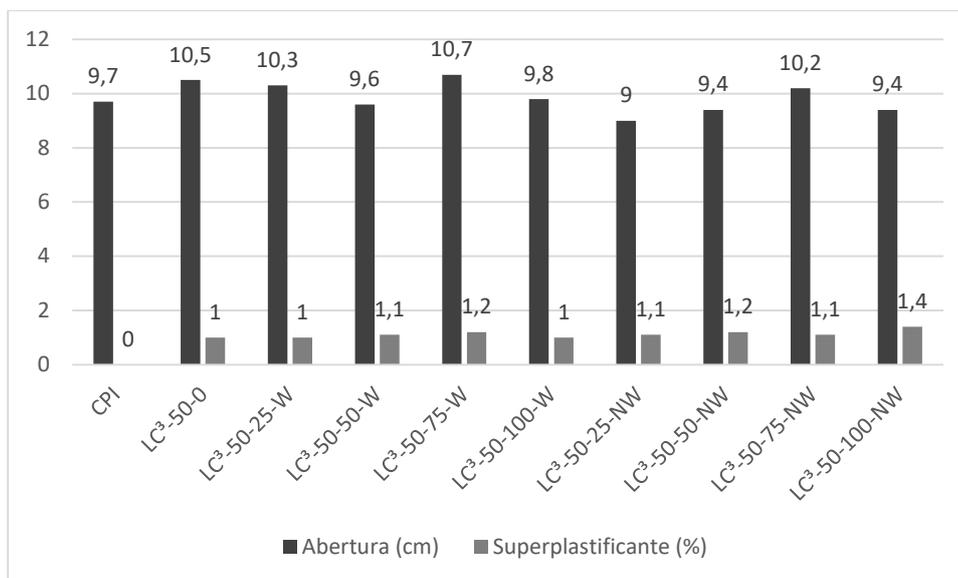
O ensaio de mini-slump foi realizado afim de obter um diâmetro de abertura de referência para nortear a quantidade de superplastificante utilizado nas pastas de LC³. Primeiramente foi realizado esse ensaio com a pasta de CPI, sem aditivo superplastificante e com a relação a/c 0,45, utilizada em todos os traços da pesquisa. A abertura obtida com o CPI foi 9,7 cm (Figura 16), valor aceito pois corrobora com a abertura encontrada em Frolich (2019). Foi estabelecido margem de erro de ± 1 cm. No Gráfico 7 estão dispostos os valores de superplastificante utilizado e a abertura do mini slump de todos os traços do estudo.

Figura 16: Mini slump do CPI.



Fonte: Autora (2022).

Gráfico 7: Abertura de mini slump e teor de superplastificante.



Fonte: Autora (2022).

O metacaulim escolhido para realização da pesquisa possui uma área superficial específica maior que o usual, e por isso, já se esperava uma demanda maior de superplastificante para atingir os critérios estabelecidos de abertura.

Observa-se que para os traços com cinza lavada os teores variaram de 1,0 - 1,2% e para os traços com cinza não lavada variaram de 1,1 - 1,4%, o que pressupõe que a cinza juntamente com seus sais solúveis se torna um fator influenciante na demanda desse aditivo.

Apesar de observar uma demanda maior de superplastificante nos traços onde usou cinza não lavada, não houve uma linearidade bem definida na proporção “quantidade de cinza : superplastificante”, porém acredita-se que esse não é o único fator que influencia nessa relação. A alta velocidade do misturador, a rápida tixotropia dos cimentos com o uso desse metacaulim e a variação das aberturas de mini slump dentro do limite pré-estabelecido influenciaram neste comportamento.

Com isso, é possível concluir que mesmo com a influência dos fatores já citados, foi obtido diâmetro de abertura semelhante ao do cimento de referência para todos os traços, com dosagem adequada de superplastificante.

4.2.2 Reologia

Os resultados dos parâmetros reológicos das pastas cimentícias estão representados na Tabela 7. Para os traços definidos na metodologia, o viscosímetro de eixos coaxiais Fann 35A não conseguiu obter leitura da deflexão para velocidade de 3 rpm, leitura necessária para obtenção dos parâmetros de geleificação. Isso ocorreu devido à alta viscosidade das pastas, impedindo de calcular os parâmetros reológicos.

Tabela 7: Resultado do ensaio reológico nas pastas LC³.

Traço	Viscosidade plástica (cP)	Limite de escoamento (lbf/100ft ²)	Força gel inicial (lbf/100ft ²)	Força gel final (lbf/100ft ²)
CPI	39,00	64,46	-	-
LC3 50 0	179,80	5,59	-	-
LC3 50 25 W	170,80	13,04	-	-
LC3 50 50 W	154,30	46,46	-	-
LC3 50 75 W	184,30	8,80	-	-
LC3 50 100 W	167,80	56,45	-	-
LC3 50 25 NW	130,40	49,64	-	-
LC3 50 50 NW	64,40	58,79	51,24	70,45
LC3 50 75 NW	122,90	35,03	32,02	55,51
LC3 50 100 NW	122,90	60,30	-	-

Fonte: Autora (2022).

Para os traços que não foi possível obter a deflexão, foi realizado o mini slump após o fim do ensaio de reologia no viscosímetro (Tabela 8), para entender o quão tixotrópica a pasta é e o quanto de viscosidade ela ganha durante o tempo do ensaio de reologia a ponto do equipamento não conseguir ler os últimos ângulos do ensaio.

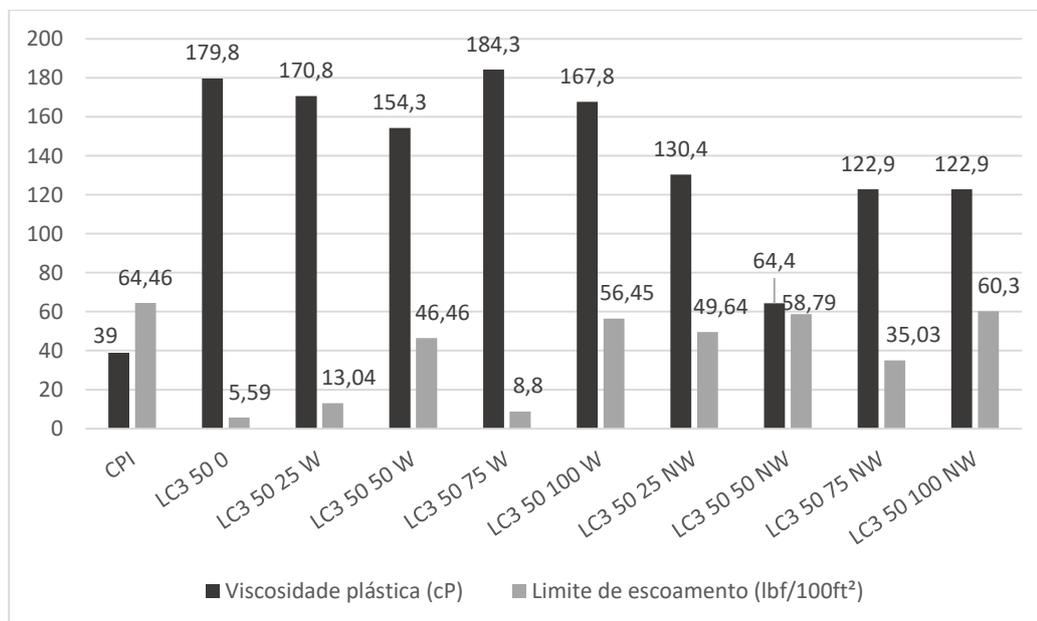
Tabela 8: Diferença do diâmetro de abertura durante a execução do ensaio de reologia.

Traço	Mini slump inicial (cm)	Mini slump final (cm)	Tempo do ensaio (min)
CPI	9,7	-	-
LC3 50 0	10,5	9,2	9
LC3 50 25 W	10,3	9,2	10
LC3 50 50 W	9,6	8,7	8
LC3 50 75 W	10,7	9,6	9
LC3 50 100 W	9,8	8	8
LC3 50 25 NW	9	7,6	6
LC3 50 50 NW	9,4	-	-
LC3 50 75 NW	10,2	-	-
LC3 50 100 NW	9,4	8,1	14

Fonte: Autora (2022).

A viscosidade plástica e limite de escoamento de todos os tipos de cimento produzidos estão apresentados na Gráfico 8.

Gráfico 8: Viscosidade Plástica e Limite de Escoamento.



Fonte: Autora (2022).

Como observado no Gráfico 8, os valores de viscosidade plástica e limite de escoamento não apresentaram um comportamento bem definido. A reologia das pastas de LC³ difere amplamente da pasta de CPI. Com a implementação de MCS, é possível ver um aumento de viscosidade plástica e diminuição do limite de escoamento. A presença do metacaulim proporciona um aumento da tensão de escoamento e da viscosidade plástica, enquanto o calcário tem efeito oposto (MUZENDA *et al.*, 2020)

A reologia é influenciada pelo teor de substituição do clínquer, relação metacaulim:fíler calcário, área superficial e reatividade do metacaulim e pelo teor de substituição do fíler pela CRLA. Com a visualização do gráfico é possível observar que mesmo controlando o teor de superplastificante para tornar as pastas de LC³ com uma boa trabalhabilidade feita a do CPI, elas possuem uma viscosidade muito maior que a do cimento de referência. Isso está inteiramente ligado a tixotropia dessa pasta, devido, principalmente, a reatividade do metacaulim utilizado.

Apesar de ser esperado uma redução da viscosidade das pastas com adição das cinzas (NASCIMENTO, 2014), isso não ocorreu devido aos outros fatores que predominaram, tanto a reatividade do metacaulim, quanto o teor de substituição do clínquer, estando intimamente ligado com a discussão em relação a presença de Materiais Cimentícios Suplementares no Sistema, que demandam mais água.

Devido a discrepância dos resultados de limite de escoamento, não é possível analisar a influência da CRLA para esse parâmetro, porém, todos os traços com cinza não lavada obtiveram LE maior que os traços com utilização de cinza lavada.

Através da análise dessas pastas, entende-se que a argila calcinada/metacaulim é o principal fator contribuinte para o aumento da viscosidade plástica e tensão de escoamento. Já o material com efeito fíler (calcário ou CRLA), apesar de sua menor proporção, reduz um pouco esses parâmetros (MUZENDA *et al.*, 2020) e, portanto, pode ajudar a adequar a trabalhabilidade do LC³.

4.3 Caracterização no estado endurecido

4.3.1 Resistência à compressão

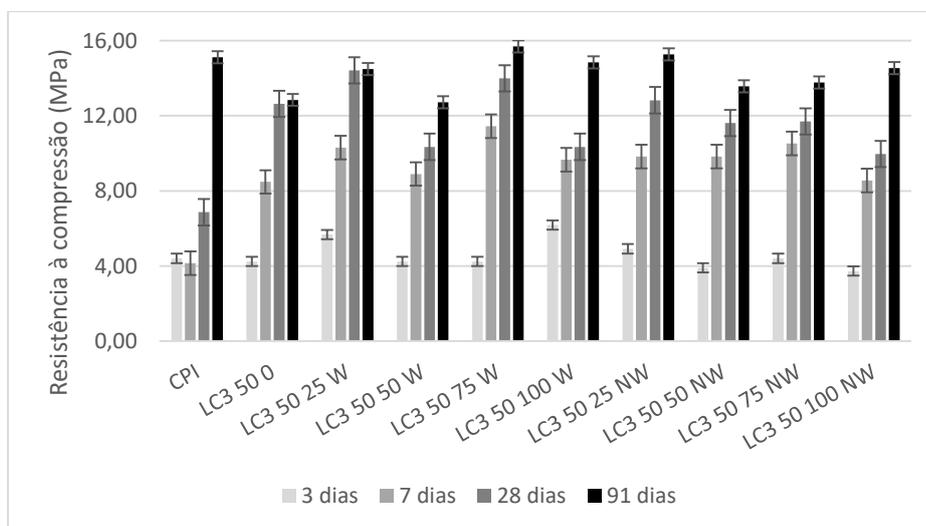
Os resultados de resistência à compressão nas idades de 3, 7, 28 e 91 dias estão dispostos na Tabela 9 e Gráfico 9. Foram moldados 6 corpos de prova para cada idade, onde 1 foi preservado para ensaios *a posteriori* e 5 rompidos. Dentre os 5 corpos-de-prova rompidos, foram excluídos os dois valores mais discrepantes e feita a média dos três restantes. As barras de erros foram definidas pelo desvio padrão.

Tabela 9: Valores de resistência à compressão.

	3 dias	7 dias	28 dias	91 dias
CPI	4,41	4,16	6,87	15,12
LC3 50 0	4,24	8,48	12,64	12,85
LC3 50 25 W	5,68	10,30	14,42	14,49
LC3 50 50 W	4,24	8,90	10,35	12,72
LC3 50 75 W	4,24	11,45	13,99	15,69
LC3 50 100 W	6,19	9,67	10,35	14,84
LC3 50 25 NW	4,92	9,82	12,83	15,26
LC3 50 50 NW	3,90	9,82	11,62	13,57
LC3 50 75 NW	4,41	10,53	11,70	13,78
LC3 50 100 NW	3,73	8,55	9,96	14,54

Fonte: Autora (2022).

Gráfico 9: Resistência à compressão das pastas de cimento.



Fonte: Autora (2022).

Observando os resultados, percebe-se que o CPI não cumpre os requisitos estabelecidos na NBR 16697 (ABNT, 2018), onde aos 3 dias a resistência à compressão deve ser ≥ 8 MPa, aos 7 dias ≥ 15 MPa e aos 28 dias ≥ 25 MPa. Além disso, aos 7 e 28 dias apresentou resistência menor que todos os cimentos LC³. Alguns fatores podem explicar esse comportamento, o principal é que o CPI utilizado foi produzido laboratorialmente, logo as condições utilizadas diferem dos padrões de qualidade dos cimentos fabricados pela indústria, como por exemplo, as condições de moagem, que estão intimamente ligadas com a reatividade do sistema, e conseqüentemente, com a resistência à compressão. É identificado um aumento exponencial de resistência do CPI aos 91 dias, o que não é visto para os outros traços. Esse ganho de resistência pode estar relacionado à atuação da belita, polimorfo estável cuja cinética de reação é mais atuante em idades tardias em relação às outras fases (KOCABA, 2009). Isso pode não ser visto nos traços com MCS, pois o metacaulim mais reativo pode inibir a formação da belita nas idades tardias, decorrente da falta de espaço gerada pelo refinamento de poros (AVET; SCRIVENER, 2018).

Outro fator particular que pode ter interferido em resistências baixas é o efeito do clínquer envelhecido, visto que houve um atraso na realização de todo procedimento experimental da pesquisa e com isso, o clínquer doado ficou armazenado por mais tempo que o usual, podendo ocasionar diminuição de resistência (ROCHA; GONÇALVES; MAIA, 2021).

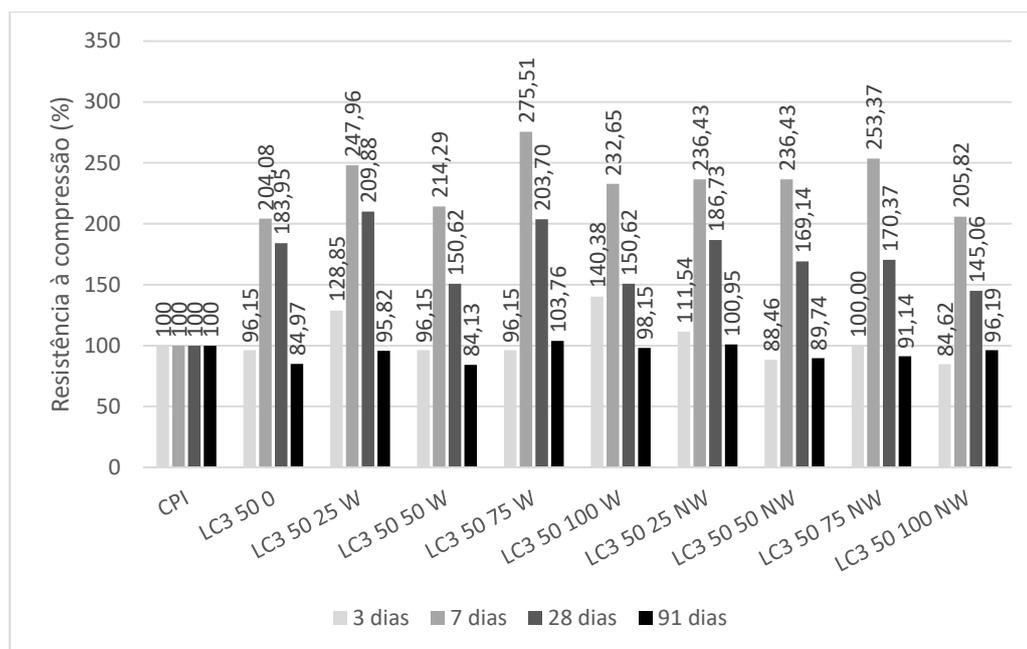
Diante dos resultados de resistência à compressão obtidos verifica-se que aos 3 dias os cimentos LC³ possuem resistências semelhantes ao cimento de referência, assim como os cimentos com cinza incorporada apresentam resistências semelhantes e maiores que o LC³ sem cinza (LC³-50-0) com exceção do LC³-50-50-NW e LC³-50-100-NW. Não há uma linearidade nos resultados em relação ao teor de substituição do fíler calcário pela CRLA, porém todos os traços que possuem CRLA apresentam resultados maiores aos 28 dias, do que visto em (COSTA, 2019) que analisou argamassa com incorporação de cinza de algaroba.

Analisando amplamente, percebe-se melhores resultados desde idades iniciais até as idades tardias dos cimentos com 25 e 75% de substituição de fíler calcário por CRLA, para os dois tipos de cinza utilizadas. Percebe-se um ganho de resistência nas idades tardias, que pode ser associada à formação de C-S-H

secundário, e à formação de compostos carboaluminatos, tendo em vista que estes processos acontecem de forma acentuada em idades mais avançadas (LINS, 2017). Esse aumento de resistência nesses traços pode ser explicado pelo preenchimento dos vazios da estrutura pelas cinzas nas pastas, que provocam maior compacidade (MELO, 2012). Os traços com 100% de substituição pela CRLA não apresentaram resultados satisfatórios, e isso pode estar associado a necessidade da presença do calcário nesse sistema, que precisa ser melhor avaliado.

Na Gráfico 10 estão expostos os resultados de índice de desempenho obtidos pelos cimentos LC³.

Gráfico 10: Índice de desempenho dos cimentos LC³ com CRLA incorporada.



Fonte: Autora (2022).

No que diz respeito ao índice de desempenho das misturas compostas pelos cimentos LC³ com adição de CRLA (lavada e não lavada) é possível notar que com a idade de 3 dias apenas os traços com 25% de substituição (LC³-50-25-W e LC³-50-25-NW), LC³-50-100-W e LC³-50-75-NW superaram a referência, no entanto, com 7 e 28 dias, todos os traços ultrapassaram o índice de desempenho do CPI. Já na idade mais avançada de 91 dias, com o crescimento significativo da

resistência do CPI, apenas o LC³-50-75-W e LC³-50-25-NW obtiveram resistências maiores que as alcançadas pela pasta de referência.

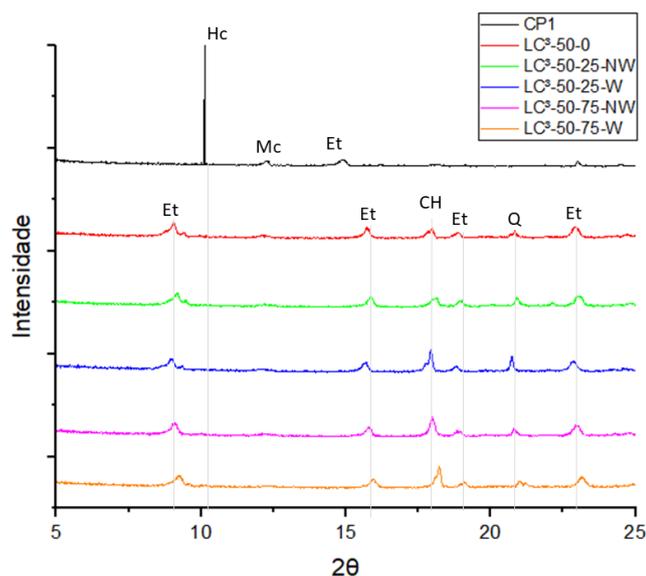
Levantado todos os pontos, percebe-se que 4 traços se sobressaem no que tange a resistência à compressão: LC³-50-25-W, LC³-50-75-W, LC³-50-25-NW e LC³-50-75-NW e por isso serão analisados nos demais ensaios, junto com o cimento de referência (CPI) e com o LC³ sem nenhum teor de cinza (LC³-50-0).

Os 4 traços citados foram os que obtiveram maiores valores de resistência, mesmo que algumas idades tenham tido resultados de resistência à compressão inferiores aos do cimento padrão, alcançaram índice de desempenho maiores que 91%, o que são resultados bastante expressivos, tendo em vista o elevado teor de substituição, e conseqüentemente significativa redução da relação clínquer/cimento.

4.3.2 Difração de Raio – X no estado endurecido

Com os resultados obtidos no ensaio de resistência à compressão, foram selecionados os traços que apresentaram melhor desempenho para analisar o DRX aos 28 dias. Os difratogramas das amostras estão dispostos no Gráfico 11.

Gráfico 11: Difratograma das amostras aos 28 dias.



Et-etringita; Hc-hemicarboaluminato; Mc-Monocarboaluminato; Q - Quartzo; CH-portlandita.

Fonte: Autora (2022).

Os difratogramas apresentaram semelhança aos vistos na literatura em trabalhos com LC³, como Antoni *et al.* (2012), Avet e Scrivener (2018) e Malacarne (2019). Para o CPI um pico de hemicarboaluminato que não foi observado nos outros traços, assim como não foi encontrado na literatura. Em torno desse ângulo é perceptível sempre a presença de picos de baixa intensidade apenas. Isso pode ter ocorrido em decorrência do envelhecimento do clínquer utilizado e pela presença de produtos previamente hidratados. Outra particularidade do DRX foi a ausência de pico de portlandita no CPI, que é comum ser encontrado em outros trabalhos (DHANDAPANI; SANTHANAM, 2017; RODRIGUEZ; TOBON, 2020), e presente em uma baixa intensidade nos outros cimentos.

Já os difratogramas dos cimentos LC³ apresentaram fases de hemicarboaluminatos e etringita, o primeiro devido à reação entre calcário e alumina fornecida pelo metacaulim (MALACARNE, 2019) e o segundo porque o calcário reage com a alumina adicional e evita a dissolução da etringita para dar a fase amorfa de monossulfato (Avet e Scrivener, 2018). A presença de monocarboaluminatos pode está imperceptível, pois esse produto de hidratação só aumenta significativamente após 28 dias (ANTONI *et al.*, 2012).

Em relação ao tipo de filer utilizado, calcário ou CRLA, presente nos cimentos LC³ não é visível nenhuma mudança expressiva na presença ou intensidade dos produtos de hidratação.

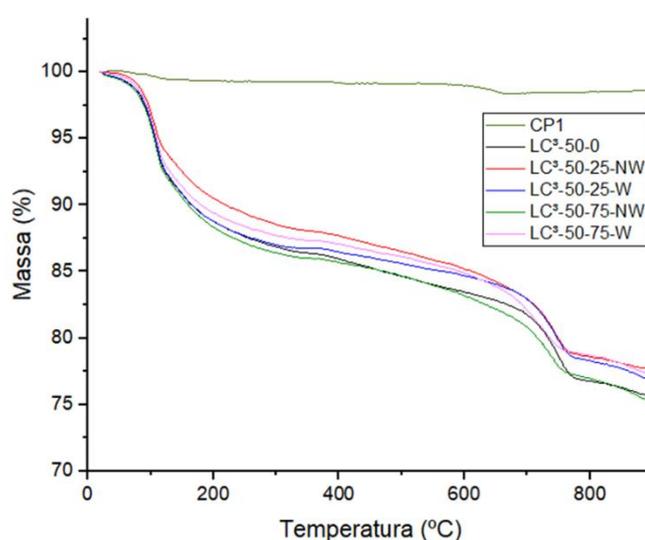
A influência do metacaulim utilizado na pesquisa pode ter interferido na intensidade dos picos aos 28 dias, visto que, por possuir um alto teor de alumina, alta área superficial específica e alta reatividade, ele pode limitar as reações de hidratação por falta de espaço, pois há um rápido preenchimento dos poros nas idades iniciais.

Por fim, mesmo com diferença na intensidade de alguns picos e ausência de outros, houve formação de picos que geralmente são encontrados em um LC³. A alta reatividade do metacaulim utilizado não otimiza o sistema na formação de hidratos (CARDINAUD *et al.*, 2021), logo, pode ser usado um menos reativo. E não houve significativas mudanças no DRX dos traços que possuem CRLA em relação ao LC³-50-0, isso se dá pela semelhança na composição química do calcário com a CRLA.

4.3.3 Análise térmica

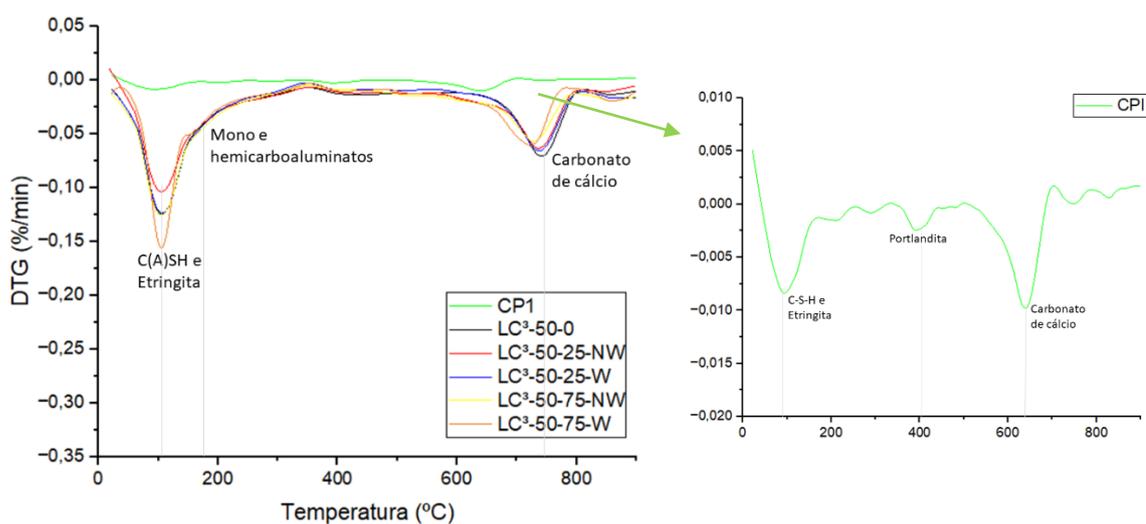
Nos Gráficos 12 e 13 são apresentadas as curvas termogravimétricas e a DTG (derivadas da curva de TG) obtidas para as pastas de cimento aos 28 dias. As amostras foram submetidas a uma variação de temperatura de 30° a 900°C para assim analisar seu comportamento quando submetidas as mudanças físicas e químicas.

Gráfico 12: Curvas de TG das amostras.



Fonte: Autora (2022)

Gráfico 13: DTG das amostras.



Fonte: Autora (2022).

Foram identificados três principais picos de perda de massa, nas temperaturas de aproximadamente 125 °C, 415 °C e 750 °C. Os principais produtos de hidratação decompostos a essas temperaturas identificadas com base na literatura são, respectivamente: o C-S-H e a etringita; a portlandita apenas no CPI, e o carbonato de cálcio (LOTHENBACH *et al.*, 2016; BERNAL *et al.*, 2017).

A água evaporável é liberada no intervalo entre 20°C e 300°C, com isso as fases de hidrato de aluminato de cálcio ficam desidratadas. Etringita (AFt), monocarboaluminato e hemicarboaluminato e monossulfato perdem água a aproximadamente 100 °C, 170 °C e 190 °C, respectivamente (LIN; HAN; WANG, 2020).

É possível observar que as curvas de perda de massa entre os traços de LC³ apresentam comportamentos semelhantes, mesmo ocorrendo variação do teor de CRLA, entretanto, ao comparar com o CPI nota-se uma diferença significativa. De acordo com Melo *et al.* (2018), misturas com cinza lavada devem apresentar perdas de massa mais bem definidas, o que indica maior pureza do material, porém, não se pode concluir isso de acordo com as curvas obtidas, visto que todas as curvas seguiram a mesma tendência e a que mais teve perda de massa foi a do traço que utilizou cinza não lavada (LC³-50-75-NW), o que pode concluir que mesmo utilizando a cinza *in natura* ela não interfere negativamente no comportamento quando a amostra é submetida a uma análise térmica.

Ao analisar as curvas de DTG é possível notar que apenas nos picos têm diferença de intensidade, ao longo da mudança de temperatura eles se comportam de maneira similar. O CPI apresentou picos característicos de carbonato de cálcio, já visto na literatura e picos iniciais de C-S-H/etringita. O pico característico em torno de 400°C e 500°C pode estar associado a desidratação tardia da portlandita devido à atividade pozolânica do metacaulim, que consome parte do CH (LIN; HAN; WANG, 2020).

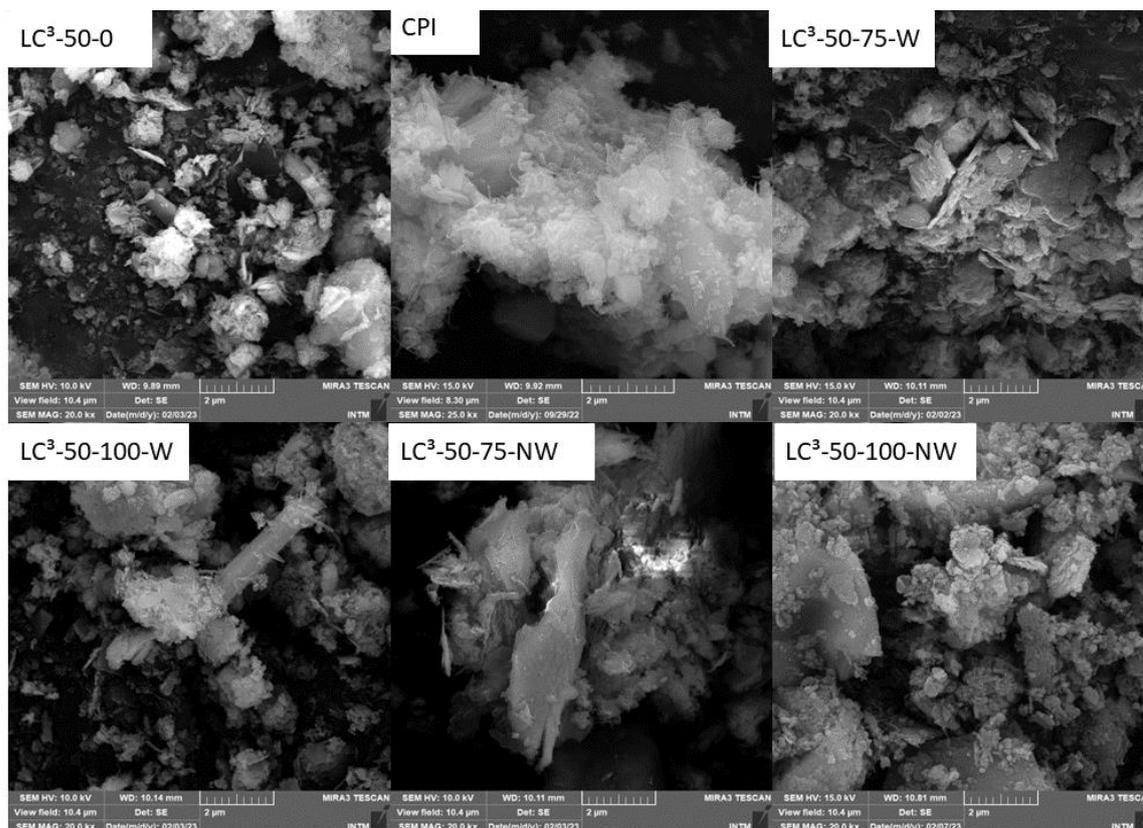
Nos traços de LC³ não foram identificados picos característicos da decomposição da portlandita, o que pode estar relacionado ao gesso extra nos sistemas LC³, uma vez que ele pode combinar com portlandita e alumina reativa de argila calcinada para formar etringita, podendo reduzir ainda mais a portlandita disponível para a reação sinérgica com argila calcinada e calcário (KRISHNAN,

EMMANUEL E BISHNOI, 2019). Isso, juntamente com a atividade pozolânica do metacaulim, podem ter reduzido a quantidade de portlandita.

4.3.4 MEV/EDS

As micrografias das amostras aos 28 dias estão expostas na Figura 17.

Figura 17: Micrografia das amostras aos 28 dias.



Fonte: Autora (2023).

É notório a diferença na morfologia do CPI com os demais cimentos. A densidade nos sistemas com LC³ são maiores que no CPI, devido as reações pozolânicas em junção com o fíler. No CPI é identificado estruturas morfológicas em forma de agulha, que indica a formação de etringita e placas que indicam monossulfato (HAY, LI e CELIK, 2022).

Observa-se uma matriz mais densa nos cimentos com adição de cinza, identificando a presença de C-S-H na morfologia de folha com microestrutura fibrosa e carboaluminato identificado por placas esparsas. Percebe-se também

sutis agulhas que indicam presença de etringita, onde é justificado pois sistemas mais refinados tendem a apresentar um aumento na quantidade desses produtos de hidratação (WANG *et al.*, 2021).

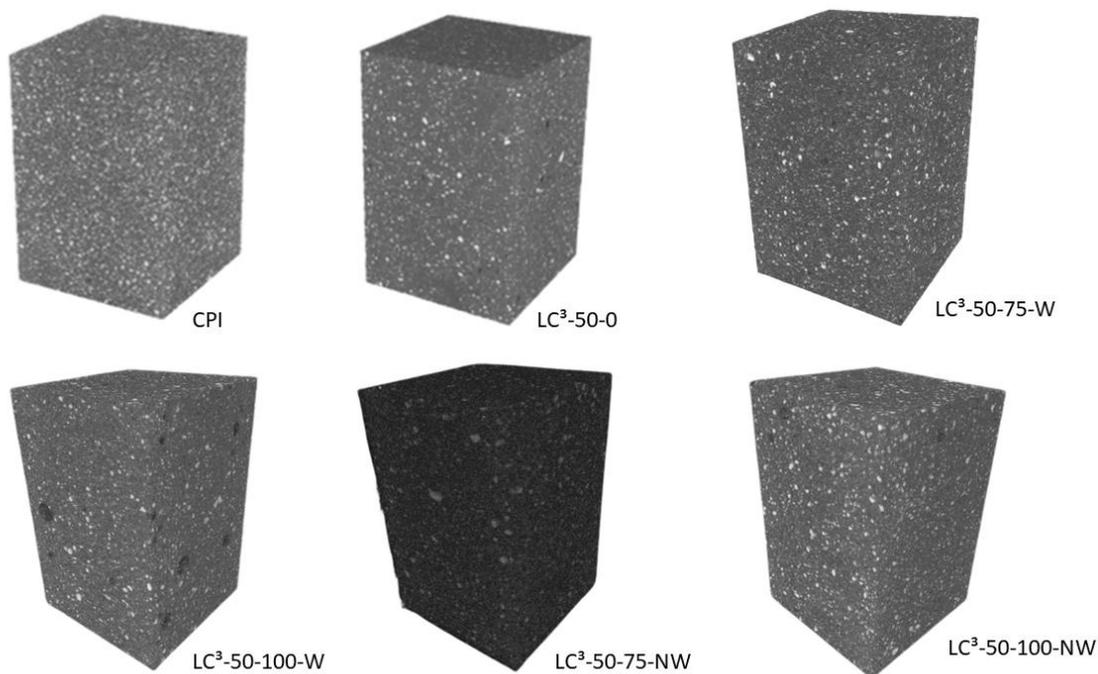
Os sistemas com incorporação de CRLA não lavada apresentam uma quantidade maior de placas esparsas que indicam a presença de carboaluminato. No geral, sistemas LC³ possuem uma matriz de hidratação mais densa, em razão do refinamento dos materiais utilizados, e a presença da cinza não gerou nenhuma mudança nesse comportamento. Outro fator para essa configuração está na escolha do metacaulim utilizado, visto que sua alta área superficial específica, atividade pozolânica e reatividade deste tipo de material contribuem para essas reações, e como a etringita só é formada em idades tardias, ocasionou a limitação do crescimento desse produto de hidratação.

4.3.5 Tomografia 3D Computacional

A partir da análise de desempenho mecânico e comportamento microestrutural dos traços propostos nessa pesquisa, foram selecionadas quatro amostras: duas com substituição parcial de CRLA (LC³-50-75-W e LC³-50-75-NW) visto que essa porcentagem apresentou melhor desempenho que as demais; e duas amostras com substituição total do fíler calcário pela CRLA (LC³-50-100-W e LC³-50-100-NW) afim de observar o empacotamento do sistema sem a presença do fíler comumente usado em sistemas cimentícios. E feito o comparativo com o cimento de referência (CPI) e com o LC³-50-0 sem nenhum teor de CRLA. Todas as amostras aos 28 dias.

Foi selecionado um volume de 10x10x15mm do centro de cada amostra para realização do ensaio. O processamento das imagens foi feito no software ImageJ que resultou em volumes que estão expostos na Figura 17.

Figura 18: Tomografia computadorizada de Raio-X aos 28 dias.



Fonte: Autora (2022)

A presença de poros é detectada pelas regiões mais escuras, pois é uma região com menos densidade, em contrapartida, quanto mais densa é a partícula mais a região fica esbranquiçada. Com isso, mesmo com dificuldade para se obter um CPI de laboratório com uma granulometria ótima, é possível ver a homogeneidade desse sistema aos 28 dias, o que pode indicar que ocorreram reações de hidratação suficientes e favoráveis para a homogeneidade do sistema.

Sabe-se que o metacaulim e o fíler calcário promovem um refinamento de poros, pois são materiais com uma granulometria mais fina que o clínquer, entretanto, na imagem formada do LC³-50-0 é possível observar alguns poros, que podem estar associados ao processo de moldagem dos corpos-de-prova, visto que as dimensões dos mesmos eram muito pequenas e houve dificuldade na sedimentação da pasta, devido o ganho rápido de viscosidade das pastas.

No que diz respeito as pastas com ausência total de fíler calcário é possível ver uma presença maior de poros, que também pode estar associado a moldagem dos corpos-de-prova, mas também corrobora com o fato de que a presença do calcário no sistema é primordial para contribuir com a homogeneidade, com as reações de hidratação e desempenho mecânico no sistema. Também não se pode

descartar que a falha de moagem do CPI pode ter contribuído com a presença de poros nos sistemas LC³.

Observando os traços com 75% de fíler calcário substituído por CRLA, e sendo esses os que obtiveram melhores desempenhos mecânicos em relação as amostras que foram analisadas com o ensaio de tomografia de raio-X, é possível ver uma homogeneidade no sistema e pouca presença de poros, o que demonstra uma sinergia entre o metacaulim, o calcário e a cinza de algaroba no processo de hidratação.

É necessário um aprofundamento de estudo para compreender a interferência da CRLA no sistema no que diz respeito ao refinamento dos poros ao longo das idades de hidratação, pois não há na literatura informações sobre esse processo.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados obtidos nesta pesquisa se apresentaram promissores, uma vez que os LC³ analisados alcançaram um bom desempenho mecânico comparado ao cimento de referência, assim como seu comportamento microestrutural se mostrou em consonância com a literatura. Após realização do estudo das pastas cimentícias confeccionadas com cinza da lenha de algaroba, em substituição parcial e total do fíler calcário, é possível concluir que:

a) As caracterizações químicas e mineralógicas das matérias-primas utilizadas na pesquisa apresentaram-se semelhantes as utilizadas na produção de LC³ internacional e nas pesquisas já realizadas no Brasil. Uma particularidade foi o alto teor de SO₃ encontrado no CPI, maior que o permitido por norma, que pode ser explicado pelas condições de sua produção em laboratório, e com o alto teor de SO₃ encontrado no gesso utilizado.

b) Houve algumas discrepâncias quanto as características físicas das matérias-primas utilizadas em relação as da literatura, porém, com os devidos ajustes são facilmente corrigidas. O critério de moagem utilizado com parâmetro no valor do BLAINE gera algumas questões, e por isso, a junção com outros critérios, como determinar um diâmetro médio, pode trazer resultados mais precisos.

c) Com a utilização de um metacaulim mais reativo e com uma maior área superficial, houve uma demanda maior que a esperada de superplastificante. Sua alta reatividade também influenciou nos ensaios do estado fresco, pois deixou a pasta tixotópica e dificultou a realização dos ensaios de reologia, assim como a moldagem dos corpos-de-prova, pois tornou o adensamento mais complicado de ser realizado com eficiência. Conclui-se que, assim como diz a literatura, não é necessário utilizar um metacaulim com alta pureza para produção de LC³, pois o seu uso pode atrapalhar alguns processos, e não apresenta melhores resultados do que quando utilizado um metacaulim menos reativo e com área superficial menor.

d) Quanto ao efeito da variação nos teores de substituição do fíler calcário pela CRLA, os resultados no geral se mostraram melhores ou com um desempenho bem próximo ao CPI e ao LC³-50-0. O traço com melhor

desempenho mecânico utilizando cinza lavada foi com 75% de substituição: LC³-50-75-W. E o traço com melhor desempenho mecânico utilizando a cinza *in natura* foi com 25% de substituição: LC³-50-25-NW. Confirmando que a lavagem da cinza se torna eficaz a deixando mais pura e com teor de álcali mínimo, assim permitindo um teor maior de substituição no sistema.

e) Microestruturalmente, observou-se comportamento semelhante do LC³ com cinza de algaroba em relação ao LC³-50-0. Mínimas diferenças de perdas de massa foram observadas nas amostras com cinza lavada e não lavada, assim como o DRX apresentou picos característicos já vistos na literatura, corroborando que mesmo com a presença desse resíduo, o sistema LC³ continua eficaz no tocante a isto. Em contrapartida, o CPI apresentou algumas discrepâncias, que podem estar associadas ao clínquer envelhecido usado na pesquisa, como a presença de um pico de hemicarboaluminato detectado no DRX, que não foi visto em nenhum traço de LC³ e nem na literatura. O CPI também apresentou mínima perda de massa quando comparado aos LC³, isso ocorre pelo fato da perda de água livre presente, da perda de água de constituição dos aluminatos, silicatos e sulfoaluminatos, a desidratação do CSH e da portlandita ser bem menor no CPI do que no LC³, como visto no gráfico de TG e DTG.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A seguir estão listadas recomendações para estudos futuros que possam contribuir com os resultados obtidos neste trabalho e fomentar o desenvolvimento da tecnologia LC³:

a) Ajuste do teor de sulfato de cálcio por calorimetria isotérmica a fim de determinar um teor ótimo;

b) Analisar microestruturalmente os cimentos LC³ com cinza incorporada em todas as idades e não apenas aos 28 dias.

c) Utilizar um metacaulim menos reativo para analisar o efeito gerado, principalmente, no estado fresco.

d) Investigar a influência da Cinza de Algaroba na homogeneidade do sistema LC³ e no refinamento dos poros.

e) Realizar Análise de Ciclo de Vida (ACV) e benchmarking na produção do LC³ no Brasil, frente a produção de cimentos tradicionais brasileiros.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AKHLAGHI, O.; AYTAS, T.; TATLI, B.; SEZER, D.; HODAEI, A.; FAVIER, A.; SCRIVENER, K.; MENCELOGLU, Y. Z.; AKBULUT, O. Modified poly(carboxylate ether)-based superplasticizer for enhanced flowability of calcined clay-limestone-gypsum blended Portland cement, *Cement and Concrete Research* 101 (2017) 114-122.

ALLALOU, S.; KHERIBET, R.; BENMOUNAH, A. Effects of calcined halloysite nano-clay on the mechanical properties and microstructure of low-clinker cement mortar. *Case Stud. Constr. Mater.* 10 (2019) e00213.

ANDRADE, T. AVALIAÇÃO DO TIPO DE CURA NAS PROPRIEDADES DE CONCRETOS DE PÓS REATIVOS. Mestre em Engenharia de Construção Civil. programa de pós graduação em engenharia de construção civil. Curitiba, 2015.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM C270-14a: Specification for Mortar for Unit Masonry. West Conshohocken, 2014.

ANDRÉS, L. M. V.; GEORGES, A. M.; ADRIAN, A. D.; FERNANDO, M.H.J.; LOUISE, S.K. Effect of fineness in clinker-calcined clays-limestone cements, *Advances in Cement Research* 27(9) (2015) 546-556.

ANTONI, M. Investigation of cement substitution by blends of calcined clays and limestone. , École Polytechnique Fédérale de Lausanne, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, Lausanne, 2013, p. 223.

ANTONI, M.; ROSSEN, J.; MARTIRENA, F.; SCRIVENER, K. Cement substitution by a combination of metakaolin and limestone, *Pergamon-Elsevier Science Ltd*, pp. 1579-1589. 2012.

ARRAIS, M. S. M. C. Reação álcali-silicato: avaliação do comportamento de agregados graúdos da região metropolitana do Recife frente a diferentes tipos de cimento. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mineral) – Universidade Federal do Pernambuco. Recife. 2011.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 5733/1991 - Cimento Portland de alta resistência inicial. Rio de Janeiro. 1991.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 5736/1991 - Cimento Portland pozolânico. Rio de Janeiro. 1991.

_____ NBR 11578/1991 - Cimento Portland composto. Rio de Janeiro. 1991.

_____ NBR 12653. Materiais pozolânicos - Requisitos. Pozzolanic materials - Requirements. Rio de Janeiro 2015.

_____ NBR 15895: Materiais Pozolânicos - Determinação do teor de hidróxido de cálcio fixado – Método Chapelle modificado . Rio de Janeiro, 2010.

AVET, F.; SCRIVENER, K. Influence of pH on the chloride binding capacity of Limestone Calcined Clay Cements (LC3). *Cement and Concrete Research*, v. 131, p. 106031, 2020.

AVET, F.; SCRIVENER, K. Investigation of the calcined kaolinite content on the hydration of Limestone Calcined Clay Cement (LC3), *Cem. Concr. Res.* 107 (2018) 124–135.

BARBALHO, E. d. A. Estudo da proporção de argila calcinada e filer calcário no cimento LC³ para diferentes teores de substituição. 2018. 70 ff (Dissertação de Mestrado) - Mestrado em Estruturas e Construção Civil, Universidade de Brasília, Brasília.

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

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

BAUER, L. A. F.; *Materiais de Construção*. Rio de Janeiro: LTC, V.1, 5ª Ed., 1994. 488 p.

BENHELAL, E. et al. Global strategies and potentials to curb CO₂ emissions in cement industry. *Journal of cleaner production*, v. 51, p. 142-161, 2013.

BERNAL, S. A.; JUENGER, M. C. G.; KE, XINYUAN.; MATTHES, W.; LOTHEBACH, B.; DE BELIE, N.; PROVIS, J. L. Characterization of supplementary cementitious materials by thermal analysis. *Materials and Structures*, v. 50, n. 1, 2017.

BERRIEL, S. S. et al. Assessment of Sustainability of Low Carbon Cement in Cuba. Cement Pilot Production and Prospective Case. In: *Calcined Clays for Sustainable Concrete*. Springer, Dordrecht, 2015. p. 189-194.

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

BRIKI, Y.; AVET, F.; ZAJAC, M.; BOWEN, P.; BEN, M.; SCRIVENER, K. Understanding of the factors slowing down metakaolin reaction in limestone calcined clay cement (LC³) at late ages, *Cem. Concr. Res.* 146 (2021) 106477.

BULLARD, J.; JENNINGS, H.; LIVINGSTON, R. A.; NONAT, A.; SCHERER, G. W.; SCHWEITZER, J. S.; SCRIVENER, K. L.; THOMAS, J. J. Mechanisms of cement hydration. *Cement and Concrete Research*, v. 41, n. 12, p. 1208-1223, 2011.

CAO Y., et al. The influence of cellulose nanocrystals on the microstructure of cement paste. *Cem Concr Compos* 2016;74:164–73.

CEMBUREAU – THE EUROPEAN CEMENT. The role of cement in the 2050 low carbon economy. (2013) Disponível em: <<http://lowcarboneyconomy.cembureau.eu/uploads/Modules/MCMedias/1380546575335/cembureau---full-report.pdf>>. Acessado em: 09 mar. 2021

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, n. March, 2020.

CYR, M.; TRINH, M.; HUSSON, B.; CASAUX-GINESTET, G. Effect of cement type on metakaolin efficiency., *Cem. Concr. Res.* 64 (2014) 63–72.

DAL MOLIN, D. C. C. Adições minerais. In: ISAIA, G. C. *Concreto: ciência e tecnologia*. São Paulo: IBRACON, v. 2, 2011. Cap. 8.

DAMIDOT, D. et al. Thermodynamic sand cement science. *Cement and Concrete Research*, v. 41, n. 7, p. 679-695, 2011.

DANIELI, S.; SILVA, M. R. C.; MALACARNE, C. S.; MACIEL, V. G.; KIRCHHEIM, A. P. Avaliação do ciclo de vida em argilas calcinadas passíveis de uso em LC³. 6º Encontro Nacional de Aproveitamento de Resíduos na Construção. Belém, Pará. 2020.

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

DIAS, R. P.; SELLA, D. C. N.; SANTOS, A. C. P.; POSSAN, E. Cimento LC³: Emissões, inovações e capacidade de produção no Brasil. *Revista Técnico-Científica do CREA-PR*. v.28. p.113-137. 2022.

DUTTA B.; MAITY S., Role of Blended Cement in Reducing Energy Consumption, *Advanced in cement research*, 2015, p.585.

FERNANDEZ, R.; MARTINERA, 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, n. 1, p. 113-122, 2011.

FERREIRO, S.; CANUT, M.; LUND, J.; HERFORT, D. Influence of fineness of raw clay and calcination temperature on the performance of calcined clay-limestone blended cements. *Applied Clay Science*. V. 169 P. 81–90. 2019.

FRÖHLICH, J. Uso de resíduo cerâmico em cimentos ternários tipo LC³: estudo dos produtos da hidratação. 2019. - Universidade do Vale do Rio dos Sinos, São Leopoldo, Rio Grande do Sul, 2019.

- GARCIA, E. et al. Avaliação da atividade pozolânica dos resíduos de cerâmica vermelha produzidos nos principais polos ceramistas do Estado de S. Paulo. *Cerâmica*, São Paulo, v. 61, n. 358, p. 251-258, 2015.
- HAY, R.; LI, L.; CELIK, K. Shrinkage, hydration, and strength development of limestone calcined clay cement (LC³) with different sulfation levels. *Cement and Concrete Composites*, v. 127, 2022.
- HOLLANDERS, S.; ADRIAENS, R.; SKIBSTED, J.; CIZER, Ö.; ELSEEN, J. Pozzolanic reactivity of pure calcined clays. *Applied Clay Science*, v. 133, p. 552-560, 2016.
- IEA, WBCSD. *Cement Technology Roadmap 2009–Carbon emissions reductions up to 2050*. 2009.
- 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, n. 3, p. 246-262, 2016.
- JUHART, J., DAVID, G.A., SAADE, M.R.M., BALDERMANN, C., PASSER, A., MITTERMAYR, F., Functional and environmental performance optimization of Portland cement-based materials by combined mineral fillers, *Cement and Concrete Research*, 122 (2019), 157-178.
- JUNIOR, E. S. A. Cimentos de baixo impacto ambiental (LC³) a partir dos resíduos caulínicos da Amazônia. Dissertação. Mestrado em Arquitetura e Urbanismo. 150 f. Universidade Federal do Pará. 2020.
- KAREN, S.; FRANÇOIS, A.; HAMED, M.; FRANCO, Z.; JULIEN, S.; WILASINEE, H.; AURÉLIE, F. Impacting factors and properties of limestone calcined clay cements (LC3), *Green Materials* 7(1) (2019) 3-14.
- KHATER, H., M. Influence of Metakaolin on Resistivity of Cement Mortar to Magnesium Chloride Solution. American Society of Civil Engineers, 2011.
- KOCABA, V. Development and evaluation of methods to follow microstructural development of cementitious systems including slags. Ecole Polytechnique Federal de Lausanne, 2009.
- KRISHNAN, S.; BISHNOI, S. A numerical approach for designing composite cements with calcined clay and limestone, *Cem. Concr. Res.* 138 (2020) 106232.
- KRISHNAN, S.; EMMANUEL, A. C.; BISHNOI, S. Hydration and phase assemblage of ternary cements with calcined clay and limestone, *Construction and Building Materials* 222 (2019) 64-72.
- LEITE, F. C. M. Influência do tipo de adição mineral e da dimensão máxima do agregado graúdo no comportamento do concreto auto-adensável. Dissertação

(Mestrado em Engenharia Edificações e Saneamento) – Universidade Estadual de Londrina. Londrina. 2007.

LELOUP, W. A.. Efeito da adição de lodo têxtil e cinzas de lenha gerados no APL de confecções pernambucano em argamassas de cimento portland. 2013. 108 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental) – Universidade Federal de Pernambuco, Caruaru/PE. 2013.

LI, Y. KWAN, A.K.H. Ternary blending of cement with fly ash microsphere and condensed silica fume to improve the performance of mortar. *Cement and Concrete Composites*, v.49, 2014, p.26-35.

LIMA, P. L. F. et al. Manejo de áreas individuais de Algaroba. Projeto Manejo de espécies ameaçadas de extinção e de espécies invasoras, visando à conservação da diversidade biológica brasileira. Petrolina: MMA/PROBIO/Embrapa Semi-Árido, 2005.

LIMA, R. A. P. Concretos auto-adensáveis com incorporação de cinza de madeira da algaroba como fíler alternativo. 2019. 80f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental) – Universidade Federal de Pernambuco, Caruaru/PE. 2019.

LIN, R. S.; HAN, Y.; WANG, X. Y. Macro–meso–micro experimental studies of calcined clay limestone cement (LC3) paste subjected to elevated temperature. *Cement and Concrete Composites*, v. 116, n. November 2020, p. 103871, 2020.

LINS, D.N. Análise da Resistência à Compressão do cimento LC³ e a influência das adições minerais em seu desempenho., ENC/FT/UnB, Mestre em Estruturas e Construção Civil, Faculdade de Tecnologia, Universidade de Brasília, Brasília, 2017, 141 p.

LOUZEIRO, G. R. M. Avaliação do ciclo de vida do cimento: análise do gasto energético do cimento LC3 em comparação aos cimentos portland CP-I e CP-IV. 2018. - Universidade de Brasília, Brasília, [s. l.], 2018.

LUDWIG, H.-M.; ZHANG, W. Research review of cement clinker chemistry. *Cement and Concrete Research*, 78, p. 24-37, 2015/12/01/ 2015.

MALACARNE, C. S. Desenvolvimento e caracterização de cimentos LC³ – Cimentos Ternários a base de Argila Calcinada e Calcário – a partir de matérias primas do Rio Grande do Sul. 2019. 152 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, [S. l.], 2019.

MARAGHECHI, H.; AVET, F.; WONG, H.; KAMYAB, H.; SCRIVENER, K.. Performance of Limestone Calcined Clay Cement (LC3) with various kaolinite contents with respect to chloride transport. *Materials and Structures*, v. 51, n. 5, p. 1–17, 2018.

MARANGU, J. M. Physico-chemical properties of Kenyan made calcined Clay - Limestone cement (LC3). *Case Studies in Construction Materials*, v. 12, p. e00333, 2020.

MARCHETTI, G.; IRASSAR, E. F.; RAHHAL, V. F. Effects of packing density and water film thickness on fresh and hardened properties of ternary cement pastes. *Advances in Cement Research*, v. 32, n. 10, p. 444–455, 2020.

MARINHO, F. A. M. *Natureza e estado dos solos. Mecânica dos solos*. 2016. Disponível em:

https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/1660773/mod_resource/content/1/MEC%20Solos%20-%20Aula%202%20-%20Natureza%20e%20caracteriza%C3%A7%C3%A3o.pdf Acesso em 16/03/2021.

MARINHO, J. F. V. Avaliação dos efeitos da temperatura em concretos auto-adensáveis produzidos com incorporação de cinzas de algaroba geradas no APL do agreste pernambucano como filer calcário alternativo. *Mestre em Engenharia Civil e Ambiental. Núcleo de Tecnologia, Universidade Federal de Pernambuco, Caruaru*, 2019, 88 p.

MARTIRENA, J.F.; SCRIVENER K.L., Development and introduction of a low clinker, low carbon, ternary blend cement in Cuba. *Advances in cement research*, 2015, p.323-329.

MARTIRENA, J. F.; SCRIVENER, K. L. Ecomaterials in low-cost housing. connecting cutting-edge science with the grassroots. In: *Technologies and Innovations for Development*. Springer Paris, 2012. p. 101-111.

MEDEIROS, L. D. Melhoria do comportamento mecânico de um solo estabilizado com cinza da lenha de algaroba. 2023. 106 f. *Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental) – Universidade Federal de Pernambuco, Caruaru/PE*. 2023.

MELO, M.C.S de. Estudo de argamassas adicionadas de cinzas de algaroba geradas no arranjo produtivo local de confecções do agreste pernambucano. 2014. 106 f. *Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental) – Universidade Federal de Pernambuco, Caruaru/PE*. 2012.

MELO, M.; NEVES, G.; MENEZES, R.; FERREIRA, H.; NÓBREGA, A.; MARINHO, E. Cal produzida a partir de cinza de biomassa rica em cálcio, *Cerâmica*. 64 (2018) 318–324.

MISHRA, G.; PARASHAR, A.; BISHNOI, S. Studies on reactivity of limestone-calcined clay cement for sustainable infrastructures. 2017.

MONTGOMERY, D. C. *Design and Analysis of Experiments*. 7 ed. Hoboken, John Wiley & Sons, 2009. 656p.

MOON, G. D. et al. Effects of the fineness of limestone powder and cement on the hydration and strength development of PLC concrete. *Construction and Building Materials*, v. 135, p. 129-136, 2017.

MOREIRA, C. Efeitos do teor de gipsita na microestrutura de pastas de cimento LC³. Doutorado em Estruturas e Construção Civil. Faculdade de Tecnologia. Universidade de Brasília, Brasília, 2020, 184 p.

MOREIRA, C. ; REGO, JHS Efeito do teor de gipsita na resistência à compressão do cimento LC³. *Matéria (Rio de Janeiro)*, 25, 2020.

MOTA, J. R. Atividade pozolânica das cinzas de bagaço de cana de açúcar submetidas à diferentes tratamentos. 2020. 42 f. Trabalho de conclusão de curso (Bacharel em Engenharia Civil) - Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano – campus Rio Verde, 2020.

MOTA, M. H. A. Concreto seco com incorporação de cinzas de madeira de algaroba (*prosopis juliflora*) moldado sob pressão. 2014. 122 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental) - Universidade Federal de Pernambuco, Caruaru/PE. 2014.

MOURA, L. S.. Incorporação de cinzas de algaroba geradas no APL de confecções do agreste pernambucano em concreto betuminoso usinado a quente – CBUQ. 2017. 97 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental) – Universidade Federal de Pernambuco, Caruaru/PE. 2017.

MUZENDA, T. R. et al. The role of limestone and calcined clay on the rheological properties of LC3. *Cement and Concrete Composites*, v. 107, 2020.

NASCIMENTO, J. E. M. F. do. Avaliação dos efeitos da substituição da cal hidratada por cinzas de algaroba em argamassas de revestimento. 2014. 99 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental) – Universidade Federal de Pernambuco, Caruaru/PE. 2014.

NASCIMENTO, J. E. M. F.; SANTOS, H. M. M.; NETO, M. F. S.; JÚNIOR, J. C. C. S. Avaliação das propriedades dos concretos nos estados fresco e endurecido após a adição de cinza de madeira. *Científico* 16 (34) (2016) 129-150.

NASCIMENTO, J.E.F.; NÓBREGA, A.C. V.; FERREIRA, H.C.; NEVES, G.A.; SANTANA, L.N.L. Cinza de biomassa rica em calcário como material carbonático em sistemas cimentícios de base Portland, *Cerâmica*. 65 (2019) 85–91.

NEVILLE, A.M. *Properties of Concrete*. 5. ed. Harlow: Pearson, 2011.

OLIVEIRA, FT Influência do tipo limestone na resistência à compressão de cimentos LC³ . Influência do tipo de resistência à compressão do cimento LC³. 2018. 86 f. f. (Trabalho de conclusão de curso) – Bacharelado em Engenharia Civil, Universidade de Brasília, Brasília.

PARASHAR, A.; BISHNOI, S. Hydration behaviour of limestone-calcined clay and limestone-slag blends in ternary cement, RILEM Tech. Lett. 6 (2021).

PARASHAR, A., KRISHNAN, S., e BISHNOI, S., Testing of suitability of supplementary materials mixed in ternary cements, Advances in cement research, 2015, p.419-425.

PETROBRAS – Ensaio de viscosificante para fluido de perfuração à base de água na exploração e produção de petróleo- Especificação, N-2605, 1998.

PIRES, D. R. Desenvolvimento de argamassas com substituição parcial do cimento portland por cinzas de algaroba geradas do APL (arranjo produtivo local) de confecções pernambucano. Mestre em Engenharia Civil e Ambiental. Núcleo de Tecnologia, Universidade Federal de Pernambuco, Caruaru, 2016, 97 p.

PRIMAVESI, A. C.; PRIMAVESI, O. Características de corretivos agrícolas. São Carlos: Embrapa Pecuária Sudeste, 2004.

PUERTA-FALLA, G., BALONIS, M., LE SAOUT, G., NEITHALATH, N., e SANT, G., The Influence of metakaolin on limestone reactivity in cementitious materials, Advances in cement research, 2015, p.546-556.

RAINE. Process based system models for detecting opportunities and threats – the case of World Cement Production, International Journal of Quality and Service Sciences 8(3) (2016) 1756-669X.

RIBASKI, J; DRUMOND, M. A.; OLIVEIRA, V. R. de; NASCIMENTO, C. E. de S. Algaroba (*Prosopis juliflora*): Árvore de Uso Múltiplo para a Região Semiárida Brasileira. Comunicado Técnico 240. Colombo, p. 1-12. 2009.

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.

ROCHII, A. d. C. d. NL; OLIVEIRA, JM d. Avaliação da resistência à compressão de argamassas com uso de cimento LC³ com diferentes proporções de fíler calcário e argila calcinada. 2017. 80 ff (Trabalho de conclusão de curso) - Bacharelado em Engenharia Civil, Universidade de Brasília, Brasília.

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.

SÁNCHEZ-HERRERO, M. J.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PALOMO, A. Alkaline Hydration Of C₂S and C₃S, J. Am. Ceram. Soc. 99 (2016) 604–611.

SCRIVENER, K.; MARTIRENA, F.; BISHNOI, MAITY, S. Calcined clay limestone cements (LC³), *Cem. Concr. Res.* 114 (2018) 49–56.

SHIROMA, H.P. Estudo do comportamento reológico de suspensões aquosas de bentonita e CMC: influência da concentração de NaCl. 2012, 114p. Dissertação (mestrado de Engenharia química). Universidade de São Paulo, São Paulo.

SIMÃO, L.; LÓH, N. J.; HOTZA, D.; RAUPP-PEREIRA, F.; Labrincha, J. A.; Montedo, O. R. K. Thermal characterization of hydrated eco-friendly clinkers produced from pulp and paper mill waste. *Cerâmica*, 64, p. 311-317, 2018.

SOARES, J. O. Avaliação das propriedades da argamassa com utilização de cimento LC³. Bacharel em Engenharia Civil, Faculdade de Tecnologia, Universidade de Brasília, Brasília, 2018, 79 p.

SPOSITO, R.; MAIER, M.; BEUNTNER, N.; THIENEL, K. C. Evaluation of zeta potential of calcined clays and time-dependent flowability of blended cements with customized polycarboxylate-based superplasticizers, *Constr. Build. Mater.* 308 (2021) 125061.

SREEJITH, K. ABHISHEK, S. SHASHANK, B. Impact of Alkali Salts on the Hydration of Ordinary Portland Cement and Limestone–Calcined Clay Cement, *J. Mater. Civ. Eng.* 33 (2021) 4021223.

QUEIROZ, V. S. Avaliação do ciclo de vida de emissão de CO₂ na indústria do cimento: um estudo comparativo entre o cimento LC3 e o cimento Portland composto. 2018. - Universidade de Brasília, [s. l.], 2018.

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

TIRONI, A.; SCIAN, A. N.; ISAKSAR, E. F. Ternary blended cement with limestone filler and kaolinitic calcined clay, *Calcined Clays for Sustainable Concrete*, Springer, Dordrecht (2015) p. 195-201.

TIRONI, A.; TREZZA M. A.; SCIAN A. N.; IRASSAR E. F. Thermal analysis to assess pozzolanic activity of calcined kaolinitic clays. *J Therm Anal Colorim.* 117:547-556, 2014b.

VIZCAÍNO, A. L. M.; SÁNCHEZ-BERRIEL, S.; DAMAS-CARRERA, A.; PÉREZ-HERNÁNDEZ, K.; SCRIVENER, M.; FERNANDO, H. Effect of fineness in clinker-calcined clays-limestone cements. *Advances in Cement Research*, v. 27, n. 9, p. 546-556, 2015.

WANG, D.; CAIJUN, S.; FARZADNIA, N.; SHI, Z.; JIA, H.; OU, Z., A Review on Use of Limestone powder in Cement-Based Materials: Mechanism, Hydration and Microstructures. *Construction and Building Materials*, 181: 659–72, 2018.

WANG, Q.; LU, Q.; LI, X.; WANG, Z.; LYU, X. Characterization and comparison of the cement produced using clam wreckage and limestone: Cement clinker, freeze–thaw resistance, and hydration products, *Constr. Build. Mater.* 310 (2021) 125219.

WBCSD, World Business Council for Sustainable Development, CSI, Cement Sustainability Initiative. *GNR Projecting CO₂*, 2014.

WONG, H; KWAN, A. Packing density of cementitious materials: part 1 – measurement using a wet packing method . *Materials and Structures* 41: 689 – 701, 2008.

YANG, P.; et al. Simulation of chloride diffusion in fly ash and limestone-calcined clay cement (LC3) concretes and the influence of damage on service-life. *Cement and Concrete Research*, v. 130, p. 106010, 2020.

YU, C. et al. Degradation of calcined clay-limestone cementitious composites under sulfate attack. *RILEM Bookseries*. 2018.

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