



**INSTITUTO LATINO-AMERICANO DE  
TECNOLOGIA, INFRAESTRUTURA E  
TERRITÓRIO (ILATIT)**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO Em  
ENGENHARIA CIVIL (PPG ECI)**

**EFEITO DA DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA EM CIMENTOS LC<sup>3</sup>  
PRODUZIDOS A PARTIR DE MATÉRIAS-PRIMAS DA REGIÃO DE FOZ DO  
IGUAÇU – PR**

**RAQUEL PEDROSO DIAS**

Foz do Iguaçu  
2022



**INSTITUTO LATINO-AMERICANO DE  
TECNOLOGIA, INFRAESTRUTURA E TERRITÓRIO  
(ILATIT)**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO Em  
ENGENHARIA CIVIL (PPG ECI)**

**EFEITO DA DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA EM CIMENTOS LC<sup>3</sup> PRODUZIDOS A  
PARTIR DE MATÉRIAS-PRIMAS DA REGIÃO DE FOZ DO IGUAÇU – PR**

**RAQUEL PEDROSO DIAS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal da Integração Latino-Americana, como requisito à obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil.

Orientador: Prof<sup>a</sup>. Dra. Ana Carolina Parapinski dos Santos

Coorientador: Prof<sup>a</sup>. Dra. Edna Possan

Foz do Iguaçu  
2022

RAQUEL PEDROSO DIAS

**EFEITO DA DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA EM CIMENTOS LC<sup>3</sup> PRODUZIDOS A  
PARTIR DE MATÉRIAS-PRIMAS DA REGIÃO DE FOZ DO IGUAÇU – PR**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal da Integração Latino-Americana, como requisito parcial à obtenção do título de Mestra em Engenharia Civil.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Ana Carolina Parapinski dos Santos  
UNILA

---

Coorientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Edna Possan  
UNILA

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Nayara Soares Klein  
UFPR

---

Prof. Dr. Erich David Rodriguez Martinez  
UFSM

Foz do Iguaçu, 01 de junho de 2022.

Catálogo elaborado pelo Setor de Tratamento da Informação  
Catálogo de Publicação na Fonte. UNILA - BIBLIOTECA LATINO-AMERICANA - PTI

D541e

Dias, Raquel Pedroso.

Efeito da distribuição granulométrica em cimentos LC<sup>3</sup> produzidos a partir de matérias-primas da região de Foz do Iguaçu - PR / Raquel Pedroso Dias. - Foz do Iguaçu, 2022.

142 f.: il., color.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal da Integração Latino-Americana. Instituto Latino-Americano de Tecnologia, Infraestrutura e Território, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Foz do Iguaçu - PR, 2022.

Orientador: Ana Carolina Parapinski dos Santos.

Coorientador: Edna Possan.

1. Materiais Cimentícios Suplementares. 2. LC<sup>3</sup>. 3. Argilas Calcinadas. 4. Calcário. 5. Distribuição Granulométrica. I. Santos, Ana Carolina Parapinski dos. II. Possan, Edna. III. Título.

CDU 666.942.7

## AGRADECIMENTOS

Minha gratidão acima de tudo a Deus pela oportunidade, saúde e discernimento para seguir sempre em frente. Muito obrigada por Teu amparo e cuidado nos momentos mais difíceis.

A minha família, em especial a minha mãe Alaide, obrigada por todo o amparo e por não medir esforços para me proporcionar as melhores condições possíveis e impossíveis em cada momento. Obrigada por sempre acreditarem em mim e entenderem meus momentos de ausência.

À minha orientadora Ana Carolina Parapinski dos Santos e à minha coorientadora Edna Possan. Meu muito obrigado não só por toda a disponibilidade e auxílio durante todas as etapas desse trabalho, mas por terem aberto as portas de suas casas e me recebido com tanto carinho.

À Universidade Federal da Integração Latino-Americana e à Itaipu Binacional por cederem os laboratórios utilizados para caracterização e ensaios dos materiais; à Universidade Federal de Mato Grosso, em especial ao Prof. Dr. Alex Neves Junior, pela realização dos ensaios de calorimetria isotérmica; e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) pelo apoio financeiro.

À toda equipe técnica do laboratório, em especial à Paula Regina dos Santos, Luciano Ari Fiamonzini e Wagner Ferreira. Muito obrigada por todo o auxílio e por sempre me socorrerem nos momentos de complicações.

A todos os novos amigos que conheci em virtude no mestrado, em especial à Dalila Netto Sella que foi minha grande companheira em todos os momentos da pesquisa, bons e ruins; à Gabriela Leite e Eduardo Rigo por sempre estarem dispostos a ouvirem minhas frustrações e toparem qualquer tipo de programação; e à Daiane Mayer, Sheila Lenz e Cristiano Cavalcanti Barros Ribeiro por todos os cafezinhos na sala dos técnicos e pelas risadas entre os momentos de desespero. Nunca me esquecerei dos momentos que passamos juntos e nem do nosso quadro de citações.

Evidentemente que esses poucos parágrafos de agradecimentos não farão jus a todas as pessoas que fizeram parte dessa fase minha vida. Dessa maneira, meu muito obrigada por tudo e por todos que me apoiaram!

*“O único dia fácil foi ontem”*

***U.S. Navy Seals***

## RESUMO

A emissão massiva de CO<sub>2</sub> associada ao cimento Portland faz com que seja necessário o desenvolvimento de cimentos alternativos menos emissivos, sendo o LC<sup>3</sup> (*Limestone Calcined Clay Cement*) um dos materiais com crescente visibilidade nessa questão. Este cimento é fabricado a partir da substituição de até 50% do teor de clínquer por argila calcinada e calcário, materiais com ampla disponibilidade global e menores emissões de CO<sub>2</sub> em relação ao clínquer. Entretanto, o desempenho do LC<sup>3</sup> está diretamente ligado às propriedades das argilas utilizadas e aos parâmetros de moagem adotados, fatores diretamente relacionados às propriedades reológicas, mecânicas e de durabilidade do sistema. Dessa maneira, foi realizado um programa experimental para produzir cimentos LC<sup>3</sup>-50 a partir de argilas disponíveis na região do estudo, avaliando a influência das distribuições granulométricas das matérias-primas constituintes desses cimentos. Para tal, foram coletadas e analisadas 12 argilas, verificando o teor de caulinita e o potencial de utilização em cimentos LC<sup>3</sup>. A argila com maior teor de caulinita e os demais materiais utilizados (clínquer, gipsita e calcário) foram modificados por meio de moagem mecânica para obter a granulometria desejada, totalizando três granulometrias para o clínquer (D<sub>50</sub> de 8, 12 e 18 µm), duas para a argila (D<sub>50</sub> de 6 e 12 µm) e duas para o calcário (D<sub>50</sub> de 3 e 12 µm). Foram fabricados três cimentos convencionais (OPC) com 96,5% de clínquer e 3,5% de gipsita; três misturas de referência (REF) com 55% de OPC e 45% de filler inerte; e sete LC<sup>3</sup>-50, nomeados de acordo com as granulometrias das matérias-primas. Verificou-se que as argilas da região oeste do Paraná possuem teores médios/baixos de caulinita (30% – 45%), porém, as argilas com mais de 40% são consideradas viáveis para a produção de cimentos LC<sup>3</sup>. Todos os LC<sup>3</sup> produzidos apresentaram altas áreas superficiais, elevando a demanda mínima de água e modificando os parâmetros reológicos, especialmente as tensões de escoamento. Os cimentos LC<sup>3</sup> apresentaram menores teores de água combinada que o OPC-12 e consumo de praticamente toda a portlandita aos 28 dias, resultando em matrizes com baixa reserva alcalina (< 2,8 g de CH/g de cimento aos 91 dias de hidratação). Os estudos no estado endurecido indicaram que já aos 7 dias as pastas fabricadas com LC<sup>3</sup> superaram a resistência à compressão das fabricadas com o OPC e com as misturas de referência, entretanto pouca evolução de resistência mecânica é observada após os 28 dias. Por meio deste estudo, constatou-se que é possível produzir cimentos LC<sup>3</sup> com argilas do local de estudo, com emissões de CO<sub>2</sub>/t de cimento 35% inferiores ao OPC. As emissões oriundas dos processos de moagem das matérias-primas têm pouco impacto nas emissões gerais do produto final, fazendo com que seja vantajoso, do ponto de vista de resistência mecânica, a moagem extra de clínquer, argila calcinada e calcário.

**Palavras-chave:** Materiais Cimentícios Suplementares. LC<sup>3</sup>. Argilas calcinadas. Calcário. Distribuição Granulométrica.

## ABSTRACT

The massive emission of CO<sub>2</sub> associated with Portland cement make it necessary to develop less emissive alternative cement, with LC<sup>3</sup> (Limestone Calcined Clay Cement) being one of the materials with increasing visibility in this area. This cement is manufactured by replacing up to 50% of the clinker content with calcined clay and limestone, materials with wide global availability and lower CO<sub>2</sub> emissions compared to clinker. However, the LC<sup>3</sup> performance is linked to the properties of the clays used and the grinding parameters adopted, factors directly related to rheology, mechanical strength and durability properties of the system. An experimental program was carried out to produce LC<sup>3</sup>-50 cements from clays available in the study region, evaluating the influence of PSD of constituent raw materials. 12 clays were collected and analyzed, verifying the kaolinite content and the potential for use in LC<sup>3</sup> cements. The clay with the highest kaolinite content and the other materials used (clinker, gypsum and limestone) were modified by mechanical grinding to obtain the desired PSD, totaling three PSD for the clinker (D<sub>50</sub> of 8, 12 and 18 μm), two for calcined clay (D<sub>50</sub> of 6 and 12 μm) and two for limestone (D<sub>50</sub> of 3 and 12 μm). Three ordinary cements (OPC) were manufactured with 96.5% clinker and 3.5% gypsum; three reference mixtures (REF) with 55% OPC and 45% filler inert; and seven LC<sup>3</sup>-50, named according to PSD of the raw materials. It was found that the clays from the western region of Paraná have medium/low levels of kaolinite (30% - 45%), however, clays with more than 40% are considered viable for LC<sup>3</sup> cements production. All LC<sup>3</sup> produced presented high specific surface, increasing the minimum water demand and modifying the rheological parameters, especially the yield stresses. The LC<sup>3</sup> cements showed lower bound water contents than OPC-12 and consumption of practically all portlandite at 28 days, resulting in matrices with low alkaline reserve (< 2.8 g CH/g of cement at 91 days of hydration). Studies in the hardened state indicated that after 7 days the pastes made with LC<sup>3</sup> surpassed the compressive strength of those made with OPC and with the reference mixtures, however little evolution of mechanical strength is observed after 28 days. Through this study, it was found that it is possible to produce LC<sup>3</sup> cements with clays from the study site, with CO<sub>2</sub>/t of cement emissions 35% lower than the OPC. Emissions from raw material grinding processes have little impact on the overall emissions of the final product, making extra grinding of clinker, calcined clay and limestone advantageous from a mechanical strength point of view.

**Key words:** Supplementary Cementitious Materials. LC<sup>3</sup>. Calcined clays. Limestone. Particle Size Distribution.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Comparação entre a produção de cimento e aço cru com a população mundial.....	23
Figura 2.2 – Diagrama ternário (a) da composição química dos MCS e (b) do sistema de fases hidratadas .....	25
Figura 2.3 – Evolução da substituição de clínquer por MCS .....	26
Figura 2.4 – Disponibilidade mundial estimada dos principais MCS .....	27
Figura 2.5 – Estruturas cristalinas das argilas cauliníticas, ílticas e montmoriloníticas .....	31
Figura 2.6 – Resistências à compressão de argamassas de LC <sup>3</sup> -50 em função do teor de caulinita .....	32
Figura 2.7 – Resistência à compressão de argamassas de LC <sup>3</sup> -50 contendo argilas com 50,30% de caulinita e diferentes temperaturas de calcinação .....	35
Figura 2.8 – Curva de hidratação do cimento Portland convencional .....	37
Figura 2.9 – Composição das fases de cimento Portland convencional e LC <sup>3</sup> -50 (50,3% de caulinita) aos 3 e 28 dias de hidratação .....	37
Figura 2.10 – Resultados de porosimetria por intrusão de mercúrio em cimento Portland convencional (PC) e LC <sup>3</sup> aos a) 3 dias e b) 28 dias .....	39
Figura 2.11 – Mudanças de comprimento em barras de argamassa expostas a uma solução de sulfato a a) 20°C e b) 5 °C .....	39
Figura 3.1 – Curvas de fluxo de calor (W/g de clínquer) obtidas por calorimetria isotérmica do estudo inicial .....	42
Figura 3.2 – Curvas de calor acumulado (J/g de clínquer) obtidas por calorimetria isotérmica do estudo inicial .....	42
Figura 3.3 – Fluxograma das etapas de pesquisa.....	45
Figura 3.4 – Locais de coleta das argilas e do clínquer .....	47
Figura 3.5 – Perfil da temperatura durante a calcinação das argilas.....	48
Figura 3.6 – Recipientes cerâmicos utilizados para a calcinação das argilas .....	48
Figura 3.7 – Clínquer em seu estado original.....	49
Figura 3.8 – Calcário em seu estado original .....	49
Figura 3.9 – Gipsita em seu estado original .....	49
Figura 3.10 – Moinho de bolas e barras Sonnex SL34 - E.....	51

Figura 3.11 – Aditivo de moagem Propilenoglicol.....	51
Figura 3.12 – Tempos de moagem necessários para a obtenção das faixas granulométricas desejadas.....	51
Figura 3.13 – Molde utilizado no ensaio de mini-slump.....	58
Figura 3.14 - Reômetro e instrumentação dos ensaios de reometria.....	61
Figura 3.15 – Protocolo reológico adotado: Teste de fluxo em três etapas .....	62
Figura 4.1 – Curvas de TGA/DTG das argilas de (a) Foz do Iguaçu e (b) Itaipulândia, Medianeira e São Miguel do Iguaçu .....	65
Figura 4.2 – Colorações e teores de caulinita das argilas.....	66
Figura 4.3 – Curvas de TGA/DTG da argila selecionada (AFI01) em seu estado natural e calcinado .....	67
Figura 4.4 – Curvas de TGA/DTG do clínquer, calcário, gipsita e material inerte .....	69
Figura 4.5 – Difratogramas das matérias-primas .....	70
Figura 4.6 – Curvas de distribuição granulométrica das matérias-primas.....	71
Figura 4.7 – Curvas de razão de vazios ( $u$ ) e concentração de sólidos ( $\varphi$ ) das matérias-primas .....	73
Figura 4.8 – Curvas granulométricas dos cimentos e misturas de referências fabricados.....	77
Figura 4.9 – Regressões lineares de $V_W/V_P$ X Espalhamento relativo .....	80
Figura 4.10 – Coeficiente de deformação dos cimentos e misturas de referência .....	81
Figura 4.11 – Demanda mínima de água dos cimentos e misturas de referência.....	82
Figura 4.12 – Comparação entre a demanda de água e a área superficial mensurada pelos métodos de (a) Blaine e (b) BET .....	83
Figura 4.13 – Água necessária para a fabricação das pastas de consistência normal (% em massa).....	84
Figura 4.14 – Tempos de início e fim de pega.....	85
Figura 4.15 – Curvas TGA e DTG das pastas produzidas com OPC-12 aos 1, 7, 28 e 91 dias de hidratação .....	87
Figura 4.16 – Curvas DTG das pastas produzidas com as misturas de referência e cimentos LC <sup>3</sup> aos 1, 7, 28 e 91 dias de hidratação. Picos indicados: 1 – C-S-H/C-A-S-H e E; 2 – Hc e Mc; 3 – CH; 4 – C.....	88
Figura 4.17 – Água combinada (g/100 g de cimento anidro).....	90
Figura 4.18 – Portlandita/hidróxido de cálcio (g/100 g de cimento anidro).....	91
Figura 4.19 – Curvas de fluxo de calor em W/g de cimento anidro obtidas por	

calorimetria isotérmica .....	92
Figura 4.20 – Curvas de fluxo de calor em W/g de clínquer obtidas por calorimetria isotérmica .....	92
Figura 4.21 - Curvas de calor acumulado em J/g de cimento anidro obtidas por calorimetria isotérmica .....	92
Figura 4.22 - Curvas de calor acumulado em J/g de clínquer obtidas por calorimetria isotérmica .....	92
Figura 4.23 – Espalhamento de Kantro para as pastas preparadas com relação a/c = 0,60 .....	97
Figura 4.24 – Compilado das curvas de Tensão de cisalhamento x Taxa de cisalhamento para as pastas preparadas com a/c = 0,60 .....	98
Figura 4.25 – Comparativo entre demanda mínima de água ( $\beta$ ) e tensão de escoamento (a) estática e (b) dinâmica para as pastas produzidas com a/c = 0,60 .	99
Figura 4.26 – Comparativo entre o espalhamento de Kantro e tensão de escoamento para as pastas produzidas com a/c = 0,60 .....	99
Figura 4.27 – Comparativo entre o espalhamento de Kantro, demanda mínima de água e viscosidade plástica para as pastas produzidas com a/c = 0,60 .....	100
Figura 4.28 – Influência da finura do clínquer na tensão de escoamento das pastas produzidas com a/c = 0,60 .....	100
Figura 4.29 – Influência da finura do clínquer na viscosidade plástica e índice tixotrópico das pastas produzidas com a/c = 0,60.....	101
Figura 4.30 – Influência da finura da argila calcinada e calcário na tensão de escoamento das pastas produzidas com a/c = 0,60 .....	102
Figura 4.31 – Influência da finura da argila calcinada e calcário na viscosidade plástica e índice tixotrópico das pastas produzidas com a/c = 0,60 .....	102
Figura 4.32 – Espalhamento de Kantro antes e depois dos ensaios reológicos para as pastas preparadas com relação água/cimento = 0.48.....	105
Figura 4.33 – Curvas de Tensão de cisalhamento x Taxa de cisalhamento para as pastas preparadas com a/c = 0,48 e aditivo superplastificante .....	106
Figura 4.34 – Comparativo entre demanda mínima de água ( $\beta$ ) e (a) tensão de escoamento estática e (b) tensão de escoamento dinâmica para as pastas produzidas com a/c = 0,48 e aditivo superplastificante.....	107
Figura 4.35 – Comparativo entre o espalhamento de Kantro e tensão de escoamento estática e dinâmica aos 7 minutos para as pastas produzidas com a/c = 0,48 e aditivo	

superplastificante .....	107
Figura 4.36 – Comparativo entre a demanda mínima de água e viscosidade plástica para as pastas produzidas com $a/c = 0,48$ e aditivo superplastificante.....	107
Figura 4.37 – Tensões de escoamento estáticas das pastas produzidas com $a/c = 0,48$ e aditivo superplastificante .....	108
Figura 4.38 – Tensões de escoamento dinâmicas das pastas produzidas com $a/c = 0,48$ e aditivo superplastificante .....	108
Figura 4.39 – Viscosidade plástica das pastas produzidas com $a/c = 0,48$ e aditivo superplastificante .....	109
Figura 4.40 - Índice tixotrópico das pastas produzidas com $a/c = 0,48$ e aditivo superplastificante .....	110
Figura 4.41 – Resistência à compressão das pastas com $a/c = 0,48$ aos 7, 28, 63 e 91 dias de hidratação .....	112
Figura 4.42 – Coeficientes de performance calculados com base nas pastas produzidas.....	115

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Parâmetros de tratamento das argilas e proporções de LC <sup>3</sup> utilizadas, levantamento realizado na literatura .....	33
Tabela 3.1 – Composição dos cimentos utilizados para a determinação do teor de gipsita.....	42
Tabela 3.2 – Resumo dos parâmetros calculados dos ensaios de determinação da pasta de consistência normal, tempo de pega e calorimetria isotérmica dos estudos iniciais .....	43
Tabela 3.3 – Intervalos de D <sub>50</sub> objetivados para cada uma das faixas granulométricas .....	50
Tabela 3.4 – Ensaios de caracterização realizados nos materiais .....	52
Tabela 3.5 – Procedimento do ensaio de concentração de sólidos de acordo com Wong e Kwan (2008).....	54
Tabela 3.6 – Descrição dos cimentos e misturas de controle que foram produzidos	55
Tabela 3.7 – Ensaios a serem realizados nos cimentos em estado anidro .....	56
Tabela 3.8 – Ensaios realizados em pastas .....	57
Tabela 3.9 – Resumo dos processos e respectivas emissões considerados para o cálculo de CO <sub>2eq</sub> dos cimentos produzidos .....	64
Tabela 4.1 – Composição química (%) obtida por FRX e massa específica das matérias-primas.....	68
Tabela 4.2 – Estimativa dos principais compostos do clínquer por meio da metodologia proposta pela ASTM C150 (ASTM, 2020) .....	68
Tabela 4.3 – Características físicas das matérias-primas .....	71
Tabela 4.4 - Razão de vazios e densidade de empacotamento das matérias-primas .....	74
Tabela 4.5 – Composição (em massa) dos cimentos e misturas de referência fabricados.....	75
Tabela 4.6 – Características químicas dos cimentos e misturas de referência fabricados* .....	76
Tabela 4.7 – Características físicas dos cimentos e materiais de referência fabricados .....	76
Tabela 4.8 – Densidades de empacotamento teóricas calculadas através do MEC .	79

Tabela 4.9 – Parâmetros de importância do coeficiente de deformação ( $EP$ ) e demanda mínima de água ( $\beta$ ).....	83
Tabela 4.10 – Resumo dos parâmetros calculados dos ensaios calorimetria isotérmica .....	93
Tabela 4.11 – Localização dos picos e tempo de depleção dos sulfatos após o pico de silicatos (P1).....	94
Tabela 4.12 – Propriedades reológicas das pastas preparadas com $a/c = 0,60$ .....	96
Tabela 4.13 – Parâmetros de importância dos parâmetros reológicos das pastas produzidas com $a/c = 0,60$ .....	103
Tabela 4.14 – Teores de aditivo e espalhamentos das pastas preparadas com $a/c = 0,48$ .....	104
Tabela 4.15 – Emissões de $CO_{2eq}$ por tonelada de cimento produzido .....	114

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>18</b>
1.1 OBJETIVOS DA PESQUISA .....	20
1.2 JUSTIFICATIVA.....	21
1.3 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO.....	22
<b>2. CIMENTO E MATERIAIS CIMENTÍCIOS SUPLEMENTARES .....</b>	<b>23</b>
2.1 IMPACTO DA PRODUÇÃO DE CIMENTO.....	23
2.2 UTILIZAÇÃO DE MATERIAIS CIMENTÍCIOS SUPLEMENTARES (MCS) .....	24
2.2.1 Composição química dos Materiais Cimentícios Suplementares .....	24
2.2.2 Disponibilidade dos Materiais Cimentícios Suplementares .....	26
2.2.3 Uso de Materiais Cimentícios Suplementares no Brasil .....	28
2.3 CIMENTO LC <sup>3</sup> - LIMESTONE CALCINED CLAY CEMENT .....	29
2.3.1 Calcário .....	30
2.3.2 Argilas calcinadas.....	31
2.3.3 Cinética da Hidratação .....	36
2.3.4 Propriedades Mecânicas e de Durabilidade .....	38
2.4 RESUMO DO CAPÍTULO .....	40
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>42</b>
3.1 DEFINIÇÃO DO PROJETO DE EXPERIMENTO.....	45
3.2 SELEÇÃO, BENEFICIAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS.....	46
3.2.1 Argilas.....	46
3.2.2 Demais materiais.....	48
3.2.3 Moagem das matérias-primas .....	49
3.2.4 Caracterização dos materiais .....	52
3.2.4.1 <i>Granulometria a Laser</i> .....	52
3.2.4.2 <i>Área Específica BET</i> .....	52
3.2.4.3 <i>Difração de Raios-X</i> .....	53
3.2.4.4 <i>Termogravimetria</i> .....	53
3.2.4.5 <i>Concentração de sólidos</i> .....	53
3.3 FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS CIMENTOS E MISTURAS DE CONTROLE .....	54
3.3.1 Análises no estado anidro .....	56
3.3.2 Caracterização dos cimentos .....	56
3.3.2.1 <i>Demanda de água</i> .....	57
3.3.2.2 <i>Determinação da pasta de consistência normal e tempos de pega</i> .....	58

3.3.2.3 Termogravimetria .....	58
3.3.2.4 Calorimetria Isotérmica .....	59
3.4 REOMETRIA ROTACIONAL .....	59
3.5 PASTAS NO ESTADO ENDURECIDO .....	63
3.6 EMISSÕES.....	63
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>65</b>
4.1 SELEÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E BENEFICIAMENTO DAS MATÉRIAS-PRIMAS .....	65
4.1.1 Moagem das matérias-primas .....	70
4.1.2 Concentração de sólidos e densidade de empacotamento das matérias-primas .....	72
4.2 FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS CIMENTOS .....	75
4.2.1 Análises no estado anidro .....	75
4.2.2 Capacidade de empacotamento teórica dos cimentos anidros .....	78
4.2.3 Demanda de água.....	80
4.2.4 Pasta de consistência normal e tempos de início e fim de pega .....	83
4.2.5 Termogravimetria (TG) .....	87
4.2.6 Calorimetria Isotérmica.....	91
4.3 ESTUDOS REOLÓGICOS .....	95
4.3.1 Pastas preparadas com relação a/c = 0,60 .....	95
4.3.2 Pastas preparadas com relação a/c = 0,48 .....	103
4.3.2.1 Tensão de escoamento .....	108
4.3.2.2 Viscosidade plástica .....	109
4.3.2.3 Índice tixotrópico .....	110
4.4 PASTAS NO ESTADO ENDURECIDO .....	111
4.5 EMISSÕES DE CO <sub>2</sub> EQ.....	113
<b>5. CONCLUSÕES .....</b>	<b>116</b>
5.1 QUALIDADE DAS ARGILAS DE FOZ DO IGUAÇU E REGIÃO .....	116
5.2 INFLUÊNCIA DAS GRANULOMETRIAS NAS PROPRIEDADES CARACTERÍSTICAS DOS CIMENTOS .....	116
5.3 INFLUÊNCIA DAS GRANULOMETRIAS NAS PROPRIEDADES REOLÓGICAS .....	117
5.4 PROPRIEDADES NO ESTADO ENDURECIDO .....	118
5.5 EMISSÕES.....	119
5.6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS .....	119
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>120</b>

<b>APÊNDICE A – LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO DA GRANULOMETRIA DOS COMPONENTES DO CIMENTO LC<sup>3</sup> .....</b>	<b>134</b>
<b>APÊNDICE B – CURVAS DE DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DAS MATÉRIAS-PRIMAS.....</b>	<b>137</b>
<b>APÊNDICE C – COMPILADO DAS CURVAS DE RAZÃO DE VAZIOS E CONCENTRAÇÃO DE SÓLIDOS DAS MATÉRIAS-PRIMAS .....</b>	<b>138</b>
<b>APÊNDICE D – COMPILADO DAS CURVAS DE <math>V_w/V_p</math> X ESPALHAMENTO RELATIVO E RESULTADOS DO ENSAIO DE MINI-SLUMP .....</b>	<b>139</b>
<b>APÊNDICE E – CURVAS TGA DAS PASTAS PRODUZIDAS AOS 1, 7, 28 E 91 DIAS DE HIDRATAÇÃO.....</b>	<b>141</b>
<b>APÊNDICE F – CURVAS DE TENSÃO DE CISALHAMENTO X TAXA DE CISALHAMENTO PARA AS PASTAS PREPARADAS COM A/C = 0,60 .....</b>	<b>142</b>
<b>APÊNDICE G – PROPRIEDADES REOLÓGICAS DAS PASTAS PREPARADAS COM A/C = 0,48 E ADITIVO SUPERPLASTIFICANTE.....</b>	<b>143</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Nos últimos 65 anos a produção de cimento Portland aumentou praticamente 34 vezes, sendo previsto um aumento exponencial nos próximos anos, principalmente em países em desenvolvimento (SCRIVENER; JOHN; GARTNER, 2018). A indústria cimenteira é considerada atualmente uma das mais poluentes no âmbito industrial, sendo responsável por 5 – 8% das emissões totais de CO<sub>2</sub> (HOSSAIN et al., 2018; IEA, 2009; OLIVIER; JANSSENS-MAENHOUT; PETERS, 2012), atingindo 2,5 Gt de CO<sub>2</sub> em 2014 (IEA, 2020). Estima-se que 60% dessas emissões na fabricação do cimento Portland sejam oriundas do processo de clínquerização, sendo os outros 40% provenientes dos processos de queima de combustíveis e moagem (SCRIVENER, 2014; SKIBSTED; SNELLINGS, 2019).

A emissão massiva de CO<sub>2</sub> associada ao cimento Portland convencional aliada às estratégias de mitigação estabelecidas pelo *Cement Technology Roadmap* (IEA, 2009) fizeram com que, nos últimos anos, a indústria do cimento e inúmeros pesquisadores voltassem sua atenção para o desenvolvimento de novos cimentos com menores teores de clínquer a partir da utilização de materiais cimentícios suplementares (MCS) (JUENGER; SNELLINGS; BERNAL, 2019; SCRIVENER, 2014). Contudo, os MCS convencionais já normatizados em diversos países, como a escória de alto forno e as cinzas volantes, não possuem potencial produtivo para suprir as demandas da indústria cimenteira (CANCIO DÍAZ et al., 2017; SCRIVENER; JOHN; GARTNER, 2018).

Partindo da disponibilidade de materiais para atender às necessidades da indústria da construção, o cimento de argila calcinada e calcário (LC<sup>3</sup> – *Limestone Calcined Clay Cement*) tem se mostrado como uma abordagem promissora na busca por cimentos com menores teores de clínquer em virtude da alta disponibilidade dos materiais utilizados (AVET; LI; SCRIVENER, 2018; SCRIVENER et al., 2018; SHARMA et al., 2021). O cimento LC<sup>3</sup> é fabricado por meio da mistura ternária de clínquer, argila calcinada e calcário, além da adição de uma fonte de sulfato de cálcio, sendo chamada de LC<sup>3</sup>-50 a composição mais eficiente contendo 50% de clínquer, 30% de argila calcinada, 15% de calcário e 5% de gipsita (AVET et al., 2016; FAVIER et al., 2018; SCRIVENER; FAVIER, 2015). Essa combinação apresenta bons resultados em função da sinergia que acontece entre o calcário e argila no meio cimentício (DHANDAPANI; SANTHANAM, 2017).

Durante a hidratação do cimento LC<sup>3</sup> ocorrem reações adicionais em comparação ao cimento Portland convencional, sendo o teor de caulinita e a reatividade da

argila alguns dos principais fatores que controlam a eficiência e as propriedades mecânicas da mistura (DHANDAPANI et al., 2018a). Diversas pesquisas já demonstraram que as argilas caulínicas possuem maior reatividade do que as ílticas e montmoriloníticas em função da sua organização atômica e relação 1:1 entre Si e Al (FERNANDEZ; MARTIRENA; SCRIVENER, 2011; FERREIRO; HERFORT; DAMTOFT, 2017; SCRIVENER; FAVIER, 2015), pois quando calcinadas a 600 – 800 ° C produzem uma fase amorfa altamente reativa, o metacaulim (AVET et al., 2016; DHANDAPANI et al., 2018a; SCRIVENER; FAVIER, 2015).

A utilização de argilas calcinadas com altos teores de caulinita é extremamente benéfica para a reatividade de cimentos, entretanto é inviável do ponto de vista econômico e operacional. Dificilmente se encontram na natureza depósitos altamente puros de argila caulínica, e como esse material é empregado na indústria de cerâmica e papel, pode atingir valor de comercialização três vezes superior que o cimento (ALUJAS et al., 2015; AVET et al., 2016). Por essa razão, diversos estudos já avaliaram o potencial de argilas com menores graus de pureza, chegando à conclusão de que a partir de 40% de caulinita em sua composição, a argila é considerada apta para a sua aplicação em LC<sup>3</sup> (AVET; LI; SCRIVENER, 2018; SÁNCHEZ BERRIEL et al., 2015, 2016; SCRIVENER et al., 2018).

Além da utilização de cimentos com menores teores de clínquer, o controle do empacotamento de partícula em pastas, argamassas e concretos também pode ser benéfico do ponto de vista sustentável (DAMINELI; PILEGGI; JOHN, 2017). O conceito de empacotamento de partículas em sistemas granulares já é discutido há mais de cem anos, sendo muito utilizado na indústria do concreto pois, diferentemente dos métodos de dosagem tradicionais, alguns métodos de empacotamento permitem a consideração de quaisquer materiais particulados à mistura, incluindo adições minerais finas e resíduos (CAMPOS; KLEIN; MARQUES FILHO, 2020; ROQUIER, 2019). A otimização dos agregados e das granulometrias dos materiais leva a uma densificação da matriz da argamassa ou concreto através da diminuição de vazios, da quantidade necessária de pasta e, conseqüentemente, de cimento (FENNIS; WALRAVEN, 2012; HOSSAIN et al., 2018). Além disso, é possível diminuir o teor de água da mistura – mantendo os parâmetros reológicos adequados – ocasionando um aumento da resistência mecânica e um aumento na eficiência do uso do cimento (DAMINELI et al., 2010; DAMINELI; PILEGGI; JOHN, 2017).

Assim, em função da importância das propriedades da argila calcinada no

cimento LC<sup>3</sup> e da necessidade de uso de materiais locais a fim de diminuir a emissão de CO<sub>2</sub> ligada ao transporte dos mesmos, é fundamental uma análise criteriosa das propriedades dos materiais disponíveis localmente. Dessa maneira, essa pesquisa investigou as propriedades das argilas da região de Foz do Iguaçu, analisando a potencialidade de utilização das mesmas na fabricação de cimentos LC<sup>3</sup>. Os cimentos foram fabricados a partir de diferentes distribuições granulométricas das matérias-primas e analisados no estado anidro e em pastas.

## 1.1 OBJETIVOS DA PESQUISA

O objetivo geral desse estudo é desenvolver e caracterizar cimentos LC<sup>3</sup> (*Limestone Calcined Clay Cement*) a partir de materiais argilosos da região de Foz do Iguaçu – PR, considerando diferentes distribuições granulométricas das matérias-primas.

De maneira a cumprir o objetivo principal foram elencados os seguintes objetivos específicos:

- i) Avaliar a qualidade das argilas de Foz de Iguaçu e região quanto ao seu teor de caulinita e viabilidade para a produção de LC<sup>3</sup>;
- ii) Avaliar como a granulometria e a área superficial de cada uma das matérias-primas influenciaram nas características dos cimentos produzidos;
- iii) Avaliar o impacto da moagem de cada uma das matérias-primas na emissão final de cada cimento LC<sup>3</sup> produzido.

## 1.2 JUSTIFICATIVA

O crescente consumo de cimento vinculado ao seu grande potencial poluidor faz com que seja necessária a adoção de algumas estratégias de mitigação da emissão de CO<sub>2</sub>. Dentro do documentado, a estratégia mais eficaz a curto prazo é a utilização de materiais cimentícios suplementares (MCS) como substitutos de uma parcela do clínquer (JUENGER; SNELLINGS; BERNAL, 2019; ROADMAP, 2009; SCRIVENER, 2014).

A utilização de MCS já é bem documentada na literatura e normatizada em inúmeros países, inclusive no Brasil, onde dos 10 cimentos normatizados, 9 possuem a adição de algum tipo de MCS (ABNT, 2018a). Os MCS mais utilizados são o calcário, as pozolanas, cinza volante e escória de alto forno, entretanto, todos os mencionados, com exceção do calcário, apresentam limitações no quesito quantidade disponível e potencial de produção (SCRIVENER; JOHN; GARTNER, 2018).

Haja vista que a tendência da utilização de cimento é crescente e é necessária a diminuição da emissão de CO<sub>2</sub> atrelada ao mesmo, é necessária a utilização de MCS com bom desempenho e ampla disponibilidade. Partindo desse princípio, o cimento de argila calcinada e calcário – LC<sup>3</sup> se mostra como uma das alternativas a ser investigada. O cimento LC<sup>3</sup> é composto por clínquer, uma fonte de sulfato, argila calcinada e calcário, possuindo potencial de substituir até 50% do teor de clínquer (BISHNOI et al., 2014; SCRIVENER, 2014). Apesar de já ser comprovado seu potencial de produção e bom desempenho frente à alguns ambientes agressivos, as propriedades das pastas, argamassas e concretos são diretamente relacionadas às propriedades das matérias-primas utilizadas, destacando-se a argila calcinada, material amplamente disponível na crosta terrestre, mas com enorme variabilidade entre as jazidas. Dessa maneira, torna-se necessário investigar as propriedades dos materiais locais a fim de verificar se a produção desse material é viável.

Outro parâmetro influente no desempenho dos cimentos é a distribuição granulométrica de cada uma das matérias-primas e a interação entre elas. Sabe-se que a finura do clínquer tem aumentado nos últimos anos, apresentando maior área superficial com o objetivo de incrementar as propriedades resistentes iniciais. Entretanto, é necessário avaliar como as granulometrias de cada uma das matérias-primas impactam nas características do cimento ternário produzido.

### 1.3 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

O presente documento está organizado em cinco capítulos principais. O primeiro capítulo abordou uma breve introdução sobre os temas de estudo, justificativa para a realização do trabalho e os objetivos planejados.

O capítulo 2 apresenta um contexto geral sobre o impacto da produção de cimento, o uso de materiais cimentícios suplementares (MCS) vinculado a sua composição química e disponibilidade e, por fim, os materiais componentes e as propriedades dos cimentos LC<sup>3</sup>.

O capítulo 3 apresenta a metodologia estipulada para a realização do trabalho experimental abrangendo a definição do projeto de experimento; seleção, beneficiamento e caracterização dos materiais; fabricação dos cimentos e estudos no estado anidro; e estudos em pastas no estado fresco e endurecido.

O capítulo 4 apresenta os resultados obtidos englobando a prospecção das argilas, caracterização das matérias-primas, fabricação e caracterização dos cimentos, estudos reológicos e estudos no estado endurecido.

Por fim, o capítulo 5 apresenta as principais conclusões obtidas e as sugestões para futuros trabalhos, finalizando com as referências utilizadas.

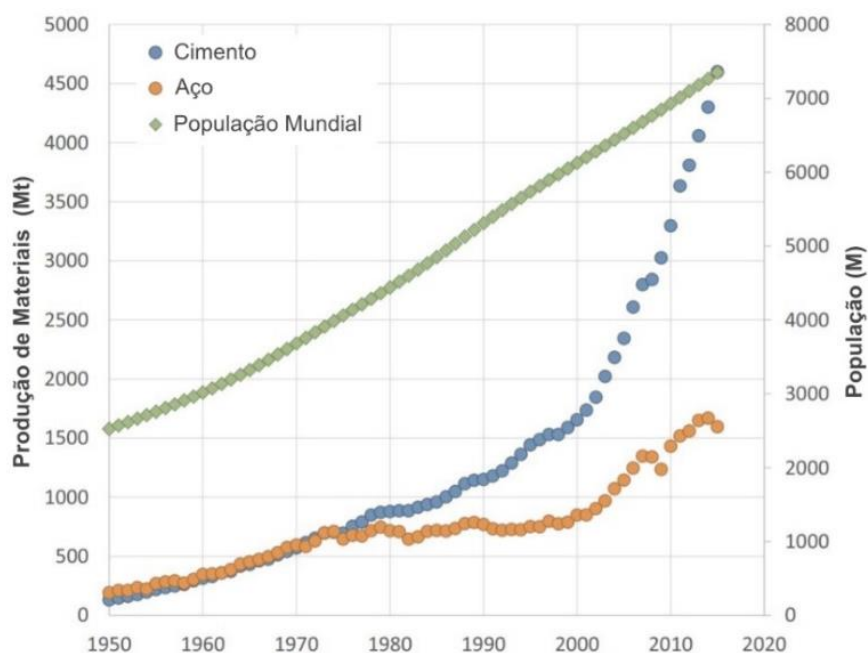
## 2. CIMENTO E MATERIAIS CIMENTÍCIOS SUPLEMENTARES

Neste capítulo são apresentados dados sobre a produção e o impacto da indústria do cimento, utilização de materiais cimentícios suplementares (MCS), composição química e disponibilidade deles. Dentre os MCS apresentados, avaliou-se com mais detalhes a combinação entre argilas calcinadas e calcários que deu origem ao cimento LC<sup>3</sup>, material com potencial para substituir o cimento Portland convencional (OPC) e auxiliar na diminuição da emissão de CO<sub>2</sub> associada ao mesmo.

### 2.1 IMPACTO DA PRODUÇÃO DE CIMENTO

O cimento é o material mais produzido do planeta em massa em virtude do seu baixo custo e consumo de energia para produção aliados à sua facilidade de uso e nível de confiança no material (SCRIVENER; JOHN; GARTNER, 2018). Nos últimos 65 anos, o crescimento na produção de cimento foi exponencial, conforme Figura 2.1, representando um aumento de 1150% quando comparado ao crescimento populacional. Além disso, essa tendência de aumento na produção tende a ocorrer em países emergentes em virtude da necessidade de obras de infraestrutura (CANCIO DÍAZ et al., 2017; SCRIVENER; JOHN; GARTNER, 2018).

Figura 2.1 – Comparação entre a produção de cimento e aço cru com a população mundial



Fonte: Traduzido de Scrivener, John e Gartner (2018).

O problema da larga utilização do cimento é a emissão massiva de CO<sub>2</sub> atrelada ao mesmo. A produção desse material é responsável por 5 – 8% das emissões antropogênicas de CO<sub>2</sub>, além de gerar SO<sub>2</sub> e NO<sub>x</sub> e contribuir para o esgotamento de recursos não renováveis (HOSSAIN et al., 2018; IEA, 2009; OLIVIER; JANSSENS-MAENHOUT; PETERS, 2012). Em 2020 a indústria cimenteira foi responsável pela emissão de 2,5 Gt de CO<sub>2</sub>, 59% da produção global de cimento (IEA, 2020).

Aproximadamente 60% do CO<sub>2</sub> emitido na fabricação do cimento Portland comum é oriundo da descarbonatação do calcário no processo de clínquerização, sendo esse valor pouco variável em cimentos com alto teor de clínquer em virtude do balanço estequiométrico da rocha carbonática (SCRIVENER, 2014). O restante do CO<sub>2</sub> é proveniente dos processos de moagem e queima de combustíveis para os fornos (SKIBSTED; SNELLINGS, 2019).

A partir dessas projeções, o *Cement Technology Roadmap* (IEA, 2009) estabeleceu as quatro principais estratégias voltadas à mitigação da emissão de CO<sub>2</sub> vinculada ao cimento, sendo: eficiência energética, uso de combustíveis alternativos, utilização de MCS e captura e armazenamento de carbono. Partindo dos resultados dos últimos estudos voltados não só ao aspecto ambiental, mas também às características das indústrias, a utilização de MCS se mostra como principal estratégia a ser empregada (JUENGER; SNELLINGS; BERNAL, 2019).

## 2.2 UTILIZAÇÃO DE MATERIAIS CIMENTÍCIOS SUPLEMENTARES (MCS)

A utilização de MCS na área da construção civil se deu, inicialmente, com o objetivo de aprimorar algumas propriedades mecânicas e de durabilidade dos materiais cimentícios. Atualmente, os estudos sobre sua utilização possuem um viés mais voltado a sustentabilidade em virtude do seu potencial de redução da emissão de CO<sub>2</sub> por atuarem como substitutos de parte do teor de clínquer no cimento (LOTHENBACH; SCRIVENER; HOOTON, 2010; SCRIVENER et al., 2018).

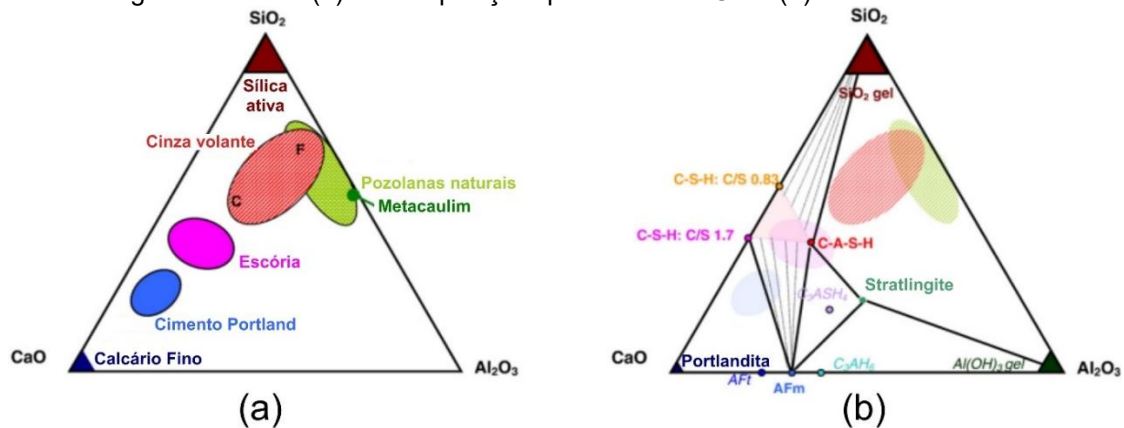
### 2.2.1 Composição química dos Materiais Cimentícios Suplementares

Os materiais cimentícios suplementares podem ser definidos como pós solúveis majoritariamente compostos de silicatos e aluminossilicatos com teor de cálcio

inferior ao Cimento Portland comum (JUENGER; SNELLINGS; BERNAL, 2019). A utilização desses materiais interfere na cinética da reação de hidratação, normalmente acelerando-se devido à interação do clínquer com os MCS através de reações químicas e/ou efeito de preenchimento (KUMAR et al., 2017).

Conforme apresentado na Figura 2.2, cada MCS possui composição química distinta que, combinada com a temperatura e alcalinidade da solução, interfere na cinética da hidratação do cimento (LOTTHENBACH; SCRIVENER; HOOTON, 2010; SNELLINGS, 2016). Durante o primeiro dia de hidratação a reatividade desses materiais é baixa, fazendo com que seu principal papel na mistura seja atuar como efeito de preenchimento. Após esse período inicial, a reação pozolânica se iniciará para materiais silicosos ou sílico-aluminosos, pois os mesmos irão reagir quimicamente com o hidróxido de cálcio (CH ou portlandita) formando compostos hidratados (SKIBSTED; SNELLINGS, 2019).

Figura 2.2 – Diagrama ternário (a) da composição química dos MCS e (b) do sistema de fases hidratadas



Fonte: Traduzido de Lothenbach, Scrivener e Hooton (2010).

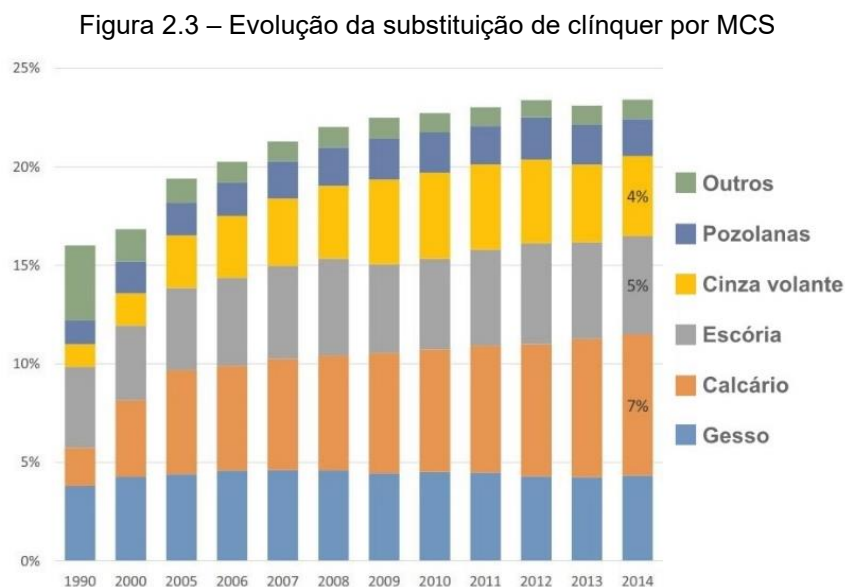
A principal fase hidratada presente em materiais a base de cimento Portland é chamada de C-S-H (ou C-A-S-H) e possui composição estequiométrica variável, sendo função de diversos parâmetros, como a relação água/aglomerante e a composição da mistura (AVET; BOEHM-COURJAULT; SCRIVENER, 2019). Com a substituição parcial de clínquer por qualquer um dos MCS a concentração de íons  $\text{Ca}^{2+}$  diminui durante as reações de hidratação, originando C-S-H e/ou C-A-S-H com menores valores da relação Ca/Si. Além disso, para MCS alumino-silicosos, como as argilas calcinadas e as cinzas volantes ricas em sílica, existe a diminuição da portlandita e aumento das fases AFm em virtude do Al disponível, conforme Figura 2.2 (LOTTHENBACH; SCRIVENER; HOOTON, 2010). É importante frisar que apesar de muitos MCS possuírem composições químicas

semelhantes, sua influência e reatividade no meio cimentício é dependente de outros fatores, como morfologia, granulometria e porosidade da superfície (ABRÃO; CARDOSO; JOHN, 2020).

Os materiais mais utilizados atualmente são rejeitos oriundos de outras indústrias, sendo a escória de alto forno um subproduto da indústria de ferro gusa e as cinzas volantes da indústria de queima de carvão (SNELLINGS, 2016). Além dos mencionados, o calcário também é muito utilizado, apesar de possuir reatividade quase nula, atuando principalmente como material de enchimento (KUMAR et al., 2017; SCRIVENER; JOHN; GARTNER, 2018).

## 2.2.2 Disponibilidade dos Materiais Cimentícios Suplementares

A variedade de MSC é grande, principalmente em razão da economia na escala de produção e confiança na durabilidade embasada em estudos realizados ao longo dos anos. Segundo a Figura 2.3, o uso de MCS possuía uma tendência de crescimento, porém nos últimos anos o valor se manteve praticamente constante.



Fonte: Traduzido de Scrivener, John e Gartner (SCRIVENER; JOHN; GARTNER, 2018).

A limitação de uso desses materiais se deve à disponibilidade. A fabricação de uma tonelada de ferro-gusa resulta na produção de 130 – 200 kg de escória de alto forno (FARAONE et al., 2009). Em 2017, a produção mundial de cimento foi de 3.450 milhões de toneladas (CEMBUREAU, 2019), enquanto a escória de alto forno destinada a aplicação

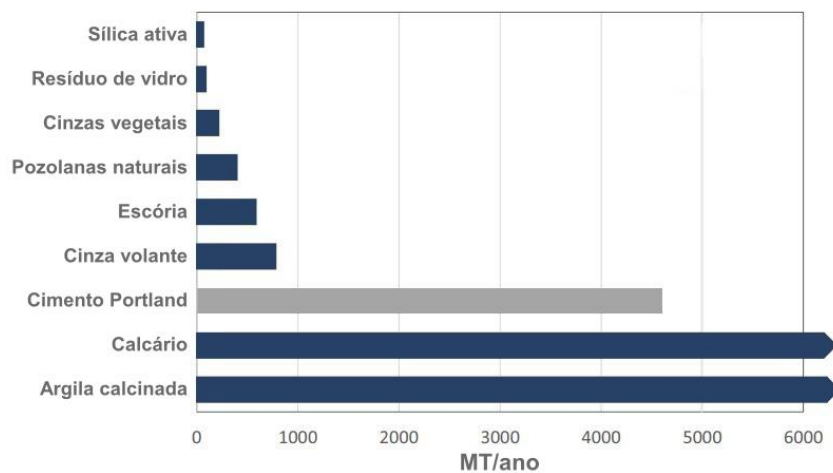
em cimentos representa pouco mais de 7% desse total, com aproximadamente 245 milhões de toneladas (ALBERICI et al., 2017). Essa baixa disponibilidade e alta procura pelo material também elevou o seu valor de mercado (DAMINELI; JOHN, 2012).

Ademais, os países que mais produzem escória são os desenvolvidos, onde a demanda de cimento não aumenta com a mesma magnitude que nos países em desenvolvimento. Dada a pressão ambiental existente, é praticamente impossível que ocorra o aumento da disponibilidade de escória nos próximos anos em virtude da maior reciclagem do aço e, conseqüentemente, diminuição da produção de ferro gusa (SCRIVENER et al., 2018).

As cinzas volantes são um dos MSC mais comumente utilizados nas últimas décadas, sendo caracterizadas como resíduos por serem oriundas da combustão de carvão em usinas de energia (JUENGER; SNELLINGS; BERNAL, 2019). A disponibilidade de cinzas volantes é maior que a de escória, atingindo valores de até 900 milhões de toneladas/ano, mas sua qualidade é altamente variável, fazendo com que apenas um terço desse valor seja efetivamente utilizado na fabricação de cimentos (SCRIVENER et al., 2018). As cinzas volantes não reativas ou que, por alguma razão, não atendam às especificações podem ser beneficiadas quimicamente, sendo esse processo inviável economicamente (SCRIVENER; JOHN; GARTNER, 2018).

Os demais MCS também não possuem potencial de suprir as necessidades da indústria cimenteira, conforme detalhado na Figura 2.4, com exceção do calcário, que era considerado apenas um material de enchimento, e das argilas calcinadas, que, atualmente, possuem baixa produção, mas alta disponibilidade.

Figura 2.4 – Disponibilidade mundial estimada dos principais MCS



Fonte: Traduzido de Scrivener, John e Gartner (2018).

### 2.2.3 Uso de Materiais Cimentícios Suplementares no Brasil

A indústria de cimento brasileira pode ser considerada uma das mais eficientes do planeta em virtude da utilização de combustíveis alternativos e, principalmente, substitutos de clínquer (SNIC, 2019), apresentando aproximadamente 2,9% da média de emissão de CO<sub>2</sub> relacionada à indústria cimenteira, valor abaixo da média mundial. A produção brasileira de cimento de 2021 foi de 61 Mt, emitindo aproximadamente 34 Mt de CO<sub>2</sub> (ROADMAP, 2019; SNIC, 2022).

Os quatro principais pilares para a diminuição da emissão de CO<sub>2</sub> propostos pelo *Cement Technology Roadmap* (IEA, 2009) também são estudados pelo Sindicato Nacional da Indústria do Cimento Brasileiro, sendo estimado que a utilização de substitutos do clínquer poderá ser responsável pela diminuição de 69% de emissões de CO<sub>2</sub> até 2050 se todas as medidas propostas forem acatadas. O uso de MCS já é normatizado no Brasil, sendo os cimentos CP II, CP III e CP IV bons representantes do fato, contendo escória de alto forno, materiais pozolânicos e fíleres. Além dos citados, existem outras adições normatizadas, como argilas calcinadas e sílica ativa (SNIC, 2019).

A utilização de escória de alto-forno na indústria do cimento é realizada no Brasil há mais de 70 anos, mas sua disponibilidade é variável (SNIC, 2019). Entre 2007 e 2018 houve uma queda de aproximadamente 9% na produção de ferro-gusa, passando de 35,6 Mt para 32,5 Mt (SINDIFER, 2019). Em 2010, a indústria de ferro-gusa e aço no Brasil foi responsável pela emissão de aproximadamente 38,4 Mt de CO<sub>2</sub>, valor 80% superior ao da indústria cimenteira no mesmo ano, fazendo com que as políticas de eficiência energética e reciclagem sejam cada vez mais incentivadas, ocasionando a diminuição da quantidade de escória disponível (MCTI, 2016).

Analogamente à escória, a oferta de cinzas volantes tende a diminuir em razão da busca por maior eficiência da matriz energética. No ano de 2013 a produção de cinzas volantes foi de 2,2 Mt, representando apenas 50% da capacidade total brasileira, sendo esperada baixa variação nesse número para os anos seguintes (SNIC, 2019).

De acordo com os relatórios fornecidos pelo Sindicato Nacional da Indústria do Cimentos (SNIC, 2014, 2019), a utilização de calcário e argilas calcinadas ainda é considerada baixa quando comparada a escória, por exemplo, mas os mesmos possuem alta disponibilidade. A reserva lavrável de calcário no Brasil é de 25,36 Gt e a de caulim e argilas comuns é de 4,14 Gt e 2 Gt, respectivamente, fazendo com que a utilização desses materiais possa ser um dos fatores responsáveis pela diminuição do teor de clínquer dos

cimentos (DNPM, 2010). O calcário já é utilizado como material carbonático nos 10 cimentos brasileiros normatizados (ABNT, 2018a) e a argila calcinada confere pozolanidade à matriz. Quando combinados ao clínquer, esses materiais dão origem ao cimento LC<sup>3</sup>.

### 2.3 CIMENTO LC<sup>3</sup> - LIMESTONE CALCINED CLAY CEMENT

Partindo da necessidade de diminuição de CO<sub>2</sub> relacionado à produção de cimento e à disponibilidade de MCS, o cimento LC<sup>3</sup> se mostra como uma abordagem promissora. O cimento LC<sup>3</sup> é uma que surgiu a partir dos anos 2010 e que consiste em uma mistura ternária de clínquer, calcário e argila calcinada com capacidade de substituir até 50% do teor de clínquer do cimento (CANCIO DÍAZ et al., 2017). Esse novo produto foi proposto por uma equipe que atualmente é intitulada de Projeto LC<sup>3</sup>, sendo liderada pela Escola Politécnica Federal de Lausana com pesquisadores da Suíça, Cuba e Índia (DÍAZ et al., 2018).

Dentre os pesquisadores da área convencionou-se a utilização do termo LC<sup>3</sup>-X para se referir ao cimento produzido, sendo o X a porcentagem de clínquer presente no mesmo (SCRIVENER et al., 2018). Partindo dos estudos realizados, o traço mais utilizado e que consegue balancear a maximização do uso de MCS com o desempenho do material é chamado de LC<sup>3</sup>-50, que consiste em 50% de clínquer, 30% de argila calcinada, 15% de calcário e 5% de gesso (FAVIER; SCRIVENER, 2018).

Essa mistura ternária é possível em razão da sinergia que ocorre entre a argila e o calcário no meio cimentício. Combinando os efeitos de preenchimento e as reações pozolânicas comumente vistas em cimentos com adições isoladas de calcário e argilas calcinadas, respectivamente, no LC<sup>3</sup> o calcário ainda reage com o alumínio extra – fornecido pela argila – e com a portlandita, formando compostos hidratados (SÁNCHEZ BERRIEL et al., 2016).

Esse material consegue se destacar em virtude da alta substituição de clínquer e pelo seu alto desempenho em idades precoces, ao contrário de cimentos com apenas adições pozolânicas, podendo ser utilizado em inúmeras aplicações (SCRIVENER et al., 2018). Até o momento já foram realizados quatro testes de produção em nível industrial, dois na Índia, um em Cuba e um na Colômbia, tendo os mesmos apresentado resultados promissores (BISHNOI et al., 2014; EMMANUEL et al., 2016; LC<sup>3</sup> PROJECT,

2020; SÁNCHEZ BERRIEL et al., 2015).

### 2.3.1 Calcário

O calcário é utilizado como MCS há muitos anos, sendo normatizado no Brasil (ABNT, 2018a) e em diversos outros países (ASTM, 2020; CEN, 2011) em razão da sua alta disponibilidade, baixo preço e baixo impacto ambiental, pois não passa pela etapa de tratamento térmico. Todas as normas regulamentadoras da adição de calcário em cimentos apresentam um teor máximo de substituição em razão da maior suscetibilidade dessas misturas binárias a ataques de sulfato, especialmente de taumasita (HARTSHORN; SHARP; SWAMY, 1999).

Por muito tempo o calcário foi utilizado apenas como um material inerte e de enchimento semelhante ao quartzo, adicionado ao cimento para efeitos físicos como o efeito de diluição, modificação da distribuição granulométrica para aumento da densidade de empacotamento e como superfície extra para a nucleação de hidratos (SCRIVENER et al., 2019a; WANG et al., 2018a). Entretanto, pesquisas demonstraram o efeito químico da adição de calcário em alguns tipos de cimento, sendo os principais fatores de influência o tamanho de partícula e o teor de aluminato disponível para reação (PANESAR; ZHANG, 2020; WANG et al., 2018b).

Calcários com menores tamanhos de partículas possuem maior taxa de dissolução e, conseqüentemente, maior reatividade química (WANG et al., 2018b). O carbonato de cálcio presente no calcário fino pode reagir com a alumina disponível a partir do C<sub>3</sub>A, C<sub>4</sub>AF e de outros MCS, aumentando a quantidade dos produtos de hidratação, diminuindo a porosidade e aumentando as propriedades resistentes e de durabilidade (MEDDAH; LMBACHIYA; DHIR, 2014). Além disso, o calcário pode reagir com as fases já hidratadas AFm e AFt estabilizando a etringita e formando carboaluminatos (DE WEERDT et al., 2011; IRASSAR, 2009).

De acordo com o levantamento da literatura realizado, nessa fase inicial de estudos sobre LC<sup>3</sup> o calcário mais utilizado na mistura ainda é o calcítico, sem grande presença de impurezas. Entretanto, é importante ressaltar que já existem pesquisas utilizando calcários dolomíticos, pó de mármore e materiais considerados impuros para a produção dessa mistura ternária, tendo os mesmos atingidos bons resultados e expandindo ainda mais o potencial de produção do cimento LC<sup>3</sup> (JUENGER; SNELLINGS; BERNAL,

2019; KRISHNAN et al., 2018a; KRISHNAN; BISHNOI, 2018).

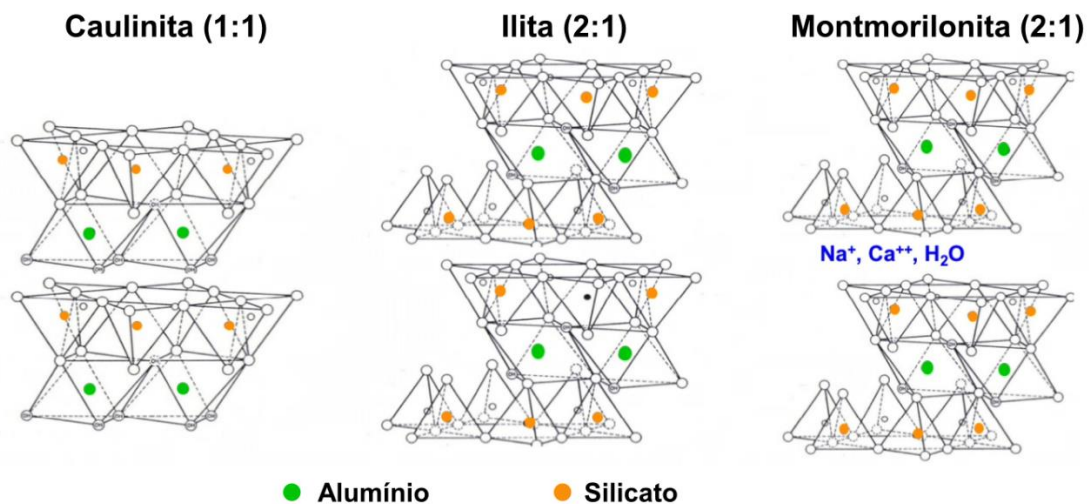
### 2.3.2 Argilas calcinadas

Argilas calcinadas são MCS obtidos a partir da ativação térmica de argilas cruas. Esse processo é comumente conhecido como calcinação e ocasiona a desidroxilação das argilas através da remoção da água estrutural e transformação da estrutura cristalina em uma estrutura amorfa. A utilização desses materiais como MCS também é antiga, incluindo a Barragem de Jupuíá no Brasil em 1962 (PERA, 2001), e tem sido muito discutida atualmente em virtude da larga disponibilidade de reservas argilosas em praticamente todos os cenários geológicos (ANTONI, 2013).

Argilas são oriundas do intemperismo de diversos tipos de rochas que contém diferentes argilominerais, matéria orgânica e minerais não argilosos, sendo compostas principalmente por óxidos de silício e alumínio,  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  respectivamente. Os tipos de argila mais comumente encontrados são as cauliniticas, ilíticas e montmoriloníticas, possuindo organizações atômicas distintas, conforme Figura 2.5 (ANTONI, 2013).

Comparativos entre as três argilas apontam a caulinitica como a de maior reatividade e potencial de ativação em virtude da sua organização 1:1, maior teor de alumínio e maior número de grupos hidroxila, originando o metacaulim após a ativação térmica (FERNANDEZ; MARTIRENA; SCRIVENER, 2010; SKIBSTED; SNELLINGS, 2019).

Figura 2.5 – Estruturas cristalinas das argilas cauliniticas, ilíticas e montmoriloníticas

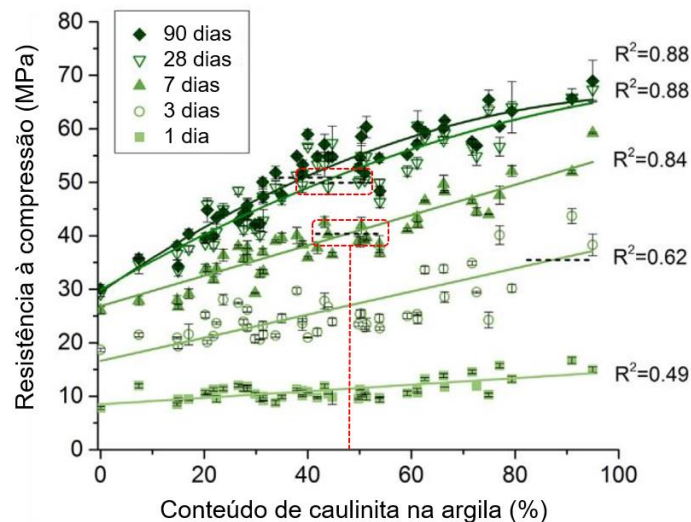


Fonte: Traduzido de Antoni (2013).

A utilização de Metacaulim como MSC é bem documentada na literatura e apresenta bons resultados em virtude da reação pozolânica com o CH disponível (DAI; TRAN; SKIBSTED, 2014). A grande questão acerca desse material é o seu alto valor econômico, podendo custar três vezes mais que o cimento além de ser utilizado em outras indústrias, como a cerâmica e a de papel (ALUJAS et al., 2015; AVET et al., 2016). Partindo desses fatores, é de interesse da indústria cimenteira utilizar materiais menos puros como adição em cimentos, tanto em misturas binárias como ternárias (JUENGER; SNELLINGS; BERNAL, 2019).

A Figura 2.6 apresenta os resultados do estudo experimental desenvolvido por Avet e Scrivener (2018a) que teve como objetivo avaliar o impacto do teor de caulinita na resistência à compressão de argamassas produzidas a partir do traço LC<sup>3</sup>-50. As linhas tracejadas pretas representam a resistência de uma argamassa confeccionada com cimento Portland convencional, indicando que mesmo argilas com baixos teores de caulinita podem ser utilizados na fabricação do cimento LC<sup>3</sup>. Traços contendo aproximadamente 50% de caulinita se igualaram ao OPC aos 7 dias de idade. Um teor um pouco inferior, de aproximadamente 40%, demorou 28 dias para possuir resistência equiparada.

Figura 2.6 – Resistências à compressão de argamassas de LC<sup>3</sup>-50 em função do teor de caulinita



\* ----- Se refere a resistência à compressão de um traço contendo cimento Portland convencional

Fonte: Adaptado de Avet e Scrivener (2018a).

Além do teor de caulinita, outros processos de beneficiamento das argilas têm muito impacto em sua reatividade final no meio cimentício, principalmente seu processo de moagem, temperatura e tipo de calcinação. Foi realizada uma compilação de estudos da literatura sobre os principais parâmetros de tratamento realizados em argilas caulínicas

utilizadas como adição mineral isolada ou em cimentos LC<sup>3</sup>, sendo o resultado apresentado na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Parâmetros de tratamento das argilas e proporções de LC<sup>3</sup> utilizadas, levantamento realizado na literatura

Referência	Origem da argila	Tipo de moagem	Argilas		Proporção do LC <sup>3</sup>
			Calcinação		
			Temperatura	Tempo e tipo	
Fernandez, Martirena e Scrivener, (2010)	Estados Unidos	-	600 °C e 800 °C	1 h	1
Avet e Scrivener (2018a)	América e Ásia	Moinho de discos durante um minuto	800 °C	1 h Flash ou estática	LC <sup>3</sup> -50
Avet et al.(2016)	América e Ásia	Moinho de discos durante um minuto	800 °C	1 h Flash ou estática	LC <sup>3</sup> -50
Shah et al. (2018)	Índia	Moinho de bolas	-	-	LC <sup>3</sup> -50
Alujas et al. (2015)	Cuba	Moinho de discos durante 30 segundos	500 °C a 1000 °C	1 h	1
Avet, Li e Scrivener (2018)	América e Ásia	Moinho de discos durante um minuto	800 °C	1 h (Flash ou estática)	LC <sup>3</sup> -50
Avet, Boehm-Courjault e Scrivener (2019)	-	Moinho de discos durante um minuto	800 °C	1 h (Flash ou estática)	LC <sup>3</sup> -50
Dhandapani e Santhanam. (2017)	Índia	Moinho de bolas	-	Forno rotativo	LC <sup>3</sup> -50
Dai, Tran e Skibsted (2014)	Reino Unido	-	480 °C	20 h	1
Maraghechi et al. (2018)	América e Ásia	-	800 °C	1 h Forno de alta temperatura	LC <sup>3</sup> -50
Huang et al. (2017)	Índia	-	800 °C	1 h	1
Almenares et al. (2017)	Cuba	Antes da calcinação (Dv50 = 5,5 µm)	750 °C 850 °C	1h Forno de laboratório	1
Ferreiro, Herfort e Damtoft (2017)	-	Moinho de bolas com "mini peps"	800 °C	Flash	LC <sup>3</sup> -70 LC <sup>3</sup> -60 LC <sup>3</sup> -50
Bishnoi et al. (2014)	Índia	Moinho de bolas de circuito aberto	500 °C**	Estática	LC <sup>3</sup> -50
Emmanuel et al. (2016)	Índia	Moinho de bolas de circuito fechado	900 °C	12 minutos - Forno rotativo	LC <sup>3</sup> -50
Shi et al. (2019)	Reino Unido e Estados Unidos	-	Metacaulim - 550 °C Montmorilonita - 650 °C	20 h	LC <sup>3</sup> -70 LC <sup>3</sup> -65
Schulze e Rickert (2019)	Alemanha	Moinho de bolas	500 °C a 1300 °C	5 ou 30 minutos (Variável)	1
Ferreiro et al. (2019)	-	Moinho de bolas de porcelana rotativo	700 a 1000 °C	Calcificador de suspensão a gás e Flash	LC <sup>3</sup> -65
Krishnan, Emmanuel e Bishnoi (2019)	Índia	Moinho de bolas de laboratório	800 °C	Estática na mufla 30 minutos	LC <sup>3</sup> -50

Referência	Argilas				Proporção do LC <sup>3</sup>
	Origem da argila	Tipo de moagem	Calcinação		
			Temperatura	Tempo e tipo	
Avet e Scrivener. (2018b)	América e Ásia	-	400 °C a 650 °C		LC <sup>3</sup> -50
Avet e Scrivener (2020)	América e Ásia	-	800 °C	1 h Forno de alta temperatura	LC <sup>3</sup> -50
Perez et al. (2015)	Cuba	Moinho de Bond	-	Forno rotativo	LC <sup>3</sup> -50
Almenares-Reyes et al. (2016)	Cuba	Moinho de bolas de laboratório	650 °C 750 °C 850 °C 950 °C	Estática (Forno de laboratório)	LC <sup>3</sup> -50
Dhandapani et al. (2020)	Índia	Moinho de bolas	-	-	LC <sup>3</sup> -50
Marangu (2020)	Quênia	-	Material já calcinado	-	LC <sup>3</sup> -50
Yang et al. (2020)	Índia	Moinho de bolas de circuito fechado	900 °C	12 minutos - Forno rotativo	LC <sup>3</sup> -50
Cordoba et al. (2020)	Argentina	-	Argila 750 °C Xisto 950 °C	Forno rotativo industrial	1
Krishnan e Bishnoi, (2015)	Índia	-	800 ° C <sup>2</sup>	Estática, 8 h - Down Draft Kiln	LC <sup>3</sup> -50
Malacarne (2019)	Brasil	Moinho de bolas de laboratório	Argila mineral e argilito – 750 °C	Estática por 1h (Forno de laboratório)	LC <sup>3</sup> -50
Câmara (2020)	Brasil	₃	₃	₃	LC <sup>3</sup> -50
Barbalho, Silva e Rêgo (2020)	Brasil	₃	₃	₃	LC <sup>3</sup> -50
Moreira e Rêgo (2020)	Brasil	₃	₃	₃	LC <sup>3</sup> -50

1 Estudo voltado a reatividade das argilas. Não foi fabricado LC<sup>3</sup>.

2 Estudo a nível industrial. Processo de queima ineficaz não calcinou todo o material.

3 Argila calcinada e calcário foram fornecidas por empresa cimenteira local. Procedimento de beneficiamento não apresentado.

Fonte: Autor (2022).

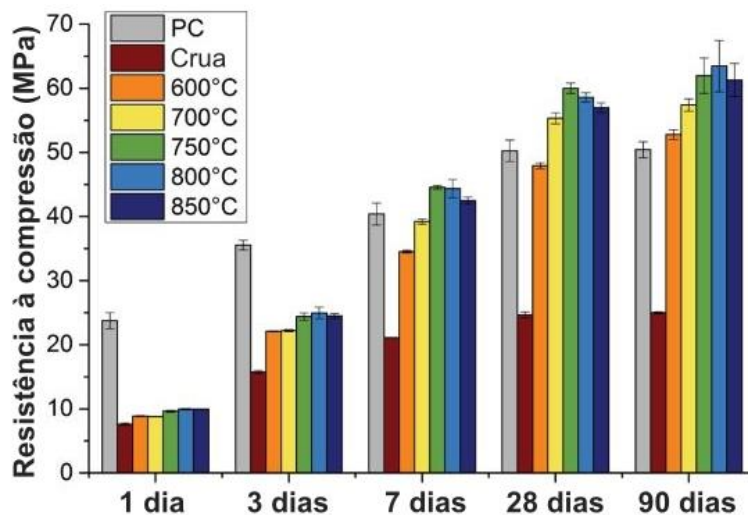
Observa-se que muitas das argilas utilizadas são provenientes da Ásia, mais especificamente da Índia, que possui grandes quantidades de argilas de baixo teor de caulinita consideradas resíduos em pedreiras já existentes. Portanto, a fabricação de LC<sup>3</sup> na Índia se mostra extremamente viável por aliar a disponibilidade de materiais com a existência de um roteiro para o desenvolvimento sustentável da indústria do cimento e a necessidade de obras de infraestrutura (JOSEPH; BISHNOI; MAITY, 2016; JOSEPH; JOSEPH; BISHNOI, 2015).

O processo de calcinação das argilas é responsável pela remoção dos grupos hidroxila e formação de uma estrutura amorfa e reativa (SCRIVENER et al., 2018). A temperatura ótima para o processo varia para cada argila, estando entre 450 e 900 °C. O

pico de recristalização poderá ser atingido caso o material seja exposto a temperaturas superiores a ótima, diminuindo as propriedades reativas do mesmo (SKIBSTED; SNELLINGS, 2019).

A Figura 2.7 apresenta os resultados da pesquisa realizada por Avet (2017) que consistiu na utilização de diferentes temperaturas para a calcinação de uma argila contendo 50,30% de caulinita utilizada em um traço de LC<sup>3</sup>-50. Partindo da análise mecânica pode-se visualizar que a temperatura ótima de calcinação para essas argilas é entre 750 – 800 °C, concordando com a maioria dos autores conforme a Tabela 2.1. Ademais, visto que a temperatura de clinquerização é de aproximadamente de 1450 °C (BURUBERRI; SEABRA; LABRINCHA, 2015), a calcinação a 800 °C da argila consome apenas 55% desse total de energia além de não liberar CO<sub>2</sub> diretamente pelo processo químico de desidroxilação.

Figura 2.7 – Resistência à compressão de argamassas de LC<sup>3</sup>-50 contendo argilas com 50,30% de caulinita e diferentes temperaturas de calcinação



Fonte: Traduzido de Avet (2017).

A variação com respeito ao tipo de calcinação utilizado é grande, sendo os tipos mais comuns a *flash* (instantânea) e a estática, podendo ambas serem aplicadas em escala industrial. A calcinação *flash* requer equipamentos específicos e consiste em submeter as argilas a altas temperaturas por curtos períodos de tempo ( $10^3$ - $10^5$  °C/s por 1 s), enquanto a calcinação estática é a comumente vista em fábricas de cimento, onde o material permanece no forno por um período de tempo mais longo, sendo submetido a uma temperatura constante (ANTONI, 2013). Apesar de possuir mais chances de falhar em virtude dos períodos curtos e não controlados totalmente de exposição a altas temperaturas, a calcinação *flash* produz argilas ligeiramente mais reativas do que a

calcinação estática (SCRIVENER et al., 2019a).

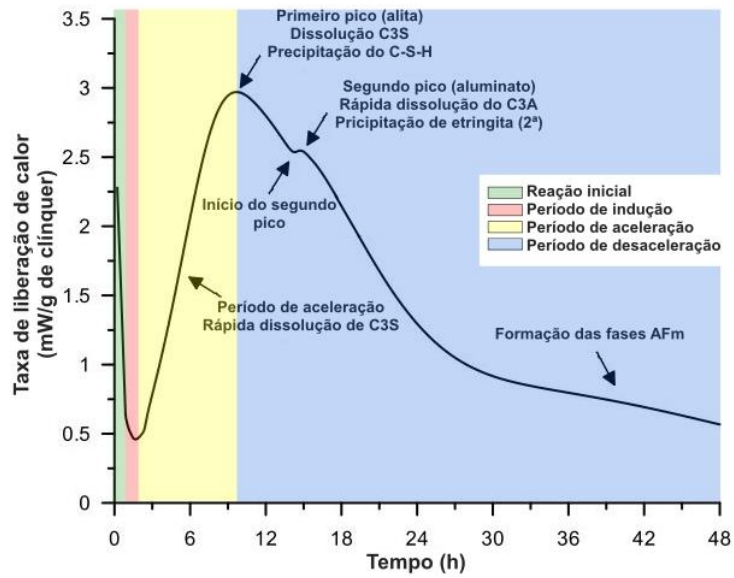
De acordo com Scrivener et al. (SCRIVENER et al., 2019a) são necessários mais estudos no campo de moagem e mistura, não só das argilas, mas de todos os componentes do LC<sup>3</sup>. Um parâmetro já bem estabelecido é que a moagem de cada um dos componentes deve ser realizada separadamente, principalmente em razão das diferenças de dureza entre os mesmos, podendo haver interação entre os materiais e provocar excesso de moagem em alguns em detrimento de outros (HERNANDEZ; SCRIVENER, 2015; SCRIVENER et al., 2018).

### 2.3.3 Cinética da Hidratação

O fenômeno de hidratação do cimento Portland ainda é um assunto muito discutido atualmente em virtude da complexidade das reações que ocorrem e da dificuldade de isolar cada uma das mesmas para um estudo mais detalhado (BULLARD et al., 2011; SCRIVENER et al., 2019b). A adição de MCS altera a cinética de hidratação em virtude do maior número de reações químicas envolvidas no processo (SKIBSTED; SNELLINGS, 2019).

A curva de hidratação do cimento Portland convencional pode ser vista na Figura 2.8, sendo comumente subdividida em quatro períodos: reação inicial, período de indução, período de aceleração e período de desaceleração (BULLARD et al., 2011). Durante a hidratação do cimento Portland convencional os principais produtos formados são os silicatos de cálcio hidratados (C-S-H/C-A-S-H), a portlandita (CH), a etringita (C<sub>6</sub>A<sub>3</sub>H<sub>32</sub>) e, após o consumo de todo o gesso disponível, o monossulfoaluminato (C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>H<sub>12</sub>) (KRISHNAN; EMMANUEL; BISHNOI, 2019).

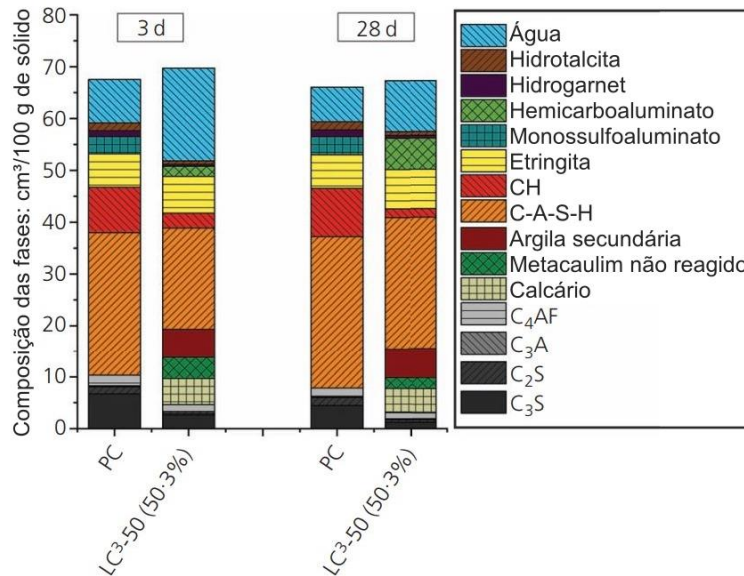
Figura 2.8 – Curva de hidratação do cimento Portland convencional



Fonte: Adaptado de Zunino e Scrivener (2019).

Durante a hidratação do cimento LC<sup>3</sup>, a curva típica de liberação de calor se mantém praticamente igual, entretanto ocorrem reações extras em comparação ao cimento Portland convencional em virtude da diferença dos produtos hidratados formados, conforme indicado na Figura 2.9 (SCRIVENER et al., 2019a).

Figura 2.9 – Composição das fases de cimento Portland convencional e LC<sup>3</sup>-50 (50,3% de caulinita) aos 3 e 28 dias de hidratação



Fonte: Traduzido de Scrivener et al. (2019a).

A argila calcinada fornece Si e Al extra para a reação pozolânica e, em

combinação com o calcário e o  $C_3A$ , ocorre a formação de carboaluminatos (KRISHNAN et al., 2018b). Como ilustrado na Figura 2.9, existe uma grande redução da portlandita pela reação pozolânica, diminuindo a alcalinidade do sistema. Além disso, os C-A-S-H formados possuem menor relação Ca/Si em virtude da menor disponibilidade de cálcio (SKIBSTED; SNELLINGS, 2019).

É importante que o cimento seja corretamente sulfatado para garantir que o pico de aluminato ocorra após o pico do silicato, especialmente em cimentos com MCS em virtude da composição química e cinética da hidratação diferenciada (SCRIVENER et al., 2019a). No cimento  $LC^3$  o balanço de sulfatos ainda é discutido em razão da falta de correlações bem estabelecidas entre a depleção de sulfatos, teor de caulinita e finura das argilas calcinadas (AVET; SCRIVENER, 2018a; ZUNINO; SCRIVENER, 2019).

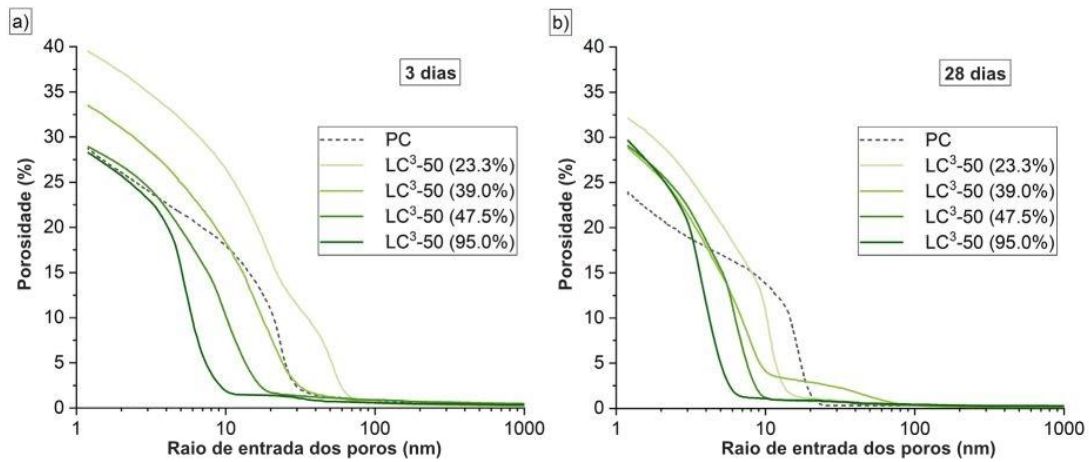
O cimento  $LC^3$  é composto por partículas mais finas que um cimento convencional, necessitando de maiores teores de água em virtude da sua alta área de superfície (SCRIVENER et al., 2019a). Como isso não é viável do ponto de vista mecânico, aditivos plastificantes ou superplastificantes são utilizados para a melhora da trabalhabilidade, auxiliando também no combate do fenômeno de aglomeração causado pelas forças atrativas de Van der Waals (FELEKOĞLU, 2007) e tornando um pouco maior o período de indução (AVET; SCRIVENER, 2018a).

#### 2.3.4 Propriedades Mecânicas e de Durabilidade

Assim como representado na Figura 2.6, um dos principais fatores que interfere na resistência à compressão de materiais fabricados com o cimento  $LC^3$  é o teor de caulinita da argila (AVET; SCRIVENER, 2018a). Além disso, a finura dos materiais, especialmente do clínquer, interfere nos parâmetros resistentes, reológicos e de empacotamento (PEREZ et al., 2015).

O aumento do empacotamento das partículas combinado com a reação pozolânica em cimentos  $LC^3$  origina misturas com uma estrutura de poros mais refinada, conforme a Figura 2.10. Apesar de possuir poros mais finos e menos conectados, a porosidade total de sistemas  $LC^3$  costuma ser superior à de cimentos convencionais, conforme indicado na Figura 2.9 (AVET; BOEHM-COURJAULT; SCRIVENER, 2019).

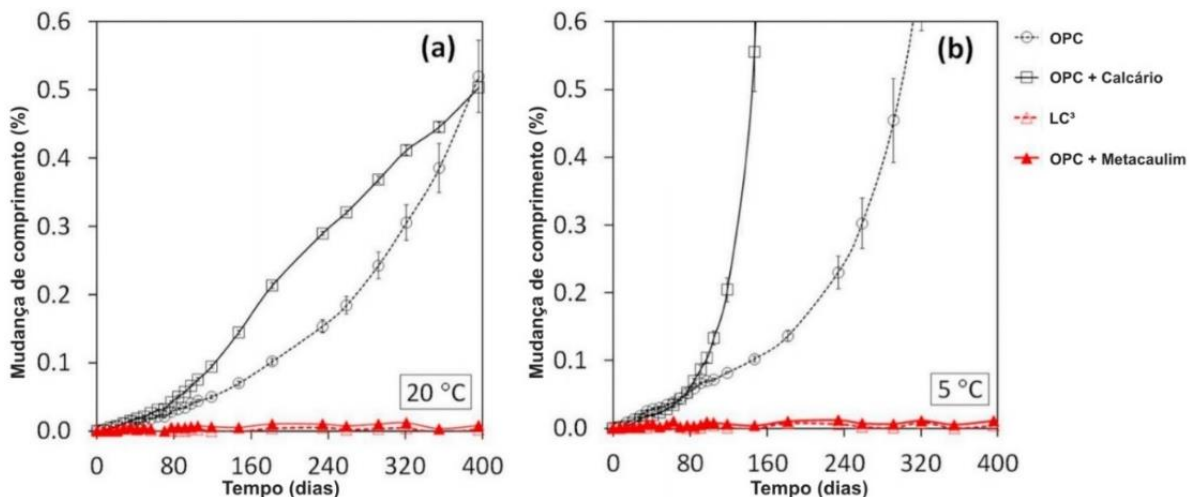
Figura 2.10 – Resultados de porosimetria por intrusão de mercúrio em cimento Portland convencional (PC) e LC<sup>3</sup> aos a) 3 dias e b) 28 dias



Fonte: Traduzido de Avet, Boehm-Courjault e Scrivener (2019).

Esse refinamento dos poros presente no cimento LC<sup>3</sup> aliado ao baixo teor de portlandita disponível em virtude da reação pozolânica faz com que o material apresente baixos valores de penetração de íons cloreto e altas resistências à ataques de sulfatos – inclusive taumasita – em altas e baixas temperaturas, conforme representado na Figura 2.11, pois o teor de cálcio disponível para a formação de etringita secundária e/ou gesso é muito baixo (MARANGU, 2020; SHI et al., 2019). Entretanto, o consumo de portlandita diminui a alcalinidade da matriz cimentícia, deixando o material mais vulnerável à carbonatação e, futuramente, à despasseificação das armaduras. Dessa maneira, são necessárias análises mais específicas que consigam relacionar a porosidade das matrizes com a evolução da carbonatação.

Figura 2.11 – Mudanças de comprimento em barras de argamassa expostas a uma solução de sulfato a a) 20°C e b) 5°C



Fonte: Traduzido de Shi et al. (2019).

Apesar do refinamento de poros ser um fator positivo para o LC<sup>3</sup>, existe uma interferência na cinética de hidratação, especialmente para argilas com maiores teores de caulinita. Observou-se que para misturas de LC<sup>3</sup> com mais de 65% de caulinita existe uma redução da hidratação do clínquer após o terceiro dia, pois o tamanho dos poros capilares é muito pequeno, fazendo com que a energia necessária para a precipitação de hidratos precise ser maior (AVET; SCRIVENER, 2018a).

## 2.4 RESUMO DO CAPÍTULO

- O cimento é um dos materiais mais consumidos no mundo, atingindo níveis de produção exponenciais nos últimos anos e contribuindo para a massiva emissão de CO<sub>2</sub> e esgotamento de recursos;
- No atual cenário industrial, a principal estratégia proposta pelo *Cement Technology Roadmap* (IEA, 2009) para a mitigação das emissões de CO<sub>2</sub> é o uso de MCS;
- A utilização de MCS é normatizada em diversos países, mas os materiais mais comumente empregados, como a cinza volante e a escória de alto-forno, não possuem potencial produtivo para suprir a necessidade de substituição de clínquer no cimento, além de serem oriundos de indústrias que possivelmente terão sua produção diminuída nos próximos anos;
- O cimento LC<sup>3</sup> se mostra como uma alternativa viável por utilizar uma combinação de argila calcinada e calcário, materiais com alta disponibilidade. A sinergia entre esses dois materiais no meio cimentício combina o efeito de preenchimento, reações pozolânicas e formação de compostos hidratados extras fornecendo alto desempenho já em idades precoces;
- Dentre as argilas, a mais indicada para uso no meio cimentício é a caulínica em virtude da sua maior reatividade e organização molecular. Pesquisas já indicaram que argilas com mais de 40% de caulinita podem ser utilizadas na fabricação do cimento LC<sup>3</sup>, se igualando ao OPC na resistência à compressão aproximadamente aos 28 dias;
- Além do teor de caulinita, outros processos de beneficiamento dessas

argilas devem ser analisados, como o tipo de moagem, tipo, tempo e temperatura de calcinação;

- Durante a hidratação do cimento LC<sup>3</sup> ocorrem reações extras em comparação ao cimento Portland convencional, se caracterizando principalmente pelo maior teor de carbonatos e menor teor de portlandita, resultando em um sistema menos alcalino;
- A resistência à compressão dos materiais cimentícios fabricados com LC<sup>3</sup> está diretamente relacionada ao teor de caulinita presente na argila. Além disso, existe um refinamento na porosidade, originando um sistema com poros mais finos e menos conectados, porém com maior porosidade total;

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

Para definir o escopo do trabalho, foram realizados alguns testes iniciais a partir das matérias-primas e do tempo disponíveis. Os teores de gipsita utilizados foram determinados a partir de um estudo inicial, no qual foram fabricados dois cimentos OPC e dois cimentos LC<sup>3</sup>-50 variando-se o teor de gipsita, conforme Tabela 3.1. Os quatro cimentos foram submetidos aos ensaios de determinação da pasta de consistência normal, tempo de pega e calorimetria isotérmica durante 24 horas.

Tabela 3.1 – Composição dos cimentos utilizados para a determinação do teor de gipsita

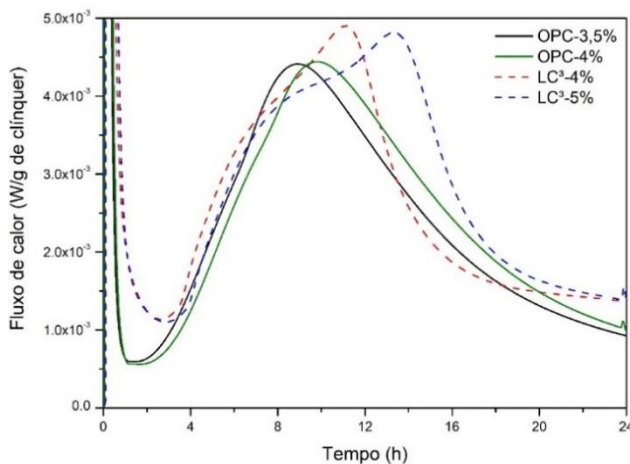
Cimento	% em massa de material			
	Clínquer	Gipsita	Argila calcinada	Calcário
OPC-3,5%	96,5	3,5	-	-
OPC-4%	96	4	-	-
LC <sup>3</sup> -4%	50	4	31	15
LC <sup>3</sup> -5%	50	5	30	15

Fonte: Autor (2022).

As curvas de fluxo de calor e de calor acumulado em função do tempo estão apresentadas na Figura 3.1 e Figura 3.2, respectivamente, e o resumo dos resultados obtidos estão na

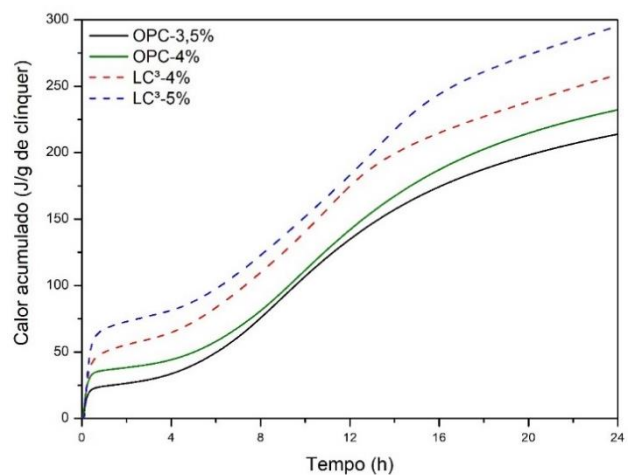
Tabela 3.2. Todas as análises realizadas com base no ensaio de calorimetria foram feitas a partir da normalização do teor de clínquer de cada cimento.

Figura 3.1 – Curvas de fluxo de calor (W/g de clínquer) obtidas por calorimetria isotérmica do estudo inicial



Fonte: Autor (2022).

Figura 3.2 – Curvas de calor acumulado (J/g de clínquer) obtidas por calorimetria isotérmica do estudo inicial



Fonte: Autor (2022).

Tabela 3.2 – Resumo dos parâmetros calculados dos ensaios de determinação da pasta de consistência normal, tempo de pega e calorimetria isotérmica dos estudos iniciais

Cimento	ABNT NBR 16606	ABNT NBR 16607		Calorimetria isotérmica			
	Água da pasta de consistência normal (%)	Tempo de início de pega (min)	Tempo de fim de pega (min)	Calor acumulado (J/g de clínquer)	Tempo de ocorrência do pico dos silicatos (h)	Pico dos silicatos (mW/g de clínquer)	Taxa de aceleração (%.)
OPC-3,5%	28,15	187	342	213,98	8,94	4,41	0,7165
OPC-4%	28,85	226	> 400 <sup>1</sup>	233,95	9,85	4,44	0,6299
LC <sup>3</sup> -4%	35,40	168	286	259,01	7,88	3,95	0,8137
LC <sup>3</sup> -5%	37,28	207	312	297,74	9,20	4,09	0,7457

<sup>1</sup> O teste foi descontinuado aos 400 minutos (6 horas e 40 minutos) e o tempo de fim de pega ainda não havia sido atingido. Apesar de se enquadrar na norma brasileira, determinou-se que o teor de 4% de gipsita no OPC não seria adequado. Fonte: Autor (2022).

É possível observar que as pastas fabricadas com os cimentos LC<sup>3</sup> demandam uma quantidade maior de água para atingir a condição de consistência normal quando comparados às pastas fabricadas com os cimentos OPC (diferenças entre 23% e 32%), resultado já observado em outras pesquisas em função da maior área superficial dos MCS utilizados, especialmente da argila calcinada (LI et al., 2021; MALACARNE, 2019; SANTOS et al., 2021; SCHMID; PLANK, 2020).

Com respeito aos tempos de início e fim de pega, os quatro cimentos se enquadram na normativa brasileira com tempo de início de pega  $\geq 60$  minutos e tempo de fim de pega  $\leq 600$  minutos (ABNT, 2018a). Apesar disso, é importante analisar que os tempos de início de pega de todos os cimentos são relativamente altos ( $\geq 2$  horas e 48 minutos), e períodos longos de início de pega não são interessantes para aplicações práticas em geral.

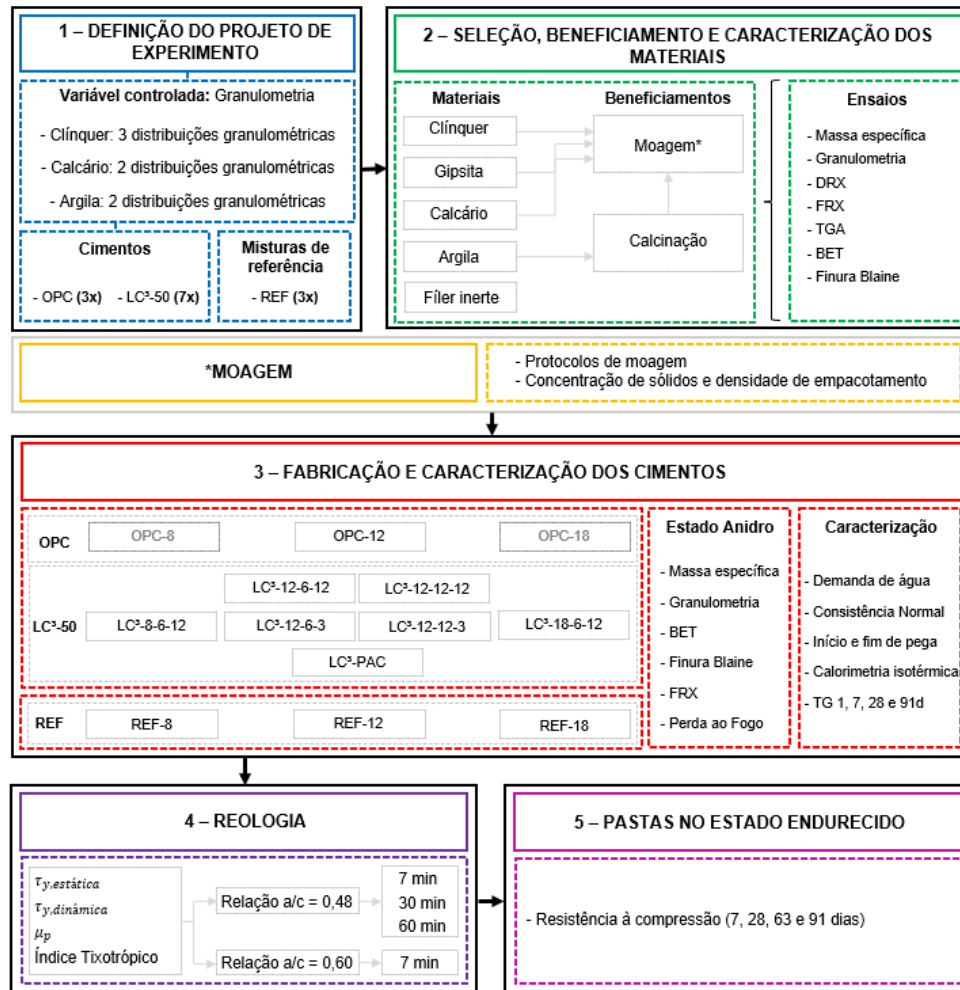
Complementando as análises, os ensaios de calorimetria isotérmica não indicaram grandes variações entre os dois OPC. A intensidade do pico dos silicatos foi praticamente igual. O OPC-4% apresentou maior calor acumulado ao final das 24 h (diferença de 10%) e o OPC-3,5% apresentou maior taxa de aceleração (diferença de 14%). A maior diferença é observada no tempo de ocorrência do pico dos silicatos e nos tempos de pega, com o OPC-4% possuindo tempo de início de pega de quase 4 horas.

Já entre os dois cimentos LC<sup>3</sup>, as curvas de fluxo de calor (Figura 3.1) possuem um comportamento distinto quanto aos picos de silicatos e aluminatos. Apesar de

possuir tempo de início de pega semelhante ao OPC-3,5%, o LC<sup>3</sup>-4% apresenta um pico de aluminato que praticamente se sobrepõe ao de silicato, indicando subsulfatação (SCRIVENER et al., 2019a). Nessa situação, a depleção do sulfato ocorreu antes do máximo de hidratação do C<sub>3</sub>S, diminuindo seu grau de hidratação. Essa interferência na hidratação impacta negativamente as resistências mecânicas da matriz cimentícia, principalmente as iniciais (MOREIRA; REGO, 2020; WINNEFELD et al., 2021). O LC<sup>3</sup>-5% também possui um pico de aluminatos acentuado, entretanto o sulfato extra fornecido pela gipsita retardou o tempo de depleção dos sulfatos e possibilitou que a reação dos aluminatos não se sobrepusesse à dos silicatos. Assim, partindo apenas da análise preliminar dos tempos de pega e comportamento das curvas obtidas pelo ensaio de calorimetria, os teores de gipsita dos OPC e LC<sup>3</sup>-50 foram fixados em 3,5% e 5%, respectivamente.

Dessa maneira, considerando o tempo e demais recursos disponíveis, o presente trabalho possui caráter experimental e, conforme Figura 3.3, foi executado em 5 etapas: i) Definição do projeto de experimento; ii) Seleção, beneficiamento e caracterização dos materiais; iii) Fabricação e caracterização dos cimentos; iv) Estudos de reologia e, v) Estudos das pastas no estado endurecido.

Figura 3.3 – Fluxograma das etapas de pesquisa



Fonte: Autor (2022).

### 3.1 DEFINIÇÃO DO PROJETO DE EXPERIMENTO

De acordo com os objetivos da pesquisa definiu-se o controle da granulometria e área superficial de cada uma das matérias-primas como variável a ser estudada na fabricação dos cimentos por meio de protocolos de moagem. Foram utilizadas no total três faixas granulométricas para o clínquer, duas para a argila e duas para o calcário.

Foram estabelecidas duas variações de cimento: cimentos convencionais (OPC) e cimentos LC<sup>3</sup>-50 (LC<sup>3</sup>). Além dos cimentos, foram produzidos três materiais para misturas de referência (REF). De acordo com a disponibilidade de tempo e recursos, foram estabelecidas as seguintes considerações:

- i. OPC: Os cimentos OPC (equivalentes ao CP I da NBR 16697/2018) foram fabricados com 96,5% de clínquer e 3,5% de gipsita. A moagem do clínquer e da gipsita foi realizada em conjunto em

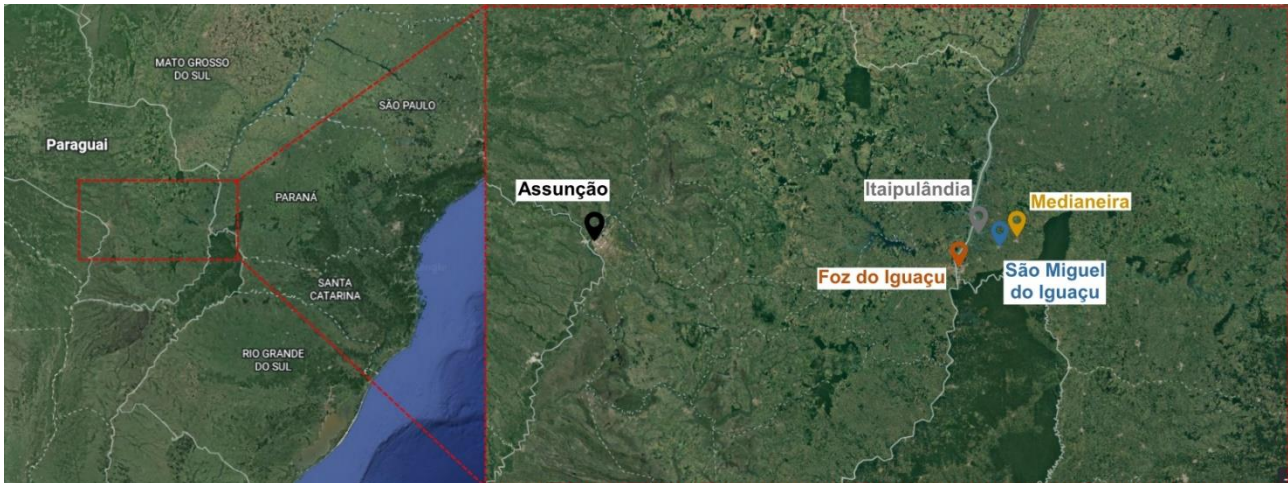
- moinho de bolas, resultando em três cimentos OPC de diferentes granulometrias. Para os fins de comparação e análises no estado fresco e endurecido, apenas o OPC fabricado a partir da distribuição granulométrica intermediária do clínquer + gipsita foi caracterizado.
- ii. LC<sup>3</sup>-50: os cimentos LC<sup>3</sup> produzidos possuem 50% de clínquer, 30% de argila calcinada, 15% de calcário e 5% de gipsita, sendo adotada a nomenclatura de LC<sup>3</sup>. As combinações das distribuições granulométricas obtidas pelos diferentes tempos de moagem do clínquer, argila e calcário, resultaram em 7 cimentos LC<sup>3</sup>. As composições exatas de cada um dos cimentos serão apresentadas no tópico 3.3.
  - iii. REF: Cada uma das três distribuições granulométricas do clínquer foi utilizada para fabricar uma mistura de referência com 55% de OPC e 45% de filler inerte a base de dolomita, totalizando 3 misturas de referência do LC<sup>3</sup>. Essas misturas foram fabricadas com a mesma quantidade de clínquer dos cimentos LC<sup>3</sup> sendo utilizadas para a comparar a sinergia entre o calcário e a argila calcinada.

## 3.2 SELEÇÃO, BENEFICIAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

### 3.2.1 Argilas

A argila empregada no estudo foi prospectada de olarias na região do estudo. Foram coletadas seis argilas em Foz do Iguaçu, quatro em Itaipulândia, uma em Medianeira e uma em São Miguel do Iguaçu (Figura 3.4). A coleta das argilas (aproximadamente 20 kg) para essa pesquisa foi feita diretamente nas empresas produtoras de tijolos cerâmicos vermelhos, com o auxílio de embalagens plásticas para evitar contaminações. As argilas foram coletadas de diferentes pontos das baias de armazenamento de cada um dos tipos de argila.

Figura 3.4 – Locais de coleta das argilas e do clínquer



Fonte: Autor (2022).

Para classificá-las quanto ao seu teor de caulinita e viabilidade de aplicação no LC<sup>3</sup>, as argilas primeiramente foram submetidas a análises de Termogravimetria. Para a caracterização das argilas, a amostra utilizada de aproximadamente  $50 \pm 1$  mg foi submetida a uma rampa de aquecimento de  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  a  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  com taxa de aquecimento de  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  e o fluxo de Nitrogênio de  $30 \text{ ml}/\text{min}$  conforme Andrés et al. (2015). A quantidade de caulinita presente nas argilas foi estimada a partir da desidroxilação dos compostos entre  $400$  e  $650 \text{ }^\circ\text{C}$  na curva TGA usando o método da tangente e a Equação (3.1) (SCRIVENER et al., 2019a; SCRIVENER; SNELLINGS; LOTHENBACH, 2018).

$$wt\%_{kaolinite} = wt\%_{kaol-OH} \times \frac{M_{kaolinite}}{2M_{water}} \quad (3.1)$$

Onde:

$wt\%_{kaolinite}$  – Percentual de caulinita presente na argila;

$wt\%_{kaol-OH}$  – Perda de massa no intervalo de  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  a  $650 \text{ }^\circ\text{C}$ ;

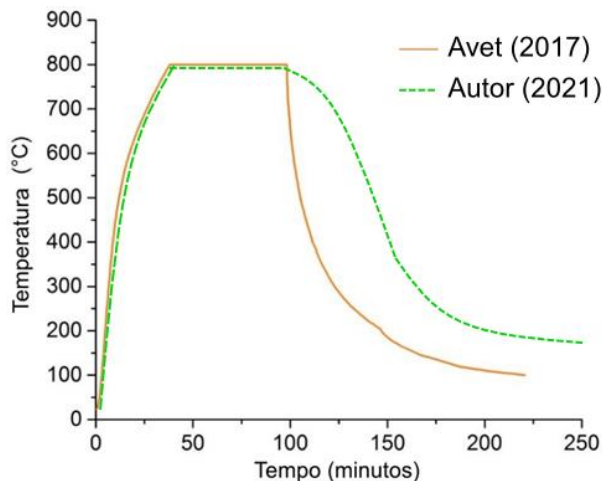
$M_{kaolinite}$  – Massa molar da caulinita ( $258,16 \text{ g}/\text{mol}$ );

$M_{water}$  – Massa molar da água ( $18,02 \text{ g}/\text{mol}$ ).

As argilas foram secas em estufa a  $105 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$  por 24 h e depois submetidas a um processo de britagem manual com o auxílio de uma marreta de aço forjado para dissolver os torrões. Posteriormente passaram pelo processo de calcinação para que fossem ativadas termicamente e se tornassem reativas. O protocolo adotado foi o de calcinação estática durante 1 hora a  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  conforme Figura 3.5, adaptado de Avet (2017).

Para garantir a calcinação homogênea de todo o material, aproximadamente 300 g de cada argila foram dispostas em recipientes cerâmicos com altura de no máximo 1,50 cm (Figura 3.6) em uma Mufla estática modelo N1030 da marca Zezimaq com temperatura máxima de 1000 °C.

Figura 3.5 – Perfil da temperatura durante a calcinação das argilas



Fonte: Adaptado de Avet (2017).

Figura 3.6 – Recipientes cerâmicos utilizados para a calcinação das argilas



Fonte: Autor (2022).

Após o processo de ativação térmica, as argilas calcinadas foram submetidas a nova análise termogravimétrica com o objetivo de verificar se o protocolo de calcinação adotado foi eficiente. De todas as 12 argilas coletadas, uma foi selecionada para a fabricação de LC<sup>3</sup> (teor de caulinita de 43,13%) e passou pelo processo de moagem em um moinho de bolas e barras de acordo com o protocolo estabelecido no item 3.2.3 para obter duas diferentes distribuições granulométricas.

### 3.2.2 Demais materiais

Nenhum cimento brasileiro atualmente comercializado é indicado para a produção e análise do LC<sup>3</sup> em virtude da presença de adições pozolânicas e carbonáticas em teor desconhecido. Dessa maneira, todos os cimentos foram fabricados a partir de clínquer Portland oriundo de uma fábrica de Assunção – PY (a 300km de Foz do Iguaçu) (Figura 3.7) que foi moído em um moinho de bolas e barras de acordo com o protocolo estabelecido no item 3.2.3 para obter três diferentes distribuições granulométricas (D<sub>50</sub> de 8 µm, 12 µm e 18 µm).

Devido à distância das jazidas de calcário mais próximas, que se localizam na região de Curitiba - PR, optou-se por utilizar um filer calcário calcítico comercializado na

região de Foz do Iguaçu - PR e aplicado na área agrícola, representado na Figura 3.8. O material em questão é fornecido como fíler, sendo essa considerada a granulometria menos fina para o calcário. A granulometria mais fina foi obtida pelo processo de moagem desse material em um moinho de bolas e barras de acordo com o protocolo estabelecido no item 3.2.3 ( $D_{50}$  de 3  $\mu\text{m}$  e 12  $\mu\text{m}$ ).

Uma gipsita oriunda do Polo Gesseiro do Araripe – PE foi utilizada nesse estudo como fonte de sulfato (Figura 3.9). O material foi submetido ao processo de moagem em um moinho de bolas e barras de acordo com o protocolo estabelecido no item 3.2.3 a fim de obter uma granulometria mais semelhante às dos demais MCS utilizados no presente trabalho.

Figura 3.7 – Clínquer em seu estado original

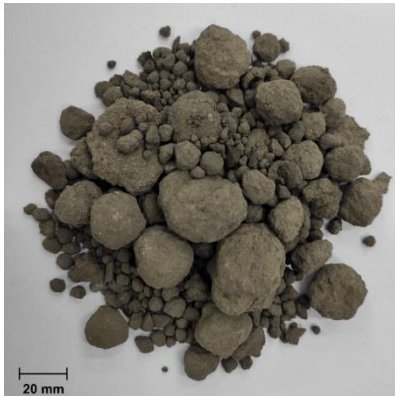
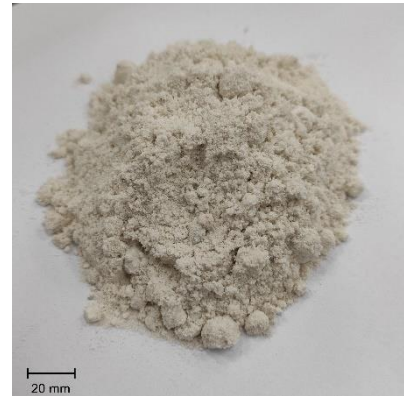


Figura 3.8 – Calcário em seu estado original



Figura 3.9 – Gipsita em seu estado original



Fonte: Autor (2022).

Como material inerte foi utilizado um talco industrial de origem mineral a base de dolomita marca Fusão Mineral Minérios. O material possui coloração branca, baixa abrasividade e é comumente utilizado como fíler nas indústrias de tintas e vernizes, plásticos, cosméticos, borrachas e adesivos e selantes.

Por fim, foi utilizado o aditivo superplastificante de base PCE – Éter policarboxilato Tec-Flow 8000 que possui pH de  $5,5 \pm 1$ , massa específica de  $1100 \text{ kg/m}^3$  e teor de sólidos de 46,68%, para garantir trabalhabilidade adequada as pastas.

### 3.2.3 Moagem das matérias-primas

Com base no  $D_{50}$  do ensaio de granulometria por difração a laser, foram utilizadas três faixas granulométricas para o clínquer, duas faixas para a argila e duas faixas para o calcário. Os intervalos de  $D_{50}$  objetivados foram escolhidos com base em um

levantamento bibliográfico (Apêndice A) e estão apresentados na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Intervalos de  $D_{50}$  objetivados para cada uma das faixas granulométricas

Material	Faixa granulométrica		
	Mais fina	Intermediária	Menos fina
	$D_{50}$ ( $\mu\text{m}$ )		
Clínquer + gipsita (OPC)	8 - 10	12 - 15	18 - 20
Argila calcinada	4 - 8	-	10 - 14
Calcário	2 - 5	-	8 - 12

Fonte: Autor (2022).

Para tal, foi utilizado o Moinho Sonnex SL34 – E da Solab (Figura 3.10) com barras metálicas cilíndricas (25 mm de raio x 350 mm de comprimento) e bolas de aço com 25 mm de raio como acessórios de moagem. O protocolo de moagem, adaptado de Moreira e Rego (2020), compreendeu uma proporção de 7 kg de material a ser moído para 35 kg de material metálico (30 kg de barras e 5 kg de bolas de aço) com velocidade de 60 rpm. As variantes estudadas no processo de moagem foram o tempo e a necessidade de utilização do aditivo de moagem Propilenoglicol (Figura 3.11). Cimenteiras utilizam aditivos de moagem, embora os mesmos interfiram nas propriedades reológicas das pastas, argamassas e concretos produzidos à partir desses cimentos.

Em virtude da baixa potência do moinho, o aditivo de moagem Propilenoglicol foi necessário em todas as matérias-primas, com exceção da argila calcinada. Para o calcário e a mistura de clínquer + gipsita foi utilizado um teor de 0,2%; para a gipsita (moagem individual para adição no LC<sup>3</sup>) 0,5%, valores relativos à massa.

Os tempos de moagem necessários para obter as faixas granulométricas desejadas estão exibidos na Figura 3.12. A gipsita necessária para a adequada sulfatação do OPC (3,5% em massa) foi moída juntamente com o clínquer, já a gipsita apresentada na Figura 3.12 se refere ao material extra utilizado para sulfatar os cimentos LC<sup>3</sup>.

Figura 3.10 – Moinho de bolas e barras Sonnex SL34 - E



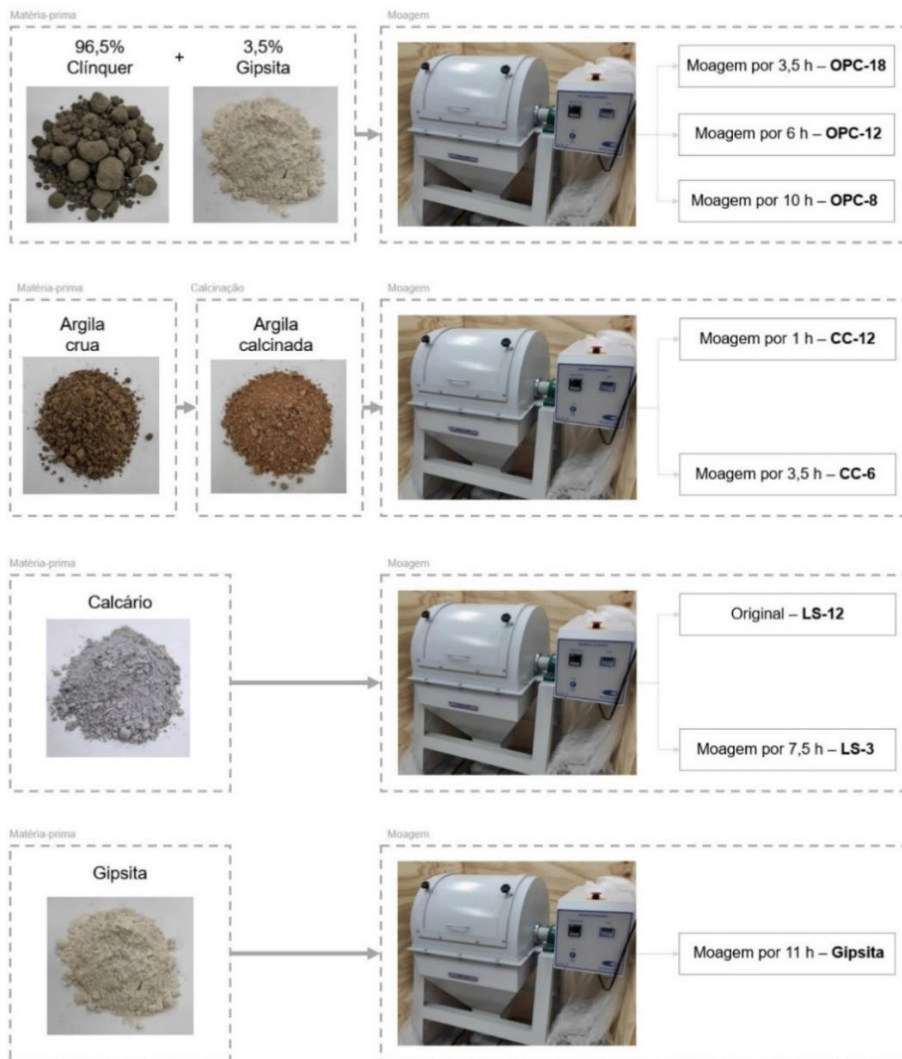
Fonte: Autor (2022).

Figura 3.11 – Aditivo de moagem Propilenoglicol



Fonte: Autor (2022).

Figura 3.12 – Tempos de moagem necessários para a obtenção das faixas granulométricas desejadas



Após a moagem, foram feitos ensaios de TG em todas as matérias-primas. O tempo de moagem da gipsita foi alto quando comparado aos demais materiais, mas não

foi observada a presença de hemidrato na amostra.

### 3.2.4 Caracterização dos materiais

A Tabela 3.4 apresenta os ensaios e seus respectivos procedimentos que foram utilizados para a caracterização dos materiais pós-moagem.

Tabela 3.4 – Ensaios de caracterização realizados nos materiais

<b>Ensaios</b>	<b>Norma e/ou procedimento</b>
Massa específica	ABNT NBR 16605 (ABNT, 2017)
Granulometria a laser	ISO 13320 (ISO, 2020) <sup>1</sup>
Finura – Método de Blaine	ABNT NBR 16372 (ABNT, 2015)
Área específica por BET	ISO 9277 (ISO, 2010) <sup>1</sup>
Difração de Raios-X (DRX)	-
Fluorescência por Raio-X (FRX)	ABNT NBR 16137 (ABNT, 2016)
Termogravimetria (TGA/DTG)	ASTM E2550 (ASTM, 2017a) <sup>1</sup>
Concentração de sólidos	Adaptado de Wong e Kwan (2008)

<sup>1</sup> Norma/Procedimento para ensaios em geral

Fonte: Autor (2022).

Em razão das particularidades existentes para alguns dos ensaios especificados na Tabela 3.4, os protocolos específicos serão explicitados a seguir.

#### 3.2.4.1 *Granulometria a Laser*

Os ensaios de granulometria a laser foram executados em um equipamento CILAS 1190 com faixa de leitura entre 0,04 e 2500  $\mu\text{m}$ . A leitura foi realizada em meio aquoso com presença de dispersantes com índice de obscuração da ordem de 20%. Para o clínquer, calcário e quartzo, a dispersão foi realizada em álcool isopropílico por 60 segundos. A gipsita e as argilas foram deixadas em solução de hexametáfosfato de 45,70 g/L por 24 h antes do ensaio. Foram realizadas três repetições para cada distribuição granulométrica dos materiais.

#### 3.2.4.2 *Área Específica BET*

O ensaio de Área Específica BET foi realizado em um equipamento NOVA

3200e da marca Quantachrome. A amostra foi desgaseificada por 16 horas com vácuo de 40 °C antes de ser submetida ao fluxo de nitrogênio gasoso e imerso em nitrogênio líquido para que o equipamento faça a leitura, conforme Scrivener, Snellings e Lothenbach (2018).

#### 3.2.4.3 Difração de Raios-X

Para a realização da difratometria por raios-X utilizou-se amostra em pó, passante na peneira nº 100 (abertura de malha de 0,15 mm) moída com o auxílio de um almofariz e pistilo de ágata. As medições foram realizadas em um difratômetro modelo PIXcel3D da Empyrean, com comprimento de onda  $K\alpha$  1.5405 (ânodo de cobre). As amostras foram escaneadas no intervalo  $2\theta$  de 5° a 70°, 25 minutos de varredura, com base rotativa (15 rpm), sob tensão de 40 kV e corrente de 20 A. Os resultados foram comparados com o banco de dados cristalográficos utilizando o *software HighScore Plus, da PANalytical B.V.*

#### 3.2.4.4 Termogravimetria

O ensaio de Termogravimetria foi realizado em um equipamento da marca Perkinelmer modelo STA 8000. Utilizou-se o mesmo protocolo de preparação da amostra dos ensaios de DRX.

Excluindo a argila (que já teve ser procedimento de ensaio apresentado no item 3.2.1), a amostra das demais matérias-primas com aproximadamente  $50 \pm 1$  mg foi mantida a 35 °C durante uma hora para garantir a secagem e depois submetida a uma rampa de aquecimento de 35 °C a 900 °C com taxa de aquecimento de 20 °C/min e o fluxo de Nitrogênio de 50 ml/min (SCRIVENER; SNELLINGS; LOTHENBACH, 2018).

#### 3.2.4.5 Concentração de sólidos

A fim de avaliar como as diferentes faixas granulométricas interferem na capacidade de empacotamento de pós, as curvas de concentração de sólidos dos sistemas binários (matéria-prima pós-moagem + água) foram determinadas a partir da adaptação do método de Wong e Kwan (2008). A diferença entre o procedimento original e o utilizado é o volume do molde, para 37,63 ml no lugar de 181,14 ml (redução de 79,2% do volume) com

o objetivo de diminuir a quantidade de material utilizado. O procedimento do ensaio foi esquematizado na Tabela 3.5. A mistura foi realizada em um misturador rotatório da marca *Fisatrom* com velocidade 1600 rpm em temperatura ambiente.

Tabela 3.5 – Procedimento do ensaio de concentração de sólidos de acordo com Wong e Kwan (2008)

Passo	Descrição	Tempo de mistura
1	Definição das relações a/c (em volume)	-
2	Adicionar 100% da água e 50% dos materiais cimentícios	3 min
3	Adicionar 12,5% dos materiais cimentícios	3 min
4	Adicionar 12,5% dos materiais cimentícios	3 min
5	Adicionar 12,5% dos materiais cimentícios	3 min
6	Adicionar 12,5% dos materiais cimentícios	3 min
7	Transferir o material para o molde, compactar e pesar	-

Fonte: Adaptado de Wong e Kwan (2008).

A partir dos resultados obtidos e com o auxílio das Equações (3.2) à (3.6) foi possível obter as curvas de concentração de sólidos e razão de vazios em função da relação a/c.

$$V_c = \frac{M}{\rho_w u_w + \sum_{i=1}^n \rho_i R_i} \quad (3.2)$$

$$V_w = u_w V_c \quad (3.3)$$

$$u = \frac{V - V_c}{V_c} \quad (3.4)$$

$$u_a = \frac{V - V_c - V_w}{V_c} \quad (3.5)$$

$$\phi = \frac{V_c}{V} \quad (3.6)$$

Onde:

- $M$  – Massa da mistura aferida no Passo 7;
- $V$  – Volume do recipiente;
- $V_c$  – Volume de sólidos dos materiais cimentícios;
- $\rho_w$  – Massa específica da água;
- $\rho_i$  – Massa específica do material  $i$ ;
- $u_w$  – Razão volumétrica de água/sólidos;
- $R_i$  – Razão entre o volume do material  $i$  em relação ao volume total de sólidos;
- $V_w$  – Volume de água;
- $u$  – Razão de vazios;
- $u_a$  – Razão de ar;
- $\phi$  – Concentração de sólidos.

### 3.3 FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS CIMENTOS E MISTURAS DE

## CONTROLE

De acordo com as proporções em massa indicadas no item 3.1 e as granulometrias apresentadas no item 3.2.3, foram fabricados 10 cimentos diferentes, sendo 3 OPC, 6 LC<sup>3</sup> e 1 LC<sup>3</sup>-PAC; além de três misturas de referência (3 REF), conforme Tabela 3.6. As siglas dos cimentos e misturas de referência fazem referência ao D<sub>50</sub> das matérias-primas, como por exemplo o OPC-12 foi fabricado com uma mistura de clínquer + gipsita com D<sub>50</sub> = 12 µm; o REF-12 foi fabricado a partir do OPC-12 (D<sub>50</sub> = 12 µm) e do material inerte; e o LC<sup>3</sup>-12-6-3 com OPC-12 (D<sub>50</sub> = 12 µm), argila calcinada com D<sub>50</sub> = 6 µm e calcário com D<sub>50</sub> = 3 µm. Assim como já mencionado, o OPC-8 e o OPC-18 foram fabricados para serem utilizados na composição dos demais cimentos e misturas de controle, não sendo submetidos às análises apontadas nos itens 3.3.2 e 3.5.

Tabela 3.6 – Descrição dos cimentos e misturas de controle que foram produzidos

<b>Cimento</b>	<b>Descrição</b>
OPC-8 <sup>1</sup>	Cimento convencional com a granulometria mais fina de clínquer
OPC-12	Cimento convencional com a granulometria intermediária de clínquer
OPC-18	Cimento convencional com a granulometria menos fina de clínquer
REF-8 <sup>1</sup>	Mistura de referência com a granulometria mais fina de clínquer e material inerte
REF-12	Mistura de referência com a granulometria intermediária de clínquer e material inerte
REF-18	Mistura de referência com a granulometria menos fina de clínquer e material inerte
LC <sup>3</sup> -08-6-12 <sup>2</sup>	Cimento LC <sup>3</sup> com granulometria mais fina de clínquer, mais fina de argila calcinada e menos fina de calcário
LC <sup>3</sup> -12-6-12	Cimento LC <sup>3</sup> com granulometria intermediária de clínquer, mais fina de argila calcinada e menos fina de calcário
LC <sup>3</sup> -12-6-3	Cimento LC <sup>3</sup> com granulometria intermediária de clínquer, mais fina de argila calcinada e mais fina de calcário
LC <sup>3</sup> -12-12-12	Cimento LC <sup>3</sup> com granulometria intermediária de clínquer, menos fina de argila calcinada e menos fina de calcário
LC <sup>3</sup> -12-12-3	Cimento LC <sup>3</sup> com granulometria intermediária de clínquer, menos fina de argila calcinada e mais fina de calcário
LC <sup>3</sup> -18-6-12	Cimento LC <sup>3</sup> com granulometria menos fina de clínquer, mais fina de argila calcinada e menos fina de calcário
LC <sup>3</sup> -PAC	Cimento LC <sup>3</sup> empacotado com frações variadas de todas as distribuições granulométricas

<sup>1</sup> Para os cimentos OPC-X e misturas de controle REF-X, o X se refere ao D<sub>50</sub> do clínquer + gipsita.

<sup>2</sup> Para os cimentos LC<sup>3</sup>-X-Y-Z, o X se refere ao D<sub>50</sub> do clínquer + gipsita, o Y ao D<sub>50</sub> da argila calcinada e o Z ao D<sub>50</sub> do calcário. Fonte: Autor (2022).

O cimento LC<sup>3</sup>-PAC foi produzido a partir de frações variadas das 3 distribuições granulométricas do clínquer, 2 da argila e 2 do calcário, buscando a melhor adequação a curva do Modelo de Alfred (Equação (3.7)). O ajuste foi realizado através da

minimização dos resíduos pelo Método dos Mínimos Quadrados, conforme Yu, Spiesz e Brouwers (2015) através da Equação (3.8).

$$CPFT(\%) = 100 \times \left( \frac{D^q - D_{min}^q}{D_{max}^q - D_{min}^q} \right) \quad (3.7)$$

$$R = \sum_{i=1}^n (CPTF_{n,obs} - CPTF_{n,calc})^2 \quad (3.8)$$

Onde:

$CPFT(\%)$  – Percentual acumulado das partículas  $\leq D$ ;

$D$  – Diâmetro da classe analisada;

$D_{max}$  – Diâmetro máximo;

$D_{min}$  – Diâmetro mínimo;

$q$  – Coeficiente de distribuição ( $0,33 \leq q \leq 0,5$ );

$R$  – Resíduo;

$CPFT_{n,obs}$  – Percentual acumulado das partículas  $\leq D_n$  na prática;

$CPFT_{n,calc}$  – Percentual acumulado das partículas  $\leq D_n$  calculado;

### 3.3.1 Análises no estado anidro

Após a fabricação, os cimentos e misturas de controle foram submetidos às análises no estado anidro presentes na Tabela 3.7. Os protocolos para as análises que possuem procedimentos para ensaios em geral estão descritos no item 3.2.4.

Tabela 3.7 – Ensaios a serem realizados nos cimentos em estado anidro

Ensaios	Norma e/ou procedimento
Massa específica	ABNT NBR 16605 (ABNT, 2017)
Granulometria a laser	ISSO 13320 (ISO, 2020) <sup>1</sup>
Área específica BET	ISSO 9277 (ISO, 2010) <sup>1</sup>
Finura – Método de Blaine	ABNT NBR 16372 (ABNT, 2015)
Fluorescência por Raio-X (FRX)	ABNT NBR 16137 (ABNT, 2016)
Perda ao Fogo	ABNT NBR NM 18 (ABNT, 2012)

<sup>1</sup> Norma/Procedimento para ensaios em geral

Fonte: Autor (2022).

### 3.3.2 Caracterização dos cimentos

A Tabela 3.8 apresenta os procedimentos, as normativas e as idades de ensaio para caracterização dos cimentos e misturas de controle.

Tabela 3.8 – Ensaio realizados em pastas

<b>Ensaio</b>	<b>Norma e/ou procedimento</b>	<b>Idades de ensaio</b>
Demanda de água	Kantro (1980)	Estado fresco
Determinação da pasta de consistência normal	NBR 16606 (ABNT, 2018b)	Estado fresco
Tempo de início e fim de pega	NBR 16607 (ABNT, 2018c)	Estado fresco
Termogravimetria	ASTM E 2550 (ASTM, 2017a) <sup>1</sup>	1 dia
		7 dias
		28 dias
		91 dias
Calorimetria Isotérmica	ASTM C1679 (ASTM, 2017b)	Até 24 h

<sup>1</sup> Norma/Procedimento para ensaios em geral

Fonte: Autor (2022).

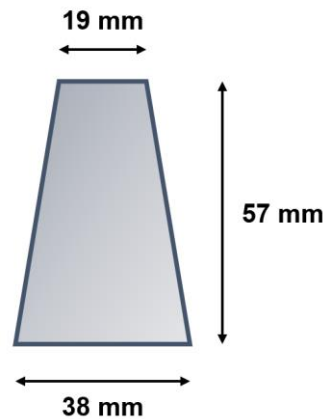
### 3.3.2.1 Demanda de água

A avaliação da demanda mínima de água para cada um dos cimentos e misturas de controle foi determinada através do ensaio de mini-slump (HUNGER; BROUWERS, 2009; KANTRO, 1980). Foram produzidas pastas com diferentes relações a/c seguindo a seguinte etapa de mistura:

- i) Adição da água ao pó;
- ii) Mistura manual por 30 segundos;
- iii) Mistura mecânica por 120 segundos em um misturador rotatório da marca *Fisatrom* com velocidade 1600 rpm (DURDZIŃSKI et al., 2017).

Depois do processo de mistura, a pasta foi colocada em apenas uma camada dentro de um molde com formato de tronco de cone (Figura 3.13) apoiado em uma placa de vidro. Para garantir a retirada do ar incorporado, o molde foi golpeado com o auxílio de uma espátula antes de ser suspenso a uma velocidade constante e o espalhamento medido em duas direções perpendiculares. Foram utilizadas quatro relações a/c e, para cada relação, três medições de espalhamento foram realizadas.

Figura 3.13 – Molde utilizado no ensaio de mini-slump



Fonte: Adaptado de Kantro (1980).

A partir das medidas coletadas foi possível calcular o espalhamento relativo ( $\Gamma_P$ ) com a Equação (3.9) (HUNGER; BROUWERS, 2009).

$$\Gamma_P = \left(\frac{d}{d_0}\right)^2 - 1 \quad (3.9)$$

Onde:

$d$  – Média dos dois diâmetros de espalhamento;

$d_0$  – Diâmetro interno do cone.

### 3.3.2.2 Determinação da pasta de consistência normal e tempos de pega

Os ensaios de determinação da pasta de consistência normal e tempo de início e fim de pega foram realizados de acordo com a ABNT NBR 16606 (ABNT, 2018b) e ABNT NBR 16607 (ABNT, 2018c), respectivamente. Os ensaios foram realizados em um aparelho de Vicat manual e em um aparelho de Vicat automático modelo MC 10 da Owntec em um ambiente com temperatura controlada de  $21 \pm 2$  °C.

### 3.3.2.3 Termogravimetria

As pastas foram submetidas a análises por termogravimetria aos 1, 7, 28 e 91 dias permitindo a quantificação da água quimicamente ligada (BW) e do conteúdo de portlandita (CH) conforme Equação (3.10) e Equação (3.11), respectivamente. Uma

amostra de  $50 \pm 1$  mg foi mantida a  $35 \text{ }^\circ\text{C}$  durante uma hora para garantir a secagem e depois submetida a uma rampa de aquecimento de  $35 \text{ }^\circ\text{C}$  a  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  com taxa de aquecimento de  $20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  e o fluxo de Nitrogênio de  $50 \text{ ml}/\text{min}$  (SCRIVENER; SNELLINGS; LOTHENBACH, 2018). Não foi necessária a parada de hidratação pois os ensaios foram realizados nas idades corretas de hidratação.

$$BW = \frac{m_{30} - m_{500}}{m_{500}} \times 100 [\%] \quad (3.10)$$

$$CH = \frac{m_{400} - m_{500}}{m_{500}} \times \frac{M(\text{Ca}(\text{OH})_2)}{M(\text{H}_2\text{O})} \times 100 [\%] \quad (3.11)$$

Onde:

$m_x$  – Massa na temperatura  $x \text{ }^\circ\text{C}$ ;

$M(\text{Ca}(\text{OH})_2)$  – Massa molar da portlandita;

$M(\text{H}_2\text{O})$  – Massa molar da água.

#### 3.3.2.4 Calorimetria Isotérmica

Os ensaios de calorimetria foram realizados no Laboratório de Estruturas e Materiais Sustentáveis da UFMT em um calorímetro isotérmico da marca CALMETRIX modelo I-CAL 2000 HPC ISOTHERMAL CALORIMETER de 2 canais. O ensaio foi realizado em temperatura constante de  $20 \pm 0,01 \text{ }^\circ\text{C}$  a referência utilizada foi alumina. A relação a/c utilizada foi de 0,48 e o procedimento de mistura é o mesmo descrito no item 3.3.2.1. O monitoramento do fluxo de calor foi realizado por 24 h e o software de aquisição das curvas foi o I-CAL Logger.

### 3.4 REOMETRIA ROTACIONAL

Para entender o comportamento das pastas no estado fresco, os cimentos e as misturas de controle produzidos foram submetidos a ensaios de reometria rotacional visto que pastas são consideradas suspensões concentradas não newtonianas que dependem de diversos fatores como a temperatura, características físicas das partículas e concentração volumétrica de sólidos (DE CASTRO; LIBORIO; PANDOLFEG, 2011).

Exclusivamente para os estudos de reologia, foram ensaiados também o OPC-8 e o OPC-18<sup>1</sup>.

O modelo de Bingham, descrito na Equação (3.12), frequentemente utilizado para a caracterização reológica de pastas e argamassas de cimento, foi utilizado para estimar a tensão necessária ao escoamento ( $\tau$ ), a tensão de escoamento inicial ( $\tau_y$ ) e a viscosidade plástica da suspensão (VANCE et al., 2013).

$$\tau = \tau_y + \mu_p \gamma \quad (3.12)$$

Onde:

$\tau$  – Tensão de cisalhamento;

$\tau_y$  – Tensão de escoamento inicial;

$\mu_p$  – Viscosidade plástica;

$\gamma$  – Taxa de cisalhamento.

O processo de mistura das pastas foi adaptado de Durdzinski et al. (2017), seguindo o seguinte protocolo:

- i) Adição da água ao pó;
- ii) Mistura manual por 30 segundos;
- iii) Mistura mecânica por 60 segundos em um misturador rotatório com velocidade entre 1200 e 1600 rpm;
- iv) Verificação visual e manual da existência de aglomerações por 20 segundos;
- v) Mistura mecânica por 60 segundos em um misturador rotatório com velocidade entre 1200 e 1600 rpm.

Os 10 cimentos e 3 misturas de controle foram submetidos aos ensaios de espalhamento do cone de Kantro, massa específica, concentração de sólidos e ensaio de reologia em duas relações água/cimento: 0,48 e 0,60. Para a relação a/c = 0,60 não foram utilizados aditivos. Para a relação a/c = 0,48, o aditivo superplastificante de base PCE – Éter policarboxilato Tec-Flow 8000 foi utilizado para garantir um espalhamento do cone de Kantro da ordem de 120 mm  $\pm$  20 mm, sendo adicionado na água de amassamento antes do material anidro.

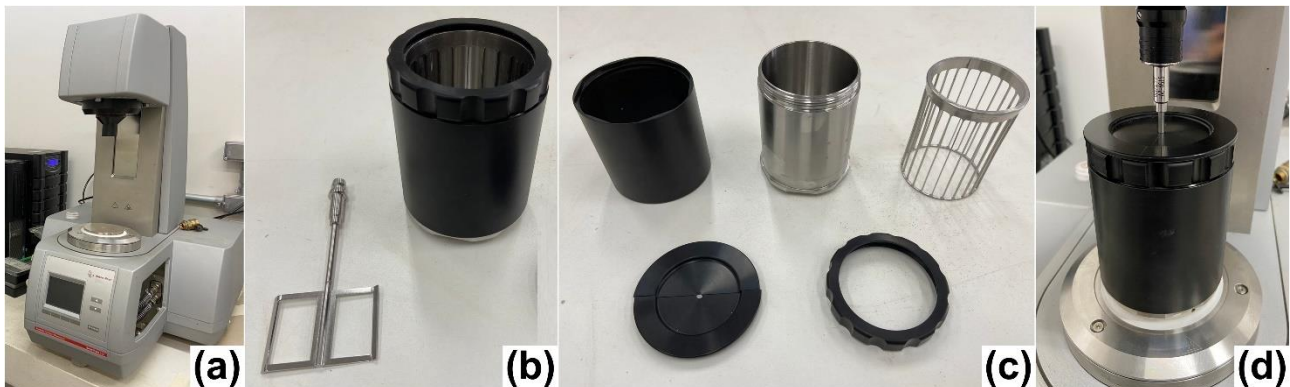
---

<sup>1</sup> Mencionados no item 3.3

A relação  $a/c = 0,48$  foi escolhida por ser muito utilizada em ensaios de caracterização, além de ter sido utilizada para o ensaio de resistência à compressão (item 3.5.1). Os cimentos LC<sup>3</sup> apresentam altas superfícies específicas e, conseqüentemente, altas demandas de água, fazendo com que a utilização de aditivo seja indispensável. Ademais, era de interesse analisar as propriedades desses cimentos sem aditivos, razão pela qual a relação  $a/c = 0,60$  foi escolhida.

Os ensaios foram realizados em um reômetro rotacional Anton-Paar modelo SmartPave 102 (Figura 3.14-a) com temperatura fixa e controlada de 25 °C. Como acessórios foram utilizados a placa P-PTD200/INSET, sistema de medição ST59-2V-44.3/120 e cilindro com diâmetro de 74 mm e altura de 95 mm (Figura 3.14-b e Figura 3.14-c). O cilindro foi preenchido até a altura de 75 mm, cobrindo o sistema de medição que foi programado para estacionar a 12 mm do fundo do cilindro, evitando o contato com eventuais partículas segregadas. Durante todo o ensaio, o cilindro permaneceu tampado para evitar a perda de água por evaporação (Figura 3.14-d).

Figura 3.14 - Reômetro e instrumentação dos ensaios de reometria



O protocolo escolhido para determinar as propriedades reológicas foi o teste de fluxo em três etapas (*three step flow test protocol*) (MUZENDA et al., 2020; PENG et al., 2014), representado na Figura 3.15, que consiste em:

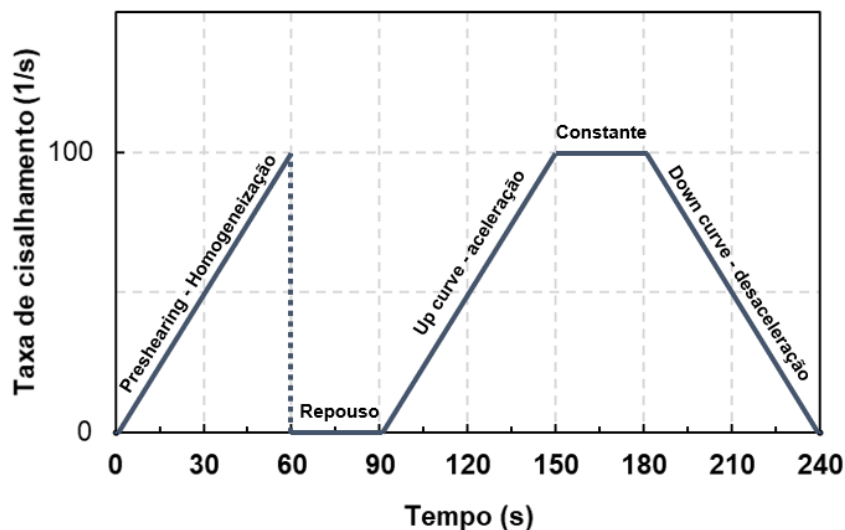
- i) Etapa 1: *Preshearing*/Homogeneização – Após a colocação da pasta no cilindro, a mesma foi cisalhada de 0,01 a 100 s<sup>-1</sup> durante 60 segundos, garantindo a homogeneização da mistura.
- ii) Etapa 2: *Up curve*/Aceleração – Após 30 segundos de repouso, a mistura foi novamente cisalhada de 0,01 a 100 s<sup>-1</sup> durante 60 segundos. Esta etapa foi utilizada para determinar a tensão de escoamento estática ( $\tau_{y,estática}$ ) (RUBIO-HERNÁNDEZ et al., 2020).

- iii) Etapa 3: *Down curve*/Desaceleração – Após 30 segundos se mantendo a uma taxa de cisalhamento de  $100 \text{ s}^{-1}$ , a mistura foi cisalhada de  $100 \text{ s}^{-1}$  a  $0,01$  durante 60 segundos. Esta etapa foi utilizada para determinar a tensão de escoamento dinâmica ( $\tau_{y,dinâmica}$ ) e a viscosidade plástica ( $\mu_p$ ) a partir do modelo de Bingham.

Durante a realização do ensaio, foi coletado um ponto a cada  $0,5 \text{ s}$ , resultando em 120 pontos para cada uma das três etapas do teste de fluxo. Em virtude da alta variabilidade em baixas taxas de cisalhamento, os parâmetros do Modelo de Bingham foram estimados a partir dos pontos coletados entre  $9,81$  e  $100 \text{ s}^{-1}$  da curva de desaceleração. Já a tensão de escoamento estática foi o pico responsável pelo maior valor coletado entre as taxas  $0,01$  e  $0,3 \text{ s}^{-1}$  da curva de *Up curve*/Aceleração.

As pastas com relação  $a/c = 0,48$  foram submetidas ao protocolo reológico três vezes: aos 7, 30 e 60 minutos a fim de verificar a influência do tempo na efetividade do aditivo e nas propriedades reológicas das misturas. Após o término do ensaio (60 minutos), o ensaio do espalhamento do cone de Kantro foi refeito. As pastas com relação  $a/c = 0,60$  foram submetidas ao protocolo reológico apenas uma vez, aproximadamente sete minutos após o contato da água com o pó. O ensaio não foi repetido aos 30 e 60 minutos em razão da maior possibilidade de segregação observada pelo aumento da relação água/cimento.

Figura 3.15 – Protocolo reológico adotado: Teste de fluxo em três etapas



Fonte: Adaptado de Muzenda et al. (2020).

### 3.5 PASTAS NO ESTADO ENDURECIDO

Em razão da pouca quantidade de material disponível, o ensaio de compressão axial foi realizado em pastas. Foram moldados 32 corpos de prova cilíndricos (25 mm de diâmetro x 50 mm de altura) para cada um dos cimentos. Foram utilizados 8 corpos de prova por idade (7, 28, 63 e 91 dias). A relação a/c foi fixada em 0,48 e o aditivo superplastificante de base PCE foi dosado para garantir um espalhamento do cone de Kantro da ordem de  $120 \text{ mm} \pm 20 \text{ mm}$ , sendo adicionado na água de amassamento antes do material anidro, assim como nos estudos de reologia.

O processo de mistura utilizado foi o proposto por Durdzinski et al. (2017), o mesmo utilizado na etapa de caracterização dos cimentos. Os corpos de prova permaneceram nos moldes durante as primeiras 24 h com as faces superiores protegidas por plástico filme para evitar a perda de água para o ambiente. Após esse período, os corpos de prova foram desmoldados e mantidos imersos em água saturada com cal até o dia do ensaio. A regularização da face superior dos mesmos foi realizada com o auxílio de uma retífica.

### 3.6 EMISSÕES

Com o objetivo de avaliar e correlacionar os tempos de moagem de cada uma das matérias-primas com as emissões totais de cada um dos cimentos, foram calculadas as emissões de  $\text{CO}_{2\text{eq}}$  para cada um dos cimentos produzidos. Dessa maneira, as seguintes considerações foram adotadas:

- Foram desconsideradas as emissões oriundas da gipsita em razão do seu baixo percentual na composição dos cimentos (3,5% nos OPC e 5% nos LC<sup>3</sup>);
- Foram desconsideradas as emissões relativas ao transporte das matérias-primas (extração → cimenteira), pois uma cimenteira que eventualmente produza LC<sup>3</sup> deve ser localizada próxima às jazidas de calcário e de argila. Ademais, as emissões relativas a esse processo são muito pequenas quando comparadas as emissões totais;
- As emissões individuais referentes à extração e produção do clínquer, argila calcinada e calcário foram retiradas da literatura e adaptadas para

considerar a energia de moagem calculada a partir das características do moinho utilizado no laboratório;

- O clínquer utilizado foi fornecido por uma cimenteira paraguaia, entretanto o Paraguai importa muito clínquer e os únicos beneficiamentos realizados no material importado são relativos à moagem. Tal fato faz com que não existam dados referentes às emissões totais do clínquer e consumo energético das plantas cimenteiras. Por essa razão, foram utilizadas as médias mundiais dos dados relativos ao clínquer;

- O dado publicado pela GNR Project (WBCDS, 2019) é do consumo de energia da planta de produção de cimento, não existindo a separação do que é relativo ao clínquer e o que é relativo à mistura e moagem do clínquer + gipsita. Como as emissões da gipsita já estão sendo desconsideradas, considerou-se o dado do cimento como sendo em sua totalidade para a produção de clínquer.

Assim sendo, o resumo dos itens considerados nos cálculos das emissões de CO<sub>2eq</sub> de cada matéria-prima estão apresentados na Tabela 3.9.

Tabela 3.9 – Resumo dos processos e respectivas emissões considerados para o cálculo de CO<sub>2eq</sub> dos cimentos produzidos

Material	Processo/item	Valor de referência	Unidade	Referência
Clínquer	Emissões de extração calcinação e queima de combustíveis (Média mundial)	834	kgCO <sub>2eq</sub> /t	(WBCDS, 2019)
	Consumo de energia na planta de produção	102	kWh/t de cimento	(WBCDS, 2019)
Argila calcinada	Emissões de produção - extração, calcinação e queima de combustíveis	362,78	kgCO <sub>2eq</sub> /t	(DANIELI et al., 2020)
Calcário	Emissões de produção - extração e trituração	8	kgCO <sub>2eq</sub> /t	(MILLER et al., 2018)
-	Fator de emissão da indústria brasileira	0,1264	KgCO <sub>2eq</sub> /kWh	(MCTIC, 2022)
-	Moinho	33,4	kWh/t de matéria-prima	-

Fonte: Autor (2022).

Por fim, os resultados foram comparados entre si e com dados presentes na literatura com o objetivo de relacionar as propriedades características de cada cimento com suas propriedades no estado anidro e com suas respectivas matérias-primas constituintes.

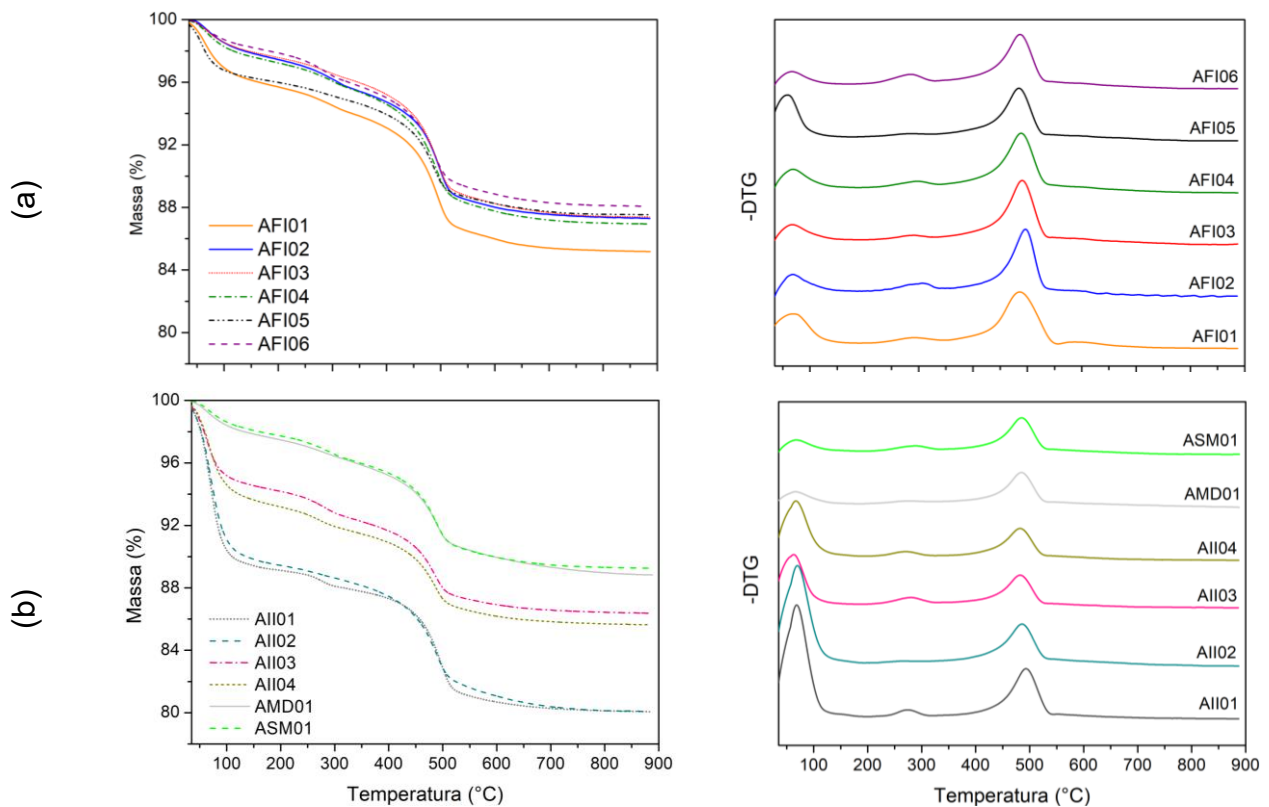
## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesse capítulo são apresentados os resultados de caracterização das matérias-primas e dos cimentos fabricados quanto as suas propriedades físicas, químicas e mineralógicas de acordo com a metodologia apresentada no capítulo anterior. Ademais, os cimentos foram caracterizados quanto à demanda mínima de água, tempo de início e fim de pega, cinética de hidratação por calorimetria isotérmica, produtos de hidratação, propriedades reológicas, resistência à compressão e porosidade por BET. Os resultados foram comparados entre si e discutidos com base em dados presentes na literatura.

### 4.1 SELEÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E BENEFICIAMENTO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

O critério utilizado para a escolha da argila que seria utilizada para a fabricação dos cimentos LC<sup>3</sup> foi a quantidade de caulinita. O teor de caulinita foi calculado com o método das tangentes aplicado às curvas de TGA e DTG (Figura 4.1). As colorações e teores de caulinita das argilas podem ser vistas na Figura 4.2.

Figura 4.1 – Curvas de TGA/DTG das argilas de (a) Foz do Iguaçu e (b) Itaipulândia, Medianeira e São Miguel do Iguaçu



Fonte: Autor (2022).

Figura 4.2 – Colorações e teores de caulinita das argilas

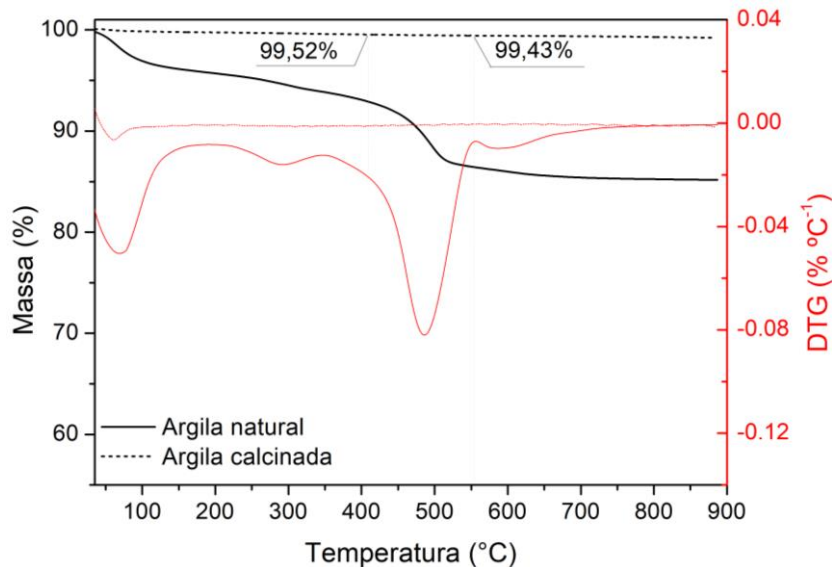
		Argilas cruas		Argilas calcinadas		Teor de caulinita (%)
		Destorroada	Moída 0,15 mm	Destorroada	Moída 0,15 mm	
Foz do Iguaçu	Argila 01 AFI01					43,13
	Argila 02 AFI02					39,97
	Argila 03 AFI03					40,97
	Argila 04 AFI04					41,47
	Argila 05 AFI05					33,60
	Argila 06 AFI06					36,53
Itaipulândia	Argila 07 AII01					38,00
	Argila 08 AII02					41,83
	Argila 09 AII03					33,60
	Argila 10 AII04					32,88
Medianeira	Argila 11 AMD01					40,69
São Miguel do Iguaçu	Argila 12 ASM01					39,47

Fonte: Autor (2022).

Pode-se observar que as argilas da região não apresentam grande pureza, possuindo teores médios/baixos de caulinita com base na classificação utilizada por Avet e Scrivener (2018a). A partir dos resultados, pode-se observar que a Argila 01 (AFI01) de Foz do Iguaçu apresentou o maior teor de caulinita dentre as argilas estudadas, sendo selecionada para a fabricação dos cimentos LC<sup>3</sup> no presente trabalho e chamada a partir deste momento apenas de argila.

Na Figura 4.3 apresenta-se o resultado das curvas de TGA/DTG da argila AFI01 em seu estado natural/cru e calcinada. Tais ensaios foram realizados para verificar se o processo de calcinação adotado foi eficiente. Dois picos de perda de massa são observados nas curvas DTG da argila natural/crua e calcinada. O primeiro é localizado entre 0 e 200 °C, sendo referente a água adsorvida na superfície do material (FERNANDEZ; MARTIRENA; SCRIVENER, 2011). O segundo, existente apenas na argila natural entre 400 °C e 650 °C, é decorrente do processo de desidroxilação. A ausência desse segundo pico na argila calcinada indica que o protocolo de calcinação adotado foi eficiente, tendo a argila calcinada apresentado uma perda de massa total de apenas 0,79%, sendo 0,66% referente a perda entre 0 e 200 °C.

Figura 4.3 – Curvas de TGA/DTG da argila selecionada (AFI01) em seu estado natural e calcinado



Fonte: Autor (2022).

Além da argila selecionada, as demais matérias-primas utilizadas foram um clínquer oriundo do Paraguai, um calcário calcítico, gipsita e um material inerte de origem dolomítica, e suas composições químicas obtidas por FRX e massas específicas estão apresentadas na Tabela 4.1. Com respeito ao clínquer, seus principais compostos foram

estimados por meio da metodologia proposta pela ASTM C150 (ASTM, 2020) e estão representados na Tabela 4.2. O teor de  $C_3S$  é elevado indicando que os corpos de prova produzidos com esse clínquer possivelmente apresentarão resistência elevadas já nas idades iniciais.

Tabela 4.1 – Composição química (%) obtida por FRX e massa específica das matérias-primas

Óxidos (%)	Clínquer	Argila natural/ crua	Argila calcinada	Gipsita	Calcário	Material inerte
SiO <sub>2</sub>	22,65	54,26	54,66	0,45	6,85	0,68
TiO <sub>2</sub>	0,23	4,29	4,60	-	-	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,15	24,39	27,24	-	1,09	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,87	5,51	8,28	0,21	0,56	-
MgO	1,35	0,16	0,38	0,54	5,14	20,25
CaO	67,36	0,13	1,77	31,13	46,07	32,42
Na <sub>2</sub> O	0,24	-	-	-	-	-
K <sub>2</sub> O	0,66	0,15	0,15	-	0,22	-
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,16	-	0,15	1,67	-	-
SO <sub>3</sub>	-	-	-	44,09	-	-
Perda ao fogo	0,50	14,68	1,88	21,82	40,40	46,00
Massa específica (g/cm <sup>3</sup> )	3,13	2,72	2,69	2,28	2,73	2,90

Fonte: Autor (2022).

Tabela 4.2 – Estimativa dos principais compostos do clínquer por meio da metodologia proposta pela ASTM C150 (ASTM, 2020)

Composto	%
Silicato Tricálcico (Alita) – $C_3S$	70,10
Silicato Dicálcico – $C_2S$	12,06
Aluminato Tricálcico – $C_3A$	6,14
Ferro Aluminato Tetracálcico – $C_4AF$	8,73
Outros	2,97

Fonte: Autor (2022).

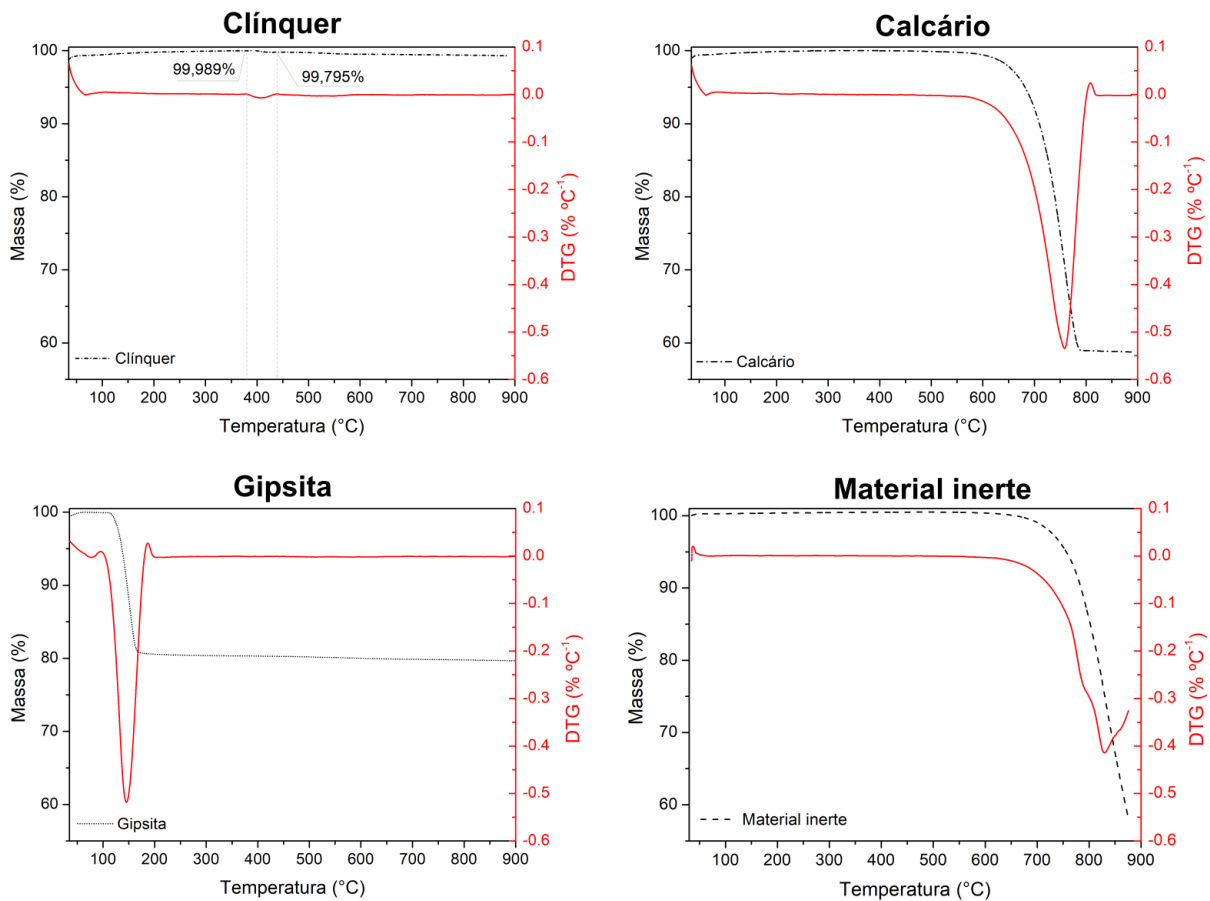
A partir dos resultados de FRX é possível constatar que a argila não possui alto teor de caulinita pela razão entre os óxidos de silício e alumínio que, para argilominerais caulíníficos puros, deve ser próxima de 1. Além disso, a argila no seu estado cru e calcinado apresentou pH entre 5 e 6, valor considerado baixo quando comparado ao calcário e a uma matriz cimentícia convencional.

As curvas TGA e DTG das outras matérias-primas estão representadas na Figura 4.4. Nas curvas DTG do calcário e do material inerte apenas um pico de perda de massa foi observado, localizado entre 600 °C e 800 °C, correspondente à descarbonatação

do  $\text{CaCO}_3$  e da dolomita. O pico de perda de massa observado na curva DTG da gipsita entre 130 °C e 150 °C corresponde a perda de água da gipsita ( $\text{Ca}(\text{SO}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) que acaba se convertendo em anidrita ( $\text{Ca}(\text{SO}_4)$ ).

Nas curvas TGA/DTG do clínquer se observa um pico de perda de massa localizado aproximadamente aos 400 °C (Figura 4.4), indicativo de um leve grau de hidratação e formação de portlandita. A perda de massa correspondente a formação de portlandita (350 °C – 450 °C) foi de 0,194% e a perda de massa total (30 °C – 900 °C) foi menor que 1%, indicando que o clínquer estava em boas condições de utilização.

Figura 4.4 – Curvas de TGA/DTG do clínquer, calcário, gipsita e material inerte



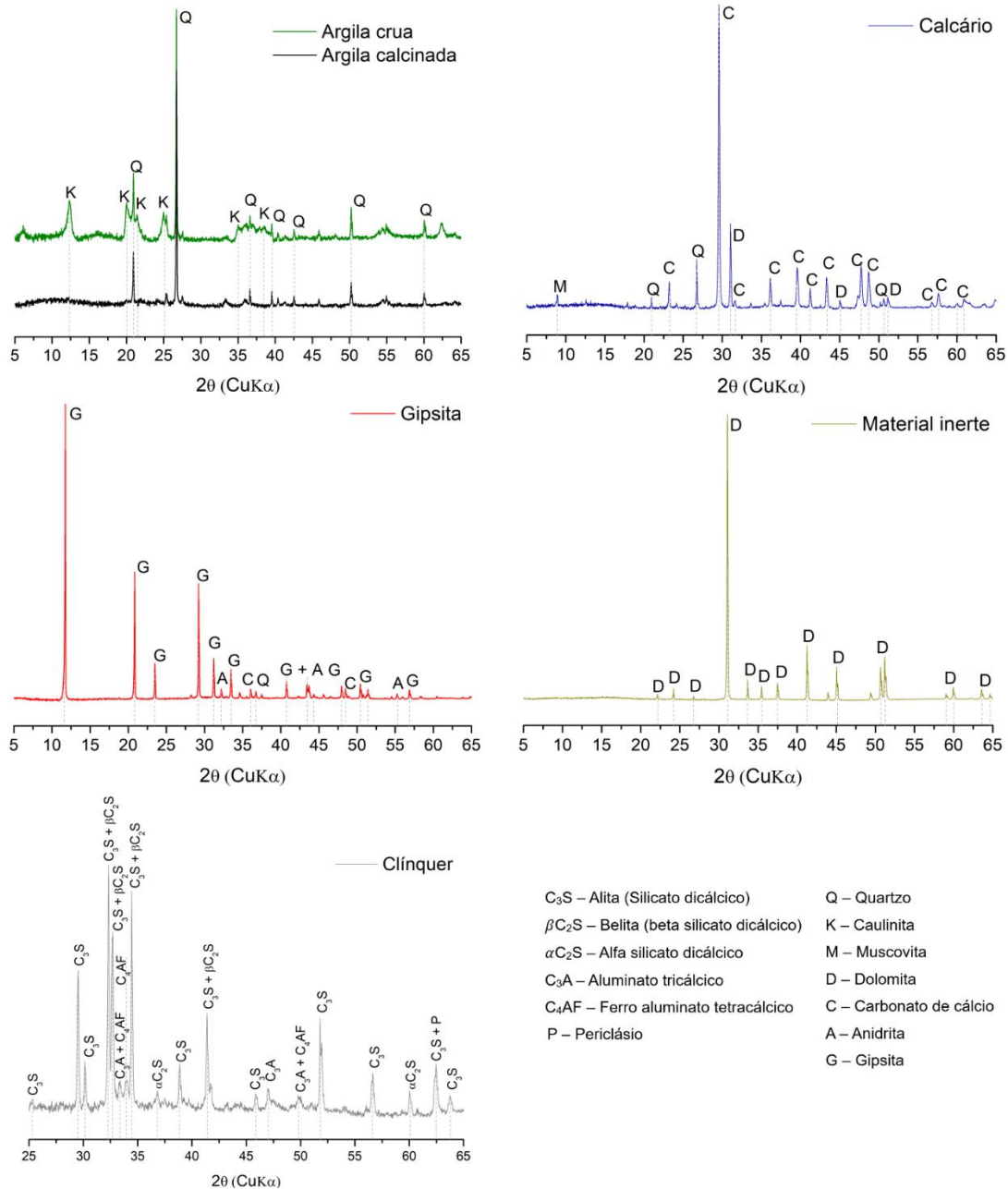
Fonte: Autor (2022).

A composição mineralógica da argila obtida por DRX indica a presença de caulinita ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ) e quartzo ( $\text{SiO}_2$ ) (Figura 4.5). Assim como observado a partir do ensaio de termogravimetria, o protocolo de calcinação adotado foi eficiente pois houve a eliminação de todos os picos de caulinita no difratograma da argila calcinada.

Os difratogramas das demais matérias-primas não sinalizaram nenhuma

característica que os tornasse inviável para a produção dos cimentos LC<sup>3</sup>, apenas indicou a existência de dolomita ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ) no calcário e confirmou a composição a base de dolomita do material inerte.

Figura 4.5 – Difratomogramas das matérias-primas



Fonte: Autor (2022).

#### 4.1.1 Moagem das matérias-primas

Após a caracterização das matérias-primas, o processo seguinte foi o de moagem. Assim como já discutido no item 3.2.3, o protocolo de moagem foi seguido para

todas as matérias-primas, tendo como diferença o tempo necessário para que a granulometria adequada fosse atingida. Ressalta-se que a partir do processo de moagem, as características apresentadas com respeito ao clínquer são relativas à mistura de 96,5% de clínquer + 3,5% de gipsita, sendo essa nova composição chamada de OPC.

As características físicas das matérias-primas pós processo de beneficiamento e as suas curvas granulométricas estão representadas na Tabela 4.3 e na Figura 4.6, respectivamente.

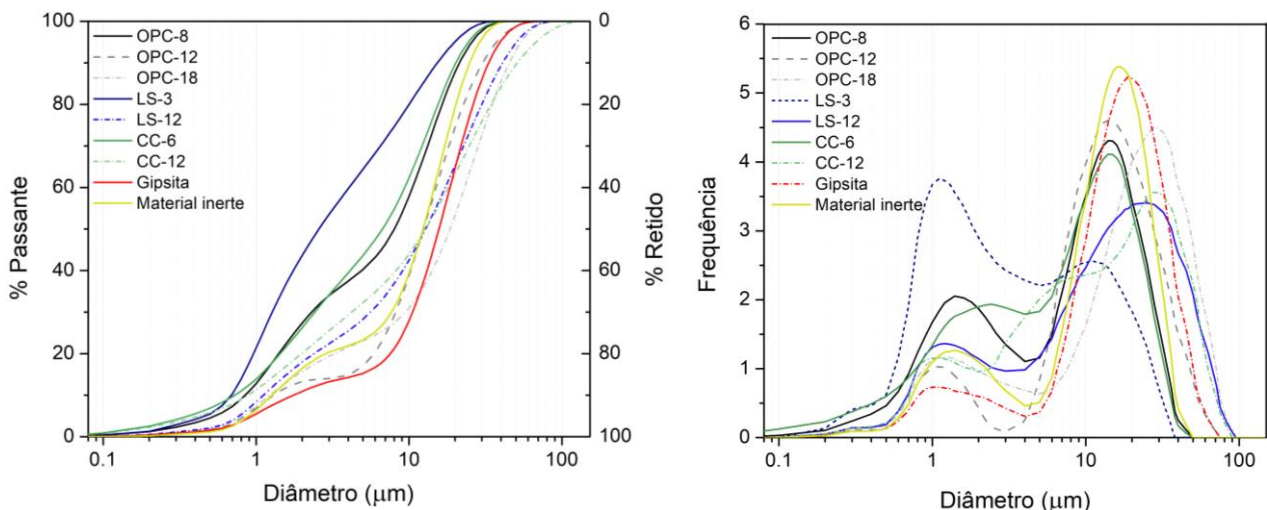
Tabela 4.3 – Características físicas das matérias-primas

Matéria-prima	96,5% Clínquer + 3,5% Gipsita			Argila calcinada		Calcário		Material inerte	Gipsita extra
	Faixa granulométrica	Mais fino	Intermediária	Menos fino	Mais fino	Menos fino	Mais fino	Menos fino	-
Nomenclatura	OPC-8	OPC-12	OPC-18	CC-6	CC-12	LS-3	LS-12	MI	GP
Tempo de moagem (h)	10	6	3,5	3,5	1	7,5	-	-	11
D <sub>10</sub> (µm)	0,85	1,30	1,23	0,73	0,88	0,69	1,12	1,25	1,75*
D <sub>50</sub> (µm)	8,01	12,47	18,54	6,70	12,81	2,57	12,85	12,41	15,70*
D <sub>90</sub> (µm)	21,40	30,38	45,25	20,26	51,09	15,33	41,00	24,83	33,24*
BET (m <sup>2</sup> /g)	5,79	5,17	4,82	39,21	35,77	8,76	4,79	3,50	12,37
Blaine (cm <sup>2</sup> /g)	6240	4000	2810	14170	7050	12300	3460	2550	5920

\* Mesmo com 11 horas de moagem e utilização de aditivo, os diâmetros característicos da gipsita são maiores que os do calcário menos fino (LS-12). Entretanto, os resultados de BET e Blaine indicam área superficial superior, correspondendo ao esperado pelo tempo de moagem.

Fonte: Autor (2022).

Figura 4.6 – Curvas de distribuição granulométrica das matérias-primas



Fonte: Autor (2022).

Observa-se que, apesar dos dois tempos diferentes de moagem (1 e 3,5 h), o comportamento das curvas de frequência da argila calcinada é semelhante,

apresentando maior pico de frequência entre 10 e 30  $\mu\text{m}$ . Apesar de possuírem baixos tempos de moagem quando comparadas às demais matérias-primas, as duas distribuições granulométricas da argila possuem altas áreas superficiais.

Ademais, para verificar a influência de maiores tempos de moagem, uma batelada de argila calcinada foi moída por 11h. Apesar de possuir 7,5h a mais de moagem que a argila moída por 3,5 h, seus parâmetros são muito semelhantes (BET de 39,53  $\text{m}^2/\text{g}$  e Blaine de 15120  $\text{cm}^2/\text{g}$ ). Dessa maneira, optou-se pela utilização de 3,5h de moagem para a granulometria mais fina da argila buscando menor energia de moagem e, conseqüentemente, menores emissões de  $\text{CO}_2$ .

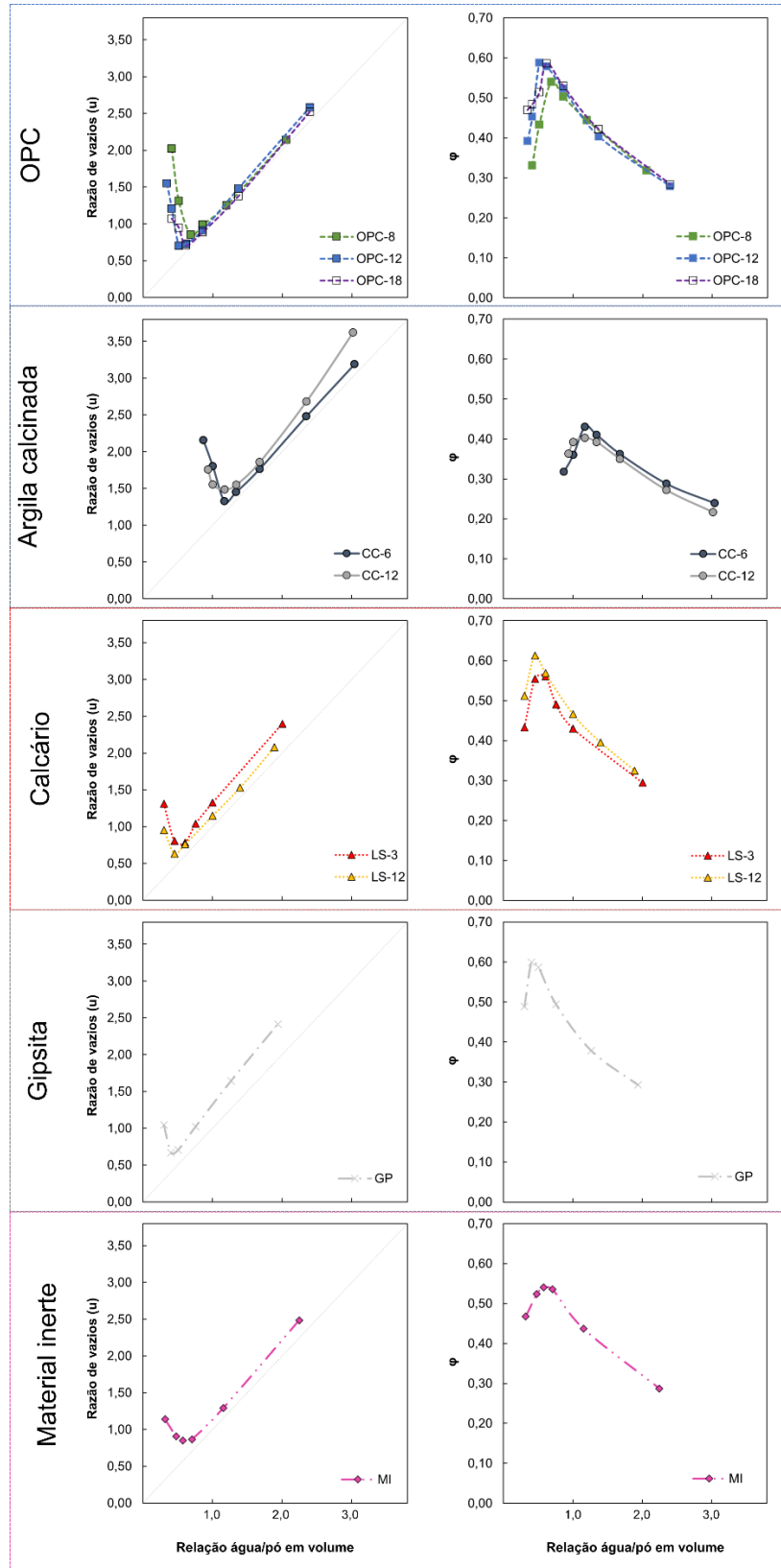
Diferentemente das argilas, as duas granulometrias do calcário possuem diferenças no comportamento das curvas de frequência, com LS-3 apresentando maior pico de frequência entre 1  $\mu\text{m}$  e 2  $\mu\text{m}$  e o LS-12 entre 20  $\mu\text{m}$  e 40  $\mu\text{m}$ .

Mesmo com 11 horas de moagem e utilização de aditivo, os diâmetros característicos da gipsita são maiores que os do calcário menos fino (LS-12). Entretanto, os resultados de BET e Blaine indicam área superficial superior, correspondendo ao esperado pelo tempo de moagem. Apesar de tal fato poder ser consequência de outros fatores, como por exemplo a morfologia e aglomeração das partículas de gipsita, a granulometria será refeita com a gipsita em solução de hexametáfosfato de 45,70 g/L por mais de 24 horas.

#### 4.1.2 Concentração de sólidos e densidade de empacotamento das matérias-primas

Os resultados dos ensaios de concentração de sólidos estão apresentados na Figura 4.7 e na Tabela 4.4. A compilação das curvas de razão de vazios e concentração de sólidos de todas as granulometrias de todas as matérias-primas está apresentada no Apêndice C.

Apesar de serem as granulometrias com maiores áreas superficiais dentre todas as matérias-primas de acordo com o ensaio de BET, as duas granulometrias da argila calcinada apresentaram menores valores de densidade de empacotamento e maiores valores de razão de vazios, além de requererem maior relação água/material pulverulento para atingirem a concentração de sólidos.

Figura 4.7 – Curvas de razão de vazios ( $u$ ) e concentração de sólidos ( $\phi$ ) das matérias-primas

Fonte: Autor (2022).

Tabela 4.4 - Razão de vazios e densidade de empacotamento das matérias-primas

Material		Razão de vazios ( $u$ )	Densidade de empacotamento ( $\varphi$ )
OPC	OPC-8	0,852	0,540
	OPC-12	0,701	0,588
	OPC-18	0,707	0,586
Argila calcinada	CC-6	1,326	0,430
	CC-12	1,485	0,402
Calcário	LS-3	0,784	0,561
	LS-12	0,633	0,612
Gipsita	GP	0,670	0,599
Material inerte	MI	0,851	0,540

Fonte: Autor (2022).

Via de regra, as características das partículas mais influentes para o empacotamento do sistema são: distribuição granulométrica, morfologia e porosidade interna (OLIVEIRA et al., 2000). A respeito da argila calcinada utilizada, sua morfologia combinada a alta área superficial faz com que os efeitos provenientes das forças atrativas entre as partículas sejam mais evidentes que nos demais materiais, originando a formação de aglomerados e, portanto, diminuindo a densidade de empacotamento do sistema.

A ação das forças de Van der Waals também é visível nas demais matérias-primas. As granulometrias mais finas do calcário (LS-3) e do OPC (OPC-8) apresentaram maiores razões de vazios e menores densidades de empacotamento que as granulometrias intermediárias e menos finas, resultado da maior intensidade das forças atrativas.

Além de possuírem maiores densidades de empacotamento que as duas granulometrias da argila calcinada, as relações água/sólidos das demais matérias-primas são aproximadamente 50% menores, assim como as razões de vazios. Tal fato é um indicativo de que cimentos produzidos com as argilas apresentadas possivelmente apresentarão maiores demandas de água e alterações significativas nos seus parâmetros reológicos.

## 4.2 FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS CIMENTOS

Para a fabricação dos cimentos, os materiais foram misturados com as proporções em massa já apresentadas no item 3.1. Além de agitação manual, foi utilizado um misturador de tinta acoplado a uma furadeira a fim de garantir uma melhor homogeneização dos pós. A mistura mecânica foi realizada por 6 minutos.

Assim como mencionado no item 3.3, o LC<sup>3</sup>-PAC foi produzido a partir do melhor ajuste do Modelo de Alfred através da minimização dos resíduos pelo Método dos Mínimos Quadrados. Os percentuais de cada um dos materiais utilizados na composição de todos os cimentos e misturas de referência estão na Tabela 4.5. É possível visualizar que a composição do LC<sup>3</sup>-PAC ficou muito semelhante à do LC<sup>3</sup>-12-12-12, diferindo apenas no valor de 3,46% da distribuição granulométrica mais fina do calcário.

Tabela 4.5 – Composição (em massa) dos cimentos e misturas de referência fabricados

Matéria-prima	96,5% Clínquer + 3,5% Gipsita			Argila calcinada		Calcário		Gipsita extra	Material inerte
	Faixa granulométrica	Mais fino	Intermediária	Menos fino	Mais fino	Menos fino	Mais fino	Menos fino	-
Nomenclatura	OPC-8	OPC-12	OPC-18	CC-6	CC-12	LS-3	LS-12	GP	MI
OPC-8	100	-	-	-	-	-	-	-	-
OPC-12	-	100	-	-	-	-	-	-	-
OPC-18	-	-	100	-	-	-	-	-	-
REF-8	55	-	-	-	-	-	-	-	45
REF-12	-	55	-	-	-	-	-	-	45
REF-18	-	-	55	-	-	-	-	-	45
LC <sup>3</sup> -8-6-12	51,81	-	-	30	-	-	15	3,19	-
LC <sup>3</sup> -12-6-12	-	51,81	-	30	-	-	15	3,19	-
LC <sup>3</sup> -12-6-3	-	51,81	-	30	-	15	-	3,19	-
LC <sup>3</sup> -12-12-12	-	51,81	-	-	30	-	15	3,19	-
LC <sup>3</sup> -12-12-3	-	51,81	-	-	30	15	-	3,19	-
LC <sup>3</sup> -18-6-12	-	-	51,81	30	-	-	15	3,19	-
LC <sup>3</sup> -PAC	-	51,81	-	-	30	11,54	3,46	3,19	-

Fonte: Autor (2022).

### 4.2.1 Análises no estado anidro

Os resultados das análises químicas e físicas podem ser vistos na Tabela 4.6 e Tabela 4.7, respectivamente; e as curvas granulométricas estão apresentadas na Figura 4.8. Quanto aos requisitos químicos, a ABNT NBR 16697 (ABNT, 2018a) apresenta limitações quanto ao resíduo insolúvel, perda ao fogo, óxido de magnésio (MgO) e trióxido de enxofre (SO<sub>3</sub>), tendo os OPC fabricados se enquadrado nos percentuais limites de um

CPI, cimento sem a presença de adições.

Tabela 4.6 – Características químicas dos cimentos e misturas de referência fabricados\*

Óxidos analisados	OPC <sup>1</sup>	REF <sup>2</sup>	LC <sup>3</sup> -50 <sup>3</sup>
SiO <sub>2</sub>	22,86	12,15	28,85
TiO <sub>2</sub>	0,23	0,13	1,31
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,36	2,28	10,93
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,54	1,92	4,48
MgO	1,09	9,98	1,48
CaO	66,03	50,34	41,69
Na <sub>2</sub> O	0,24	0,14	0,16
K <sub>2</sub> O	0,90	0,43	0,55
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,27	0,14	0,23
SO <sub>3</sub>	2,77	1,71	2,46
Perda ao fogo	0,61	21,56	6,90

\*É apresentada apenas uma composição de cada cimento/mistura de referência, pois a variação entre eles é apenas na distribuição granulométrica, não no percentual de materiais constituintes  
Composições por FRX correspondentes à: <sup>1</sup> OPC-12; <sup>2</sup> REF-12; <sup>3</sup> LC<sup>3</sup>-12-6-12

Fonte: Autor (2022).

Tabela 4.7 – Características físicas dos cimentos e materiais de referência fabricados

Cimentos/Misturas de referência		D <sub>10</sub>	D <sub>50</sub> (µm)	D <sub>90</sub>	BET (m <sup>2</sup> /g)	Blaine (cm <sup>2</sup> /g)	Massa específica (g/cm <sup>3</sup> )
OPC	OPC-8	0,85	8,01	21,40	5,792	6240	3,090
	OPC-12	1,30	12,47	30,38	5,168	4000	3,080
	OPC-18	1,23	18,54	45,25	4,824	2810	3,080
REF	REF-8	1,00	10,12	23,35	5,125	4680	3,040
	REF-12	1,29	12,42	27,57	4,814	3380	3,000
	REF-18	1,25	14,76	37,04	4,676	2880	3,050
LC <sup>3</sup> -50	LC <sup>3</sup> -8-6-12	0,85	8,15	23,65	14,371	8840	2,913
	LC <sup>3</sup> -12-6-12	1,06	10,89	29,09	13,932	7500	2,914
	LC <sup>3</sup> -12-6-3	0,93	9,52	25,57	15,189	8330	2,899
	LC <sup>3</sup> -12-12-12	1,13	12,58	37,30	12,382	5630	2,923
	LC <sup>3</sup> -12-12-3	0,97	10,97	34,07	13,787	6740	2,928
	LC <sup>3</sup> -18-6-12	1,04	13,05	39,36	12,558	6660	2,928
	LC <sup>3</sup> -PAC	1,19	15,76	42,73	12,294	5880	2,899

Fonte: Autor (2022).

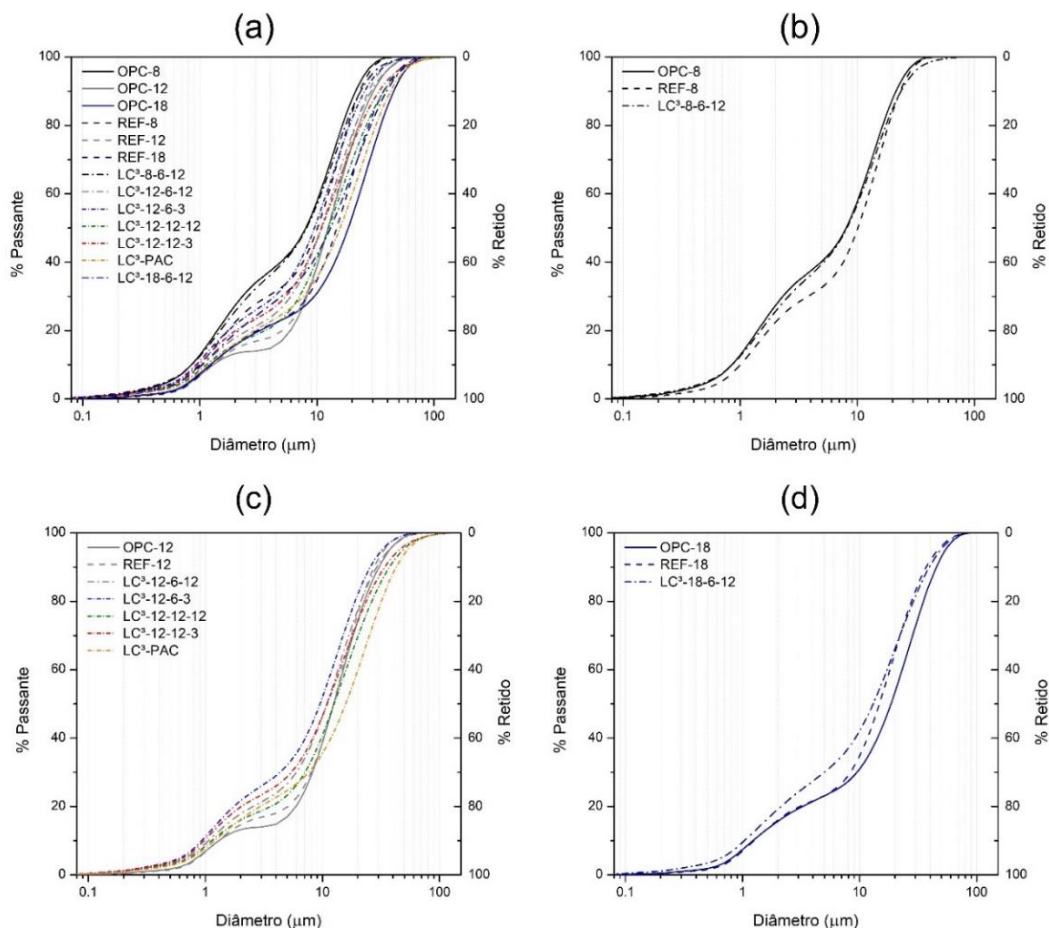
O cimento LC<sup>3</sup> possui características muito diferentes de outros cimentos e um comparativo direto das suas características químicas com a normativa brasileira pode trazer conclusões equivocadas. Entretanto, os cimentos LC<sup>3</sup> se enquadram nos requisitos químicos de todos os cimentos da classe CP II (E, Z e F), possuindo perda ao fogo < 8,5% e teor de SO<sub>3</sub> < 4,5%. Apesar de o CP III e o CP IV também serem cimentos com adições minerais, o LC<sup>3</sup> não se enquadra no requisito de perda ao fogo (< 6,5%) pois a quantidade

de calcário utilizada no LC<sup>3</sup> é superior à dos dois cimentos mencionados (ABNT, 2018a).

As misturas de referência não podem ser analisadas e comparadas a norma brasileira pois não são consideradas cimentos. As mesmas foram fabricadas apenas para efeitos de comparação com os cimentos LC<sup>3</sup> produzidos, contando com o mesmo teor de clínquer dos LC<sup>3</sup>, mas possuindo altos teores de MgO e altos valores de perda ao fogo (LOI) em função do alto percentual de material inerte de origem dolomítica utilizado.

Analisando as curvas granulométricas e os diâmetros característicos ( $D_{10}$ ,  $D_{50}$  e  $D_{90}$ ), o OPC-8 aparenta ser o material mais fino e o OPC-18 o menos fino, entretanto isso não reflete a realidade. Os valores dos diâmetros característicos não podem ser correlacionados aos resultados de Blaine e BET em função do alto impacto da morfologia e aglomeração das partículas na área específica das matérias-primas e, conseqüentemente, dos cimentos e misturas de referência fabricados.

Figura 4.8 – Curvas granulométricas dos cimentos e misturas de referências fabricados



Fonte: Autor (2022).

Ademais, não existe uma correlação clara entre os resultados de BET e Blaine entre todos os materiais produzidos. Se a análise for realizada dentro de cada uma

das três categorias (OPC, REF e LC<sup>3</sup>), a correlação entre dados é coerente, com exceção dos cimentos LC<sup>3</sup>-8-6-12 e LC<sup>3</sup>-12-6-3, onde o primeiro possui maior área superficial de acordo com o Blaine (8840 cm<sup>2</sup>/g x 8330 cm<sup>2</sup>/g) e o segundo possui maior área superficial de acordo com o BET (14,371 m<sup>2</sup>/g x 15,189 m<sup>2</sup>/g). Tal fato pode ser explicado porque o método de Blaine pode não apresentar resultados significativos fora do intervalo de 2000 cm<sup>2</sup>/g – 8000 cm<sup>2</sup>/g (ABNT, 2015).

Apesar de serem técnicas com o objetivo de mensurar a área superficial, o Blaine e o BET se apoiam em metodologias diferentes para essa aferição, sendo o BET considerado mais preciso em razão de sua técnica mais refinada que consiste na adsorção do gás inerte na superfície do sólido (ABAZARPOOR; HALALI, 2017; ARVANITI et al., 2015). Entretanto, a indústria cimenteira global utiliza o valor do Blaine como métrica de comparação, possivelmente em razão maior simplicidade do procedimento (ASTM, 2018; ABNT, 2015; CEN, 2016).

#### 4.2.2 Capacidade de empacotamento teórica dos cimentos anidros

A partir dos ensaios de Wong e Kwan realizados para cada uma das distribuições granulométricas das matérias-primas, o empacotamento teórico de um conjunto cimento + água foi calculado utilizando o Modelo de empacotamento compressivo (MEC) e os resultados estão apresentados na Tabela 4.8. Como parâmetro para a determinação das interações entre as partículas foi utilizado o D<sub>50</sub> de cada distribuição granulométrica.

Todos os cimentos LC<sup>3</sup> obtiveram menores densidades de empacotamento teóricas que os cimentos OPC e as misturas de referência REF em consequência das características observadas nas curvas de concentração de sólidos da argila calcinada. Assim como já mencionado no item 4.1.2, as granulometrias da argila calcinada apresentaram os menores valores de densidade de empacotamento experimental e os maiores valores de relação de vazios. Tal fato ocorre em razão da sua alta área superficial e, conseqüentemente, maior demanda de água, pois as partículas possuem alta tendência à formação de aglomerações. Além de aprisionarem uma porção da água que serviria para garantir fluidez a mistura, a existência de aglomerações faz com que exista ar aprisionado entre as partículas de argila, aumentando assim a razão de vazios. Além da argila calcinada, outro MCS onde os efeitos de aglomeração são muito visíveis nas curvas de

concentração de sólidos e razão de vazios é a sílica ativa (CAMPOS et al., 2019; HERMANN et al., 2016).

Tabela 4.8 – Densidades de empacotamento teóricas calculadas através do MEC

<b>Cimentos/Materiais de referência</b>	<b>Densidade de empacotamento teórica</b>
OPC-8	0,5400
OPC-12	0,5879
OPC-18	0,5860
REF-8	0,5659
REF-12	0,5650
REF-18	0,5869
LC <sup>3</sup> -8-6-12	0,4666
LC <sup>3</sup> -12-6-12	0,5059
LC <sup>3</sup> -12-6-3	0,5305
LC <sup>3</sup> -12-12-12	0,4619
LC <sup>3</sup> -12-12-3	0,4967
LC <sup>3</sup> -18-6-12	0,5307
LC <sup>3</sup> -PAC	0,4700

Fonte: Autor (2022).

Pode se observar que entre os cimentos LC<sup>3</sup>, os que apresentaram maiores densidades de empacotamento teóricas foram o LC<sup>3</sup>-12-6-3 e o LC<sup>3</sup>-18-6-12, possivelmente em razão da melhor interação entre as partículas. Ademais, apesar da otimização da curva granulométrica a partir do melhor ajuste do Modelo de Alfred, o LC<sup>3</sup>-PAC apresentou a terceira menor densidade de empacotamento teórica pelo MEC.

O LC<sup>3</sup>-8-6-12 possui a segunda menor densidade de empacotamento (0,4666) pois, além do efeito de aglomeração na argila calcinada, o OPC-8 também apresenta indícios da existência de aglomerações, pois sua densidade de empacotamento experimental é inferior à do OPC-12 e OPC-18.

Ressalta-se que as densidades de empacotamento dos cimentos foram calculadas com base nos resultados individuais de cada uma das matérias-primas, sendo recomendadas novas análises com a mistura final (cimento) com o objetivo de verificar as reais interações entre as partículas e como essas interações interferem na densidade de empacotamento de cada sistema.

### 4.2.3 Demanda de água

O espalhamento relativo foi plotado em um gráfico em função dos volumes de água e de cimento das pastas. Uma linha reta foi ajustada aos dados por meio de uma regressão linear – Equação (4.1) – onde o ponto de interseção desta reta com o eixo de espalhamento relativo representa a demanda mínima de água ( $\beta_P$ ). As regressões lineares que relacionam o espalhamento relativo em função dos volumes de água e cimento das pastas estão representadas na Figura 4.9. Para melhor visualização e análise, o Apêndice D contém as regressões esquematizadas de acordo com a faixa granulométrica do clínquer e os resultados dos ensaios de mini-slump.

$$\frac{V_w}{V_p} = E_P \Gamma_P + \beta_P \quad (4.1)$$

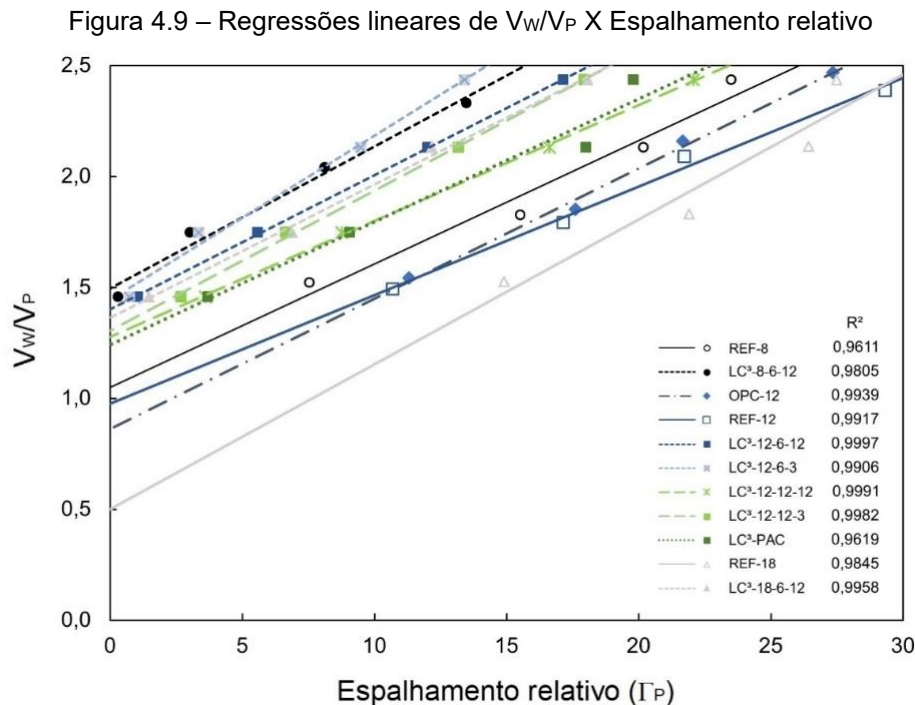
Onde:

$V_w$  – Volume de água;

$\beta_P$  – Demanda mínima de água;

$V_p$  – Volume de cimento;

$E_P$  – Coeficiente de deformação.

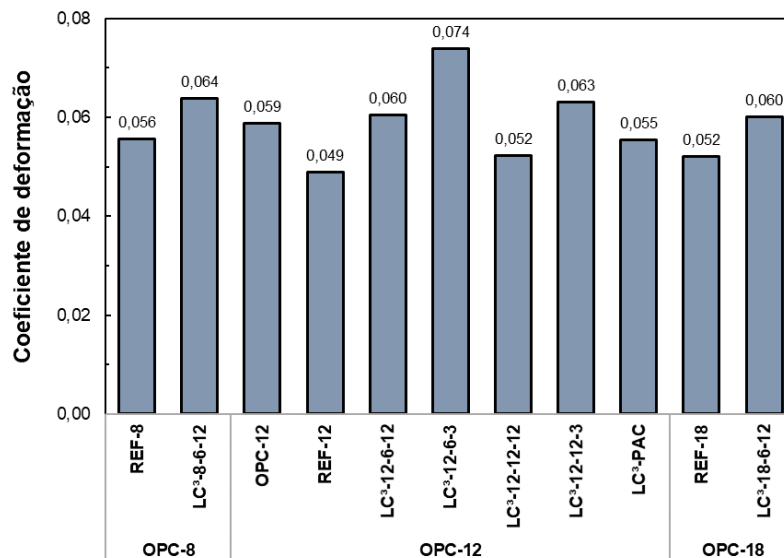


Uma das propriedades retirada das regressões lineares é o coeficiente de deformação ( $E_P$ ), representado na Figura 4.10. O coeficiente de deformação ( $E_P$ ) representa a inclinação da reta e indica a sensibilidade do material à adição de água. Materiais com

baixo  $E_p$  apresentam maiores espalhamentos para uma dada quantia de água, fazendo com que baixas alterações na relação a/c não causem grande influência na fluidez da mistura, ao contrário de materiais com alto  $E_p$ .

Percebe-se com as misturas de referência (REF-8, REF-12 e REF-18) que a variação da finura do clínquer não possui grande impacto no  $E_p$ , com uma pequena variação no material mais fino (REF-8). Outros resultados que corroboram essa afirmação são os dos cimentos LC<sup>3</sup> onde as finuras da argila calcinada e calcário são iguais e a única variação é a finura do clínquer (LC<sup>3</sup>-8-6-12, LC<sup>3</sup>-12-6-12 e LC<sup>3</sup>-18-6-12) e o  $E_p$  se mantém praticamente o mesmo, com uma variação de apenas 5,65% para o LC<sup>3</sup>-8-6-12.

Figura 4.10 – Coeficiente de deformação dos cimentos e misturas de referência



Obs.: As legendas inferiores (“OPC-8”, “OPC-12” e “OPC-18”) fazem referência à distribuição granulométrica do OPC utilizado para compor os cimentos e materiais de referência, com percentuais explicitados na Tabela 4.5

Fonte: Autor (2022).

No que se refere ao efeito da finura da argila, as variações apresentadas foram da ordem de  $16\% \pm 1\%$  ( $15,7\%$  comparando LC<sup>3</sup>-12-6-12 e LC<sup>3</sup>-12-12-12; e  $17,2\%$  comparando LC<sup>3</sup>-12-6-3 e o LC<sup>3</sup>-12-12-3). Da mesma maneira, as variações relativas ao efeito da finura do calcário foram de aproximadamente  $21,5\% \pm 1\%$  ( $22,3\%$  comparando LC<sup>3</sup>-12-6-12 e LC<sup>3</sup>-12-6-3; e  $20,8\%$  comparando LC<sup>3</sup>-12-12-12 e LC<sup>3</sup>-12-12-3). Apesar de o LC<sup>3</sup>-PAC ser muito semelhante ao LC<sup>3</sup>-12-12-12 em sua composição, a presença uma parcela de calcário mais fino já confere um acréscimo de aproximadamente  $6\%$  no seu  $E_p$ .

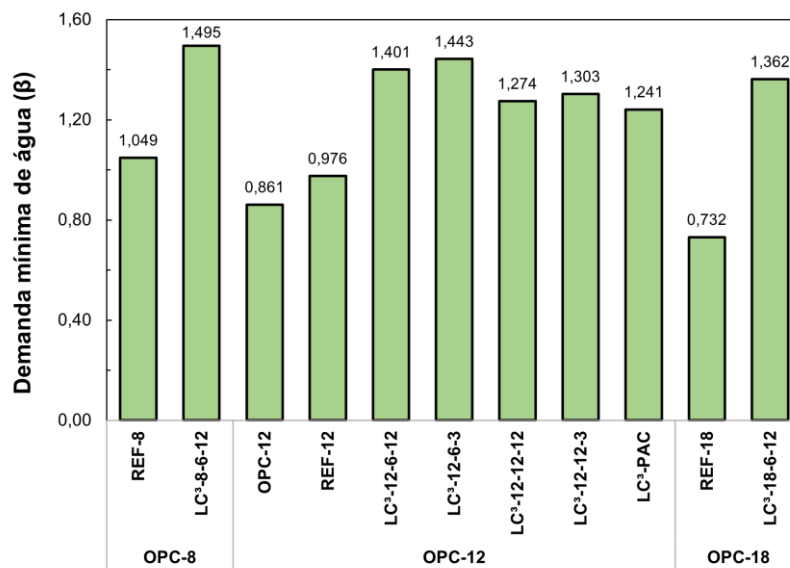
Em razão do maior teor em massa no LC<sup>3</sup> e maior área superficial, esperava-se que o impacto da variação da finura da argila calcinada fosse maior que o do

calcário. Porém, as duas distribuições granulométricas do calcário diferem mais entre si do que a das argilas, conforme o gráfico de frequência de distribuição das partículas (Figura 4.6 e Apêndice B). Apesar de os diferentes tempos de moagem terem conferido propriedades físicas diferentes às duas distribuições granulométricas da argila calcinada, o comportamento das curvas de frequência é semelhante, com maior pico de frequência localizado entre 10 e 40  $\mu\text{m}$ .

A outra propriedade retirada das regressões lineares é a demanda mínima de água ( $\beta$ ), representada na Figura 4.11. Já em primeira análise é visível que todos os cimentos LC<sup>3</sup> possuem demanda mínima de água muito superior à do cimento convencional e das misturas de referência (acréscimo  $\geq 18\%$ ), fato já demonstrado em função do aumento da finura das matérias-primas (CARRIÇO et al., 2020; SHARMA et al., 2021; TING; QIANG; SHIYU, 2019), especialmente da argila calcinada (MALACARNE et al., 2021; SPOSITO et al., 2022).

Diferente do observado no  $E_p$ , a variação na finura do clínquer impacta significativamente na demanda mínima de água, fato mais observado entre as misturas de referência do que nos LC<sup>3</sup> onde as finuras da argila calcinada e calcário são iguais e a única variação é a finura do clínquer (LC<sup>3</sup>-8-6-12, LC<sup>3</sup>-12-6-12 e LC<sup>3</sup>-18-6-12). Nos cimentos LC<sup>3</sup> a finura do clínquer apresentou variações relativas percentuais da ordem de 4% (comparativo entre LC<sup>3</sup>-8-6-12 e LC<sup>3</sup>-12-6-12; LC<sup>3</sup>-12-6-12 e LC<sup>3</sup>-18-6-12).

Figura 4.11 – Demanda mínima de água dos cimentos e misturas de referência

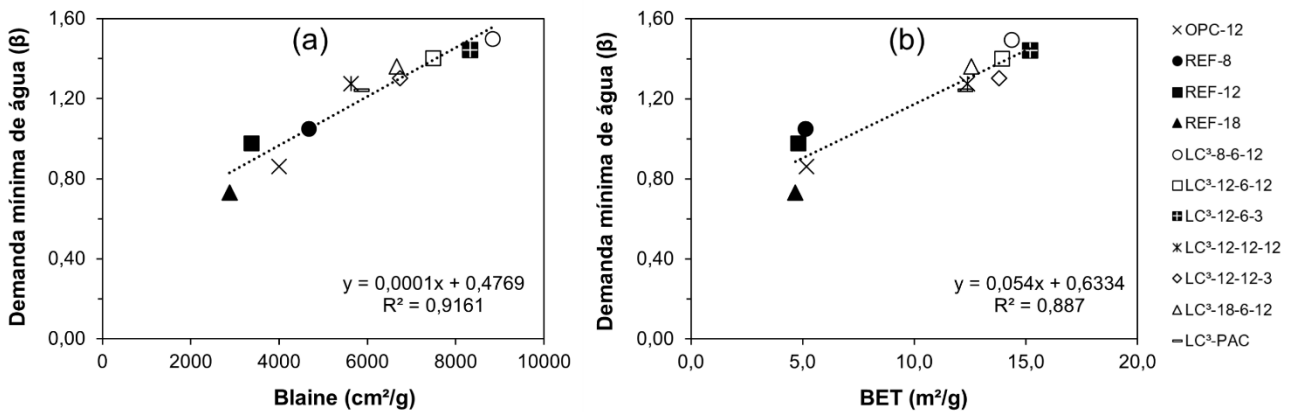


Obs.: As legendas inferiores (“OPC-8”, “OPC-12” e “OPC-18”) fazem referência à distribuição granulométrica do OPC utilizado para compor os cimentos e materiais de referência, com percentuais explicitados na Tabela 4.5

Fonte: Autor (2022).

No que se refere ao efeito da finura da argila calcinada, as variações percentuais apresentadas foram da ordem de 10% (comparativo entre LC<sup>3</sup>-12-6-12 e LC<sup>3</sup>-12-12-12; e entre LC<sup>3</sup>-12-6-3 e LC<sup>3</sup>-12-12-3). Da mesma maneira, as variações relativas percentuais ao efeito da finura do calcário foram de 2,70% (comparativo entre LC<sup>3</sup>-12-6-12 e LC<sup>3</sup>-12-6-3; LC<sup>3</sup>-12-12-12 e LC<sup>3</sup>-12-12-3). Diferente do  $E_p$ , a variação da finura da argila foi mais significativa na demanda mínima de água do que a finura do calcário. Além disso, é possível verificar uma boa correlação entre a área superficial e a demanda mínima de água, conforme Figura 4.12.

Figura 4.12 – Comparação entre a demanda de água e a área superficial mensurada pelos métodos de (a) Blaine e (b) BET



Fonte: Autor (2022).

A Tabela 4.9 apresenta a ordem dos parâmetros de importância do coeficiente de deformação e demanda mínima de água.

Tabela 4.9 – Parâmetros de importância do coeficiente de deformação ( $E_p$ ) e demanda mínima de água ( $\beta$ )

Propriedade	Parâmetro de importância (1 = maior importância; 3 = menor importância)		
	1	2	3
Coefficiente de deformação ( $E_p$ ),	Finura do calcário	Finura da argila	Finura do clínquer
Demanda mínima de água ( $\beta$ )	Finura da argila	Finura do clínquer	Finura do calcário

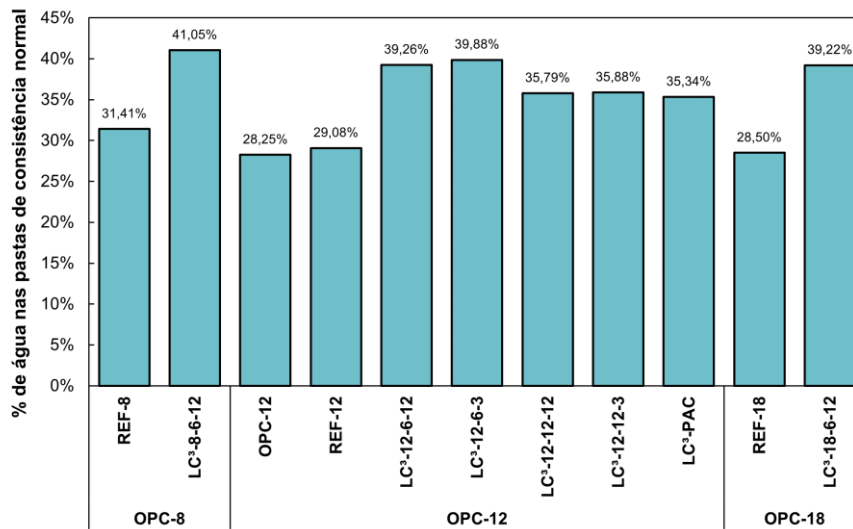
Fonte: Autor (2022).

#### 4.2.4 Pasta de consistência normal e tempos de início e fim de pega

A quantidade de água necessária para a pasta atingir a condição de consistência normal de acordo com a ABNT NBR 16606 (ABNT, 2018b) está representada na Figura 4.13. Os resultados corroboram os valores de demanda mínima de água

apresentados anteriormente (Figura 4.11).

Figura 4.13 – Água necessária para a fabricação das pastas de consistência normal (% em massa)



Obs.: As legendas inferiores (“OPC-8”, “OPC-12” e “OPC-18”) fazem referência à distribuição granulométrica do OPC utilizado para compor os cimentos e materiais de referência, com percentuais explicitados na Tabela 4.5

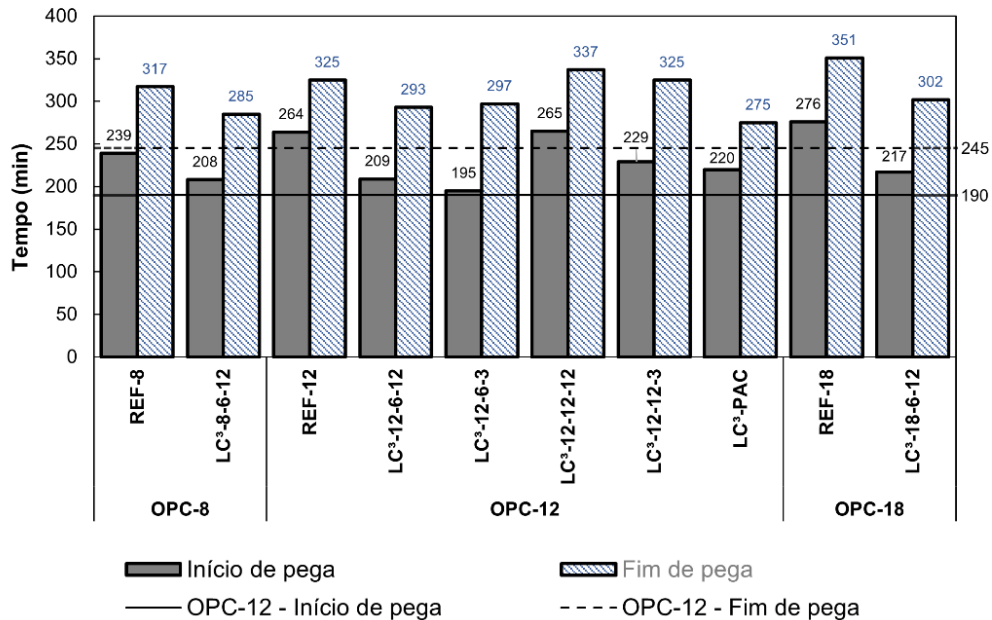
Fonte: Autor (2022).

Os resultados dos tempos de início e fim de pega estão apresentados na Figura 4.14, tendo todos os valores se enquadrado dentro dos limites de início e fim de pega apresentados nas normativas brasileira ( $\geq 60$  min e  $\leq 600$  min) (ABNT, 2018a), norte-americana ( $\geq 45$  min e  $\leq 375$  min) (ASTM, 2020) e europeia ( $\geq 60$  min) (CEN, 2011). Iniciando com a comparação das misturas de referência entre si, a finura do clínquer impactou tanto nas propriedades de início quanto do fim de pega. Quanto menor o tamanho da partícula, maior a área superficial e maior reatividade, diminuindo o tempo de pega, fator já amplamente investigado (MARDANI-AGHABAGLOU et al., 2017; MTARFI; RAIS; TALEB, 2017; PALLA et al., 2021).

Os tempos de início e fim de pega das misturas de referência são considerados altos quando comparados aos resultados do OPC-12, com variações entre 25% e 45%, consequência do excesso de material inerte. Cimentos que utilizam apenas MCS considerados inertes (o mais comum é o calcário) o fazem para contribuir nos efeitos físicos da hidratação: o efeito de diluição que aumenta a relação a/c efetiva; e o efeito filer que aumenta o empacotamento do sistema e proporciona pontos extras para a nucleação dos hidratos (OUYANG et al., 2017; SCRIVENER et al., 2019b). Todos os cimentos normatizados que utilizam desse artifício possuem um limite máximo para a substituição de clínquer pelo MCS, como por exemplo 25% para o CP II-F (ABNT, 2018a) e 35% para o

CEM II/BL (CEN, 2011). O excesso de material inerte nos cimentos REF fez com que existisse alta área disponível para nucleação, mas a baixa quantidade de OPC garantiu uma condição de subsaturação da solução, aumentando o tempo necessário para que as pastas adquirissem uma resistência adequada para a penetração da agulha de Vicat.

Figura 4.14 – Tempos de início e fim de pega



Obs.: As legendas inferiores (“OPC-8”, “OPC-12” e “OPC-18”) fazem referência à distribuição granulométrica do OPC utilizado para compor os cimentos e materiais de referência, com percentuais explicitados na Tabela 4.5

Fonte: Autor (2022).

Assim como as misturas de referência, os LC<sup>3</sup> também possuem 45% de MCS, entretanto a diferença entre os tempos de pega em relação ao OPC-12 não é tão significativa quanto a dos REF, com todos os LC<sup>3</sup> apresentando menor tempo de início de pega que o cimento REF, com exceção do LC<sup>3</sup>-12-12-12 que praticamente se iguala ao REF-12 (diferença de 1 minuto). Apesar de a área superficial entre os MCS presentes nas misturas REF ser diferente dos presentes no LC<sup>3</sup>, pode-se verificar que a interação de calcário + argila calcinada não contribui apenas no efeito físico (como aconteceu com o material inerte), mas também no efeito químico.

A utilização isolada de calcário como MCS se dá com o objetivo principal de acelerar a taxa de hidratação do clínquer (SCHÖLER et al., 2017), entretanto, existem trabalhos que demonstram que essa adição isolada (sem combinação com outro MCS) aumentou os tempos de início e fim de pega (ASHISH, 2019; EZ-ZAKI et al., 2021). A utilização isolada de argila calcinada pode levar a uma modificação do equilíbrio químico e

diminuir a taxa de hidratação do clínquer, levando a um aumento dos tempos de início e fim de pega mais significativo que com a adição de calcário (EZ-ZAKI et al., 2021; MWITI; KARANJA; MUTHENGIA, 2018). Apesar de existir uma sinergia entre esses dois materiais e existir uma contribuição química já nas primeiras horas de hidratação, essa contribuição é baixa. Adicionalmente, o maior teor de gipsita presente nos cimentos LC<sup>3</sup> para a correta sulfatação dos aluminatos pode ter sido um dos fatores influentes para esse aumento dos tempos de pega.

Wang et al. (2021) observaram que a taxa e intensidade de hidratação possuem grande impacto no comportamento da pega nos cimentos LC<sup>3</sup>, geralmente alterando a posição do pico de sulfato. Mais discussões sobre essa influência serão apresentadas no item 4.2.6.

Nos cimentos LC<sup>3</sup> onde as finuras da argila calcinada e calcário são iguais e a única variação é a finura do clínquer (LC<sup>3</sup>-8-6-12, LC<sup>3</sup>-12-6-18 e LC<sup>3</sup>-18-6-12) é possível visualizar que a variação entre os tempos de pega é baixa e ocorre de maneira proporcional. Os tempos de início e fim de pega do material com a fração mais fina de clínquer são menores, mas a diferença entre o tempo de fim de pega e o de início é praticamente constante (variação entre 77 e 85 minutos).

Onde as finuras do clínquer e calcário são iguais e a única variação é a finura da argila calcinada, o mesmo efeito de variações proporcionais é observado, com a diferença entre o tempo de fim e início de pega praticamente constante (comparações realizadas em pares: LC<sup>3</sup>-12-6-12 com LC<sup>3</sup>-12-12-12; e LC<sup>3</sup>-12-6-3 com LC<sup>3</sup>-12-12-3). A diferença para a questão da finura da argila calcinada é que os incrementos de tempo são maiores, com foco no LC<sup>3</sup>-12-12-12 que apresentou tempos de início e fim de pega maiores, praticamente iguais aos do REF-12.

Já nos cimentos onde as finuras do clínquer e argila calcinada são iguais e a única variação é a finura do calcário, o comportamento é distinto do observado anteriormente. A diminuição da finura do calcário diminui o tempo de início de pega, mas não altera significativamente o tempo de fim de pega. O LC<sup>3</sup>-12-6-3 é o cimento que apresenta valor de início de pega mais próximo do OPC-12 (diferença de apenas 5 minutos), superando o LC<sup>3</sup>-8-6-12. Essa diminuição do tempo de início de pega e aumento da taxa de hidratação é atribuída ao aumento da área de superfície de nucleação fornecida pela distribuição granulométrica mais fina do calcário (LS-3) (AQEL; PANESAR, 2016; TALERO et al., 2017; VUK et al., 2001).

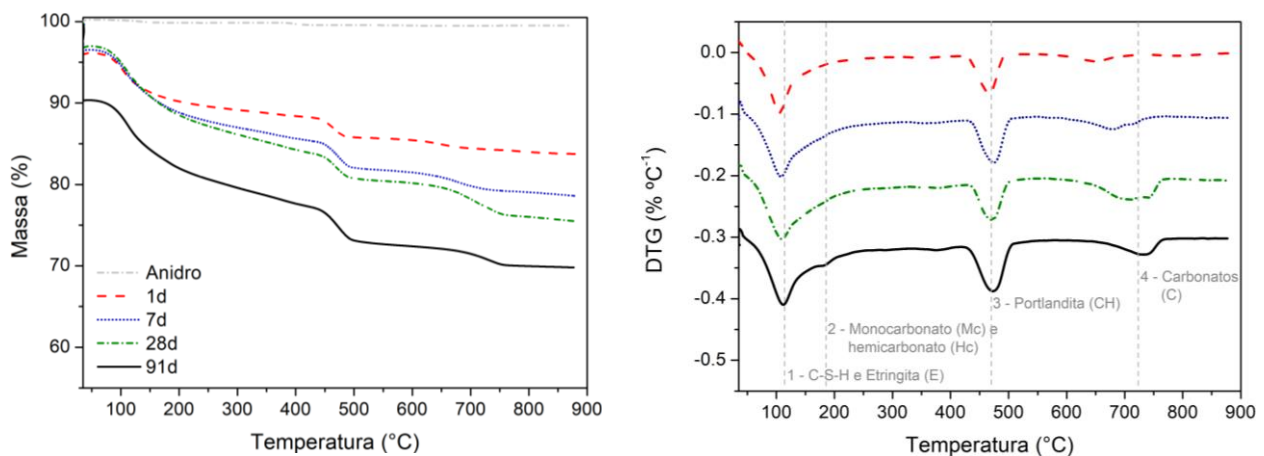
Apesar de as duas distribuições granulométricas da argila calcinada (CC-6

e CC-12) possuem valores de superfície específica significativamente maiores que os calcários (Método de BET), o efeito de preenchimento e nucleação visto nos calcários não se repete para as duas granulometrias de argila calcinada. Tal fato pode decorrer devido ao pH e propriedades químicas dos materiais e, conseqüentemente, da mistura. A superfície das partículas de calcário possui uma afinidade por íons  $\text{Ca}^{2+}$  muito maior que as partículas de argila calcinada, fazendo com que esses íons fiquem adsorvidos na superfície do calcário, diminuindo a mobilidade dos mesmos e, quando em condição de saturação, propiciando a nucleação dos C-S-H (OUYANG et al., 2017).

#### 4.2.5 Termogravimetria (TG)

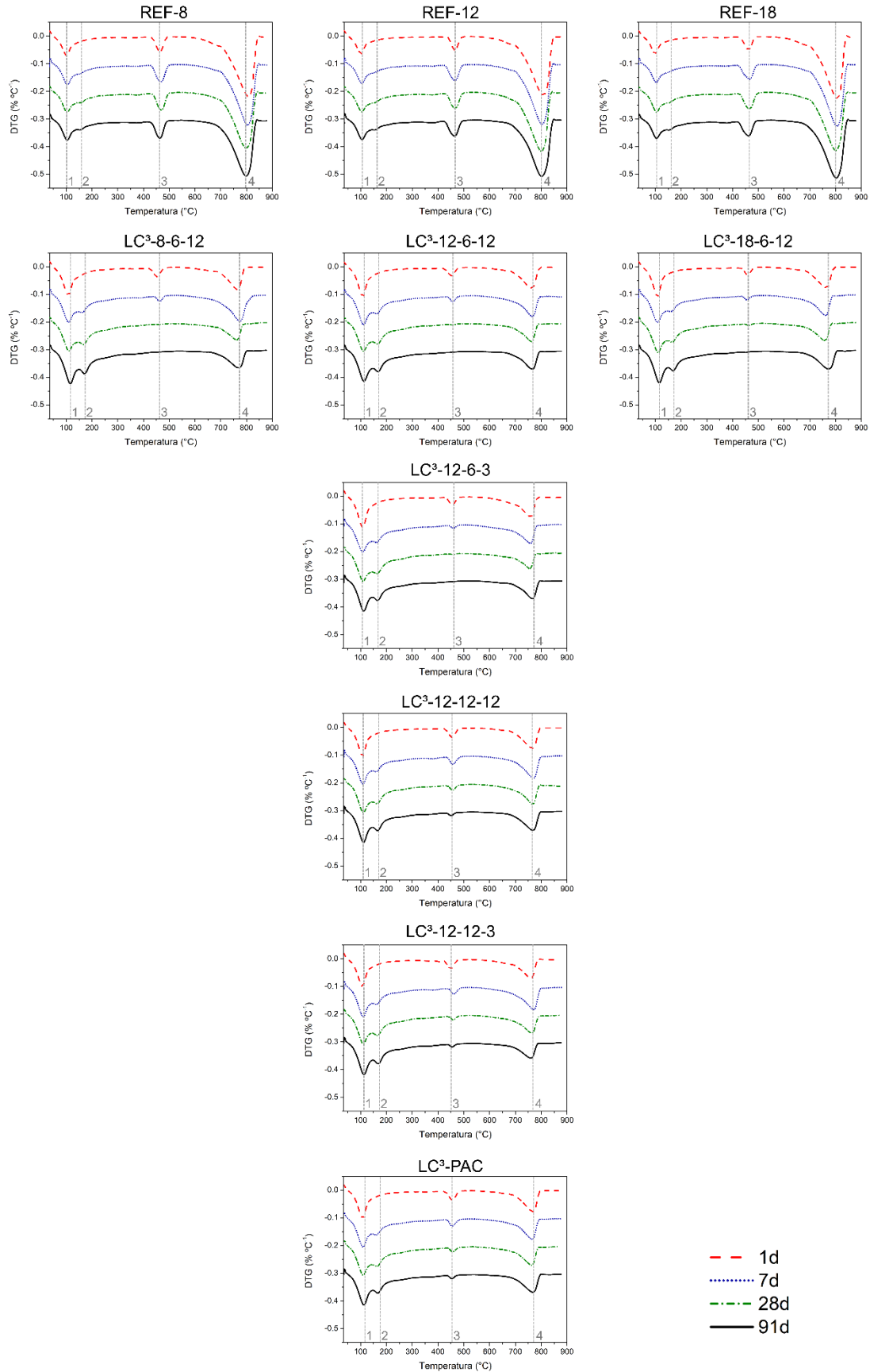
Os resultados dos ensaios de Termogravimetria estão representados na Figura 4.15 e Figura 4.16. Os 4 principais picos identificados nas curvas DTG estão localizados entre os intervalos de temperatura de 80 °C – 125 °C, 140 °C – 180 °C, 440 °C – 480 °C e 600 °C - 800 °C correspondentes à C-S-H/C-(A)-S-H e Etringita (E); Hemi (Hc) e Monocarbonato (Mc); Hidróxido de cálcio/Portlandita (CH) e; carbonatos (C), respectivamente (ALDAWSARI et al., 2022; ANDRÉS et al., 2015; ANTONI, 2013; ZHANG et al., 2020). Os quatro picos estão representados detalhadamente nas curvas DTG do OPC-12 (Figura 4.15) e identificados numericamente nas curvas DTG das misturas de referência e dos LC<sup>3</sup> (Figura 4.16). As curvas de TGA estão localizadas no Apêndice E.

Figura 4.15 – Curvas TGA e DTG das pastas produzidas com OPC-12 aos 1, 7, 28 e 91 dias de hidratação



Fonte: Autor (2022).

Figura 4.16 – Curvas DTG das pastas produzidas com as misturas de referência e cimentos LC<sup>3</sup> aos 1, 7, 28 e 91 dias de hidratação. Picos indicados: 1 – C-S-H/C-A-S-H e E; 2 – Hc e Mc; 3 – CH; 4 – C



Fonte: Autor (2022).

A partir de uma análise visual sobre o comportamento dos gráficos de DTG, as duas principais mudanças dos cimentos LC<sup>3</sup> quando comparados ao OPC e as misturas REF são a evolução da formação dos carboaluminatos (pico 2) e o decréscimo do teor de portlandita (pico 3) pela evolução das reações pozolânicas. Aos 7 dias de hidratação de todos os LC<sup>3</sup> já existem indícios de formação dos carboaluminatos. Além disso é perceptível o aumento da intensidade do pico relativo à essas fases, levando a uma maior estabilização da etringita (ZHANG et al., 2020).

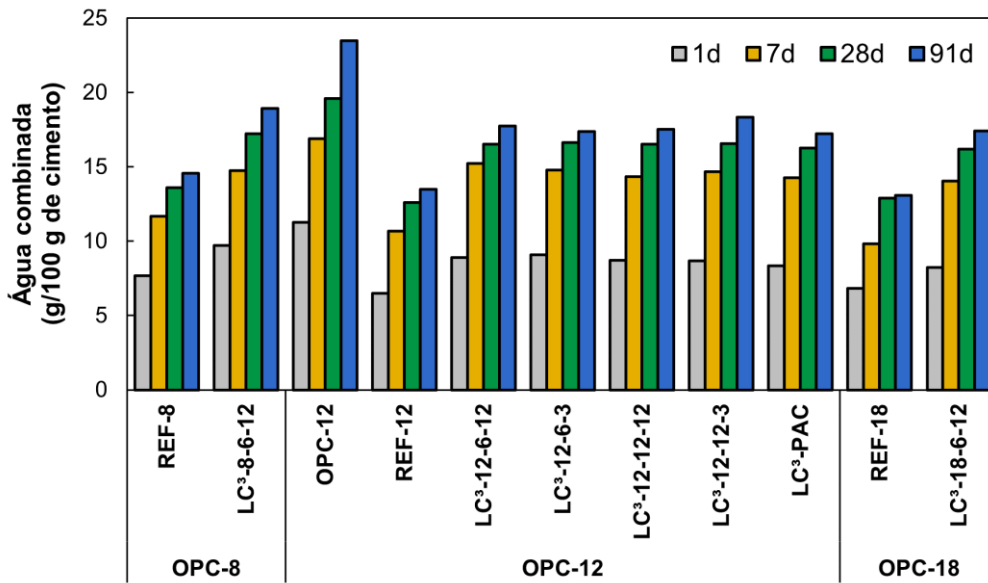
Os cimentos que possuem a distribuição granulométrica mais fina da argila não apresentam mais indicativo do pico de hidróxido de cálcio (CH, pico 3) aos 28 dias, com exceção do LC<sup>3</sup>-18-6-12, onde a taxa de hidratação do clínquer foi mais lenta. Apesar de ser em baixa intensidade, os picos relativos ao hidróxido de cálcio nos cimentos produzidos com a distribuição granulométrica menos fina da argila ainda são visíveis.

Para auxiliar na interpretação dos resultados, foram quantificadas as parcelas de água combinada e de portlandita representadas na Figura 4.17 e Figura 4.18, respectivamente. É possível visualizar que a presença do calcário e argila calcinada contribuiu já no dia 1 para a formação de produtos hidratados, com os cimentos LC<sup>3</sup> apresentando aproximadamente 25% a mais de água combinada que as misturas REF. Já aos 91 dias, os cimentos LC<sup>3</sup> apresentaram aproximadamente 30% a mais de água combinada que os cimentos REF, com foco para o LC<sup>3</sup>-18-6-12 que teve um aumento de 111% na sua quantidade de água combinada entre os dias 1 e 91.

A variação da finura da argila e do calcário não apresentou alterações significativas na água combinada em nenhuma das idades de teste. Entretanto, todos os cimentos LC<sup>3</sup> possuem menor teor de água combinada que o OPC-12 em todas as idades. Apesar da maior variedade de produtos hidratados nos LC<sup>3</sup>, principalmente carboaluminatos, o menor teor de água combinada indica maior quantidade de água não reagida, menor quantidade de produtos hidratados formados e, possivelmente, dará origem a uma matriz cimentícia com maior porosidade. Com 91 dias de hidratação, os cimentos LC<sup>3</sup> atingiram o valor de água combinada do OPC-12 com 28 dias de hidratação.

Wilinska, Lukowskia e Rokickib (2016) avaliaram cimentos com diferentes tipos de adições e, a partir de estudos estequiométricos, concluíram que os menores valores de água combinada estavam relacionados aos cimentos com maiores valores de SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e, conseqüentemente, menores valores de CaO, fato observado no presente trabalho. A utilização de apenas 50% de clínquer nos cimentos LC<sup>3</sup> diminui drasticamente o teor de CaO da mistura final e altera as características dos produtos hidratados formados.

Figura 4.17 – Água combinada (g/100 g de cimento anidro)



Obs: As legendas inferiores (“OPC-8”, “OPC-12” e “OPC-18”) fazem referência à distribuição granulométrica do OPC utilizado para compor os cimentos e materiais de referência, com percentuais explicitados na Tabela 4.5

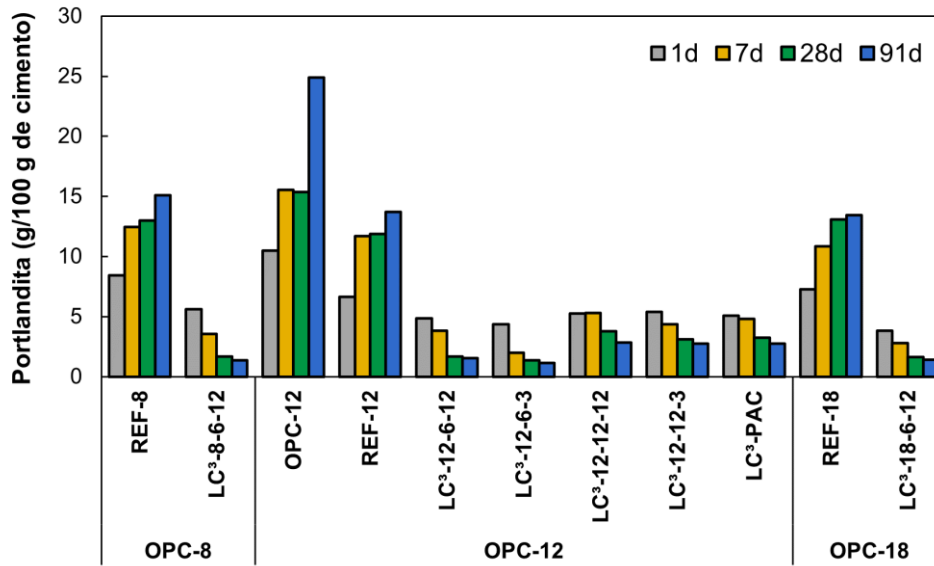
Fonte: Autor (2022).

Além do calcário e argila calcinada terem contribuído na formação de produtos hidratados, o cálculo dos teores de portlandita mostram que a reação pozolânica já teve início com 1 dia de hidratação, pois todos os cimentos LC³ possuem menor teor de CH que o REF (comparativos realizados entre REF-8 e LC³-8-6-12; REF-12 e LC³-12-6-12; REF-18 e LC³-18-6-12). Dentre todos os cimentos LC³, os que mais apresentaram variação no teor de CH foram o LC³-8-6-12 e o LC³-12-6-3, com aproximadamente 75% de diminuição entre o dia 1 e o dia 91.

A finura do calcário não interfere no teor de CH com 1 dia de hidratação. A partir dos sete dias nota-se uma influência da finura na velocidade de consumo de CH, entretanto essa influência diminui com o passar do tempo. Assim como mencionado anteriormente, o LC³-12-6-3 foi um dos que apresentou maior variação entre o dia 1 e o 91, tendo chegado ao menor teor de CH de todas as pastas (1,12 g de CH/g de cimento anidro).

Já a influência da finura da argila calcinada é mais perceptível, tendo os cimentos fabricados com a argila menos fina ainda apresentado pico de CH aos 28 e 91 dias. Ressalta-se que, apesar do pico ainda ser visível, a reserva alcalina dessas pastas ainda é considerada muito baixa (aproximadamente 2,8 g de CH/g de cimento anidro), característica indesejada para cimentos com aplicações estruturais (PACEWSKA; WILIŃSKA, 2020).

Figura 4.18 – Portlandita/hidróxido de cálcio (g/100 g de cimento anidro)



Obs: As legendas inferiores (“OPC-8”, “OPC-12” e “OPC-18”) fazem referência à distribuição granulométrica do OPC utilizado para compor os cimentos e materiais de referência, com percentuais explicitados na Tabela 4.5

Fonte: Autor (2022).

Por fim, é importante citar que, de acordo com Krishnan, Emmanuel e Bishnoi (2019), a microestrutura refinada de pastas produzidas com cimento LC<sup>3</sup> causa redução da hidratação do clínquer a longo prazo. Dessa maneira, não é possível dizer se foi a reação pozolânica que consumiu todo o hidróxido de cálcio do sistema ou se essa redução da hidratação suprimiu a formação de hidróxido de cálcio, pois, como já mencionado anteriormente, com 1 dia de hidratação a diferença no teor de portlandita já era considerável entre os cimentos LC<sup>3</sup> e os REF.

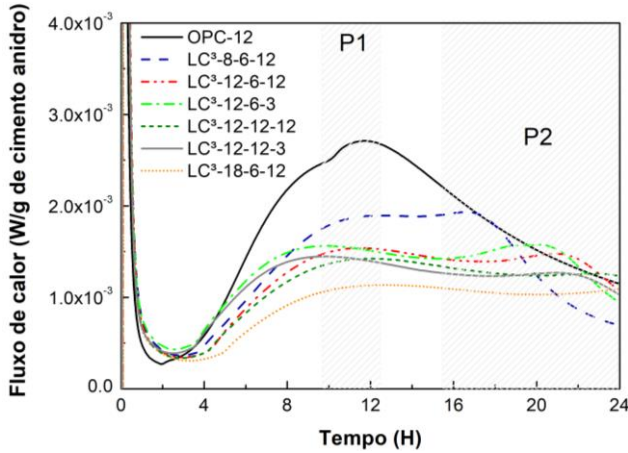
#### 4.2.6 Calorimetria Isotérmica

Assim como mencionado anteriormente, os ensaios de calorimetria isotérmica foram realizados externamente aos laboratórios da UNILA. Em virtude do tempo de equipamento disponível, nenhuma mistura de referência foi ensaiada, nem o LC<sup>3</sup>-PAC.

Os sete cimentos ensaiados não possuem a mesma quantidade de clínquer, fazendo com que as análises dos resultados sejam feitas de duas maneiras: normalização por grama de cimento anidro e normalização por grama de clínquer. A Figura 4.19 apresenta as curvas de fluxo de calor em W/g de cimento anidro e a Figura 4.20 apresenta as curvas de fluxo de calor em W/g de clínquer das pastas de cimento durante

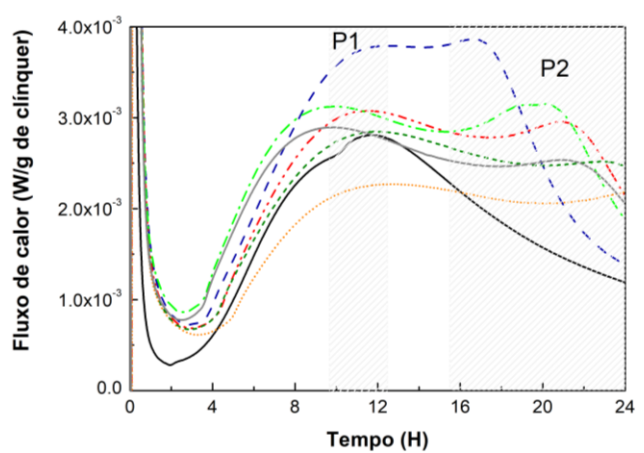
24 horas após o contato com a água. Os dois picos principais de hidratação estão indicados nessas figuras e representam o pico principal dos silicatos (P1) e o pico principal dos aluminatos (P2). Na Figura 4.21 e Figura 4.22 são representadas as curvas de calor acumulado em J/g de cimento anidro e J/g de clínquer, respectivamente.

Figura 4.19 – Curvas de fluxo de calor em W/g de cimento anidro obtidas por calorimetria isotérmica



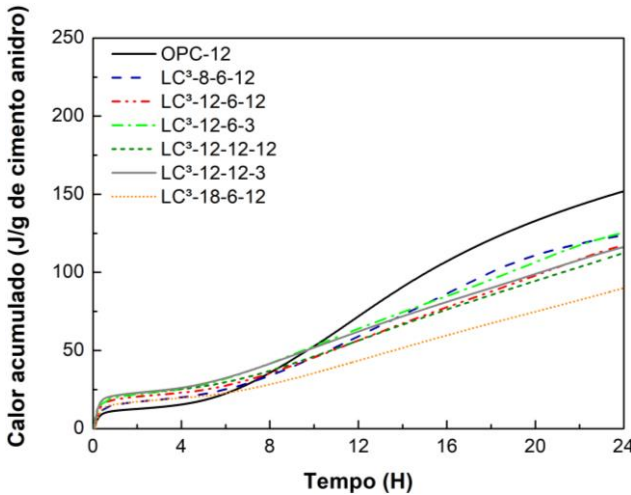
Fonte: Autor (2022).

Figura 4.20 – Curvas de fluxo de calor em W/g de clínquer obtidas por calorimetria isotérmica



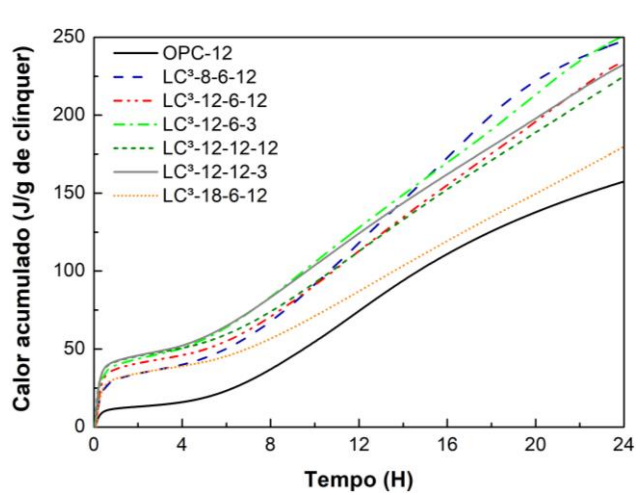
Fonte: Autor (2022).

Figura 4.21 - Curvas de calor acumulado em J/g de cimento anidro obtidas por calorimetria isotérmica



Fonte: Autor (2022).

Figura 4.22 - Curvas de calor acumulado em J/g de clínquer obtidas por calorimetria isotérmica



Fonte: Autor (2022).

Na Tabela 4.10 estão apresentados os principais resultados obtidos a partir do ensaio de calorimetria isotérmica. Avaliando os resultados normalizados por grama de cimento anidro é possível visualizar que o cimento OPC-12 possui maior taxa de aceleração e maior liberação de calor após 24 horas de contato com a água que os cimentos LC<sup>3</sup>. Tal fato ocorre pois o OPC-12 possui maior teor de clínquer (justificando seu maior teor de água

combinada/g de cimento anidro (Figura 4.17)) e pela baixa contribuição da argila calcinada + calcário nas primeiras idades. Com respeito aos cimentos LC<sup>3</sup>, é visível o impacto a partir da variação da finura das matérias primas nas primeiras 24 h, especialmente da finura do clínquer, tendo o cimento com clínquer mais fino (LC<sup>3</sup>-8-6-12) apresentado calor acumulado e taxa de aceleração aproximadamente 35% superiores ao cimento com clínquer menos fino (LC<sup>3</sup>-18-6-12). Apesar dessa contribuição dos MCS nas primeiras idades ser considerada baixa, quando a avaliação é realizada nos resultados normalizados por grama de clínquer, é possível verificar que a presença da argila calcinada e do calcário aumentou o grau de hidratação do clínquer.

Tabela 4.10 – Resumo dos parâmetros calculados dos ensaios calorimetria isotérmica

Cimento	Tempo de ocorrência do pico dos silicatos P1 (h)	Normalização/g de cimento			Normalização/g de clínquer		
		Calor acumulado (J/g de cimento)	Pico dos silicatos (mW/g de cimento)	Taxa de aceleração (%)	Calor acumulado (J/g de clínquer)	Pico dos silicatos (mW/g de clínquer)	Taxa de aceleração (%)
OPC-12	11,72	151,960	2,710	0,440	157,470	2,810	0,478
LC <sup>3</sup> -8-6-12	12,21	123,988	1,890	0,252	247,980	3,786	0,481
LC <sup>3</sup> -12-6-12	11,36	117,696	1,536	0,244	235,392	3,073	0,469
LC <sup>3</sup> -12-6-3	9,87	125,552	1,562	0,284	251,104	3,130	0,548
LC <sup>3</sup> -12-12-12	11,91	112,504	1,423	0,195	225,080	2,847	0,388
LC <sup>3</sup> -12-12-3	9,54	116,428	1,446	0,260	232,856	2,892	0,509
LC <sup>3</sup> -18-6-12	12,39	90,316	1,134	0,189	180,632	2,269	0,349

Fonte: Autor (2022).

Apesar de os tempos de início e fim de pega dos LC<sup>3</sup> serem um pouco superiores aos do OPC-12 (item 4.2.4), diferenças significativas em relação ao tempo de ocorrência do pico dos silicatos (P1) são observadas apenas no LC<sup>3</sup>-12-6-3 e no LC<sup>3</sup>-12-12-3, os dois cimentos que possuem a granulometria mais fina do calcário. A ocorrência do pico de silicatos nesses dois cimentos ocorre entre 1,5 e 2 horas antes dos demais cimentos LC<sup>3</sup>, concordando com o observado nos tempos de início de pega (item 4.2.4). Além dessa alteração da localização do pico de silicato, os dois cimentos citados possuem maior taxa de aceleração que o cimento com a granulometria mais fina do clínquer, tendo o LC<sup>3</sup>-12-6-3 apresentando maior valor de calor acumulado em J/g de clínquer dentre todos os cimentos. A variação da finura da argila calcinada também influencia nos parâmetros calculados, mas não tanto quanto a variação da finura do clínquer e do calcário.

Ainda sobre o comportamento e a localização do P1 e P2, ressalta-se que a curva de fluxo de calor do OPC-12 possui um comportamento incomum localizado entre

9 e 12 horas para um cimento sem MCS, podendo indicar uma sobreposição de picos. Entretanto, o OPC-12 não possui nenhuma fonte de aluminatos extra, como acontece com os cimentos LC<sup>3</sup>, e já havia sido testado quanto ao seu teor adequado de sulfato (item 3.1). Ademais, nenhum dos cimentos LC<sup>3</sup> está subsulfatado, pois o pico dos aluminatos aconteceu depois do pico dos silicatos (ANDRADE NETO; DE LA TORRE; KIRCHHEIM, 2021).

A alteração da finura do clínquer não impactou significativamente nos tempos de início e fim de pega e nem na posição do pico dos silicatos, entretanto possui grande influência na posição do pico dos aluminatos (P2). A depleção do sulfato nas pastas de LC<sup>3</sup>-8-6-12 e LC<sup>3</sup>-12-6-12 ocorreu com 16,8 h e 21,05 h, respectivamente. Já na pasta produzida com LC<sup>3</sup>-18-6-12, a depleção do sulfato ocorre em algum período posterior as 24 h, sendo possível visualizar a mudança de concavidade na curva de fluxo de calor a partir das 22 h na Figura 4.19 e Figura 4.20. No LC<sup>3</sup>-12-6-3 e LC<sup>3</sup>-12-12-3, cimentos com a granulometria mais fina do calcário, apesar do P1 ocorrer antes dos demais cimentos, não são notadas variações significativas em relação ao P2.

Apesar de nenhum dos cimentos LC<sup>3</sup> indicar subsulfatação, a posição do P2 em relação ao P1 fornece informações sobre o balanço de sulfatos, podendo indicar se existe uma supersulfatação do sistema. A subsulfatação pode suprimir a reação do C<sub>3</sub>S, mas o excesso de sulfato de cálcio pode propiciar a formação de etringita em detrimento da formação e estabilização das fases AFm (ZAJAC et al., 2018). A diferença de tempo entre o pico de silicatos e a depleção dos sulfatos está representada na Tabela 4.11, sendo visível a variação de tempos causada pela variação da granulometria das matérias-primas, principalmente do clínquer.

Tabela 4.11 – Localização dos picos e tempo de depleção dos sulfatos após o pico de silicatos (P1)

<b>Cimento</b>	<b>P1 (h)</b>	<b>P2 (h)</b>	<b>P2 - P1 (h)</b>
OPC-12	11,72	-	-
LC <sup>3</sup> -8-6-12	12,21	16,80	4,59
LC <sup>3</sup> -12-6-12	11,36	21,05	9,70
LC <sup>3</sup> -12-6-3	9,87	20,05	10,18
LC <sup>3</sup> -12-12-12	11,91	22,96	11,05
LC <sup>3</sup> -12-12-3	9,54	21,29	11,75
LC <sup>3</sup> -18-6-12	12,39	>24,00	>11,62

Fonte: Autor (2022).

Todos os cimentos LC<sup>3</sup> quando comparados ao LC<sup>3</sup>-8-6-12 possuem altos valores de atraso da depleção de sulfatos em relação ao P1, podendo indicar

supersulfatação. Os ensaios de termogravimetria (item 4.2.5) indicaram os picos de etringita e das fases AFm em todos os cimentos LC<sup>3</sup>, mas a quantificação dos mesmos não pode ser feita pois existem outros compostos que se decompõe na mesma faixa de temperatura. Para verificar se ocorreu de fato a maior formação de etringita e o detrimento da formação das fases AFm nos cimentos citados, ensaios de DRX são necessários<sup>2</sup>.

A correta sulfatação dos cimentos ternários é analisada e abordada por diferentes autores sob diferentes óticas, com foco principal nas características das argilas calcinadas, tendo sido sugerido por Zunino e Scrivener (2019) que a finura da argila calcinada seja o parâmetro de maior importância para a determinação do teor ideal de sulfato de cálcio. A partir dos resultados observados no presente trabalho, observa-se que a variação da finura da argila calcinada foi o fator que menor impactou nos parâmetros calculados a partir dos ensaios de calorimetria isotérmica. O fator mais influente foi a variação da finura do clínquer, seguido pela variação da finura do calcário, tendo o cimento LC<sup>3</sup>-12-6-3 superado o LC<sup>3</sup>-8-6-12 no calor liberado após 24 horas de hidratação.

### 4.3 ESTUDOS REOLÓGICOS

#### 4.3.1 Pastas preparadas com relação a/c = 0,60

As propriedades reológicas obtidos para as pastas com relação a/c = 0,60 estão representados na Tabela 4.12. Os resultados do ensaio de espalhamento de Kantro estão representados na Figura 4.23 e as curvas Tensão de cisalhamento x Taxa de cisalhamento podem ser vistas na Figura 4.24 e no Apêndice F.

A tixotropia é definida como a diminuição contínua da viscosidade em função do tempo quando um fluxo é aplicado a uma amostra que estava em repouso e a recuperação dessa viscosidade em função do tempo quando o fluxo é interrompido (MEWIS; WAGNER, 2009). O índice tixotrópico é calculado de acordo com a Equação (4.2) e é uma propriedade que representa a capacidade da pasta naquele instante de “quebrar” e se recuperar em nível microestrutural (JIAO et al., 2021; MUZENDA et al., 2020).

$$\text{Índice tixotrópico} = \frac{\tau_{y,estática} - \tau_{y,dinâmica}}{\tau_{y,dinâmica}} \quad (4.2)$$

<sup>2</sup> O equipamento utilizado para os ensaios de DRX na UNILA (difratômetro modelo PIXcel3D da Empyrean) apresentou problemas técnicos e não foi possível realizar a manutenção em tempo para incluir os resultados no presente trabalho.

Tabela 4.12 – Propriedades reológicas das pastas preparadas com a/c = 0,60

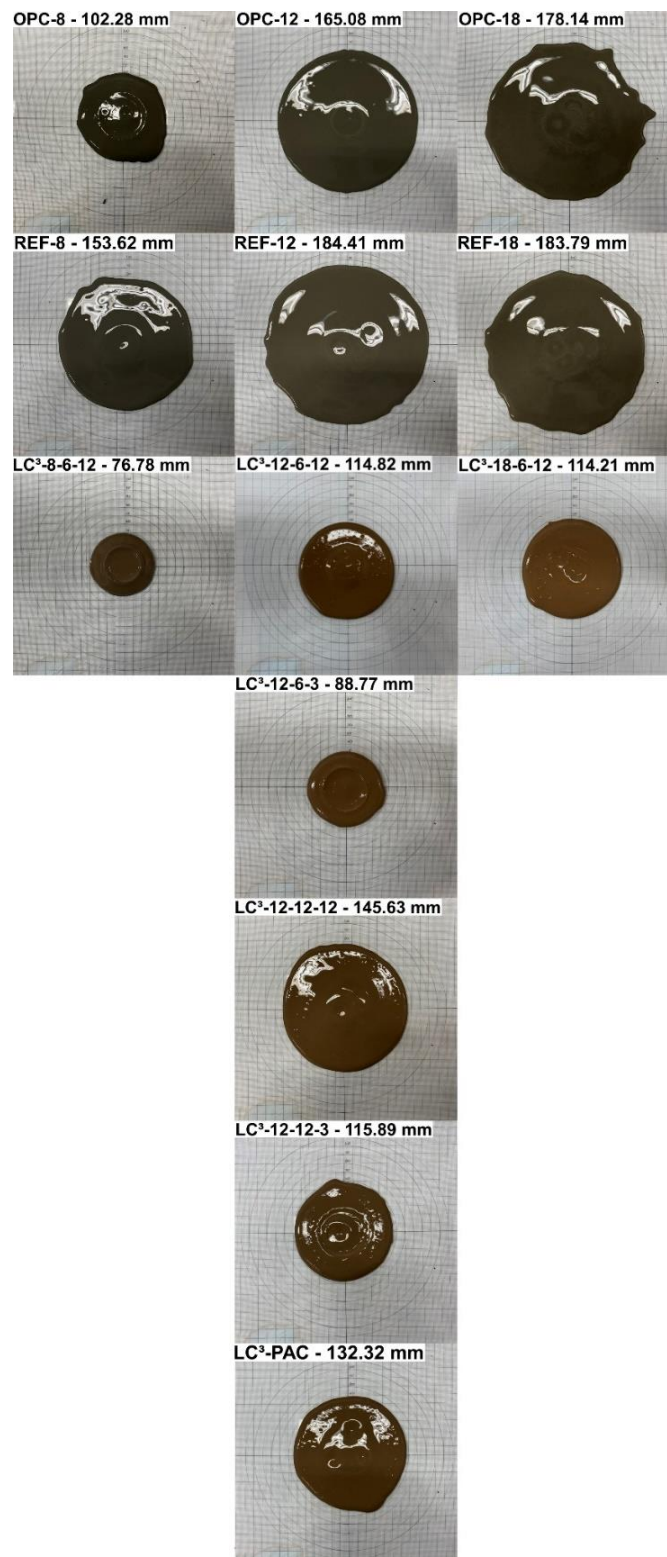
Cimentos	Espalhamento de Kantro (mm)	Concentração de sólidos	Tensão de escoamento estática (Pa)	Modelo de Bingham			Índice Tixotrópico
				Tensão de escoamento (Pa)	Viscosidade plástica (Pa.s)	R <sup>2</sup>	
OPC-8	102,28	0,356	32,06	31,33	0,245	0,990	0,023
OPC-12	165,08	0,355	8,08	7,44	0,132	0,995	0,086
OPC-18	178,14	0,355	3,45	3,10	0,095	0,997	0,114
REF-8	153,62	0,356	11,10	10,62	0,153	0,994	0,045
REF-12	184,41	0,365	4,41	4,02	0,104	0,998	0,098
REF-18	183,79	0,353	2,63	2,45	0,086	0,995	0,073
LC <sup>3</sup> -8-6-12	76,78	0,372	110,82	93,47	0,409	0,985	0,186
LC <sup>3</sup> -12-6-12	114,82	0,367	57,39	47,36	0,251	0,994	0,212
LC <sup>3</sup> -12-6-3	88,77	0,369	86,37	70,01	0,248	0,996	0,234
LC <sup>3</sup> -12-12-12	145,63	0,372	19,29	16,21	0,179	0,989	0,190
LC <sup>3</sup> -12-12-3	115,89	0,368	36,83	30,70	0,185	0,985	0,200
LC <sup>3</sup> -18-6-12	114,21	0,371	43,27	35,62	0,222	0,994	0,214
LC <sup>3</sup> -PAC	132,32	0,373	21,66	18,40	0,184	0,989	0,177

Fonte: Autor (2022).

Analisando inicialmente os resultados como um conjunto é possível observar a influência da utilização de MCS em todas as propriedades reológicas. As misturas REF possuem 45% de um material inerte com baixa abrasão e porosidade superficial muito baixa, diminuindo a tensão de escoamento (estática e dinâmica) quando comparados aos OPC. Os índices tixotrópicos e viscosidades dos OPC são semelhantes aos do REF, mas a influência da morfologia e porosidade superficial aumentam as tensões de escoamento, principalmente do OPC-8 que possui um aumento de aproximadamente 190% quando comparado ao REF-8.

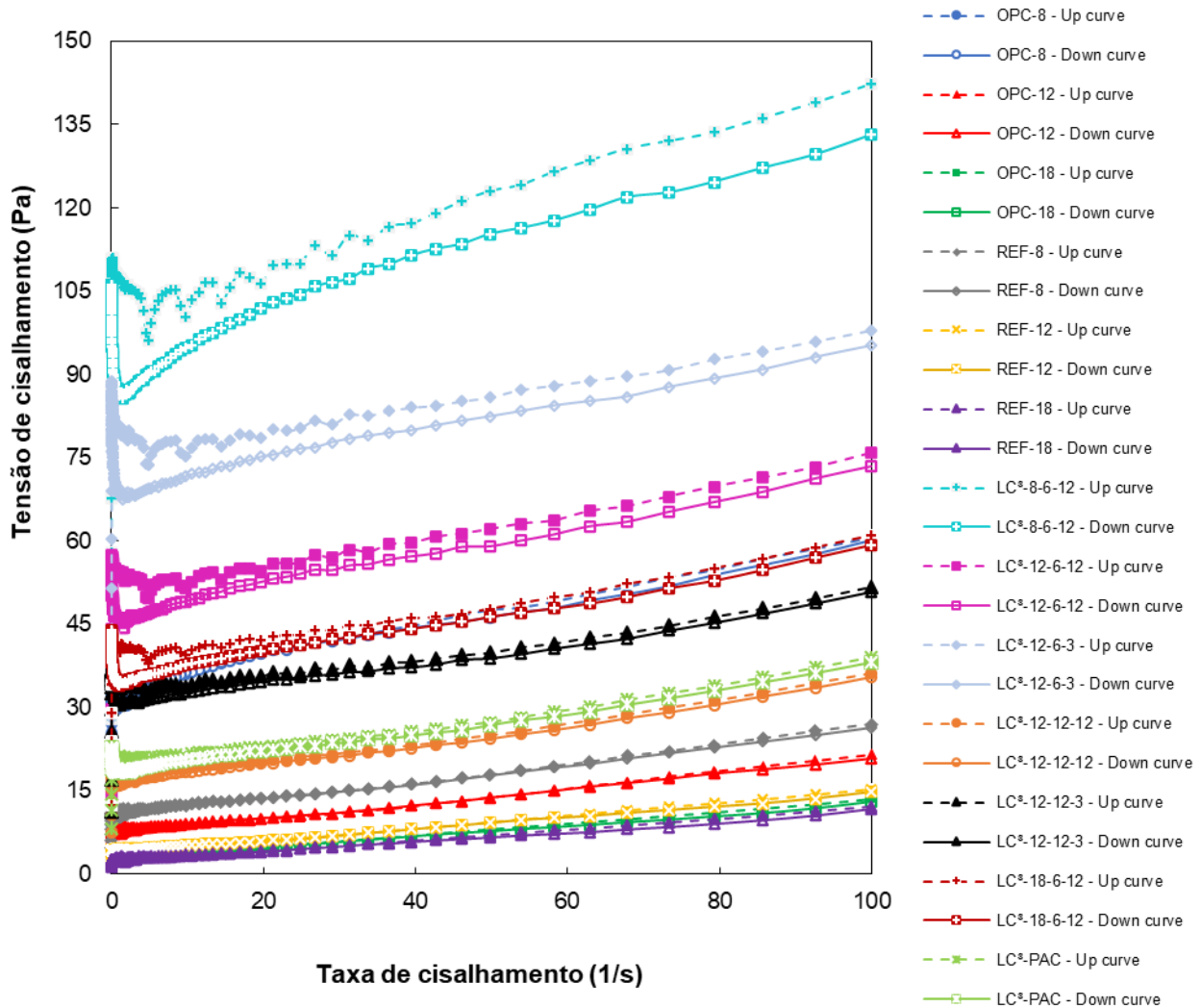
Já foi estabelecido por diversos autores que em misturas binárias, ternárias e quaternárias as interações entre partículas têm grande parcela de influência nas propriedades reológicas (FLATT; BOWEN, 2007; NAVARRETE et al., 2022; VANCE et al., 2013), fato observado nesse trabalho com os cimentos LC<sup>3</sup> que apresentaram maiores tensões de escoamento e maiores índices tixotrópicos. As viscosidades apresentam variações, mas o fenômeno precisa ser avaliado com base em todas as propriedades do OPC e MCS utilizados.

Figura 4.23 – Espalhamento de Kanro para as pastas preparadas com relação a/c = 0.60



Fonte: Autor (2022).

Figura 4.24 – Compilado das curvas de Tensão de cisalhamento x Taxa de cisalhamento para as pastas preparadas com  $a/c = 0,60$



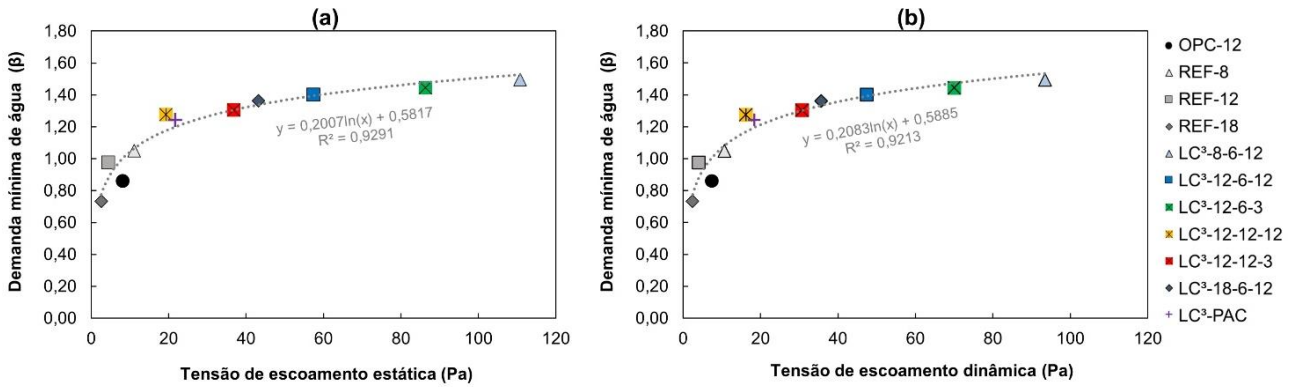
Fonte: Autor (2022).

Ademais, a demanda mínima de água estimada pelo método de Hunger e Brouwers (2009) e o espalhamento de Kantro (KANTRO, 1980) são altamente influenciados pelas interações entre as partículas, tornando possível relacionar essas propriedades às propriedades reológicas. A demanda de água é diretamente proporcional às tensões de escoamento em uma reação curvilínea conforme Figura 4.25. Os ajustes foram realizados usando uma linha de tendência logarítmica.

Assumindo uma relação proporcional entre o ensaio de slump convencional em pastas e o ensaio de mini-slump de Kantro (BOUZIANI, 2015), a correlação entre o espalhamento de Kantro e tensão de escoamento (Figura 4.26) é inversamente proporcional, com ajuste curvilíneo de tendência logarítmica. Tais resultados foram também observados por Nehdi e Ai-Martini (2009); Niroshan, Sivakugan e Veenstra (2018) e Matos

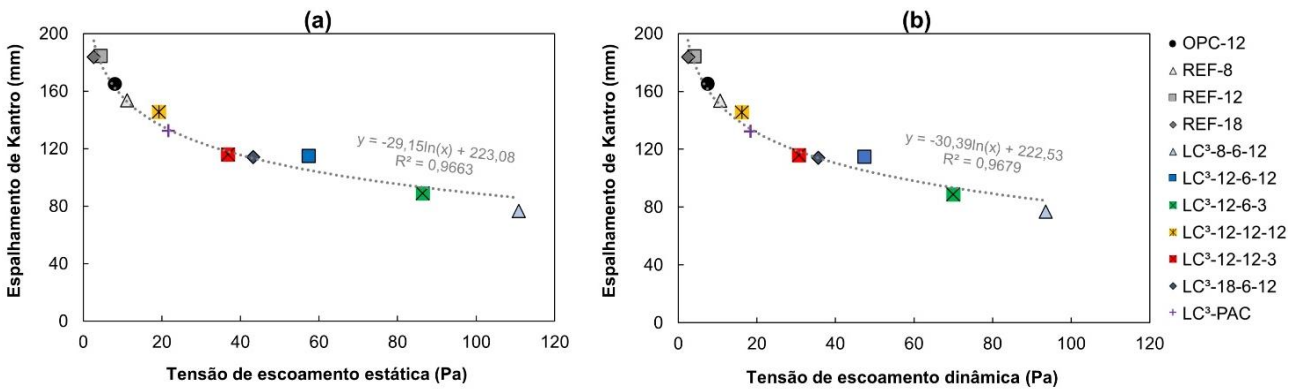
et al. (2020).

Figura 4.25 – Comparativo entre demanda mínima de água ( $\beta$ ) e tensão de escoamento (a) estática e (b) dinâmica para as pastas produzidas com  $a/c = 0,60$



Fonte: Autor (2022).

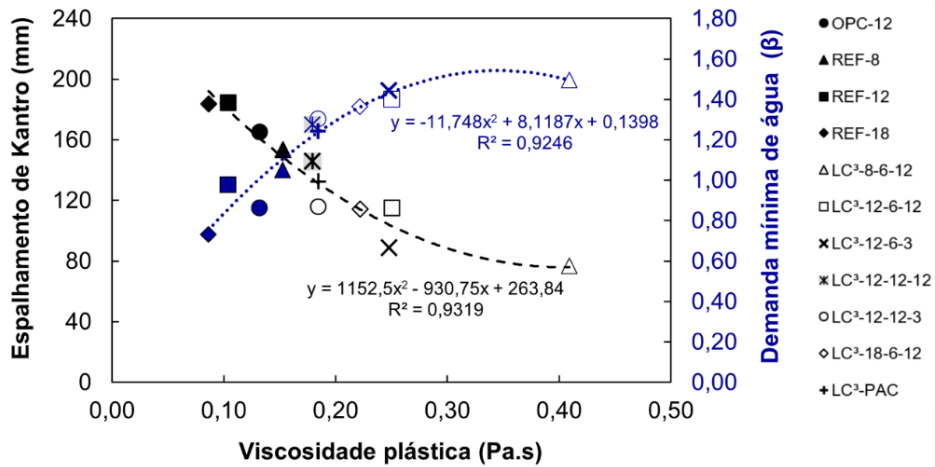
Figura 4.26 – Comparativo entre o espalhamento de Kantro e tensão de escoamento para as pastas produzidas com  $a/c = 0,60$



Fonte: Autor (2022).

Nehdi e Ai-Martini (2009) indicaram que, apesar de serem relacionados à tensão de escoamento, os resultados de slump e/ou espalhamento de Kantro não são válidos para avaliar a viscosidade plástica, pois o espalhamento de Kantro é utilizado para a caracterização da pasta em uma condição estática e a viscosidade é uma propriedade de fluxo dinâmico. Entretanto, Laskar (2009) estabeleceu que existe uma correlação quadrática entre essas propriedades, fato observado no presente trabalho para a relação  $a/c = 0,60$  (Figura 4.27).

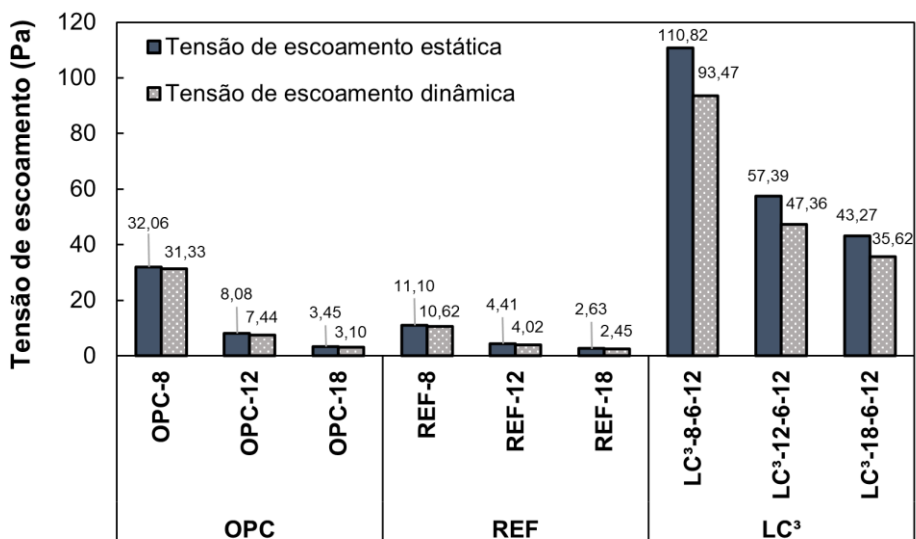
Figura 4.27 – Comparativo entre o espalhamento de Kantro, demanda mínima de água e viscosidade plástica para as pastas produzidas com a/c = 0,60



Fonte: Autor (2022).

Para avaliar a influência da finura do clínquer, foram utilizadas as propriedades calculadas de seis cimentos (3 OPC e 3 LC³) e três misturas de controle. As tensões de escoamento dinâmicas e estáticas dos mesmos estão representadas na Figura 4.28. Apesar de os LC³ apresentarem maiores valores absolutos, as maiores diferenças percentuais ocorrem entre os OPC. O OPC-8 possui tensões de escoamento 300% superiores às do OPC-12. Já o OPC-12 possui tensões de escoamento 140% maiores que o OPC-18.

Figura 4.28 – Influência da finura do clínquer na tensão de escoamento das pastas produzidas com a/c = 0,60



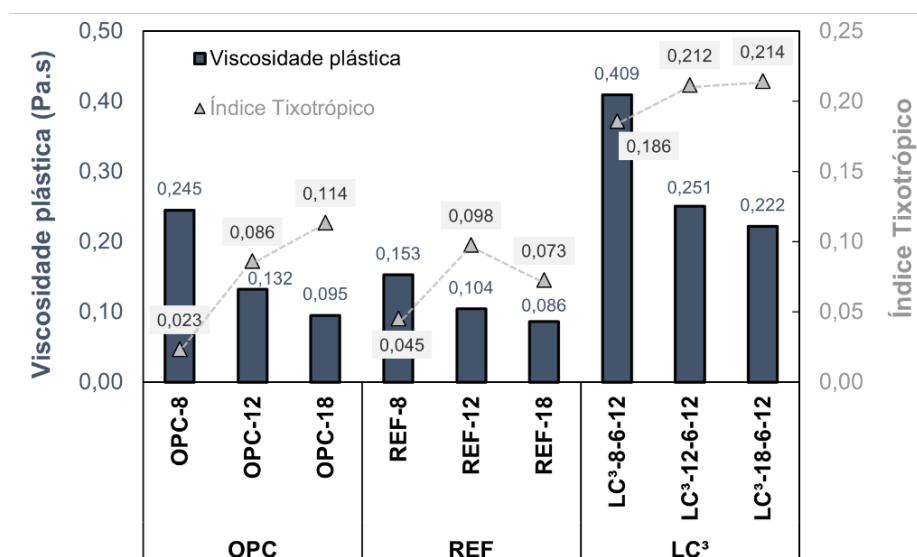
Fonte: Autor (2022).

Nas três categorias avaliadas a maior diferença sempre foi observada entre

a fração mais fina e a intermediária do clínquer. As diferenças entre a fração intermediária e a menos fina são consideráveis, entretanto não possuem a mesma magnitude das citadas anteriormente. Tal situação se repete nos comparativos de viscosidade plástica e índice tixotrópico, representados na Figura 4.29.

A viscosidade plástica possui comportamento semelhante às tensões de escoamento, sendo diretamente proporcional a finura do clínquer. Já o índice tixotrópico apresenta comportamento inversamente proporcional. O único valor fora do padrão observado é a viscosidade do REF-12, que também apresenta espalhamento de Kantro maior que o REF-18 (Figura 4.23).

Figura 4.29 – Influência da finura do clínquer na viscosidade plástica e índice tixotrópico das pastas produzidas com  $a/c = 0,60$



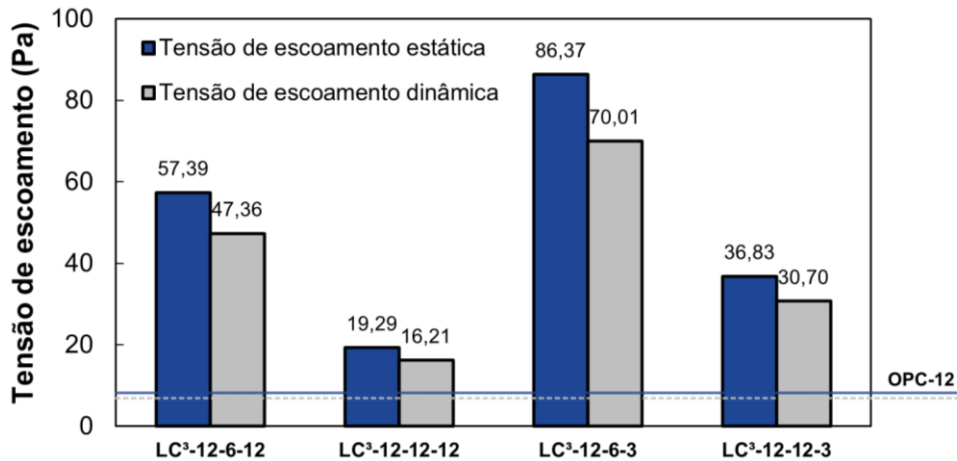
Fonte: Autor (2022).

Para avaliar a influência da finura do da argila calcinada e do calcário foram utilizadas as propriedades calculadas de 4 cimentos LC³: LC³-12-6-12, LC³-12-12-12, LC³-12-6-3 e LC³-12-12-3. As tensões de escoamento dinâmicas e estáticas dos cimentos citados anteriormente estão apresentadas na Figura 4.30.

Nos cimentos onde as finuras do clínquer e calcário são iguais e a única variação é a finura da argila calcinada, as tensões estáticas e dinâmicas apresentaram diferenças da ordem de 160% (comparações entre LC³-12-6-12 e LC³-12-12-12; LC³-12-6-3 e LC³-12-12-3). Já nos cimentos onde as finuras do clínquer e argila calcinada são iguais e a única variação é a finura do calcário, as tensões estáticas e dinâmicas apresentaram variações médias de aproximadamente 40% (comparações entre LC³-12-6-12 e LC³-12-6-3; LC³-12-12-3 e LC³-12-12-3). Portanto, a partir dos resultados observados,

verifica-se que a variação da finura da argila é o parâmetro de maior influência nas tensões de escoamento.

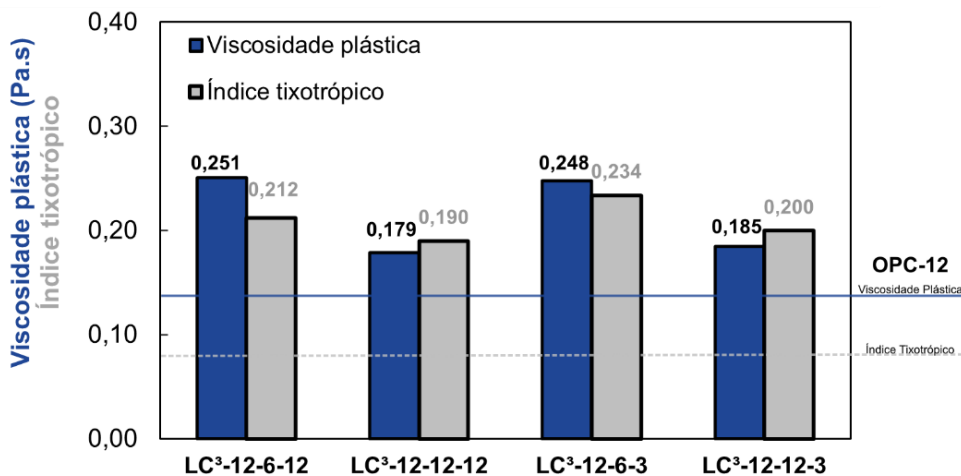
Figura 4.30 – Influência da finura da argila calcinada e calcário na tensão de escoamento das pastas produzidas com  $a/c = 0,60$



Fonte: Autor (2022).

Nos cimentos onde as finuras do clínquer e calcário são iguais e a única variação é a finura da argila calcinada houve uma diferença de aproximadamente 37% na viscosidade plástica e 17% no índice tixotrópico (Figura 4.31). Já nos cimentos onde as finuras do clínquer e argila calcinada são iguais e a única variação é a finura do calcário observou-se uma diferença de 2% na viscosidade plástica e 7% no índice tixotrópico. Assim como na tensão de escoamento, a variação da finura da argila é o parâmetro que mais interfere no índice tixotrópico e a variação da finura do clínquer é o parâmetro mais influente na viscosidade plástica.

Figura 4.31 – Influência da finura da argila calcinada e calcário na viscosidade plástica e índice tixotrópico das pastas produzidas com  $a/c = 0,60$



Fonte: Autor (2022).

Os resultados dos ensaios reológicos corroboraram os resultados dos ensaios apresentados anteriormente, comprovando que o cimento LC<sup>3</sup>-PAC não está efetivamente empacotado. A metodologia de Funk e Dinger (1994) foi elaborada com base em partículas esféricas, não sendo aplicável para essa situação em função da morfologia da argila calcinada. Além disso, como as propriedades dos cimentos LC<sup>3</sup> estão altamente relacionadas a sinergia entre calcário e argila calcinada, a distribuição granulométrica e superfície específica de cada uma das matérias-primas é mais influente que o empacotamento dos pós em estado anidro.

Dessa maneira, apesar de o clínquer possuir maior percentual em massa na composição dos LC<sup>3</sup>, a finura da argila é a variável mais influente nas propriedades reológicas, conforme apresentado na Tabela 4.13. A finura do calcário aparece como parâmetro de menor importância, possivelmente pelo seu baixo teor na composição dos cimentos LC<sup>3</sup>, mas eleva consideravelmente as tensões de escoamento estática e dinâmica.

Tabela 4.13 – Parâmetros de importância dos parâmetros reológicos das pastas produzidas com a/c = 0,60

Propriedade	Parâmetro de importância (1 = maior importância; 3 = menor importância)		
	1	2	3
Tensão de escoamento estática	Finura da argila	Finura do clínquer	Finura do calcário
Tensão de escoamento dinâmica	Finura da argila	Finura do clínquer	Finura do calcário
Viscosidade plástica	Finura do clínquer	Finura da argila	Finura do calcário
Índice tixotrópico	Finura da argila	Finura do clínquer	Finura do calcário

Fonte: Autor (2022).

#### 4.3.2 Pastas preparadas com relação a/c = 0,48

Para as pastas com a/c = 0,48 o aditivo superplastificante foi utilizado com o objetivo de manter o espalhamento dentro do intervalo pré-estabelecido. Ao final do ciclo de 60 minutos, a pasta utilizada para os ensaios foi submetida novamente ao ensaio de espalhamento de Kantro a fim de avaliar a influência do tempo na trabalhabilidade. A Tabela 4.14 apresenta os teores de aditivo utilizados e os espalhamentos de Kantro obtidos. Os resultados do ensaio de espalhamento de Kantro também estão representados na Figura 4.32.

A elevada área superficial dos cimentos LC<sup>3</sup> exigiu a utilização de aditivo superplastificante, fato já esperado em vista dos resultados de demanda mínima de água e determinação da pasta de consistência normal. A finura da argila foi a variável que mais influenciou na demanda de SP seguida pela finura do clínquer e, por fim, a do calcário.

Tabela 4.14 – Teores de aditivo e espalhamentos das pastas preparadas com a/c = 0,48

Cimentos	% SP	Massa específica (g/cm <sup>3</sup> )	Espalhamento inicial (mm)	Espalhamento final (mm)	Nível de segregação <sup>1</sup>	Diminuição do espalhamento
OPC-8	0,17%	1,922	138,89	93,28	Baixo	32,84%
OPC-12	0,00%	1,876	109,36	106,28	Alto	2,82%
OPC-18	0,00%	1,915	152,45	190,18	Alto	-
REF-8	0,00%	1,820	101,64	93,57	Médio	7,94%
REF-12	0,00%	1,832	127,97	125,25	Alto	2,13%
REF-18	0,00%	1,828	141,62	182,11	Alto	-
LC <sup>3</sup> -8-6-12	0,50%	1,846	125,51	60,69	Inexistente	51,65%
LC <sup>3</sup> -12-6-12	0,45%	1,823	120,88	58,1	Inexistente	51,94%
LC <sup>3</sup> -12-6-3	0,42%	1,825	117,21	44,04	Inexistente	62,43%
LC <sup>3</sup> -12-12-12	0,20%	1,864	131,18	79,46	Baixo	39,43%
LC <sup>3</sup> -12-12-3	0,25%	1,824	139,85	61,58	Baixo	55,97%
LC <sup>3</sup> -18-6-12	0,40%	1,854	144,82	60,71	Baixo	58,08%
LC <sup>3</sup> -PAC	0,20%	1,833	125,22	70,18	Baixo	43,95%

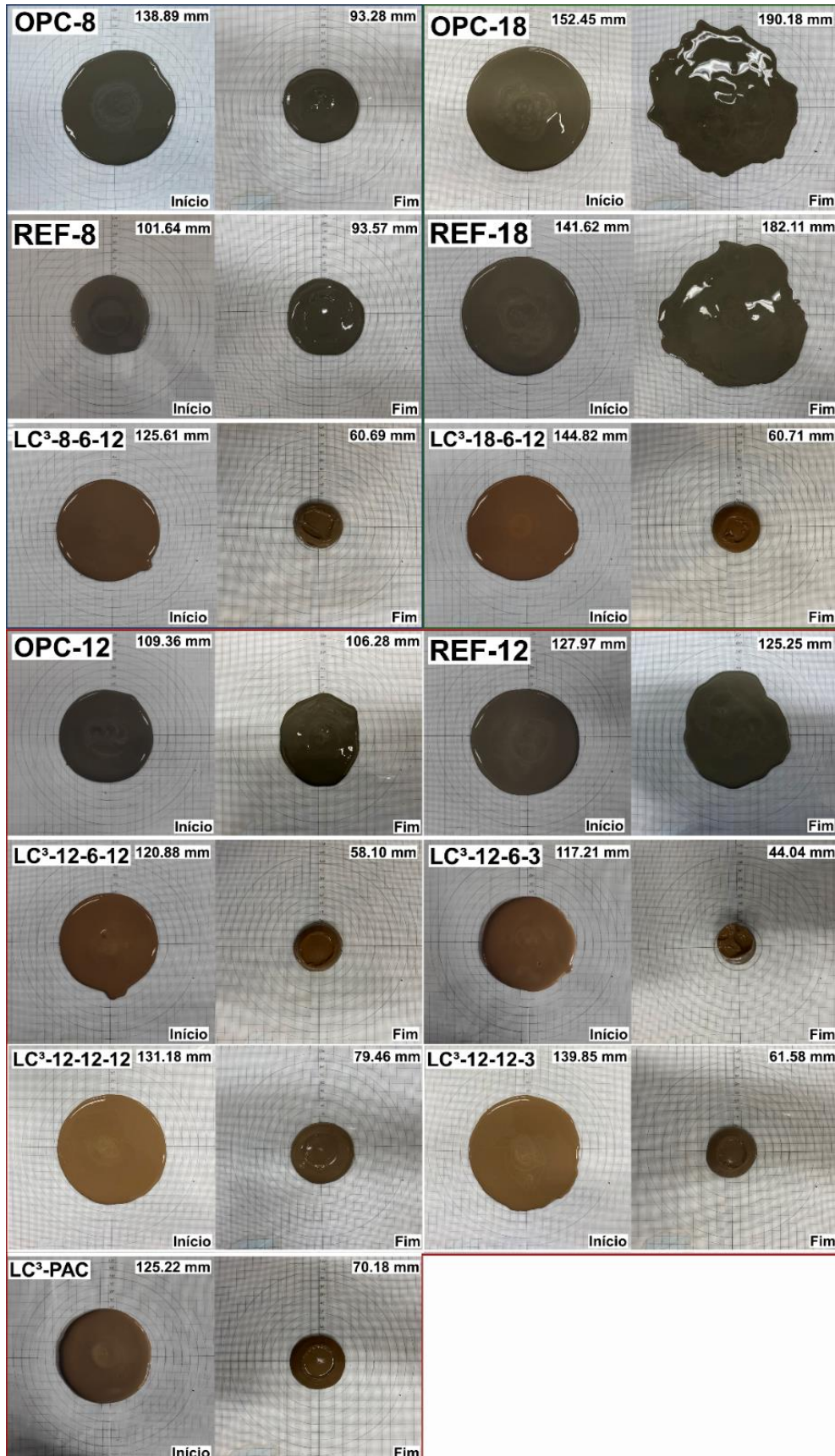
<sup>1</sup> O nível de segregação se refere à sedimentação das partículas no fundo do recipiente cilíndrico após o terceiro ciclo de ensaios (60 min). A constatação foi feita de maneira visual pelo mesmo operador (autor), seguindo o mesmo procedimento para os 10 cimentos e 3 misturas de referência testados.

Fonte: Autor (2022).

Ao contrário dos OPC e REF, os cimentos LC<sup>3</sup> apresentaram baixíssimos níveis de segregação das partículas, mas foram os que mais sofreram na perda de trabalhabilidade. De acordo com Ferreiro, Herfort e Damtoft (2017), após a adição de aditivo superplastificante a uma pasta ou argamassa, o SP é parcialmente adsorvido na estrutura amorfa das partículas de argila, não propiciando o efeito dispersante desejado e contribuindo para a perda de trabalhabilidade das misturas contendo LC<sup>3</sup>.

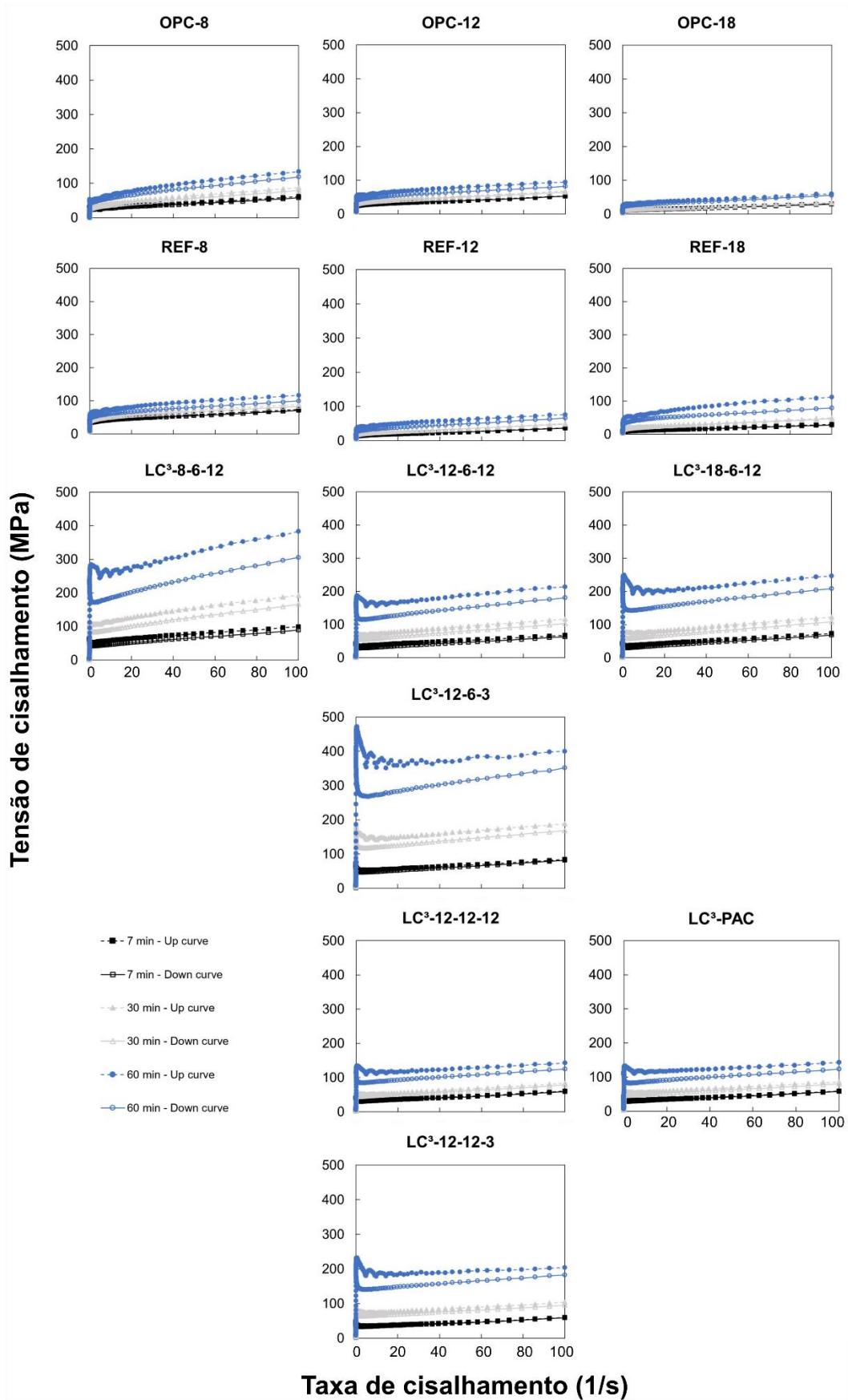
As propriedades reológicas obtidas para as pastas com relação a/c = 0,48 estão representados no Apêndice G. As curvas Tensão de cisalhamento x Taxa de cisalhamento podem ser vistas na Figura 4.33.

Figura 4.32 – Espalhamento de Kantro antes e depois dos ensaios reológicos para as pastas preparadas com relação água/cimento = 0.48



Fonte: Autor (2022).

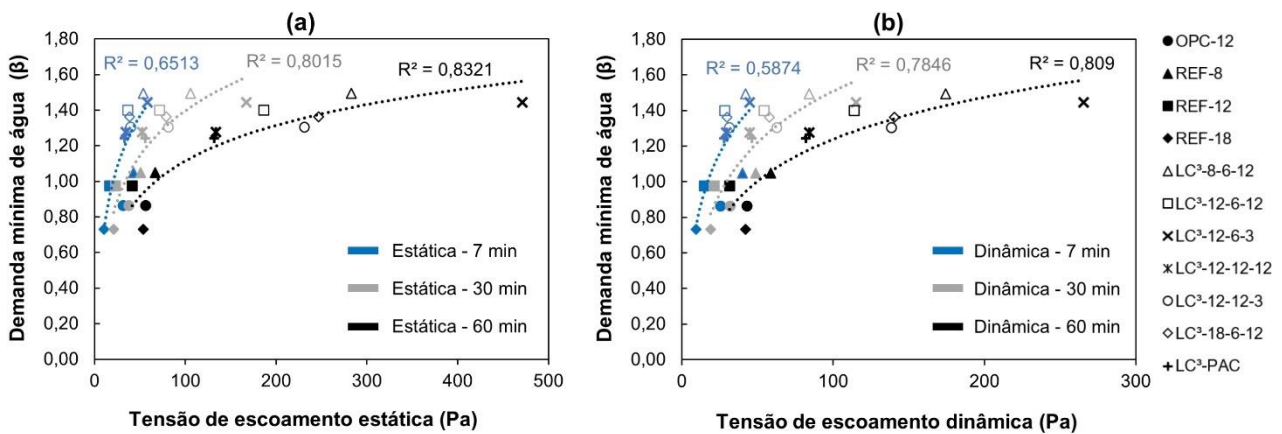
Figura 4.33 – Curvas de Tensão de cisalhamento x Taxa de cisalhamento para as pastas preparadas com a/c = 0,48 e aditivo superplastificante



Fonte: Autor (2022).

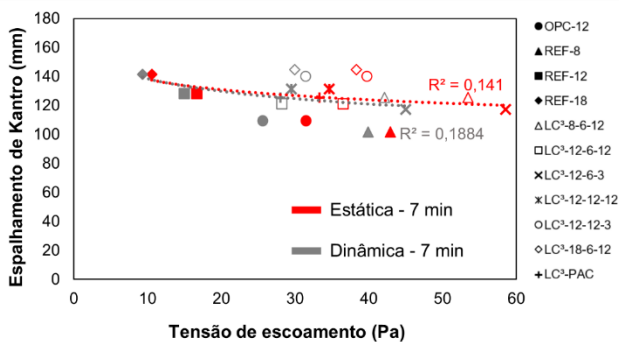
Inicialmente já é possível verificar que as boas correlações obtidas entre a demanda mínima de água, espalhamento de Kantro, tensão de escoamento e viscosidade obtidas para as pastas com  $a/c = 0,60$  não se repetem para essa situação em razão das diferentes quantidades de SP utilizadas para obter um espalhamento padrão. Para efeito de análise, os ajustes curvilíneos de tendência logarítmica realizados para as pastas com  $a/c = 0,60$  foram repetidos para as pastas com  $a/c = 0,48$  e estão representados na Figura 4.34, Figura 4.35 e Figura 4.36.

Figura 4.34 – Comparativo entre demanda mínima de água ( $\beta$ ) e (a) tensão de escoamento estática e (b) tensão de escoamento dinâmica para as pastas produzidas com  $a/c = 0,48$  e aditivo superplastificante



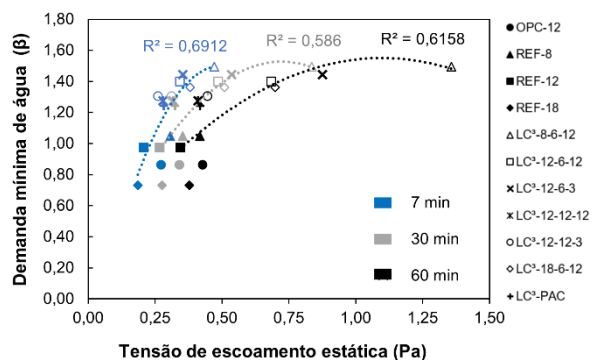
Fonte: Autor (2022).

Figura 4.35 – Comparativo entre o espalhamento de Kantro e tensão de escoamento estática e dinâmica aos 7 minutos para as pastas produzidas com  $a/c = 0,48$  e aditivo superplastificante



Fonte: Autor (2022).

Figura 4.36 – Comparativo entre a demanda mínima de água e viscosidade plástica para as pastas produzidas com  $a/c = 0,48$  e aditivo superplastificante

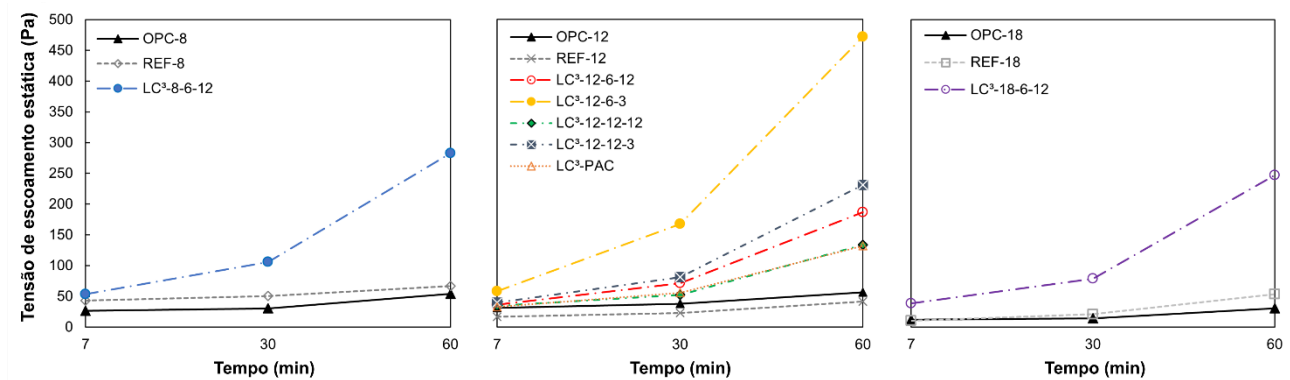


Fonte: Autor (2022).

#### 4.3.2.1 Tensão de escoamento

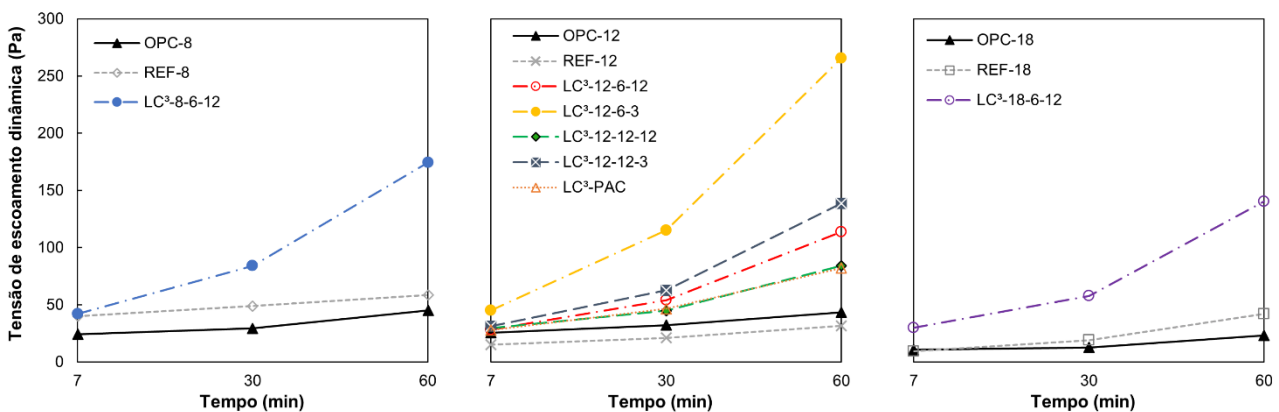
As tensões de escoamento estáticas e dinâmicas das pastas produzidas com  $a/c = 0,48$  e aditivo superplastificante estão representadas na Figura 4.37 e Figura 4.38, respectivamente. Apesar da utilização de aditivos com o objetivo de um espalhamento padrão, os cimentos  $LC^3$  apresentaram maiores tensões de escoamento que os cimentos OPC e as misturas REF já aos sete minutos.

Figura 4.37 – Tensões de escoamento estáticas das pastas produzidas com  $a/c = 0,48$  e aditivo superplastificante



Fonte: Autor (2022).

Figura 4.38 – Tensões de escoamento dinâmicas das pastas produzidas com  $a/c = 0,48$  e aditivo superplastificante



Fonte: Autor (2022).

Aos 30 e 60 minutos o mesmo padrão é observado, tendo os cimentos  $LC^3$  apresentado maiores incrementos nas tensões de escoamento que os cimentos OPC e as misturas REF, resultando em maiores inclinações das retas representadas na Figura 4.37 e Figura 4.38. Entre 7 e 60 minutos, os cimentos  $LC^3$  apresentaram aumento entre 300%

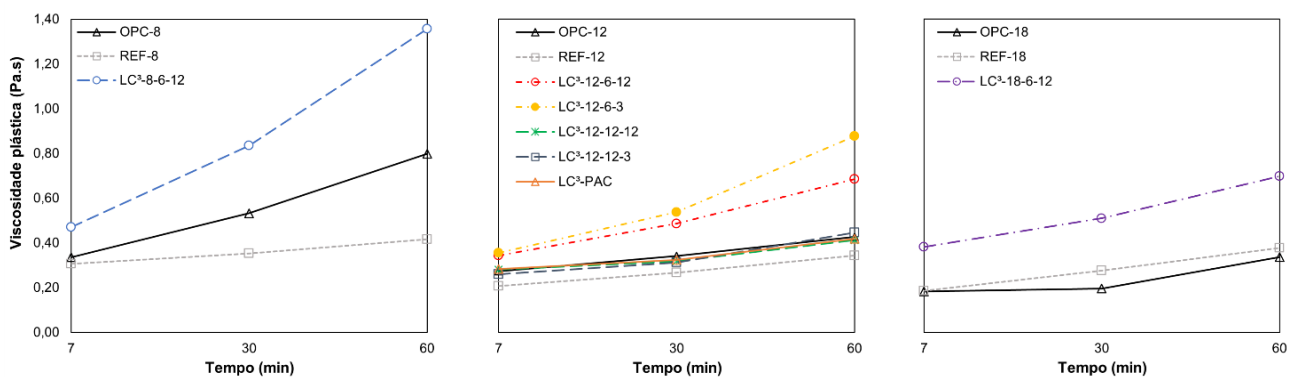
(LC<sup>3</sup>-PAC) e 705% (LC<sup>3</sup>-12-6-3) na tensão de escoamento estática; e aumento entre 185% (LC<sup>3</sup>-12-12-12) a 490% (LC<sup>3</sup>-12-6-3) na tensão de escoamento dinâmica.

Diferente do observado nas pastas testadas com relação  $a/c = 0,60$  e sem a utilização de aditivos, a finura do calcário é um dos parâmetros de maior importância nas tensões de escoamento. A finura da argila continua possuindo grande impacto em função da sua morfologia e da absorção de água na sua superfície que diminui o montante de água que garante fluidez e trabalhabilidade a mistura (ANDRADE NETO et al., 2021; SHANAHAN et al., 2016), fato que também justifica as menores densidades de empacotamento teóricas do cimentos LC<sup>3</sup> (Tabela 4.8). Entretanto, os cimentos LC<sup>3</sup>-12-6-3 e LC<sup>3</sup>-12-12-3 (cimentos com a granulometria mais fina do calcário), estão entre os cimentos que apresentaram maiores tensões de escoamento em todos os tempos de ensaio, tendo o LC<sup>3</sup>-12-6-3 ultrapassado os valores do LC<sup>3</sup>-8-6-3. É válido apontar que o calcário compõe apenas 15% dos cimentos LC<sup>3</sup> e é um dos parâmetros mais influentes.

#### 4.3.2.2 Viscosidade plástica

As viscosidades plásticas das pastas produzidas com  $a/c = 0,48$  e aditivo superplastificante estão representadas na Figura 4.39. Assim como as tensões de escoamento, a viscosidade de todos os cimentos e misturas de referência aumentam com o tempo. Entretanto, diferentemente das tensões de escoamento, a viscosidade plástica não segue o mesmo padrão. Nem todos os cimentos LC<sup>3</sup> possuem viscosidade plástica superior aos cimentos OPC e as misturas REF.

Figura 4.39 – Viscosidade plástica das pastas produzidas com  $a/c = 0,48$  e aditivo superplastificante



Fonte: Autor (2022).

Apesar da morfologia e alta área superficial da argila calcinada contribuir

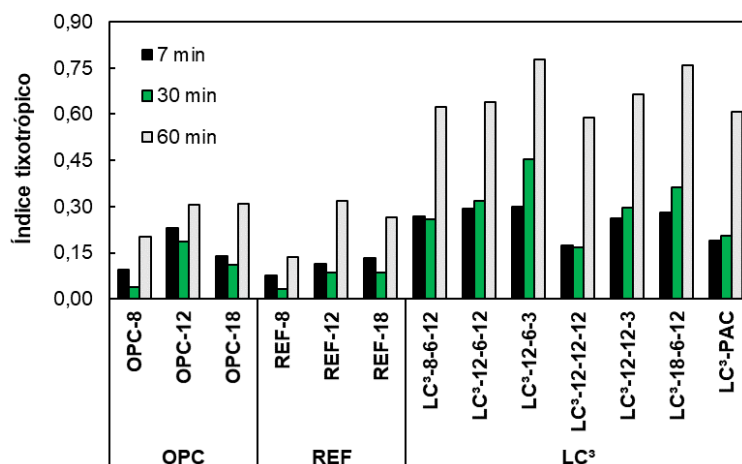
para dificultar o fluxo (ANDRADE NETO et al., 2021; SFIKAS; BADOGIANNIS; TREZOS, 2014) e sua alta carga superficial negativa tenda a aumentar a viscosidade (HOU et al., 2021; MUZENDA et al., 2020), a finura do clínquer continua sendo o parâmetro de maior importância para a viscosidade plástica em todos os tempos de ensaio, seguida pela finura da argila calcinada e, por último, a finura do calcário.

Ainda que a finura do clínquer seja o parâmetro de maior importância, a variação da viscosidade plástica entre 7 e 60 minutos é maior nos cimentos LC<sup>3</sup>. O LC<sup>3</sup>-8-6-12 foi o cimento com maior viscosidade plástica nos três tempos de ensaio, tendo um aumento de 190%. Já o LC<sup>3</sup>-12-6-3 apresentou resultados próximos ao OPC-8, com um aumento de 150% na sua viscosidade plástica entre 7 e 60 minutos. Tal fato ocorre, possivelmente, pela adsorção parcial do aditivo na superfície das partículas de argila calcinada, aumentando as tensões de escoamento e viscosidade plástica, diminuindo a trabalhabilidade e tornando a aplicação prática de cimentos LC<sup>3</sup> mais complexa (FERREIRO; HERFORT; DAMTOFT, 2017).

#### 4.3.2.3 Índice tixotrópico

Diferentemente das demais propriedades reológicas já abordadas, a evolução do índice tixotrópico não apresenta um padrão claro (Figura 4.40). Todos os OPC e REF apresentaram diminuição do índice tixotrópico entre 7 e 30 minutos e um aumento entre 30 e 60 minutos. Com relação aos cimentos LC<sup>3</sup>, a maioria não apresentou nenhuma mudança significativa entre 7 e 30 minutos, seguida por um aumento expressivo entre 30 e 60 minutos.

Figura 4.40 - Índice tixotrópico das pastas produzidas com a/c = 0,48 e aditivo superplastificante



Fonte: Autor (2022).

De acordo com Roussel et al. (2012), o comportamento tixotrópico de pastas de cimento ocorre pelas interações coloidais entre as partículas e ao processo de hidratação. Para cimentos convencionais, o impacto da hidratação costuma ser mais significativo nas suas propriedades tixotrópicas. Entretanto, nos cimentos LC<sup>3</sup>, o comportamento tixotrópico das pastas é mais influenciado pelas interações coloidais potencializadas pela alta área superficial específica e carga superficial negativa das partículas de argila calcinada (HOU et al., 2021). Dessa maneira, apesar de as variações percentuais do índice tixotrópico serem semelhantes para todos os cimentos e misturas de referência (variação média entre 7 e 60 minutos de 140%), os valores absolutos das pastas produzidas com cimentos LC<sup>3</sup> são maiores.

#### 4.4 PASTAS NO ESTADO ENDURECIDO

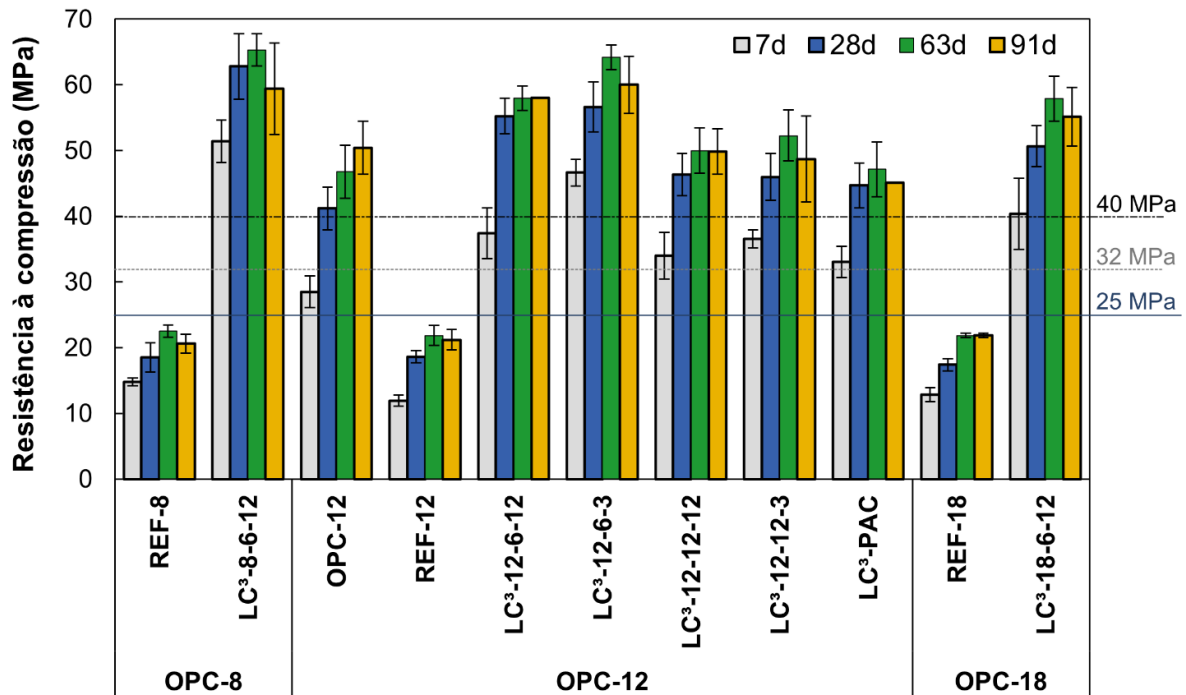
Os resultados dos ensaios de compressão aos 7, 28, 63 e 91 dias estão representados na Figura 4.41. O teor de superplastificante e os espalhamentos para cada um dos cimentos são os mesmos apresentados nos estudos de reologia de pastas com a/c = 0,48 (Tabela 4.14). Os resultados aos 91 dias do LC<sup>3</sup>-12-6-12 e LC<sup>3</sup>-PAC não apresentam indicação de desvio padrão pois ocorreram incidentes na execução do ensaio<sup>3</sup>. O cimento OPC-12 e todos os cimentos LC<sup>3</sup> superam as resistências características de todas as classes de resistência utilizadas pela indústria brasileira aos 28 dias de hidratação.

O cimento OPC-12 e as três misturas de referência apresentam comportamento semelhante, pois o desenvolvimento da resistência mecânica é resultante apenas da hidratação do clínquer e sua interação com a gipsita. As parcelas extras de resistência observadas nos cimentos LC<sup>3</sup> são oriundas da sinergia entre o calcário e a argila calcinada que auxiliam tanto no efeito físico quanto no químico (AVET; SCRIVENER, 2018b; SHI et al., 2019).

---

<sup>3</sup> Houve uma troca de operadores da máquina universal de ensaios. Futuramente serão moldadas novas pastas para validar os resultados de resistência à compressão aos 91 dias dos dois cimentos

Figura 4.41 – Resistência à compressão das pastas com a/c = 0,48 aos 7, 28, 63 e 91 dias de hidratação



Obs: As legendas inferiores (“OPC-8”, “OPC-12” e “OPC-18”) fazem referência à distribuição granulométrica do OPC utilizado para compor os cimentos e materiais de referência, com percentuais explicitados na Tabela 4.5

Fonte: Autor (2022).

Já aos 7 dias de hidratação todos os cimentos LC<sup>3</sup> apresentaram resistências à compressão superiores às misturas de referência e ao OPC-12. O cimento LC<sup>3</sup> com menor resistência à compressão aos 7 dias foi o LC<sup>3</sup>-PAC (outro indicativo de que a metodologia de empacotamento utilizada não foi eficiente), com 33,07 MPa, valor 177% superior ao REF-12 e 16% superior ao OPC-12. Embora a maioria dos autores associe o cimento LC<sup>3</sup> com resistências equivalentes ao OPC em idades mais avançadas, diversos autores já observaram um alto ganho de resistência entre 3 e 7 dias proporcionado pelo aumento da qualidade do empacotamento (FAVIER et al., 2018) e pelas reações de hidratação adicionais (ALMENARES et al., 2017; DHANDAPANI et al., 2020; DHANDAPANI; SANTHANAM, 2020).

Assim como já observado nos resultados de água quimicamente combinada e teor de portlandita, a finura do clínquer é mais influente nas idades iniciais. O LC<sup>3</sup>-8-6-12 possui resistência à compressão superior a todos os demais cimentos em todas as idades, mas a evolução da resistência é inferior. Entre 7 e 28 dias houve um aumento de aproximadamente 22% na resistência do LC<sup>3</sup>-8-6-12, mas nenhum ganho notável foi

observado após 28 dias. Os demais cimentos LC<sup>3</sup> também apresentaram evoluções percentuais da resistência entre 7 e 91 dias inferiores ao OPC-12 e as misturas REF. O refinamento da microestrutura provocado pela alteração do empacotamento do sistema e das reações adicionais já em idades iniciais, possivelmente provocaram uma redução da hidratação do clínquer ao longo prazo, refletindo nos resultados de resistência à compressão assim como observado por Krishnan, Emmanuel e Bishnoi (2019).

De acordo com a maioria dos autores, o principal fator de influência relacionado ao desempenho de cimentos com argilas calcinadas é o teor de caulinita das mesmas (AVET; SCRIVENER, 2018a; SCRIVENER et al., 2019a), entretanto a distribuição granulométrica se mostrou um fator de grande influência na resistência a compressão. Todos os cimentos fabricados com a fração mais fina da argila apresentaram resistências à compressão superiores aos demais cimentos LC<sup>3</sup> em todas as idades, incluindo o cimento LC<sup>3</sup>-18-6-12 que superou as resistências de todos os cimentos fabricados com a distribuição granulométrica intermediária do clínquer e menos fina da argila calcinada (LC<sup>3</sup>-12-12-12, LC<sup>3</sup>-12-12-3 e LC<sup>3</sup>-PAC). A variação entre as duas granulometrias da argila garantiu aproximadamente 23% de diferença nos valores de resistência à compressão em todas as idades.

A influência da finura do calcário se dá de maneira diferente da observada nas argilas calcinadas. Comparando as médias de resistência à compressão dos cimentos que possuem como variável a finura do calcário não é possível observar diferenças significativas, entretanto os dois cimentos que possuem a distribuição granulométrica mais fina do calcário apresentaram evoluções significativas da resistência entre 28 e 63 dias (13,3% e 13,6%), tendo o LC<sup>3</sup>-12-6-3 se igualado ao valor apresentado pelo LC<sup>3</sup>-8-6-12 aos 63 dias.

Apesar de todos os cimentos LC<sup>3</sup> apresentarem resistências entre 63 e 91 dias estatisticamente semelhantes, nota-se uma diminuição na média, podendo indicar perda de resistência em idades avançadas, fenômeno já observado por Antoni (2013).

#### 4.5 EMISSÕES DE CO<sub>2EQ</sub>

As emissões de cada um dos cimentos produzidos (OPC e LC<sup>3</sup>) estão apresentados na Tabela 4.15.

Tabela 4.15 – Emissões de CO<sub>2eq</sub> por tonelada de cimento produzido

Cimento	kgCO <sub>2eq</sub> /t de cimento							TOTAL
	Clínquer			Argila calcinada		Calcário		
	Produção	Planta	Moagem adicional	Produção	Moagem adicional	Produção	Moagem adicional	
OPC-8	804,81	12,44	40,74	-	-	-	-	857,99
OPC-12	804,81	12,44	24,44	-	-	-	-	841,70
OPC-18	804,81	12,44	14,26	-	-	-	-	831,51
LC <sup>3</sup> -8-6-12	417,00	6,45	21,11	108,83	4,43	1,20	-	559,02
LC <sup>3</sup> -12-6-12	417,00	6,45	12,67	108,83	4,43	1,20	-	550,58
LC <sup>3</sup> -12-6-3	417,00	6,45	12,67	108,83	4,43	1,20	4,75	555,33
LC <sup>3</sup> -12-12-12	417,00	6,45	12,67	108,83	1,27	1,20	-	547,41
LC <sup>3</sup> -12-12-3	417,00	6,45	12,67	108,83	1,27	1,20	4,75	552,16
LC <sup>3</sup> -18-6-12	417,00	6,45	7,39	108,83	4,43	1,20	-	545,30
LC <sup>3</sup> -PAC	417,00	6,45	12,67	108,83	1,27	1,20	1,10	548,51

Fonte: Autor (2022).

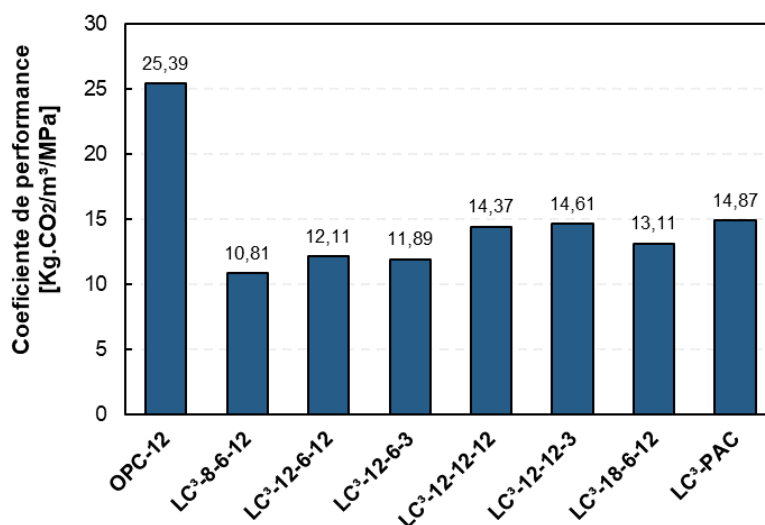
Os cimentos LC<sup>3</sup> apresentam emissões de CO<sub>2eq</sub> 35% menores que os cimentos OPC. Além disso, o processo de moagem de todas as matérias-primas possui pouca influência nas emissões totais (<5%), especialmente no Brasil, onde a matriz energética é considerada uma das mais limpas do mundo.

A análise geral não pode ser realizada apenas considerando as emissões finais de cada um dos cimentos, pois existe a necessidade de conectar essas emissões a alguma unidade de desempenho funcional, sendo mais utilizada a de 1 MPa no cálculo do índice de ligante e índice de carbono. Não foram realizados estudos envolvendo a dosagem de concreto, entretanto, para que se possa analisar a viabilidade de moagem extra das matérias-primas, foi calculado um coeficiente de performance (CP) das pastas produzidas conforme Equação (4.3). Quanto mais baixo o CP, melhor a relação entre emissões e resistência mecânica.

$$CP = \frac{\text{Emissão do cimento} \left[ \frac{\text{kg } CO_2}{\text{t de cimento}} \right] \times \text{Consumo} \left[ \frac{\text{kg de cimento}}{\text{m}^3 \text{ de pasta}} \right]}{\text{Resistência à compressão da pasta aos 28 dias [MPa]}} \quad (4.3)$$

Ressalta-se que os coeficientes de performance obtidos no presente trabalho não podem ser comparados aos índices de ligante e de carbono calculados a partir da dosagem de concretos e argamassas presentes na literatura, pois o consumo de cimento em pastas é muito alto. Dessa maneira, os coeficientes de performance calculados (Figura 4.42) são válidos apenas para a situação em questão e serão comparados apenas entre si.

Figura 4.42 – Coeficientes de performance calculados com base nas pastas produzidas



Fonte: Autor (2022).

Além de apresentarem emissões de CO<sub>2eq</sub>/t de cimento menores que os OPC, todos os LC<sup>3</sup> possuem coeficientes de performance de aproximadamente 50% do valor calculado para o OPC-12, comprovando a eficiência dos LC<sup>3</sup> frente a unidade de desempenho funcional de resistência à compressão aos 28 dias. Ademais, tais resultados fazem com que, do ponto de vista resistente, a moagem adicional das matérias primas – especialmente do clínquer – seja considerada justificada. Para corroborar os resultados obtidos a partir do cálculo do coeficiente de performance, é necessária a obtenção do índice de ligante e índice de carbono a partir de estudos futuros envolvendo a dosagem de concretos.

## 5. CONCLUSÕES

A partir dos resultados do estudo em questão, conclui-se que é possível fabricar cimentos LC<sup>3</sup> a partir de materiais argilosos da região de Foz do Iguaçu – PR considerando diferentes tempos de moagem para cada uma das matérias-primas constituintes. Ademais, as principais conclusões e observações estão elencadas a seguir.

### 5.1 QUALIDADE DAS ARGILAS DE FOZ DO IGUAÇU E REGIÃO

A prospecção das argilas indicou que as jazidas localizadas na região oeste do Paraná possuem teores de caulinita médios/baixos. Entretanto, como já estabelecido por outros autores, argilas com teores de caulinita maiores que 40% são consideradas aptas para a utilização em cimentos LC<sup>3</sup>. Considerando uma pequena margem de erro atrelada ao método da tangente utilizado para estimar o teor de caulinita, apenas 4 das 12 argilas coletadas apresentam teores inferiores a este valor e não podem consideradas utilizáveis para a fabricação de cimentos LC<sup>3</sup>.

### 5.2 INFLUÊNCIA DAS GRANULOMETRIAS NAS PROPRIEDADES CARACTERÍSTICAS DOS CIMENTOS

De forma geral, os cimentos LC<sup>3</sup> possuem propriedades muito distintas dos OPC, das misturas de referência e dos próprios cimentos comercialmente aplicados no Brasil. Em virtude da relação linear encontrada com a área superficial, as demandas mínimas e a quantidade de água para a obtenção da pasta de consistência normal são muito elevadas nos cimentos LC<sup>3</sup>, tendo como principal parâmetro de importância a granulometria da argila.

Os tempos de início e fim de pega dos cimentos LC<sup>3</sup> também são superiores aos do cimento OPC-12, porém respeitam os limites estabelecidos pelas normativas brasileiras, norte-americanas e europeias. A alteração da finura do clínquer e da argila calcinada faz com que exista uma variação proporcional nos tempos de pega, ou seja, materiais menos finos fazem com que o tempo de início de pega ocorra com um pequeno atraso e, conseqüentemente, esse atraso se reflete no tempo de fim de pega. Entretanto, os cimentos que possuem a granulometria mais fina do calcário possuem um adiantamento

no tempo de início de pega, mas o tempo de fim de pega não sofre grandes alterações.

Os ensaios de termogravimetria indicaram que a reação pozolânica já ocorre nas primeiras 24 horas de hidratação de todos os cimentos LC<sup>3</sup>, independentemente da granulometria das matérias-primas. Entretanto, todos os cimentos com a granulometria mais fina da argila (CC-6) não apresentaram o indicativo do pico de hidróxido de cálcio aos 28 dias, com exceção do LC<sup>3</sup>-18-6-12, onde a granulometria menos fina do clínquer retardou seu processo de hidratação. Mesmo nos cimentos com a granulometria menos fina da argila (CC-12), a reserva alcalina é considerada muito baixa aos 91 dias (aproximadamente 2,8 g de CH/g de cimento anidro), podendo dificultar sua aplicação prática em elementos estruturais.

Os ensaios de calorimetria isotérmica indicaram que os LC<sup>3</sup> liberam menos calor quando comparados ao OPC-12, entretanto se a normalização e análise for realizada com base no conteúdo de clínquer, a reatividade dos cimentos LC<sup>3</sup> é superior, com a sinergia entre o calcário e a argila calcinada já contribuindo nas primeiras 24 horas de hidratação. O parâmetro que mais influenciou o processo de hidratação foi a finura do clínquer, entretanto a utilização da granulometria mais fina do calcário fez com que ocorresse um adiantamento de aproximadamente 2 horas do pico dos silicatos. Nenhum dos cimentos LC<sup>3</sup> apresentou indicativo de subsulfatação, pois o pico dos aluminatos ocorreu após o dos silicatos, porém são necessárias mais análises para verificar se houve supersulfatação do sistema, fenômeno que pode causar a formação de etringita em detrimento das fases AFm.

### 5.3 INFLUÊNCIA DAS GRANULOMETRIAS NAS PROPRIEDADES REOLÓGICAS

Os cimentos LC<sup>3</sup> apresentaram propriedades reológicas muito distintas em comparação aos cimentos OPC e as misturas de referência, principalmente quanto as tensões de escoamento estáticas e dinâmicas. Além disso, os LC<sup>3</sup> apresentaram maior perda de trabalhabilidade e menor nível de segregação das partículas nos ensaios que envolveram mais de um tempo de aferição das propriedades reológicas.

Com as pastas produzidas com  $a/c = 0,60$  e sem a utilização de aditivo superplastificante foi possível correlacionar o espalhamento de Kantro e a demanda mínima de água às tensões de escoamento estáticas e dinâmicas (linha de tendência logarítmica) e às viscosidades plásticas (curva de tendência quadrática). Essa correlação entre as

propriedades está ligada diretamente a área superficial e às forças atrativas existentes entre as moléculas.

A avaliação e comparação dos resultados de reologia das pastas produzidas com  $a/c = 0,60$  e sem a utilização de aditivo superplastificante permitiu verificar que a finura da argila calcinada é o parâmetro de maior importância nas tensões de escoamento e no índice tixotrópico. Apenas com respeito a viscosidade plástica, a finura do clínquer possui maior impacto, e a finura do calcário foi o parâmetro que menos impactou em todas as propriedades.

As pastas produzidas com  $a/c = 0,48$  e aditivo superplastificante com a finalidade de obter um espalhamento padrão indicaram que, mesmo com a utilização de aditivos, as tensões de escoamento e os índices tixotrópicos dos cimentos LC<sup>3</sup> são superiores aos dos cimentos OPC e das misturas de referência. Apesar da viscosidade ainda ser governada pela finura do clínquer, a finura do calcário se mostrou mais influente nessas pastas, especialmente nas tensões de escoamento aos 30 e 60 minutos. As altas tensões de escoamento dos cimentos LC<sup>3</sup>, mesmo com a utilização de aditivos químicos, pode configurar uma barreira para a sua aplicação prática.

#### 5.4 PROPRIEDADES NO ESTADO ENDURECIDO

Com respeito a resistência à compressão, todos os cimentos LC<sup>3</sup> superaram as resistências das misturas das misturas de referência em todas as idades e do OPC-12 aos 7, 28 e 63 dias. Aos 91 dias, todos os cimentos LC<sup>3</sup> com a granulometria mais fina da argila calcinada (CC-6) superaram a resistência do OPC-12 e os cimentos com a granulometria menos fina da argila calcinada (CC-6) se igualaram ao OPC-12. Apesar disso, pouco ganho significativo de resistência é observado após os 28 dias de hidratação, tendo alguns cimentos LC<sup>3</sup> apresentado uma tendência de perda de resistência entre 63 e 91 dias. A influência da finura do clínquer é mais visível nas idades iniciais e a alteração da granulometria da argila calcinada conferiu uma diferença de aproximadamente 23% na resistência mecânica em todas as idades (comparativos entre LC<sup>3</sup>-12-6-12 e LC<sup>3</sup>-12-12-12; LC<sup>3</sup>-12-6-3 e LC<sup>3</sup>-12-12-3)

Os ensaios de porosidades foram realizados através do BET utilizando as metodologias BJH e DFT, ambas úteis na análise de poros pequenos/intermediários. Dessa maneira, não foi possível analisar o perfil de porosidade total das matrizes cimentícias,

impossibilitando análises gerais. Com base nos resultados obtidos por meio das duas metodologias, os cimentos LC<sup>3</sup> possuem maior porosidade que o OPC-12, com exceção do LC<sup>3</sup>-18-6-12. Tal fato é atribuído ao refinamento de poros de matrizes de LC<sup>3</sup>, explicando também seus baixos valores de água combinada quando comparados ao OPC-12.

## 5.5 EMISSÕES

O cimento LC<sup>3</sup> se mostra um material promissor na busca por cimentos menos emissivos, apresentando reduções de aproximadamente 35% nas emissões de CO<sub>2</sub>/tonelada de cimento e 50% no coeficiente de performance em pastas quando comparados aos cimentos convencionais (OPC). A moagem extra das matérias-primas se mostra justificada tendo como base o coeficiente de performance.

## 5.6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Com o objetivo de contribuir para o desenvolvimento dos cimentos LC<sup>3</sup>, são sugeridos os seguintes temas para estudos futuros:

- a) Avaliação e otimização do conteúdo de sulfato em cimentos LC<sup>3</sup> tendo como base o balanço de aluminatos do sistema e as granulometrias das matérias-primas;
- b) Avaliação dos cimentos LC<sup>3</sup> produzidos com respeito ao seu desempenho e como o esgotamento de sua reserva alcalina pode apresentar uma limitação na sua aplicação;
- c) Dosagens de concretos e argamassas com o objetivo de avaliar as propriedades mecânicas e de durabilidade a longo prazo;
- d) Dosagens de concretos e argamassas utilizando diferentes aditivos aliados à estudos de retração e reologia com o objetivo de avaliar a aplicação prática desse cimento;
- e) Avaliar e correlacionar a influência das finuras das matérias-primas na liberação de calor (hidratação) X retração de cimentos LC<sup>3</sup>.
- f) Dosagens de concretos e argamassas com o objetivo de otimizar o índice de ligantes e o balanço de emissões.

## REFERÊNCIAS

ABAZARPOOR, A.; HALALI, M. Investigation on the particle size and shape of iron ore pellet feed using ball mill and HPGR grinding methods. **Physicochemical Problems of Mineral Processing**, v. 53, n. 2, p. 908–919, 2017.

ABRÃO, P. C. R. A.; CARDOSO, F. A.; JOHN, V. M. Efficiency of Portland-pozzolana cements: Water demand, chemical reactivity and environmental impact. **Construction and Building Materials**, v. 247, 2020.

ALBERICI, S. et al. Fly ash and blast furnace slag for cement manufacturing. **BEIS research paper no. 19**, v. 35, n. 19, p. 35, 2017.

ALDAWSARI, S. et al. Setting Time, Microstructure, and Durability Properties of Low Calcium Fly Ash/Slag Geopolymer: A Review. **Materials**, v. 15, n. 3, p. 876, 2022.

ALIGIZAKI, K. K. **Pore Structure of Cement-Based Materials**. [s.l.] Taylor & Francis, 2006.

ALMENARES, R. S. et al. Industrial calcination of kaolinitic clays to make reactive pozzolans. **Case Studies in Construction Materials**, v. 6, n. March, p. 225–232, 2017.

ALMENARES REYES, R. S. et al. Evaluación de arcillas caoliníticas de Moa para la producción de cemento de base clínquer–arcilla calcinada–caliza (LC 3 ). **Octubre-Diciembre**, v. 32, n. 4, p. 63–76, 2016.

ALUJAS, A. et al. Pozzolanic reactivity of low grade kaolinitic clays: Influence of calcination temperature and impact of calcination products on OPC hydration. **Applied Clay Science**, v. 108, p. 94–101, 2015.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E2550: Standard Test Method for Thermal Stability by Thermogravimetry**. West Conshohocken, 2017a.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM C1679: Standard Practice for Measuring Hydration Kinetics of Hydraulic Cementitious Mixtures Using Isothermal Calorimetry**. West Conshohocken, 2017b.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM C204 C204 – 18: Standard Test Methods for Fineness of Hydraulic Cement by Air-Permeability**, 2018.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM C150/C150M - 20: Standard Specification for Portland Cement**. West Conshohocken, 2020.

ANDRADE NETO, J. DA S. et al. Effect of the combined use of carbon nanotubes (CNT) and metakaolin on the properties of cementitious matrices. **Construction and Building Materials**, v. 271, 2021.

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

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

ANTONI, M. **Investigation of cement substitution by combined addition of calcined clays and limestone**. [s.l.] Thesis (Science et Génie des Matériaux). École Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2013.

AQEL, M.; PANESAR, D. K. Hydration kinetics and compressive strength of steam-cured cement pastes and mortars containing limestone filler. **Construction and Building Materials**, v. 113, p. 359–368, 2016.

ARVANITI, E. C. et al. Determination of particle size, surface area, and shape of supplementary cementitious materials by different techniques. **Materials and Structures/Materiaux et Constructions**, v. 48, n. 11, p. 3687–3701, 2015.

ASHISH, D. K. Concrete made with waste marble powder and supplementary cementitious material for sustainable development. **Journal of Cleaner Production**, v. 211, p. 716–729, 2019.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR NM 18: Cimento Portland — Análise química — Determinação de perda ao fogo Portland**. Rio de Janeiro, 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 16372: Cimento Portland e outros materiais em pó — Determinação da finura pelo método de permeabilidade ao ar (método de Blaine)**. Rio de Janeiro, 2015.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 16137: Ensaio não destrutivo - Identificação de materiais por teste por pontos, espectrometria por fluorescência de raios X e espectrometria por emissão óptica**. Rio de Janeiro, 2016.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 16605: Cimento Portland e outros materiais em pó — Determinação da massa específica**. Rio de Janeiro, 2017.

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

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 16606: Cimento Portland - Determinação da pasta de consistência normal**. Rio de Janeiro, 2018b.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 16607: Cimento Portland — Determinação dos tempos de pega**. Rio de Janeiro, 2018c.

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

AVET, F. **Investigation of the grade of calcined clays used as clinker substitute in Limestone Calcined Clay Cement (LC3)**. [s.l.] Thesis (Science et Génie des Matériaux). École Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2017.

AVET, F.; BOEHM-COURJAULT, E.; SCRIVENER, K. Investigation of C-A-S-H composition, morphology and density in Limestone Calcined Clay Cement (LC3). **Cement and Concrete Research**, v. 115, n. October 2018, p. 70–79, 2019.

AVET, F.; LI, X.; SCRIVENER, K. Determination of the amount of reacted metakaolin in calcined clay blends. **Cement and Concrete Research**, v. 106, n. August 2017, p. 40–48, 2018.

AVET, F.; SCRIVENER, K. Investigation of the calcined kaolinite content on the hydration of Limestone Calcined Clay Cement (LC3). **Cement and Concrete Research**, v. 107, n. August 2017, p. 124–135, 2018a.

AVET, F.; SCRIVENER, K. Hydration study of limestone calcined clay cement (LC3) using various grades of calcined kaolinitic clays. **RILEM Bookseries**, v. 16, p. 35–40, 2018b.

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

BARBALHO, E. D. A.; SILVA, E. F. DA; RÊGO, J. H. D. S. Study of the proportion of calcined clay and limestone filler in the LC3 cement at different replacement levels. **Revista Materia**, v. 25, n. 1, 2020.

BISHNOI, S. et al. Pilot scale manufacture of limestone calcined clay cement : The Indian experience. **Indian Concrete Journal**, v. 88, n. 7, p. 22–28, 2014.

BOUZIANI, T. Self-compactibility of flowing sand-concrete containing dune sand and marble powder Self-compactibility of flowing sand-concrete containing dune sand and marble powder. n. July, 2015.

BULLARD, J. W. et al. Mechanisms of cement hydration. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 12, p. 1208–1223, 2011.

BURUBERRI, L. H.; SEABRA, M. P.; LABRINCHA, J. A. Preparation of clinker from paper pulp industry wastes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 286, p. 252–260, 2015.

CAMPOS, H. F. et al. Determination of the optimal replacement content of Portland cement by stone powder using particle packing methods and analysis of the influence of the excess water on the consistency of pastes. **Revista IBRACON de Estruturas e**

**Materials**, v. 12, n. 2, p. 210–232, 2019.

CAMPOS, H. F.; KLEIN, N. S.; MARQUES FILHO, J. Proposed mix design method for sustainable high-strength concrete using particle packing optimization. **Journal of Cleaner Production**, v. 265, p. 121907, 2020.

CANCIO DÍAZ, Y. et al. Limestone calcined clay cement as a low-carbon solution to meet expanding cement demand in emerging economies. **Development Engineering**, v. 2, n. May 2016, p. 82–91, 2017.

CARRIÇO, A. et al. Mortars with thermo activated recycled cement: Fresh and mechanical characterisation. **Construction and Building Materials**, v. 256, 2020.

CEMBUREAU. **Activity Report 2019**. Disponível em:  
<<https://cembureau.eu/library/reports/>>. Acesso em: 7 fev. 2021.

CORDOBA, G. P. et al. Concretes with Calcined Clay and Calcined Shale: Workability, Mechanical, and Transport Properties. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 32, n. 8, p. 1–11, 2020.

DAI, Z.; TRAN, T. T.; SKIBSTED, J. Aluminum incorporation in the C-S-H phase of white portland cement-metakaolin blends studied by <sup>27</sup>Al and <sup>29</sup>Si MAS NMR spectroscopy. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 97, n. 8, p. 2662–2671, 2014.

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

DAMINELI, B. L.; JOHN, V. M. Developing Low CO<sub>2</sub> concretes: Is clinker replacement sufficient? The need of cement use efficiency improvement. **Key Engineering Materials**, v. 517, p. 342–351, 2012.

DAMINELI, B. L.; PILEGGI, R. G.; JOHN, V. M. Influence of packing and dispersion of particles on the cement content of concretes. **Revista IBRACON de Estruturas e Materiais**, v. 10, n. 5, p. 998–1024, 2017.

DANIELI, S. et al. Avaliação do ciclo de vida em argilas calcinadas passíveis de uso em LC<sup>3</sup>. **6º Encontro Nacional sobre aproveitamento de resíduos na construção civil**, 2020.

DE CASTRO, A. L.; LIBORIO, J. B. L.; PANDOLFEG, V. C. Review article: Rheology of high performance concretes applied in building site. **Ceramica**, v. 57, n. 341, p. 63–75, 2011.

DE WEERDT, K. et al. Synergy between fly ash and limestone powder in ternary cements. **Cement and Concrete Composites**, v. 33, n. 1, p. 30–38, 2011.

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, 2018a.

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

DHANDAPANI, Y. et al. Perspectives on blended cementitious systems with calcined clay-limestone combination for sustainable low carbon cement transition. **Indian Concrete Journal**, v. 94, n. 2, p. 31–45, 2020.

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

DHANDAPANI, Y.; SANTHANAM, M. Investigation on the microstructure-related characteristics to elucidate performance of composite cement with limestone-calcined clay combination. **Cement and Concrete Research**, v. 129, n. December 2019, p. 105959, 2020.

DÍAZ, Y. C. et al. Sustainability of Cuban construction supply chain by means of LC3 cement: Case studies in Villa Clara province. **RILEM Bookseries**, v. 16, p. 105–109, 2018.

DNPM. **Anuário Mineral Brasileiro**. Disponível em: <<https://www.gov.br/anm/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/anuario-mineral/anuario-mineral-brasileiro/anuario-mineral-brasileiro-2010>>. Acesso em: 11 mar. 2021.

DURDZIŃSKI, P. T. et al. Phase assemblage of composite cements. **Cement and Concrete Research**, v. 99, n. September 2016, p. 172–182, 2017.

EMMANUEL, A. C. et al. Second pilot production of limestone calcined clay cement in India: The experience. **Indian Concrete Journal**, v. 90, n. 5, p. 57–63, 2016.

EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION. **BS EN 197-1: Cement Part 1: Composition, Specifications and Conformity Criteria for Common Cements**, 2011.

EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION. **BS EN 196-6: Methods of testing cement - Part 6: Determination of fineness**, 2016.

EZ-ZAKI, H. et al. A fresh view on limestone calcined clay cement (LC3) pastes. **Materials**, v. 14, n. 11, 2021.

FARAONE, N. et al. Steelmaking slag as aggregate for mortars: Effects of particle dimension on compression strength. **Chemosphere**, v. 77, n. 8, p. 1152–1156, 2009.

- FAVIER, A. et al. The effect of limestone on the performance of ternary blended cement LC3: limestone, calcined clays and cement. **RILEM Bookseries**, v. 16, p. 170–175, 2018.
- FAVIER, A.; SCRIVENER, K. Alkali silica reaction and sulfate attack: Expansion of limestone calcined clay cement. **RILEM Bookseries**, v. 16, p. 165–169, 2018.
- FELEKOĞLU, B. Effects of PSD and surface morphology of micro-aggregates on admixture requirement and mechanical performance of micro-concrete. **Cement and Concrete Composites**, v. 29, n. 6, p. 481–489, 2007.
- FENNIS, S. A. A. M.; WALRAVEN, J. C. Using particle packing technology for sustainable concrete mixture design. **Heron**, v. 57, n. 2, p. 73–101, 2012.
- FERNANDEZ, R.; MARTIRENA, F.; SCRIVENER, K. L. The origin of the pozzolanic activity of calcined clay minerals: A comparison between kaolinite, illite and montmorillonite. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 1, p. 113–122, 2010.
- FERNANDEZ, R.; MARTIRENA, F.; SCRIVENER, K. L. The origin of the pozzolanic activity of calcined clay minerals: A comparison between kaolinite, illite and montmorillonite. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 1, p. 113–122, 2011.
- FERREIRO, S. et al. Influence of fineness of raw clay and calcination temperature on the performance of calcined clay-limestone blended cements. **Applied Clay Science**, v. 169, p. 81–90, 2019.
- FERREIRO, S.; HERFORT, D.; DAMTOFT, J. S. Effect of raw clay type, fineness, water-to-cement ratio and fly ash addition on workability and strength performance of calcined clay – Limestone Portland cements. **Cement and Concrete Research**, v. 101, n. August, p. 1–12, 2017.
- FLATT, R. J.; BOWEN, P. Yield stress of multimodal powder suspensions: An extension of the YODEL (yield stress mODEL). **Journal of the American Ceramic Society**, v. 90, n. 4, p. 1038–1044, 2007.
- FUNK, J. E.; DINGER, D. R. **Predictive Process Control of Crowded Particulate Suspensions**. [s.l.] Springer, Boston, MA, 1994.
- HARTSHORN, S. A.; SHARP, J. H.; SWAMY, R. N. Thaumaside formation in Portland-limestone cement pastes. **Cement and Concrete Research**, v. 29, n. 8, p. 1331–1340, 1999.
- HERMANN, A. et al. Empacotamento de partículas de cimento e sílica ativa em pastas pelo uso de modelo analítico. **Revista IBRACON de Estruturas e Materiais**, v. 9, n. 1, p. 48–65, 2016.
- HERNANDEZ, J. F. M.; SCRIVENER, K. Development and Introduction of a Low Clinker, Low Carbon, Ternary Blend Cement in Cuba. **RILEM Bookseries**, p. 323–329, 2015.

HILÁRIO, H. G. C. **Análise da estrutura porosa de materiais cimentícios por meio da interação e associação de técnicas avançadas de caracterização**. [s.l.] Universidade Federal de Goiás, 2019.

HOSSAIN, M. U. et al. Evaluation of environmental impact distribution methods for supplementary cementitious materials. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 82, n. September 2017, p. 597–608, 2018.

HOU, P. et al. Mechanisms dominating thixotropy in limestone calcined clay cement (LC3). **Cement and Concrete Research**, v. 140, n. November 2020, p. 106316, 2021.

HUANG, W. et al. Effect of replacement of silica fume with calcined clay on the hydration and microstructural development of eco-UHPFRC. **Materials and Design**, v. 121, p. 36–46, 2017.

HUNGER, M.; BROUWERS, H. J. H. Flow analysis of water-powder mixtures: Application to specific surface area and shape factor. **Cement and Concrete Composites**, v. 31, n. 1, p. 39–59, 2009.

IEA. **Cement Technology Roadmap 2009 - Carbon emissions reductions up to 2050**, 2009. (Nota técnica).

IEA. **Fuels & technologies: Cement**. Disponível em: <<https://www.iea.org/fuels-and-technologies/cement>>. Acesso em: 25 jan. 2022.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 9277: Determination of the specific surface area of solids by gas adsorption - BET method**. Genebra, 2010.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 13320: Particle size analysis - Laser diffraction methods**. Genebra, 2020.

IRASSAR, E. F. Sulfate attack on cementitious materials containing limestone filler - A review. **Cement and Concrete Research**, v. 39, n. 3, p. 241–254, 2009.

JIAO, D. et al. Thixotropic structural build-up of cement-based materials: A state-of-the-art review. **Cement and Concrete Composites**, v. 122, n. February, p. 104152, 2021.

JOSEPH, S.; BISHNOI, S.; MAITY, S. An economic analysis of the production of limestone calcined clay cement in India. **Indian Concrete Journal**, v. 90, n. 11, p. 22–27, 2016.

JOSEPH, S.; JOSEPH, A. M.; BISHNOI, S. Economic Implications of Limestone Clinker Calcined Clay Cement (LC3) in India. **RILEM Bookseries**, p. 501–507, 2015.

JUENGER, M. C. G.; SNELLINGS, R.; BERNAL, S. A. Supplementary cementitious materials: New sources, characterization, and performance insights. **Cement and**

**Concrete Research**, v. 122, n. February, p. 257–273, 2019.

KANTRO, D. L. Influence of Water-Reducing Admixtures on Properties of Cement Paste—A Miniature Slump Test. **Cement, Concrete and Aggregates**, v. 2, n. 2, p. 95–102, 1980.

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

KRISHNAN, S. et al. Hydration and mechanical properties of limestone calcined clay cement produced with marble dust. **RILEM Bookseries**, v. 16, p. 249–253, 2018b.

KRISHNAN, S.; BISHNOI, S. High Level Clinker Replacement in Ternary Limestone-Calcined Clay-Clinker Cement. **Advances in Structural Engineering: Materials, Volume Three**, p. 1725–1731, 2015.

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

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

KUMAR, A. et al. The filler effect: The influence of filler content and type on the hydration rate of tricalcium silicate. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 100, n. 7, p. 3316–3328, 2017.

LASKAR, A. I. Correlating slump, slump flow, vebe and flow tests to rheological parameters of high-performance concrete. **Materials Research**, v. 12, n. 1, p. 75–81, 2009.

LC<sup>3</sup> PROJECT. **LC<sup>3</sup> Production in Colombia**. Disponível em: <<https://lc3.ch/2020/07/08/large-scale-lc3-production-in-colombia/>>. Acesso em: 25 jan. 2022.

LI, R. et al. Effectiveness of PCE superplasticizers in calcined clay blended cements. **Cement and Concrete Research**, v. 141, n. February 2020, p. 106334, 2021.

LOTENBACH, B.; SCRIVENER, K.; HOOTON, R. D. Supplementary cementitious materials. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 12, p. 1244–1256, 2010.

MALACARNE, C. S. **Desenvolvimento e caracterização de cimentos LC 3 – cimentos ternários a base de argila calcinada e calcário – a partir de matérias primas do Rio Grande do Sul**. [s.l.] Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil: Construção e Infraestrutura). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2019.

MALACARNE, C. S. et al. Influence of low-grade materials as clinker substitute on the rheological behavior, hydration and mechanical performance of ternary cements. **Case Studies in Construction Materials**, v. 15, n. September, p. e00776, 2021.

MARAGHECHI, H. et al. Performance of Limestone Calcined Clay Cement (LC3) with various kaolinite contents with respect to chloride transport. **Materials and Structures/Materiaux et Constructions**, 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.

MARDANI-AGHABAGLOU, A. et al. Effect of cement fineness on properties of cementitious materials containing high range water reducing admixture. **Journal of Green Building**, v. 12, n. 1, p. 142–167, 2017.

MATOS, P. R. DE et al. Comparison between methods for determining the yield stress of cement pastes. **Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering**, v. 2, p. 1–13, 2020.

MCTI. **Terceira Comunicação Nacional do Brasil à Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre Mudança do Clima – Volume III**. Brasília: 2016 Disponível em: <<http://www.ccst.inpe.br/publicacao/terceira-comunicacao-nacional-do-brasil-a-convencao-quadro-das-nacoes-unidas-sobre-mudanca-do-clima-portugues/>>. Acesso em: 11 mar. 2021.

MEDDAH, M. S.; LMBACHIYA, M. C.; DHIR, R. K. Potential use of binary and composite limestone cements in concrete production. **Construction and Building Materials**, v. 58, p. 193–205, 2014.

MEWIS, J.; WAGNER, N. J. Thixotropy. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 147–148, n. C, p. 214–227, 2009.

MILLER, S. A. et al. Carbon dioxide reduction potential in the global cement industry by 2050. **Cement and Concrete Research**, v. 114, n. November 2016, p. 115–124, 2018.

MINISTÉRIO DA CIÊNCIA TECNOLOGIA E INOVAÇÕES. **Fatores de Emissão de CO<sub>2</sub> pela geração de energia elétrica no Sistema Interligado Nacional do Brasil**.

Disponível em:

<[https://antigo.mctic.gov.br/mctic/opencms/ciencia/SEPED/clima/textogeral/emissao\\_corporativos.html](https://antigo.mctic.gov.br/mctic/opencms/ciencia/SEPED/clima/textogeral/emissao_corporativos.html)>. Acesso em: 9 abr. 2022.

MOREIRA, C.; REGO, J. H. D. S. Efeito do teor de gipsita na resistência à compressão do cimento LC<sup>3</sup>. **Revista Materia**, v. 25, n. 1, 2020.

MTARFI, N. H.; RAIS, Z.; TALEB, M. Effect of clinker free lime and cement fineness on the cement physicochemical properties. **Journal of Materials and Environmental Science**, v. 8, n. 7, p. 2541–2548, 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, p. 103516, 2020.

MWITI, M. J.; KARANJA, T. J.; MUTHENGIA, W. J. Properties of activated blended cement containing high content of calcined clay. **Heliyon**, v. 4, n. 8, p. e00742, 2018.

MYRELLE YASMINE DE FREITAS CÂMARA. **ESTUDO DA DURABILIDADE DE CONCRETOS COM UTILIZAÇÃO DO CIMENTO LC<sup>3</sup>**. [s.l.] Universidade de Brasília, 2020.

NAVARRETE, I. et al. Effect of supplementary cementitious materials on viscosity of cement-based pastes. **Cement and Concrete Research**, v. 151, n. October 2021, p. 106635, 2022.

NEHDI, M.; AI-MARTINI, S. Coupled effects of high temperature, prolonged mixing time, and chemical admixtures on rheology of fresh concrete. **ACI Materials Journal**, v. 106, n. 3, p. 231–240, 2009.

NIROSHAN, N.; SIVAKUGAN, N.; VEENSTRA, R. L. Flow Characteristics of Cemented Paste Backfill. **Geotechnical and Geological Engineering**, v. 36, n. 4, p. 2261–2272, 2018.

OLIVEIRA, I. R. DE et al. **Dispersão e Empacotamento de Partículas: Princípios e Aplicações em Processamento Cerâmico**. São Paulo: Fazendo Arte, 2000.

OLIVIER, J. G. J.; JANSSENS-MAENHOUT, G.; PETERS, J. A H. W. **Trends in global CO2 emissions: 2012 Report**. [s.l.: s.n.].

OUYANG, X. et al. Insights into the mechanisms of nucleation and growth of C–S–H on fillers. **Materials and Structures/Materiaux et Constructions**, v. 50, n. 5, p. 1–13, 2017.

PACEWSKA, B.; WILIŃSKA, I. Usage of supplementary cementitious materials: advantages and limitations: Part I. C–S–H, C–A–S–H and other products formed in different binding mixtures. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 142, n. 1, p. 371–393, 2020.

PALLA, S. et al. Study the Correlation of Clinker Quality, Residue, PSD on the Performance of Portland Cement. **International Journal of Advanced Research in Engineering and Technology (IJARET)**, v. 12, n. 11, p. 1–12, 2021.

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

PENG, J. et al. Rheological models for fresh cement asphalt paste. **Construction and Building Materials**, v. 71, p. 254–262, 2014.

- PERA, J. Metakaolin and calcined clays. **Cement and Concrete Composites**, v. 23, n. 6, p. 3, 2001.
- PEREZ, A. et al. Influence of the Manufacturing Process on the Performance of Low Clinker, Calcined Clay-Limestone Portland Cement. **RILEM Bookseries**, p. 283–289, 2015.
- PILLAI, R. G. et al. Service life and life cycle assessment of reinforced concrete systems with limestone calcined clay cement (LC3). **Cement and Concrete Research**, v. 118, p. 111–119, 2018.
- ROADMAP. **Technology Roadmap: Low-Carbon Transition in the Cement Industry**. Geneva: International Energy Agency (IEA) and the Cement Sustainability Initiative (CSI), 2009.
- ROADMAP. **Roadmap Tecnológico do Cimento: Potencial de redução das emissões de carbono da indústria do cimento brasileira até 2050**. Rio de Janeiro: SNIC 2019, 2019.
- ROQUIER, G. A Theoretical Packing Density Model (TPDM) for ordered and disordered packings. **Powder Technology**, v. 344, p. 343–362, 2019.
- ROUSSEL, N. et al. The origins of thixotropy of fresh cement pastes. **Cement and Concrete Research**, v. 42, n. 1, p. 148–157, 2012.
- RUBIO-HERNÁNDEZ, F. J. et al. Influence of water/cement ratio, and type and concentration of chemical additives on the static and dynamic yield stresses of Portland cement paste. **Construction and Building Materials**, v. 235, 2020.
- SÁNCHEZ BERRIEL, S. et al. Assessment of Sustainability of Low Carbon Cement in Cuba. Cement Pilot Production and Prospective Case. **RILEM Bookseries**, v. 10, p. 189–194, 2015.
- SÁNCHEZ BERRIEL, S. et al. Assessing the environmental and economic potential of Limestone Calcined Clay Cement in Cuba. **Journal of Cleaner Production**, v. 124, p. 361–369, 2016.
- SANTOS, E. et al. Avaliação da resistência à compressão e cor de cimentos LC<sup>3</sup>. p. 106342–106366, 2021.
- SCHMID, M.; PLANK, J. Dispersing performance of different kinds of polycarboxylate (PCE) superplasticizers in cement blended with a calcined clay. **Construction and Building Materials**, v. 258, p. 119576, 2020.
- SCHÖLER, A. et al. Early hydration of SCM-blended Portland cements: A pore solution and isothermal calorimetry study. **Cement and Concrete Research**, v. 93, p. 71–82, 2017.

SCHULZE, S. E.; RICKERT, J. Suitability of natural calcined clays as supplementary cementitious material. **Cement and Concrete Composites**, v. 95, p. 92–97, 2019.

SCRIVENER, K. et al. Calcined clay limestone cements (LC3). **Cement and Concrete Research**, v. 114, n. August 2017, p. 49–56, 2018.

SCRIVENER, K. et al. Impacting factors and properties of limestone calcined clay cements (LC3). **Green Materials**, v. 7, n. 1, p. 3–14, 2019a.

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

SCRIVENER, K.; FAVIER, A. Calcined Clays for Sustainable Concrete. **RILEM Bookseries**, n. January, p. 283–289, 2015.

SCRIVENER, K. L. Options for the future of cement. **The Indian Concrete Journal**, v. 88, n. 7, p. 11–21, 2014.

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

SCRIVENER, K.; SNELLINGS, R.; LOTHENBACH, B. **A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials**. [s.l.] CRC Press, 2018.

SFIKAS, I. P.; BADOGIANNIS, E. G.; TREZOS, K. G. Rheology and mechanical characteristics of self-compacting concrete mixtures containing metakaolin. **Construction and Building Materials**, v. 64, p. 121–129, 2014.

SHAH, V. et al. Changes in microstructure characteristics of cement paste on carbonation. **Cement and Concrete Research**, v. 109, n. April, p. 184–197, 2018.

SHANAHAN, N. et al. Effect of SCM combinations on paste rheology and its relationship to particle characteristics of the mixture. **Construction and Building Materials**, v. 123, p. 745–753, 2016.

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

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

SINDIFER. **Sindicado da Indústria do Ferro no Estado de Minas Gerais. Anuário estatístico Ano-Base 2018**. Disponível em: <[http://www.sindifer.com.br/institucional/anuario/anuario\\_2018.pdf](http://www.sindifer.com.br/institucional/anuario/anuario_2018.pdf)>. Acesso em: 11 mar. 2021.

SKIBSTED, J.; SNELLINGS, R. Reactivity of supplementary cementitious materials (SCMs) in cement blends. **Cement and Concrete Research**, v. 124, n. February, p. 105799, 2019.

SNELLINGS, R. Assessing, Understanding and Unlocking Supplementary Cementitious Materials. **RILEM Technical Letters**, v. 1, p. 50, 2016.

SNIC. **Produção Nacional de Cimento por Regiões e Estados**. Disponível em: <<http://snic.org.br/numeros-industria.php>>. Acesso em: 11 mar. 2021.

SNIC. **Roadmap Tecnológico do Cimento: potencial de redução das emissões de carbono da indústria do cimento brasileira até 2050**. Disponível em: <<http://snic.org.br/noticias-ver.php?id=28>>. Acesso em: 11 mar. 2021.

SNIC. **Dados do setor de cimento**. Disponível em: <<http://snic.org.br/numeros-do-setor.php>>. Acesso em: 25 jan. 2022.

SPOSITO, R. et al. Cement and Concrete Research Physical and mineralogical properties of calcined common clays as SCM and their impact on flow resistance and demand for superplasticizer. **Cement and Concrete Research journal**, v. 154, n. January, p. 106743, 2022.

TALERO, R. et al. Role of the filler on Portland cement hydration at very early ages: Rheological behaviour of their fresh cement pastes. **Construction and Building Materials**, v. 151, p. 939–949, 2017.

TING, L.; QIANG, W.; SHIYU, Z. Effects of ultra-fine ground granulated blast-furnace slag on initial setting time, fluidity and rheological properties of cement pastes. **Powder Technology**, v. 345, p. 54–63, 2019.

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

VUK, T. et al. The effects of limestone addition, clinker type and fineness on properties of Portland cement. **Cement and Concrete Research**, v. 31, n. 1, p. 135–139, 2001.

WANG, D. et al. A review on effects of limestone powder on the properties of concrete. **Construction and Building Materials**, v. 192, p. 153–166, 2018a.

WANG, D. et al. A review on use of limestone powder in cement-based materials: Mechanism, hydration and microstructures. **Construction and Building Materials**, v. 181, p. 659–672, 2018b.

WANG, L. et al. On the use of limestone calcined clay cement (LC3) in high-strength strain-hardening cement-based composites (HS-SHCC). **Cement and Concrete Research**, v. 144, n. July 2020, p. 106421, 2021.

WBCDS. **GNR Project Reporting CO2**. Disponível em: <<https://gccassociation.org/gnr/>>. Acesso em: 10 jan. 2022.

WILIŃSKIA, D.; ŁUKOWSKIA, P.; ROKICKIB, G. Bound water content measurement in cement pastes by stoichiometric and gravimetric analyses. **Journal of Building Chemistry**, v. 1, n. May, p. 37–41, 2016.

WINNEFELD, F. et al. Influence of shotcrete accelerators on the hydration of cement pastes and their impact on sulfate resistance. **Construction and Building Materials**, v. 266, 2021.

WONG, H. H. C.; KWAN, A. K. H. Packing density of cementitious materials: Part 1- measurement using a wet packing method. **Materials and Structures/Materiaux et Constructions**, v. 41, n. 4, p. 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, R.; SPIESZ, P.; BROUWERS, H. J. H. Development of an eco-friendly Ultra-High Performance Concrete (UHPC) with efficient cement and mineral admixtures uses. **Cement and Concrete Composites**, v. 55, p. 383–394, 2015.

ZAJAC, M. et al. Effect of sulfate content on the porosity distribution and resulting performance of composite cements. **Construction and Building Materials**, v. 186, p. 912–919, 2018.

ZHANG, D. et al. Engineered Cementitious Composites (ECC) with limestone calcined clay cement (LC3). **Cement and Concrete Composites**, v. 114, n. August, p. 103766, 2020.

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

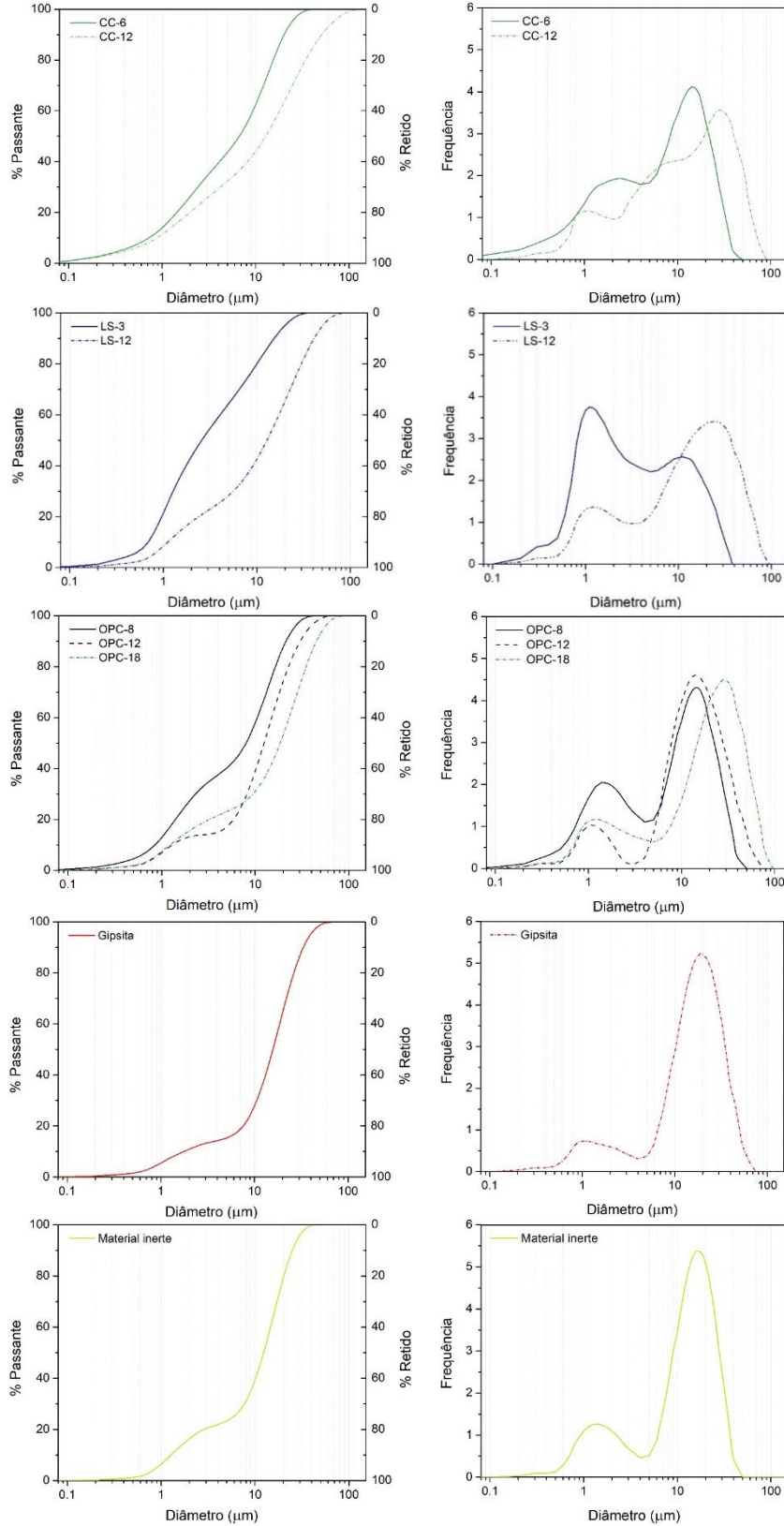
**APÊNDICE A – LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO DA GRANULOMETRIA DOS COMPONENTES DO CIMENTO LC<sup>3</sup>**

Referência	OPC (Cimento + Clínquer)			Calcário			Argila calcinada			
	D50 (µm)	BET (m <sup>2</sup> /g)	Blaine (m <sup>2</sup> /kg)	D50 (µm)	BET (m <sup>2</sup> /g)	Blaine (m <sup>2</sup> /kg)	Teor de caulinita (%)	D50 (µm)	BET (m <sup>2</sup> /g)	Blaine (m <sup>2</sup> /kg)
Avet e Scrivener (2018a)	8,40	0,90	-	7,20	1,80	-	95,00	5,10	9,60	-
							79,40	5,30	15,30	-
							66,20	4,00	12,90	-
							50,30	10,90	45,70	-
							38,90	8,50	23,10	-
							35,00	23,50	18,50	-
							17,00	5,90	18,70	-
Pillai et al. (2018)	18	-	340	-	-	-	-	11,00	-	520
Dhandapani et al. (2018b)	18	-	340	-	-	-	-	11,00	-	520
Avet et al. (2016)	8,40	0,90	-	7,20	1,80	-	95,00	5,10	9,60	-
							79,40	5,30	15,30	-
							66,20	4,00	12,90	-
							50,30	10,90	45,70	-
							38,90	8,50	23,10	-
							35,00	23,50	18,50	-
							17,00	5,90	18,70	-
Alujas et al. (2015)	18,60	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	11,30	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Avet, Li e Scrivener (2018)	8,40	0,90	-	7,20	1,80	-	94,20	5,10	9,60	-
							76,80	5,30	15,30	-
							64,60	4,00	12,90	-
							46,50	10,90	45,70	-
							31,70	23,50	18,50	-
							15,00	5,90	18,70	-
Dhandapani e Santhanam (2017)	19,50	-	-	9,80	-	-	-	10,80	-	-
Shi et al. (2019)	-	-	387	-	-	1211	-	-	-	1891
Avet, Boehm-Courjault e Scrivener (2019)	8,40	0,90	-	7,20	1,80	-	17,00	5,90	18,70	-
							50,30	10,90	45,70	-
	7,40	1,30	-				95,00	5,10	9,60	-
							39,00	10,80	10,70	-

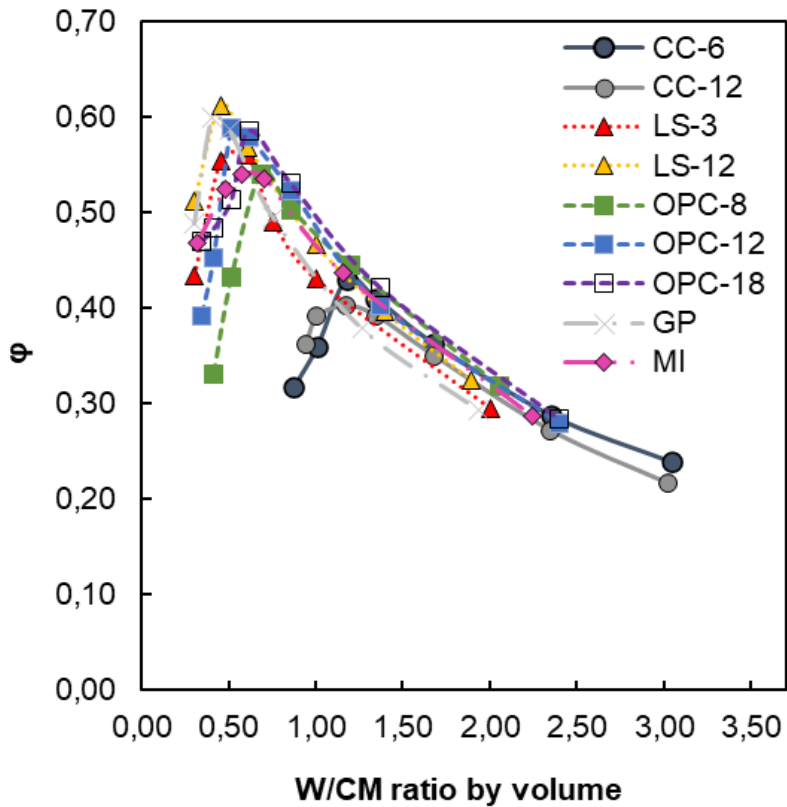
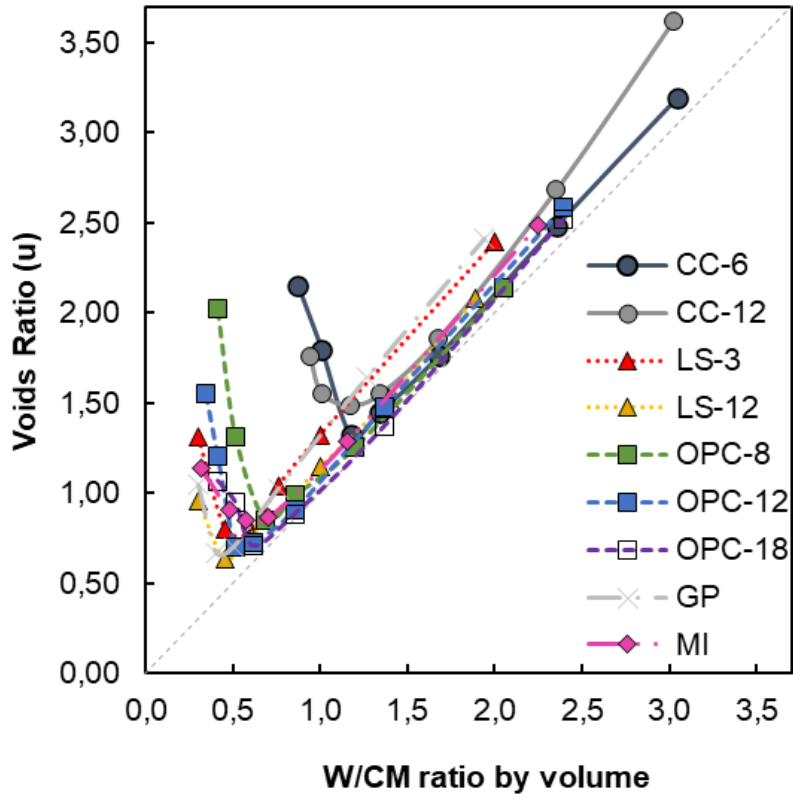
Referência	OPC (Cimento + Clínquer)			Calcário			Argila calcinada			
	D50 (µm)	BET (m²/g)	Blaine (m²/kg)	D50 (µm)	BET (m²/g)	Blaine (m²/kg)	Teor de caulinita (%)	D50 (µm)	BET (m²/g)	Blaine (m²/kg)
Bishnoi et al. (2014)	-	-	289	-	-	-	-	-	-	-
Yang et al. (2020)	18	-	340	-	-	-	-	11,00	-	-
Marangu (MARANGU, 2020)	-	-	339	-	-	-	-	-	-	445
Muzenda et al. (2020)	-	-	316	-	-	536	-	-	-	573
Huang et al. (2017)	9,80	0,94	-	2,70	3,37	-	-	5,10	9,65	-
				7,90	0,80	-	-	5,10	15,25	-
				26,00	0,15	-	-	5,10	15,25	-
Ferreiro, Herfort e Damtof (2017)	-	-	593	-	-	1211	-	-	-	354
	-	-	418	-	-	1262	-	-	-	354
Ferreiro et al. (2019)	-	-	-	3,20	-	1262	-	16,50	41,90	1101
							-	20,10	23,90	850
							-	23,20	2,20	503
							-	19,50	43,00	944
							-	22,90	20,30	697
							-	19,70	18,70	753
							-	-	9,60	483
-	-	2,40	423							
Zunino e Scrivener (ZUNINO; SCRIVENER, 2019)	14,22	1,41	-	3,93	3,6	-	95,00	5,13	13,56	-
				1,77	8,96	-				
Krishnan, Emmanuel e Bishnoi (2019)	15,90	-	-	12,50	-	-	-	18,00	-	-
Avet e Scrivener (2018b)	8,40	0,90	-	7,20	1,80	-	95,00	5,10	9,60	-
							50,30	10,90	45,70	-
							17,00	5,90	18,70	-
Dhandapani e Santhanam (DHANDAPANI; SANTHANAM, 2020)	18,00	-	340	-	-	-	-	11,00	-	-
Malacarne (2019)	11,3	1,43	-	7,14	1,02	-	61,20	6,34	11,82	-
				5,82	6,21	-	46,27	5,35	24,75	-
Aqel e Panesar (2016)	-	-	392	17,00	-	475	-	-	-	-

Referência	OPC (Cimento + Clínquer)			Calcário			Argila calcinada			
	D50 ( $\mu\text{m}$ )	BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Blaine ( $\text{m}^2/\text{kg}$ )	D50 ( $\mu\text{m}$ )	BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Blaine ( $\text{m}^2/\text{kg}$ )	Teor de caulinita (%)	D50 ( $\mu\text{m}$ )	BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Blaine ( $\text{m}^2/\text{kg}$ )
	-	-	514	12,00	-	380				
			3,00	-	1125					
Maraghechi et al. (2018)	8,40	0,90	-	7,20	1,80	-	95,00	5,10	9,60	-
							79,40	5,30	15,30	-
							50,30	10,90	45,70	-
							41,90	7,80	9,20	-
							17,00	5,90	18,70	-
Moreira e Rego (2020)	-	-	-	19,74	3,77	-	-	20,33	13,98	-
Andrés et al. (2015)	7,20	1,40	-	1,10	8,50	-	-	1,90	35,10	
	17,60	0,30	-	3,40	6,00	-	-	10,30	33,30	

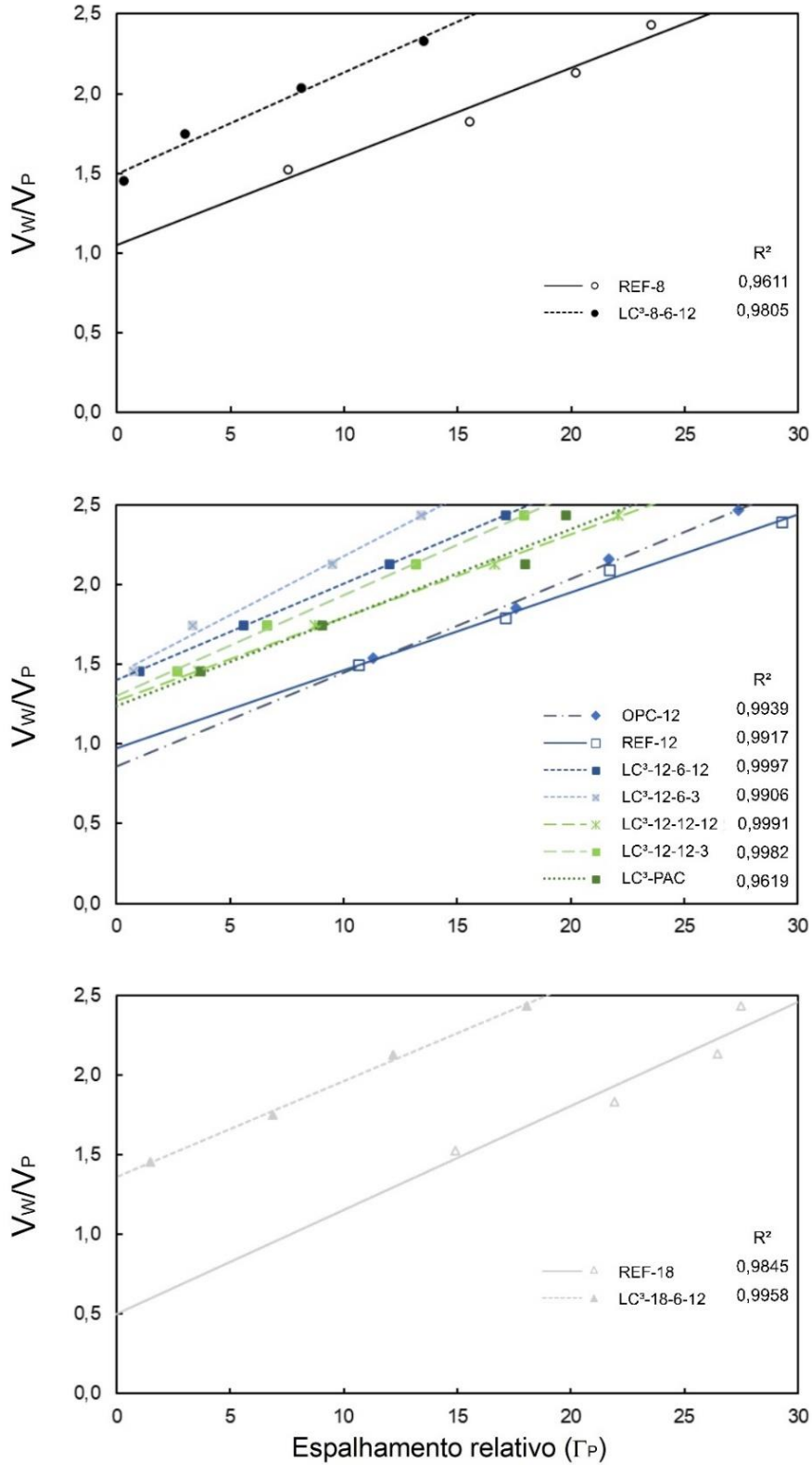
## APÊNDICE B – CURVAS DE DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DAS MATÉRIAS-PRIMAS



**APÊNDICE C – COMPILADO DAS CURVAS DE RAZÃO DE VAZIOS E CONCENTRAÇÃO DE SÓLIDOS DAS MATÉRIAS-PRIMAS**

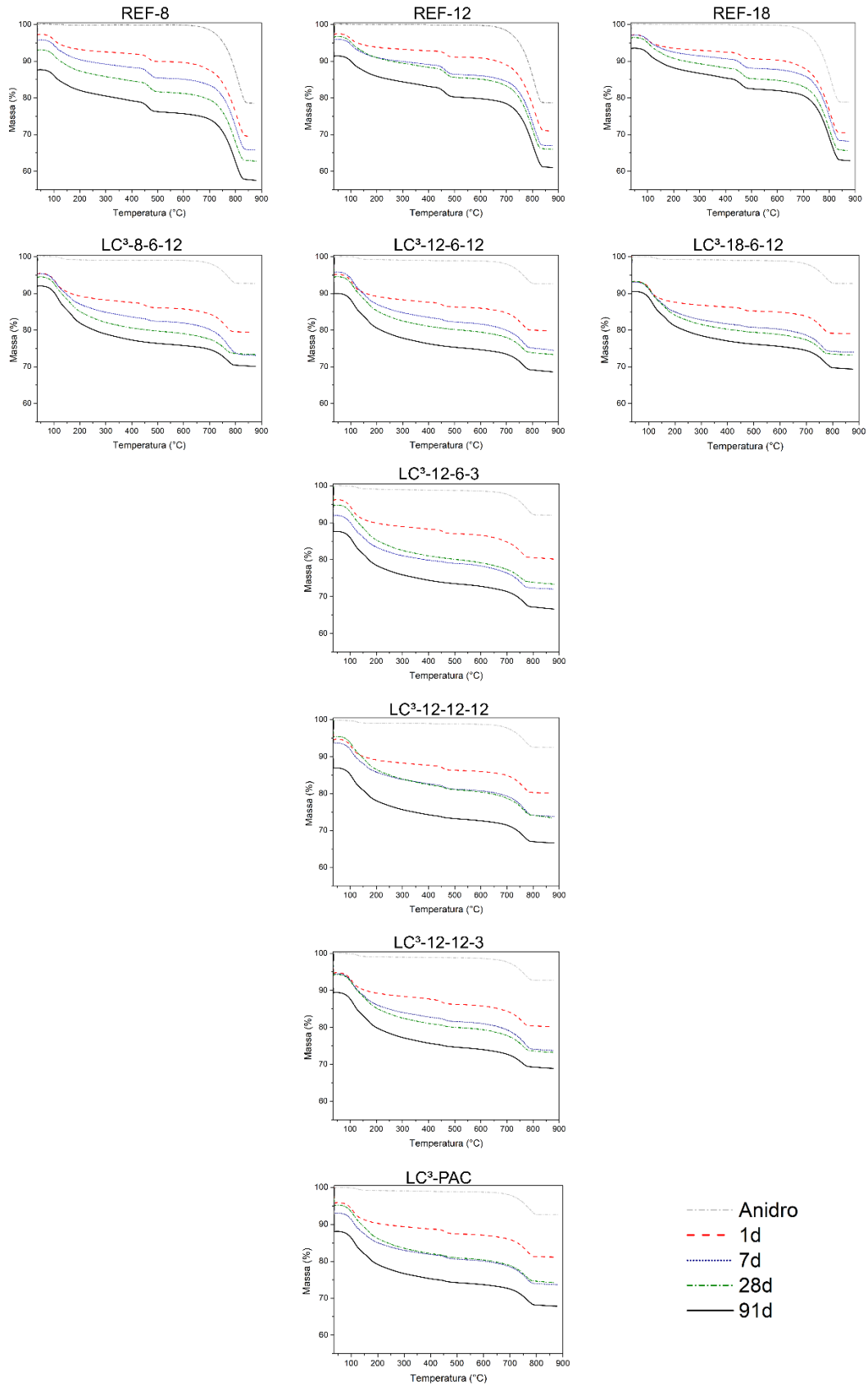


**APÊNDICE D – COMPILADO DAS CURVAS DE  $V_w/V_p$  X ESPALHAMENTO RELATIVO E RESULTADOS DO ENSAIO DE MINI-SLUMP**

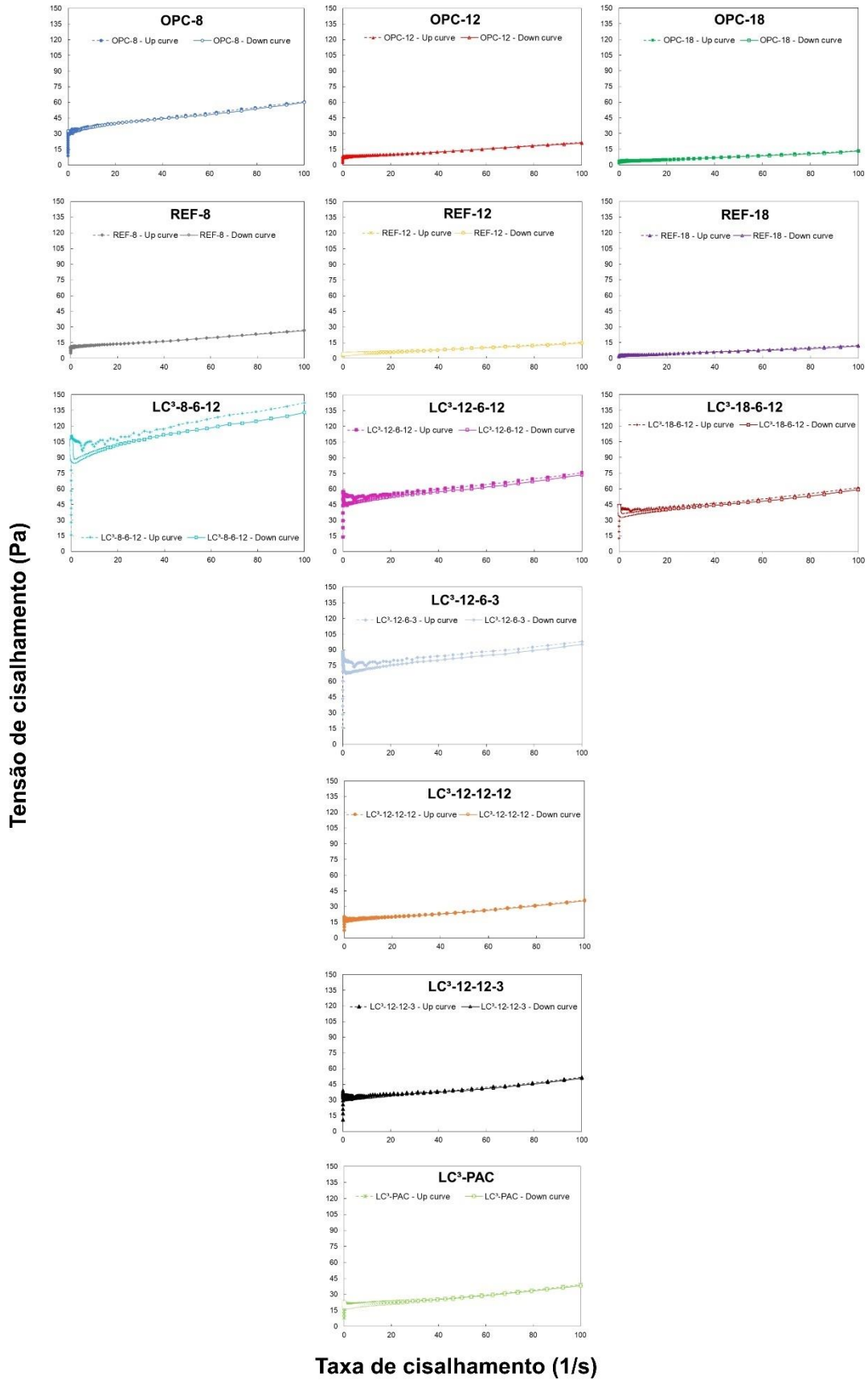


Cimento	a/c = 0,50		a/c = 0,60		a/c = 0,70		a/c = 0,80	
	Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP
REF-8	116,96	1,44	162,61	0,18	184,10	2,51	198,06	4,81
LC <sup>3</sup> -8-6-12	45,61	1,13	80,17	1,16	120,86	1,12	152,29	1,53
OPC-12	140,29	1,37	172,51	1,34	190,44	2,61	212,99	2,95
REF-12	136,70	1,81	170,41	2,58	190,67	4,76	220,27	1,65
LC <sup>3</sup> -12-6-12	57,13	0,76	102,62	0,45	144,40	1,74	170,38	1,44
LC <sup>3</sup> -12-6-3	52,62	0,79	83,38	1,18	129,51	0,54	151,85	1,20
LC <sup>3</sup> -12-12-12	85,93	0,69	124,97	2,33	167,94	0,74	192,15	5,04
LC <sup>3</sup> -12-12-3	76,90	0,63	110,59	0,20	150,64	1,40	174,15	1,47
LC <sup>3</sup> -PAC	86,75	0,87	126,97	0,83	174,35	0,91	182,46	1,95
REF-18	159,50	3,63	191,48	4,42	209,49	0,58	-	-
LC <sup>3</sup> -18-6-12	62,82	1,33	112,30	1,51	145,17	0,59	174,66	1,00

## APÊNDICE E – CURVAS TGA DAS PASTAS PRODUZIDAS AOS 1, 7, 28 E 91 DIAS DE HIDRATAÇÃO



## APÊNDICE F – CURVAS DE TENSÃO DE CISALHAMENTO X TAXA DE CISALHAMENTO PARA AS PASTAS PREPARADAS COM A/C = 0,60



**APÊNDICE G – PROPRIEDADES REOLÓGICAS DAS PASTAS PREPARADAS COM  
A/C = 0,48 E ADITIVO SUPERPLASTIFICANTE**

**- 7 MINUTOS**

Cimento	Tensão de escoamento estática (Pa)	Modelo de Bingham			Índice Tixotrópico
		Tensão de escoamento dinâmica (Pa)	Viscosidade plástica (Pa.s)	R <sup>2</sup>	
OPC-8	26,490	24,189	0,336	0,993	0,095
OPC-12	31,536	25,639	0,272	0,984	0,230
OPC-18	12,041	10,576	0,183	0,995	0,139
REF-8	42,916	39,914	0,306	0,996	0,075
REF-12	16,726	15,032	0,208	0,995	0,113
REF-18	10,548	9,316	0,185	0,998	0,132
LC <sup>3</sup> -8-6-12	53,415	42,134	0,471	0,998	0,268
LC <sup>3</sup> -12-6-12	36,575	28,270	0,343	0,999	0,294
LC <sup>3</sup> -12-6-3	58,593	45,048	0,355	0,999	0,301
LC <sup>3</sup> -12-12-12	34,653	29,535	0,280	0,994	0,173
LC <sup>3</sup> -12-12-3	39,764	31,497	0,261	0,994	0,262
LC <sup>3</sup> -18-6-12	38,309	29,928	0,381	0,999	0,280
LC <sup>3</sup> -PAC	33,325	28,041	0,283	0,996	0,188

Fonte: Autor (2022).

**- 30 MINUTOS**

Cimento	Tensão de escoamento estática (Pa)	Modelo de Bingham			Índice Tixotrópico
		Tensão de escoamento dinâmica (Pa)	Viscosidade plástica (Pa.s)	R <sup>2</sup>	
OPC-8	30,406	29,319	0,533	0,983	0,037
OPC-12	38,185	32,202	0,342	0,972	0,186
OPC-18	14,036	12,622	0,196	0,996	0,112
REF-8	50,531	48,897	0,353	0,992	0,033
REF-12	23,017	21,204	0,267	1,000	0,086
REF-18	20,773	19,123	0,276	0,999	0,086
LC <sup>3</sup> -8-6-12	105,810	84,131	0,836	0,996	0,258
LC <sup>3</sup> -12-6-12	71,534	54,207	0,486	0,998	0,320
LC <sup>3</sup> -12-6-3	167,630	115,260	0,537	0,999	0,454
LC <sup>3</sup> -12-12-12	52,396	44,920	0,319	0,998	0,166
LC <sup>3</sup> -12-12-3	81,356	62,752	0,312	0,998	0,296
LC <sup>3</sup> -18-6-12	78,720	57,818	0,510	0,999	0,362
LC <sup>3</sup> -PAC	56,126	46,583	0,325	0,999	0,205

Fonte: Autor (2022).

**- 60 MIINUTOS**

Cimento	Modelo de Bingham			R <sup>2</sup>	Índice Tixotrópico
	Tensão de escoamento estática (Pa)	Tensão de escoamento dinâmica (Pa)	Viscosidade plástica (Pa.s)		
OPC-8	54,373	45,201	0,799	0,978	0,203
OPC-12	56,595	43,308	0,427	0,962	0,307
OPC-18	30,443	23,250	0,337	0,982	0,309
REF-8	66,559	58,624	0,416	0,993	0,135
REF-12	41,625	31,541	0,344	0,998	0,320
REF-18	53,378	42,182	0,378	0,996	0,265
LC <sup>3</sup> -8-6-12	282,910	174,290	1,357	0,995	0,623
LC <sup>3</sup> -12-6-12	186,590	113,750	0,684	0,998	0,640
LC <sup>3</sup> -12-6-3	471,710	265,600	0,876	0,995	0,776
LC <sup>3</sup> -12-12-12	133,970	84,298	0,412	0,999	0,589
LC <sup>3</sup> -12-12-3	231,050	138,720	0,446	0,997	0,666
LC <sup>3</sup> -18-6-12	246,860	140,400	0,699	0,997	0,758
LC <sup>3</sup> -PAC	132,040	82,143	0,419	0,997	0,607

Fonte: Autor (2022).