



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

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

**CAPACIDADE DE CAPTURA DE CO₂ EM MATRIZES À BASE DE CIMENTOS LC³
POR MEIO DA CARBONATAÇÃO ACELERADA**

DALILA CRISTINA NETTO SELLA

Foz do Iguaçu
2022

**CAPACIDADE DE CAPTURA DE CO₂ EM MATRIZES À BASE DE CIMENTOS LC³ POR
MEIO DA CARBONATAÇÃO ACELERADA**

DALILA CRISTINA NETTO SELLA

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 Mestre em Engenharia Civil.

Orientadora: Prof^a. Dra. Edna Possan

Co-orientadora: Prof^a. Dra. Ana Carolina Parapinski dos Santos

Co-orientador: Prof. D.Sc. Alex Neves Junior

Foz do Iguaçu
2022

DALILA CRISTINA NETTO SELLA

**CAPACIDADE DE CAPTURA DE CO₂ EM MATRIZES À BASE DE CIMENTOS LC³ POR
MEIO DA CARBONATAÇÃO ACELERADA**

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 Mestre em Engenharia Civil.

BANCA EXAMINADORA

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Edna Possan
UNILA

Co-orientadora: Prof^a. Dr^a. Ana Carolina Parapinski do Santos
UNILA

Co-orientador: Prof. D.Sc. Alex Neves Junior
UFMT

Prof^a. Dr^a. Ana Paula Kirchheim
UFRGS

Prof. Dr. João Henrique da Silva Rêgo
UnB

Foz do Iguaçu, 14 de abril de 2022.

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

S467c

Sella, Dalila Cristina Netto.

Capacidade de captura de CO₂ em matrizes à base de cimentos LC3 por meio da carbonatação acelerada / Dalila Cristina Netto Sella. - Foz do Iguaçu, 2022.

189 fls.: il.

Universidade Federal da Integração Latino-Americana, Instituto Latino-Americano de Tecnologia, Infraestrutura e Território (ILATIT), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil (PPG ECI).

Orientadores: Edna Possan, Ana Carolina Parapinski dos Santos e Alex Neves Junior.

1. Cimento - Indústria. 2. Carbono. I. Edna Possan. II. Ana Carolina Parapinski dos Santos. III. Alex Neves Junior. IV. Título.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, por ter permitido que eu chegasse até aqui. Aos meus pais, porque dedicaram suas vidas para que seus filhos estudassem. Ao meu esposo, Alessandro, pelo suporte, meus filhos Samuel e Ezequiel pela compreensão. Aos meus irmãos, cunhados e todos os demais familiares pelo carinho, incentivo e auxílio.

À professora Edna Possan, pela orientação dada com sabedoria que contribuiu para meu crescimento profissional e pessoal e pela grande amizade de longa data. À professora Ana Carolina Parapinski dos Santos e ao professor Alex Neves Junior, pelas orientações e conhecimento compartilhado.

A todos meus colegas de mestrado e de laboratório pelo aprendizado que tivemos juntos, pelas risadas, choros, cafés, e por terem me ajudado em muitos momentos. Em especial à Raquel Pedroso Dias, pelos longos dias, principalmente de inverno, que passamos juntas no laboratório, ao Eduardo Rigo, Cristiano Ribeiro, à Gabyh Leite, Dayana Ruth, Daiane Mayer, Sheila Lenz, Andressa Bianco e outros que porventura não citei, vocês tornaram meus dias melhores.

Aos meus colegas de trabalho do Dall, principalmente à Paula Regina dos Santos, ao Wagner Ferreira, ao Luciano Fiamonzini e ao Andrey Nunes Neto, pois sempre me auxiliaram durante o uso dos laboratórios, às colegas do Jardim Universitário, Everli Moers, Liliam Peixoto e Amanda Araujo pelo apoio fornecido com zelo.

Aos professores da banca, por aceitarem o convite e pelo tempo dedicado às orientações, leitura e contribuições ao trabalho de pesquisa.

Ao Laboratório de Tecnologia do Concreto da Itaipu - LTCl, por disponibilizarem profissionais, tempo e recursos na realização dos ensaios.

À Cerâmica Santa Rita, por fornecer o argilomineral para a pesquisa, em especial à Claudete que nos atendeu e auxiliou.

À Yguazu Cimentos, por ter nos fornecido o clínquer.

Ao professor João Henrique da Silva Rêgo da UnB e à professora Ana Paula Kirchheim da UFRGS, pelo material enviado que foi de suma importância no estudo.

À Universidade Federal da Integração Latino-Americana – UNILA, por ter concedido esse tempo para eu desenvolver minha pesquisa.

À Secretaria de Apoio Científico e Tecnológico – SACT, por administrar com competência para que os recursos fossem fornecidos, em especial à Fernanda Sotello e à Solange Aikes.

RESUMO

A fabricação de cimentos menos emissivos tem ganhado destaque nos últimos anos tanto pela expectativa de aumento do consumo de cimento quanto pela necessidade da redução das emissões de CO₂. O cimento LC³ (*Limestone Calcined Clay Cement*) é um material alternativo que tem potencial de reduzir as emissões ligadas à indústria do cimento, uma vez que contém aproximadamente 50% de clínquer Portland em sua composição. Os demais componentes são o fíler calcário e a argila calcinada, materiais largamente disponíveis mundialmente e com baixas emissões de CO₂ associadas. O LC³ é um material novo e questões relacionadas à difusibilidade e fixação de dióxido de carbono carecem de mais estudos. Neste contexto, esta pesquisa avaliou a captura de CO₂ por meio da carbonatação acelerada em pastas e argamassas de cimento de diferentes famílias de LC³. Foram analisados LC³-50 produzidos por três grupos de pesquisa brasileiros (UFRGS, UnB e UNILA) e os resultados foram comparados com cimentos Portland OPC / CPI, CPII F 32 e CP V, em dois estudos distintos. No Estudo A avaliou-se o uso e a captura de CO₂ por cura carbônica (matrizes em hidratação), em pastas submetidas à carbonatação acelerada (10% de CO₂), por 16, 24 e 48 horas. No Estudo B analisou-se a fixação de carbono em pastas e argamassas hidratadas (após 61 dias de cura), em condição de carbonatação acelerada (5% de CO₂) por até 68 dias. A fixação de carbono devido à mineralização foi analisada por termogravimetria e a velocidade de difusão do CO₂ por meio da medição de profundidade de carbonatação em argamassas ao longo tempo, usando indicador de pH (fenolftaleína). Constatou-se que o potencial médio de captura de CO₂ das matrizes LC³ submetidas à cura carbônica foi de 103 kg.CO₂/t. Para matrizes hidratadas o potencial foi de 127 kg.CO₂/t. No processo de cura carbônica 86% da fixação de carbono ocorreu até 24 horas de exposição ao CO₂. Verificou-se que a captura potencial de CO₂ em matrizes LC³-50 é inferior a matrizes com CP II F 32, OPC/CPI e ao CPV, tanto em matrizes em idades iniciais de hidratação (cura carbônica) como em matrizes em idades avançadas de hidratação (superior a 61 dias). Nos estudos em argamassas, constatou-se que a profundidade de carbonatação pode ser até 3 vezes maior em matrizes LC³, com potencial de fixação de carbono semelhante aos cimentos comerciais (OPC e CPV). O menor potencial de captura de carbono não afeta o balanço final de emissões dos cimentos LC³, sendo que os cimentos LC³-50 demonstraram potencial de redução das emissões de até 49% comparados aos cimentos convencionais. Além disso, quando o balanço das emissões é considerado em cimentos LC³-50 é possível atingir dois indicadores-chave o fator clínquer de 0,59 e emissões específicas de 0,48 tCO₂/t de cimento, contempladas no Roadmap (2019) como metas para a indústria do cimento até 2030.

Palavras-chave: Emissões de CO₂, Fixação de Carbono, Argila Calcinada, Mineralização, Misturas ternárias.

ABSTRACT

The manufacture of less emissive cements has gained prominence in the past years both by the expectation of an increase in cement consumption and the need to reduce CO₂ emissions. LC³ cement (Limestone Calcined Clay Cement) is an alternative material that has the potential to reduce emissions related to the cement industry, since it contains about 50% of Portland clinker in its composition. The other components are limestone filler and calcined clay, which are widely available worldwide and with low CO₂ associated emissions. LC³ is a new material and issues related to carbon dioxide diffusibility and fixation require further studies. In this context, this research evaluated CO₂ capture through accelerated carbonation in cement pastes and mortars of different LC³ families. LC³-50 produced by three Brazilian research groups (UFRGS, UNB and UNILA) were analyzed and the results were compared with Portland cements OPC / CPI, CPII F 32 and CP V, in two different studies. Study A assessed the use and capture of CO₂ by carbonic curing (matrices at early age hydration) in submitted pastes to accelerated carbonation (10% of CO₂) for 16, 24 and 48 hours. Study B analyzed the carbon fixation in later age hydration pastes and mortars (after 61 days of curing), under condition of accelerated carbonation (5% of CO₂) for up to 68 days. The carbon fixation due to mineralization was analyzed using Thermogravimetric analysis and the dissemination velocity of CO₂ through a measurement of the carbonation depth in mortars over time, using pH indicator (phenolphthalein). It was verified that the average potential of CO₂ capture of LC³ matrices submitted to carbon curing was 103 kg.CO₂/t. For hydrated matrices the potential was 127 kg.CO₂/t. In the carbon curing process 86% of carbon fixation occurred within 24 hours of exposure to CO₂. It was verified that the potential capture of CO₂ in LC³-50 matrices was lower than matrices with CP II F 32, OPC/CPI and the CPV, both in matrices at early ages hydration (carbonic curing) and in matrices at later hydration stage (more than 61 days). In mortars studies it was found that the carbonation depth can be up to 3 times higher in LC³ matrices, with carbon sequestration potential similar to commercial cements (OPC and CPV). The lower carbon sequestration potential doesn't affect the final emission balance of LC³ cements, and LC³-50 cements have showed potential for emission reduction of up to 49% compared to traditional cements. In addition, when the balance of emissions is considered in LC³-50 cements, it is possible to achieve two key indicators: the clinker factor of 0.59 and specific emissions of 0.48 tCO₂/t of cement, included in Roadmap (2019) as targets for the cement industry by 2030.

Keywords: CO₂ Emissions, Carbon Fixation, Calcined Clay, Mineralization, Ternary Mixtures.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Emissões de CO ₂ associadas à produção do cimento brasileiro.	18
Figura 2: Produção puxada <i>versus</i> produção empurrada dos SCMs.	19
Figura 3: Proporções típicas do LC ³ - 50.	22
Figura 4: Energia e emissões de CO ₂ associadas às matérias-primas e à fabricação do clínquer e do cimento Portland.....	23
Figura 5: Resistências à compressão do CP <i>versus</i> LC ³ -50 (50,3%).....	33
Figura 6: Resistência à compressão para OPC, LC ³ (B).....	33
Figura 7: Coeficientes de carbonatação para PC, LC ³ -50 e PPC-30 medidos no ambiente natural.....	35
Figura 8: Argamassas LC ³ -50 e PC carbonatadas em um ambiente externo abrigado por 18 meses em diferentes UR em diferentes tempos de cura (3 e 28 dias).	35
Figura 9: CCUS na indústria do cimento.	41
Figura 10: O ciclo de carbono do cimento / concreto durante o ciclo de vida.....	43
Figura 11: Fatores que afetam a captura de CO ₂	45
Figura 12: Efeito da umidade interna do concreto na profundidade de carbonatação.	46
Figura 13: Perspectiva de 100 anos de captação dinamarquesa de CO ₂	50
Figura 14: Perda de massa registrada por TGA (linha sólida) e dados de termogravimetria diferencial (DTG) (linha pontilhada).....	55
Figura 15: Curvas TG e DTG amostras não carbonatadas (NC), submetidas a carbonatação acelerada (CA) e à natural.	56
Figura 16: Fluxograma 01 do Estudo A – cura carbônica em cimentos LC ³	57
Figura 17: Amostras recém moldadas das pastas para realização da cura carbônica.....	61
Figura 18: Corpo de prova com cimento LC ³ - Consistência média aproximada de 250 mm.62	
Figura 19: Corpo de prova com cimento LC ³ - Consistência média aproximada de 310 mm.62	
Figura 20: TG e DTG dos cimentos anidros.	74
Figura 21: Resistência à compressão das argamassas.	75
Figura 22: TGs e DTGs dos cimentos anidro e amostras não carbonatadas após 24 horas de hidratação (00NC das pastas).....	77
Figura 23: TGs das amostras das pastas não carbonatadas (NC) e carbonatadas (CA) com os tipos de cimentos agrupados pela mesma idade.	79
Figura 24: DTGs das amostras das pastas não carbonatadas (NC) e carbonatadas (CA) agrupados pela mesma idade de carbonatação.	80

Figura 25: (A) Teores de CH. (B) Teores de C-S-H e etringita (caracterizado pela saída de água). (C) Teores de carbonato de cálcio. (D) CO ₂ absorvido em porcentagem (%).	82
Figura 26: DTGs das amostras das pastas de cimentos em função do tipo de cimento e do tempo de hidratação (coluna 1) e / ou de exposição ao CO ₂ (coluna 2).	84
Figura 27: Tendência da captura de CO ₂ conforme o tempo de exposição ao CO ₂	86
Figura 28: Capacidade máxima de absorção de CO ₂ e Grau de carbonatação.	87
Figura 29: Emissões de CO ₂ dos cimentos convencionais e dos LC ³	89
Figura 30: Emissões de CO ₂ , Captura de CO ₂ e Balanço das Emissões.	90
Figura 31: Fluxograma do Estudo B - Captura de CO ₂ em pastas e argamassas em idades avançadas de hidratação (ciclo de vida).	95
Figura 32: Curva granulométrica dos cimentos base tipo OPC.	97
Figura 33: Relação Ca/Si (CaO/SiO ₂) e superfícies específica dos cimentos da Tabela 29.	101
Figura 34: Perda ao fogo calculado por TG e PF pelo ensaio de FRX dos cimentos.	101
Figura 35: Perdas de massa dos cimentos anidro devido à saída das águas do C-S-H, AFt, AFm (90 - 175° C) e do CH / Ca(OH) ₂ (350 - 450° C) em porcentagem (%).	102
Figura 36: Teor de Carbonato de Cálcio (Cc) e perda de massa devido à saída do CO ₂ dos cimentos anidros em porcentagem (%).	102
Figura 37: TGs e DTGs dos cimentos anidros.	103
Figura 38: Amostras de pastas de cimentos expostas ao CO ₂ na câmara de carbonatação.	105
Figura 39: Controlador da câmara de carbonatação.	105
Figura 40: Esquema dos cortes em amostras para avaliação da porosidade.	107
Figura 41: Amostras de OPC-12 e LC ³ -8 e amostras cortadas para ensaio de porosidade.	107
Figura 42: Amostra lixadas NC e após 28 dias de CA com microfissuras.	107
Figura 43: Ensaio de consistência em argamassa de LC ³ -18.	109
Figura 44: Corpos de prova de argamassa para resistências à compressão LC ³ -18.	109
Figura 45: Corpos de prova para carbonatação acelerada.	110
Figura 46: Resistência à compressão em pastas.	113
Figura 47: Resistência à compressão em pastas e argamassas aos 28 dias.	114
Figura 48: Resistência à compressão em pastas e argamassas aos 63 dias.	114
Figura 49: Porosidade nas pastas NC e CA avaliadas pelo método BJH (dessorção).	115
Figura 50: Teores CaCO ₃ (Cc), Ca(OH) ₂ (CH) nos cimentos e nas pastas não carbonatadas e carbonatadas comparando os grupos controle (PCMI) e os LC ³ da UNILA.	117

Figura 51: Perdas de massa em pastas devido à saída da água do C-S-H / AFt / AFm e Ca(OH)_2 e CO_2 do CaCO_3 antes (NC) e após 54 dias carbonatação acelerada (54 CA) em porcentagem (%).	117
Figura 52: Análises termogravimétricas nas pastas de cimento antes e depois da carbonatação. Linhas pontilhadas amostras NC e contínuas CA.	118
Figura 53: Captura de CO_2 em pastas após 54 dias de carbonatação acelerada.	119
Figura 54: Média das profundidades de carbonatação nas amostras de argamassas medidas ao longo do tempo de exposição ao CO_2 .	120
Figura 55: Profundidade de carbonatação avaliada por aspensão de fenolftaleína em argamassas submetidas a 7 dias de carbonatação acelerada.	121
Figura 56: Profundidade de carbonatação avaliada por aspensão de fenolftaleína em argamassas submetidas a 68 dias de carbonatação acelerada.	121
Figura 57: Perdas de massa nas argamassas devido à saída da água do C-S-H / AFt / AFm e Ca(OH)_2 e CO_2 do CaCO_3 em amostras não carbonatadas (NC) e após 54 dias de carbonatação acelerada (54 CA) em porcentagem (%).	122
Figura 58: Análises térmicas em amostras de argamassas não carbonatadas (linhas pontilhadas) e (linhas contínuas) carbonatadas (TGs e DTGs).	123
Figura 59: Captura de CO_2 em argamassas com idades de hidratação avançada expostas à carbonatação acelerada.	124
Figura 60: Estimativa do balanço das emissões nas pastas.	125
Figura 61: Estimativas do balanço de CO_2 em argamassas considerando o volume de 1 m^3 .	126
Figura 62: Índice de carbono (IC) das argamassas.	127

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Proporções da composição do cimento LC ³ e temperaturas de calcinação das argilas de estudos da literatura.	21
Tabela 2: Componentes e compostos do clínquer do cimento Portland.....	24
Tabela 3: Composição química do clínquer do cimento Portland.....	24
Tabela 4: Principais tipos de aditivos utilizados em LC ³ -50.....	31
Tabela 5: Proporções dos cimentos produzidos.	59
Tabela 6: Ensaio de caracterização dos materiais.....	59
Tabela 7: Nomenclatura de identificação dos compósitos empregados na cura carbônica.....	61
Tabela 8: Características das argamassas para avaliação da Resistência à Compressão.	63
Tabela 9: Emissões e dados para cálculos das emissões dos cimentos e areia.	69
Tabela 10: Análise química dos óxidos das matérias-primas.	71
Tabela 11: Análise físico-química dos óxidos dos cimentos anidros.	72
Tabela 12: Perdas de massa dos cimentos anidros.	73
Tabela 13: Teores de Ca(OH) ₂ em porcentagem.....	81
Tabela 14: Teores das águas da Etringita e do C-S-H em porcentagem (%).	82
Tabela 15: Teores de carbonato de cálcio - em porcentagem.	83
Tabela 16: CO ₂ capturado durante cura carbônica (%).	83
Tabela 17: Porcentagem de captura de CO ₂ nos intervalos de tempo de exposição e velocidade média de fixação de carbono.	86
Tabela 18: Captura máxima de CO ₂ em cada tipo de cimento.....	88
Tabela 19: Emissões de CO ₂ dos cimentos convencionais.	88
Tabela 20: Emissões de CO ₂ dos cimentos LC ³	89
Tabela 21: Balanço das emissões e emissões de CO ₂ por m ³ de argamassa.....	91
Tabela 22: Índices de carbono dos cimentos sem a captura (IC/EC) e considerando o balanço (IC/Balanço).....	91
Tabela 23: Composição e proporção para fabricação dos cimentos base tipo OPC.....	97
Tabela 24: Composição e proporção dos cimentos LC ³ -50 e grupo de controle (PCMI).	97
Tabela 25: Composição e proporção dos cimentos LC ³ -A1 e A2 e LC ³ -B.....	98
Tabela 26: Ensaio de caracterização dos materiais utilizados.....	98
Tabela 27: Análise química dos óxidos das matérias primas empregadas nos cimentos da UNILA.	99

Tabela 28: Composição química estimada por Bogue do clínquer empregado na fabricação dos cimentos UNILA.	99
Tabela 29: Caracterização dos cimentos anidros.	100
Tabela 30: Caracterização da areia natural.....	103
Tabela 31: Propriedades no estado fresco das pastas produzidas para avaliação da resistência à compressão (com aditivos) e da carbonatação (sem aditivos).	104
Tabela 32: Caracterização das argamassas no estado fresco*.	108
Tabela 33: Densidade média das argamassas no estado endurecido após 28 dias de cura úmida.	110

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

a/c	Relação água/cimento
a/l	Relação água/ligante
Al	Alumínio
ABCP	Associação Brasileiro de Cimento Portland
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AFm	Monossulfoaluminato de cálcio hidratado
Aft	Trissulfoaluminato de cálcio hidratado ou etringita
AFI01	Argila natural de Foz do Iguaçu número 01
Al ₂ O ₃	Alumina / Óxido de Alumínio
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
Å	Angstrom (10 ⁻¹⁰ metro / 0,1 nm)
BET	<i>“Brunauer Emmet Teller”</i>
BJH	<i>“Barrett-Joyner-Halenda”</i>
°C	Graus Celsius
Ca	Cálcio
CA	Carbonatação acelerada
C ₂ S	Silicato dicálcico / Belita
C ₃ A	Aluminato tricálcico
C ₃ S	Silicato tricálcico / Alita
C ₄ AF	Ferro aluminato tetracálcico / Ferrita
CaCO ₃	Carbonato de cálcio / Cc
CaO	Óxido de cálcio
CaSO ₄ .2H ₂ O	Gipsita
CaSO ₄	Anidrita
CH / Ca(OH) ₂	Hidróxido de cálcio / Portlandita
cm ²	Centímetro quadrado
cm ³	Centímetro cúbico
CO ₂	Dióxido de carbono (gás carbônico)
Cp	Corpo de prova
CP	Cimento Portland
C-S-H	Silicato de cálcio hidratado
C-A-S-H	Aluminossilicato de cálcio hidratado
C-A-H	Aluminato de cálcio hidratado
CSI	<i>“Cement Sustainability Initiative”</i>
CC	<i>“Calcined Clay”</i> / argila calcinada
CR	<i>“Clay Residue”</i> / resíduo de cerâmica / telha
Cc	Carbonato de cálcio – CaCO ₃
CCUS	<i>“Carbon Capture, Use and Storage”</i> / captura, utilização e estocagem de carbono
CCU	<i>“Carbon Capture and Utilization”</i> / captura e utilização de carbono
CCS	<i>“Carbon Capture and Storage”</i> / captura e estocagem de carbono
CMC	Capacidade máxima de carbonatação
CP I	Cimento Portland tipo I
CPV-ARI	Cimento Portland tipo V de alta resistência inicial
CP II F 32	Cimento Portland tipo II com filer calcário fck 32 MPa
DALL	Divisão de Apoio Logístico aos Laboratórios
DTG	Termogravimetria Derivada / Derivada da massa
DFT	<i>“Density Functional Theory”</i> / Teoria funcional de densidade

DRX	Difração de raios X
E_{cim}	Emissões do cimento
EN	Norma Europeia
ECRA	<i>“European Cement Research Academy”</i>
Fe_2O_3	Óxido de ferro
FRX	Fluorescência de Raios X
f_{ck}	Resistência característica à compressão
GtC	Gigatonelada de carbono
GEE	Gases de efeito estufa
GC	Grau de carbonatação
GNR PROJECT	<i>“Getting the Numbers Right Project”</i>
HC	Hemicarboaluminato
IC	Índice de carbono
IEA	<i>“International Energy Agency”</i>
IPCC	<i>“Intergovernmental Panel on Climate Change”</i>
ILATIT	Instituto Latino-Americano de Tecnologia, Infraestrutura e Território
inf	Limite inferior
K_2O	Óxido de potássio
Kg	Quilograma
$kgCO_2/t$	Quilograma de dióxido de carbono por tonelada
kWh	Quilowatt-hora
LC^3	<i>“Limestone Calcined Clay Cement”</i>
LC^3-50	<i>“Limestone Calcined Clay Cement”</i> com 50% de substituição do clínquer
LADUR	Laboratório de durabilidade da UNILA
LADEMA	Laboratório de Ensaios de Materias da UNILA
Lafarge	Empresa francesa de materias de construção
LOI	<i>“Loss on ignition”</i> / perda por ignição / perda ao fogo
<LQ	Abaixo do limite quantificável
LTCI	Laboratório de Tecnologia do Concreto da Itaipu
m	Metro
MgO	Óxido de magnésio
$MgCO_3$	Carbonato de magnésio
MnO	Óxido de manganês
MPa	Mega Pascal (10^6 Pa / 10^6 N/m ²)
MS	Monosulfoaluminato tricálcico
MC	Monocarboaluminato
MCTI	Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovações
MM	Massa molar
Mt	Mega tonelada
NC	Não carbonatada
NBR	Norma Brasileira
NBR NM	Norma MERCOSUL
nm	Nanômetro (10^{-9} metros)
Na_2O	Óxido de sódio
N_2	Gás nitrogênio
OPC	<i>“Ordinari Portland Cement”</i> / cimento Portland comum
ODS	Objetivos de Desenvolvimento Sustentável
ONU	Organização das Nações Unidas
P_2O_5	Pentóxido de difósforo

PSD	<i>"Particle Size Distribution"</i> / Distribuição de tamanho de partícula
PCMI	Cimento Portland com material inerte
PCE	Carboxilato Poli Éter ou Policarboxilato ou Policarboxílicos
PVC	Policloreto de vinila
PTI	Fundação Parque Tecnológico de Itaipu
PPC	Cimento Portland Pozolânico
PPG ECI	Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil
ppm	Partes por milhão
QC	Cimento com quartzo
Qc	Consumo de cimento
RAS	Reação Álcali-Sílica
SiO ₂	Dióxido de silício / óxido de silício
SNIC	Sindicato Nacional da Indústria de Cimento
SO ₃	Trióxido de enxofre
SP	Superplastificante
SCMs	<i>"Supplementary Cementitious Materials"</i>
sup	Limite superior
TGA / TG	Análise termogravimétrica / termogravimetria
TiO ₂	Dióxido de titânio
UFRGS	Universidade Federal do Rio Grande do Sul
UnB	Universidade de Brasília
UNILA	Universidade Federal da Integração Latino-Americana
UFG	Universidade Federal de Goiás
UFMT	Universidade Federal de Mato Grosso
UR	Umidade relativa
VMA	Aditivo modificador de viscosidade
WBCSD	<i>"World Business Council for Sustainable Development"</i>
WWF	<i>"World Wide Fund For Nature"</i> / Fundo mundial para a natureza
µm	Micrômetro (10 ⁻⁶ metro)
%/min	Porcentagem por minuto

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA	11
1.1. OBJETIVOS	15
1.2. ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO	15
2 CIMENTO LC³	17
2.1 EMISSÕES DE CO ₂ ASSOCIADAS AO CIMENTO PORTLAND	17
2.2 COMPOSIÇÃO E PRODUÇÃO	22
2.2.1 Clínquer Portland	23
2.2.2 Argilas Calcinadas	26
2.2.3 Fíler Calcário	27
2.2.4 Sulfato de Cálcio	29
2.2.5 Aditivos.....	30
2.2.6 Resistência à Compressão	32
2.2.7 Aspectos Gerais de Durabilidade	34
3 CARBONATAÇÃO E CAPTURA DE CO₂ EM MATERIAIS CIMENTÍCIOS.....	38
3.1 CARBONATAÇÃO EM MATERIAIS CIMENTÍCIOS.....	38
3.2 CAPTURA, UTILIZAÇÃO E ESTOCAGEM DE CARBONO (CCUS)	40
3.3 FATORES QUE AFETAM A CARBONATAÇÃO E A CAPTURA DE CO ₂	44
3.3.1 Condições Ambientais	45
3.3.2 Teor de CO ₂	47
3.3.3 Composição Química	48
3.3.4 Área de Exposição e Volume de Material (Relação m ² /m ³).....	49
3.3.5 Proteção Superficial	50
3.4 ENSAIO DE CARBONATAÇÃO	51
3.5 AVALIAÇÃO DA CARBONATAÇÃO DE MATERIAIS À BASE DE CIMENTO PARA ESTIMATIVAS DE FIXAÇÃO DE CARBONO	52
3.5.1 Medição da Profundidade de Penetração de CO ₂ com Indicador de pH	52
3.5.2 Estimativa de Captura de CO ₂ por Análise Termogravimétrica	54
4 USO E CAPTURA DE CO₂ EM LC³	57
4.1 ETAPA 01 – MATERIAIS	58
4.1.1 Produção e Composição dos Cimentos.....	58
4.1.2 Caracterização dos Materiais.....	59
4.2 ETAPA 02 – COMPÓSITOS.....	61

4.2.1 Produção das Pastas para Carbonatação Acelerada	61
4.2.2 Produção e Caracterização das Argamassas para Resistência à Compressão.....	62
4.2.3 Ensaio de Carbonatação	63
4.3 ETAPA 3 – BALANÇO DAS EMISSÕES DE CO ₂	64
4.3.1 Avaliação da Captura de CO ₂ por Cura Carbônica	64
4.3.2 Capacidade Máxima de Carbonatação e Grau de Carbonatação	65
4.3.3 Estimativa das Emissões de CO ₂ – Emissões da Indústria Cimenteira	67
4.3.4 Balanço das Emissões de CO ₂	69
4.3.5 Índice de Carbono - IC.....	69
4.4 RESULTADOS – ESTUDO A.....	70
4.4.1 Caracterização dos Materiais.....	70
4.4.2 Resistência à Compressão	75
4.4.3 Cura Carbônica	76
4.4.3.1 Análises Termogravimétricas	76
4.4.3.2 Captura de CO ₂	81
4.4.4 Balanço das Emissões de CO ₂ dos Cimentos.....	87
4.5 CONCLUSÕES.....	92
5 CAPTURA DE CO₂ EM MATRIZES EM IDADES AVANÇADAS DE HIDRATAÇÃO	95
5.1 ETAPA 01 – MATERIAIS – ESTUDO B	96
5.1.1 Produção, Proporção e Composição dos Cimentos	96
5.1.1.1 Produção dos Cimentos – Foz do Iguaçu.....	96
5.1.1.2 Proporção dos Cimentos LC ³ -50 do Rio Grande do Sul e Brasília	97
5.1.2 Caracterização dos Materiais.....	98
5.2 ETAPA 02 – COMPÓSITOS	104
5.2.1 Estudo em Pastas.....	104
5.2.1.1 Resistência à Compressão	105
5.2.1.2 Carbonatação Acelerada	105
5.2.1.3 Análises Termogravimétricas	106
5.2.1.4 Análise da Porosidade por Adsorção de Nitrogênio.....	106
5.2.2 Estudo em Argamassas	108
5.2.2.1 Resistência à Compressão.....	109
5.2.2.2 Carbonatação Acelerada.....	109
5.2.2.3 Profundidade de Carbonatação	110
5.2.2.4 Análises Termogravimétricas	111

5.3 ETAPA 3 – BALANÇO DAS EMISSÕES DE CO₂ EM MATRIZES EM IDADES AVANÇADAS DE HIDRATAÇÃO	111
5.4 RESULTADOS – ESTUDO B	112
5.4.1 Resistência à Compressão em Pastas e Argamassas	112
5.4.2 Carbonatação em Pastas	114
5.4.2.1 <i>Efeitos da Carbonatação na Porosidade</i>	<i>114</i>
5.4.2.2 <i>Captura de CO₂ nas Pastas</i>	<i>116</i>
5.4.2.3 <i>Profundidade de Carbonatação nas Argamassas</i>	<i>119</i>
5.4.2.4 <i>Captura de CO₂ nas Argamassas</i>	<i>122</i>
5.4.3 Balanço das Emissões – Matrizes em Idades Avançadas de Hidratação	125
5.5 CONCLUSÕES.....	127
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	129
REFERÊNCIAS.....	131
APÊNDICE A – CARACTERIZAÇÃO DAS ARGILAS.....	157
APÊNDICE B – MASSA DAS AMOSTRAS DE PASTAS EM PROCESSO DE CARBONATAÇÃO.....	161
APÊNDICE C – ISOTERMAS DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO – POROSIDADE	166
APÊNDICE D – DISTRIBUIÇÃO DOS TAMANHOS DE PORO POR BJH E DFT	173
APÊNDICE E – ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS AO LONGO DO TEMPO	177

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

As construções em concreto armado são amplamente utilizadas devido à versatilidade de aplicações, sendo o concreto o segundo material mais utilizado no planeta, perdendo apenas para a água (MONTEIRO, MILLER, HORVATH, 2017; SCRIVENER, JOHN, GARTNER, 2018). Devido ao elevado consumo, aos fatores inerentes à matéria-prima e à utilização de energia no processo produtivo, a fabricação do cimento é responsável por 5 a 8 % das emissões globais de dióxido de carbono (CO₂.EARTH, 2020; FAVIER *et al.*, 2018; ROADMAP, 2019).

Tendo em vista as questões atuais voltadas à redução das emissões de CO₂, introduzidas por meio do Acordo de Paris e dos Objetivos para o desenvolvimento sustentável, segundo Stafford, Dias e Arroja, (2016) a indústria cimenteira tem como principal desafio reduzir as emissões associadas à produção do cimento Portland, em contraponto à perspectiva do aumento do consumo de cimento no planeta – que deve ser de 0,80 a 1,20% ao ano, podendo chegar entre 3700 a 4400 megatoneladas até 2050.

No século XXI o aumento da população do planeta concentra-se em países em desenvolvimento, onde há maior necessidade de novas construções e, conseqüentemente, de maior produção de cimento. Por este motivo o fator custo também é importante no sentido de se oferecer um produto acessível e que possa trazer benefício social (SCRIVENER, JOHN, GARTNER, 2018). Produtos fabricados com cimento tais como: argamassas, concretos, e artefatos são largamente utilizados em habitações de interesse social nos países não desenvolvidos, devido seu baixo custo, disponibilidade e facilidade de produção (SCRIVENER, KIRKPATRICK, 2008).

Contudo, para que o uso do cimento tenha menores impactos ambientais, deve-se buscar por tecnologias alternativas para a minimização das emissões de CO₂ associadas à sua produção, levando-se em conta os custos de produção dos materiais (SCRIVENER, JOHN, GARTNER, 2018). Sabe-se que as emissões globais associadas à produção do clínquer e do cimento são da ordem de 834 kg•CO₂/t e de 635 kg•CO₂/t, no Brasil, estas emissões são de 832 kg•CO₂/t e 609 kg•CO₂/t, respectivamente (GNR PROJECT, 2019).

Com o objetivo de reduzir as emissões associadas à produção do cimento Portland, o Roadmap tecnológico do cimento (ROADMAP, 2019) traz diferentes cenários da indústria cimenteira brasileira até 2050. Ao encontro do Roadmap mundial (ROADMAP, 2009), o documento destaca quatro alternativas principais voltadas à redução das emissões de gases de efeito estufa (GEE) da indústria cimenteira, a saber:

- I. Melhorar a eficiência energética do processo produtivo;
- II. Utilizar combustíveis alternativos em substituição aos fósseis;
- III. Reduzir a utilização do clínquer contido no cimento, por meio do uso de resíduos de outras indústrias e filer;
- IV. Buscar e implantar tecnologias inovadoras, como a captura e estocagem de carbono (CCS).

No que tange a alínea III, a utilização de materiais cimentícios suplementares (SCMs, do termo em inglês “*Supplementary Cementitious Materials*”) tais como cinzas volantes e escórias de alto forno já são alternativas usadas há anos. Estas adições possuem importância técnica devido seu potencial de redução de calor de hidratação (LOTHENBACH, SCRIVENER, HOOTON, 2011; MCCARTER *et al.*, 2013; MEHTA, MONTEIRO, 2005) e melhora das propriedades de durabilidade do material hidratado (BLACK, 2016; QINFEI *et al.*, 2019), importantes em aplicações como obras marítimas, industriais, barragens, entre outras. Tendo em vista que o processo de clínquerização é que utiliza a maior parte da energia e o que mais emite CO₂, Lothenbach; Scrivener e Hooton (2011) citam que, com uso de SCM, tem-se a redução da utilização do clínquer contido no cimento e, conseqüentemente, a redução das emissões de CO₂ por tonelada de material produzido.

A utilização de SCMs é certamente a melhor forma de substituição de parte do clínquer no cimento a fim de diminuir as emissões de CO₂ (SCRIVENER *et al.*, 2018). Entretanto, existe uma limitação na quantidade produzida/gerada destes materiais, uma vez que são subprodutos de outros processos produtivos (ABRÃO, 2019; FAVIER *et al.*, 2018; SCRIVENER *et al.*, 2018). Um material que existe em abundância e que pode atender à demanda da indústria cimenteira é a argila caulinítica ($AS_2H_2 \rightarrow AS_2 + 2H$) (SCRIVENER *et al.*, 2018). Essa argila quando calcinada em temperaturas inferiores à de clínquerização adquire propriedades de interesse para a produção do cimento (AKHLAGHI *et al.*, 2017; ALMENARES-REYES *et al.*, 2016; REDDY *et al.*, 2019; STON, SCRIVENER, 2019; SUI *et al.*, 2019). Avet *et al.* (2016), relatam que as argilas do tipo cauliníticas demonstram maior reatividade pozolânica calcinadas em temperaturas que variam de 650 a 800°C. O processo de calcinação destas argilas cauliníticas leva a formação da metacaulinita que é amorfa e altamente reativa.

Nos países em que há previsão para o aumento do consumo de cimento, como China, Índia e Brasil, com aumento comprovado entre 1994 e 2019 de 450%, 455,56% e 111,54% respectivamente (U.S. GEOLOGICAL SURVEY, 1996, 2020), existe também

grandes reservas destas argilas (SCRIVENER *et al.*, 2018), uma vez que é um material geológico abundante na crosta terrestre.

Outro material que tem potencial para a redução do teor de clínquer contido no cimento é o fíler calcário. No Brasil, desde 2018, é empregado em teores de até 25% na produção de cimento Portland, conforme NBR 16697 (ABNT, 2018). O fíler tem um grande potencial de redução de emissões associadas a produção do cimento, uma vez que não demanda de processos de calcinação para adição ao clínquer, requerendo baixa energia para extração e moagem (POSSAN, 2019), quando comparada com a energia demandada para a produção do clínquer.

As argilas calcinadas apresentam propriedades pozolânicas e também já são utilizadas no cimento (PARASHAR, SHAH, BISHNOI, 2018; QINFEL *et al.*, 2019). Porém a novidade é que a mistura da argila calcinada com o fíler calcário permite uma maior substituição do clínquer quando comparado à substituição apenas da argila calcinada como pozolana. A substituição do clínquer por argila calcinada e calcário pode alcançar até 50% (MARAGHECHI *et al.*, 2018; MISHRA, EMMANUEL, BISHNOI, 2019; REDDY *et al.*, 2019; SCRIVENER *et al.*, 2019c; STON, SCRIVENER, 2019; SUI *et al.*, 2019) sem alterar as propriedades mecânicas, podendo melhorar a durabilidade dos materiais à base de cimento produzidos. A tal cimento denominou-se LC³-50 (do inglês “*Limestone Calcinced Clay Cement*”) (SCRIVENER *et al.*, 2018).

Avet (2017) e Marangu (2020) estudaram as propriedades mecânicas do cimento LC³ e compararam as resistências à compressão com as do cimento CP (Cimento Portland comum). No estudo de Avet (2017), quando as argilas foram calcinadas entre 750° e 800°C o desempenho do LC³- 50 (50% de clínquer com teores de caulinita acima 40%) quanto à resistência à compressão foi superior ao CP (com 93,2 % de clínquer) a partir dos 7 dias de cura. Na pesquisa de Marangu (2020), as resistências à compressão do LC³-50 (50% de clínquer, 30% de tijolos moídos, 15 calcário e 5% de gipsita), assim como do PPC (Cimento Portland Pozolânico comercial – não indicado os teores), são maiores aos 90 e 180 dias quando comparadas com o CP (95% de clínquer e 5% de gipsita), demonstrando que o LC³ é superior a ambos neste quesito.

Com relação à penetração de cloretos, ao ataque de Sulfato e à reação Álcali-Sílica, o comportamento dos cimentos LC³-50 apresentam melhor desempenho quando comparado ao CP. Sobre cloretos, isso é demonstrado nos estudo de Maraghechi *et al.* (2018); Pillai *et al.* (2019) e Sui *et al.* (2019) e as pesquisas de Baghban e Mahjoub (2020)

e Favier e Scrivener (2018), afirmam que o LC³-50 apresenta resistência ao ataque de sulfato e às reações Álcali-Sílica.

Contudo, em relação à carbonatação Cordoba *et al.* (2020); Gaur, Singh e Bishnoi (2020) e Shah *et al.* (2018), relatam que o LC³ possui resistência à carbonatação inferior ao CP, devido ao menor conteúdo de Portlandita (CH). Aplicações em concreto armado demandam atenção à difusão do dióxido de carbono através da matriz cimentícia devido à suscetibilidade de corrosão.

A carbonatação em materiais à base de cimento Portland é definida como uma reação química entre o hidróxido de cálcio (Ca(OH)₂) e outros compostos hidratados com o dióxido de carbono (CO₂), formando carbonato de cálcio (CaCO₃) na presença água (HELENE, 1993; HEWLETT, LISKA, 2019; NEVILLE, 2011; OLLIVER, VICHOT, 2002). Segundo Jang *et al.* (2016) a carbonatação de materiais cimentícios tais como pastas de cimento, argamassas e concretos, podem ser uma forma de captura, armazenamento e utilização de carbono (CCUS – do inglês *Carbon Capture, Utilization and Storage*).

Conforme Possan (2019), o processo de captura (ou fixação de CO₂) ocorre pela reação de carbonatação em materiais à base de cimento, podendo ocorrer pelo processo de cura carbônica (idades iniciais de hidratação) ou durante o ciclo de vida (idades avançadas de hidratação) da construção. No processo de cura carbônica também tem-se a utilização de CO₂, uma vez que para tal é empregado CO₂ oriundo de processos diretos de captura.

Para que o objetivo da redução da pegada de carbono seja alcançado, a literatura (CORMOS, CORMOS, 2014; XU, YI, FAN, 2016) afirma que existe a necessidade da aplicação de todas as técnicas de diminuição das emissões, incluindo a captura de CO₂

Como o LC³ é um material recente que ainda necessita de pesquisas e tendo em vista a sua composição química, principalmente sua menor reserva alcalina disponível, isso estimulou a verificação neste estudo do potencial de captura de CO₂ que este cimento possui quando submetido à carbonatação acelerada. Para tal, dois estudos foram conduzidos: no Estudo A avaliou-se o uso e captura de carbono no processo de cura carbônica (idades iniciais de hidratação) e no Estudo B analisou-se a fixação de CO₂ em matrizes em idades avançadas de hidratação (ciclo de vida). Os estudos foram conduzidos em pastas e argamassas e o impacto da captura de CO₂ foi avaliado no balanço das emissões. Para as análises, amostras de pastas e argamassas foram submetidas a ensaios de carbonatação acelerada e em períodos determinados foram avaliadas, principalmente, por ensaios de análise termogravimétrica (TGA).

1.1. OBJETIVOS

O objetivo geral do presente estudo é avaliar o potencial de captura de CO₂ por meio da carbonatação acelerada em pastas e argamassas para diferentes cimentos LC³-50. Em decorrência do objetivo geral, tem-se os seguintes objetivos específicos:

- a) Avaliar o potencial de fixação de carbono em pastas de cimento LC³ quando submetidas à cura carbônica (matrizes em idades iniciais de hidratação);
- b) Avaliar o potencial de fixação de carbono em pastas e argamassas de cimentos LC³ em matrizes em idades avançadas de hidratação (ciclo de vida);
- c) Analisar a velocidade de carbonatação em argamassas de cimento LC³ submetidas à carbonatação acelerada (matrizes hidratadas);
- d) Analisar o balanço das emissões de CO₂ para os cimentos estudados, considerando as emissões de produção e transporte das matérias-primas.

1.2. ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

Esta pesquisa está dividida em seis capítulos. No primeiro tem-se a introdução e justificativas, os objetivos, e a presente estrutura do trabalho. No capítulo 2, são abordados os cimentos LC³ e as emissões de CO₂ associadas ao cimento Portland. Destacando, as referências mais atuais sobre LC³, resumindo os principais conceitos de dosagem, proporções e materiais empregados em sua composição, a produção e o desempenho deste cimento. Neste capítulo também são abordadas duas alternativas principais para redução das emissões de CO₂: a substituição do clínquer e a tecnologia de Captura, Armazenamento e Utilização de Carbono (CCUS). Ainda, apresenta quais os materiais suplementares são os mais atraentes sob os aspectos de disponibilidade, versatilidade e desempenho para substituírem o clínquer.

No capítulo 3 são apresentados conceitos sobre carbonatação e captura de CO₂ em materiais cimentícios. Além disso, são relatados os aspectos das tecnologias de Captura e Armazenamento de Carbono (CCS) e Captura, Armazenamento e Utilização de Carbono

(CCUS) e sua aplicação na indústria cimenteira. Por último, a aplicação de ensaios de carbonatação na análise das estimativas da fixação de carbono é apresentada.

O projeto experimental, os procedimentos e métodos utilizados na pesquisa, englobando a caracterização dos materiais e dos compósitos, os ensaios realizados para obtenção dos resultados são apresentados nos capítulos 4 e 5. Sendo que, o Capítulo 4, aborda o Estudo A: Uso e captura de CO₂ por cura carbônica (matrizes em idades iniciais de hidratação) e o Capítulo 5 aborda o Estudo B: Captura de CO₂ em matrizes em idades avançadas de hidratação (ciclo de vida). No capítulo 6 estão as considerações finais sobre os capítulos 4 e 5 e sugestões para trabalhos futuros.

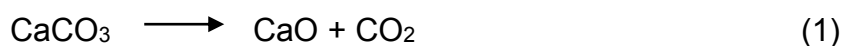
2 CIMENTO LC³

2.1 EMISSÕES DE CO₂ ASSOCIADAS AO CIMENTO PORTLAND

A diminuição das emissões de dióxido de carbono e a necessidade de conservar materiais e energia são desafios que a indústria cimenteira está enfrentando mundialmente, pois o cimento é o principal componente que atende e atenderá às demandas de habitação e infraestrutura em todo o mundo (SCHNEIDER *et al.*, 2011).

Para atingir o Acordo de Paris e os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) propostos pela Organização das Nações Unidas (ONU) é necessário reduzir as emissões associadas aos edifícios e ao setor da construção (IEA, 2019). A substituição do clínquer por SCMs e a captura e estocagem de carbono (CCS) serão abordagens para a diminuição das emissões relativas à produção do cimento, e seus derivados, ao encontro das recomendações da IEA (2019). Segundo os relatórios (ROADMAP, 2009, 2019) a implementação de um conjunto de técnicas, tais como: eficiência térmica e elétrica; combustíveis alternativos; substituição de clínquer; e, captura e armazenamento de carbono, poderiam reduzir em torno de 18% dos níveis atuais de emissão de CO₂ até 2050.

Conforme o relatório do MCTI (2015) considerando uma escala global, por volta de 90% das emissões de CO₂ da fabricação do cimento são originadas majoritariamente na produção clínquer, tanto pela queima dos combustíveis fósseis e uso de energia no forno, assim como pela descarbonatação do calcário durante o processo de clinquerização (**Equação 1**).

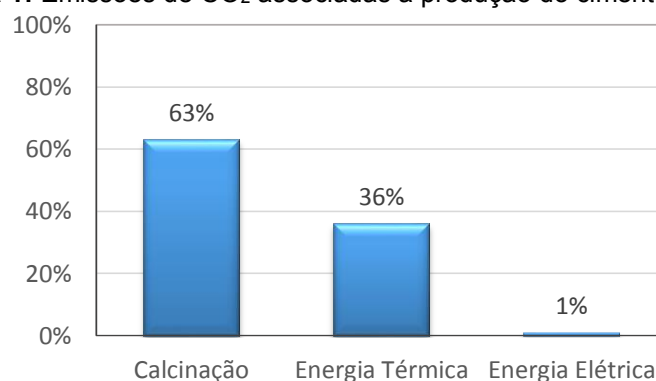


A adoção de medidas para diminuir as emissões de dióxido de carbono na indústria cimenteira nacional nos últimos anos refletiu positivamente nos índices de emissões de CO₂ do Brasil, os quais estão entre os menores do mundo. Mesmo com um aumento na produção do cimento no país de 26 Mt para 71 Mt entre os anos de 1990 até 2014, (273%), as emissões aumentaram 223% neste período. Isso decorre da redução das emissões específicas de 700 para 564 kgCO₂/t cimento, correspondendo a 18%. Neste momento, o Brasil é uma referência global no que tange ao uso de substituições do clínquer no cimento e se a relação clínquer cimento de 67% em 2014 for reduzida para 52% em

2050, a emissão cumulativa de 290 Mt de CO₂ seria evitada, o que corresponde a 69% da capacidade de mitigação do setor até 2050 (ROADMAP, 2019).

Devido à energia elétrica do Brasil advir de fontes renováveis (74%), a contribuição das emissões desta fonte de energia na produção do cimento nacional é em torno de 1% (**Figura 1**), menor que a média global. O fator de emissão de CO₂ da energia elétrica no Brasil é em torno de 0,093 kgCO₂/kWh, enquanto que a média global fica aproximadamente 0,576 kgCO₂/kWh (BRANDER *et al.*, 2011). Já as emissões devido à calcinação do clínquer e queima de combustíveis fósseis são em torno de 63% e 36%, respectivamente (ROADMAP, 2019).

Figura 1: Emissões de CO₂ associadas à produção do cimento brasileiro.

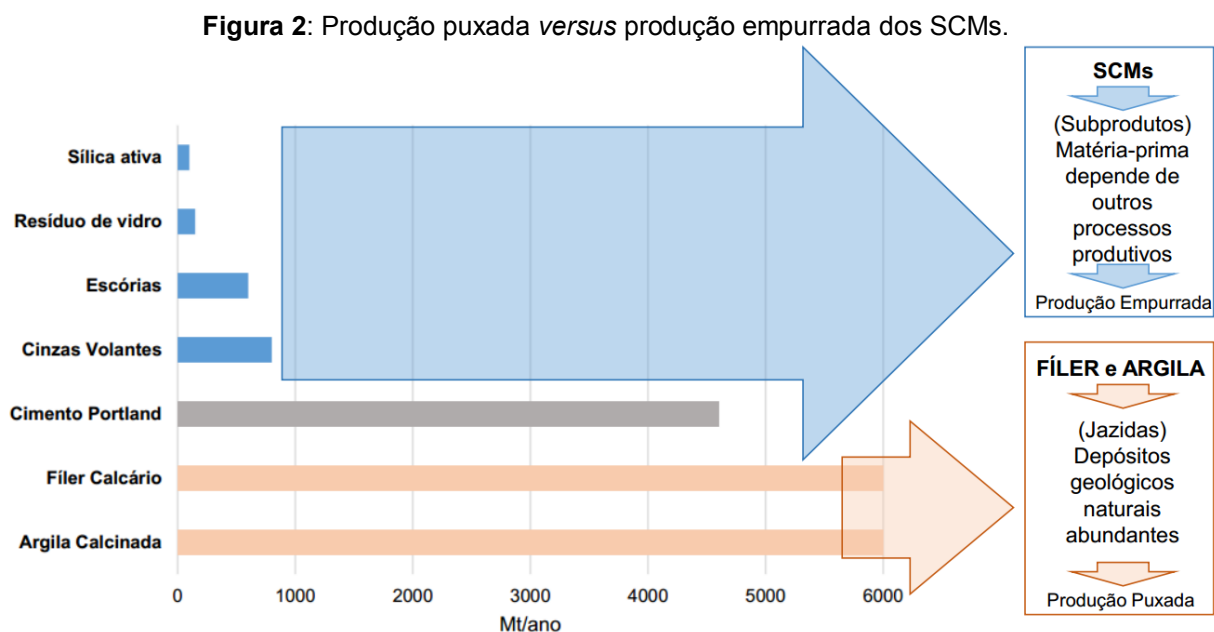


Fonte: ROADMAP (2019)

A utilização de materiais cimentícios suplementares pela indústria do concreto é a principal medida para levar a sustentabilidade ao setor da construção civil (GOLEWSKI, 2018; JAVADABADI *et al.*, 2019). A indústria brasileira há aproximadamente 50 anos produz cimentos com SCMs, utilizando matérias-primas alternativas e subprodutos de outras indústrias (termoelétricas, ferro gusa etc.). Esta estratégia, também adotada por outros países, é fundamental para redução do uso do teor clínquer e, conseqüentemente, das emissões de CO₂ do cimento (MCTI, 2015).

Além disso, o uso dos SCMs pode melhorar as propriedades mecânicas e a durabilidade do concreto (CHATTERJI, THAULOW, CHRISTENSEN, 1982; FALLAH, NEMATZADEH, 2017). Devido sua alta reatividade pozolânica, os resíduos industriais como as cinzas volantes e as escórias são largamente utilizados há muitos anos como SCMs, (CHATTERJI, THAULOW, CHRISTENSEN, 1982; CHINDAPRASIRT, JATURAPITAKKUL, SINSIRI, 2007; DIAMOND, 1984; MEHTA, GJØRV, 1982), uma vez que também promovem a redução do calor de hidratação.

Porém, a previsão de menor disponibilidade dos atuais materiais cimentícios suplementares (**Figura 2**), tais como as cinzas volantes e escórias, a longo prazo fará com que o setor cimenteiro encontre novas alternativas, como aumentar a utilização das argilas calcinadas e fíler calcário (ROADMAP, 2019; SCRIVENER, JOHN, GARTNER, 2018), que possuem maior disponibilidade na crosta terrestre. Além disso, alguns SCMs são subprodutos de outras indústrias, dependendo de outros processos produtivos de tal forma que somente são produzidos quando existe matéria-prima disponível, a qual é chamada de produção empurrada. Já as argilas e o fíler calcário são retirados de depósitos geológicos naturais abundantes, neste caso, a extração da matéria-prima acontece quando necessário à produção, denominada produção puxada.



Diante disso, a substituição do clínquer do cimento por argila calcinada e calcário visando a produção do nominado cimento LC³, é uma alternativa promissora para a redução das emissões de CO₂ da produção do cimento Portland (AVET, SCRIVENER, 2018; DHANDAPANI *et al.*, 2018a; SCRIVENER, 2014). Esta substituição pode permitir uma redução de 25 a 35% das emissões de CO₂ associadas à fabricação do cimento Portland comum (VIZCAÍNO-ANDRÉS *et al.*, 2015).

Neste sentido, o LC³ - 50 que é uma mistura ternária na qual ocorre a substituição acoplada de 50% do clínquer por calcário, argila calcinada e gipsita, atende a uma das alternativas propostas pelo Roadmap (2019) para diminuição das emissões vindas da fabricação do cimento. O LC³ é um novo tipo de cimento, com a possibilidade de diminuir

as emissões de dióxido de carbono em até 40% quando comparado com o cimento Portland comum (OPC - do inglês “*Ordinary Portland Cement*” ou PC - do inglês “*Portland Cement*”). Além disso, não necessita de grandes modificações nas instalações da indústria de cimento para ser produzido, o que o torna atrativo para o setor (LC³-PROJECT, 2020).

O LC³ está entre as diferentes opções de produtos que visam substituir o clínquer e/ou o cimento Portland, sendo, desta forma, uma abordagem promissora, devido à alta disponibilidade e ao baixo impacto ambiental da matéria-prima (argila calcinada e calcário). A literatura destaca (ANTONI *et al.*, 2012; AVET, SCRIVENER, 2018b; DHANDAPANI *et al.*, 2018b; MATSCHEI, LOTHENBACH, GLASSER, 2007a), que a composição de clínquer com argila caulínica calcinada e fíler calcário apresenta impactos positivos na hidratação e no desenvolvimento de resistência do cimento Portland.

O LC³ pode trazer vantagens econômicas tendo em vista que os materiais suplementares que são utilizados para sua fabricação (argila calcinada e calcário) podem ser de qualidade inferior aos utilizados em outras indústrias (cerâmica, tintas, papel e cimenteira). No LC³, podem ser utilizadas argilas calcinadas com teores de caulinita da ordem de 40 a 60%, as quais não são adequadas para fabricação de tintas e cerâmicas, por exemplo. As argilas com teor acima de 80% de caulinita não são tão atraentes economicamente para a fabricação do LC³, pois apresentam custos mais elevados devido a menor disponibilidade sem ganho de resistência justificável. Da mesma forma, o fíler calcário pode ter conteúdo reduzido de cálcio, viabilizando o emprego de rochas calcárias não apropriadas para a produção do clínquer (KRISHNAN *et al.*, 2018c; SCRIVENER *et al.*, 2019c), como calcários dolomíticos (KRISHNAN *et al.*, 2018b; KRISHNAN, BISHNOI, 2018).

Observa-se na **Tabela 1**, para os estudos publicados entre 2014 a 2020¹ que a proporção mediana das matérias-primas empregadas para a produção do LC³, é de 50% de clínquer ou cimento, 30% de argila calcinada, 15% de calcário ou fíler e 5% de gipsita (LC³-50). Além disso percebe-se que a temperatura de calcinação das argilas está na faixa de 600 a 900° C, com mediana em 800 °C.

¹ Foram excluídos da tabela 1 os trabalhos que não continham as proporções das matérias-primas utilizadas na produção do LC³.

Tabela 1: Proporções da composição do cimento LC³ e temperaturas de calcinação das argilas de estudos da literatura.

Referência	Matéria-prima principal		Demais matérias-primas			Calcinação Argila (°C)
	Tipo	%	Sulfato de cálcio	Argila calcinada	Filler Calcário	
Bishnoi et al (2014)	clínquer	50	5	30	15	
Scrivener (2014)	cimento	50		30	15	700 - 800
Krishnan; Bishnoi (2015)	clínquer	50	5	30	15	800
Emmanuel; Haldar; Maity (2016)	clínquer	50	4	31	15	
Joseph; Bishnoi; Maity (2016)	clínquer	50	5	30	15	
Almenares-Reyes <i>et al.</i> (2016)	cimento	50		30	15	650 - 850
Akhlaghi et al (2017)	cimento	50	0 a 5	28 a 45	0 a 15	800
Dhandapani; Santhanam (2017)	cimento	55		30	15	
Avet; Boehm-Courjault; Scrivener (2019)	-	53,9	2	29,4	14,7	
Dhandapani et al (2018b)	cimento	50	4	31	15	600 - 800
Scrivener et al (2019)	cimento	55	3	30	15	600 - 850
Avet; Scrivener (2018b)	-	50,7	5,2	29,4	14,7	800
Gettu et al (2018)	clínquer	50	5	30	15	
Krishnan; Bishnoi (2018)	clínquer	50	4	31	15	
Krishnan et al (2018)	cimento	55		30	15	600 - 900
Maraghechi et al (2018)	-	50,6	5,3	29,4	14,7	800
Pillai et al (2019)	clínquer	50	4	31	15	
Scrivener et al (2018a)	clínquer	50	5	30	15	700 - 850
Shah et al (2018b)	cimento	50	4	31	15	
Krishnan; Emmanuel; Bishnoi (2019)	cimento	50	5	30	15	800
Maraghechi et al (2018)	clínquer	50	2	30	15	750 - 850
Mishra; Emmanuel; Bishnoi (2019)	clínquer	50	5 a 8	30	15	900
Reddy et al (2019)	cimento	50	5	30	15	700 - 800
Ston; Scrivener (2019)	cimento	50	5	30	15	750 - 850
Sui et al (2019)	-	53,9	1,96	29,41	14,71	800
Zunino; Scrivener (2019)	cimento	55	7	30	15	
Muzenda et al (2020)	cimento	50	5	30	15	
Marangu (2020)	clínquer	50	5	30	15	
Malacarne <i>et al</i> (2021)	clínquer	50	5	30	15	750
Estatística	Máximo	55,0	7,0	31,0	15,0	900,0
	Mínimo	50,0	2,0	29,4	14,7	800,0
	Desvio	1,9	1,2	0,5	0,1	37,8
	Média	51,0	4,4	30,1	15,0	814,3
	Mediana	50,0	5,0	30,0	15,0	800,0

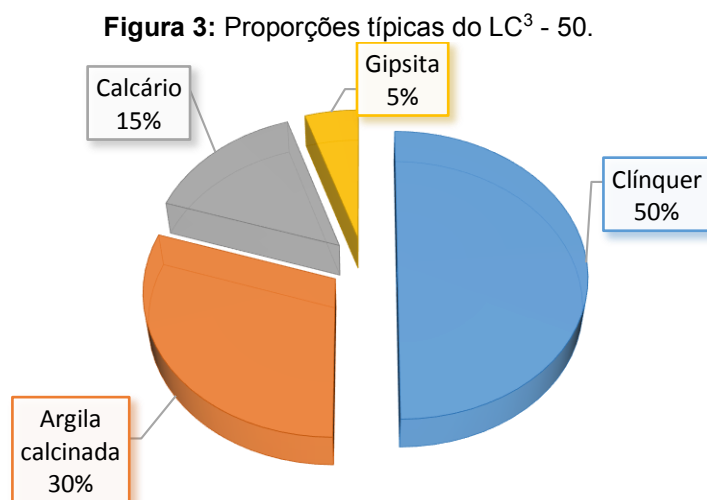
Outro fator importante é que o desempenho do LC³ não é comprometido com impurezas, sobretudo a dolomita, presentes nas rochas calcárias, pois como o calcário utilizado no LC³ não é calcinado, a dolomita não se transforma em periclásio, o qual poderia provocar problemas devido sua natureza expansiva. A dolomita no LC³ pode tornar a mistura ainda mais resistente (KRISHNAN *et al.*, 2018b; KRISHNAN, BISHNOI, 2018).

Segundo Scrivener *et al.* (2018), o LC³ possui quatro critérios indispensáveis que o torna viável, que são: matérias-primas de fácil acesso; baixo investimento de capital (ou seja, pode usar a mesma estrutura de fabricação de cimento); viabilidade econômica; e, viabilidade técnica. Para Antoni *et al.*, (2012) e Scrivener *et al.* (2018) a substituição de 50% do clínquer para fabricação do LC³ confere melhores características mecânicas e bons resultados em relação à durabilidade, como bom desempenho na presença de sulfatos, boa diminuição de RAS (reação álcali-sílica) com agregados reativos, excelente resistência à penetração de cloreto e carbonatação comparável a outros cimentos compostos.

Porém, há uma diminuição da trabalhabilidade do concreto com LC³. O uso de aditivos de superplastificantes (SP) e aditivos modificadores de viscosidade (VMA) são indicados (CHEN, Y. *et al.*, 2019; FERREIRO, HERFORT, DAMTOFT, 2017).

2.2 COMPOSIÇÃO E PRODUÇÃO

O LC³ – 50 é uma mistura composta por clínquer Portland, argila calcinada, fíler calcário e sulfato de cálcio (gipsita). Alguns trabalhos (**Tabela 1**) também utilizam a composição cimento tipo CP I (clínquer + gipsita), argila calcinada e calcário (**Figura 3**).

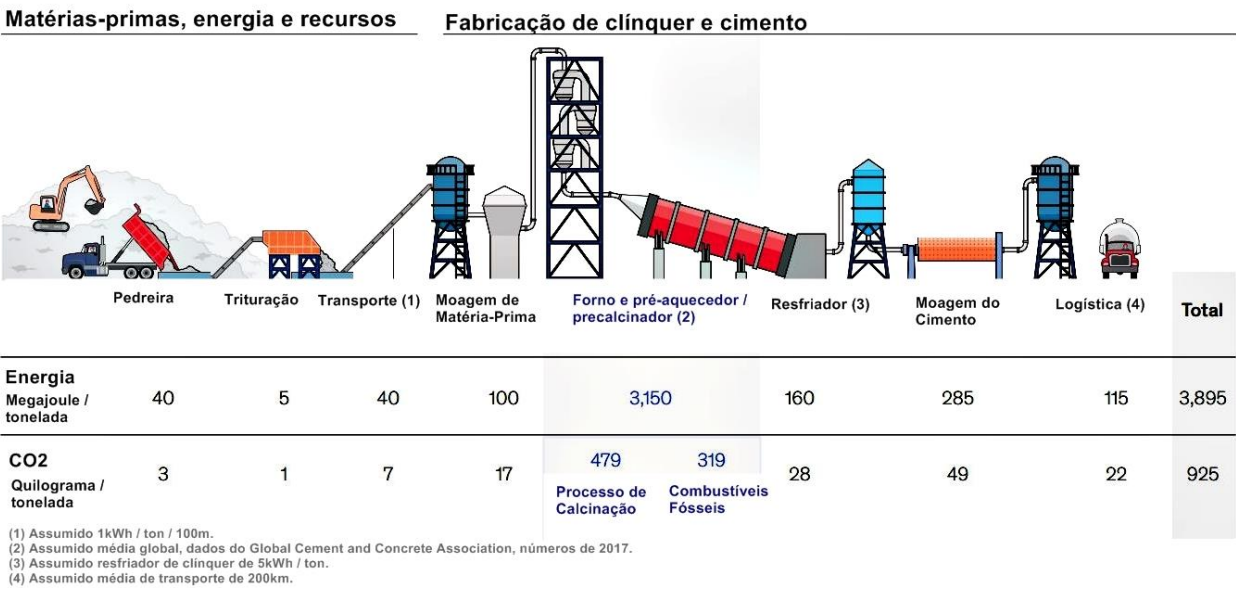


Fonte: Dados da **Tabela 1**, resultados da mediana

2.2.1 Clínquer Portland

As matérias-primas para a fabricação do clínquer Portland são a argila (20 a 25%) e o calcário (75 a 80%) que juntos devem possuir em sua composição química Óxido de Cálcio (CaO), Óxido de Silício (SiO₂), Óxido de Alumínio (Al₂O₃) e Óxido de Ferro (Fe₂O₃) (BATTAGIN, 2005). Segundo Hewlett e Liska (2019), a partir do calcário calcinado obtém-se o óxido de cálcio (CaO) o qual é fundamental para a fabricação do clínquer do cimento Portland. Com estas matérias-primas e a presença de calor (**Figura 4**), tem-se a fabricação do clínquer Portland. Após o resfriamento, o clínquer é moído em conjunto com o mineral gipsita, formando o cimento Portland (CP I)². A este cimento, conforme NBR (ABNT, 2018), são acrescidos fíleres, escória de alto forno e/ou cinza volante, obtendo-se os cimentos normalizados brasileiros (BATTAGIN, 2005; PINHO, FARIA, 2012).

Figura 4: Energia e emissões de CO₂ associadas às matérias-primas e à fabricação do clínquer e do cimento Portland.



Fonte: Tradução de Czigler *et al.*(2020).

Observa-se que no processo de fabricação do clínquer e do cimento Portland a maior parte das emissões de CO₂ são devido ao processo de calcinação do clínquer e à utilização dos combustíveis fósseis para aquecimento do forno.

² Aproximadamente 3 a 7% de gipsita deve ser utilizado. Caso contrário, o clínquer moído quando misturado com água endureceria imediatamente, sendo inviável para utilização prática (ABCP, 2002; PINHO, FARIA, 2012).

Conforme Mehta e Monteiro (2005), os dados dos resultados de análises químicas do cimento Portland são apresentados em termos de óxidos dos elementos presentes, ainda que o cimento constitua-se principalmente em vários compostos de cálcio. Os óxidos e compostos do clínquer são geralmente expressos de forma individual utilizando abreviaturas (**Tabela 2**).

Tabela 2: Componentes e compostos do clínquer do cimento Portland.

Óxidos	Abreviatura	Compostos	Abreviatura
CaO	C	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C_3S
SiO_2	S	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C_2S
Al_2O_3	A	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	C_3A
Fe_2O_3	F	$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	C_4AF
MgO	M	$4\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3$	$\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$
SO_3	\$	$3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_3\text{S}_2\text{H}_3$
H_2O	H	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}\$\text{H}_2$

Fonte: Mehta e Monteiro (2005)

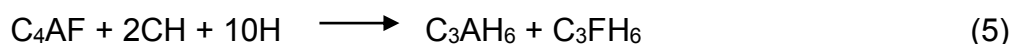
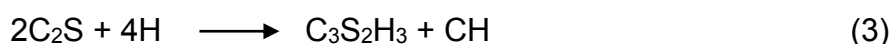
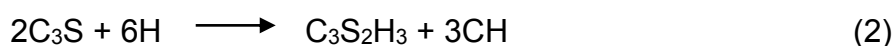
Os principais componentes químicos do clínquer (ou fases) e as quantidades destes compostos no cimento Portland comum estão apresentados na **Tabela 3**.

Tabela 3: Composição química do clínquer do cimento Portland.

Sigla	Nome	Proporção dos compostos (%)
C_3S	Silicato Tricálcico ou Alita	45 - 65
C_2S	Silicato Dicálcico ou Belita	10 - 30
C_3A	Aluminato Tricálcico ou Aluminato	6 - 12
C_4AF	Aluminoferrita Tetracálcico ou Ferrita	6 - 10

Fonte: Mehta e Monteiro (2014); Olliver e Vichot (2002) e Hewlett e Liska (2019).

O processo de hidratação do cimento Portland comum a partir dos seus principais compostos anidros presentes no clínquer (C_3S , C_2S , C_3A e C_4AF) pode ser representado, de forma simplificada e podendo haver variações entre os autores, pelas **Equações 2; 3; 4 e 5** (MEHTA, MONTEIRO, 2005; NEVILLE, 2011):

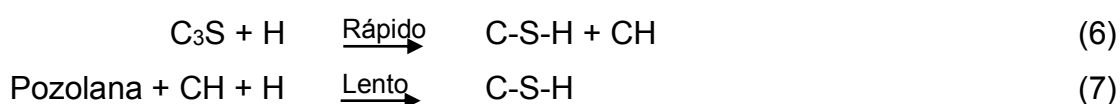


Para Hewlett e Liska (2019), no processo hidratação do OPC há uma dissolução dos compostos químicos do clínquer e de outros componentes não inertes, com reprecipitação formando três produtos de reação primários que são: C-S-H (silicato de cálcio hidratado); $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (hidróxido de cálcio ou CH ou Portlandita); AFm (monossulfoaluminato de cálcio hidratado), formado por meio do AFt / Etringita (trissulfoaluminato de cálcio hidratado).

A reação de C_3S e C_2S com a água formam predominantemente C-S-H, principal composto de hidratação, responsável pelo desenvolvimento da resistência e durabilidade. Também forma $\text{Ca}(\text{OH})_2$, responsável pela alcalinidade da matriz (NEVILLE, 2011). A reação de C_3A e C_4AF com a água e o sulfato de cálcio resultam principalmente AFt, onde: o “A” e “F” indicam respectivamente a presença de Al_2O_3 e Fe_2O_3 e o “t” indica três moles de sulfato de cálcio. Em cimentos contendo apenas clínquer e gipsita, quando o sulfato é consumido nas reações químicas, o AFt pode se redissolver e reformar como uma fase de AFm e o “m” indica um mol de sulfato de cálcio (HEWLETT, LISKA, 2019).

Segundo Scrivener et al (2019), em uma pasta de OPC, para uma relação água cimento (a/c) = 0,50, tem-se aproximadamente 60% de água e 40% de cimento, que quando hidratados totalmente (100%) se transformam em 80% de sólidos e 20% de água/poros. Após a hidratação o conteúdo da pasta fica em torno de 48% de C-S-H, 14% de CH, 4% de AFt (ettringita), 11% de AFm, 16% de poros, 3% anidro e 4% de outros compostos.

Nos cimentos com pozolanas as reações consomem o CH disponível formando C-S-H (AVET *et al.*, 2016; MARANGU, THIONG’O, WACHIRA, 2018). Segundo Mehta e Monteiro (2005), uma comparação entre a hidratação do cimento Portland comum (**Equação 6**) e o cimento Portland pozolânico (**Equação 7**) mostra as diferenças em seus comportamentos.



Em cimentos $\text{LC}^3\text{-50}$, quando o metacaulim é misturado no cimento Portland comum e a água é adicionada, nas primeiras horas até os 7 dias irá ocorrer a reação conforme **Equação 6**. Em idades maiores, a argila calcinada (que formou metacaulim) irá atuar como pozolana reagindo com o CH formado nas reações iniciais de hidratação (**Equação 6**), formando C-S-H (**Equação 7**). Com isso, o teor de CH da matriz diminui em

cimento com adições. O CH é chamado de reserva alcalina (quanto maior a quantidade maior a reserva).

2.2.2 Argilas Calcinadas

A pesquisa de Fernandez, Martirena e Scrivener (2011b), avaliou as argilas caulinita, illita e montmorilonita analisando o comportamento da calcinação na atividade pozolânica em materiais à base de cimento. Observou-se, nas argilas tipo cauliníticas, que devido a maior quantidade de grupos hidroxila (OH) elas possuem maior poder de ativação quando comparadas com as illitas e montmorilonitas. Isso também está vinculado à posição da hidroxila na estrutura molecular das argilas cauliníticas.

Quando calcinada, a caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ - dissilicato de alumínio hidratado), é altamente reativa devido sua composição química principal ser em média de 50 a 55% de SiO_2 e 40 a 45% de Al_2O_3 (POON, KOU, LAM, 2006). A composição química das argilas calcinadas podem ser verificadas pelo ensaio de FRX (Fluorescência de Raios-X) e DRX (Difração de Raio-X, pelo método de Rietveld) (AVET, SCRIVENER, 2018).

As argilas do tipo cauliníticas devem ser calcinadas em temperaturas entre 600 e 850°C (ver **Tabela 1**) para que haja a desidroxilação completa, formação da metacaulinita amorfa, que é altamente reativa (ALMENARES - REYES *et al.*, 2016; BERNAL *et al.*, 2017; FERNANDEZ, MARTIRENA, SCRIVENER, 2011; SCRIVENER *et al.*, 2019b).

O metacaulim reage com a Portlandita (CH) e mesmo com uma relação Ca/Si mais baixa há maior substituição de Alumínio (PUERTA-FALLA *et al.*, 2015; SIDDIQUE, KLAUS, 2009). Outro fator importante é que o metacaulim aumenta a produção silicato de cálcio hidratado (C-S-H) devido a reação pozolânica (**Equação 7**).

A composição variável do C-S-H, indicada pelos hifens existentes entre os compostos (BAZZONI, 2014; ROSSEN, LOTHENBACH, SCRIVENER, 2015) é influenciada pelos componentes da mistura (DAI, TRAN, SKIBSTED, 2014; DE WEERDT *et al.*, 2011a; DESCHNER *et al.*, 2012; DURDZIŃSKI *et al.*, 2017; KOCABA, 2009), pela constituição do clínquer (ROSSEN, SCRIVENER, 2017) e também pela relação água/aglomerante (BAZZONI, 2014). Em materiais cimentícios suplementares (SCMs) tais como escórias de alto forno, cinzas volantes e principalmente nas argilas calcinadas, os teores de alumínio (Al) são geralmente mais altos, devido a maior quantidade de silicatos de alumínio. Desta maneira o C-S-H pode receber a denominação de C-A-S-H para indicar a incorporação de

alumínio (ANTONI *et al.*, 2012; DESCHNER *et al.*, 2012; DURDZIŃSKI *et al.*, 2017; ROSSEN, SCRIVENER, 2017).

Além da temperatura de calcinação, as argila precisam apresentar um teor mínimo de caulinita em sua composição química que deve ser aproximadamente 40% para que o cimento LC³ obtenha boas propriedades mecânicas (ALUJAS *et al.*, 2015; AVET, 2017; AVET *et al.*, 2016; AVET, SCRIVENER, 2018; MARAGHECHI *et al.*, 2018; SCRIVENER *et al.*, 2019c). O teor de conteúdo de caulinita pode ser verificado por meio de análises termogravimétricas (TGA) com as argilas ainda cruas, analisando a desidroxilação que ocorre entre 400 e 650°C (FERNANDEZ, MARTIRENA, SCRIVENER, 2011; PTÁ, OPRAVIL, 2014; SCRIVENER *et al.*, 2019a), este método pode ser confirmado pelo ensaio de difração de raios-X (DRX) com as argilas calcinadas para uma análise comparativa (ALMENARES-REYES *et al.*, 2016; SCRIVENER *et al.*, 2015; TIRONI *et al.*, 2014).

O estudo de Bishnoi *et al.* (2014), demonstrou que existem muitas argilas com baixo teor de caulinita (aproximadamente 40%) que são consideradas como resíduos em outros processos industriais, que poderiam ser empregadas no LC³, sem a necessidade de exploração de novas jazidas. Somando-se a isto, Scrivener (2014), ressalta que como a temperatura de calcinação das argilas é em torno de 700 a 800 °C, o consumo de energia é muito menor quando comparado a produção do clínquer que é aproximadamente 1450°C. Na calcinação das argilas não existe liberação de CO₂ por descarbonatação. Esses aspectos, são de especial relevância para a produção de cimentos menos emissivos, pois a combinação entre calcário e argila calcinada (LC³) é uma opção promissora para diminuição das emissões de CO₂. Além disso, com custos baixos e com potencial de atender as demandas das perspectivas de aumento do uso do cimento, principalmente em países em fase de desenvolvimento.

2.2.3 Fíler Calcário

A substituição do clínquer do cimento Portland comum por agentes de preenchimento inertes, como o fíler calcário, é uma alternativa que recebe especial atenção (JUENGER, SNELLINGS, BERNAL, 2019; LOTHENBACH, SCRIVENER, HOOTON, 2011). O fíler calcário é uma adição mineral advindo da rocha calcária finamente moída, cuja utilização na produção do cimento no Brasil e mundialmente, demonstra bons resultados no desempenho (BATTAGIN, 2005). Em matrizes cimentícias, o fíler atua preenchendo os

espaços entre os grãos do cimento e dos agregados. No Brasil a NBR 16697 (ABNT, 2018), estabelece um limite de até 25% de adição de material carbonático (fíler calcário) em cimentos tipo CP II-F em outros tipos de cimento esta quantidade varia de 0 a 15%.

A combinação de calcário com outros SCMs em sistemas ternários de substituição de parte do clínquer Portland, demonstra efeitos sinérgicos entre estes materiais (ANTONI *et al.*, 2012; DE WEERDT *et al.*, 2011a; VANCE *et al.*, 2013). O aumento da área de superfície fornecida pelo fíler propicia locais de nucleação para o C-S-H e isso provavelmente é a causa do aumento das reações de hidratação nestes cimentos (BENTZ, 2005; BERODIER, SCRIVENER, 2014; BONAVENTI *et al.*, 2003; KUMAR *et al.*, 2013; OEY *et al.*, 2013; TIKKANEN, CWIRZEN; PENTTALA, 2014; YE *et al.*, 2007). O efeito de preenchimento dos pós finos também pode ser explicado pelo melhoramento do empacotamento das partículas (BERODIER, SCRIVENER, 2014). Os efeitos prejudiciais da diminuição do teor de clínquer do cimento Portland (diluição) nas propriedades de endurecimento pode ser compensado em partes pelo aumento das reações nas idades iniciais da hidratação do cimento (OEY *et al.*, 2013).

No sistema de adição de calcário ao cimento Portland comum, o calcário reage com o C_3A (aluminato) e a $Ca(OH)_2$ (Portlandita - CH) do cimento Portland e forma hemicarboaluminato (HC) que mais tarde se torna monocarboaluminato (MC) (WANG, *et al.*, 2018; ZAJAC *et al.*, 2014). Na hidratação, geralmente quando existe uma falta de carbonato de cálcio, forma-se principalmente hemicarboaluminato e quando tem bastante calcário forma-se monocarboaluminatos (MATSCHEI, LOTHENBACH, GLASSER, 2007b).

Desta maneira, a formação maior de monocarboaluminatos, quando o calcário é adicionado, de forma indireta estabilizam a etringita ($C_6A_3H_32$, que também é chamada de AFt) às custas do monossulfoaluminato (AFm), ou seja, a formação maior de monocarboaluminatos (MC) inibe que se forme mais monossulfoaluminato (AFm) fazendo com que a etringita (AFt) fique mais tempo no sistema (DAMIDOT *et al.*, 2011; DE WEERDT *et al.*, 2011a; LOTHENBACH *et al.*, 2008; SCRIVENER *et al.*, 2019c). Segundo Pelletier-Chaignat *et al.*, 2012, quando há quantidades suficientes de calcita, principal componente do fíler calcário, durante a hidratação, a etringita é estabilizada, porque o monocarboaluminato tende a ser estável quando comparado com o monossulfoaluminato. Porém, o calcário que é capaz de reagir com o C_3A é apenas 2 a 5% em massa, pois na produção do cimento Portland os conteúdos de aluminatos (C_3A e C_4AF) são regulados (LOTHENBACH *et al.*, 2008). Contudo, aumentando-se a quantidade dos aluminatos, (como ocorre em cimentos LC³ com a adição de argila calcinada) a quantidade de Alumínio (Al) também será maior, o

que eleva as reações do filer calcário e também o teor de substituição do cimento Portland (DE WEERDT *et al.*, 2011b; GONZÁLEZ-FONTEBOA *et al.*, 2017).

O alumínio excedente do metacaulim (produto da argila caulínica calcinada) reage com o calcário e forma carboaluminatos (BERNAL *et al.*, 2017). Na hidratação do cimento o metacaulim também pode reagir com o CH formando C-A-S-H e fases cristalinas hidratadas (AMER, EL-HOSEN, 2017). Quando a proporção de metacaulim para calcário é de 2:1 (substituição 30% de argila calcinada e 15% de calcário) a sinergia (interações químicas) entre estes compostos é melhor, o que leva ao refinamento dos poros que resulta na formação de C-S-H adicional, C-A-S-H e monocarboaluminatos (MC) que estabilizam a etringita, isso aumenta as resistências nestas misturas ternárias (ANTONI *et al.*, 2012). Calcários descartados nas jazidas da indústria de cimento podem ser utilizados fabricação do LC³, o que torna o processo fabril mais econômico e ambientalmente atrativo (BISHNOI, MAITY, 2020).

2.2.4 Sulfato de Cálcio

Para que seja possível o uso prático de materiais à base de cimento, há necessidade de se controlar a pega do cimento Portland por meio da adição de sulfato de cálcio no processo de moagem do clínquer (BATTAGIN, 2005; HEWLETT, LISKA, 2019). A quantidade necessária de sulfato de cálcio pode variar de acordo com a reatividade do C₃A, finura do cimento e a existência de álcalis, sendo necessário de 3 a 7% de adição (ABCP BT - 106, 2002; BATTAGIN, 2005; PINHO, FARIA, 2012). Conforme a literatura (HEWLETT, LISKA, 2019), no clínquer do cimento Portland podem ser encontrados vários tipos de sulfatos tais como os alcalinos (sulfato de sódio e sulfato de potássio), sulfato de cálcio, sulfatos mistos (cálcio e potássio). Além disso, após a fabricação do clínquer mais sulfato é adicionado nas formas de sulfato de cálcio (gipsita / CaSO₄. 2H₂O) ou anidrita (CaSO₄) e às vezes uma combinação de ambos.

Geralmente a falta de sulfato de cálcio no cimento Portland em presença de água leva ao endurecimento precoce da pasta e é classificado como pega rápida (processo irreversível), onde ocorre grande liberação de calor e a pasta não volta a consistência do início (BATTAGIN, 2005).

Conforme a **Tabela 1**, observa-se variações de 2 a 8% nas quantidades de sulfatos empregados no LC³ produzidos a partir do clínquer. Para os LC³ produzidos a partir do

cimento Portland, a variação foi por volta de 5 a 10%. Isso pode ser explicado, porque conforme Antoni *et al.* (2012), deve haver um ajuste no teor de sulfato para que não haja subsulfatação em cimentos que possuem quantidades relevantes de argila calcinadas finas, porque o nível da adição de gipsita exerce grande influência sobre as resistências iniciais das misturas. Por meio do ensaio de calorimetria isotérmica a quantidade de gipsita no cimento LC³ pode ser aprimorado regulando a posição relativa dos picos (BISHNOI, MAITY, 2018).

Recentemente, Zunino e Scrivener (2020) avaliam a necessidade do sulfato de cálcio adicional em cimentos LC³ para que não haja efeitos indesejáveis de subsulfatação e concluíram que não há correlação entre as fases do aluminato da argila calcinada e a quantidade de gipsita adicional necessária. Estes autores afirmam que a demanda maior pelo sulfato de cálcio em cimento LC³ depende da área de superfície específica que as adições de argila calcinada e calcário possuem nos sistemas LC³. Conforme estudo o C-S-H possui um mecanismo de adsorção de sulfato o que pode estar ligado ao efeito de preenchimento pelas adições de argila calcinada e calcário o que acelera o consumo do sulfato de cálcio presente na mistura.

2.2.5 Aditivos

Os aditivos superplastificantes regulam a fluidez de misturas à base de cimento, sendo fundamentais em cimentos com adições, pois a substituição por materiais cimentícios suplementares diminuem a trabalhabilidade (AKHLAGHI *et al.*, 2017), devido à maior área superficial das adições em relação ao cimento. Nestas misturas existe a necessidade de um aumento da relação água/ligante (a/l) para que a consistência seja mantida (ZHANG *et al.*, 2012). Para poder manter baixas a razão de água/ligante em concretos e obter a trabalhabilidade necessária é adicionado às misturas os superplastificantes que são agentes redutores de água de alto alcance. Dentre estes superplastificantes existentes, os chamados PCEs (Carboxilato Poli Éter ou Policarboxilato ou Policarboxílicos) apresentam uma capacidade de dispersão superior aos demais (BÜYÜKYA, TUZCU, ARAS, 2009; DUAN *et al.*, 2012; HABBABA, LANGE, PLANK, 2013). O aditivo mais utilizado nas misturas de LC³-50 é o superplastificante policarboxilato (PCE) que segundo a literatura (**Tabela 4**) é o mais indicado na presença de argila calcinada. Observa-se que o teor de aditivo empregado tem uma ampla variação, sendo necessário

avaliar a compatibilidade do aditivo e/ou ponto de saturação considerando os materiais utilizados no proporcionamento.

Tabela 4: Principais tipos de aditivos utilizados em LC³-50.

Referências	Aditivo		Base do LC ³		% Argila calcinada	% Fíler ou Calcário
	Tipo	% Teor	Material	% Teor		
Bishnoi <i>et al</i> (2014)	S-PCE		clínquer	50	30	15
Krishnan e Bishnoi (2015)	S		clínquer	50	30	15
Akhlaghi <i>et al</i> (2017)	S-PCE	0 - 1,5	cimento	50	28	15
Dhandapani <i>et al</i> (2018b)	S-PCE	0,02 - 1	cimento	50	31	15
Scrivener <i>et al</i> (2018)	S		clínquer	50	30	15
Avet e Scrivener (2018)	S-PC	máx.1,4	cimento	50,7	29,4	14,7
Avet; Li e Scrivener (2018)	S-PC	máx.1,4	cimento	53,9	29,4	14,7
Maraghechi <i>et al</i> (2018)	S-PC	0,6- 1,2	cimento	50,6	29,4	14,7
Gettu <i>et al</i> (2018)	S		clínquer	50	30	15
Favier e Scrivener (2018)	P				30	15
Pillai <i>et al</i> (2019)	S-PCE	0,2 - 1	clínquer	50	31	15
Sui <i>et al</i> (2019)	S	0,28	cimento	53,92	29,41	14,71
Ston e Scrivener (2019)	S-PCE	0 – 0,95	cimento	50	30	15
Yang <i>et al</i> (2020)	S-PCE	0,02 - 1			31	15
Dhandapani e Santhanam (2020)	S-PCE	0,02 - 1			31	15

*Siglas: S-PCE: Superplastificante éter policarboxilato S: Superplastificante PC: Policarboxilato: P: Plastificante

Segundo Bishnoi *et al.* (2014); Dhandapani *et al.* (2018b) e Pillai *et al.* (2019), para alcançar uma otimização na quantidade de superplastificante o *Slump* deve variar entre 75 a 120 mm em concretos. Em argamassas e pastas de LC³-50 para uma relação água/ligante em torno de 0,50 o superplastificante deve ser adicionado até atingir trabalhabilidade de 160 ± 20 mm em argamassas e 130 ± 20 mm em pastas, estes valores são obtidos por meio do ensaio de mini cone (ensaio de Kantro). Tais parâmetros são para que a trabalhabilidade seja similar ao do cimento Portland comum (MARAGHECHI *et al.*, 2018).

Destaca-se também que quanto maior teor de caulinita calcinada no LC³ maior a demanda de aditivo superplastificante. A adição de superplastificante atrasa o período de dormência no LC³-50. Em função do efeito fíler da argila calcinada e do calcário, a hidratação do C₃S aumenta nos cimentos LC³-50. A intensidade do pico de aluminato também é afetada pela argila calcinada e o pico aumenta com o teor de caulinita (AVET, SCRIVENER, 2018).

2.2.6 Resistência à Compressão

A elaboração e introdução no mercado de novos materiais cimentícios suplementares é essencial para o atendimento às demandas de produção e utilização voltadas à sustentabilidade do setor. No entanto, para que essa estratégia seja viável estes materiais quando adicionados ao cimento precisam apresentar nas idades iniciais bom desempenho mecânico. Este desempenho deve ser no mínimo similar ao do cimento Portland comum. Além disso, devem assegurar a durabilidade ao longo de vida útil (DHANDAPANI *et al.*, 2018b). O LC³ tem demonstrado que é capaz de atender tais exigências (BISHNOI *et al.*, 2014; EMMANUEL, HALDAR, MAITY, 2016). Antoni *et al.* (2012), relatam que o LC³-50 desenvolveu propriedades mecânicas superiores aos 7 e 28 dias quando comparado ao cimento Portland sem substituições.

A resistência à compressão de matrizes com LC³ foi verificada em vários estudos (ANTONI *et al.*, 2012; AVET, SCRIVENER, 2018; DHANDAPANI *et al.*, 2018b; MARAGHECHI *et al.*, 2018; SUI *et al.*, 2019), cujos resultados indicam semelhanças e até mesmo superioridade na resistência à compressão a partir dos 7 dias em comparação ao cimento Portland comum (OPC). Misturas de argilas calcinadas, com aproximadamente 40% de conteúdo de caulinita, apresentaram resistência à compressão equivalentes e/ou superiores às misturas com OPC (AVET, SCRIVENER, 2018; MARAGHECHI *et al.*, 2018).

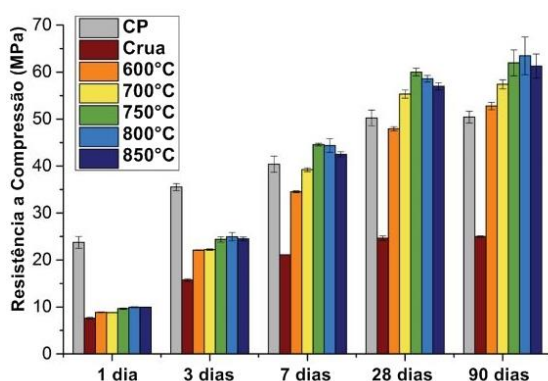
Avet (2017) relaciona argamassas produzidas com argila crua, argilas calcinadas em diferentes temperaturas e cimento Portland (CP) mostrando que a resistência à compressão melhora com o aumento do tempo de cura (**Figura 5**). O comportamento do LC³ é superior ao CP a partir dos 7 dias de cura quando as argilas foram calcinadas nas temperaturas de 750° C e 800°C.

Marangu (2020), constatou que a resistência à compressão do cimento LC³ é maior aos 2, 7 e 28 dias que a do PPC (Cimento Portland pozolânico) e ligeiramente menores que os cimentos Portland comum (OPC), para todos os fatores de água/cimento avaliados. Porém, em idades mais avançadas de cura (90 e 180 dias) tanto o LC³ como o PPC apresentam resistências à compressão maiores que o OPC, sendo o LC³ superior. Dhandapani *et al* (2018b) destacam que esse efeito pode ser atribuído às reações pozolânicas, que ocorrem em idades mais avançadas.

Já no estudo de Antoni *et al.* (2012), em idades avançadas as reações de metacaulim com calcário consomem quase todo o hidróxido de cálcio. Isso pode estar

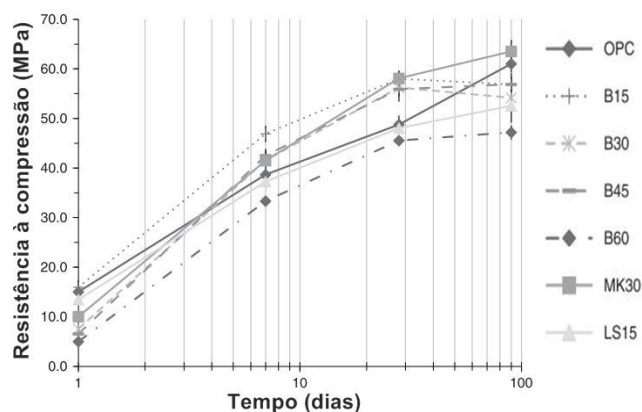
relacionado com uma pequena redução da resistência à compressão aos 91 dias em alguns cimentos LC³ (B15, B30) e pouco acréscimo em outros (B45 e B60), conforme **Figura 6**. Segundo Parashar e Bishnoi (2021), em sistemas LC³ com argilas calcinadas há maior teor de alumina, em comparação com o sistema de escória, isso parece reduzir sua hidratação e desenvolvimento de resistência a longo prazo.

Figura 5: Resistências à compressão do CP versus LC³-50 (50,3%).



Fonte: Traduzido de Avet (2017).

Figura 6: Resistência à compressão para OPC, LC³ (B)



Fonte: Traduzido de Antoni *et al.* (2012).

Estes resultados satisfatórios das propriedades mecânicas das misturas com LC³, sobretudo da resistência à compressão, se deve principalmente pelo efeito sinérgico entre a argila calcinada e o calcário que resulta em uma estrutura de poros mais refinada e à formação de carboaluminatos (ANTONI, 2013; ANTONI *et al.*, 2012; KRISHNAN, BISHNOI, 2018). Somando-se a isso, Kunther; Dai; Skibsted (2016) afirmam que o efeito sinérgico está associado ao calcário presente no cimento LC³ porque ele forma monocarboaluminato que estabiliza a etringita.

No OPC por exemplo a produção de hidróxido de cálcio corresponde a pelo menos 20%. Cimentos com SCMs, quando são hidratadas possuem a capacidade de consumir o CH produzido (reação pozolânica), formando os silicatos de cálcio hidratado (C-S-H) adicionais (MARANGU, THIONG'O, WACHIRA, 2019). Para Krishnan *et al.* (2018a), os bons resultados do LC³-50 em relação à resistência à compressão, podem ser atribuídos também à formação de C-A-S-H (aluminossilicato de cálcio hidratado) e C-A-H (aluminato de cálcio hidratado), pois estes hidratos também auxiliam o aumento da resistência à compressão.

2.2.7 Aspectos Gerais de Durabilidade

A capacidade de um material suportar a deterioração ao longo da sua vida útil é chamada de durabilidade, a qual, tem efeitos ambientais, de segurança e econômicos. A degradação dos materiais à base de cimento pode ser causada por processos químicos ou físicos. Entre os químicos pode-se citar o ataque de sulfatos; reação álcali-sílica; corrosão (concreto armado); ataque de ácido; entre outros. Os processos físicos podem ser abrasão; erosão; cavitação etc. (RICHARDSON, 2002).

Bishnoi e Maity (2018) afirmam que os materiais cimentícios com LC³ são menos permeáveis que os produzidos com PPC e OPC devido, em partes, ao refinamento dos poros (estrutura de poros menor), embora a porosidade total do LC³ seja um pouco maior que no OPC. O LC³ possui uma resistividade superficial maior que o OPC e PPC. Logo, em concretos produzidos com LC³ o índice de corrosão do aço é inferior. Somando-se a isto, por possuem um refinamento dos poros, são mais resistentes ao ingresso de cloreto. Com relação à carbonatação, o concreto de LC³ apresenta um comportamento parecido com outros cimentos com SCMs, cimentos com cinza volante e escórias de alto forno), quando as porcentagens de substituições do clínquer forem equivalentes.

Os cloretos são os principais responsáveis pela corrosão nas armaduras das estruturas de concreto o que leva a deterioração das mesmas e altos custos com reparos e manutenção (KOCH *et al.*, 2016; KOCH *et al.*, 2002). Os cimentos LC³-50 apresentam uma melhor resistência a entrada de cloretos em comparação ao OPC (DHANDAPANI *et al.*, 2018a; DHANDAPANI, SANTHANAM, 2020; MARAGHECHI *et al.*, 2018; PILLAI *et al.*, 2019; SHAH *et al.*, 2020; SUI *et al.*, 2019), devido principalmente à capacidade de ligação dos cloretos e ao refinamento dos poros (DHANDAPANI *et al.*, 2018a; MARAGHECHI *et al.*, 2018; SUI *et al.*, 2019).

Os cimentos LC³-50 possuem resistência ao ataque de Sulfato e às reações Álcali-Sílica (RAS) (BAGHBAN, MAHJOUB, 2020; FAVIER, SCRIVENER, 2018; TRÜMER, LUDWING, 2015; YAZICI, AREL, ANUK, 2014). Segundo Shi *et al.* (2019), a boa resistência ao ataque de sulfato é função da menor disponibilidade de cálcio para formação secundária de Etringita devido às reações pozolânicas e à diluição do clínquer Portland. Trümer, Ludwing (2015) e Yazici, Arel, Anuk (2014) atribuem o melhor desempenho dos cimentos LC³ ao ataque de Sulfatos e à RAS ao refinamento dos poros nestes cimentos.

A literatura (ANTONI, 2013; CORDOBA *et al.*, 2020; GAUR, SINGH, BISHNOI, 2020; SHAH *et al.*, 2018, 2020), relata que a o LC³ possui uma menor resistência à carbonatação

quando comparado ao OPC, devido a menor quantidade de Portlandita disponível em cimentos com substituições do clínquer. No LC³ as reações pozolânicas consomem o CH tornando o meio menos alcalino e propiciando a carbonatação.

Frequentemente a taxa de carbonatação em cimentos com SCMs é maior que no cimento Portland (PC), incluindo o LC³. O óxido de cálcio (CaO) do concreto controla a taxa de carbonatação. O CaO é o componente principal que liga o CO₂ do ambiente ao concreto. O teor inicial de CaO do concreto irá determinar a taxa de carbonatação (**Figura 7**). As misturas de cimento pozolânico (PPC30) foram elaboradas em sistemas binários, com 70% de cimento Portland (PC) e 30% de material pozolânico (argila calcinada, cinza volante e escória). O tipo de material pozolânico composição de PC e. Nos sistemas binários, observou-se que as amostras com argila calcinada que possuíam maior grau de pureza têm resistência à carbonatação levemente maior que as argilas de baixo grau (40 a 60% de caulinita). Entre os cimentos misturados (com SCMs) as resistências à carbonatação foram semelhantes. Em sistemas mistos, utilizando SCMs, a resistência a carbonatação pode ser melhorada fazendo-se uma boa cura do concreto antes da exposição ao CO₂ (**Figura 8**). Ainda, nota-se que a carbonatação possui uma grande relação com a porcentagem de umidade relativa (UR) do ambiente. A taxa de carbonatação é mais lenta em UR muito baixa ou muito alta. Assim, em lugares que o LC³ apresenta maior potencial para ser usado, países tropicais, ou em estruturas marinhas onde a UR é geralmente alta, a carbonatação pode não ser um problema (SCRIVENER *et al.*, 2019c).

Figura 7: Coeficientes de carbonatação para PC, LC³-50 e PPC-30 medidos no ambiente natural.

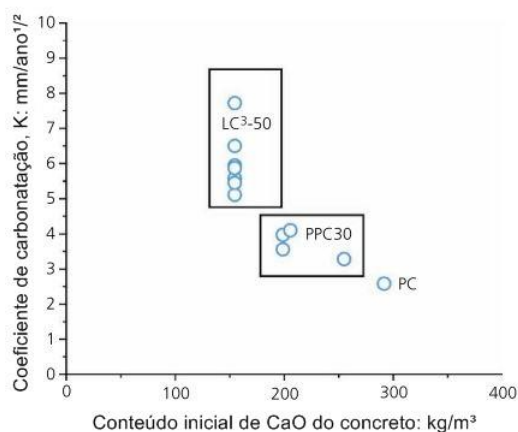
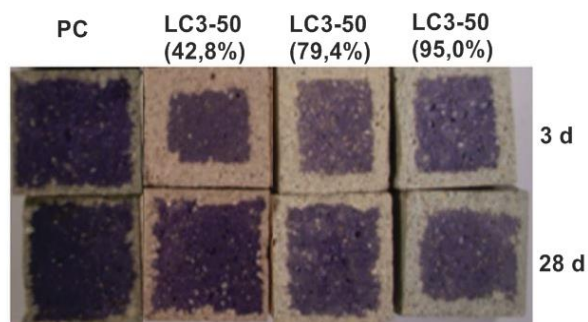


Figura 8: Argamassas LC³-50 e PC carbonatadas em um ambiente externo abrigado por 18 meses em diferentes UR em diferentes tempos de cura (3 e 28 dias).



Fonte: Traduzido de Scrivener *et al.* (2019c).

A carbonatação do hidróxido de cálcio reduz a porosidade nas matrizes cimentícias devido a diferença do volume molar entre o CH e o CaCO₃ formado (NGALA; PAGE, 1997;

VAGELIS G. PAPADAKIS AND MICHAEL N. FARDIS, 1991). Porém o efeito da carbonatação do C-S-H, na porosidade e microestrutura da pasta de cimento ainda não é bem conhecida (MORANDEAU, THIÉRY, DANGLA, 2014a; WU, YE, 2017). Observou-se uma redução no volume dos poros e refinamento da estrutura destes poros para OPC e cimento contendo SCMs em alguns estudos (ARANDIGOYEN *et al.*, 2006; CHINDAPRASIRT, RUKZON, 2009; NGALA, PAGE, 1997), enquanto outros apontaram aumento no diâmetro crítico dos poros e redução da porosidade na carbonatação em OPC (ANTONI, 2013; GARCÍA-GONZÁLEZ *et al.*, 2007; PHAM, 2014). Além disso, tanto as amostras com LC³ quanto as com OPC apresentaram um aumento do diâmetro dos poros quando carbonatados (SHAH, *et al.*, 2018; SHI *et al.*, 2016).

Segundo Khan, Nguyen e Castel (2019), pode ocorrer uma extensa carbonatação de C-S-H ou outras fases de hidratação (etringita, monocarboaluminato, AFm) em concretos à base de cimentos LC³ devido à baixa ou falta de CH, o que resulta em um aumento da porosidade e maior taxa de carbonatação nestes cimentos.

Conforme Antoni (2013), o maior consumo de CH pode indicar que há possibilidade de haver maior velocidade de carbonatação nestes cimentos, uma vez que tem-se uma baixa reserva alcalina na matriz cimentícia. Ainda, considerando o estudo de Antoni (2013), onde ele analisa a carbonatação acelerada e natural de compósitos com LC³ e os compara com cimento Portland comum, a carbonatação acelerada parece favorecer a formação de aragonita em lugar da calcita. Devido à diferença de densidade entre esses dois polimorfos (aragonita e calcita), há um aumento da porosidade na carbonatação acelerada em relação à carbonatação natural. Assim, a resistência à carbonatação dos LC³ é ligeiramente inferior à dos cimentos Portland, porém o desempenho de carbonatação natural parece satisfatório.

A permeabilidade da matriz nos cimentos hidratados com SCMs também é reduzida devido à formação de C-S-H secundário. Com a permeabilidade menor na matriz há uma diminuição na entrada de íons agressivos, como cloretos. Dependendo do tamanho, conectividade e grau de saturação dos poros do material a difusão do CO₂ pode tornar-se lenta (MARANGU, THIONG'O, WACHIRA, 2019). Somando-se a isso, a adição de argilas calcinadas aumentam a resistência à fissuração térmica devido ao menor calor de hidratação (MARANGU, THIONG'O, MUTHENGIA, 2018) o que resulta em elevação da durabilidade (MARANGU *et al.*, 2020).

Tanto as propriedades mecânicas como as de durabilidade são influenciadas pela porosidade e a estrutura dos poros do concreto endurecido (MEHTA, MONTEIRO, 2014). Fatores como a quantidade de materiais cimentícios suplementares (SCMs), relação água/ligante, velocidade das reações, grau de hidratação, cura, temperatura e produtos

hidratados com volumes eficientes, são responsáveis pelo desenvolvimento de uma rede de poros complexa no sistema cimentício. O desempenho pode melhorar com a adição de SCMs, pois as reações pozolânicas refinam a microestrutura dos poros (YU, YE, 2013). Também, densificam os poros (pelo refinamento) da pasta endurecida o que leva a menor permeabilidade nestas estruturas e, geralmente as torna mais duráveis (MARANGU, 2020; MARANGU, THIONG' O, MUTHENGIA, 2018).

Neste contexto, Scrivener; John e Gartner (2018) citam que, aproximadamente 90% das complicações relacionadas à durabilidade do concreto são devidas à corrosão das armaduras. Deste montante, o maior responsável é o ataque de cloretos e, em menor nível, a carbonatação. Além disso, apenas 25% do cimento é usado em concreto armado e uma parte pequena deste concreto está exposto a locais de alta agressividade. Logo, por estes motivos é um desperdício de recursos e de emissões de CO₂ a utilização do mesmo tipo de cimento para todo tipo de obra.

Sendo, assim, o LC³ pode ser empregado em situações em que apresenta melhor desempenho, que seriam ambientes com cloretos e sulfatos e em peças não armadas ou sem função estrutural. Para concretos com função estrutural em ambiente contendo CO₂ deve-se considerar a qualidade do concreto (baixa permeabilidade a gases) associado a um cobrimento adequado para as armaduras, ou o uso de armaduras não metálicas ou metálicas com proteção contra corrosão.

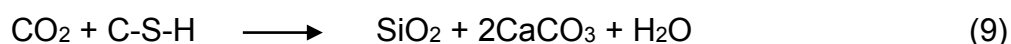
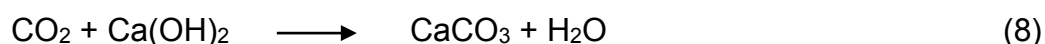
No contexto geral, o LC³ apresentou um desempenho semelhante e até superior com relação à durabilidade e resistência à compressão quando comparado com cimentos Portland comuns, mas um comportamento inferior em se tratando de resistência à carbonatação, porém ainda existem lacunas a serem esclarecidas. Conforme Bucher, Cyr, Escadeillas (2015) se o cobrimento de proteção de barras de aço forem consideradas, o comportamento dos concretos com SCMs, incluindo os com metacaulina, ainda são aceitáveis com relação a carbonatação tendo como base o cálculo realizado da profundidade de carbonatação destes cimentos por um período de exposição natural após 50 anos.

3 CARBONATAÇÃO E CAPTURA DE CO₂ EM MATERIAIS CIMENTÍCIOS

3.1 CARBONATAÇÃO EM MATERIAIS CIMENTÍCIOS

A carbonatação em materiais à base cimento Portland é dada por uma reação química entre o hidróxido de cálcio (Ca(OH)₂) e outros compostos hidratados, com o CO₂, formando carbonato de cálcio (CaCO₃) na presença água (POSSAN, 2010). Venkat Rao e Meena, (2017) afirmam que a carbonatação é uma reação dos produtos hidratados, especialmente CH e C-S-H, que estão dissolvidos na água dos poros com o CO₂ do ambiente.

A literatura expressa que na visão da termodinâmica há grande probabilidade que o CH seja mais propenso à carbonatação. Contudo o mais plausível é que o CH e o C-S-H carbonatem ao mesmo tempo (GLASSER, MATSCHEI, 2007; GROVES, RODWAY, RICHARDSON, 1990; VILLAIN, THIERY, PLATRET, 2007). Tendo em vista que há uma interação principalmente entre a Portlandita (CH) e o silicato de cálcio hidratado (C-S-H), que são produtos da hidratação, com o CO₂ dissolvido, as **Equações 8 e 9** expressam estas reações (MARANGU, THIONG'O, WACHIRA, 2019):



A formação do CaCO₃ (**Equação 8**) advém da carbonatação moderada que acontece na camada superficial de materiais cimentícios (LONG *et al.*, 2018). Esta camada carbonatada apresenta um refinamento dos poros que acontece devido à acumulação do carbonato de cálcio que foi produzido pela reação de carbonatação (**Equação 8**), no conjunto de poros da matriz da pasta de cimento hidratada (KHALIL, ANWAR, 2015). Em materiais à base de cimento, não armados, a reação de carbonatação pode ser considerada positiva, pois o produto desta reação (CaCO₃) apresenta maior volume que o Ca(OH)₂, isso faz com que haja um aumento na resistência porque os poros do concreto são preenchidos (POSSAN *et al.*, 2017). Além disso, o refinamento dos poros diminui a porosidade e aumenta a durabilidade dos materiais à base de cimento (KHALIL, ANWAR, 2015).

Sob outra perspectiva, pode acontecer uma redução da resistência dos materiais cimentícios quando o acesso de CO₂ excedente atinge o C-S-H (**Equação 9**), podendo causar sua degradação (LU *et al.*, 2018). Ainda, há uma redução do pH na solução dos

poros em função do consumo do OH presente no Ca(OH)_2 . No processo de carbonatação, e esta diminuição no pH pode conduzir à corrosão do aço em concretos armados (SHAH, BISHNOI, 2018), devido a perda da camada passiva (película protetora) das armaduras (PASUPATHY *et al.*, 2016).

A porosidade afeta a taxa de carbonatação a depender da resistência da pasta hidratada e/ou da relação água/aglomerante empregada. Contudo esta relação, devido ao uso crescente de cimentos com adições de materiais cimentícios suplementares, está ficando menos óbvia. Assim, o autor comenta que a utilização da resistência como parâmetro de controle é mais simples. Frequentemente a carbonatação está ligada ao fator água/cimento ou água/aglomerante, mas para este efeito o valor de k (coeficiente de carbonatação) deve estar ligado à resistência à compressão (LAGERBLAD, 2005).

Em concretos contendo SCMs, foi verificado uma relação plausível entre os coeficientes de carbonatação e as características químicas (reserva alcalina, pH e conteúdo alcalino total), mas não se verificou uma correlação especial entre as características físicas do concreto (porosidade e resistência à compressão) (SHAH, BISHNOI, 2018). Monteiro *et al.* (2012) afirmaram que o processo natural de carbonatação do concreto depende da difusão do CO_2 no concreto, e está associado tanto com características dos materiais como do ambiente de exposição. Shah e Bishnoi (2018) relatam que à medida que se eleva o nível de substituição do clínquer por SCMs acontece um aumento no coeficiente de carbonatação.

Em cimentos contendo pozolanas, as proporções entre CH e C-S-H são diferentes do OPC, com menor conteúdo de CH e mais conteúdo de C-S-H devido às reações pozolânicas que transformam uma parte do hidróxido de cálcio em C-S-H (SHAH *et al.*, 2018). Neste caso, o processo de carbonatação dependerá mais do C-S-H (LAGERBLAD, 2005), que também é um produto carbonatável (SHAH *et al.*, 2018). Isso se torna principalmente importante para que seja possível compreender a carbonatação em cimentos com SCMs e a influência das adições minerais, as quais são a cada dia mais comuns (LAGERBLAD, 2005; LOTHENBACH, SCRIVENER, HOOTON, 2011; MISHRA, EMMANUEL, BISHNOI, 2019).

Questões relacionadas à redução das emissões e à fixação de carbono devido à mineralização (carbonatação acelerada) de materiais à base de cimento, têm demandado a avaliação da carbonatação em cimentos com elevados teores de SCMs, como o LC^3 , tanto em matrizes nas primeiras idades de hidratação (cura carbônica) quanto em idades avançadas de hidratação (ciclo de vida), a fim de quantificar o potencial de captura de CO_2 .

3.2 CAPTURA, UTILIZAÇÃO E ESTOCAGEM DE CARBONO (CCUS)

As alterações climáticas podem ser reduzidas com a utilização de tecnologias como as de CCUS (do inglês, “*Carbon Capture, Utilization and Storage*”) (YAN; ZHANG, 2019). Atualmente, as extrações de CO₂ para uso industrial são feitas dos recursos naturais, desta forma, a implantação de tecnologias de captura e utilização de CO₂ (CCU – do inglês “*Carbon Capture and Utilization*”) oriundos de processos industriais conservaria estes recursos. Aliado a isso, há uma redução nas emissões de CO₂ quando aplicada a tecnologia de captura e armazenamento de carbono (CCS – do inglês “*Carbon Capture and Storage*”). A combinação destas duas tecnologias (CCU e CCS) pode trazer resultados importantes para a diminuição das emissões (GLOBAL CCS INSTITUTE, 2018; TAPIA *et al.*, 2018; VEGA *et al.*, 2020; YAN, ZHANG, 2019).

Para o IPCC (2005) CCS consiste em um processo que separa o CO₂ das indústrias e de outras fontes relacionadas com energia, o transporte para um espaço de armazenamento e isolamento. Já o CCUS segundo Lacy *et al.* (2013) é a captura do dióxido de carbono das indústrias, mas, além disso, ocorre a utilização do CO₂ em certos processos e o posterior armazenamento quando necessário.

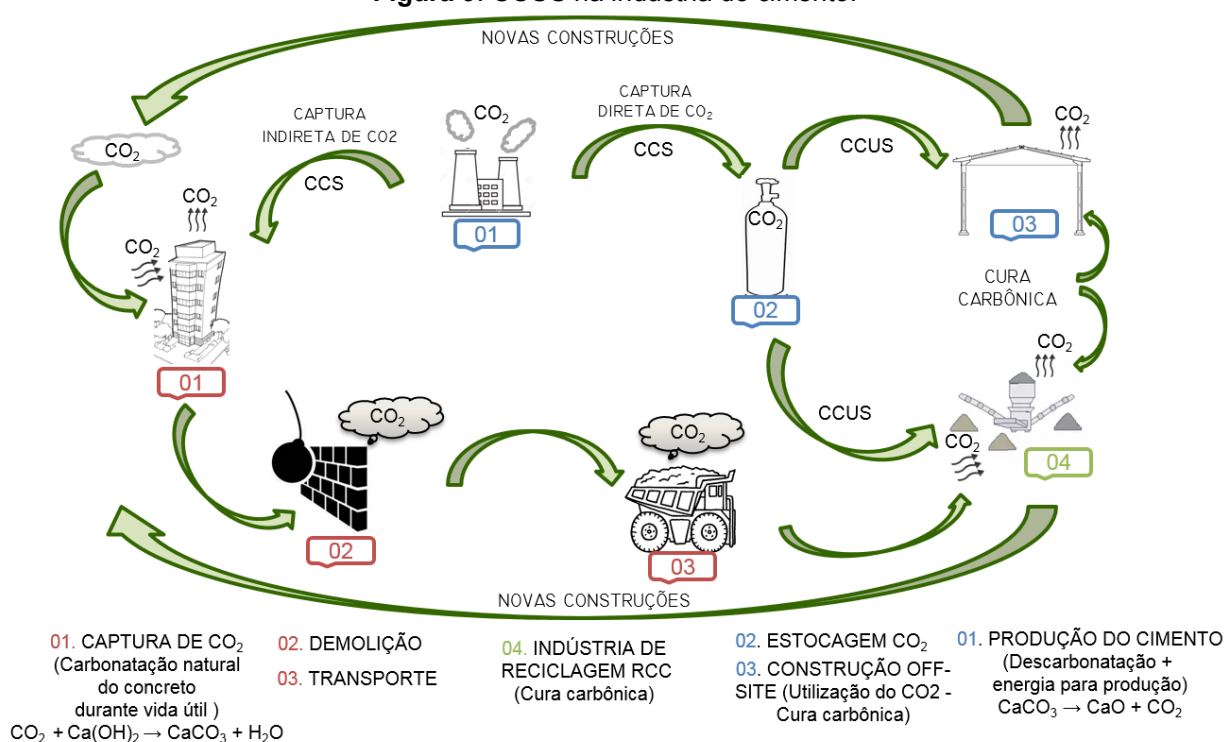
Em tecnologias CCUS, primeiramente o CO₂ é capturado dos gases liberados na combustão de combustíveis fósseis e purificado até apresentar um fluxo de CO₂ de alta pureza. Sequencialmente pode ser armazenado ou convertido em produtos de alto valor com benefícios econômicos, ambientais e sociais. Na estrutura do CCUS, o CO₂ pode ser utilizado de várias maneiras, principalmente carbonatação mineral e métodos físicos e químicos (ZHANG *et al.*, 2020). Dentre os produtos químicos ou mesmo combustíveis que podem ser feitos a partir do uso de CO₂ destacam-se: ureia, ácido fórmico, metanol, carbonatos cíclicos e ácido salicílico (BRANCO, BRITO, FERREIRA, 2020; MEUNIER *et al.*, 2020). O desenvolvimento de novas tecnologias propiciará que novos produtos sejam desenvolvidos a partir do CO₂ capturado em processos industriais.

A captura de CO₂ pode ser dividida em dois tipos: direto e indireto. O direto origina o sequestro do dióxido carbono dos processos industriais e de processos ligados ao consumo e / ou geração de energia antes mesmo que o CO₂ atinja a atmosfera. Neste tipo de captura, o CO₂ pode ser retirado de indústrias cimenteiras, siderúrgicas, refinarias de petróleo, entre outras, devendo ser armazenado de forma segura. O CO₂ armazenado pode ser utilizado para processos industriais ou injetado em formações geológicas, entre outros. O tipo de sequestro indireto são processos naturais, tais como a fotossíntese e a

carbonatação de materiais cimentícios, onde a captura CO_2 é feita após o gás ser emitido na atmosfera. Na fotossíntese, no período de crescimento dos vegetais o dióxido de carbono é absorvido por sua biomassa. Na carbonatação de materiais fabricados com cimento e cal, o sequestro ocorre durante a vida útil das construções e também após a sua demolição (COSTA, 2009; POSSAN, 2019; POSSAN *et al.*, 2017).

A captura e armazenamento de CO_2 (CCS), foi apresentada pelas autoridades internacionais de energia em 2009 como alternativa principal para diminuição da liberação de carbono na atmosfera. Devido a maiores investimentos em pesquisas, inclusive pela indústria do cimento, esta tecnologia obteve grande melhora a partir de 2009. Estudos também estão em andamento para utilizar o CO_2 capturado (CCUS), porém o processo de utilização do carbono ainda é caro e como a maior parte do cimento será utilizado em países em fase de desenvolvimento existe a necessidade de menores custos na implantação destas tecnologias de CCS e CCUS (SCRIVENER, JOHN, GARTNER, 2018). Os processos de CCS e CCUS aplicadas a indústria do cimento até o momento estão esquematizadas na **Figura 9**.

Figura 9: CCUS na indústria do cimento.



A tecnologia de CCUS na indústria cimenteira, consiste na captura direta do CO_2 emitido na produção do clínquer e sua utilização posterior por injeção do gás em materiais à base de cimento. Esta utilização pode ocorrer em processos de cura carbônica de

elementos pré-moldados ou no tratamento de agregados reciclados de construção e demolição (POSSAN, 2019).

Segundo Zhang *et al.* (2020), o dióxido de carbono também pode ser utilizado nos processos de mineralização (chamados de carbonatação acelerada) que é uma reação termodinamicamente favorável. Neste processo, há formação de precipitados de carbonato e formação de outros produtos. Os processos de mineralização de CO₂ podem utilizar várias matérias-primas, como minérios de silicato natural e resíduos sólidos alcalinos. Para Ben Ghacham *et al.* (2015) e Meng, Ling e Mo (2018), os resíduos sólidos alcalinos disponíveis incluem resíduos de cimento e concreto. Conforme Pei *et al.* (2017), a mineralização pode ser alcançada por meio de quatro abordagens principais: (i) carbonatação direta; (ii) carbonatação indireta; (iii) cura por carbonatação, e (iv) mineralização eletroquímica.

Pesquisas para a implementação de tecnologias de captura e estocagem de carbono na indústria cimenteira ainda são escassas (GARCÍA-GUSANO *et al.*, 2015), existindo várias em desenvolvimento, tais como: o processo de pós-combustão, processo de combustão e processo de armazenamento. Contudo, o custo elevado destas faz com que haja uma resistência na aplicação pelas indústrias de cimento, tendo em vista que os valores de implantação podem chegar a duas (2) vezes mais que o custo de uma fábrica de cimento nova. Estes valores estimados poderiam ser diminuídos por meio de mais pesquisas e desenvolvimento (CSI / ECRA, 2017).

A redução em grande escala das emissões vindas das indústrias depende também da tecnologia de captura de carbono, armazenamento ou utilização (CCUS) (ADAMU, RUSSO-ABEGÃO, BOODHOO, 2020; LIN, JIA, 2019; MIDDLETON *et al.*, 2020). Conforme Xu, Yi e Fan (2016), embora, a longo prazo, a aplicação da tecnologia de captura, utilização e sequestro (ou armazenamento) de carbono (CCUS) torne o custo da redução das emissões mais alto, ainda assim, pode promover aproximadamente 38,2% a 42,4% do total de redução de emissões de CO₂, demonstrado enorme interferência.

Neste sentido, a cura carbônica por processo de carbonatação acelerada pode ser considerada um processo de captura de CO₂ aliada ao uso do dióxido de carbono recuperado das indústrias cimenteiras o que permitiria a reciclagem do CO₂ emitido e armazenado (POSSAN, 2019; ROSTAMI *et al.*, 2012; SHAO, MIRZA, WU, 2006).

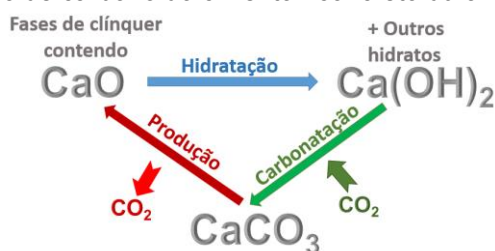
Os materiais cimentícios, durante as reações de carbonatação que ocorrem naturalmente quando expostos ao ambiente, absorvem CO₂, mas este processo ainda não é considerado na análise do balanço entre absorção/emissão dos materiais à base de

cimento (CHO *et al.*, 2015; LAGERBLAD, 2005; XI *et al.*, 2016). Ainda existem divergências quanto à efetividade da captura de CO₂ pela carbonatação de materiais cimentícios, além disso, pouco conhecimento e divulgação sobre o assunto. No entanto, existe atualmente uma solicitação de inclusão deste processo como medida compensatória no balanço das emissões da indústria cimentícia tramitando junto ao IPPC da Associação Europeia do Cimento (POSSAN, 2019).

Desta forma, quando este processo de captura de CO₂ por materiais cimentícios é conhecido, o concreto pode ser especificado pelo desempenho, utilizando a quantidade mínima necessária de cimento Portland, levando em conta a durabilidade. Somando-se a isso, a absorção do CO₂ atmosférico pelas estruturas de concreto e de materiais cimentícios durante a vida útil das construções pode resultar em um equilíbrio com as emissões vindouras da fabricação do cimento (POSSAN, FELIX, THOMAZ, 2016).

Conforme o estudo de Xi *et al.* (2016), a estimativa de captura de CO₂ acumulada dos materiais cimentícios ao longo do seu ciclo de vida no período de 1930 a 2013 é aproximadamente 4,5 GtC o que representa, em um mesmo período e desconsiderando as emissões devido ao uso de combustíveis fósseis, uma compensação de 43% do dióxido de carbono emitido pela produção do cimento. Segundo Yang, Seo e Tae (2014), considerando um ciclo de vida de 100 anos (vida útil de 40 anos e tempo para reciclagem 60 anos) o sequestro de CO₂ da produção do cimento fica em torno de 18 a 21% do dióxido de carbono liberado. Para Pade e Guimarães (2007), quando o ciclo de vida (vida útil + período de demolição) é considerado na carbonatação de materiais cimentícios, mais de 50% do carbono liberado na atmosfera na produção do clínquer do cimento é reabsorvido pelo processo de carbonatação, conforme representação na **Figura 10**.

Figura 10: O ciclo de carbono do cimento / concreto durante o ciclo de vida.



Fonte: Scrivener; John; Gartner, (2018).

Como o principal composto reagente na carbonatação em materiais à base de cimento é a Portlandita (CH), pode-se esperar que aplicações com SCMs apresentem uma tendência a fixar menos carbono, pois geralmente possuem menor quantidade de CH. A carbonatação

também é determinada por aspectos físicos do material hidratado, especialmente pela porosidade e pela permeabilidade, que poderá facilitar a entrada de CO_2 atmosférico e, conseqüentemente, aumentar a taxa de carbonatação (PACHECO TORRAL et al., 2012). Portanto, tendo em vista a perspectiva de menor reserva alcalina em cimentos LC^3 e que a fixação de carbono (carbonatação) depende principalmente do conteúdo de CH na matriz cimentícia, nestes compósitos o CO_2 encontrará pouco material disponível para reagir e ingressará rapidamente para o interior do material. Como ocorrerão poucas reações químicas, a captura de CO_2 (fixação do carbono) em cimentos LC^3 provavelmente será menor que em cimentos Portland comuns. Contudo, as emissões de produção deste material são menores, conforme indicado pela literatura (GETTU et al., 2019; MARTIRENA, SCRIVENER, 2018; PILLAI et al., 2019). Assim, faz-se necessário avaliar o desempenho destes cimentos no balanço de emissões, que é a diferença entre as emissões da produção do material subtraindo-se o carbono fixado devido à reação de carbonatação, tendo em vista a lacuna existente neste assunto.

3.3 FATORES QUE AFETAM A CARBONATAÇÃO E A CAPTURA DE CO_2

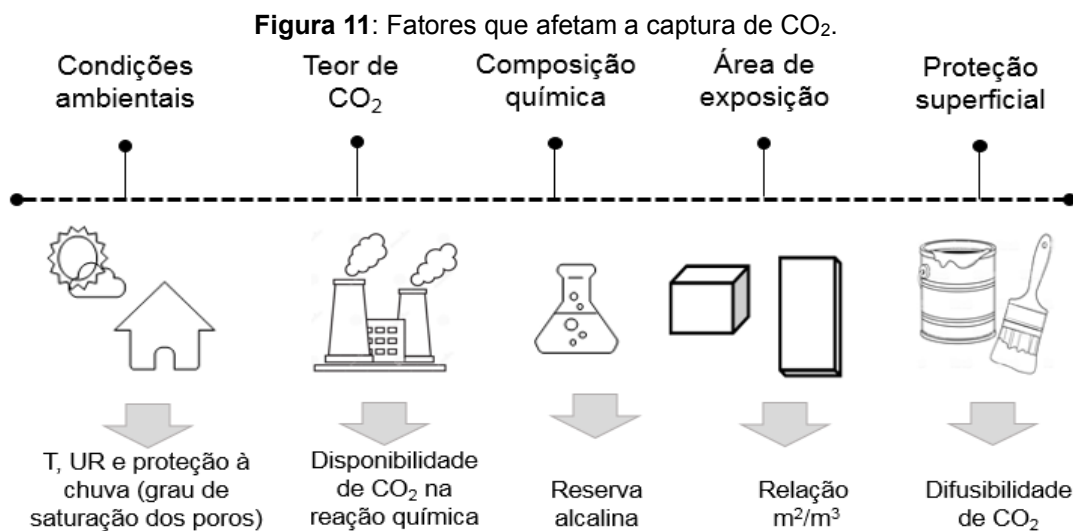
Marangu, Thiong'o e Wachira (2019) citam a umidade relativa, a concentração de dióxido de carbono, o tipo de cimento, a porosidade e a concentração de Portlandita (CH) como fatores que afetam a resistência à carbonatação. Papadakis, Vayenas e Fardis, (1991b), afirmam que a carbonatação do concreto depende dos seguintes processos físico-químicos:

- Reações químicas a partir dos quais os materiais são produzidos;
- Difusão do dióxido de carbono atmosférico na fase gasosa dos poros do concreto;
- Dissolução do hidróxido de cálcio sólido na água dos poros e a difusão do hidróxido de cálcio dissolvido na fase aquosa dos poros;
- Dissolução de dióxido de carbono na água dos poros e sua reação com hidróxido de cálcio dissolvido;
- Reação do CO_2 com os outros constituintes sólidos carbonatáveis da pasta de cimento endurecida;
- Redução do volume dos poros devido aos produtos sólidos da hidratação e carbonatação;

- Condensação de vapor d'água nas paredes de poros do concreto, em equilíbrio com as condições de temperatura ambiente e umidade relativa.

No que se refere à captura de CO₂ em materiais cimentícios, Possan (2019) destaca que os fatores de influência são (**Figura 11**):

- As condições ambientais, dada pela temperatura (T), umidade relativa (UR) e proteção à chuva que interferem no grau de saturação dos poros;
- O teor de CO₂ ao que a amostra será exposta afeta a disponibilidade de CO₂ na reação química;
- Composição química do material, especialmente a reserva alcalina;
- A área de exposição considerando a relação área / volume, e;
- A proteção artificial que interfere na difusibilidade de CO₂.



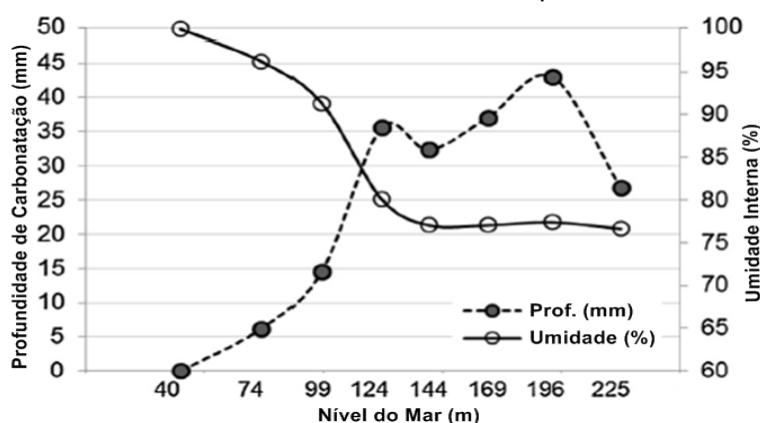
Fonte: Adaptado de Possan (2019).

3.3.1 Condições Ambientais

A carbonatação inicia de forma progressiva através da parte externa dos materiais cimentícios expostos ao CO₂. A taxa de carbonatação é decrescente, pois o CO₂ necessita difundir-se por meio dos poros e pela parte já carbonatada da zona superficial. Quando os poros das pastas de cimento estão preenchidas com água essa difusão é 4 vezes mais lenta do que a no ar. No entanto, quando a água presente nos poros do material não é suficiente, o CO₂ não reage com os compostos hidratados do cimento e continua na forma gasosa (NEVILLE, 2011).

Logo a taxa de carbonatação depende da umidade interna do material (grau de saturação dos poros) e da camada superficial já carbonatada. Possan *et al.* (2017), comprovaram por meio de medições da umidade interna do concreto em estrutura real (barragem) submetida a ação do CO_2 por 35 anos, que a difusão de CO_2 de pendente do grau de saturação dos poros do material. Na região da estrutura onde a umidade interna é 100% não há carbonatação. Conforme a umidade interna do concreto diminui, a profundidade de carbonatação aumenta (**Figura 12**). A partir do nível acima do solo (cota 144) a umidade interna do concreto se torna constante (em torno de 75%) e as características físico-químicas do material (porosidade, reserva alcalina etc.) passam a ter maior influência na difusão de CO_2 . Neville (2011) cita que a maior taxa de carbonatação acontece quando a umidade relativa está entre 50 e 70%. O autor destaca que em superfícies do concreto onde a umidade é variável, há uma diminuição da taxa de carbonatação, pois a difusão do CO_2 pelos poros saturados desacelera.

Figura 12: Efeito da umidade interna do concreto na profundidade de carbonatação.



Fonte: Traduzido de Possan *et al.* (2017).

Galan, Mora e Sanjuan (2010) por meio de estudo experimental afirmam que o avanço da frente de carbonatação e a quantidade de CO_2 combinada dependem principalmente da umidade. Neste estudo, as amostras submetidas a carbonatação natural apresentaram, no primeiro ano de exposição, menores quantidades de CO_2 combinada e profundidade de carbonatação no ambiente interno quando comparadas ao ambiente externo. Assim, a concentração de CO_2 maior no interior não está diretamente ligado a um maior sequestro de CO_2 . Principalmente umidade relativa e outros parâmetros parecem ter maior influência.

Porém, Neville (2011), destaca que o desenvolvimento da taxa de carbonatação aumenta consideravelmente nas partes da estrutura que estão protegidas da chuva. Logo, as taxas de carbonatação podem ser grandes no interior dos edifícios, mas isso não causa corrosão das armaduras a não ser que o concreto carbonatado seja exposto a umidade excessiva, como infiltrações que alcancem a zona interna carbonatada.

3.3.2 Teor de CO₂

A carbonatação natural (não acelerada) dos materiais à base de cimento depende principalmente do teor de CO₂ na atmosfera, desta forma, o aumento crescente deste teor no ambiente pode influenciar a profundidade de carbonatação (PARROTT, 1987). A atual média mundial da concentração do CO₂ no ar conforme o Observatório Mauna Loa, Hawaii, baseado em medições feitas localmente, é de aproximadamente 416 ppm (partes por milhão) (SCRIPPS UCSD, 2021). A concentração do CO₂ no ar pode variar entre 0,015% até aproximadamente 1%, conforme o local de exposição, tais como: ambiente externo, interno, protegido, desprotegido, tipo de ambiente: garagem, centros urbanos, zona industrial, campo aberto, entre outros (PAULETTI, 2004; POSSAN, 2010).

Na carbonatação acelerada as concentrações de CO₂ adotadas são diversas variando de 1% até 100% (GERVAIS *et al.*, 2004; JOHANNESSON, UTGENANNT, 2001; SANJUÁN, DEL OLMO, 2001; VAN GERVEN *et al.*, 2004). Segundo Pauletti (2004), o teor de dióxido de carbono é dado frequentemente pelo volume do gás dentro da câmara de ensaio. Quando os teores de CO₂ são de 100% as câmaras estão saturadas e em geral o volume de CO₂ injetado é igual ao volume da câmara.

Nos processos de carbonatação acelerada para avaliação do comportamento dos materiais à base de cimento quanto à cura carbônica as concentrações de CO₂ variam de 5% a 100% (JANG, LEE, 2016; NEVES JUNIOR *et al.*, 2015b; NEVES JUNIOR, 2019; WANG *et al.*, 2017). Conforme Zhang, Ghouleh e Shao (2017), a instalação de processos para cura carbônica em concreto pré-moldado projetados para funcionarem junto às indústrias para captura do CO₂ emitido e utilização deste gás eliminariam custos da captura de CO₂, armazenamento e transporte e ainda já seria feita a utilização deste gás (CCS e CCU). Porém, este gás que é emitido pelos processos industriais de combustão geralmente possuem uma concentração de CO₂ menor (15 a 20% de pureza) em comparação com o fabricado industrialmente CO₂ puro (pureza em torno de 99,9%). E isto pode afetar os processos de carbonatação acelerada.

Os parâmetros em ensaios acelerados de carbonatação em LC³ possuem uma variação na concentração de dióxido de carbono entre 1; 3 e 10%, a temperatura entre 20 e 27°C, a umidade relativa entre 53 a 65%. O tempo da carbonatação acelerada variou entre 28 e 90 dias e em alguns estudos em pastas e argamassas, a medida do tempo de carbonatação não foi definido sendo finalizado conforme a medição da estabilização do peso das amostras. Os períodos de cura variaram de 7 a 120 dias, mas a maioria adotou cura de 28 dias. Nos ensaios naturais os tempos variaram bastante entre 28 dias a 3 anos de exposição ao ambiente com CO₂ (ANTONI, 2013; CORDOBA *et al.*, 2020; DÍAZ *et al.*, 2018; GAUR, SINGH, BISHNOI, 2020; KHAN, NGUYEN, CASTEL, 2018; ROZIERE *et al.*, 2020; SHAH *et al.*, 2018; SHI *et al.*, 2016).

3.3.3 Composição Química

O comportamento dos cimentos contendo substituições de clínquer por SCMs foi largamente estudado, mas as bases de comparações são variadas, o que dificulta a comparação e generalização dos resultados. Assim, é importante uma avaliação das características da carbonatação da combinação específica das misturas utilizadas. Em cimentos com SCMs há um consumo da Portlandita (CH) e com isso um conteúdo menor deste composto na pasta de cimento endurecida e assim é necessário uma menor quantidade de CO₂ para reagir com o CH e formar CaCO₃ (NEVILLE, 2011). Quando a quantidade de Portlandita na pasta de cimento endurecida é menor a carbonatação se torna maior (BIER, 1986). Assim, de maneira geral em cimentos com substituições de clínquer por SCMs a carbonatação é mais rápida. Porém, se estrutura dos poros na pasta endurecida for mais densa (refinamento) a difusibilidade de CO₂ é reduzida e desta forma a carbonatação pode se tornar mais lenta (NEVILLE, 2011).

O tipo de cimento utilizado influencia de formas distintas a resistência à carbonatação (quantidade combinada e profundidade carbonatada), isso está associado à quantidade de clínquer e o tipo de adição em função do volume de concreto (m³). Geralmente quanto mais clínquer maior a quantidade de CaO e desta forma mais material propício a carbonatar. Quando se substitui o clínquer por SCMs a relação água/clínquer aumenta, então é importante saber a contribuição do teor CaO desta adição. Frequentemente é observado que quanto maior o CaO maior será a quantidade de CO₂ absorvida e menor a profundidade de carbonatação. Assim, o tipo de cimento e as condições ambientais da carbonatação possuem uma dependência combinada e é importante observar as exceções (GALAN, MORA, SANJUAN, 2010).

3.3.4 Área de Exposição e Volume de Material (Relação m^2/m^3)

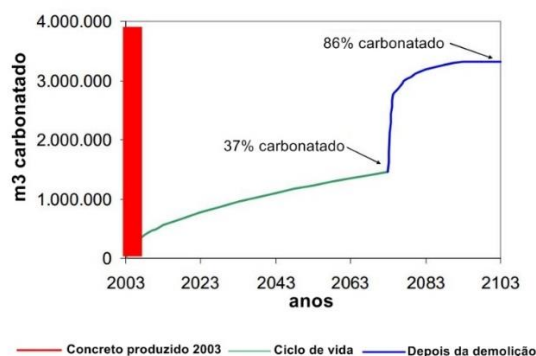
Na carbonatação natural o principal parâmetro para o cálculo da captura de dióxido de carbono em materiais cimentícios durante o ciclo de vida é a relação m^2/m^3 , porque a carbonatação ocorre da parte externa do material para o interior do mesmo. Esta relação representa a área (m^2) de um elemento exposto ao CO_2 em 1 m^3 de argamassa ou concreto. Desta forma, 1 m^3 de argamassa pode revestir uma área de 50 m^2 , caso a espessura da argamassa de revestimento seja de aproximadamente 20 mm, mas caso esta espessura seja maior a área da superfície será menor. Em elementos estruturais esta relação m^2/m^3 é bem menor, porque são elementos com espessuras bem maiores (vigas e pilares). Assim, quanto menor a área de exposição ao CO_2 , menor será a captura de carbono (POSSAN, 2019).

Pommer e Pade (2005) mencionam que a geometria dos produtos da demolição é importante para determinar a área de superfície que podem carbonatar. Os componentes das estruturas e vedação, tais como: lajes, vigas, pilares e paredes são grandes e planos e descritos pelo volume total e espessura.

A maior parte das estruturas de concreto serão demolidas e depois trituradas, este processo tornará as superfícies expostas ao CO_2 muito maiores incluindo as partes internas que ainda não carbonataram. Além disso, haverá a formação de grande quantidade de pó de pastas de cimento com grande área exposta. Estes fatores aumentam significativamente a captura do CO_2 . Neste caso, a carbonatação irá depender do local de exposição em que o concreto triturado ficará, mas é provável que uma grande quantidade de concreto, devido a área superficial maior, irá carbonatar antes mesmo de ser reusado (LAGERBLAD, 2005).

Nielsen e Glavind (2007) relatam que na Dinamarca há uma perspectiva que os elementos cimentícios carbonatem rapidamente após a fase de demolição devido ao aumento da superfície específica. A **Figura 13** indica a captação dinamarquesa de CO_2 em perspectiva de 100 anos conforme Pade e Guimaraes (2007).

Figura 13: Perspectiva de 100 anos de captação dinamarquesa de CO₂.



Fonte: Traduzido de Nielsen e Glavind (2007).

A coluna vermelha indica o CO₂ emitido durante a calcinação na Dinamarca. Sendo de grande importância a trituração em tamanhos pequenos destes resíduos após a demolição para maior capacidade de absorção de CO₂.

3.3.5 Proteção Superficial

Segundo Roy, Northwood e Poh (1996) e Huang, Chang e Liang (2012), a aplicação de materiais de acabamento superficial (revestimento ou camada) pode retardar a carbonatação do concreto. Entre eles, o reboco, resinas sintéticas e materiais de acabamento, como a cerâmica e em menor escala as tintas decorativas.

No estudo de Lo *et al.* (2016), amostras foram submetidas a carbonatação de cura acelerada e cura padrão utilizando dois tipos de tintas de uso externo e interno. A tinta de uso externo foi mais efetiva quanto a resistência a carbonatação que a de uso interno. As taxas de diminuição da carbonatação das tintas externas e internas aplicadas no concreto foram de 71% e 56%, respectivamente. O concreto submetido à cura acelerada apresentou menor resistência à carbonatação que o curado de forma padrão. Além disso, o concreto com maior resistência teve a carbonatação menor.

Pedry (2020), estudou a proteção superficial em amostras de argamassas com quatro tipos diferentes de tintas imobiliárias do tipo *premium* com cores neutras (látex PVA, acrílica fosca, acrílica acetinada e acrílica semibrilho). As amostras foram expostas a carbonatação natural (64, 100 e 190 dias) e acelerada (0 e 10 dias). Conforme resultados apresentados, a taxa de captura de CO₂ pela carbonatação diminuiu, porque a proteção superficial reduziu a velocidade de difusão de dióxido de carbono. Nas amostras sem

proteção superficial a carbonatação foi maior, depois, as amostras com pintura tipo látex PVA e acrílica.

3.4 ENSAIO DE CARBONATAÇÃO

Os ensaios de carbonatação podem ser feitos de forma natural ou acelerada (ANTONI, 2013; KHAN, NGUYEN, CASTEL, 2018; SHAH *et al.*, 2018). Os ensaios naturais podem necessitar de muitos anos para que os dados possam ser analisados e dependem da relação água/aglomerante e da composição química do cimento devido menor concentração de CO₂ (0,015% a 1%). Quando as relações água/aglomerante forem maiores que 0,60 normalmente um ano de exposição natural ao CO₂ é provável que se possa medir a profundidade de carbonatação. Mas, para concretos com relação água/cimento inferiores a 0,50 este processo de carbonatação natural pode levar até 20 anos (PAULETTI, POSSAN, DAL MOLIN, 2007).

Desta maneira, os ensaios acelerados são empregados para reduzir o período de carbonatação, permitindo que haja um controle mais rígido no ambiente de exposição e devido a utilização de equipamentos sofisticados, as medidas encontradas são mais exatas durante o ensaio. Porém, ensaios acelerados não refletem o que acontece na prática com a degradação natural, mas em materiais como o cimento, que está sendo modificado ao longo dos anos, permitem resultados mais rápidos para o conhecimento de suas propriedades. Desta maneira, para novos tipos de cimento (materiais), antes que eles sejam empregados no mercado é possível por meio de ensaios acelerados obter-se parâmetros de durabilidade como o seu comportamento frente a carbonatação (PAULETTI, POSSAN, DAL MOLIN, 2007).

Segundo Antoni (2013), os ensaios de carbonatação acelerada são muito atraentes do ponto de vista da agilidade que podem fornecer dados, porém não há um consenso entre engenheiros civis e pesquisadores sobre quais procedimentos devem ser adotados, pois os modelos encontrados na literatura sobre o assunto, possuem muita variabilidade nos ensaios acelerados de carbonatação. Em 2021, o Instituto Brasileiro do Concreto lançou uma prática recomendada para procedimentos de ensaio de carbonatação acelerada (corpos de prova) e natural (testemunhos) do concreto (RIBEIRO, 2021), com o intuito de padronizar os procedimentos de ensaios empregados no país, e assim facilitar a comparação entre resultados de diferentes estudos.

Na carbonatação acelerada há formação preferencial da aragonita em vez de calcita em ensaios com LC³, o que pode indicar que a porosidade após a carbonatação poderá ser maior em ensaios acelerados do que em ensaios naturais, por causa das diferentes densidades entre a aragonita e a calcita. Isso indica que os ensaios acelerados podem superestimar as taxas de carbonatação a longo prazo, pois estas taxas são definidas pela difusão através da estrutura carbonatada (ANTONI, 2013). Além disso, as elevadas concentrações de CO₂ empregadas em ensaios acelerados podem distorcer os fenômenos envolvidos (NEVILLE, 2011; PAULETTI, POSSAN, DAL MOLIN, 2007).

No que se refere à cura carbônica, esse processo ocorre em ambiente controlado, com taxas de CO₂ geralmente maior ou igual a 5% por curtos períodos de tempos (de 1 a 96 horas) (EL-HASSAN, SHAO, GHOULEH, 2013; NEVES JUNIOR *et al.*, 2013, 2018). Similar a um ensaio acelerado de carbonatação, contudo as amostras à base de cimento são submetidas ao processo nas primeiras horas do processo de hidratação.

3.5 AVALIAÇÃO DA CARBONATAÇÃO DE MATERIAIS À BASE DE CIMENTO PARA ESTIMATIVAS DE FIXAÇÃO DE CARBONO

Diversos métodos de ensaios, tais como, a medição da profundidade com indicador de pH, a análise termogravimétrica, a difração de raios X, a espectroscopia de infravermelho, análises químicas, entre outros, podem ser utilizados para avaliação da carbonatação em materiais cimentícios. Nesta pesquisa, serão abordados os métodos medição da profundidade com indicador de pH e a análise termogravimétrica, os quais serão utilizados para realização das análises das amostras.

3.5.1 Medição da Profundidade de Penetração de CO₂ com Indicador de pH

A determinação da profundidade de carbonatação pela aspersão de fenolftaleína em superfície fraturada e/ou cortada do material cimentício exposto a ação do CO₂ por um período de tempo é bastante difundida. Porém, alguns estudos (FUKUSHIMA *et al.*, 1998; RILEM RECOMMENDATIONS, 1988) apontam que há uma zona parcialmente carbonatada em que o pH é complexo de ser identificado com a utilização da fenolftaleína.

O procedimento da utilização de fenolftaleína diluída em álcool é um teste que mede extensão da carbonatação pela aspersão desta solução. Neste método, quando a fenolftaleína é aspergida na superfície do material cimentício o Ca(OH)₂ fica na cor rosa e

a parte carbonatada incolor. Porém deve-se atentar que a cor rosa representa a presença da Portlandita e não obrigatoriamente a ausência da carbonatação. O método da fenolftaleína mede o pH, sendo a cor rosa aproximadamente 9,5 de pH. Também é necessário neste procedimento ter cuidado para que o Ca(OH)_2 não contamine a amostra porque isso pode dar uma falsa impressão que não houve a carbonatação (NEVILLE, 2011).

A medida da profundidade de carbonatação (x) pelo indicador de fenolftaleína e a taxa de carbonatação (k), que auxiliam a distinguir a mudança no pH e a evolução com o tempo, são parâmetros de interesse no estudo da corrosão do concreto armado. Porém, não foi encontrada relação entre as profundidades de carbonatação e as quantidades de carbonato cálcio formado (GALAN, MORA, SANJUAN, 2010).

O processo de carbonatação se inicia na superfície externa e caminha de forma progressiva para o centro (PADE, GUIMARAES, 2007), por isso é importante que a medição da profundidade de carbonatação pelo método da fenolftaleína seja feito de forma perpendicular nas amostras cortadas para que não sejam obtidos dados somente da parte superficial que está em contato direto com o ambiente contendo CO_2 . As medidas da profundidade de carbonatação devem ser feitas imediatamente após as amostras serem retiradas do ambiente em que estão expostas para que não absorvam mais CO_2 , o que pode alterar os dados do ensaio. Caso não seja possível a medição imediatamente após a retirada, deve-se fazer com que a amostra permaneça em local sem CO_2 (à vácuo por exemplo) (RILEM RECOMMENDATIONS, 1988).

Após a os ensaios de carbonatação, abertura das amostras e aspersão da fenolftaleína deve-se aguardar 10 minutos para medição da profundidade de carbonatação. Estas medidas podem ser feitas utilizando paquímetro e / ou os softwares *ImageJ* e Adobe Photoshop. Segundo Dilonardo *et al.* (2015) as variações nas medidas da profundidade de carbonatação pelo método do paquímetro quando comparado pelas medidas por meio de softwares se mostram equivalentes quanto ao resultado final tendo em vista que os valores medidos apresentaram poucas variações.

Ainda, conforme Possan (2019), existe dois aspectos que devem ser considerados na captura de dióxido de carbono: a captura real e captura potencial de CO_2 . A captura de CO_2 máxima possível para o material estudado é chamada de captura potencial ou teórica. A captura teórica frequentemente não considera a relação superfície exposta/volume do elemento (m^2/m^3), pois é realizada em laboratório, com tamanhos reduzidos, neste caso dependente, de condições controladas. A captura potencial ou teórica é conhecida internacionalmente como: capacidade de estocagem de carbono – CSC (em

inglês: *Carbon Storage Capacity*). Por sua vez, o total de CO₂ que foi ou pode ser efetivamente capturado pelo material analisado é denominada de captura real, a qual leva em conta a relação superfície exposta/volume do elemento (m²/m³), por exemplo: uma ponte, uma casa etc. (condições não controladas).

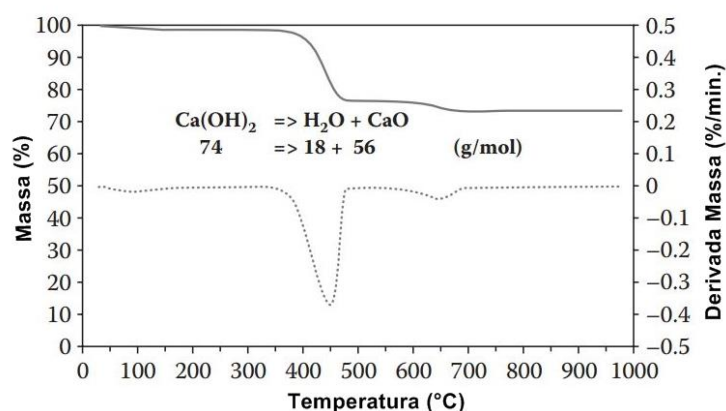
Desta forma, o conhecimento da profundidade de carbonatação (ou da velocidade de difusão do CO₂ na matriz cimentícia) será importante para avaliar o potencial real de captura de CO₂. Outro fator importante é que a técnica de profundidade de carbonatação aliada a técnica de análise termogravimétrica, que pode avaliar quanto carbonato de cálcio foi formado, podem trazer mais confiabilidade aos estudos sobre carbonatação e captura de carbono.

3.5.2 Estimativa de Captura de CO₂ por Análise Termogravimétrica

Na área da ciência dos materiais a técnica de análise termogravimétrica (TGA) é largamente utilizada (SCRIVENER, SNELLINGS, LOTHENBACH, 2016). Na engenharia civil, pode ser empregada para medir os teores de Ca(OH)₂ e de CaCO₃ em amostras de argamassas não carbonatadas e totalmente carbonatadas (GALAN, MORA, SANJUAN, 2010; PAPADAKIS, FARDIS, VAYENAS, 1992). A técnica também auxilia na investigação da reatividade de SCMs e além disso, observa a reação do cimento Portland medindo o teor de água combinada aos compostos além do teor Ca(OH)₂. Ainda, possui capacidade reconhecer alguns hidratos amorfos, como o C-S-H e pode ser utilizado em conjunto com outras técnicas como a difração de raios X e fluorescência de raios X (SCRIVENER, SNELLINGS, LOTHENBACH, 2016).

Frequentemente o TGA (ou também DSC ou DTA) é empregado em materiais à base de cimento para identificar fases de hidratação, para confirmar a presença de fases cristalinas e amorfas encontradas por DRX, ressonância magnética nuclear (RMN) ou microscopia eletrônica de varredura – espectroscopia de raios X com dispersão de energia (SEM-EDX) e/ou para quantificar a quantidade de sólidos presentes. Nos ensaios de termogravimetria, a amostra é aquecida e a perda de massa é registrada, além disso, os dados termogravimétricos podem ser melhor diferenciados e identificados com o auxílio da termogravimetria derivativa. Na TGA, a amostra é aquecida enquanto a perda de massa é registrada como exemplificado na **Figura 14**. Na Portlandita (Ca(OH)₂), a perda de massa até aproximadamente 600 °C frequentemente está associada à perda de água e acima de 600 °C principalmente à liberação de CO₂ (SCRIVENER; SNELLINGS; LOTHENBACH, 2016).

Figura 14: Perda de massa registrada por TGA (linha sólida) e dados de termogravimetria diferencial (DTG) (linha pontilhada).



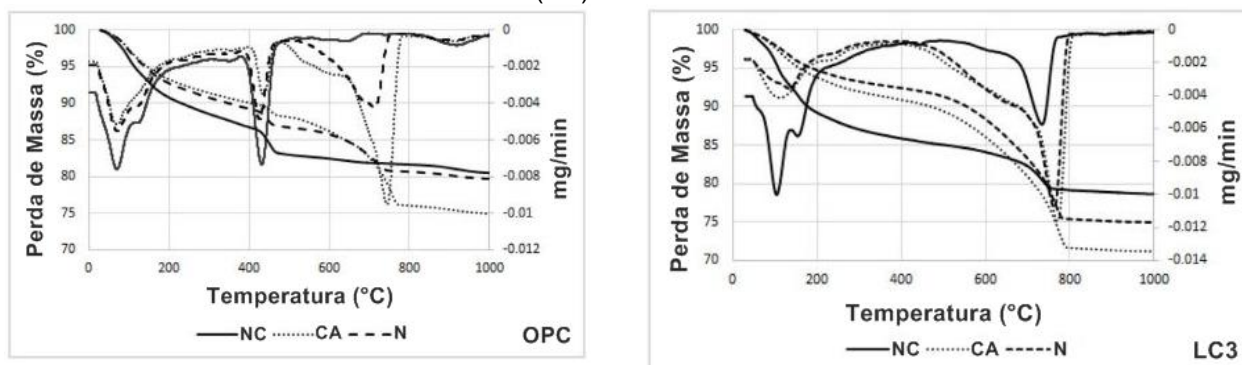
Fonte: Traduzido de Scrivener; Snellings e Lothenbach (2018).

Segundo Chang e Chen (2006), os resultados para a profundidade de carbonatação em ensaios acelerados medidos por TGA foram duas vezes maior que a profundidade determinada por indicador de fenolftaleína. Pelo método de TGA foi possível distinguir três zonas diferentes: totalmente carbonatadas (grau de carbonatação superior a 50% - pH <9,0), parcialmente carbonatadas (grau de carbonatação entre 0% e 50% (9,0 <pH<11,5) e não carbonatadas (sem sinais de carbonatação), que foram identificadas de acordo com o grau de carbonatação e pelo pH nas soluções dos poros.

Por meio de técnicas termogravimétricas pode ser determinado o CO₂ absorvido, na forma de carbonato de cálcio. A utilização de mais técnicas na avaliação da absorção do CO₂ pode evitar a subestimação destes dados. A quantidade de CO₂ absorvida também é um parâmetro-chave para modelar o progresso da carbonatação e também para calcular a capacidade de materiais à base de cimento em reabsorver o dióxido de carbono (GALAN; MORA; SANJUAN, 2010).

Conforme Neves Junior *et al.* (2019), utilizando-se ensaios termogravimétricos, antes e depois de exposição das amostras carbonatação acelerada e, por meio das curvas TG e DTG (**Figura 15**), e com base na massa inicial do cimento, as características da hidratação e da carbonatação podem ser quantificadas e comparadas de maneira mais apropriada. As mudanças de massa possuem uma forma de estimativa mais simples de se obter a quantidade de captura de CO₂, quando comparada com outras técnicas, pois ela é baseada no ganho de massa no processo de carbonatação ocasionada pela mudança de densidade gerada pela obturação dos poros pelo CaCO₃ formado.

Figura 15: Curvas TG e DTG amostras não carbonatadas (NC), submetidas a carbonatação acelerada (CA) e à natural.



Fonte: Traduzido de Shah *et al* (2018).

Contudo, em termos práticos é bastante complexa a determinação da profundidade de carbonatação com esta técnica, sobretudo em amostras de concreto devido à influência do agregado gráúdo, o que torna difícil a coleta de pequenas fatias da amostra para construção do perfil de carbonatação. Apesar disso, a análise termogravimétrica é uma excelente ferramenta para a determinação do CO_2 fixado na reação química de carbonatação, sendo imprescindível nos estudos de captura de CO_2 (POSSAN, 2019).

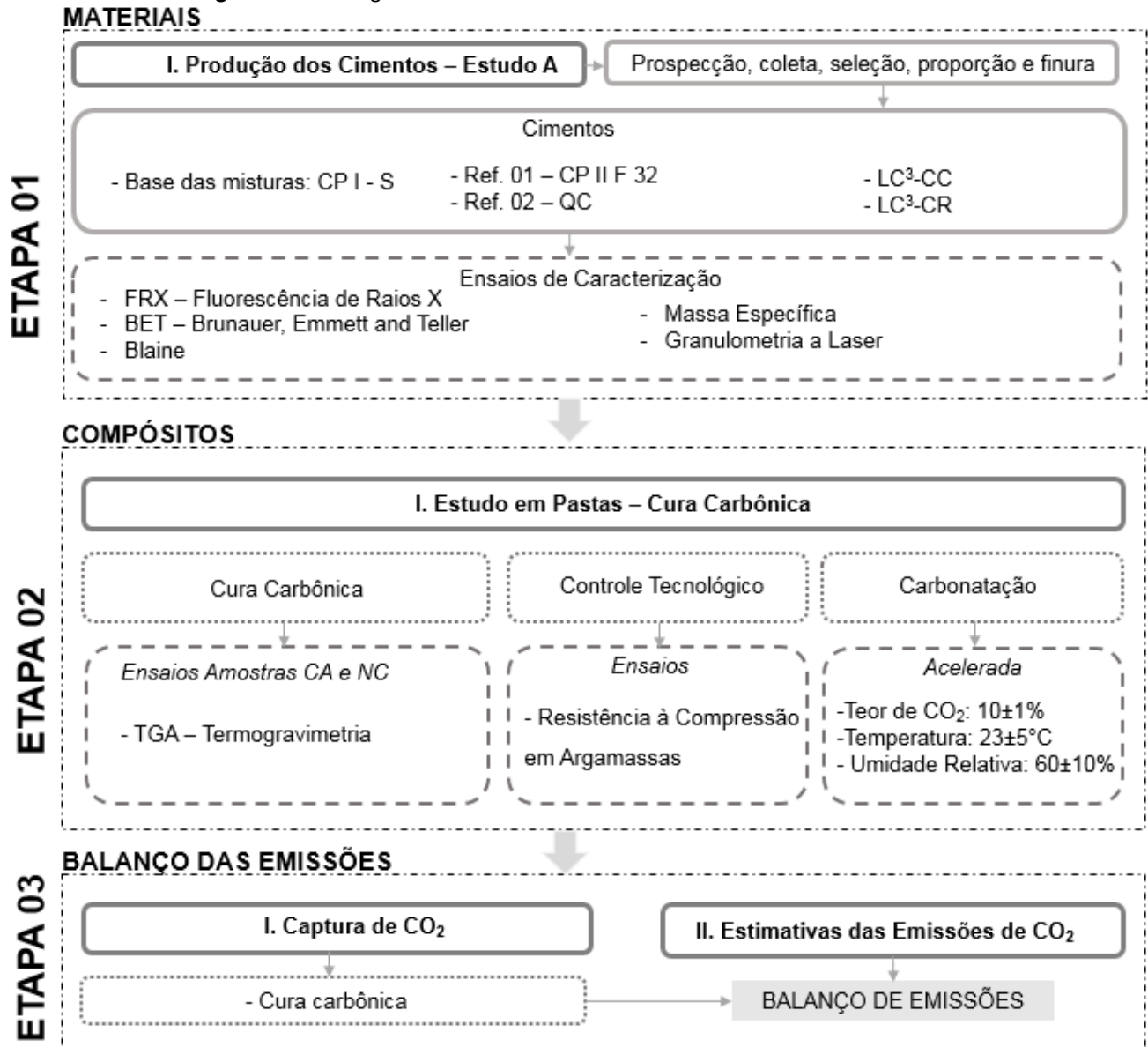
Além disso, há outros fatores como: o tipo de forno, o tipo de cadinho a quantidade de material, o tamanho dos grãos da amostra (quando sólido), a taxa do fluxo do gás, a taxa de aquecimento, o tipo de gás de purga (O_2 , N_2 , entre outros) e o tratamento prévio da amostra, os quais, influenciam nos resultados das análises térmicas. Desta maneira, para obter-se medições de TGA confiáveis, um dos princípios fundamentais é manter o procedimento em todos os ensaios, sempre que possível (SCRIVENER, SNELLINGS, LOTHENBACH, 2016).

A cura carbônica por meio de carbonatação acelerada é um processo utilizado para capturar CO_2 nos estágios iniciais da fabricação de materiais cimentícios (NEVES JUNIOR *et al.*, 2019). Do ponto de vista químico, a cura carbônica será eficiente quando a carbonatação acelerada for aplicada em elementos de cimento em suas idades iniciais de hidratação, devido a maior quantidade de produtos reativos (disponibilidade de CH e de C-S-H nas matrizes cimentícias) (BIERNACKI, WILLIAMS, STUTZMAN, 2001; NEVES JUNIOR *et al.*, 2017b, 2018).

4 USO E CAPTURA DE CO₂ EM LC³

Neste capítulo será abordada a captura de CO₂ por meio da cura carbônica em cimentos LC³, conforme Fluxograma da **Figura 16**. O estudo é dividido em 3 fases: I) Etapa 1 – Materiais; II) Etapa 2 – Compósitos; e III) Etapa 3 – Balanço de Emissões.

Figura 16: Fluxograma 01 do Estudo A – cura carbônica em cimentos LC³



*CA: Carbonatação Acelerada ; NC: Não Carbonatada

4.1 ETAPA 01 – MATERIAIS

Este estudo iniciou com a produção de cimentos LC³ com materiais locais. Para isso, o grupo de pesquisa LC³ da UNILA fez a coleta e a prospecção de argilominerais da região oeste do estado do Paraná com potencial de uso em cimentos LC³. Foram avaliadas 15 argilas (8 de Foz do Iguaçu, 5 de Itaipulândia, 1 de São Miguel do Iguaçu e 1 de Medianeira via análise termogravimétrica para a determinação do teor de Caulinita, sendo desejado teores superiores a 40% (AVET, SCRIVENER, 2018; MARAGHECHI *et al.*, 2018) (**Apêndice - A**).

Foi selecionada uma argila natural potencial, denominada AFI01, com teor de caulinita de aproximadamente 43% de jazidas da cidade de Foz do Iguaçu, PR. Também selecionou-se um resíduo cerâmico de telha, oriundas de uma indústria da cidade de Santa Helena no Paraná. O resíduo foi coletado na baia de descarte de resíduos sólidos da construção civil, localizado nas dependências dos laboratórios da UNILA – PTI. Além disso, fez-se uso de fíler calcário tipo calcítico e cimento Portland comum (CP I - S). Para a verificação da sinergia entre fíler calcário e argila calcinada empregados nos cimentos, substituiu-se o montante destes por pó de quartzo # 100 (pó de sílica).

4.1.1 Produção e Composição dos Cimentos

Para a realização do projeto experimental foram fabricados em laboratório os cimentos LC³-CC com argila calcinada (CC do inglês, *Calcined Clay*) e o LC³-CR com resíduo de telha (CR do inglês, *Clay Residue*), e o QC (Cimento com Quartzo - referência). O QC foi usado como substituto do cimento para permitir a comparação das argilas calcinadas com uma adição de referência inerte, ou seja, para diferenciar os efeitos da reação pozolânica do efeito de preenchimento (BERODIER, SCRIVENER, 2014).

A argila foi destorroada e seca em estufa à 100°C por 24 horas e na sequência calcinada à 800° C por uma hora em forno tipo mufla. Tanto a argila calcinada como o resíduo de cerâmica vermelha foram moídos separadamente em moinho de bolas Sonnex, modelo SL-34 da marca Solab, com capacidade de cuba nominal de 47 litros, rotação do motor de 60 rpm, localizado no LADEMA-UNILA, por aproximadamente 2 horas. A argila calcinada (CC), o resíduo de telha cerâmica (CR) e o sulfato de cálcio foram passados na peneira malha 200 (0,0075mm - 75µm). Na fabricação dos cimentos utilizou-se como base o cimento comercial CP I - S. O CP II F 32 foi empregado como referência. A proporção dos cimentos fabricados estão na **Tabela 5**.

Tabela 5: Proporções dos cimentos produzidos.

Componentes	Proporção (%)		
	QC	LC ³ - CC	LC ³ - CR
Cimento CPI - S	55	52,4	52,4
Argila Calcinada		30	
Resíduo de Telha			30
Pó de Quartzo	45		
Calcário		15	15
Gipsita adicional		2,6	2,6

4.1.2 Caracterização dos Materiais

Os materiais empregados neste estudo foram caracterizados conforme ensaios indicados na **Tabela 6**.

Tabela 6: Ensaios de caracterização dos materiais.

ENSAIOS	NORMA REGULAMENTADORA	MATERIAIS	
		CIMENTOS	MATÉRIAS-PRIMAS
BET – Área Superficial	ISO 9277 (ISO, 2010)	x	
Blaine - Finura	NBR 16372 (ABNT, 2015)	x	
FRX – Fluorescência de Raios X	NBR 16137 (ABNT, 2016)	x	x
Granulometria a Laser	ISO 13320 (ISO, 2020)	x	
Massa Específica	NBR 16605 (ABNT, 2017)	x	
TGA – Análise Termogravimétrica	ASTM E 2550 (ASTM, 2017)	x	

Os ensaios foram realizados nos laboratórios da UNILA localizados no PTI (Parque Tecnológico Itaipu), excetuando-se os ensaios de FRX e Blaine. O Blaine realizado no Laboratório de Tecnologia do Concreto da Itaipu Binacional (LTCI). Os ensaios de espectrometria por fluorescência de Raios-X (FRX) realizados no Centro Regional para o Desenvolvimento Tecnológico e Inovação – Crti da Universidade Federal de Goiás (UFG).

O ensaio BET (*Brunauer, Emmett e Teller*) para obtenção da área superficial (área de superfície específica) foi realizado no equipamento da marca Quantachrome, modelo NOVA 3200e. Neste ensaio a amostra de cimento foi submetida a um período de desgaseificação, no qual uma amostra de aproximadamente 200 mg de cimento foi inserida em um porta amostra de quartzo, e acondicionada à vácuo à 40°C por 16 horas (SCRIVENER, SNELLINGS, LOTHENBACH, 2016). Finalizado este período, o porta amostra é retirado do local de desgaseificação, submetido novamente ao vácuo e ao fluxo de nitrogênio gasoso e imerso em nitrogênio líquido. Após este processo, a amostra é posicionada em uma célula de condutividade térmica, onde o equipamento força a

passagem de nitrogênio gasoso através da amostra, determinando a quantidade de gás adsorvida através da medida da queda de pressão. Ao final o equipamento fez a leitura da amostra por meio do software Quantachrome NovaWin.

O ensaio de granulometria por difração a laser foi realizado no equipamento da marca CILAS, modelo 1190, com faixa de leitura dos grãos entre 0,04 e 2500 μm . Foi empregada para a medição do tamanho da partícula a teoria de Mie, pois leva em conta todos os fenômenos de espalhamento por esferas de diferentes tamanhos (SCRIVENER; SNELLINGS, LOTHENBACH, 2016). Os cimentos foram dispersos em isopropanol e agitados manualmente por 60 segundos (GOBBI, 2014; POLISSENI, 2018) respeitando uma obscuração aproximada de 15 a 20%. Os ensaios foram realizados até a obtenção de pelo menos três curvas semelhantes (no mínimo 3 repetições).

Para realização dos ensaios de análise térmica foram retiradas alíquotas do centro dos compósitos que foram moídos em almofariz de ágata e passados em peneira malha 100 abertura de 150 μm . Tanto para os compósitos como para os cimentos utilizou-se aproximadamente 50mg (SCRIVENER, SNELLINGS, LOTHENBACH, 2016) de cada tipo de material depositados em porta amostra de alumina. Os equipamentos utilizados foram dois Analisadores Térmicos STA 8000 da marca *PerkinElmer* com atmosfera de gás Nitrogênio (N_2), com vazão de 20ml/min para gás de purga e cadinho (panela) de alumina, as frações foram submetidas a temperatura constante (isotérmica) de 35°C por uma hora, para eliminação da água livre. Na sequência, a temperatura foi aplicada de modo dinâmico de 35°C a 900° C em uma taxa de aquecimento de 20°C/min.

Os valores dos ensaios de termogravimetria realizados, foram analisados e coletados da seguinte forma: a liberação da água de C-S-H e etringita, entre as temperaturas de 35°C e 200°C; água de outras fases hidratadas, entre 200°C e 380°C; a água total combinada liberada entre as temperaturas 35°C e 450 C, que abrange a saída da água por desidroxilação do hidróxido de cálcio - $\text{Ca}(\text{OH})_2$; a água que foi liberada durante a desidroxilação de hidróxido de cálcio que acontece entre as temperaturas 380°C e 450°C; e o CO_2 que foi liberado na decomposição do CaCO_3 , entre as temperaturas de 450°C e 750°C (NEVES JUNIOR *et al.*, 2019).

4.2 ETAPA 02 – COMPÓSITOS

Para a confecção das pastas para o ensaio de cura carbônica foram utilizados os cimentos conforme **Tabela 7**.

Tabela 7: Nomenclatura de identificação dos compósitos empregados na cura carbônica

ITEM	IDENTIFICAÇÃO	DESCRIÇÃO
01	CP II F 32	Referência 01 - Cimento comercial
02	QC*	Referência 02 - Elaborado na UNILA (com pó de quartzo adquirido no mercado)
03	LC ³ - CC	Cimento LC ³ Tipo 01 - Elaborado UNILA (com argila local)
04	LC ³ - CR	Cimento LC ³ Tipo 02 - Elaborado na UNILA (com resíduo de telha)

*O montante de argila e fíler do cimento LC³ foi substituído por um material não reativo (quartzo) a fim de avaliar a influência destas adições nas reações de hidratação e carbonatação no cimento LC³.

Foram empregados 4 tipos de cimentos, sendo 3 deles fabricados na UNILA (QC, LC³ - CC e LC³ - CR). Os cimentos de referência são o CP II F 32 e o QC.

4.2.1 Produção das Pastas para Carbonatação Acelerada

As pastas foram confeccionadas com água deionizada³ (NEVES JUNIOR, 2014) adicionada aos tipos de cimentos descritos na **Tabela 7**, com relação água / ligante de 0,48. Para isso, o cimento e a água foram misturados manualmente por 1 minuto e mais outros 2 minutos com agitador mecânico da marca *Fisatrom* em velocidade de 1200 a 1600 rpm em temperatura ambiente (DURDZIŃSKI *et al.*, 2017). Após a homogeneização as pastas foram vertidas em moldes plásticos de diâmetro de 25 mm e altura de 5 mm e cobertas com filme de PVC para manutenção da umidade por 24 horas até desmoldagem (**Figura 17**).

Figura 17: Amostras recém moldadas das pastas para realização da cura carbônica.



³ A água deionizada foi utilizada nas pastas para não haver alteração nos processos químicos de carbonatação.

4.2.2 Produção e Caracterização das Argamassas para Resistência à Compressão

As argamassas foram produzidas conforme NBR 7215 (ABNT, 2019) com proporção 1:3 (cimento: areia normalizada) e relação água / cimento de 0,48. A água utilizada na mistura foi água potável em temperatura ambiente.

Segundo Maraghechi et al. (2018), o ideal seria a utilização de aditivos superplastificantes em argamassas com LC³ até atingir consistência em torno de 160 ± 20 mm para que a trabalhabilidade fosse similar ao do cimento Portland comum. Porém, conforme trabalho de Abrão (2019), em ensaios de demanda mínima de água variando a relação a/c percebeu-se a necessidade de um espalhamento em argamassas com cimentos contendo pozolanas é de 240 ± 10 mm, ressalta-se que quando mantido o fator a/c 0,48 os espalhamentos foram acima de 300 mm.

No presente trabalho não foi possível a verificação da demanda de água devido às pequenas quantidades de materiais disponíveis para a pesquisa (limitante clínquer / cimento CP I), desta forma optou-se por manter o fator a/c conforme a norma Brasileira (NBR 7215). Conforme **Figuras 18 e 19** foi necessário adotar consistências acima de 300 mm (**Tabela 8**) para melhorar a trabalhabilidade nos LC³ fabricados na UNILA. No cimento com QC foi mantida a mesma consistência para ser possível a comparação e análise da interação sinérgica entre argila e calcário conforme a diferença das resistências à compressão entre os mesmos.

Figura 18: Corpo de prova com cimento LC³ - Consistência média aproximada de 250 mm.



Figura 19: Corpo de prova com cimento LC³ - Consistência média aproximada de 310 mm.



A maior parte dos argilominerais possuem adsorção peculiar decorrente de sua estrutura em camadas, camadas carregadas e bordas ativas (ZHOU, KEELING, 2013).

O segundo Ferreiro, Herfort e Damtoft (2017), a trabalhabilidade é fortemente afetada pelo teor de argila calcinada, particularmente para a argila caulinítica (camadas 1:1) que reduz muito a eficiência do superplastificante (SP) necessário para alcançar uma fluidez aceitável mesmo em relações a/c mais elevados. Porque a absorção de água não pode ser reduzida por uma adsorção efetiva do aditivo químico devido a estrutura em camadas dos argilominerais, isso pode resultar em uso de aditivos superior ao estabelecido pelos fabricantes.

Desta maneira, utilizou-se aditivo superplastificante da *Tec Flow 8000* (BB) até as argamassas com LC³ e QC atingirem consistências conforme a **Tabela 8**. A adição do aditivo não superou as recomendações do fabricante (máximo 1,50%). A mistura ocorreu em argamassadeira automática com capacidade de cuba de 5 litros. Após as argamassas alcançarem a consistência desejada, verificadas por meio da mesa “*Flow Table*” manual (**Tabela 8**), estas foram moldadas e compactadas manualmente utilizando moldes de corpos de prova cilíndricos com dimensões de 5×10 cm. Os moldes com os corpos de prova foram cobertos com placas de vidro e permaneceram em temperatura e umidade do ambiente por 24 horas e depois deste período desmoldados e submetidos à cura submersa em água saturada de cal até as datas de ruptura.

Tabela 8: Características das argamassas para avaliação da Resistência à Compressão.

Cimento	Traço	a/c	Aditivo (%)	Consistência (mm)	Nº de CPs por idade	Idade de ensaio (dias)
CP I-S	1:3	0,48		167	4	28 - 91
CP II F 32	1:3	0,48		196	4	28 - 91
QC	1:3	0,48	0,3	311	4	28 - 91
LC ³ - CC	1:3	0,48	1	316	4	28 - 91
LC ³ - CR	1:3	0,48	1	311	4	28 - 91

Nas moldagens das argamassas com CP I e CP II F 32 (cimentos comerciais), não foi utilizado aditivo, uma vez que as misturas não apresentaram problemas na produção dos corpos de prova.

4.2.3 Ensaios de Carbonatação

Os ensaios de carbonatação em pastas foram conduzidos no laboratório LADUR – Laboratório de durabilidade da UNILA, localizado no Parque Tecnológico da Itaipu. A carbonatação acelerada foi conduzida em câmara climática, marca Bass modelo UUC-RH-

STD-CO2-1000/2016. A carbonatação acelerada para avaliar a captura de CO₂ por Cura Carbônica foi conduzida com concentração de CO₂ de 10±1%, temperatura de 23±5° C, umidade relativa de 60±10%. A concentração de 10% de CO₂ foi adotada conforme, Castellote *et al* (2009), que observaram que em concentrações acima de 10% de CO₂ a descalcificação-polimerização do C-S-H é mais pronunciada. Demais parâmetros seguiram a literatura (NEVES JUNIOR *et al.*, 2015; PAULETTI, POSSAN, DAL MOLIN, 2007). Os tempos de exposição ao CO₂ foram de 0, 16, 24 e 48 horas.

Todas as análises de termogravimetria foram realizadas de forma comparativa, em corpos de prova distintos, carbonatado (CA) e não carbonatado (NC), para as idades de hidratação de 24, 40 (24+16⁴), 48 (24+24⁴) e 72 (24 + 48⁴) horas, sem parada de hidratação⁵. Sendo assim, para cada cimento foram produzidas pelo menos 7 amostras, sendo 1 ensaiada com 24 horas de hidratação (logo após a desmoldagem), 3 submetidas à cura carbônica e 3 à cura úmida (submersas em água até alcançarem os respectivos tempos dos ensaios de Análise Termogravimétrica, obedecendo os mesmos tempos de hidratação das amostras em processo de carbonatação).

4.3 ETAPA 3 – BALANÇO DAS EMISSÕES DE CO₂

4.3.1 Avaliação da Captura de CO₂ por Cura Carbônica

A partir das análises térmicas dos cimentos da pesquisa, das amostras das pastas carbonatadas e não carbonatadas (detalhes expressos no item 4.1.4) foram alimentados e traçados gráficos de TG e DTG no programa *OriginPro 8.5* em percentuais de perda de massa. Estes dados gráficos foram lançados e calculados em software de tabulação (Planilha de Excel 2013) conforme procedimento de Neves Junior (2014).

Para a determinação do CO₂ absorvido pelas pastas de cimento carbonatadas por meio de cura carbônica foi empregada a **Equação 10** (NEVES JUNIOR *et al.*, 2019). Dentre os valores necessários para sua obtenção, tem-se a quantidade de CO₂ da amostra carbonatada (CA) descontado a quantidade de CO₂ da amostra não carbonatada (NC) dividido por 100 e multiplicado pela quantidade de cimento presente no corpo de prova da pasta de cimento.

⁴ Tempo de exposição ao CO₂.

⁵ Fez-se a análise simultânea das amostras CA e NC uma vez que o laboratório LADEMA da UNILA possui dois analisadores térmicos idênticos em pleno funcionamento.

Estes valores do CO₂ em amostras CA e NC foram calculados em relação à massa inicial de cimento.

$$CO_{2\ cap} = \left(\frac{CO_2\ TG_{CA} - CO_2\ TG_{NC}}{100} \right) * MCA \quad (10)$$

Onde:

$CO_{2\ cap}$ = CO₂ capturado em g.

$CO_2\ TG_{CA} *$ = CO₂ na amostra carbonatada em %.

$CO_2\ TG_{NC} *$ = CO₂ na amostra não carbonatada em %.

MCA = Massa de cimento da amostra em g.

* Obs.: No estudo A – foram utilizados dados com base à massa inicial do cimento (CA e NC). No estudo B somente a perda de massa conforme as TGs (CA e NC).

Por meio dos resultados da **Equação 10** e utilizando os dados das TGs das amostras referência não carbonatada com 24 horas de hidratação (00NC) e das amostras com 48 horas de carbonatação (48CA) foram calculadas as capturas máximas de cada cimento em gramas (CO_{2 cap}). Para a transformação destes dados de captura em gramas (g) para kgCO₂/t (quilogramas de CO₂ por tonelada) foi empregada a **Equação 11**.

$$CO_{2\ cap\left(\frac{kgCO_2}{t}\right)} = \left(\frac{CO_{2\ cap\ (g)}}{MCA\ (g)} \right) * 1000 \quad (11)$$

Onde:

$CO_{2\ cap\left(\frac{kgCO_2}{t}\right)}$ = CO₂ máximo capturado em kgCO₂/t.

$CO_{2\ cap\ (g)}$ = CO₂ máximo capturado na amostra em g.

$MCA\ (g)$ = Massa de cimento da amostra em g.

4.3.2 Capacidade Máxima de Carbonatação e Grau de Carbonatação

A capacidade máxima de carbonatação de um cimento é obtida por meio da TG / DTG do cimento utilizado na pasta conforme as **Equações 12; 13 e 14**. Para isso, foi considerando a estequiometria das reações de descarbonatação (CaCO₃ – CaO + CO₂) e para os cálculos o valor da massa molar do CaO (MM_{CaO}) de 56 g/mol e do CO₂ (MM_{CO_2}) de 44 g/mol.

O primeiro passo é calcular o valor do CaO equivalente do carbonato de cálcio contido no cimento em estudo. Analisando o gráfico das DTGs, onde indica o pico da saída do CO₂ dos carbonatos e retirando os dados por meio das TGs, conforme **Equação 12**.

$$CaO_{eq. CaCO_3} = (CO_2 TG_{An. CaCO_3} - CO_2 TG_{Dep. CaCO_3}) * \frac{MM_{CaO}}{MM_{CO_2}} \quad (12)$$

Onde:

- $CaO_{eq. CaCO_3}$ = CaO equivalente ao CaCO₃ do cimento em %.
- $CO_2 TG_{An. CaCO_3}$ = Massa da amostra da TG do cimento antes do CaCO₃ em %.
- $CO_2 TG_{Dep. CaCO_3}$ = Massa da amostra da TG do cimento depois do CaCO₃ em %.
- MM_{CaO} = Massa molar do CaO em g/mol.
- MM_{CO_2} = Massa molar do CO₂ em g/mol.

Na sequência, com valor do ensaio de FRX do cimento, calcula-se o valor CaO livre que é o CaO (reserva alcalina) contido no cimento que possui potencial para carbonatar conforme a **Equação 13**.

$$CaO_{livre} = CaO_{FRX} - CaO_{eq. CaCO_3} \quad (13)$$

Onde:

- CaO_{livre} = CaO livre do cimento em %.
- CaO_{FRX} = CaO do cimento obtido no FRX em %.
- $CaO_{eq. CaCO_3}$ = CaO equivalente ao CaCO₃ do cimento em %.

Assim, o valor da cal livre (CaO livre do cimento) é transformada por estequiometria na capacidade máxima que o cimento possui de carbonatar (**Equação 14**).

$$CMC = CaO_{livre} * \left(\frac{MM_{CO_2}}{MM_{CaO}} \right) \quad (14)$$

Onde:

- CMC = Capacidade máxima de carbonatação do cimento em %.
- CaO_{livre} = CaO livre do cimento com potencial para carbonatar em %.
- MM_{CaO} = Massa molar do CaO em g/mol.
- MM_{CO_2} = Massa molar do CO₂ em g/mol.

O grau de carbonatação foi calculado utilizando-se dados das DTGs e TGs e considerando amostras das pastas carbonatadas por 48 horas de carbonatação acelerada e não carbonatadas com 24 horas de hidratação. Par tal, inicialmente o valor máximo de CO₂ capturado em (%) foi encontrado pela **Equação 15**.

$$CO_{2 \text{ máx. cap}} = CO_2 TG_{CA} - CO_2 TG_{NC} \quad (15)$$

Onde:

$CO_{2 \text{ máx. cap}}$ = CO₂ máximo capturado em %.

$CO_2 TG_{CA}$ = CO₂ equivalente em base a massa inicial do cimento da amostra carbonatada no tempo máximo em %.

$CO_2 TG_{NC}$ = CO₂ equivalente em base a massa inicial do cimento da amostra não carbonatada em %.

Por fim, o grau de carbonatação foi obtido conforme **Equação 16** utilizando-se o valor da capacidade máxima de carbonatação obtida na **Equação 14** e a captura máxima de CO₂ da **Equação 15**.

$$GC = \left(\frac{CO_{2 \text{ máx. cap}}}{CMC} \right) * 100 \quad (16)$$

Onde:

GC = Grau de carbonatação do cimento em %.

$CO_{2 \text{ máx. cap}}$ = CO₂ máximo capturado em %.

CMC = Capacidade máxima de carbonatação do cimento em %.

4.3.3 Estimativa das Emissões de CO₂ – Emissões da Indústria Cimenteira

Para se obter a estimativa de emissão de CO₂ é necessário calcular quanto cada material das pastas emitem de carbono ao ambiente. Neste caso, em pastas, foi avaliado o CO₂ emitido na fabricação dos cimentos utilizados.

As emissões oriundas da produção dos cimentos convencionais foram calculadas conforme a **Equação 17** adotando os dados da (**Tabela 9**). Foram desconsideradas as emissões referentes à água, ao transporte e ao sulfato de cálcio. As emissões do cimento advêm principalmente da descarbonatação do calcário na produção do clínquer, em torno de 63% e da energia térmica gasta no processo de calcinação, 36%. A energia elétrica, no Brasil, contribui com apenas 1%. Conforme GNR Project (2019), as emissões associadas a produção

do clínquer incluem a energia térmica usada para calcinação e emissões devido a descarbonatação do calcário. As emissões do calcário são consideradas para cimentos convencionais com adição de material carbonático e nos cimentos LC³.

$$E_{Cim} = (E_{clínquer} * \%_{clínquer\ cim}) + (E_{elétrica} * FE_{elétrica}) + (E_{calcário} * \%_{calcário}) \quad (17)$$

Onde:

E_{Cim}	= Emissão total do cimento convencional (kgCO ₂ / t).
$E_{clínquer}$	= Emissão da produção do clínquer (kgCO ₂ / t).
$\%_{clínquer\ cim}$	= Porcentagem de clínquer no cimento.
$E_{elétrica}$	= Consumo da energia elétrica gasta no processo (kgWh / t).
$FE_{elétrica}$	= Fator de emissão da energia elétrica (kgCO ₂ / kWh).
$E_{calcário}$	= Emissão da produção do calcário (kgCO ₂ / t).
$\%_{calcário}$	= Porcentagem de calcário contido no cimento (quando houver).

Para o cálculo da estimativa das emissões oriundas da produção dos cimentos LC³ empregou-se a **Equação 18** adotando os dados da (**Tabela 9**).

$$E_{LC^3} = (E_{Cim} * \%_{Cim}) + (E_{calcário} * \%_{calcário}) + (E_{CC\ ou\ CR} * \%_{CC\ ou\ CR}) \quad (18)$$

Onde:

E_{LC^3}	= Emissão total nos cimentos LC ³ (kgCO ₂ / t).
E_{Cim}	= Emissão da produção do cimento empregado no LC ³ (kgCO ₂ / t).
$\%_{cim}$	= Porcentagem de cimento no LC ³ .
$E_{calcário}$	= Emissão da produção do calcário (kgCO ₂ / t).
$\%_{calcário}$	= Porcentagem de calcário contido no cimento.
$E_{CC\ ou\ CR}$	= Emissão da produção da argila calcinada (CC) ou resíduo (CR / A2) (kgCO ₂ / t).
$\%_{CC\ ou\ CR}$	= Porcentagem de argila calcinada (CC) ou resíduo (CR / A2).

Tabela 9: Emissões e dados para cálculos das emissões dos cimentos e areia.

Material	Processo	Indicador	Valor de referência	Fonte
Cimento	Produção do clínquer	Emissões por calcinação e queima de combustíveis (kgCO ₂ /t de clínquer)	832	(GNR PROJECT, 2019)
		Clínquer no cimento (%)	70-95	NBR 16697 (ABNT, 2018)
	Energia elétrica	Consumo na planta (kWh/t de cimento)	108	(GNR PROJECT, 2019)
		Fator de emissão (kgCO ₂ /kWh)	0,0617	(MCTIC, 2020)
Fíler Calcário	Produção	Emissão (kgCO ₂ /t)	8	(MILLER et al., 2018)
Argila Calcinada ⁶	Produção	Emissão (kgCO ₂ /t)	374	(DANIELI et al., 2020 e MALACARNE et al., 2021)
Resíduo de Telha (CR)	Produção	Emissão (kgCO ₂ /t)	19,1	(DANIELI et al., 2020 e MALACARNE et al., 2021)
Argilito - Resíduo de Carvão (A2)	Produção	Emissão (kgCO ₂ /t)	298	(DANIELI et al., 2020 e MALACARNE et al., 2021)
Areia natural ⁷	Produção	Emissão (kgCO ₂ /t)	47,84	(RIGO, 2019)

4.3.4 Balanço das Emissões de CO₂

Para a estimativa do balanço das emissões foi considerado as emissões do material, no caso, dos cimentos utilizados no presente estudo. Para o cálculo, foi feita a diferença entre as emissões e a captura do CO₂ pelos materiais, conforme **Equação 19**.

$$B_E = E_C - Cap_{CO_2}. \quad (19)$$

Onde:

B_E = Balanço das emissões de CO₂ relativas aos tipos de cimentos (kgCO₂/t)

E_C = Emissões da produção do cimento (kgCO₂/t)

Cap_{CO_2} = Captura de CO₂ pela cura carbônica ou ciclo de vida (kgCO₂/t)

4.3.5 Índice de Carbono - IC

O Índice de Carbono permite uma estimativa do potencial de aquecimento global com base no tipo cimento empregado (DAMINELI et al 2010). Para a estimativa do IC foram calculados os consumos de cimento para cada tipo de cimento empregado nas argamassas de resistência à compressão considerando o traço em massa de 1:3:0,48 (**Equação 20**).

⁶ As emissões para as argilas naturais calcinadas (CC) foram considerada as mesmas para todos os cimentos LC³, com exceção aos cimentos da LC³-A2 e LC³-CR, que originaram de resíduos. Sendo A2 para designar resíduo de carvão mineral e CR para resíduo de telha.

⁷ A emissão da areia foi considerada somente no Estudo B, nas análises das emissões em carbonatação de argamassa.

$$Q_c = \frac{1 - ar}{\frac{1}{\gamma_c} + \frac{q}{\gamma_q} + a/c} \quad (20)$$

Onde:

- Q_c = Consumo de cimento em t/m³
 ar = Teor de ar em %
 q = Traço do agregado em massa
 γ_c = Massa específica do cimento em g/cm³
 γ_q = Massa específica da areia em g/cm³
 a/c = Relação água / cimento

O IC relaciona as emissões de CO₂ ou o balanço das emissões (quando as emissões estão associadas à captura de CO₂) relativos ao cimento empregado pelo volume de material à base de cimento (concreto, argamassa ou pasta) em m³ com a sua resistência à compressão em MPa (**Equação 21**).

$$IC = \frac{Q_c * B_E}{f_{ck}} \quad (21)$$

Onde:

- IC = Índice de Carbono do cimento em kgCO₂/m³.MPa
 Q_c = Consumo de cimento em t/m³
 B_E = Balanço das emissões de CO₂ em kgCO₂/t
 f_{ck} = Resistência característica à compressão MPa

4.4 RESULTADOS – ESTUDO A

4.4.1 Caracterização dos Materiais

O calcário empregado neste estudo é classificado como calcítico com aproximadamente 82% de CaCO₃, atendendo a norma NBR 16697 (ABNT, 2018). Conforme a análise química dos óxidos (**Tabela 10**) este calcário é composto principalmente por CaO (46,07%), 6,85% de SiO₂, 5,14% de MgO e quantidades pequenas de outros óxidos, com perda de massa de 40,4%.

A alta perda de massa ao fogo do calcário se dá pela emissão do CO₂ durante calcinação do CaCO₃ que gera (em massa) aproximadamente 56% de CaO e 44% de CO₂ (GOMES, PINTO, PINTO, 2013). Conforme a NBR 16697 (ABNT, 2018), os calcários utilizados como adições ao cimento devem ter pelo menos 75% de CaCO₃ em sua composição, este valor estimado obtém-se dividindo o CaO por 0,56 (valor em porcentagem do equivalente de CaO do CaCO₃).

Tabela 10: Análise química dos óxidos das matérias-primas.

Composição Química	Teor em massa (%)					
	Quartzo	Sulfato de Cálcio	Calcário	Argila Natural	Argila Calcinada (CC)	Resíduo Telha (CR)
SiO ₂	97,90	0,45	6,85	54,26	54,66	67,90
Al ₂ O ₃	0,99	< LQ	1,09	24,39	27,24	20,01
Fe ₂ O ₃	0,17	0,21	0,56	5,51	8,28	4,70
CaO	< LQ	31,13	46,07	0,13	1,77	0,27
MgO	< LQ	0,54	5,14	0,16	0,38	0,22
MnO	< LQ	< LQ	< LQ	<LQ	< LQ	< LQ
SO ₃	< LQ	44,09	< LQ	<LQ	< LQ	< LQ
Na ₂ O	< LQ	< LQ	< LQ	<LQ	< LQ	< LQ
K ₂ O	0,27	< LQ	0,22	0,15	0,15	0,12
TiO ₂	< LQ	< LQ	< LQ	4,29	4,60	4,65
P ₂ O ₅	< LQ	1,67	< LQ	< LQ	0,15	< LQ
Perda ao fogo (LOI)	0,23	21,82	40,40	10,68	1,88	2,40

(<LQ) = Abaixo do limite quantificável

Os materiais pozzolânicos, argila natural, argila calcinada (CC) e resíduo cerâmico (CR), destinados ao uso com cimento Portland em concreto, argamassa e pasta devem atender às exigências da NBR 12653 (ABNT, 2015). Nesta norma, os requisitos químicos são: soma dos óxidos SiO₂, Al₂O₃ e Fe₂O₃ deve ser maior que 70%; o teor de SO₃ deve ser menor ou igual a 4, a perda ao fogo menor ou igual a 10 e a quantidade de álcalis disponíveis em Na₂O menor ou igual 1,5. Com base na **Tabela 10**, os materiais atendem aos requisitos da norma.

A estrutura molecular da caulinita é denominada de estrutura 1:1, isso significa que é formada por uma camada de silicato e uma camada de aluminato (SCRIVENER, *et al.*, 2019b). Conforme Malacarne (2019) e Vieira e Pinheiro (2011), quanto mais próxima a 1 ou 1,18 for a relação SiO₂ / Al₂O₃, maior será o teor de caulinita (Al₂Si₂O₅(OH)₄ – cuja composição teórica é de 39,5% de Al₂O₃, 46,54% de SiO₂ e 13,96% de H₂O). Analisando a argila calcinada e a natural, percebe-se que há pouca diferença na relação Si / Al entre ambas, sendo na

calcinada a relação 2 e na natural 2,22. Além disso, a argila calcinada provavelmente possui conteúdo de caulinita maior quando comparada ao resíduo de telha (CR), sendo a relação $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ na argila calcinada de 2 e no resíduo de telha 3,39.

Os requisitos químicos para os cimentos Portland estabelecidos na NBR 16697 (ABNT, 2018), indicam uma perda ao fogo menor ou igual a 4,5%, a quantidade de MgO menor ou igual a 6,5% e a quantidade de SO_3 menor ou igual a 4,5% para o cimento CP I. Para o cimento CP II F, a norma especifica uma perda ao fogo menor ou igual a 12,5% e a quantidade de SO_3 menor ou igual a 4,5%. Conforme a **Tabela 11**, o CP I - S utilizado excedeu aos limites da norma nos quesitos de SO_3 e perda ao fogo. O SO_3 em excesso pode alterar o tempo de pega e em idades avançadas levar à expansão do concreto (ataque de Sulfato), diminuindo as resistências mecânicas e a durabilidade (HEWLETT, LISKA, 2019). A perda ao fogo maior pode ser devido a quantidade de material carbonático em pregado na substituição, desta forma é possível que a quantidade está acima do estabelecido pela NBR 16697 (2018) que é de 6 a 10% para o CP I – S.

Tabela 11: Análise físico-química dos óxidos dos cimentos anidros.

Composição Química	Teor em massa (%)				
	Base	Referências			LC ³
	CP I-S	CP II F 32	QC	CC	CR
SiO ₂	13,50	16,56	54,17	27,99	30,20
Al ₂ O ₃	2,90	3,58	2,70	10,21	8,26
Fe ₂ O ₃	0,30	2,40	1,56	3,84	2,93
CaO	64,10	60,98	32,84	40,58	39,83
MgO	3,10	3,83	3,73	4,29	4,04
MnO	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
SO ₃	6,50	2,86	2,45	3,26	3,46
Na ₂ O	< LQ	< LQ	< LQ	0,10	< LQ
K ₂ O	1,10	0,86	0,53	0,58	0,56
TiO ₂	0,10	0,14	0,13	1,35	1,38
P ₂ O ₅	< LQ	0,17	0,11	0,14	0,17
Perda ao fogo (LOI)	8,30	9,31	1,87	8,08	8,27
Massa específica (g/cm ³)	3,23	3,02	2,86	2,85	2,76
Distribuição das partículas (µm)	D10	0,88	1,13	1,23	1,05
	D50	9,65	12,52	11,99	11,56
	D90	26,48	59,77	42,32	35,44
	Dm	9,57	22,60	17,56	15,37
Superfície específica (cm ² /g) - Blaine	6073	5430	4880	6280	6960
Superfície específica (m ² /g) - BET	4,495	4,039	3,220	11,506	11,745

Quanto às superfícies específicas, constata-se pelos dados de BET e Blaine que os cimentos LC³ são os mais finos. Segundo Zhou e Keeling (2013), a área de superfície elevada são características inerentes aos argilominerais, devido à estrutura em camadas e ao tamanho pequeno das partículas na faixa de micro a nanoescala. Já os resultados de granulometria

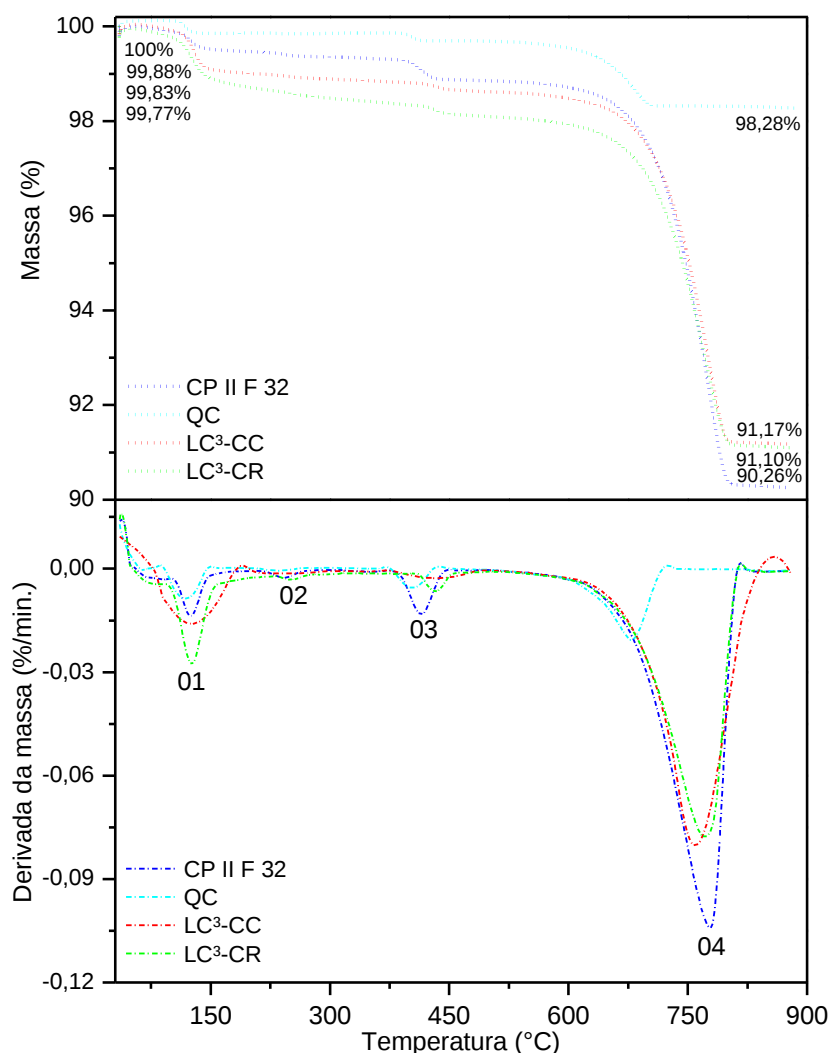
não corroboram com as finuras indicadas pelo BET e Blaine, devido provavelmente à limitações da técnica para análise de argilominerais. Segundo Tan *et al.* (2017), a maior parte das técnicas existentes para medições de granulometria por difração a laser (PSD) requerem a preparação de uma dispersão ideal, porém essa dispersão é extremamente complexa segundo Lagaly e Ziesmer (2003), Murray (2000) e Tan *et al.* (2017). A alta complexidade, conforme Zhou e Keeling (2013), é porque argilominerais possuem adsorção peculiar decorrente de sua estrutura em camadas, camadas carregadas, bordas ativas e são quimicamente ativos e absorptivos. Desta forma, devido a composição química dos argilominerais os dispersantes utilizados na granulometria podem alterar as propriedades dos argilominerais, alterando a granulometria dos mesmos. Somando-se a isso, Tan *et al.* (2017) afirmam que uma dispersão por ultrassom em argilas cauliníticas pode causar ruptura das partículas e também produzir granulometrias mais finas que a intrínseca aos argilominerais.

Verifica-se que o cimento com quartzo (QC) foi o que apresentou menor perda de massa (**Figura 20**), isso se explica pela sua composição ser principalmente cimento CP I e quartzo (55% de CP I e 45% de quartzo). O quartzo é composto praticamente de dióxido de silício (**Tabela 10**), que é um material cerâmico cristalino inerte com ligações covalentes e alta temperatura de fusão (aproximadamente 1710°C) (CALLISTER, 2002). A perda de massa estimada pelo TG do cimento com quartzo é aproximadamente 1,72%. Os cimentos CP II F 32, LC³-CC e LC³-CR, apresentaram perda de massa aproximada de 9,62%, 8,66% e 8,67%, respectivamente, valores que estão de acordo com resultados da perda ao fogo do FRX (**Tabela 11**). As maiores perdas de massa nos cimentos CP II F 32, LC³-CC e LC³-CR, devem-se à presença de material carbonático. Nos cimentos LC³ tem-se 15% e no CP II F 32, conforme NBR 16697 (2018) de 11 a 25%.

Identificou-se quatro eventos de perda de massa (4 picos) que estão numerados (**Figura 20**), cujos valores são apresentados na **Tabela 12**.

Tabela 12: Perdas de massa dos cimentos anidros.

Compostos	Intervalo temperatura (°C)	Perdas de massa por tipo de cimento (%)			
		CP II F 32	QC	LC ³ -CC	LC ³ -CR
Água do AFt / C-S-H / C-A-S-H	80 - 200	0,36	0,15	0,97	0,96
Água do AFm / MC	200 - 300	0,11	0,01	0,13	0,19
Água do Ca(OH) ₂	375 - 450	0,42	0,17	0,21	0,19
CO ₂ do CaCO ₃	450 - 820	8,57	1,37	7,44	6,99

Figura 20: TG e DTG dos cimentos anidros.

Inicialmente os picos entre aproximadamente 80 e 200°C (01), indicam a perda de massa devido a saída da água da gipsita. O LC³-CC demonstra um alargamento do pico 01, o que pode ser devido a uma pequena hidratação do mesmo, formando tobermorita (C-S-H) e etringita (AFt) (50 a 200°C) (NEVES JUNIOR *et al.*, 2017a). Possivelmente pode ter ocorrido uma incorporação de alumínio ao C-S-H formando C-A-S-H ou fases AFm e MC, porque o LC³-CC possui maior quantidades de alumínio (**Tabela 11**).

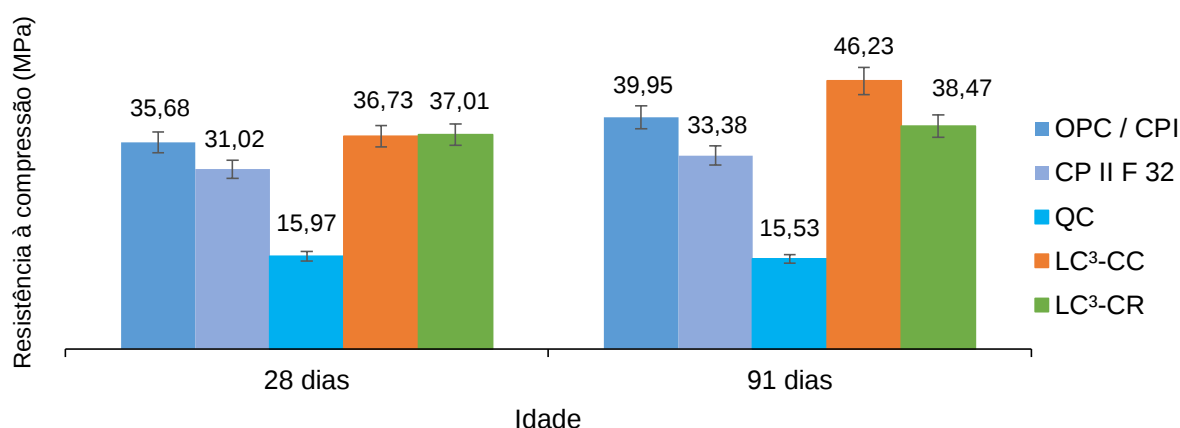
Os pequenos picos entre 200 e 300°C (pico 02) e entre 375 e 450°C (pico 03), podem indicar uma leve hidratação dos cimentos. No pico 02, há perda de massa devido a saída água ligada ao AFm / MC e AFt (MORANDEAU, THIÉRY, DANGLA, 2014a) e segundo Krishnan e Bishnoi (2018) e Deschner *et al* (2012), estes picos são devido a perda de água do AFm (monossulfoaluminato) e MC (monocarboaluminatos).

No pico 03 tem-se a saída da água da Portlandita (CH) e no pico 04 (entre 450 a 820°C) a saída do CO₂ do carbonato de cálcio (CaCO₃) (DESCHNER *et al.*, 2012; MORANDEAU, THIÉRY, DANGLA, 2014; NEVES JUNIOR *et al.*, 2017a; SILVA, 2018; VILLAGRÁN-ZACCARDI *et al.*, 2017; VILLAIN, THIERY, PLATRET, 2007).

4.4.2 Resistência à Compressão

As resistências à compressão das argamassas evoluíram com a idade (**Figura 21**). A NBR 16697 (ABNT, 2018), especifica a resistência à compressão mínima aos 28 dias para o CP I e CP II F 32, sendo respectivamente maior ou igual a 25MPa e 32MPa, com variação de 3%. O CP I atende a este requisito, já o CP II F 32 está ligeiramente abaixo do limite mínimo estabelecido de 32 MPa, mas dentro do desvio padrão permitido.

Figura 21: Resistência à compressão das argamassas.



As argamassas à base de cimentos LC³ apresentaram resistências à compressão semelhantes ou superiores ao CPI (cimento base na produção dos LC³ do estudo), CP II F 32 e ao QC aos 28 e 91 dias. As resistências nas argamassas com cimento de pó de quartzo (QC) foram inferiores às demais, demonstrando a sinergia entre a argila calcinada e o calcário nos LC³ produzidos (ANTONI, 2013; ANTONI *et al.*, 2012; KRISHNAN, BISHNOI, 2018). Segundo Ferreiro, Herfort e Damtoft (2017) o efeito sinérgico também contribui para o desenvolvimento de resistência devido à redução da porosidade causada pelo aumento do volume de novas fases hidratadas.

As amostras à base de LC³-CC (com argila calcinada à 800°C) apresentaram uma resistência média à compressão aos 91 dias superior às com LC³-CR, isso pode ser devido à

falta de controle no processo de queima na indústria de materiais cerâmicos (LC³-CR) (verificação *in loco* em visita à Cerâmica Santa Rita de Foz do Iguaçu – PR, indicou temperatura da ordem de 690 °C). Segundo Avet (2017) há uma relação entre as temperaturas ótimas de calcinação com as resistências à compressão. As resistências aumentam conforme o conteúdo de caulinita presente nas argilas empregadas, o que está de acordo com a avaliação da análise do FRX, e, além disso, o estudo de Scrivener *et al* (2019c) correlaciona o aumento das resistências à compressão com o aumento dos teores de caulinita.

Além disso, a área superficial dos cimentos também influencia no desenvolvimento das resistências mecânicas em LC³, mesmo que o fator preponderante seja devido ao teor de caulinita (SCRIVENER, K. *et al.*, 2018). As áreas superficiais maiores propiciam pontos de nucleação o que acelera as reações de hidratação nestes cimentos (BENTZ, 2005; BERODIER, SCRIVENER, 2014; BONAVETTI *et al.*, 2003; KUMAR *et al.*, 2013; OEY *et al.*, 2013; TIKKANEN, CWIRZEN, PENTTALA, 2014; YE *et al.*, 2007; ZHAO *et al.*, 2020).

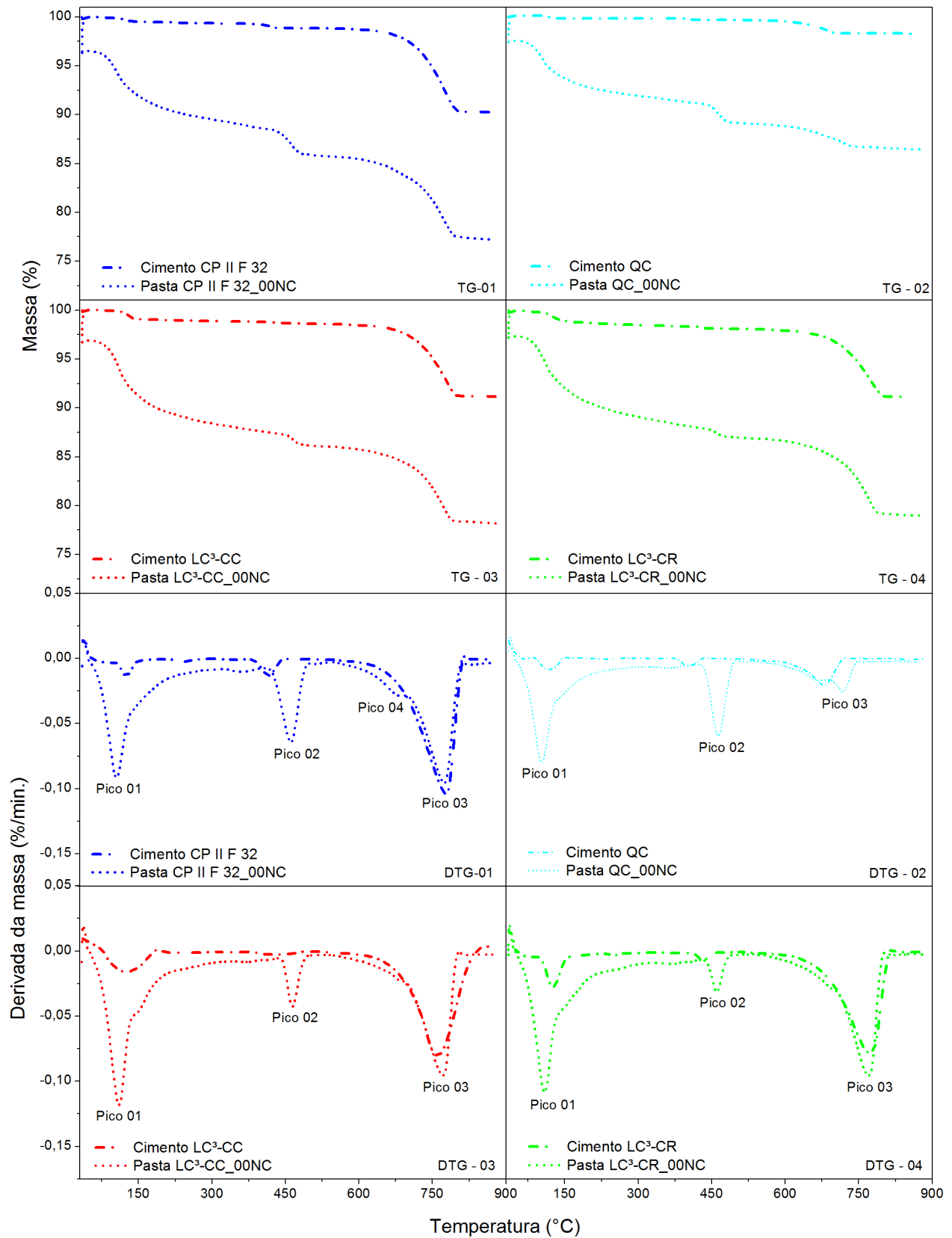
4.4.3 Cura Carbônica

4.4.3.1 Análises Termogravimétricas

As pastas NC com cimentos LC³ possuem quantidades levemente superiores C-S-H (**Figura 22** - Picos 01 das DTGs) e teores menores de CH (Portlandita - Picos 02 das DTGs). Antoni *et al.* (2012), Avet e Scrivener (2018) e Marangu, Thiong'o e Wachira (2018) verificaram os cimentos com SCMs consomem o CH e formam C-S-H adicional e C-A-S-H.

O pico 03 (DTGs), corresponde à saída do CO₂ dos carbonatos de cálcio. A presença do pico 04 (DTGs), apenas na amostra hidratada de CP II F 32, conforme Morandeu, Thiéry e Dangla (2014) e Villain, Thiery e Platret (2007), provavelmente seja devido uma leve carbonatação da amostra no manuseio ou na presença de calcário adicional. O pico (04), pode ser uma das formas metaestáveis do carbonato de cálcio, aragonita e vaterita, as quais são formas alotrópicas da calcita (estável). A calcita por sua vez se decompõe em temperaturas mais altas e suas formas alotrópicas em temperaturas mais baixas.

Figura 22: TGs e DTGs dos cimentos anidro e amostras não carbonatadas após 24 horas de hidratação (00NC das pastas).



Nas **Figuras 23 e 24** a perda de massa entre 400 a 500°C caracteriza a saída da água do CH (Portlandita) (picos 2). Observa-se que em todos os cimentos existe perda de massa devido a Portlandita, sendo que, em LC³ esta quantidade é menor. Quando carbonatadas todas as amostras demonstram diminuição da quantidade de CH.

Nas amostras não carbonatadas (NC) a perda de massa devido a saída do CO₂ dos carbonatos de cálcio (picos 3) são maiores nos cimentos com adição de calcário (LC³ e CP II F 32). Quando as amostras carbonatam (CA), estes picos (3) aumentam em todas as amostras. O CP II F 32 apresenta a maior formação de carbonatos de cálcio, possivelmente pela maior adição de calcário neste cimento (**Tabela 11**) e maior quantidade de Portlandita nas amostras NC. Outros picos também se formam em temperaturas menores entre 530 e 720°C (picos 5), provável formação de aragonita e vaterita (MORANDEAU, THIÉRY, DANGLA, 2014b; VILLAIN, THIERY, PLATRET, 2007).

Os LC³ possuem maiores quantidades de C-S-H que CH, isso pode explicar a formação maior em LC³ destas formas instáveis (aragonita e vaterita, picos 5d e 5f), pois segundo Black; Breen e Yarwood (2007) e Villain; Thiery e Platret (2007), possivelmente a carbonatação do CH resulta na formação da calcita (forma estável do Cc) que se decompõe aproximadamente entre 760 e 950°C. Já a carbonatação do C-S-H forma a vaterita e a aragonita (formas instáveis do Cc) as quais se decompõe entre 530 e 760°C.

As menores quantidades de Ca(OH)₂ em LC³ levam a um pH mais baixo e isso propicia a formação de formas menos estáveis como a aragonita e vaterita, conforme indicação da literatura (CHEN, TAI, 1997; TAI, CHEN, 1998, 1995), a formação da calcita geralmente acontece quando o pH estiver acima de 11, mas valores menores de pH formam principalmente as formas mais instáveis (aragonita e vaterita). Estas formas instáveis podem evoluir para calcita por processos de dissolução e reprecipitação (OGINO, SUZUKI, SAWADA, 1987).

Figura 23: TGs das amostras das pastas não carbonatadas (NC) e carbonatadas (CA) com os tipos de cimentos agrupados pela mesma idade.

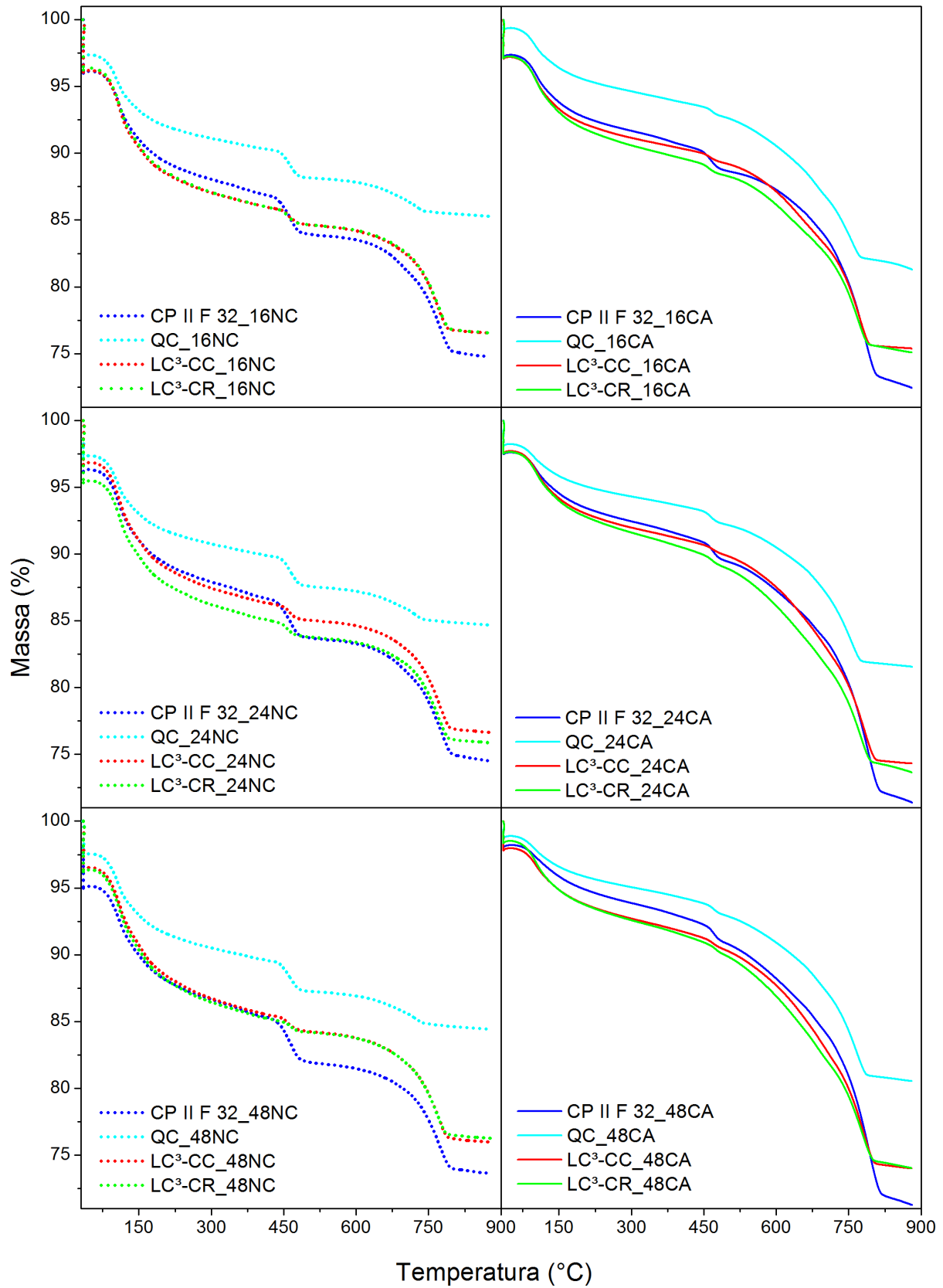
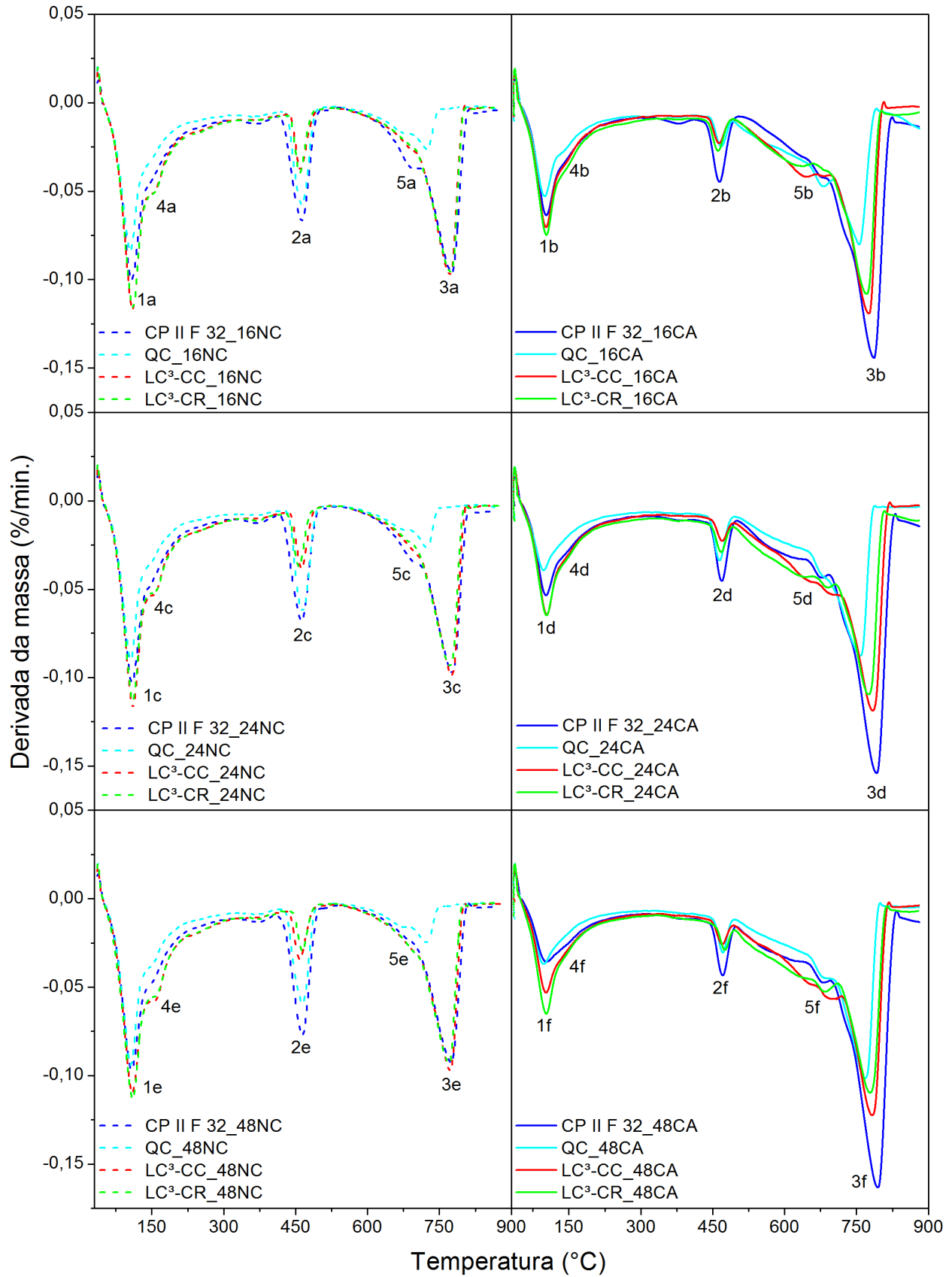


Figura 24: DTGs das amostras das pastas não carbonatadas (NC) e carbonatadas (CA) agrupados pela mesma idade de carbonatação.



4.4.3.2 Captura de CO₂

As amostras de pastas produzidas com cimento CP II F 32 apresentam os maiores teores de CH (**Figura 25 – A** e **Tabela 13**). Depois do CP II F 32, as amostras de QC NC são as com maiores quantidades de Ca(OH)₂. Estes teores diminuem nas amostras que sofreram a carbonatação acelerada. Há um aumento da Portlandita conforme o tempo de hidratação em cimentos sem materiais pozolânicos (CPII F 32 e QC) e consumo do Ca(OH)₂ conforme as amostras são carbonatadas (reações de carbonatação).

Tabela 13: Teores de Ca(OH)₂ em porcentagem.

		Teor de Ca(OH) ₂ (%)					
Idade de hidratação (h)		40		48		72	
Exposição ao CO ₂ (h)		0	16	0	24	0	48
Cimentos	CPII F 32	12,73	6,99	12,88	6,44	15,17	6,19
	QC	9,17	4,80	9,86	4,71	9,99	3,87
	LC ³ -CC	4,87	3,02	4,77	3,43	4,42	3,85
	LC ³ -CR	4,80	4,01	4,71	4,16	3,10	4,44

Amostras NC exposição ao CO₂ igual a 0 e CA exposição ao CO₂ de 16, 24 e 48 h (amostras NC e CA com mesmas idades de hidratação).

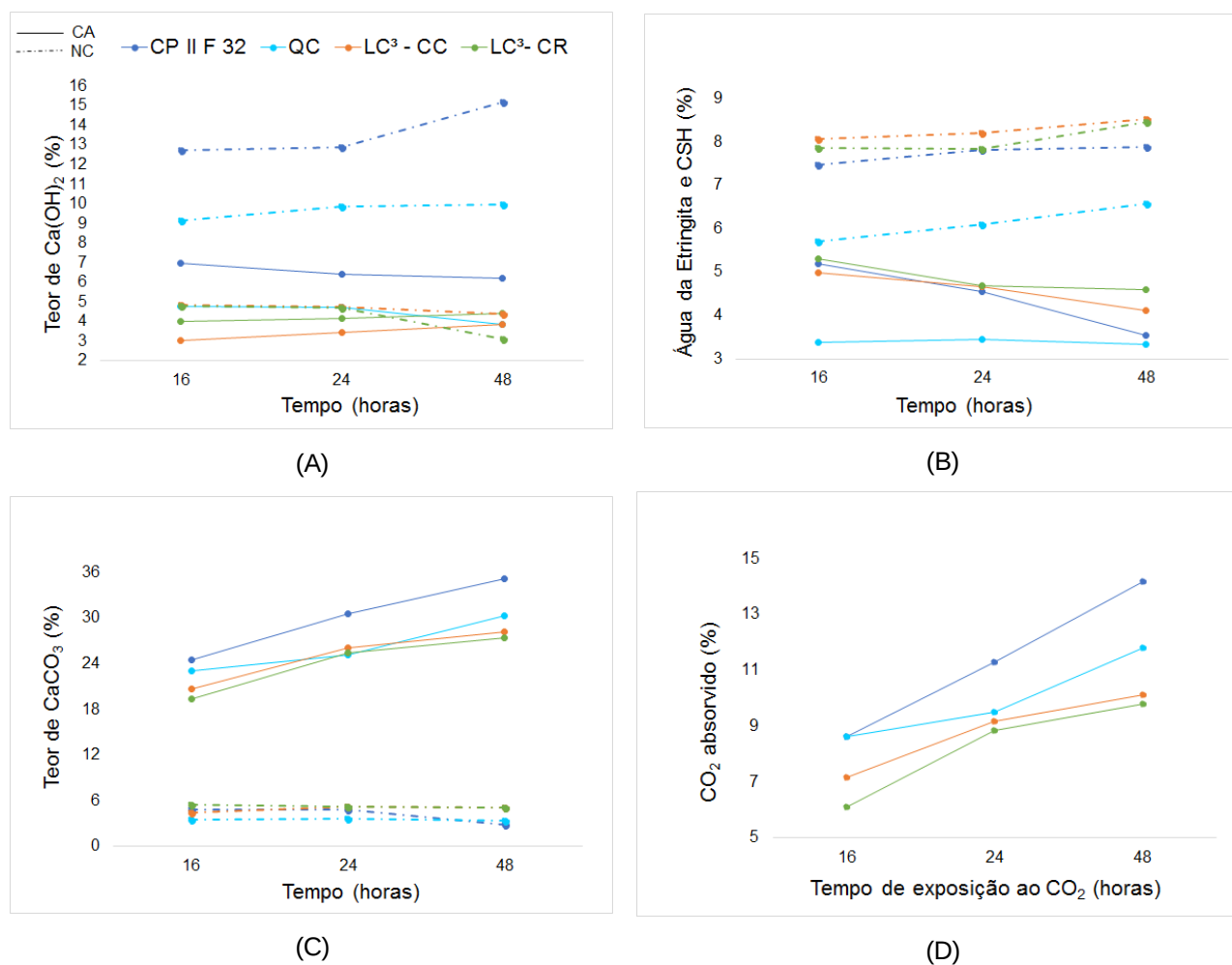
Em cimentos LC³ houve uma pequena redução do teor de CH nas amostras não carbonatadas (NC) ao longo do tempo indicando consumo de CH pelas reações pozolânicas e formação C-S-H (ANTONI, 2013; CORDOBA *et al.*, 2020; GAUR, SINGH, BISHNOI, 2020; PAPADAKIS, FARDIS; VAYENAS, 1992; SHAH *et al.*, 2018, 2020). Já o aumento do CH nas amostras carbonatadas (CA) dos LC³ possivelmente são camadas densas de calcita revestindo os cristais de Portlandita, impedindo sua carbonatação adicional (GROVES *et al.*, 1991; GROVES, RODWAY, RICHARDSON, 1990; MORANDEAU, THIÉRY, DANGLA, 2014a; SHI *et al.*, 2016).

O cimento CP II F 32 é o que possui a maior quantidade de CaO (**Tabela 11**), o que explica o maior conteúdo de Ca(OH)₂, já o cimento QC é o que possui a menor quantidade de CaO, mas possui mais Portlandita que os LC³, indicando consumo de CH e formação de C-S-H adicional em LC³. O que está de acordo com os dados da **Figura 25 – A e B** e **Tabela 14**. Por isso, em matrizes com LC³ o processo de carbonatação dependerá mais do C-S-H (LAGERBLAD, 2005), que também é um composto carbonatável (SHAH *et al.*, 2018).

Tabela 14: Teores das águas da Etringita e do C-S-H em porcentagem (%).

		Teor de Etringita e C-S-H (%)					
Idade de hidratação (h)		40		48		72	
Exposição ao CO ₂ (h)		0	16	0	24	0	48
Cimentos	CPII F 32	7,47	5,20	7,80	4,54	7,89	3,54
	QC	5,71	3,38	6,09	3,44	6,58	3,33
	LC ³ -CC	8,06	4,98	8,20	4,65	8,53	4,12
	LC ³ -CR	7,87	5,31	7,83	4,69	8,45	3,54

Os cimentos LC³-CC e LC³-CR possuem as maiores perdas de águas da etringita e C-S-H (**Figura 25 – B e Tabela 14**), indicando os maiores teores destes produtos da hidratação nestes cimentos em amostras NC, seguidos respectivamente dos cimentos CP II F 32 e do QC. Em todas as amostras estes teores aumentam em função do tempo de hidratação.

Figura 25: (A) Teores de Portlandita. (B) Teores de C-S-H e etringita (caracterizado pela saída de água). (C) Teores de carbonato de cálcio. (D) CO₂ absorvido em porcentagem (%)⁸.

⁸ Todos os cálculos foram desenvolvidos considerando as amostras não carbonatadas com as mesmas idades das amostras carbonatadas.

Após a carbonatação todas as amostras demonstram redução dos teores de C-S-H e etringita. Os dados da **Tabela 15** confirmam o que a literatura diz sobre a carbonatação do C-S-H acontecer ao mesmo tempo que a carbonatação da Portlandita (GLASSER; MATSCHEI, 2007; GROVES; RODWAY; RICHARDSON, 1990; VILLAIN; THIERY; PLATRET, 2007), pois as quantidades se alteram ao longo do processo tanto de hidratação como de carbonatação acelerada.

O consumo do C-S-H também pode ser verificado graficamente na **Figura 26**, onde é perceptível que as amostras não carbonatadas quando comparados com as amostras carbonatadas diminuem conforme o tempo de exposição ao CO₂ aumenta.

Com base na **Figura 25 – C** e **Tabela 15**, percebe-se que as amostras NC possuem quantidades iniciais efetivas pequenas de carbonatos e praticamente não se alteram durante a hidratação. Após os tempos de cura carbônica por meio da carbonatação acelerada, as amostras apresentam um acentuado aumento no teor de carbonatos formados pelas reações de carbonatação, onde CO₂ é absorvido.

Tabela 15: Teores de carbonato de cálcio - em porcentagem.

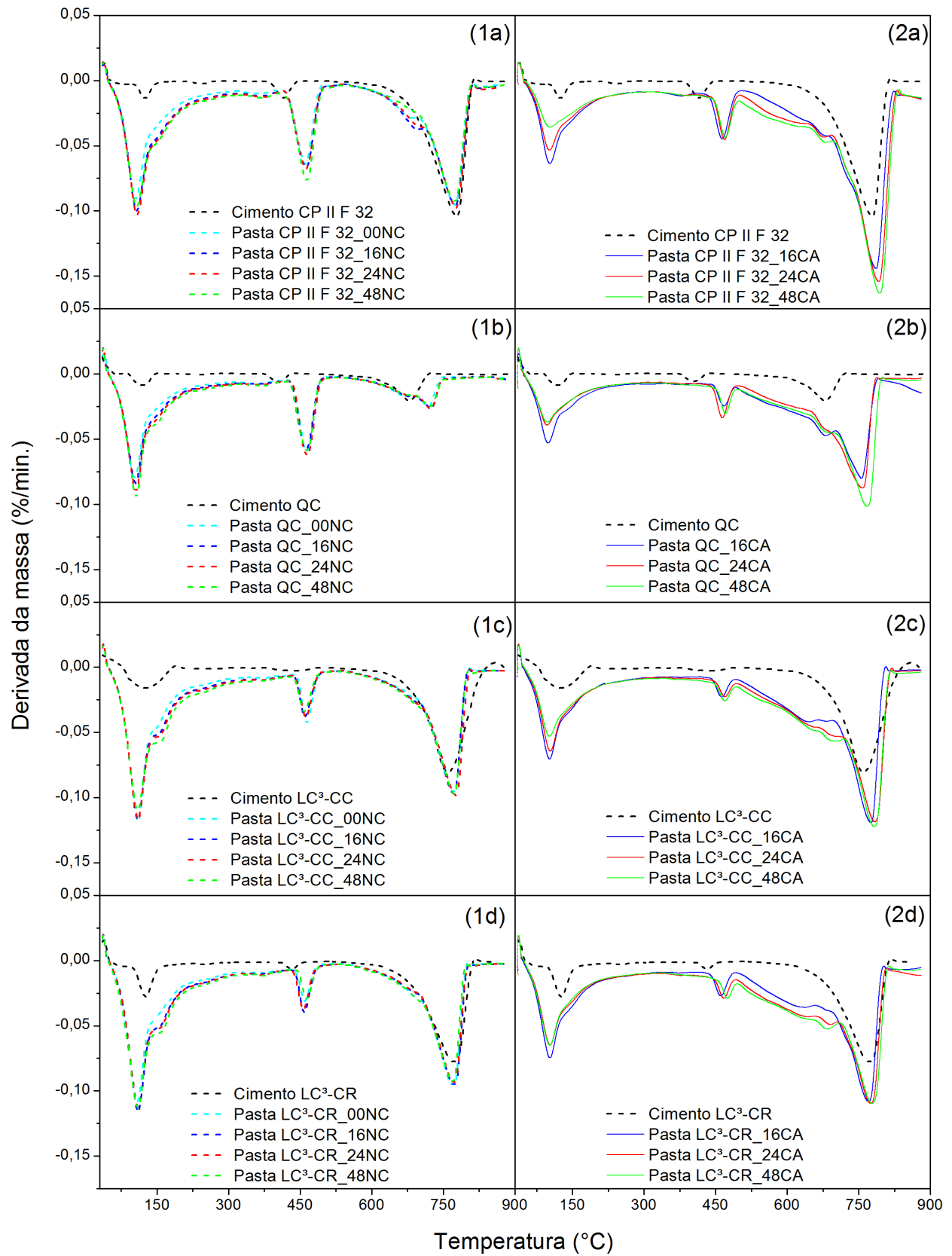
		Teor de CaCO ₃ (%)					
Idade de hidratação (h)		40		48		72	
Exposição ao CO ₂ (h)		0	16	0	24	0	48
Cimentos	CPII F 32	4,86	24,52	4,86	30,51	2,92	35,17
	QC	3,54	23,11	3,61	25,18	3,45	30,25
	LC ³ -CC	4,43	20,72	5,23	26,06	5,13	28,14
	LC ³ -CR	5,48	19,33	5,27	25,38	5,13	27,38

Os valores em porcentagem do CO₂ efetivamente absorvido estão na **Tabela 16** e podem ser verificados na **Figura 25 – D**. Nota-se que o cimento CPII F 32 é que absorveu a maior quantidade de CO₂ durante a cura por carbonatação acelerada seguido do QC, LC³-CC e LC³-CR respectivamente.

Tabela 16: CO₂ capturado durante cura carbônica (%).

Cimento	Tempo de exposição ao CO ₂ (horas)		
	16	24	48
CPII F 32	8,65	11,28	14,19
QC	8,61	9,49	11,79
LC ³ -CC	7,17	9,16	10,13
LC ³ -CR	6,09	8,85	9,78

Figura 26: DTGs das amostras das pastas de cimentos em função do tipo de cimento e do tempo de hidratação (coluna 1) e / ou de exposição ao CO₂ (coluna 2).



O CP II F 32 possui maior reserva alcalina (Portlandita / CaO) quando comparado aos demais cimentos (**Tabela 11** e **Figura 25 - A**) e como a fixação de carbono (carbonatação) depende principalmente do conteúdo de CH o CO₂ encontra mais material disponível para reagir e formar CaCO₃, capturando mais CO₂. O cimento QC, é o segundo a fixar mais dióxido de carbono (conforme **Tabela 16** e **Figura 25 - D**), mesmo apresentando um menor teor de CaO, este cimento por não conter material pozzolânico como os LC³, ao ser hidratado forma mais Portlandita (**Figura 25 - A**), pois não há reações pozzolânicas consumindo o CH presente.

Já os cimentos LC³ foram os que capturaram menos CO₂ ao longo do processo de cura carbônica. Devido a substituição, o conteúdo de CaO destes cimentos (**Tabela 11**) é menor que nos demais. Além disso, a baixa reserva alcalina associada ao conteúdo pozzolânico (argila calcinada ou resíduo de telha) consomem mais rapidamente a Portlandita existente, diminuindo a alcalinidade do sistema o que resulta em menor fixação de carbono.

Além disso, percebe-se que a velocidade de captura vai diminuindo com o tempo de exposição ao CO₂. Diante disso, foi construído 1 gráfico com linhas tendência da captura e uma tabela com cálculos das porcentagens de captura nos intervalos de tempo, assim como a velocidade média de captura de CO₂ nestes intervalos. Nos cálculos optou-se por utilizar os dados em gramas de CO₂ calculados com relação à amostra de referência não carbonatada (00 NC - 24 horas de hidratação) para se obterem dados desde o início da carbonatação (**Figura 27** e **Tabela 17**).

Conforme a **Figura 27** e **Tabela 17**, a maior captura de CO₂ ocorre no intervalo de 0 - 16 horas para todos os cimentos o que gera uma maior velocidade média neste período. Mais de 80% da captura acontece no intervalo de 0 - 24 horas (85,79% no CP II F-32; 81,32% no QC; 91,48% no LC³-CC e 91,16% LC³-CR), sendo em LC³ mais de 91%. Isso pode ser um fator de otimização e economia na utilização do CO₂ na cura carbônica, uma vez que quanto menor o tempo de permanência das amostras no processo de cura, maior o fluxo de produção.

Possivelmente, essa maior captura (0 - 24) ocorre devido a maior reatividade inicial nos cimentos, pois existe formação de mais produtos hidratados carbonatáveis (CH e C-S-H), com maior quantidade de água livre para hidratar e maior porosidade nestas idades iniciais. Os cimentos LC³ possuem maior finura (**Tabela 11**) o que também aumenta sua reatividade inicial (efeito de nucleação). Associado a isso, existe o efeito de diluição do clínquer, devido a substituição, o que proporciona maior água e espaços livres para aumentar as reações inicialmente (BERODIER, SCRIVENER, 2014; AVET, SCRIVENER, 2018).

O QC demonstra uma desaceleração no intervalo de 16-24 e uma nova aceleração no período de 24 a 48 horas, provavelmente por ser composto de partículas de maior dimensão, suas reações químicas têm atraso em relação aos demais.

Figura 27: Tendência da captura de CO₂ conforme o tempo de exposição ao dióxido de carbono.

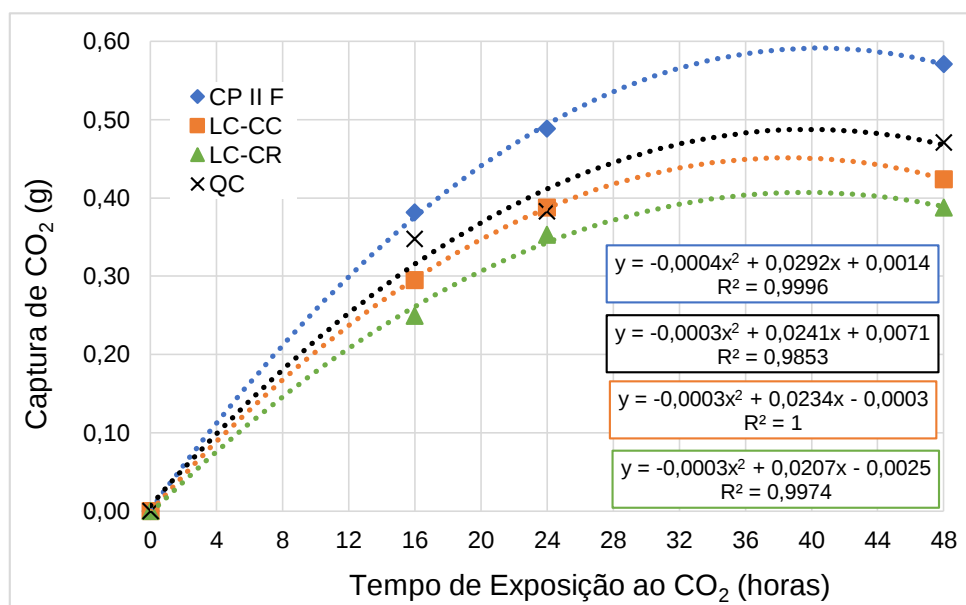


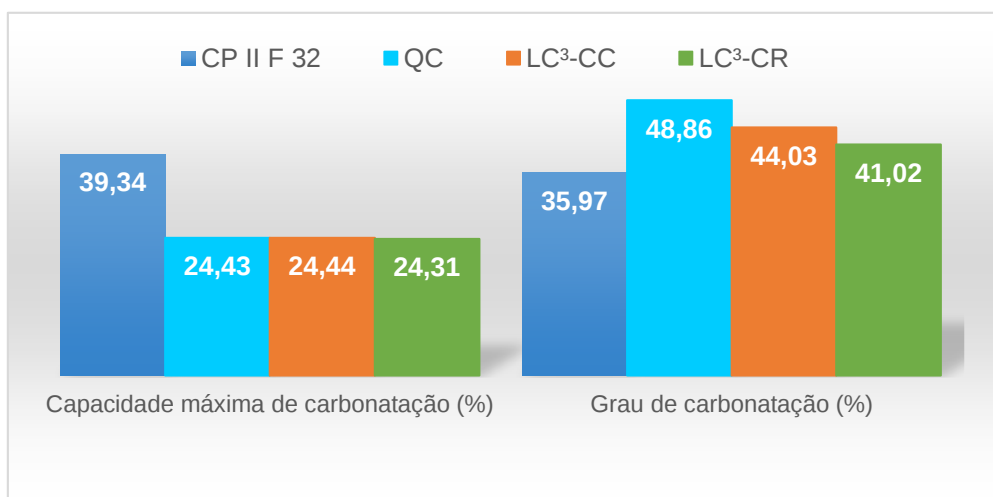
Tabela 17: Porcentagem de captura de CO₂ nos intervalos de tempo de exposição e velocidade média de fixação de carbono.

Cimento	Captura de CO ₂ Na amostra (g)			Porcentagem de Captura No intervalo (%)			Velocidade média de Captura (%/h)		
	16	24	48	0-16	16-24	24-48	0-16	16-24	24-48
CP II F-32	0,38	0,49	0,57	66,87	18,62	14,51	4,18	2,33	0,60
QC	0,35	0,38	0,47	73,70	7,62	18,68	4,61	0,95	0,78
LC ³ -CC	0,30	0,39	0,42	69,66	21,82	8,52	4,35	2,73	0,35
LC ³ -CR	0,25	0,35	0,39	64,47	26,69	8,84	4,03	3,34	0,37

Entretanto, o intervalo de 24 a 48 horas, houve uma menor velocidade de captura em todos os cimentos. A porcentagem de captura neste intervalo também foi menor nos cimentos, com exceção do QC. Neste intervalo, as reações consumiram a maior parte da água livre e formaram principalmente carbonatos de cálcio devido a carbonatação. A redução da água livre foi de aproximadamente 27% no intervalo de 24 a 48 horas, enquanto a redução total de 0 a 48 horas foi em torno de 47%. Com a exposição ao CO₂ e à medida que acontece a formação de CaCO₃ no processo de carbonatação ocorre um preenchimento dos espaços, até certo nível de exposição, possivelmente diminuindo a porosidade, diminuindo a difusão do CO₂, desacelerando as novas reações.

O cimento CP II F 32 é o qual apresenta a maior capacidade de absorção (**Figura 28**), porque é o cimento com maior teor CaO livre. Os cimentos LC³ e o QC possuem praticamente as mesmas capacidades de absorção, pois seus teores de CaO livre são muito próximo. Já o grau de carbonatação é maior no cimento QC, seguido dos LC³ e por último o CP II F 32.

Figura 28: Capacidade máxima de absorção de CO₂ e Grau de carbonatação.



Segundo Andrade (2020), quanto menos clínquer contido cimento maior será o grau de carbonatação, além de outros fatores, como local de exposição e tipo de cimento. Quando são conhecidos o grau de carbonatação e a capacidade de carbonatação dos cimentos, estes propiciam estimativas da absorção de CO₂ das estruturas e materiais à base de cimento ao longo do seu ciclo de vida.

4.4.4 Balanço das Emissões de CO₂ dos Cimentos

Como já discutido no capítulo 4.4.2, a captura no cimento CP II F 32 é maior que nos LC³, principalmente devido a maior reserva alcalina (**Tabela 18**). Nesta etapa o cimento tipo QC não foi analisado, pois sua função principal foi a verificação da sinergia entre o calcário e argila calcinada e / ou resíduo de telha em cimentos LC³.

Tabela 18: Captura máxima de CO₂ em cada tipo de cimento.

Tipo de cimento	Captura máxima de CO ₂ (g)	Cimento na amostra (g)	Captura gCO ₂ /g	Captura kgCO ₂ /t
CP II F 32	0,57	4,04	0,14	141,09
LC ³ -CC	0,42	3,94	0,11	106,60
LC ³ -CR	0,39	3,89	0,10	100,26

Os cimentos com adições possuem menores emissões de CO₂ associadas, porque a maior parte destas emissões estão relacionadas ao conteúdo de clínquer contidos nos cimentos, já que na clínquerização tem-se as emissões do processo de descarbonatação e do uso de combustíveis fósseis para o aquecimento dos fornos (**Tabela 19**).

Tabela 19: Emissões de CO₂ dos cimentos convencionais.⁹

Cimento Portland	Tipo de cimento	Clínquer + Gipsita	Clínquer (%)	Gipsita (%)	Calcário (%)	$E_{clínquer}$ (kgCO ₂ /t)	$E_{calcário}$ (kgCO ₂ /t)	$E_{elétrica}$ (kWh/t)	$FE_{elétrica}$ (tCO ₂ /MWh)	E_{Cim} (kgCO ₂ /t)
CP I (inf)	Comum	95%	90%	5%	0%	832	0	108	0,0617	755,46
CP I (sup)	Comum	100%	95%	5%	0%	832	0	108	0,0617	797,06
CP II-F (inf)	Composto	75%	70%	5%	25%	832	8	108	0,0617	591,06
CP II-F (sup)	Composto	89%	84%	5%	11%	832	8	108	0,0617	706,42

Obs.: 1 tCO₂/MWh = 1 kgCO₂/kWh

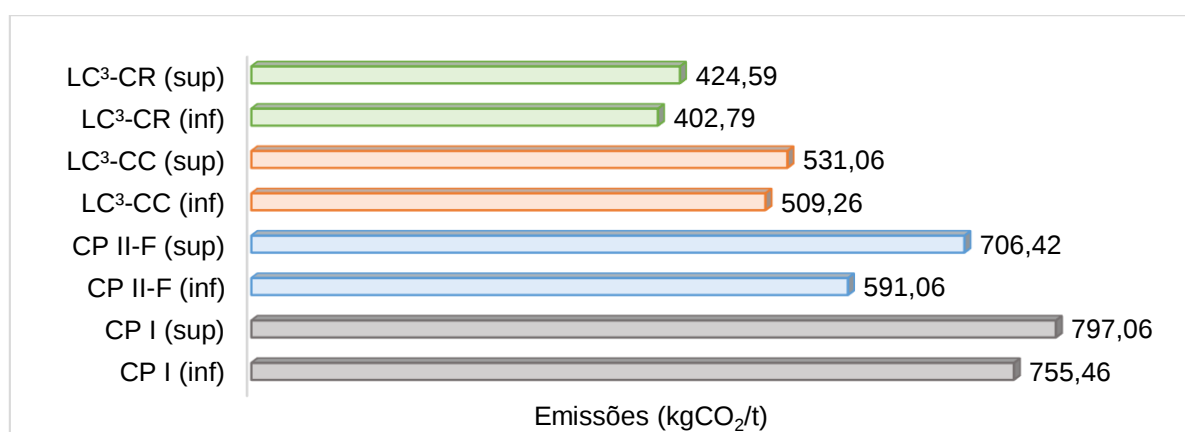
As emissões associadas aos cimentos LC³ são inferiores comparadas aos cimentos convencionais (**Figura 29** e a **Tabela 20**). Isso se deve pela substituição de aproximadamente 45% do clínquer por argila calcinada ou resíduo de telha e calcário. Comparando os cimentos com adições ao CP I sem adições (limite superior de 797,06), as reduções nas emissões podem alcançar, admitindo respectivamente os limites superior e inferior, nos cimentos com adições: 11,37 a 25,84% em cimentos CP II F; 33,37 a 36,11% em LC³-CC e 46,73 a 49,46% no LC³-CR.

⁹ Na Tabela 19, são apresentadas as emissões nos cimentos convencionais, CP I e CP F 32, para tal foram considerados dados da NBR 16697 (ABNT, 2018). A norma estabelece intervalos de adições. Para o CP I não foi considerada adição, pois a norma não especifica o tipo, somente foi considerado o gipsita e o clínquer variando em limite inferior (inf) e superior (sup) de 90 a 95% de clínquer respectivamente. O cimento CP II F 32 contém gipsita e um intervalo entre 11 e 25% de material carbonático (fíler calcário) em sua composição, desta forma foram considerados nos cálculos também dois limites: inferior (inf) e superior (sup), sendo respectivamente de 70 a 84% de clínquer. Foi adotado 5% de gipsita para os cimentos.

Tabela 20: Emissões de CO₂ dos cimentos LC³.

LC ³ UNILA	CP I	CC ou CR	Calcário	Gipsita adicional*	E _{CP I} (kgCO ₂ /t)	E _{CC ou E_{CR}} (kgCO ₂ /t)	E _{calcário} (kgCO ₂ /t)	E _{LC³} (kgCO ₂ /t)
LC ³ -CC (inf)	52,4%	30%	15%	2,6%	755,46	374,00	8	509,26
LC ³ -CC (sup)	52,4%	30%	15%	2,6%	797,06	374,00	8	531,06
LC ³ -CR (inf)	52,4%	30%	15%	2,6%	755,46	19,10	8	402,79
LC ³ -CR (sup)	52,4%	30%	15%	2,6%	797,06	19,10	8	424,59

CC: Argila Calcinada / CR: Resíduo de Telha / E: Emissões / * Conforme Tabela 5

Figura 29: Emissões de CO₂ dos cimentos convencionais e dos LC³.

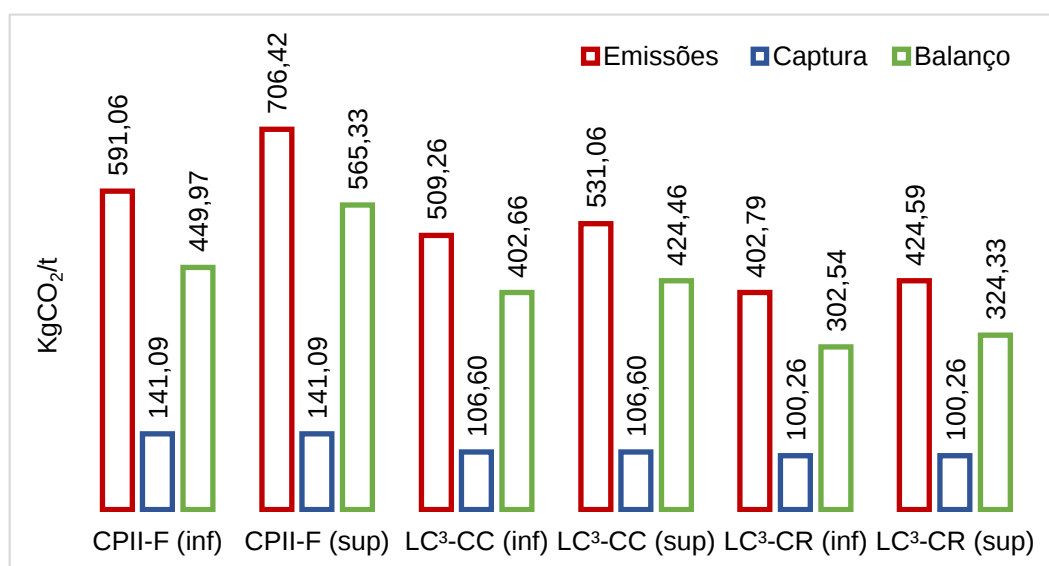
Estes dados de redução das emissões do LC³-CC estão de acordo com a literatura que preconiza reduções que variam de 25 a 35% (GETTU *et al.*, 2019; PILLAI *et al.*, 2019; VIZCAÍNO-ANDRÉS *et al.*, 2015). O LC³-CR, apresenta uma redução de CO₂ maior uma vez que a argila empregada neste cimento é um resíduo de cerâmica vermelha (de telha), que ingressou no processo com carbono zero¹⁰, sendo considerada apenas as emissões de trituração do resíduo para a obtenção da finura desejada. Contudo, como esta argila é um produto residual da fabricação de telhas cerâmicas, o emprego em larga escala pode ser dificultado, sendo dependente da oferta e disponibilidade do resíduo, o qual também pode ser muito variável em termos de propriedades físico-químicas. Scrivener, John e Gartner (2018) citam que o consumo de materiais, como: madeira, aço, asfalto e tijolos (telhas) são muito pequenas quando comparadas ao concreto, desta forma a demanda de matéria-prima

¹⁰ As emissões decorrentes da queima da telha ficam associadas ao produto, sendo que os resíduos do processo devem ser destinados corretamente. Quando os resíduos são incorporados em outro processo produtivo, ingressam com zero carbono (portão). A partir de então, devem ser computadas as emissões associadas aos processos aplicados ao tratamento, transporte e melhoria do resíduo no novo processo produtivo.

é preponderante para o sucesso da implementação de um novo material / produto, especialmente de um material empregado em grande escala como o cimento.

As reduções considerando o CP II F 32 (limite superior de 706,42) antes do balanço (**Figura 30**) resulta em reduções de 24,82 a 27,91% no LC³-CC e 39,89 a 42,98% em LC³-CR. Comparando com balanço do limite superior no CP II F 32 (565,33) com os limites superior e inferior nos cimentos LC³ respectivamente, tem-se as seguintes reduções: 24,92 a 28,77% em LC³-CC e de 42,63 a 46,49% em LC³-CR. Isso demonstra que quando os cimentos LC³ são comparados aos cimentos com substituições como o CP II F 32 a captura de CO₂ não resulta em grandes diferenças nas reduções das emissões. Sendo, neste caso, o fator preponderante a substituição do clínquer.

Figura 30: Emissões de CO₂, Captura de CO₂ e Balanço das Emissões.



Apesar da captura de CO₂ em LC³ ser menor que em cimento CP II F 32, a substituição de parte do clínquer ainda é uma opção de bastante relevância na redução das emissões dos cimentos. Portanto, o LC³ atende a uma das alternativas propostas pelo Roadmap (2019) para diminuição das emissões vindas da fabricação do cimento.

O balanço das emissões (**Tabela 21**) que é a diferença entre as emissões brutas e a captura de dióxido de carbono nos cimentos foi colocada em função do consumo de cimento por m³, considerando o consumo em argamassas, pois as resistências à compressão foram em argamassa.

Tabela 21: Balanço das emissões e emissões de CO₂ por m³ de argamassa.

Tipo de cimento	Emissão	Captura	Balanço	Consumo de cimento		Emissão	Balanço
	kgCO ₂ /t			kg/m ³	t/m ³	kgCO ₂ /m ³	
CP II-F (inf)	591,06	141,09	449,97	507,76	0,508	300,12	228,48
CP II-F (sup)	706,42	141,09	565,33	507,76	0,508	358,69	287,06
LC³-CC (inf)	509,26	106,60	402,66	502,72	0,503	256,02	202,43
LC³-CC (sup)	531,06	106,60	424,46	502,72	0,503	266,98	213,39
LC³-CR (inf)	402,79	100,26	302,54	499,85	0,500	201,33	151,22
LC³-CR (sup)	424,59	100,26	324,33	499,85	0,500	212,23	162,12

Considerando a resistência à compressão das argamassas aos 28 e 91 dias, as emissões e o balanço em kgCO₂/m³ (**Tabela 21**), tem-se o Índice de Carbono (IC) na **Tabela 22**.

Tabela 22: Índices de carbono dos cimentos sem a captura (IC/EC) e considerando o balanço (IC/Balanço).

Tipo de cimento	Resistências (MPa)		Emissão CO ₂ / EC	Emissão CO ₂ / Balanço	IC / EC	IC / Balanço	IC / EC	IC / Balanço
					(kgCO ₂ /m ³ .MPa)			
	28 dias	91 dias	kgCO ₂ /m ³		28 dias		91 dias	
CP II-F (inf)	31,02	33,38	300,12	228,48	9,68	7,37	8,99	6,84
CP II-F (sup)	31,02	33,38	358,69	287,06	11,56	9,25	10,75	8,60
LC³-CC (inf)	36,73	46,23	256,02	202,43	6,97	5,51	5,54	4,38
LC³-CC (sup)	36,73	46,26	266,98	213,39	7,27	5,81	5,77	4,61
LC³-CR (inf)	37,01	38,47	201,33	151,22	5,44	4,09	5,23	3,93
LC³-CR (sup)	37,01	38,47	212,23	162,12	5,73	4,38	5,52	4,21

IC / EC: Índice de Carbono das emissões brutas (sem descontar a captura); IC / Balanço: Índice de carbono das emissões líquidas (descontando a captura)

Os ICs dos cimentos utilizados (**Tabela 22**) indicam uma performance superior dos cimentos LC³ com relação ao CP II F 32. Pois, quanto menor este índice maior será a resistência à compressão e / ou menor as emissões vindas deste cimento. Observa-se que para o LC³-CC, embora tenha passado por processo de calcinação da argila, o IC é inferior aos cimentos Portland convencionais, pois a argila, devido sua composição química não emite CO₂ no processo de calcinação, mas o calcário libera CO₂ durante a clinquerização.

Ainda, na calcinação das argilas como a temperatura é de 800° C contra 1450° C na clinquerização, as emissões decorrentes do uso de combustíveis para o processo de

calcinação das argilas são inferiores, conforme Gettu *et al.* (2019), que compara OPC / CP I e LC³- 50 a redução de energia consumida é em torno de 15%.

Damineli *et al* (2010) indicam que o IC médio global é aproximadamente 7,1 kgCO₂/m³.MPa e no Brasil 9,1 kgCO₂/m³.MPa. Embora estes dados sejam de 2010, percebe-se que os cimentos LC³ desta pesquisa possuem ICs inferiores aos dados internacionais e principalmente menores que o CP II F 32, isso demonstra o potencial de utilização e de redução das emissões em LC³. Estes valores podem ser reduzidos se este cimento for aplicado em concreto, onde os agregados graúdos representam um maior volume por m³ que em argamassas.

Segundo o Relatório WWF - Lafarge ¹¹ se novos cimentos com substituição de clínquer (aproximadamente 25% de substituição média) forem implementados poderá haver uma redução de pelo menos 10% das emissões até 2030. Isso está de acordo com os resultados no CP II F 32 brasileiro, pois quando o limite máximo de substituição é considerado (25%) o IC e as emissões diminuem. Além disso, se os cimentos forem utilizados de forma mais eficiente, e os concretos com baixa durabilidade forem eliminados, a redução das emissões relacionadas ao cimento poderia chegar a 15% até 2050 (MÜLLER, HARNISCH, 2008).

Diante disso, a substituição de clínquer por argila calcinada e calcário para formar LC³ é uma alternativa promissora para alcançar esses objetivos, tendo em vista a grande disponibilidade destes materiais e ainda o bom desempenho demonstrado pelo mesmo.

4.5 CONCLUSÕES

Neste capítulo, o potencial de fixação de CO₂ por cura carbônica foi avaliado durante o processo de hidratação de matrizes de pastas nas primeiras idades, em amostras submetidas à carbonatação acelerada.

Os cimentos LC³ em análise foram comparados com CP I e com o CP II F 32. O cimento QC com teor de clínquer similar ao LC³ mostrou a interferência da sinergia entre a argila calcinada e calcário em LC³, nos resultados de resistência à compressão, captura de CO₂ e no processo de hidratação e carbonatação.

Quanto às resistências à compressão aos 28 dias, todos os cimentos apresentaram resistências similares. Aos 91 dias o LC³-CC (argila natural) alcançou a maior

¹¹ A Lafarge é empresa francesa, líder mundial em materiais de construção, e o WWF é uma organização de conservação. A Lafarge é o primeiro grupo industrial a estabelecer com o WWF um compromisso comum com os objetivos de melhorar sua política ambiental.

resistência à compressão (46,23 MPa), nos demais cimentos as resistências foram semelhantes aos 91 dias, com exceção do QC, demonstrando a sinergia entre argila calcinada ou resíduo cerâmico e calcário nos cimentos LC³.

Constata-se em amostras não carbonatadas (NC) maior quantidade de C-S-H em matrizes com LC³ e menor conteúdo de CH. Comparando QC e LC³ percebe-se menor quantidade de hidróxido de cálcio e maior quantidade de C-S-H em LC³, isso está atrelado ao consumo de CH pelas reações pozolânicas formando C-S-H.

Durante a carbonatação nos LC³, houve um aumento progressivo da Portlandita e não o consumo da mesma pelas reações de carbonatação. Possivelmente isso pode ser devido aos relatos de Groves *et al.* (1991); Groves, Rodway e Richardson (1990); Morandea, Thiéry e Dangla (2014a) e Shi *et al.* (2016), onde reportam a formação de camadas densas de calcita revestindo estes cristais de CH.

A partir dos resultados apresentados verifica-se que os LC³ capturam menos carbono quando comparado ao CP II F 32 e ao QC. Isso se deve principalmente pela reserva alcalina ser menor em LC³, por haver conteúdo inferior de CaO no cimento, devido a substituição do clínquer e menos CH nas matrizes dos LC³, pelo consumo de CH durante a hidratação dos LC³ nas reações pozolânicas. Isso foi constatado com base no FRX, pois apesar do QC possuir menor quantidade de CaO, forma mais CH na matriz hidratada. Isso demonstra que a fixação do CO₂ depende do conteúdo de CH formado e em formação nas matrizes em hidratação e não somente devido ao conteúdo inicial CaO no cimento.

Considerando que o período total da cura carbônica foi de 48 horas de exposição ao CO₂, avaliou-se que a maior parte da fixação de carbono ocorre nas primeiras 24 horas. Sendo o percentual total de captura neste período de 85,79%, 81,32%, 91,48% e 91,16% no CP II F-32; QC; LC³-CC e LC³-CR, respectivamente. Isso pode ser um fator de otimização e economia de CO₂ na captura e utilização de carbono no processo de cura carbônica, desde que mantidos os mesmos parâmetros de ensaio e tipos de cimentos semelhantes.

Verificou-se que o LC³-CC possui um potencial de redução das emissões de 33,37 a 36,11% e o LC³-CR potencial ainda maior na faixa de 46,73 a 49,46% quando comparado ao CP I comercial. Comparando com o CP II F 32, as reduções são da ordem de 24,82 a 27,91% no LC³-CC e 39,89 a 42,98% em LC³-CR.

Observou-se que a captura de CO₂ não resulta em grandes diferenças nas reduções das emissões quando os cimentos LC³ são comparados à cimentos com substituições por material carbonático como o CP II F 32, considerando seu limite máximo

de substituição de 25% conforme NBR 16697 (2018). Sendo, neste caso, o fator preponderante a substituição do clínquer na redução das emissões.

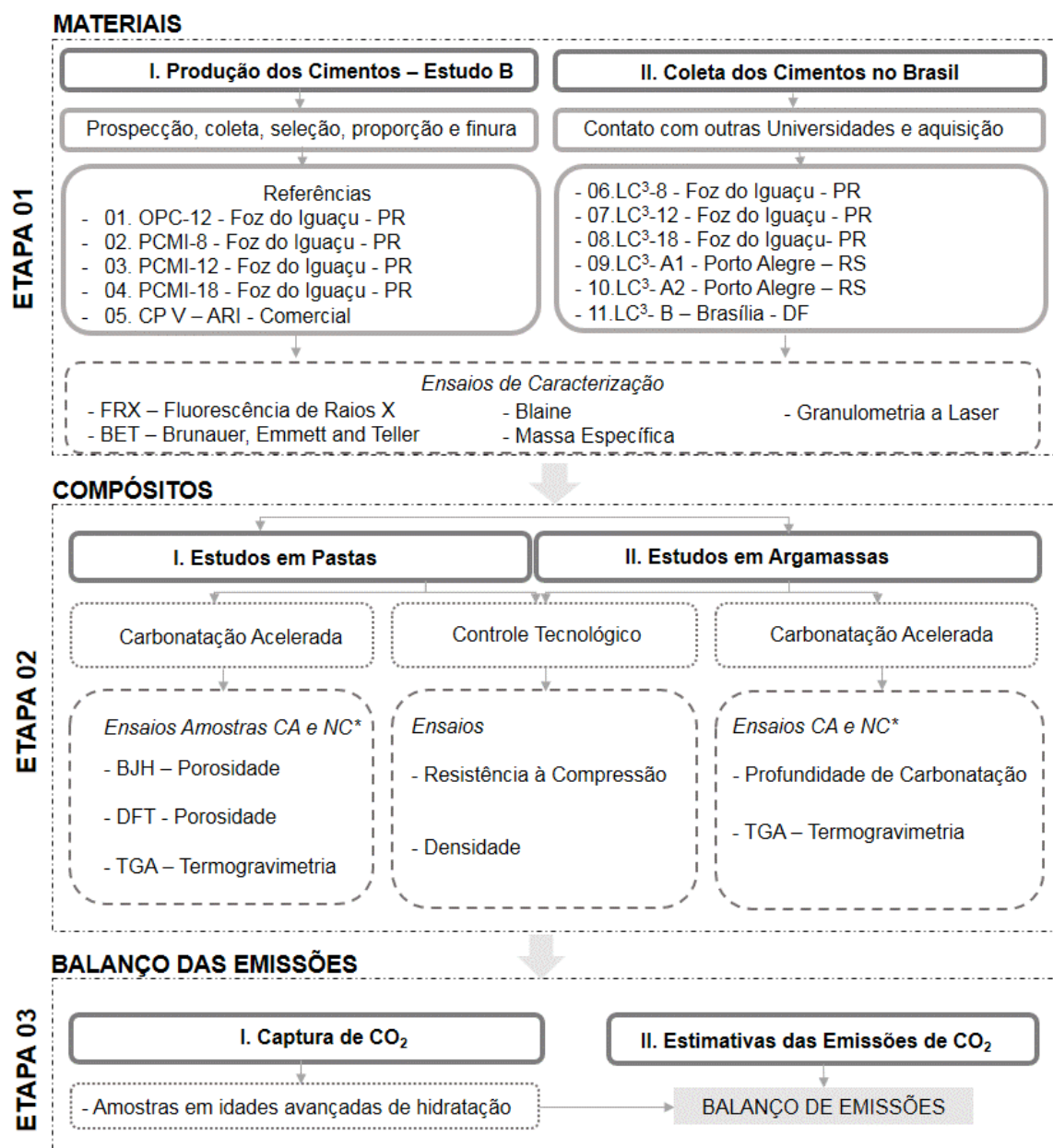
Desta forma, embora a captura de CO₂ em cimentos LC³ seja menor quando comparada ao CP II F 32, a substituição de parte do clínquer ainda é uma opção de bastante relevância na redução das emissões dos cimentos, pois o LC³ possibilita maior substituição sem alterar as resistências à compressão e ainda podendo melhorá-las.

Os índices de carbono (IC) em LC³ foram inferiores quando comparado ao CP II F 32, principalmente pela substituição do clínquer e pelas resistências em LC³ serem semelhantes ou superiores ao CP II F 32. Estes índices em LC³ ainda podem ser melhorados em aplicações deste cimento em concreto. Este marcador representa que os cimentos empregados em concretos devem possuir além de redução de emissões diretas um bom desempenho. Gettu *et al.* (2018) e Sharma *et al.* (2021) afirmam que além das questões de desempenho dos cimentos, o IC é um dos índices que deve ser levado em consideração como critério de sustentabilidade na escolha do tipo de cimento para o uso em concretos.

5 CAPTURA DE CO₂ EM MATRIZES EM IDADES AVANÇADAS DE HIDRATAÇÃO

Este capítulo aborda a captura de CO₂ em matrizes após 61 dias de hidratação – ciclo de vida - submetidas à carbonatação acelerada, conforme Fluxograma da **Figura 31**. As fases são: I) Etapa 1 – Materiais; II) Etapa 2 – Compósitos; e III) Etapa 3 – Balanço de Emissões.

Figura 31: Fluxograma do Estudo B - Captura de CO₂ em pastas e argamassas em idades avançadas de hidratação (ciclo de vida).



5.1 ETAPA 01 – MATERIAIS – ESTUDO B

Na realização deste estudo foram utilizados 11 cimentos, sendo sete produzidos na UNILA (OPC, PCMI, LC³), dois cimentos LC³ foram fornecidos pela UFRGS – Universidade Federal do Rio Grande do Sul – RS (A1 e A2), um cimento LC³ da UnB - Universidade de Brasília – DF (B) e um cimento Portland comercial (CPV-ARI).

5.1.1 Produção, Proporção e Composição dos Cimentos

Para a elaboração dos cimentos da UNILA primeiramente fez-se necessário a produção de três cimentos base tipo OPC (do inglês “*Ordinary Portland Cement*” – cimento Portland comum tipo CPI) com três granulometrias distintas, com base no diâmetro medido no ensaio de granulometria por difração a laser do OPC. A partir destes cimentos foram produzidos três cimentos LC³-50 e três de controle com material inerte (PCMI – cimento Portland com material inerte) a fim de verificar principalmente a sinergia entre argila calcinada e calcário nos LC³-50. O clínquer foi fornecido por empresa cimenteira localizada em Assunção no Paraguai (PY), a gipsita foi fornecida por uma indústria do estado da Paraíba. A argila natural (AFI01) com 43% de caulinita de Foz do Iguaçu foi selecionada conforme o **Apêndice – A**, calcário tipo calcítico e material inerte.

5.1.1.1 Produção dos Cimentos – Foz do Iguaçu

Na fabricação dos três OPCs o clínquer e a gipsita foram moídos em conjunto. Para isso foram inseridos no moinho 36 kg de bolas e barras e 7 kg de material (96,5% de clínquer e 3,5% de gipsita). Ao longo do tempo de moagem, as granulometrias foram medidas, em granulômetro a laser, até alcançarem três granulometrias distintas, conforme **Figura 32** e **Tabela 23**.

Figura 32: Curva granulométrica dos cimentos base tipo OPC.

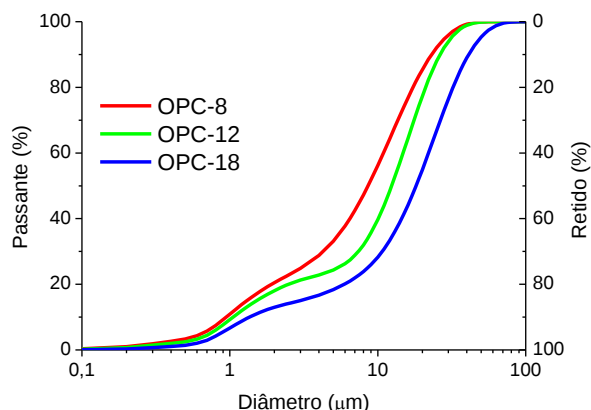


Tabela 23: Composição e proporção para fabricação dos cimentos base tipo OPC.

Composição (%)		Moagem (horas)	D50 (μm)	Cimentos Base
Clínquer	Gipsita			
96,5	3,5	12	8	OPC-8
		6	12	OPC-12
		3,5	18	OPC-18

Para a produção dos cimentos LC³-50 e o grupo de controle (PCMI), conforme **Tabela 24**, a argila foi moída por 11 horas até alcançar granulometria aproximada de 6 μm. O fíler calcário, o material inerte (MI) e a gipsita adicional foram empregados na granulometria original (aproximadamente 12 μm).

Tabela 24: Composição e proporção dos cimentos LC³-50 e grupo de controle (PCMI).

Componentes	Proporção (%)					
	Grupo de Controle			LC ³ -50		
	PCMI-8	PCMI-12	PCMI-18	LC ³ -8	LC ³ -12	LC ³ -18
OPC-8	55	-	-	51,81	-	-
OPC-12	-	55	-	-	51,81	-
OPC-18	-	-	55	-	-	51,81
Argila Calcinada	-	-	-	30	30	30
Material Inerte	45	45	45	-	-	-
Fíler Calcário	-	-	-	15	15	15
Gipsita adicional	-	-	-	3,19	3,19	3,19

5.1.1.2 Proporção dos Cimentos LC³-50 do Rio Grande do Sul e Brasília

Os cimentos A1 e A2 são compostos de uma argila natural (A1) que originou-se de uma reserva localizada em Pantano Grande – RS e o argilito (A2) que é um resíduo proveniente da extração de carvão mineral que foi adquirido em uma mina da região de Candiota – RS (MALACARNE, 2019). Os materiais oriundos de Brasília - Distrito Federal foram fornecidos por indústria cimenteira local (MOREIRA, 2020). As proporções e composição dos cimentos fornecidos estão na **Tabela 25**.

Tabela 25: Composição e proporção dos cimentos LC³-A1 e A2¹² e LC³-B¹³.

Componentes	Proporção LC ³ (%)		Componentes	Proporção (%)
	A1	A2		LC ³ -B
Clínquer	50	50	Clínquer	50
Argila Calcinada - A1	30	-	Argila Calcinada	30
Argilito - A2	-	30	-	-
Calcário Calcítico	15	15	Calcário	15
Gipsita	5	5	Gipsita (UNILA)	5

5.1.2 Caracterização dos Materiais

Os materiais foram caracterizados conforme ensaios listados na **Tabela 26**, cujos procedimentos foram descritos no capítulo 4 item 4.1.2.

Tabela 26: Ensaios de caracterização dos materiais utilizados.

ENSAIOS	NORMA REGULAMENTADORA	MATERIAIS	
		CIMENTOS	AREIA
Absorção de água	NBR 16916 (ABNT, 2021)		X
BET – Área Superficial	ISO 9277 (ISO, 2010)	X	
Blaine - Finura	NBR 16372 (ABNT, 2015)	X	
Determinação de Material Fino	NBR 16973 (ABNT, 2021)		X
FRX – Fluorescência de Raios X	NBR 16137 (ABNT, 2016)	X	
Granulometria à Laser	ISO 13320 (ISO, 2020)	X	X
Massa Unitária	NBR 16972 (ABNT, 2021)		X
Massa Específica	NBR 16605 (ABNT, 2017)	X	
	NBR 16916 (ABNT, 2021)		X
TGA – Análise Termogravimétrica	ASTM E 2550 (ASTM, 2017)	X	X

A análise dos compostos do clínquer utilizado na pesquisa foi estimada pela Lei de Bogue (BOGUE, 1947), conforme **Equações 22; 23; 24 e 25**, com base no ensaio de FRX.

¹² Os pesquisadores do Lince da UFRGS enviaram aproximadamente 1500g de cada tipo de cimento nominados A1CC e A2CC. Os dados de composição, proporções e caracterização dos cimentos da UFRGS foram retirados do estudo de Malacarne (2019). Com exceção das áreas específicas por BET que foram ensaiadas na UNILA, devido à divergências com os demais.

¹³ Os pesquisadores da UNB enviaram os materiais embalados individualmente, sendo: 1400g de clínquer na forma bruta; 840g de argila calcinada moída e 420g filer calcário. Assim, foi utilizado 140g de gipsita da UNILA para moagem com o clínquer. A moagem foi por 6 horas para atingir granulometria (D50) aproximada de 12µm, totalizando 2800g de cimento LC³-B.

$$\%C_3S = 4,0710 * CaO - 7,6024 * SiO_2 - 6,7187 * Al_2O_3 - 1,4297 * Fe_2O_3 - 2,850 * SO_3 \quad (22)$$

$$\%C_2S = 2,8675 * SiO_2 - 0,7544 * \%C_3S \quad (23)$$

$$\%C_3A = 2,6504 * Al_2O_3 - 1,6920 * Fe_2O_3 \quad (24)$$

$$\%C_4AF = 3,0432 * Fe_2O_3 \quad (25)$$

A perda ao fogo do clínquer é baixa (**Tabela 27**) denotando boas condições, sem indícios de hidratação e carbonatação. Além disso, com os dados do FRX e utilizando as **Equações 22; 23; 24 e 25**, da lei de Bogue, os valores estimados do C_3S , C_2S , C_3A e C_4AF foram calculados (**Tabela 28**).

Tabela 27: Análise química dos óxidos das matérias primas empregadas nos cimentos da UNILA.

Composição Química	Teor em massa (%)					
	Clínquer	Argila Natural	Argila Calcínada	Calcário	Material Inerte (MI)	Gipsita
SiO ₂	22,65	54,26	54,66	6,85	0,68	0,45
Al ₂ O ₃	4,15	24,39	27,24	1,09	<LQ	<LQ
Fe ₂ O ₃	2,87	5,51	8,28	0,56	<LQ	0,21
CaO	67,36	0,13	1,77	46,07	32,42	31,13
MgO	1,35	0,16	0,38	5,14	20,25	0,54
SO ₃	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	44,09
Na ₂ O	0,24	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
K ₂ O	0,66	0,15	0,15	0,22	<LQ	<LQ
TiO ₂	0,23	4,29	4,60	<LQ	<LQ	<LQ
Perda ao Fogo	0,50	10,68	1,88	40,40	46,00	21,82

<LQ: Menor que o limite quantificável

Tabela 28: Composição química estimada por Bogue do clínquer empregado na fabricação dos cimentos UNILA.

Sigla	Nome	Lei de Bogue (%)
C ₃ S	Silicato Tricálcico ou Alita	70
C ₂ S	Silicato Dicálcico ou Belita	12
C ₃ A	Aluminato Tricálcico ou Aluminato	6
C ₄ AF	Aluminoferrita Tetracálcico ou Ferrita	9

O clínquer empregado atende aos requisitos quanto a composição dos principais compostos (**Tabela 28**), conforme (Hewlett e Liska (2019); Mehta e Monteiro (2014) e Olliver e Vichot (2002). A argila calcínada (fonte argilomineral) e o calcário já foram avaliados no Capítulo 4 item 4.4.1. Comparando a perda ao fogo da argila natural (10,68%) com a calcínada (1,88%) percebe-se que a calcinação foi eficiente. O material inerte (MI) utilizado pode ser classificado como um calcário dolomítico de acordo com (KRISHNAN, BISHNOI, 2018).

Conforme **Tabela 29**, os cimentos OPC-12 (CPI) e o CPV atendem aos requisitos da NBR 16697 (ABNT, 2018), quanto à perda ao fogo, óxido de magnésio e trióxido de enxofre. Com base nos dados dos BETs, os cimentos apresentam finuras semelhantes, pois método de Blaine tem grandes limitações quando aplicado aos SCMs e também se mostrou pouco confiável em áreas de superfície superiores a 5000 cm²/g (MANTELLATO, PALACIOS, FLATT, 2015; SCRIVENER, SNELLINGS, LOTHENBACH, 2016).

Dentre os LC³, o LC³-B possui as menores quantidades totais de SiO₂ e Al₂O₃ indicando ser um cimento mais silicoso, segundo Greve-Dierfeld *et al.* (2020). A relação SiO₂ / Al₂O₃ (4,66) é maior que nos demais cimentos indicando possivelmente uma argila com menor conteúdo de caulinita (MALACARNE, 2019; VIEIRA, PINHEIRO, 2011).

Tabela 29: Caracterização dos cimentos anidros.

Composição Química		Referência					LC ³ - 50					
		Portland		Grupo Controle			8	12	18	A1	A2	B
Teor em massa (%)		OPC-12	CPV-ARI	PCMI-8	PCMI-12	PCMI-18						
SiO ₂		22,86	20,26	12,07	12,15	12,14	29,51	28,85	27,88	29,11	31,61	18,41
Al ₂ O ₃		4,36	4,04	2,18	2,28	2,27	10,93	10,93	10,99	18,50	9,07	3,95
Fe ₂ O ₃		3,54	2,53	2,80	1,92	1,90	5,27	4,48	4,44	1,62	3,30	3,83
CaO		66,03	62,58	50,08	50,34	50,17	41,10	41,69	42,15	35,09	38,46	55,99
MgO		1,09	2,35	9,98	9,98	9,96	1,48	1,48	1,49	2,57	3,25	5,97
SO ₃		2,77	2,94	1,67	1,71	1,68	2,40	2,46	3,21	3,27	3,74	4,72
Na ₂ O		0,24	0,12	0,13	0,14	0,14	0,15	0,16	0,14	0,12	0,15	0,23
K ₂ O		0,90	0,75	0,47	0,43	0,45	0,54	0,55	0,55	0,89	1,36	0,78
TiO ₂		0,23	0,21	0,13	0,13	0,13	1,31	1,31	1,30	0,14	0,41	0,18
Perda ao Fogo (LOI)		0,61	3,32	21,27	21,56	21,41	6,80	6,90	6,91	8,70	8,65	6,12
Massa específica (g/cm ³)		3,08	3,11	3,04	3,00	3,05	2,91	2,91	2,93	2,81	2,85	3,03
Distribuição das partículas (µm)	D10	1,30	1,65	1,00	1,29	1,25	0,85	1,06	1,04	1,22	1,01	1,11
	D50	12,47	14,80	10,12	12,42	14,76	8,15	10,89	13,05	8,60	8,20	10,94
	D90	30,38	31,46	23,35	27,57	37,04	23,65	29,09	39,36	50,95	54,98	25,61
Superfície específica	Blaine (cm ² /g)	4000	5320	4680	3380	2880	8840	7500	6660	6930	7460	5550
	BET (m ² /g)	5,168	4,946	5,125	4,814	4,676	14,371	13,932	12,558	6,380	8,040	4,655

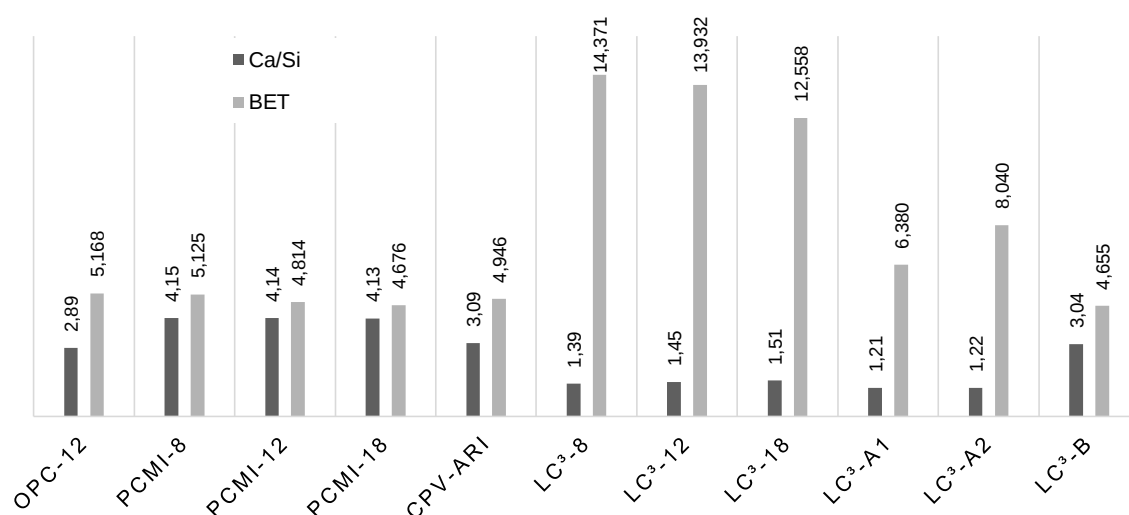
Além disso, o LC³-B possui quantidade maior de MgO em torno de 5,97% que possivelmente é proveniente calcário empregado e maior conteúdo o SO₃ que pode alterar o tempo de pega (HEWLETT, LISKA, 2019). Também possui maior teor de CaO, dentre os LC³.

As quantidades iniciais de CaO e SiO₂ no aglomerante afetam a quantidade de cálcio e sílica na pasta (e na solução de poros) (GLOSSER *et al.*, 2019). A relação Ca/Si no C-S-H das pastas e argamassas e a finura do cimento (**Figura 33**) afetam propriedades

mecânicas e a durabilidade dos compósitos (AVET, BOEHM-COURJAULT, SCRIVENER, 2019; DHANDAPANI *et al.*, 2018a; FERREIRO, HERFORT, DAMTOFT, 2017b; GLOSSER *et al.*, 2019; GREVE-DIERFELD *et al.*, 2020; KUNTHER, FERREIRO, SKIBSTED, 2017; SCRIVENER, SNELLINGS, LOTHENBACH, 2016; SHI *et al.*, 2016).

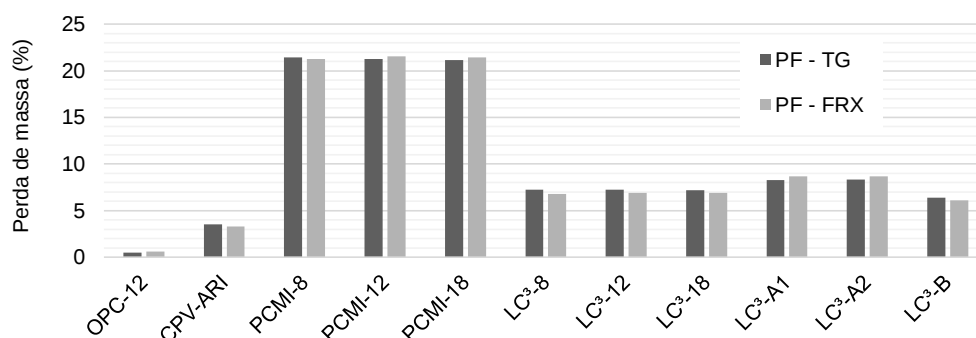
Considerando os dados dos BETs observa-se que os LC³ 8, 12 e 18 são os mais finos (**Figura 33**). Os LC³ A1 e A2 possuem as menores quantidades de CaO e teores semelhantes de SiO₂ comparados aos LC³ 8, 12 e 18, resultando em menores teores de relação Ca/Si (**Figura 33**).

Figura 33: Relação Ca/Si (CaO/SiO₂) e superfícies específica dos cimentos obtidos a partir da **Tabela 29**.



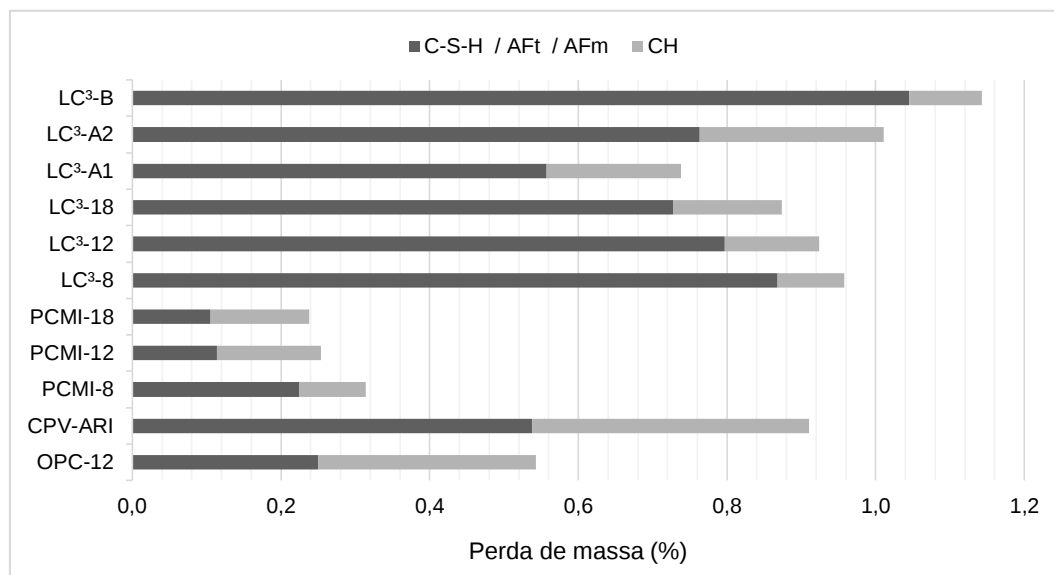
As perdas de massa totais (PF – TG / 35 a 880°C) dos compostos calculadas por TG estão de acordo com as perdas ao fogo demonstradas no FRX (**Tabela 29** e **Figura 34**).

Figura 34: Perda ao fogo calculado por TG e perda ao fogo pelo ensaio de FRX dos cimentos.



Os picos 01 e 02 das DTGs, **Figura 37**, podem demonstrar uma pequena hidratação dos cimentos tendo em vista que são as águas dos compostos que saem nestas temperaturas iniciais (**Figura 35**).

Figura 35: Perdas de massa dos cimentos anidro devido à saída das águas do C-S-H, AFt, AFm (90 - 175° C) e do CH / Ca(OH)₂ (350 - 450° C) em porcentagem (%).



As perdas de massa devido a saída do CO₂ (**Figura 37** / Pico 3) estão de acordo com os teores de CaCO₃ (Cc) empregados na composição dos cimentos desta pesquisa (**Figura 36**).

Figura 36: Teor de Carbonato de Cálcio (Cc) e perda de massa devido à saída do CO₂ dos cimentos anidros em porcentagem (%).

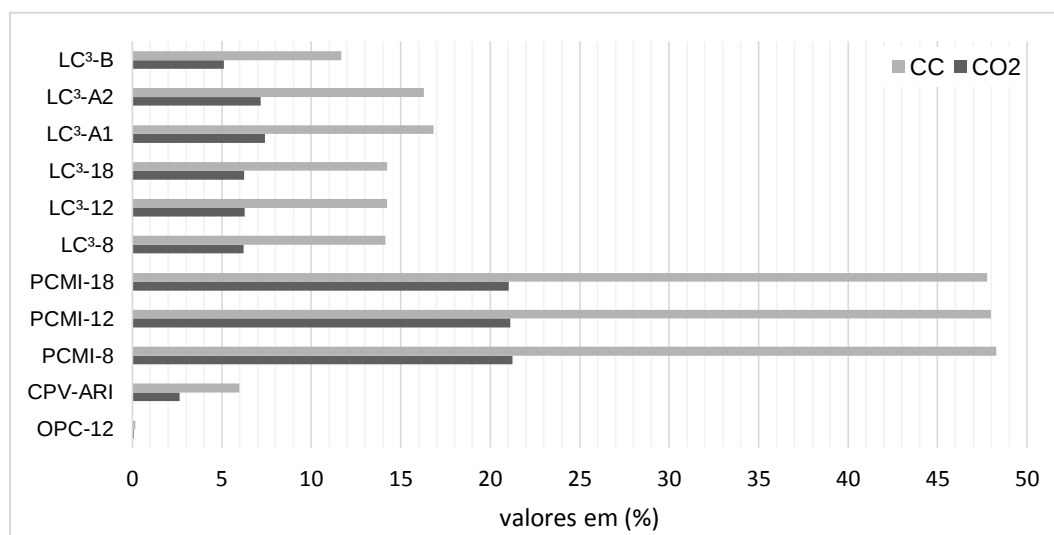
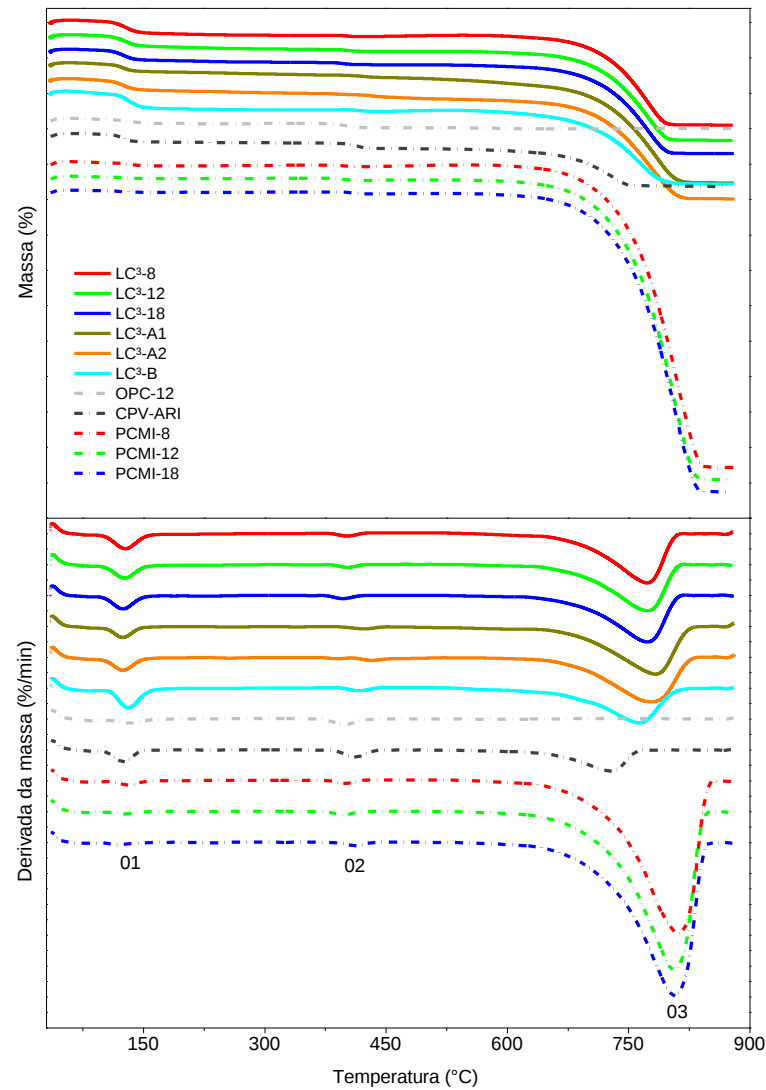


Figura 37: TGs e DTGs dos cimentos anidros.



A caracterização da areia está na **Tabela 30**. Conforme a NBR 7211 (ABNT, 2009) o teor máximo de material fino deve ser de 3 a 5%.

Tabela 30: Caracterização da areia natural.

Material fino (%)	0,60
Índice de vazios (%)	99,93
Absorção de água (%)	0,09
Massa unitária (g/cm³)	1,64
Massa específica (g/cm³)	2,51
Distribuição das partículas (µm)	D10 172,02
	D50 320,61
	D90 463,44
	Dm 317,33

5.2 ETAPA 02 – COMPÓSITOS

Para este estudo as análises foram conduzidas em pastas e argamassas. Na análise em pastas empregou-se 11 cimentos, e em argamassas utilizou-se seis¹⁴ **Tabelas 31 e 32**.

5.2.1 Estudo em Pastas

Foram produzidas pastas para as análises de fixação de carbono por meio de ensaio de carbonatação acelerada e para verificação das resistências à compressão dos cimentos. Os procedimentos para a mistura das pastas já foram descritos no capítulo 4.5 - item 4.5.1. Foi utilizada água potável para as pastas destinadas à avaliação das resistências à compressão. Utilizou-se água deionizada nas pastas para ensaios de carbonatação para evitar interferências de possíveis contaminantes advindos da água potável, nas reações.

Nas pastas para resistência à compressão foi adicionado aditivo superplastificante de alta eficiência e nas pastas para análise da captura de carbono não foi necessário a utilização de aditivos para a moldagem e além disso, os aditivos poderiam interferir nos resultados da porosidade e consequentemente na difusão do CO₂. Empregou-se o mini cone de Kantro para a verificação da consistência (KANTRO, 1980). A densidade das pastas foi medida por meio de um recipiente em modelo reduzido com volume de 37,63 cm³ baseado nas proporções de Wong e Kwan (2008), conforme **Tabela 31**.

Tabela 31: Propriedades no estado fresco das pastas produzidas para avaliação da resistência à compressão (com aditivos) e da carbonatação (sem aditivos).

Item	Cimento	a/c	Aditivo (%)	Consistência (mm)		Densidade (kg/m ³)	
				Sem aditivo	Com aditivo	Sem aditivo	Com aditivo
01	OPC-12	0,48	-	109,36	-	1872,97	-
02	PCMI-8	0,48	0,01	98,35	100,34	1860,22	1813,18
03	PCMI-12	0,48	-	127,97	-	1826,73	-
04	PCMI-18	0,48	-	141,61	-	1817,17	-
05	CPV-ARI	0,48	0,08	95,73	132,42	1880,68	1875,63
06	LC ³ - 8	0,48	0,50	45,50	138,52	1831,52	1837,63
07	LC ³ -12	0,48	0,40	54,42	138,52	1842,41	1816,64
08	LC ³ -18	0,48	0,40	59,73	121,62	1808,93	1854,15
09	LC ³ -A1	0,48	0,25	56,76	140,22	1795,64	1777,84
10	LC ³ -A2	0,48	0,20	70,54	111,42	1816,64	1792,98
11	LC ³ -B	0,48	0,10	88,67	121,53	1832,31	1853,04

¹⁴ Como o estudo em argamassa emprega maior quantidade de materiais, e, tendo em vista a limitação nas quantidades disponíveis foram utilizados apenas seis cimentos com quantidades suficientes.

5.2.1.1 Resistência à Compressão

Após a mistura, as pastas foram vertidas em moldes de tamanho reduzido produzidos com borracha de silicone. As amostras possuem 25 mm de diâmetro e 50 mm de altura final (com retificação). Foram moldados 16 corpos de prova para cada tipo de cimento, desmoldadas após 24 horas e submetidas à cura úmida por imersão até as idades de ruptura.

Ao atingirem os tempos de cura as amostras foram retificadas utilizando-se um molde para adaptação do tamanho dos corpos de prova no suporte da retífica. As rupturas ocorreram, aos 28 e 63 dias, em 8 corpos de prova por idade de ensaio em máquina Amsler Wolpert 20 tf (velocidade $0,45 \pm 0,15$ MPa/s).

5.2.1.2 Carbonatação Acelerada

Para a análise da captura do CO_2 em pastas em idades avançadas de hidratação produziu-se 25 amostras (25 x 5 mm) para cada cimento, totalizando 275 amostras. Após a desmoldagem (24 horas), as amostras foram numeradas (**Figura 41**) e curadas submersas em água saturada com cal por aproximadamente 47 dias. Ao final do período de cura úmida, as amostras de controle (não carbonatadas – NC) foram submetidas a vácuo em dessecador para equilíbrio da umidade por 14 dias, totalizando 61 dias de cura.

As amostras à carbonatar permaneceram em câmara climática em temperatura de $23 \pm 5^\circ \text{C}$ e umidade relativa de $60 \pm 10\%$ durante 14 dias para equilíbrio da umidade interna (sazonamento), totalizando 61 dias de cura (úmida + sazonalamento). Após o período de sazonalamento, as amostras foram pesadas e submetidas à carbonatação acelerada (**Figura 38**) com concentração de CO_2 de $5 \pm 1\%$, temperatura de $23 \pm 5^\circ \text{C}$ e umidade relativa de $60 \pm 10\%$ (**Figura 39**), conforme recomendação de Pauletti; Possan; Dal Molin (2007).

Figura 38: Amostras de pastas de cimentos expostas ao CO_2 na câmara de carbonatação.



Figura 39: Controlador da câmara de carbonatação.



A amostras em processo de carbonatação acelerada foram monitoradas com pesagens contínuas até não haver mais mudança de massa, demonstrando estabilização da carbonatação (ARANDIGOYEN *et al.*, 2006; SHAH *et al.*, 2018). As pesagens ocorreram em balança de precisão com 4 casas decimais, nos tempos 0, 7, 14, 21, 28, 40, 47, 54, 61 e 68 dias conforme gráficos apresentados no **Apêndice – B**. A maior parte das amostras apresentaram estabilização da massa em 28 dias de carbonatação, com exceção ao OPC-12 e CPV-ARI que necessitaram de 68 dias de carbonatação acelerada.

5.2.1.3 *Análises Termogravimétricas*

Para quantificar os produtos de hidratação e carbonatação das amostras foram realizados ensaios termogravimétricos em alíquotas de corpos de prova (25x5 mm) distintos (conforme descrito no item 4.1.2). As análises nas amostras não carbonatadas (NC) ocorreram aos 61 dias de cura. As amostras submetidas ao sazonalamento na câmara climática (61 dias de cura) foram expostas ao CO₂ e as análises foram conduzidas aos 7, 14, 21, 28, 54 e 68 dias de carbonatação acelerada (amostras CA). Além da quantificação da absorção de CO₂, os ensaios de TG também auxiliaram na confirmação da estabilidade das massas das amostras, avaliando-se os produtos da carbonatação entre as idades de exposição (**Apêndice – E**).

5.2.1.4 *Análise da Porosidade por Adsorção de Nitrogênio*

A adsorção física de gás é frequentemente a técnica de primeira escolha para estudar as características dos poros de materiais sólidos e suas mudanças após o tratamento (GROEN, PEFFER, JAVIER, 2003). O ensaio de adsorção de nitrogênio permite a interpretação dos resultados por métodos diferentes de análise.

O ensaio de adsorção de Nitrogênio ocorreu no equipamento da marca Quantachrome, modelo NOVA 3200e. A amostra de pasta cimento foi submetida a um período de degaseificação, no qual uma amostra de aproximadamente 0,04 a 0,08 mg (**Figura 41**) foi inserida em porta amostra de quartzo e acondicionada à vácuo à 40°C por 24 horas (SCRIVENER, SNELLINGS, LOTHENBACH, 2016). Finalizado este período as amostras foram ensaiadas conforme já descrito no item 4.1.2 (Ensaio de área superficial BET). Ao final o equipamento fez a leitura da amostra por meio do software Quantachrome NovaWin.

As amostras das pastas de cada tipo de cimento foram ensaiadas para a análise da porosidade antes e após a carbonatação. As amostras não carbonatadas (NC) foram ensaiadas logo após o tempo de cura (61 dias) e as carbonatadas (CA) após estabilização das massas (diferença na massa entre medidas de 0,01g).

Para este ensaio as amostras das pastas de cimento com dimensões aproximadas de 25 mm de diâmetro e 5,5 mm de espessura foram primeiramente lixadas até atingirem espessura de 5 mm. Na sequência as amostras foram cortadas verticalmente com microretífica até atingirem tamanho aproximado de $5 \times 5 \times 1,5 \pm 0,5$ mm conforme **Figura 41**.

As amostras com mais de 28 dias de carbonatação acelerada, devido a maior fragilidade, foram cortadas com auxílio de ferramentas manuais e lixadas até alcançarem os tamanhos aproximados (**Figura 41**). Conforme **Figura 42**, editada em programa AutoCad, percebe-se microfissuras nas pastas após o tempo de exposição ao CO₂ que possivelmente as tornaram mais frágeis. Essas fissuras foram mais aparentes nas pastas com LC³ 8, 12 e 18, mas também foram observadas em menor espessura e menor quantidade nos demais LC³.

Figura 40: Esquema dos cortes em amostras para avaliação da porosidade.



Figura 41: Amostras de OPC-12 e LC³-8 e amostras cortadas para ensaio de porosidade.

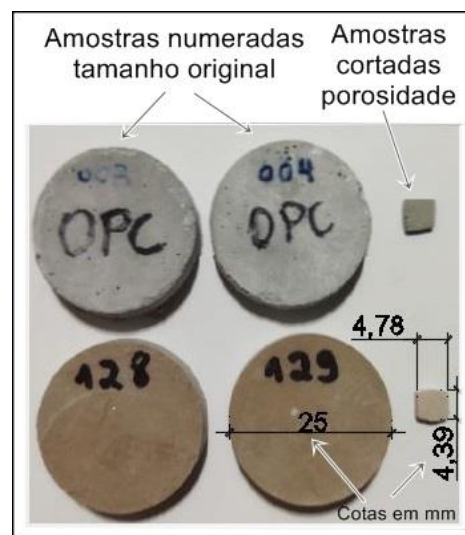
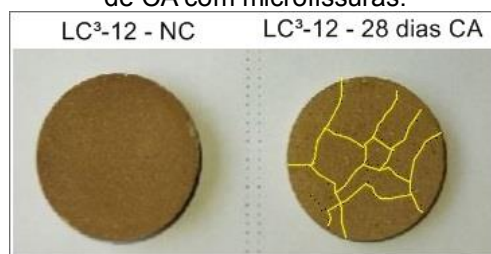


Figura 42: Amostra lixada NC e após 28 dias de CA com microfissuras.



A União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) classifica os poros de acordo com sua largura interna como: microporos, menores que 2 nm; mesoporos, entre 2 nm e 50 nm; e, macroporos, maiores que 50 nm (SING *et al.*, 1985). Mindess, Young e Darwin (2002) e Chindaprasirt, Jaturapitakkul e Sinsiri (2007) classificam os poros em uma pasta de cimento hidratada como Poros de Gel (Microporos e Mesoporos Pequenos) e Poros Capilares (Mesoporos Grandes e Macroporos). Os poros de gel possuem raios de poros menores que

10 nm e estão incluídos no volume ocupado pela C-S-H. Os poros capilares possuem raios médios variando de 10 – 10000 nm. O volume dos poros capilares e a distribuição dos vazios de ar afetam as propriedades de resistência e permeabilidade dos materiais cimentícios. Os menores poros de gel associados à fase C-S-H, no entanto, têm influência significativa na fluência e retração (CHINDAPRASIRT, RUKZON, 2009).

Inicialmente as isotermas de dessorção e adsorção das amostras devem ser classificadas conforme Sing *et al.* (1985) para reduzir erros nas análises dos poros pelos métodos BJH e DFT (GROEN, PEFER, JAVIER, 2003; KUILA, PRASAD, 2013). Após análise inicial das isotermas, a distribuição do tamanho dos poros foi obtida usando teoria funcional de densidade (DFT) para a identificação de microporos e o método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) para a identificação micro e mesoporos (DAS, BASU, KUMAR, 2019).

5.2.2 Estudo em Argamassas

Nesta pesquisa foram produzidas argamassas para verificação das resistências à compressão e para análise das profundidades de carbonatação com 6 tipos de cimento. As argamassas foram misturadas conforme NBR 7215 (ABNT, 2019) proporção 1:3 (cimento: areia comum) e com relação água / cimento de 0,48 em argamassadeira automática com capacidade de cuba de 5 litros. A água utilizada na mistura foi água potável em temperatura ambiente. Aditivo superplastificante foi adicionado até a obtenção de consistências aproximadas entre 300 a 350 mm que foram verificadas por meio da mesa “*Flow Table*” manual (**Tabela 32**).

Tabela 32: Caracterização das argamassas no estado fresco*.

Tipo de Cimento	Traço em massa	Aditivo	Densidade média estado fresco	Densidade de massa teórica	Média do Ar Incorporado	Consistências médias
		(%)	(kg/m ³)	(kg/m ³)	(%)	(mm)
CPV-ARI	03:00,5	0,20	2048,56	2242,67	8,66	306,83
OPC-12	03:00,5	0,20	1942,02	2239,08	13,27	299,83
LC ³ -B	03:00,5	0,42	2056,2	2231,41	7,85	328,67
LC ³ - 8	03:00,5	1,30	2082,75	2212,56	5,87	358,5
LC ³ - 12	03:00,5	0,90	2051,24	2214,56	7,37	309,17
LC ³ - 18	03:00,5	0,75	2012,85	2217,87	9,24	295,00

*Densidades e ar incorporado: norma ABNT NBR 13278: 2005 e consistências: norma ABNT NBR 13276: 2016

5.2.2.1 Resistência à Compressão

Ao alcançarem a consistência estipulada (**Tabela 32** e **Figura 43**) as argamassas foram moldadas e compactadas manualmente em moldes cilíndricos com dimensões de 5×10 cm, ao final, foram cobertos com placas de vidro. Após 24 horas foram desmoldadas, identificadas (**Figura 44**) e submetidas à cura submersa em água saturada com cal até as datas de ruptura.

Devido a quantidade limitada de material foram moldados apenas 8 corpos de prova por tipo de cimento. Ao atingirem os tempos de cura as amostras foram retificadas. As rupturas ocorreram no laboratório de concreto da Itaipu – LTCI, em máquina Amsler Wolpert 20 tf (velocidade $0,45 \pm 0,15$ MPa/s), aos 28 e 63 dias, sendo 4 corpos de prova por ensaio para cada cimento.

Figura 43: Ensaio de consistência em argamassa de LC³-18.



Figura 44: Corpos de prova de argamassa para resistências à compressão LC³-18.

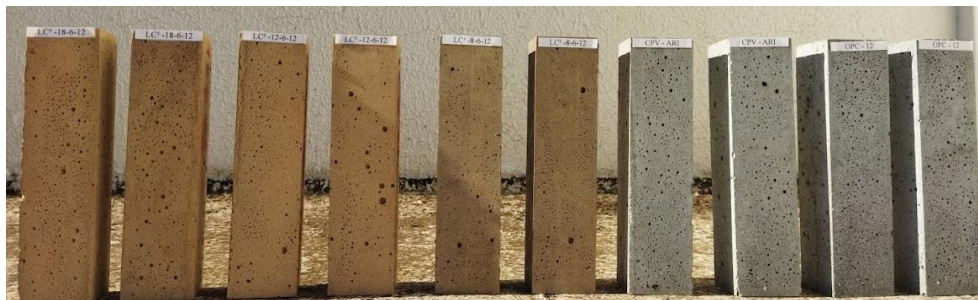


5.2.2.2 Carbonatação Acelerada

As argamassas para verificação das profundidades de carbonatação foram moldadas em fôrmas prismáticos 4 x 4 x 16 cm e adensadas em mesa de adensamento, seguindo as recomendações da NBR 13279 (ABNT, 2005). Foram moldados 3 corpos de prova por tipo de cimento, totalizando 18 unidades. A desmoldagem (**Figura 45**) das argamassas ocorreu depois de 24 horas e na sequência foram submetidas à cura submersa em água saturada com cal por 47 dias. Ao final da cura úmida as amostras foram submetidas ao sazonalamento por 14 dias, totalizando 61 dias de cura, antes de início da

carbonatação em câmara climática. Os parâmetros para o sazonalamento e carbonatação acelerada foram os mesmos empregados no estudo em pastas (item 5.2.1.4).

Figura 45: Corpos de prova para carbonatação acelerada.



Após 28 dias de cura as amostras foram pesadas e medidas para avaliar as densidades médias no estado endurecido das amostras, com base norma **NBR 13280** (ABNT, 2005) (**Tabela 33**).

Tabela 33: Densidade média das argamassas no estado endurecido após 28 dias de cura úmida.

Tipo de cimento	Densidade (kg/m³)
CPV - ARI	2076,6
OPC-12	2043,26
LC³- B	2119,15
LC³-8	2093,53
LC³-12	2051,97
LC³-18	1973,99

5.2.2.3 Profundidade de Carbonatação

Para a determinação da profundidade de carbonatação das argamassas, os corpos de prova prismáticos foram fraturados em fatias de aproximadamente 20 mm com auxílio de uma morsa e duas hastes de metal (ϕ 3 x 60 mm aproximadamente) fixados em paralelo em cada um dos lados da morsa. Como os corpos de prova possuem 16 cm de comprimento foi possível realizar várias leituras ao longo do tempo.

Logo após o corpo de prova ser rompido a amostra de argamassa foi pulverizada com solução de indicador fenolftaleína a 1% em álcool etílico a 70%. Passados 10 minutos as medidas das profundidades de carbonatação foram coletadas com auxílio de paquímetro digital. Quando a fenolftaleína é aplicada ela muda a cor da amostra conforme o seu pH. A parte da amostra que permanece incolor indica a área carbonatada e a parte que fica rosa indica a parte não carbonatada (GAUR, SINGH, BISHNOI, 2020; RILEM RECOMMENDATIONS, 1988). As profundidades de carbonatação foram coletadas em quatro

pontos de cada fatia da amostra, para dois corpos de prova por argamassa aos 7, 14, 28, 54, 61 e 68 dias de exposição acelerada ao CO₂.

5.2.2.4 Análises Termogravimétricas

Para a realização dos ensaios termogravimétricos fez-se coleta de alíquotas de argamassa retiradas de áreas não carbonatada (NC) e carbonatada (CA) das amostras. Nos LC³ da UNILA aos 28 dias de exposição ao CO₂ foi possível a coleta das alíquotas. Para o OPC-12, CPV-ARI e LC³-B, devido à baixa difusibilidade de CO₂, a coleta ocorreu após 54 dias de carbonatação acelerada. Antes deste período não foi possível identificar claramente a zona carbonatada e não carbonatada.

5.3 ETAPA 3 – BALANÇO DAS EMISSÕES DE CO₂ EM MATRIZES EM IDADES AVANÇADAS DE HIDRATAÇÃO

A partir das análises térmicas dos cimentos da pesquisa, das amostras das pastas e argamassas carbonatadas e não carbonatadas foram calculadas as capturas de CO₂ por meio das **Equações 10 e 11** apresentadas no capítulo 4 item 4.3.1. Após os cálculos do CO₂ absorvido os procedimentos para estimativa das emissões e balanço das emissões seguem os preceitos dos itens 4.3.3 e 4.3.4.

O cálculo das estimativas das emissões das argamassas foi feito por meio da **Equação 26**. Para isso, considerou-se as emissões do cimento conforme **Equações 17 e 18** e para o consumo de cimento a **Equação 20** e a emissão da areia da **Tabela 9**.

$$E_{Arg} = E_{cim} * Q_c + E_{areia} * Q_{areia} \quad (26)$$

Onde:

E_{arg} = Emissão da argamassa de areia e cimento (kgCO₂/m³)

E_{cim} = Emissão do cimento (kgCO₂/t)

Q_c = Consumo de cimento empregado na argamassa (t/m³)

E_{areia} = Emissão da produção da areia (kgCO₂/t)

Q_{areia} = Consumo de areia utilizada na argamassa (t/m³)¹⁵

¹⁵ Consumo da areia (Q_{areia}) é o consumo de cimento vezes a quantidade de areia no traço em massa (1:3).

5.4 RESULTADOS – ESTUDO B

5.4.1 Resistência à Compressão em Pastas e Argamassas

As resistências dos LC³-12 e LC³-18 são similares às do CPV-ARI e superiores às do OPC-12. Os LC³-A1 e A2 e LC³-B apresentaram resistências semelhantes ao OPC-12.

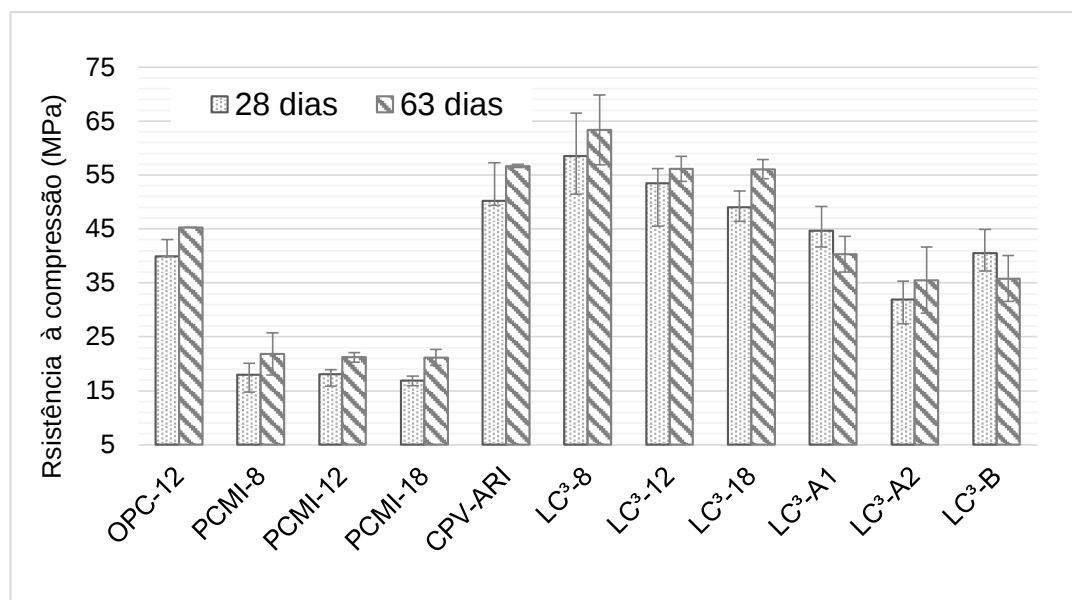
A resistência à compressão das pastas de cimento LC³-8 foram superiores aos demais cimentos empregados (**Figura 46**), provavelmente devido à maior área superficial dos LC³ (BENTZ, 2005; BERODIER, SCRIVENER, 2014; BONAVENTTI *et al.*, 2003; KUMAR *et al.*, 2013; OEY *et al.*, 2013; TIKKANEN, CWIRZEN, PENTTALA, 2014; YE *et al.*, 2007; ZHAO *et al.*, 2020) e à baixa relação Ca / Si das fases C-S-H / C-A-S-H (AVET, BOEHM-COURJAULT, SCRIVENER, 2019; DHANDAPANI *et al.*, 2018a; FERREIRO, HERFORT, DAMTOFT, 2017; GLOSSER *et al.*, 2019; GREVE-DIERFELD *et al.*, 2020; KUNTHER, FERREIRO, SKIBSTED, 2017; SCRIVENER, SNELLINGS, LOTHENBACH, 2016; SHI *et al.*, 2016). Observa-se que o LC³-8, o qual possui maior área superficial e menor Ca / Si (**Figura 33**), apresentou resistência mecânica mais elevada, ao encontro dos estudos citados. Segundo Scrivener *et al.* (2018), a área superficial influencia no desenvolvimento das resistências mecânicas, mas o fator principal é o teor de caulinita. Conforme Malacarne (2019), a argila natural utilizada no LC³-A1 possui 61,2% de caulinita e o argilito empregado no LC³-A2 em torno de 46,27%. Nos LC³ da UNILA a argila natural possui aproximadamente 43% de caulinita, sendo desconhecido esse teor para a argila do LC³-B. Contudo, possivelmente, conforme análise no capítulo 5.1.2 o LC³-B é o cimento que possui um argilomineral com o menor teor de caulinita.

Apesar dos cimentos LC³-A1 e A2 apresentarem argilas com maiores teores de caulinita a resistência à compressão foi inferior à dos LC³ da UNILA. Isso pode ser atribuído às altas finuras que aumentam a reatividade acelerando as reações pozolânicas consumindo mais rapidamente o CH e formando mais gel de C-S-H no sistema e consequentemente aumentando as resistências iniciais nestes cimentos da UNILA (CHINDAPRASIRT, JATURAPITAKKUL, SINSIRI, 2005, 2007; KIATTIKOMOL *et al.*, 2001), isso pode ser confirmado pelas **Figuras 25; 50; 51 e 52**, avaliando os LC³-8, 12 e 18.

Além da finura, o teor de cálcio (CaO) segundo Mehta (1985), influência nas resistências, isso pode explicar porque o cimento LC³-B (CaO = 56%), embora com menor teor de caulinita na argila, apresentou resistência semelhante ao LC³-A2 (CaO = 38%).

Associado a isso, o processo de calcinação das argilas também pode influenciar na sua reatividade e consequentemente nas resistências à compressão, pois conforme Avet (2017) existe uma relação entre as resistências nos cimentos LC³ com a temperatura ideal de calcinação da argila.

Figura 46: Resistência à compressão em pastas.



As maiores resistências à compressão registradas nos LC³ comparadas às referências (PCMI-8, 12 e 18) demonstram sinergia entre a argila calcinada e o calcário, que é fundamental para o desenvolvimento de resistência mecânica nestes cimentos (ANTONI, 2013; ANTONI *et al.*, 2012; KRISHNAN, BISHNOI, 2018).

Avaliando as resistências em pastas e argamassas **Figuras 47 e 48**, constatou-se que a resistência à compressão em pasta foi 24,12 e 27,19%, mais elevada em pastas que em argamassas, aos 28 e 63 dias respectivamente. Conforme a NBR 16697 (ABNT, 2018), considerando a resistência em argamassas aos 28 dias, o OPC-12 (CPI sem adições) fabricado pela UNILA possui resistência acima de 30 (31,54 MPa), atendendo aos requisitos de resistência à compressão para o CPI Classe 32.

Os LC³-8, LC³-12 e o LC³-18, demonstraram resistências superiores ao OPC-12 em ambas as idades tanto em argamassa como em pasta, mas em argamassas as variações são menores entre os cimentos e entre as idades.

Figura 47: Resistência à compressão em pastas e argamassas aos 28 dias.

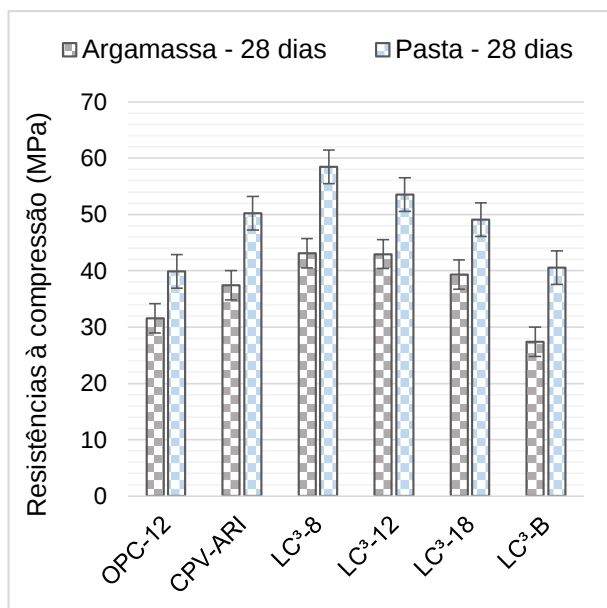
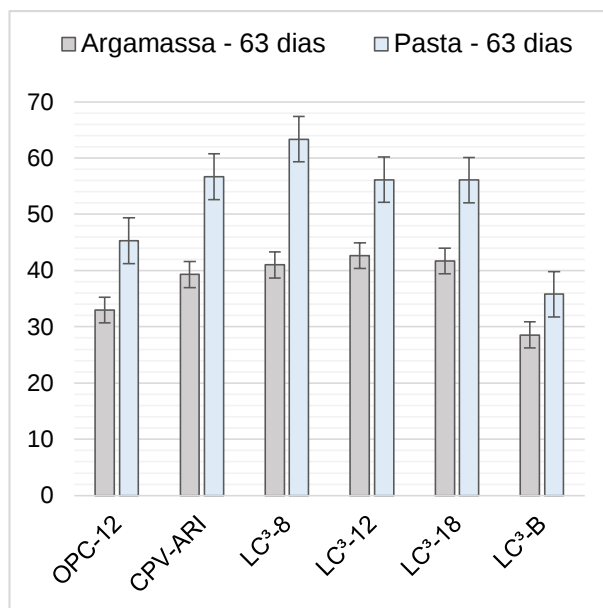


Figura 48: Resistência à compressão em pastas e argamassas aos 63 dias.



5.4.2 Carbonatação em Pastas

5.4.2.1 Efeitos da Carbonatação na Porosidade

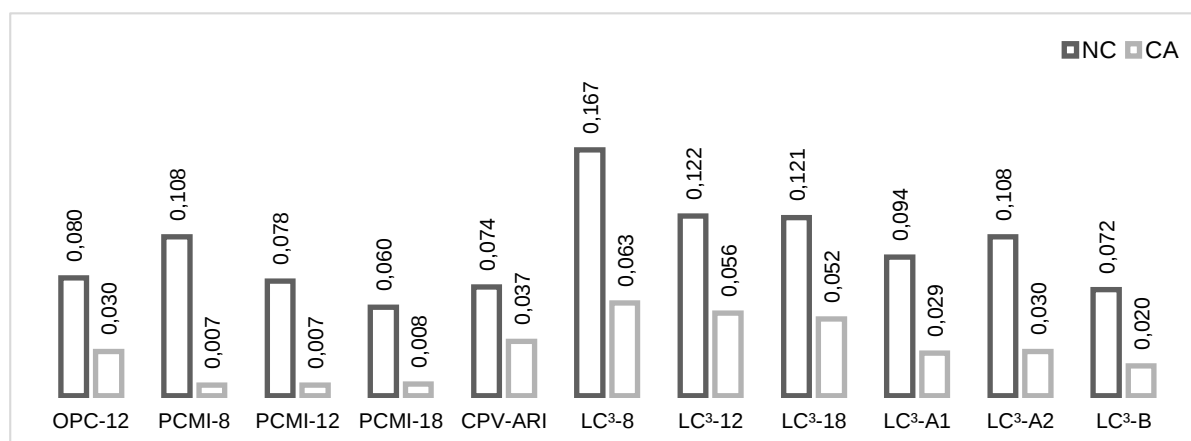
As amostras das pastas não carbonatadas (NC) e carbonatadas (CA) possuem uma maior quantidade de pequenos mesoporos com diâmetro menor que 4 nm, conforme literatura (GROEN, PEFFER, JAVIER, 2003; KUILA, PRASAD, 2013; SING *et al.*, 1985) e análise das isotermas (**Apêndice – C** – Isoterma tipo II histerese H3). As análises dos poros por BJH e DFT (**Apêndice – D**), confirmam a classificação da isoterma pois, a maior parte dos poros concentram-se (pico) no raio aproximado de 18 Å (3,6 nm). Segundo Chindaprasirt e Rukzon (2009) os poros de gel que são microporos com raios de poros menores que 10 nm estão incluídos no volume ocupado pelo C-S-H e os menores poros de gel associados ao C-S-H influenciam na fluência e na retração.

Comparando amostras não carbonatadas com carbonatadas (**Figura 49**) observa-se que todas as pastas após a carbonatação apresentam uma redução na porosidade total. O que está de acordo com alguns estudo (ARANDIGOYEN *et al.*, 2006; CHINDAPRASIRT, JATURAPITAKKUL, SINSIRI, 2007; NGALA, PAGE, 1997). Isso é confirmado pelo ganho de massa até os 28 dias pelos LC³ (**Apêndice – B**).

Com exceção do LC³-B, observa-se porosidades mais elevadas nas matrizes LC³ das amostras não carbonatadas. Segundo (CHINDAPRASIRT, JATURAPITAKKUL, SINSIRI, 2007; CHINDAPRASIRT, RUKZON, 2009; POON, WONG, LAM, 1997), em cimentos com adições pozolânicas isso pode ser devido ao aumento do fator água/cimento e menor relação gel/espaco quando o cimento foi parcialmente substituído.

Conforme Glosser *et al.* (2019), a maioria das propriedades da pasta hidratada com SCM tem proporções de fase e volume de poros que são mais semelhantes ao OPC com maior relação água/cimento. Além disso, quanto mais reativo o SCM e maior a substituição, onde a formação de sólidos de gel é limitada pela disponibilidade de CH na matriz, a proporção de material não reagido diminui e o volume de sólido de gel aumenta (gel C-S-H).

Figura 49: Porosidade nas pastas NC e CA avaliadas pelo método BJH (dessorção).



A porosidade total maior nos cimentos LC³-8, LC³-12 e LC³-18 em amostras não carbonatadas (**Figura 49**) pode estar associada a maior quantidade de poros de gel, com provável refinamento da estrutura dos poros, pois possuem as maiores áreas de superfície específica e menores relações Ca / Si (**Figura 33**) o que os torna mais reativos pois não possuem Portlandita na matriz hidratada após 61 dias de cura e formaram C-S-H / C-A-S-H adicional (**Figuras 50; 51 e 52**). Possivelmente um C-S-H de baixo Ca / Si com maiores quantidades de poros de gel devido ao registro de maiores resistências (**Figuras 47 e 48**) (BISHNOI, MAITY, 2018; CHINDAPRASIRT, JATURAPITAKKUL, SINSIRI, 2005; CHINDAPRASIRT, RUKZON, 2009; GLOSSER *et al.*, 2019). O LC³-B possui as menores porosidades possivelmente pela sua composição química diferente dos demais LC³ e finura.

Analisando as amostras não carbonatadas dos PCMIs e dos LC³ da UNILA parece haver uma relação entre aumento da porosidade e finura do material, pois, à medida que há um aumento na área superficial dos cimentos a porosidade aumenta também.

Nos cimentos LC³ 8, 12 e 18 observou-se o aparecimento mais acentuado de fissuras (**Figura 42**) e redução da massa das amostras (**Apêndice – B**) após 28 dias de carbonatação, indicando uma retração por carbonatação causada, entre outros, pela possível descalcificação do C-S-H. Segundo Borges *et al.* (2010), quando as pastas são mais porosas a difusão do CO₂ é mais constante e a carbonatação do C-S-H ocorre em maior velocidade. Conforme Chen, Thomas, Jennings (2006), pastas de cimento com SCMs, em que as reações pozolânicas consomem o CH, a carbonatação do C-S-H parece depender mais da permeabilidade das pastas. Além disso, possivelmente a velocidade de descalcificação do C-S-H é maior quando a porosidade é maior, acompanhada de retração por carbonatação, que é acelerada quando a razão molar CaO:SiO₂ (Ca/Si) é reduzida abaixo de 1,2. A retração por carbonatação também pode ocorrer devido à descalcificação do C-S-H, denominada de retração por descalcificação.

No estudo de Borges *et al.* (2010), todas as pastas contendo escórias de alto forno ao serem submetidas a carbonatação acelerada sofreram retração por carbonatação e fissuras em testes de permeabilidade, mesmo que a porosidade geral foi reduzida pela carbonatação. Isso também está de acordo com resultados da carbonatação até 28 dias deste estudo, principalmente com relação aos LC³ 8, 12 e 18, em que as fissuras são mais acentuadas nas amostras, porém não houve aumento da porosidade na carbonatação.

5.4.2.2 Captura de CO₂ nas Pastas

Nas amostras de PCMIs (**Figura 50**), carbonatadas por 54 dias ainda há quantidades de CH porém após 28 dias as massas das amostras já estavam estáveis (**Apêndice – B**) e as análises termogravimétricas (**Apêndice – E**), também indicam estabilidade das mesmas, porque não houve diferenças significativas nas perdas de massa entre os ensaios aos 28 e 54 dias de exposição ao CO₂. Isso também é observado na **Figura 52** e nas amostras dos demais cimentos que possuem conteúdo inicial de Portlandita nas amostras NC, conforme **Figura 51**, possivelmente devido a formação cristais de carbonato de cálcio nas superfícies das partículas de CH impedindo carbonatação adicional, conforme descrito por Groves *et al.* (1991); Groves, Rodway e Richardson (1990); Morandea, Thiéry e Dangla (2014a) e Shi *et al.* (2016).

Figura 50: Teores CaCO_3 (Cc), Ca(OH)_2 (CH) nos cimentos e nas pastas não carbonatadas e carbonatadas comparando os grupos controle (PCMI) e os LC³ da UNILA.

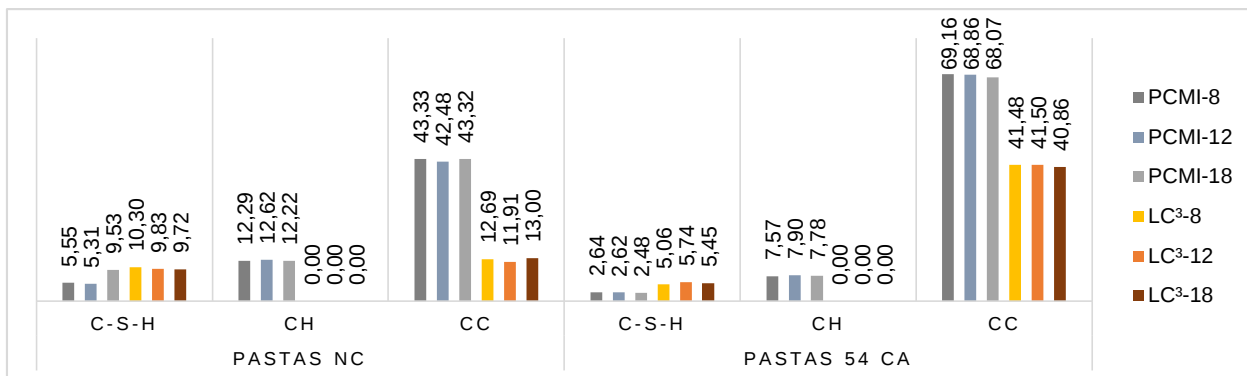
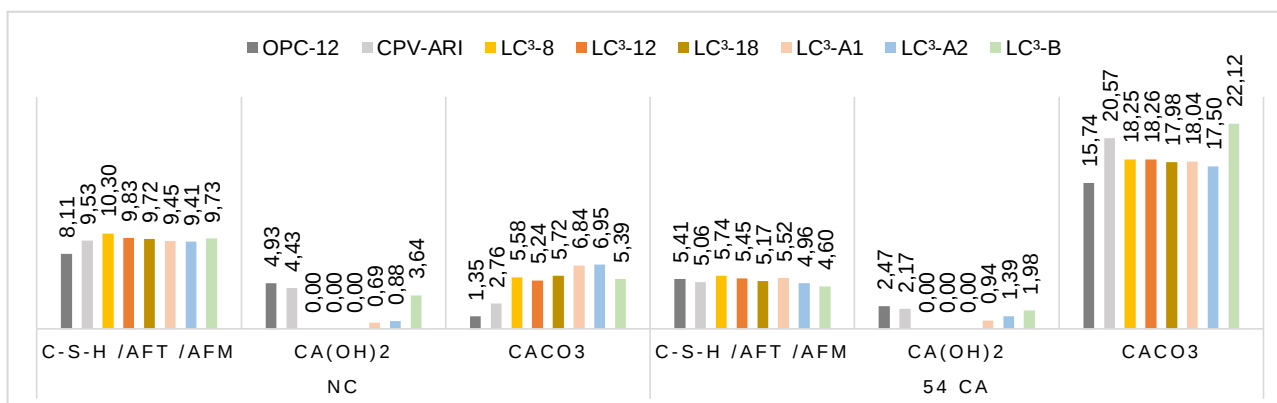
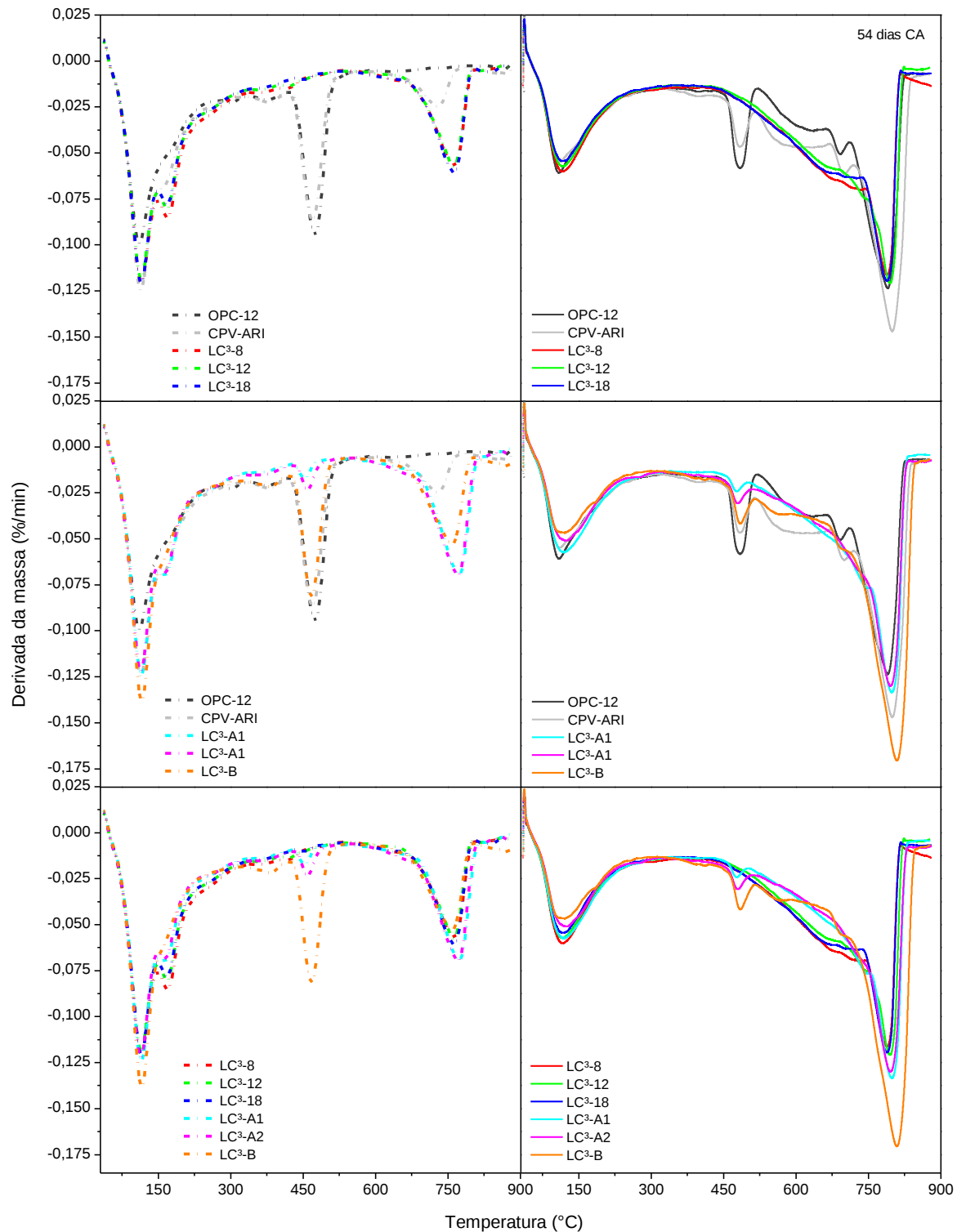


Figura 51: Perdas de massa em pastas devido à saída da água do C-S-H / Aft / AFm e Ca(OH)_2 e CO_2 do CaCO_3 antes (NC) e após 54 dias carbonatação acelerada (54 CA) em porcentagem (%).



Quando todos os LC³ são comparados, após a carbonatação de 54 dias (**Figura 52**), o LC³-B apresenta a maior formação de carbonatos. Isso, provavelmente se deve ao fato que neste cimento o conteúdo inicial de CaO (**Tabela 29**) é superior aos demais LC³ o que levou a uma formação maior de Portlandita nas amostras hidratadas juntamente com maior quantidade de C-S-H (**Figura 51**). Ainda, possivelmente o menor consumo de CH por reações pozolânicas devido à argila com baixo teor de caulinita (maior relação Si/Al), além disso, devido ser um cimento com menor área superficial o que diminui a reatividade diminuindo também as reações pozolânicas. Aumentando a capacidade de ligação de CO_2 , pois segundo Greve-Dierfeld *et al.* (2020), em SCMs silicosos, onde Al_2O_3 e CaO são fornecidos principalmente pelo clínquer Portland, o processo de carbonatação é comparável ao identificado em sistemas de cimento Portland comum. Todas as amostras demonstraram carbonatação do C-S-H, quando as amostras não carbonatadas (NC) são comparadas às carbonatadas (CA) (**Figura 52**).

Figura 52: Análises termogravimétricas nas pastas de cimento antes e depois da carbonatação. Linhas pontilhadas amostras NC e contínuas CA.

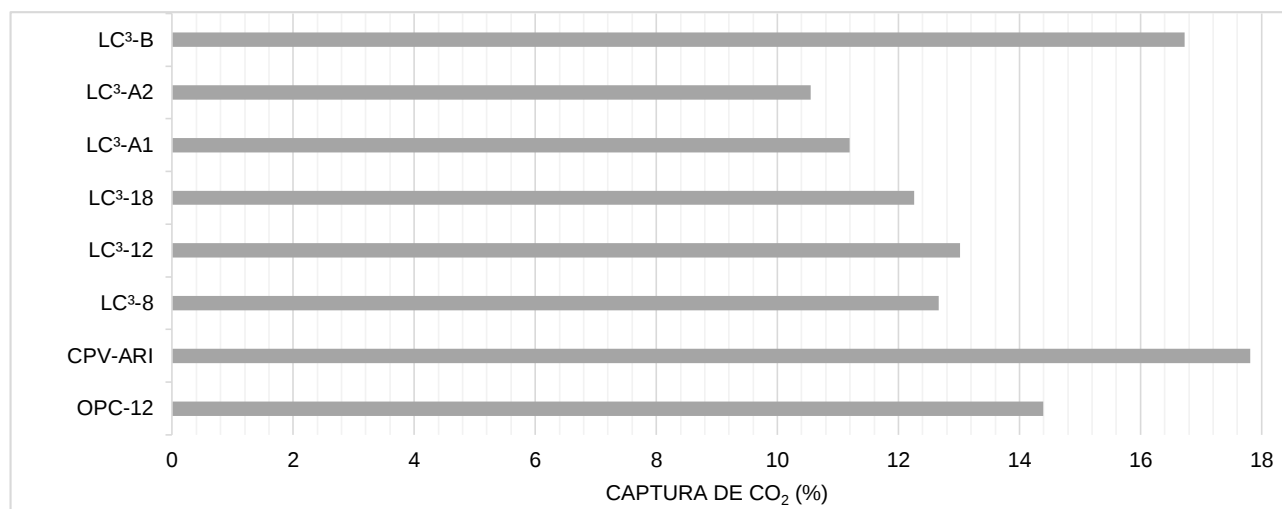


Os picos intermediários entre 500 e 750° em todas as amostras carbonatadas (**Figura 52**) indicam provável formação de vaterita e aragonita, que são compostos formados quando C-S-H de baixo Ca/Si está exposto ao CO₂ (MORANDEAU, THIÉRY, DANGLA, 2014b; SHAH

et al., 2018; VILLAIN, THIERY, PLATRET, 2007), sendo mais acentuados nos LC³-8, 12 e 18 da UNILA.

Observa-se na **Figura 53** que os LC³ apresentam menor potencial de captura de CO₂ com exceção do LC³-B que apresentou valores semelhantes aos convencionais.

Figura 53: Captura de CO₂ nas amostras das pastas após 54 dias de carbonatação acelerada.



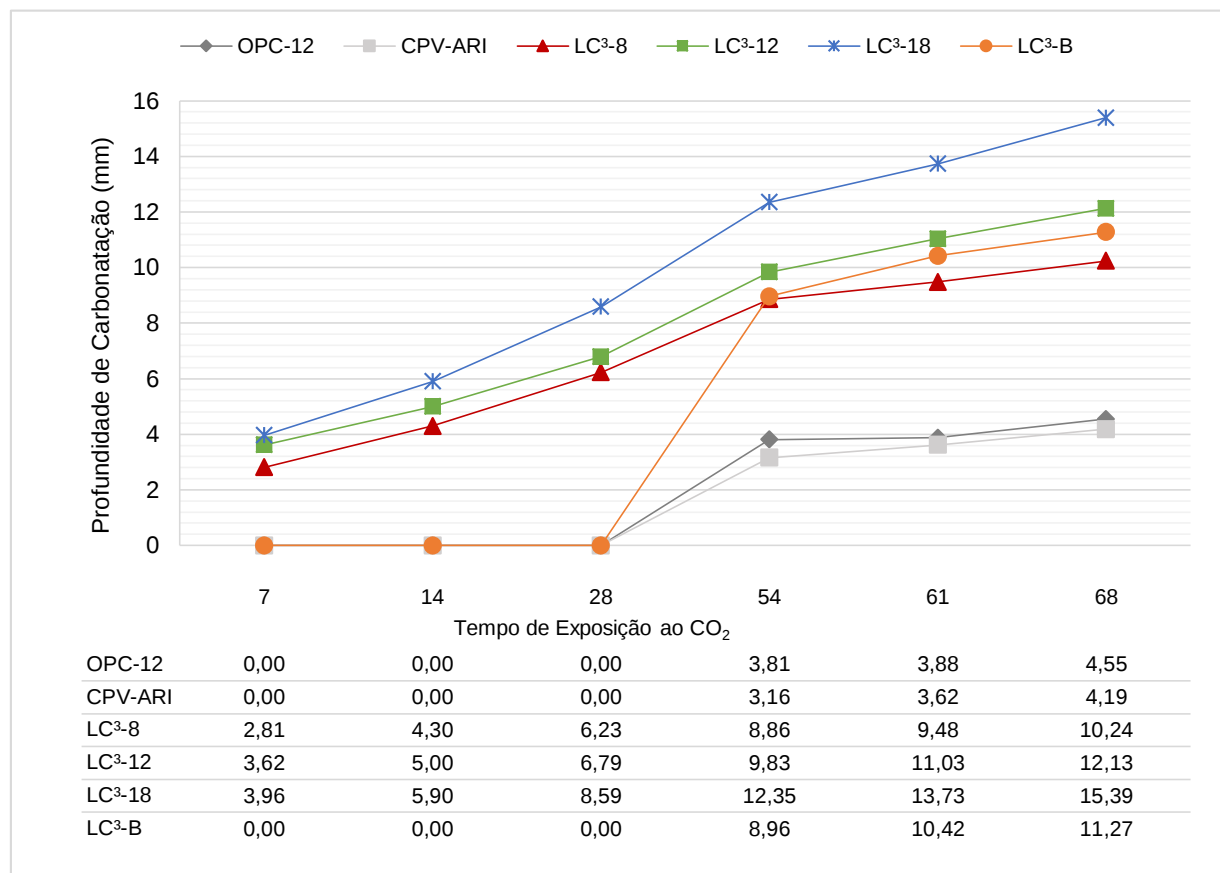
5.4.2.3 Profundidade de Carbonatação nas Argamassas

Os LC³ apresentaram maiores profundidades de carbonatação que os cimentos convencionais após 68 dias de exposição ao CO₂ (**Figura 54**). A velocidade de carbonatação também foi maior, pois a partir dos 7 dias de exposição (**Figura 55**) já foi possível medir a profundidade carbonatada. Isso pode ser atribuído ao menor conteúdo de clínquer em LC³, o que leva aos menores conteúdos de CH após as reações pozolânicas na hidratação.

As amostras do LC³-B demonstram comportamento parecido com os cimentos convencionais (OPC-12 e CPV) nas primeiras idades. Este comportamento também foi observado nas análises das pastas. O LC³-B demora mais que os demais LC³ para carbonatar, mas aos 54 dias de carbonatação ultrapassa o LC³-8, OPC-12 e CPV-ARI. Provavelmente pelo fato dos teores de SiO₂ e Al₂O₃ no cimento LC³-B serem semelhantes aos cimentos convencionais, isso pode ter retardado sua carbonatação inicial, pois segundo Irbe; Beddoe e Heinz (2019), a carbonatação C-S-H pode ser mais lenta que do C-A-S-H. Além disso, teve-se dificuldade de medição da profundidade carbonatada antes dos 28 dias devido à ausência de uma região definida da frente de carbonatação para o LC³-B, o qual apresentou uma zona

parcialmente carbonatada não identificada pelo indicador de fenolftaleína, como relatado por Fukushima et al. (1998) e Rilem Recommendations (1988).

Figura 54: Média das profundidades de carbonatação nas amostras de argamassas medidas ao longo do tempo de exposição ao CO₂.



Nos LC³ UNILA percebe-se uma relação entre a finura do clínquer utilizado e a profundidade carbonatada. A velocidade de difusão de CO₂ parece crescer à medida que a área superficial do cimento diminui (**Figuras 54 e 56**). Observa-se na **Figura 56** que aos 68 dias de exposição ao CO₂ as amostras de LC³-18 foram quase totalmente carbonatadas. O comportamento do LC³-8, LC³-12 e LC³-18, possivelmente está associado às porosidades dos mesmos. Analisando as densidades (estado fresco e endurecido) e o teor de ar incorporado (**Tabelas 32 e 33**) percebe-se que à medida que a finura diminui há uma diminuição nas densidades tanto no estado fresco como endurecido e da mesma forma existe um aumento do teor de ar incorporado. Estas características no estado fresco e endurecido possuem fortes relações com ao empacotamento das partículas, que pode ser interpretado como quanto maior a densidade maior será o empacotamento e possivelmente menor a porosidade (considerando demais características dos materiais inalteradas) como é o caso dos LC³ da

UNILA, onde a variação é praticamente a finura dos materiais (HADDAD *et al.*, 2020; ROMANO, TORRES, PILEGGI, 2015; SILVA, 2006). Embora as diferenças nas resistências à compressão nas argamassas destes cimentos aos 28 dias sejam muito pequenas (**Figura 47**), essa relação pode ser estabelecida e fortalecer esta hipótese. Segundo Pham e Prince (2014), argamassas com substituição de parte do clínquer apresentaram maiores porosidades antes da carbonatação quando comparadas a argamassas com cimento OPC.

Figura 55: Profundidade de carbonatação avaliada por aspersão de fenolftaleína em argamassas submetidas a 7 dias de carbonatação acelerada.

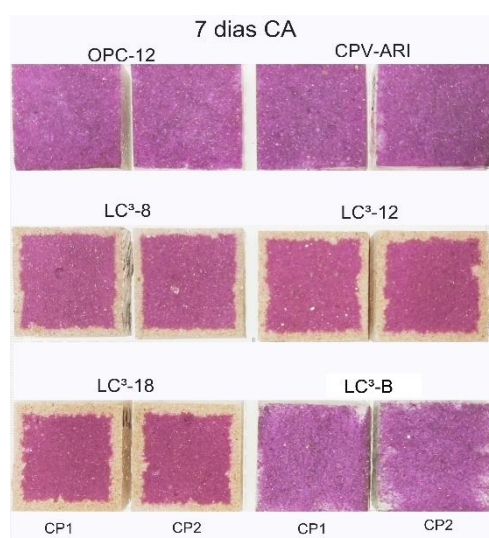
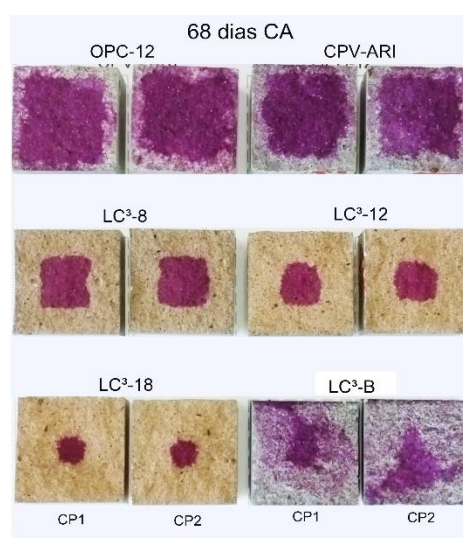


Figura 56: Profundidade de carbonatação avaliada por aspersão de fenolftaleína em argamassas submetidas a 68 dias de carbonatação acelerada.



Pelas análises das profundidades de carbonatação percebe-se que os cimentos LC³ possuem uma profundidade de carbonatação aproximadamente 3 vezes maior comparada aos cimentos convencionais para os parâmetros de ensaio adotados nesta pesquisa. Esta profundidade em LC³ está de acordo com Shah, Joseph e Bishnoi (2015).

Segundo Antoni (2013), a carbonatação acelerada em amostras de LC³ podem superestimar as taxas de carbonatação, possivelmente devido ao teor de 3% de CO₂ empregado no estudo ser inadequado para análise em cimentos LC³, pois em ensaios acelerados há maior formação de aragonita em vez de calcita, nestes cimentos. Em estudo recente (GREVE-DIERFELD *et al.*, 2020) são indicados teores aproximados de 1% de CO₂ para avaliação de carbonatação acelerada em cimentos com SCMs. Segundo Black; Breen e Yarwood (2007); Groves *et al.* (1991) e Nishikawa e Suzuki (1994), a aragonita e a vaterita são formadas principalmente quando os níveis de Ca / Si no C-S-H estão abaixo de 0,67. A diferença das densidades destes polimorfos (SMYTH, MCCORMICK, 2016) torna as amostras

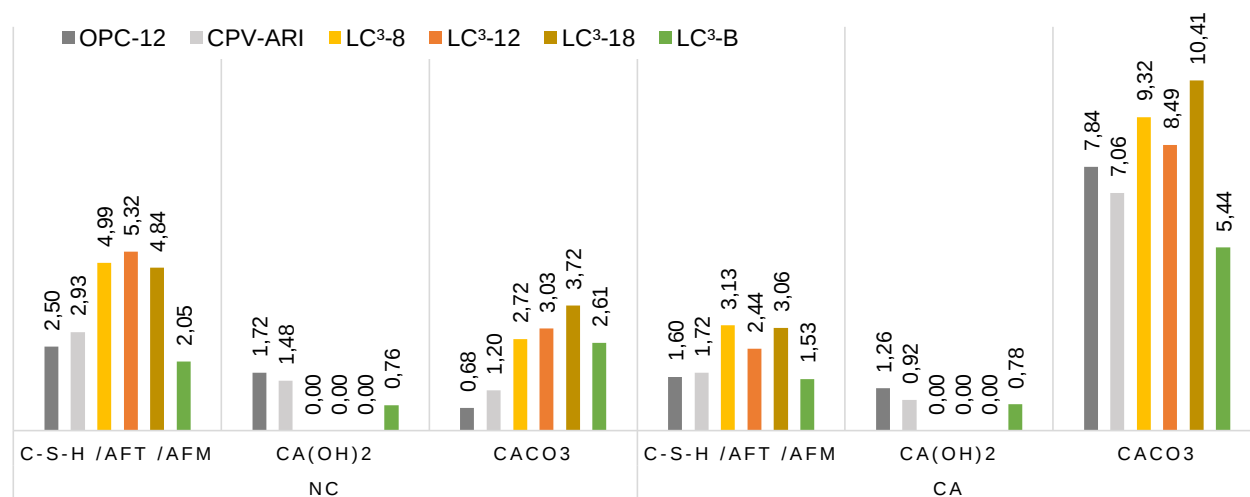
mais porosas aumentando a taxa de difusão de CO_2 e consequentemente aumentando a velocidade de carbonatação.

A resistência à carbonatação depende não apenas de sua capacidade de ligação CO_2 , mas também da sua porosidade e distribuição do tamanho dos poros (LEEMANN *et al.*, 2018; SHI *et al.*, 2016). Desta forma, para a uma previsão de vida útil e análise do comportamento em estruturas reais há necessidade de avaliação dos parâmetros de carbonatação acelerada, assim como, avaliação da carbonatação natural em cimentos LC^3 .

5.4.2.4 Captura de CO_2 nas Argamassas

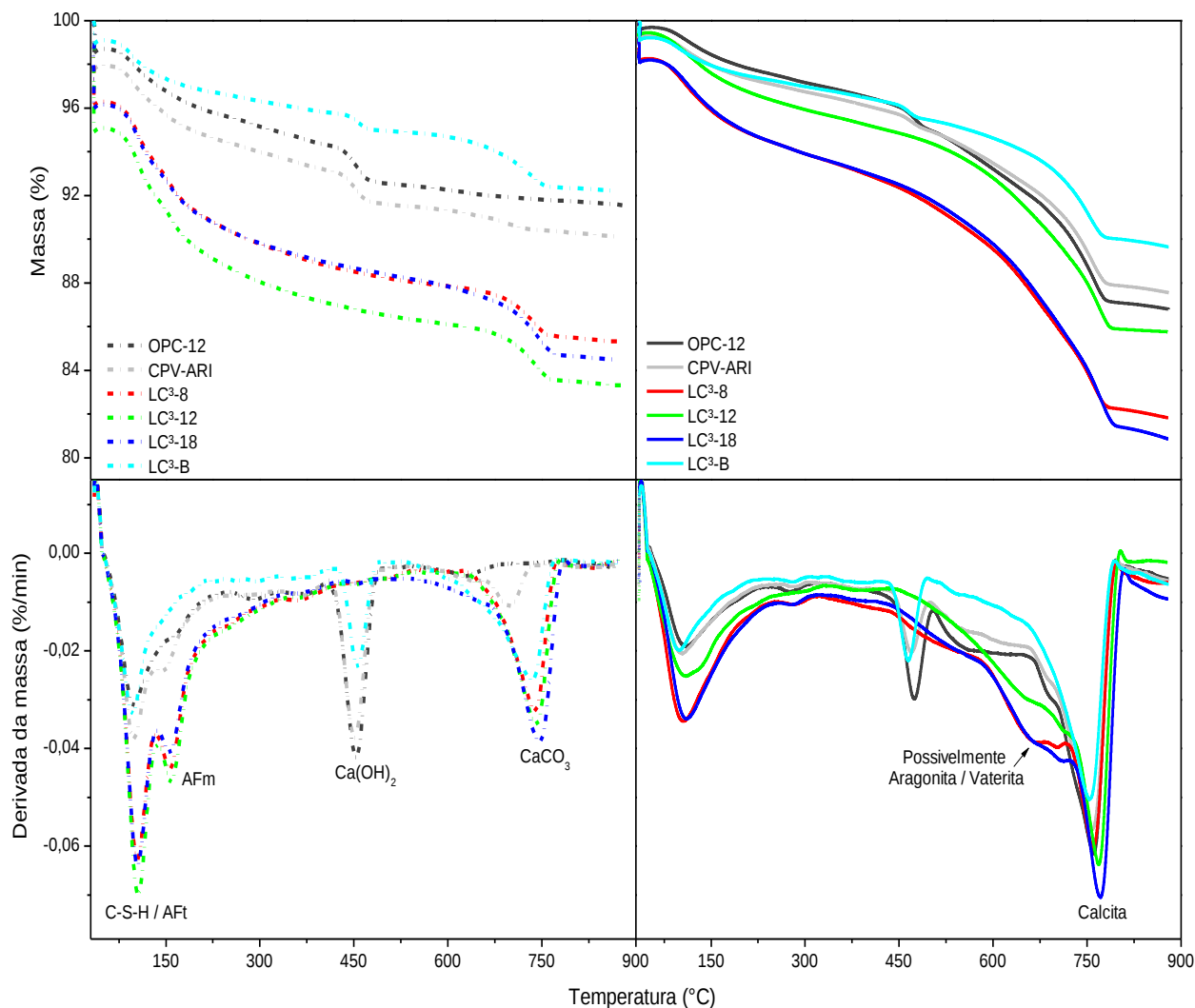
A ausência da Portlandita após hidratação (**Figura 57**) e a maior formação de aragonita e vaterita nos LC^3 -8, LC^3 -12 e LC^3 -18 (**Figura 58**) podem ter levado às maiores velocidades de carbonatação nestes cimentos.

Figura 57: Perdas de massa nas argamassas devido à saída da água do C-S-H / Aft / AFm e Ca(OH)_2 e CO_2 do CaCO_3 em amostras não carbonatadas (NC) e após 54 dias de carbonatação acelerada (54 CA) em porcentagem (%).



A maior quantidade destes polimorfos de CaCO_3 (vaterita e aragonita) além dos fatores citados anteriormente, pode ser devido também à quantidade de alumínio nos cimentos LC^3 -8, LC^3 -12 e LC^3 -18, quando comparados ao LC^3 -B. Porém, isso deve ser verificado em estudos subsequentes. Pois, a diferença significativa em Al_2O_3 contido em SCMs influencia a composição e estrutura das fases C-A-S-H e produtos de reação secundária formados nestes cimentos (GREVE-DIERFELD *et al.*, 2020).

Figura 58: Análises térmicas em amostras de argamassas não carbonatadas (linhas pontilhadas) e (linhas contínuas) carbonatadas (TGs e DTGs).



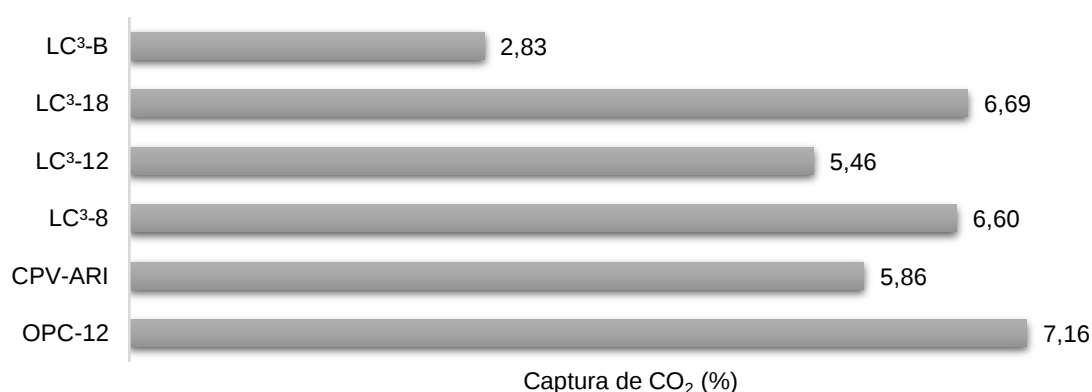
A carbonatação do C-A-S-H parece mais rápida do que um gel C-S-H (IRBE, BEDDOE, HEINZ, 2019), e isso corrobora para maior velocidade de carbonatação nestes cimentos (**Figuras 54; 55 e 56**). Cimentos com mais alumínio, aumenta a carbonatação de C-A-S-H, e a porcentagem de CaCO₃ presente como calcita é reduzida, enquanto a aragonita e a vaterita tendem a aumentar (BORGES *et al.*, 2010; LEEMANN *et al.*, 2018).

O LC³-B, por conter menor quantidades de alumínio e teores de silício parecido com OPC provavelmente formou mais C-S-H, e isso pode ter influenciado no retardo da sua carbonatação inicialmente. Além disso, observando as **Figuras 57 e 58**, percebe-se que há uma formação menor de C-S-H na argamassa com LC³-B e a quantidade de Portlandita nas amostras não carbonatadas e carbonatada praticamente não se altera (**Figura 57**), indicando que não foi consumida pela carbonatação. Provavelmente cristais de CaCO₃ impediram a carbonatação adicional do CH (GROVES *et al.*, 1991; MORANDEAU, THIÉRY, DANGLA,

2014b), inclusive nos cimentos convencionais o CH não foi totalmente consumido, possivelmente pelo mesmo motivo. Outro fator importante é que os produtos da carbonatação são alterados conforme a concentração de CO₂ aplicada na carbonatação acelerada e em especial em cimentos com SCMs (GREVE-DIERFELD et al., 2020). Assim, é necessário rever parâmetros de ensaios de carbonatação acelerada nestes tipos de cimentos.

A captura de CO₂ em argamassas dos LC³ (**Figura 59**) demonstrou um comportamento diferente quando comparado às pastas (**Figura 53**), pois neste caso a amostra com cimento LC³-B demonstrou ter fixado menos carbono que os LC³-8, LC³-12 e LC³-18.

Figura 59: Captura de CO₂ em argamassas com idades de hidratação avançada expostas à carbonatação acelerada.



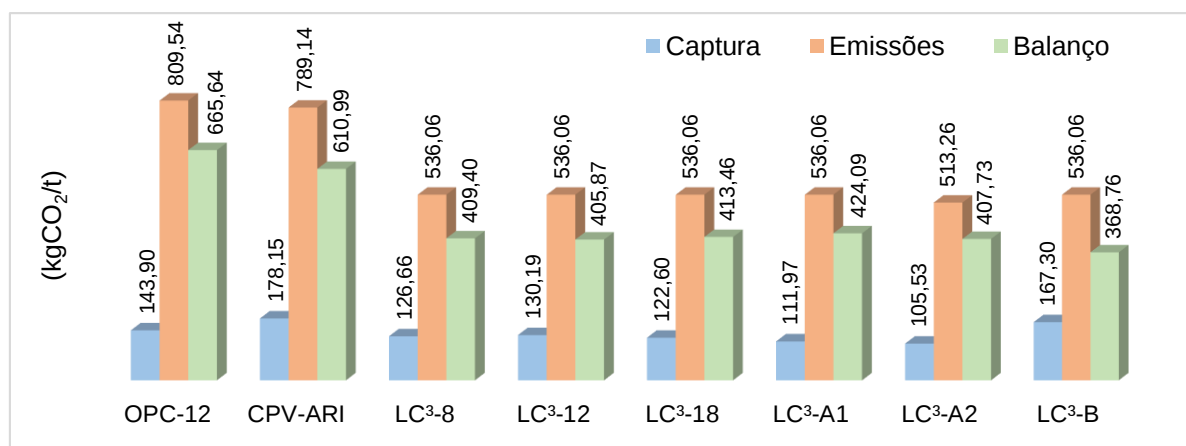
Segundo Jung, Lee e Oh (2011) um aumento significativo na difusividade foi observado para sistemas de pasta de cimento na carbonatação (ou seja, se a relação a/c diminui). O aumento do coeficiente de difusão de gases para sistemas em pastas foi explicado pela maior porosidade por unidade de volume de pasta hidratada em relação ao concreto hidratado. Isso está de acordo com as investigações de pastas e argamassas de cimento Portland comerciais (JUNG, LEE, OH, 2011; PHAM, PRINCE, 2014). Como observado durante a análise das profundidades de carbonatação (**Figura 56**), a velocidade de difusão de CO₂ foi mais rápida nos LC³-8, LC³-12 e LC³-18. Possivelmente devido à maior porosidade nas amostras não carbonatadas nas argamassas com cimentos LC³-8, LC³-12 e LC³-18, permitindo maiores reações químicas entre o C-S-H / C-A-S-H com o CO₂ disponível. A formação maior de aragonita e vaterita nestes cimentos, **Figura 58**, também corrobora para esta hipótese. A capacidade de ligação de CO₂ de cimentos com SCMs é geralmente menor do que a de CP comum, uma vez que o teor de CaO disponível é menor (LEEMANN et al., 2018; SHI et al., 2016). Mas, se o grau de carbonatação do CH e do C-A-S-H aumentarem, o Ca real disponível

aumentará (possivelmente o que ocorreu nos LC³-8, 12 e 18). No entanto, se o grau máximo possível de carbonatação de Portlandita for reduzido, por exemplo, porque CH é coberto por cristais de CaCO₃ e, portanto, a liberação de Ca da Portlandita para a solução dos poros é impedida, o Ca disponível para a carbonatação tampão é reduzido (pode ser o caso LC³-B). Essas diferenças indicam que uma aplicação direta do entendimento do mecanismo de carbonatação e capacidade de ligação de CO₂ para PC simples não pode ser usada para inferir como os compósitos com SCMs irão se comportar quando expostos a diferentes ambientes (GREVE-DIERFELD *et al.*, 2020). Desta forma, há necessidade de mais estudos sobre a carbonatação acelerada em amostras de LC³, alterando os parâmetros de ensaios empregados.

5.4.3 Balanço das Emissões – Matrizes em Idades Avançadas de Hidratação

No estudo em pastas, o potencial de redução das emissões nos cimentos LC³ comparados ao cimento OPC-12 são de aproximadamente 33 a 36%, considerando o balanço das emissões essa redução varia de 36 a 44%. Quando comparados ao CPV-ARI essas reduções podem alcançar de 32 a 34%, admitindo o balanço, as reduções são de 30 a 39% (**Figura 60**).

Figura 60: Estimativa do balanço das emissões nas pastas¹⁶.



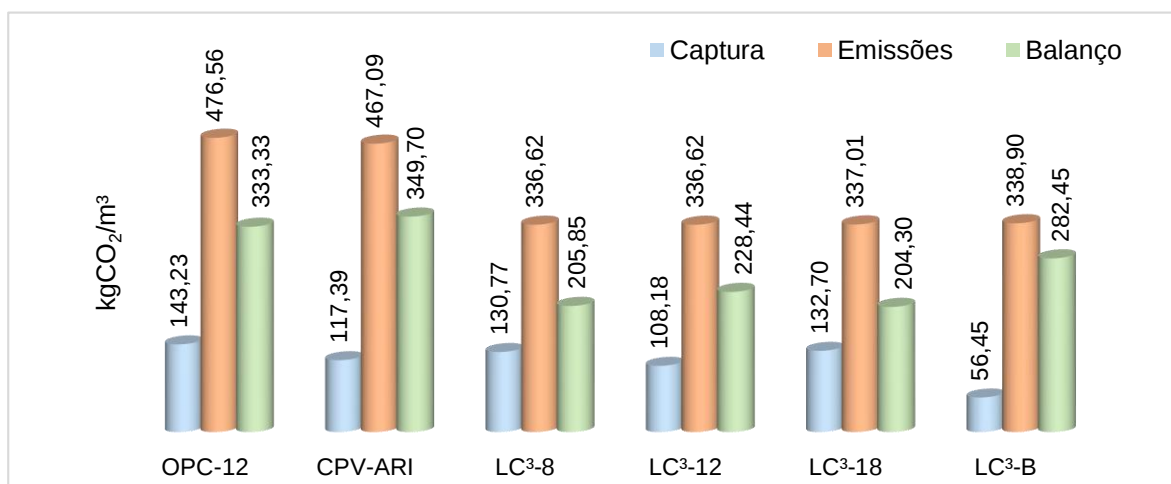
Um dos indicadores-chave do Roadmap (2019) para a indústria do cimento atingir os objetivos até 2030 do “Cenário 2° C” é alcançar uma emissão específica de 0,48 tCO₂/t de

¹⁶ Nas pastas como não foram consideradas as emissões da água, as emissões refletem as emissões dos cimentos empregados.

cimento. Quando o balanço das emissões (**Figura 60**) é considerado em cimentos LC³ este indicador varia de 0,37 a 0,42 tCO₂/t, o que está de acordo e pode superar o objetivo até 2030 com relação a este indicador.

No estudo em argamassa (**Figura 61**), quando os LC³-8, LC³-12 e LC³-18 são comparados aos OPC-12 e CPV podem atingir com o balanço até 40% de redução nas emissões de CO₂, similar aos valores encontrados no estudo em pasta.

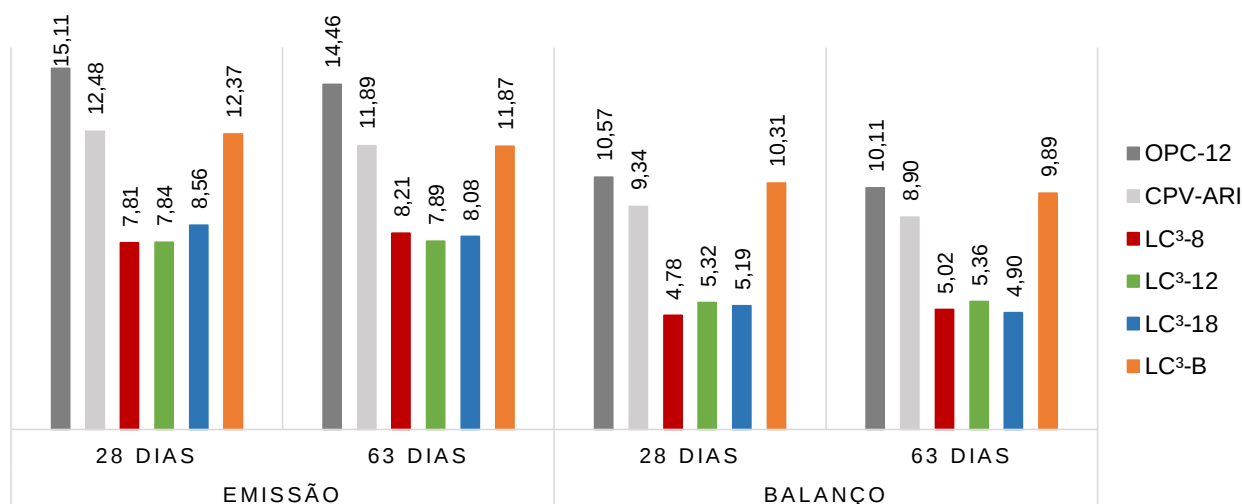
Figura 61: Estimativas do balanço das emissões em argamassas considerando o volume de 1 m³.



O LC³-B comparado ao OPC-12 e CPV pode alcançar sem balanço até 29% e considerando o balanço 19% de redução nas emissões de CO₂.

Os índices de carbono dos LC³-8, LC³-12 e LC³-18 são mais baixos (**Figura 62**), tanto na comparação sem considerar o balanço como quando considerado. Na avaliação somente das emissões (sem captura) os índices são menores principalmente pelo fato das resistências nestes cimentos serem maiores e pela substituição do clínquer.

O LC³-B demonstra um índice semelhante aos cimentos convencionais devido principalmente a suas resistências serem mais baixas. Porém, mesmo com índices semelhantes há uma diminuição nas emissões nestes cimentos (**Figura 61**), devido à substituição de clínquer. Quando o balanço é considerado esses índices diminuem para todos os cimentos, sendo mais acentuada a diminuição nos LC³-8, LC³-12 e LC³-18, pois além da substituição do clínquer, houve captura semelhante ou maior e maiores resistências nestes cimentos comparados ao OPC-12 e CPV-ARI. Os índices no cimento LC³-B assemelham-se aos índices do cimento CPV, mas quando o balanço é considerado os índices aumentam no LC³-B com relação ao CPV devido à menor resistência e a menor captura no cimento LC³-B.

Figura 62: Índice de carbono (IC) das argamassas.

5.5 CONCLUSÕES

Neste capítulo fez-se a avaliação do potencial de fixação de carbono em matrizes hidratadas por 61 dias em diferentes LC³, comparando os resultados com matrizes produzidas com OPC-12 e CPV-ARI.

Os cimentos LC³-8, 12 e 18 demonstraram resistências em pastas semelhantes ou superiores aos cimentos OPC-12 e CPV, enquanto os demais cimentos LC³ as resistências foram semelhantes ou inferiores ao OPC-12 e inferiores ao CPV.

A porosidade nas matrizes de pastas de LC³ em amostras não carbonatadas foram mais elevadas que nos cimentos OPC-12 e CPV-ARI. Sendo a média nos cimentos LC³ de 0,114 cm³/g e nos cimentos convencionais de 0,077 cm³/g. Após a carbonatação todos os cimentos apresentaram redução na porosidade total, sendo a média de 0,042 em LC³ e nos cimentos convencionais 0,033 cm³/g.

A captura de CO₂ dos cimentos LC³ em pastas foi menor que captura em OPC-12 e CPV-ARI com exceção do LC³-B que apresentou valores semelhantes aos convencionais, possivelmente devido seu teor de CaO inicial, à composição química da argila empregada, à finura e à concentração de CO₂ na carbonatação acelerada.

Nas análises em pastas, o potencial de redução das emissões nos cimentos LC³ comparados ao cimento OPC-12 e ao CPV são de aproximadamente 32 a 36%. Considerando o balanço das emissões essa redução pode alcançar de 30 a 44%.

Considerando o balanço das emissões em pastas com cimentos LC³ as emissões específicas ficam em torno de 0,37 a 0,42 tCO₂/t, podendo superar o objetivo até 2030 do Roadmap (2019) para a indústria do cimento que seria alcançar uma emissão específica de 0,48 tCO₂/t de cimento.

A argamassa com LC³-8 demonstrou a maior resistência à compressão aos 28 dias (43,10 MPa) e a menor foi com cimento LC³-B (27,39 MPa). Nas argamassas de referência com cimento OPC-12 e CPV-ARI, as resistências à compressão aos 28 dias foram de 31,54 e 37,42 MPa, respectivamente.

A profundidade de carbonatação em argamassas submetidas à carbonatação acelerada produzidas com cimentos LC³ foi aproximadamente 3 vezes maior comparada ao OPC-12 e CPV, o que caracteriza uma maior velocidade de carbonatação. Possivelmente devido a maior porosidade nestes cimentos permitindo maiores reações químicas entre o C-S-H / C-A-S-H destes LC³ com a água e CO₂ disponíveis.

Os LC³-8, LC³-12 e LC³-18, em argamassas, demonstraram potencial de captura de CO₂ semelhante ou superior quando comparados aos cimentos OPC-12 e CPV. Porém, o cimento da LC³-B capturou menos carbono comparado aos demais cimentos.

Em argamassas, quando os LC³-8, LC³-12 e LC³-18 são comparados aos OPC-12 e CPV podem atingir com o balanço das emissões até 40% de redução nas emissões de CO₂. O LC³-B comparado ao OPC-12 e CPV pode alcançar sem balanço até 29% e considerando o balanço 19% de redução nas emissões de CO₂.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Nesta pesquisa avaliou-se o potencial de captura de CO₂ devido à carbonatação acelerada em pastas e argamassas com diferentes cimentos LC³-50.

Avaliando a captura de CO₂ por cura carbônica em amostras submetidas à carbonatação acelerada constatou-se que os LC³ capturam menos carbono quando comparados ao CP II F 32. O potencial médio de captura dos LC³ foi de 103,43 kgCO₂/t, enquanto que no CP II F 32 foi 141,09 kgCO₂/t.

Avaliou-se que a maior parte da fixação de carbono na cura carbônica ocorre nas primeiras 24 horas, considerando que o período total da cura carbônica foi de 48 horas exposição ao CO₂. Sendo o percentual total da fixação de 85,79%, 81,32%, 91,48% e 91,16% no CP II F-32; QC; LC³-CC e LC³-CR nas primeiras 24 horas, respectivamente.

Verificou-se que o LC³-CC possui potencial de redução das emissões de 33,37 a 36,11% e o LC³-CR potencial de 46,73 a 49,46% quando comparado ao CP I comercial. Comparando com o CP II F 32, as reduções são da ordem de 24,82 a 27,91% no LC³-CC e 39,89 a 42,98% em LC³-CR.

Observou-se que a captura de CO₂ não possui grande impacto no nível de redução das emissões quando os cimentos LC³ são comparados aos cimentos com substituições por material carbonático como o CP II F 32, considerando o máximo da sua substituição em norma (25 %). Neste caso, o fator preponderante na redução das emissões é a substituição do clínquer.

Avaliando a captura de CO₂ em matrizes de pastas nas idades avançadas de hidratação (acima de 61 dias) submetidas à carbonatação acelerada percebeu-se que a maioria dos LC³ capturam menos carbono comparados ao OPC-12 e CPV-ARI. Sendo a captura média em LC³ de 127,37 kgCO₂/t contra 143,9 e 178,15 kgCO₂/t de OPC-12 e CPV-ARI, respectivamente.

Nas análises em pastas, o potencial de redução das emissões nos cimentos LC³ comparados ao cimento OPC-12 e ao CPV são de aproximadamente 30 a 44%, considerando o balanço das emissões.

Nas argamassas, o potencial de captura em LC³ variou de 56,45 a 132,7, em CPV foi 117,39 e em OPC foi 143,23 kgCO₂/m³ do compósito. Sendo a variação da captura em porcentagem de 2,83 a 6,69% em LC³, em CPV foi 5,86% e OPC foi 7,16%.

A profundidade de carbonatação em argamassas submetidas a carbonatação acelerada com cimentos LC³ foi aproximadamente 3 vezes maior comparada ao OPC-12 e CPV, o que caracteriza uma maior velocidade de carbonatação.

Em argamassas, o LC³ pode alcançar até 40% de redução nas emissões de CO₂ comparado ao OPC-12 e CPV, considerando o balanço das emissões.

Avaliando o potencial de captura de CO₂ em pastas no Estudo A e B, as emissões específicas dos cimentos LC³-50 variam de 0,40 a 0,53 tCO₂/t e nos cimentos Portland convencionais de 0,59 a 0,81 tCO₂/t desconsiderando o balanço das emissões, porém quando o balanço é considerado em LC³-50 a variação nas emissões específicas é de 0,30 a 0,42 tCO₂/t e nos cimentos convencionais 0,45 a 0,66 tCO₂/t. Os valores indicam que aliando técnicas como a substituição do cimento com a captura de CO₂, dois indicadores-chave do Roadmap (2019), fator clínquer de 0,59 e emissões específicas de 0,48 tCO₂/t de cimento podem ser atingidos pela indústria do cimento até 2030.

Cabe ressaltar que um cimento menos emissivo deve também atender o desempenho (comportamento em uso) a aplicação dos cimentos precisa ser mais especificada pela indústria e não simplificada usando o mesmo tipo de cimento para todo o tipo de obra.

Além disso, a disponibilidade de recursos como a argila natural e o calcário não são limitados como os demais materiais suplementares já empregados, desta forma, têm potencial de atenderem ao aumento das demandas previstas para o uso de cimento, principalmente em países como o Brasil, em desenvolvimento.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A seguir estão algumas sugestões para estudos que irão contribuir tanto para o entendimento de alguns resultados encontrados neste trabalho como para o progresso do projeto LC³ no Brasil:

Avaliar as resistências à compressão em cimentos LC³ em idades acima de 91 dias de hidratação e seu comportamento após este período de hidratação frente a carbonatação;

Analisar a captura de CO₂ por carbonatação acelerada com menores teores de concentração de CO₂ tanto em argamassas como em pastas e ao mesmo tempo avaliar a resistência à compressão durante a carbonatação e o módulo de elasticidade;

Avaliar a captura de CO₂ e a carbonatação natural em argamassas e concreto com LC³ por períodos acima de 18 meses;

Comparar vários tipos de cimentos LC³ com diferentes finuras para verificar a influência nas propriedades mecânicas, carbonatação e porosidade;

Avaliar a porosidade dos LC³ ao longo do tempo em amostras não carbonatadas, em processo de exposição acelerada ao CO₂ e em exposição à carbonatação natural.

REFERÊNCIAS

ABRÃO, P C R A. **O Uso de Pozolanas como Materiais Cimentícios Suplementares: Disponibilidade, Reatividade, Demanda de Água e Indicadores Ambientais**. 144 f. 2019. - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2019.

ADAMU, A; RUSSO-ABEGÃO, F; BOODHOO, K. Process intensification technologies for CO₂ capture and conversion – a review. **BMC Chemical Engineering**, Basingstoke, Reino Unido, v. 2, n. 1, p. 2, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1186/s42480-019-0026-4>

AKHLAGHI, O *et al.* Modified poly(carboxylate ether)-based superplasticizer for enhanced flowability of calcined clay-limestone-gypsum blended Portland cement. **Cement and Concrete Research**, Amsterdã, v. 101, n. February, p. 114-122., 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.08.028>

ALMENARES-REYES, R S *et al.* Evaluación de arcillas caoliníticas de Moa para la producción de cemento de base clínquer – arcilla calcinada – caliza (LC³). **Minería y Geología**, Moa - Cuba, v. 32, n. 34, p. 63–76, 2016. Disponível em: https://200.14.55.89/index.php/revistamg/article/view/art5_No4_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**, Amsterdã, v. 108, p. 94–101, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.01.028>

AMER, A A; EL-HOSEN, S. Properties and performance of metakaolin pozzolanic cement pastes. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Budapeste, v. 129, p. 33–44, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10973-017-6087-9>

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E 2550: Standard Test Method for Thermal Stability by Thermogravimetry** ASTM International, Pensilvânia, EUA: ASTM International, 2017. p. 1–5. Disponível em: <https://doi.org/10.1520/E2550-17.Development>

ANDRADE, C. Evaluation of the degree of carbonation of concretes in three environments. **Construction and Building Materials**, Amsterdã, v. 230, p. 116804, 2020. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.116804>

ANTONI, M *et al.* Cement substitution by a combination of metakaolin and limestone. **Cement and Concrete Research**, Amsterdã, v. 42, n. 12, p. 1579–1589, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2012.09.006>

ANTONI, M. **Investigation of cement substitution by blends of calcined clays and limestone**. 224 f. 2013. - École Polytechnique Fédérale de Lausanne, Suisse, 2013.

ARANDIGOYEN, M *et al.* Variation of microstructure with carbonation in lime and blended pastes. **Applied Surface Science**, Amsterdã, v. 252, p. 7562–7571, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.09.007>

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND. **ABCP BT - 106**: Guia básico de utilização do cimento Portland. São Paulo, Brasil: ABCP, 2002.

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

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 12653**: Materiais pozzolânicos - requisitos. Rio de Janeiro, Brasil: ABNT, 2015a.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 13279 2005**: Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos — Determinação da resistência à tração na flexão e à compressão. Rio de Janeiro, Brasil: ABNT, 2005.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 16137**: Ensaios não destrutivos — Identificação de materiais por teste por pontos, espectrometria por fluorescência de raios X e espectrometria por emissão óptica. Rio de Janeiro, Brasil: ABNT, 2016a.

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, Brasil: ABNT, 2015b.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 6457**: Amostras de solos - Preparação para ensaios de compactação e caracterização. Rio de Janeiro, Brasil: ABNT, 2016b. p. 9.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 7211**: Agregados para concreto - Especificação. Rio de Janeiro, Brasil: ABNT, 2009. p. 9.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 7215 2019**: Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão de corpos de prova cilíndricos. Rio de Janeiro, Brasil: ABNT, 2019.

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

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**, Amsterdã, v. 85, p. 1–11, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2016.02.015>

AVET, F. **Investigation of the grade of calcined clays used as clinker substitute in Limestone Calcined Clay Cement (LC³)**. 169 f. 2017. - École Polytechnique Fédérale de Lausanne, Suisse, 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**, Amsterdã, v. 115, n. July 2018, p. 70–79, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.10.011>

AVET, F; LI, X; SCRIVENER, K L. Determination of the amount of reacted metakaolin in calcined clay blends. **Cement and Concrete Research**, Amsterdã, v. 106, n. January, p. 40–48, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.01.009>

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. February, p. 124–135, 2018a. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.02.016>

AVET, F; SCRIVENER, K L. Investigation of the calcined kaolinite content on the hydration of Limestone Calcined Clay Cement (LC³). **Cement and Concrete Research**, Amsterdã, v. 107, n. January, p. 124–135, 2018b. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.02.016>

BAGHBAN, M H; MAHJOUB, R. Natural Kenaf Fiber and LC³ Binder for Sustainable Fiber-Reinforced Cementitious Composite: A Review. **Applied Sciences**, Basel, Switzerland, v. 10, n. 1, p. 357, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/app10010357>

BATTAGIN, A F. Cimento Portland. *In*: **CONCRETO: CIÊNCIA E TECNOLOGIA**. São Paulo: Instituto Brasileiro do Concreto : IBRACON, 2005.

BAZZONI, A. **Study of early hydration mechanisms of cement by means of electron microscopy**. 165 f. 2014. - École Polytechnique Fédérale de Lausanne, Lausanne, Suisse, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.5075/epfl-thesis-6296>

BEN GHACHAM, A *et al.* CO₂ sequestration using waste concrete and anorthosite tailings by direct mineral carbonation in gas–solid–liquid and gas–solid routes. **Journal of Environmental Management**, Amsterdã, v. 163, p. 70–77, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.08.005>

BENTZ, D P. Replacement of “coarse” Q cement particles by inert fillers in low w / c ratio concretes II . Experimental validation. **Cement and Concrete Research**, Amsterdã, v. 35, p. 185–188, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.09.003>

BERNAL, S A *et al.* Characterization of supplementary cementitious materials by thermal analysis. **Materials and Structures**, Netherlands, v. 50, n. 1, p. 1–13, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1617/s11527-016-0909-2>

BERODIER, E; SCRIVENER, K. Understanding the Filler Effect on the Nucleation and Growth of C-S-H. **Journal of the American Ceramic Society**, Ohio, EUA, v. 3773, p. 3764–3773, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1111/jace.13177>

BIER, T A. Influence of Type of Cement and Curing on Carbonation Progress and Pore Structure of Hydrated Cement Pastes. **Materials Research Society**, Pensilvânia, EUA, v. 85, p. 123, 1986. Disponível em: <https://doi.org/10.1557/PROC-85-123>

BIERNACKI, J J; WILLIAMS, P J; STUTZMAN, P E. Kinetics of Reaction of Calcium Hydroxide and Fly Ash. **ACI Materials Journal**, Michigan, EUA, v. 98, n. July 2018, p. 340–349, 2001.

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

BISHNOI, S; MAITY, S. Limestone Calcined Clay Cement: Opportunities and Challenges. *In*: BISHNOI, S (org.). **Calcined Clays for Sustainable Concrete**. Singapore: Springer, RILEM Bookseries, 2020. p. 793–800.

BISHNOI, S; MAITY, S. Limestone Calcined Clay Cement: The Experience in India This Far. *In*: MARTIRENA, F; FAVIER, A; SCRIVENER, K (org.). **Calcined Clays for Sustainable Concrete**. Dordrecht: Springer, RILEM Bookseries, 2018. p. 64–68.

BLACK, L. **Low clinker cement as a sustainable construction material**. Second Edied. Amsterdã: Elsevier Ltd., 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100370-1.00017-2>

BLACK, L; BREEN, C; YARWOOD, J. Structural Features of C–S–H(I) and Its Carbonation in Air—A Raman Spectroscopic Study. Part II: Carbonated Phases. **J. Am. Ceram. Soc.**, [s. l.], v. 917, n. 21881, p. 908–917, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2006.01429.x>

BOGUE, R H. The chemistry of portland cement. **Reinhold Publishing**, New York:, p. 572p, 1947.

BONAVETTI, V *et al.* Limestone filler cement in low w / c concrete : A rational use of energy. **Cement and Concrete Research**, Amsterdã, v. 33, p. 865–871, 2003. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(02\)01087-6](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(02)01087-6)

BORGES, P H R *et al.* Carbonation of CH and C–S–H in composite cement pastes containing high amounts of BFS. **Cement and Concrete Research**, Amsterdã, v. 40, n. 2, p. 284–292, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.10.020>

BRANCO, J B; BRITO, P E; FERREIRA, A C. Methanation of CO₂ over nickel-lanthanide bimetallic oxides supported on silica. **Chemical Engineering Journal**, Amsterdã, v. 380, p. 122465, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122465>

BRANDER, M *et al.* Technical Paper | Electricity-specific emission factors for grid electricity. **emissionfactors.com**, Londres, Reino Unido, n. August, p. 1–22, 2011. Disponível em: <https://ecometrica.com/assets/Electricity-specific-emission-factors-for-grid-electricity.pdf>

BUCHER, R; CYR, M; ESCADEILLAS, G. Carbonation of Blended Binders Containing Metakaolin. *In*: SCRIVENER, K.; FAVIER, A. (org.). **Calcined Clays for Sustainable Concrete**. Dordrecht: Springer, RILEM Bookseries, 2015. p. 27–33.

BÜYÜKYA, A.; TUZCU, G.; ARAS, L. Synthesis of copolymers of methoxy polyethylene glycol acrylate and 2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid : Its characterization and application as superplasticizer in concrete. **Cement and Concrete Research**, Amsterdã, v. 39, p. 629–635, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.03.010>

CALLISTER, W D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. Rio de Janeiro, RJ: LTC Editora, 2002.

CASTELLOTE, M *et al.* Chemical changes and phase analysis of OPC pastes carbonated at different CO₂ concentrations. **Materials and Structures**, Switzerland, v. 42, n. 4, p. 515–525, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1617/s11527-008-9399-1>

CHANG, C F; CHEN, J W. The experimental investigation of concrete carbonation depth. **Cement and Concrete Research**, Amsterdã, v. 36, n. 9, p. 1760–1767, 2006. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.07.025>

CHATTERJI, S; THAULOW, N; CHRISTENSEN, P. Puzzolanic activity of byproduct silica-fume from ferro-silicom production. **Cement and Concrete Research**, Amsterdã, v. 12, n. c, p. 781–784, 1982. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(82\)90042-4](https://doi.org/10.1016/0008-8846(82)90042-4)

CHEN, J; THOMAS, Je J; JENNINGS, H M. Decalcification shrinkage of cement paste. **Cement and Concrete Research**, Amsterdã, v. 36, n. 5, p. 801–809, 2006. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2005.11.003>

CHEN, P C; TAI, C Y; LEE, K C. Morphology and growth rate of calcium carbonate crystals in a gas-liquid-solid reactive crystallizer. **Chemical Engineering Science**, Amsterdã, v. 52, n. 21–22, p. 4171–4177, 1997. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(97\)00259-5](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(97)00259-5)

CHEN, Y *et al.* The Effect of Viscosity-Modifying Admixture on the Extrudability of Limestone and Calcined Clay-Based Cementitious Material for Extrusion-Based 3D Concrete Printing. **Materials**, Basileia, Suíça, v. 12, n. 9, p. 1374, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/ma12091374>

CHINDAPRASIRT, P; JATURAPITAKKUL, C; SINSIRI, T. Effect of fly ash fineness on compressive strength and pore size of blended cement paste. **Cement and Concrete Composites**, Amsterdã, v. 27, n. 4, p. 425–428, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2004.07.003>

CHINDAPRASIRT, P; JATURAPITAKKUL, C; SINSIRI, T. Effect of fly ash fineness on microstructure of blended cement paste. **Construction and Building Materials**, Amsterdã, v. 21, n. 7, p. 1534–1541, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2005.12.024>

CHINDAPRASIRT, P; RUKZON, S. Pore Structure Changes of Blended Cement Pastes Containing Fly Ash, Rice Husk Ash, and Palm Oil Fuel Ash Caused by Carbonation. **Journal of Materials in Civil Engineering**, Virginia, USA, v. 21, n. 11, p. 666–671, 2009. Disponível em: [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0899-1561\(2009\)21:11\(666\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0899-1561(2009)21:11(666))

CHO, H K *et al.* Evaluation of CO₂ emission–absorption of fly-ash-blended concrete structures using cement-hydration-based carbonation model. **Materials and Structures**, República da Coreia, v. 48, n. 12, p. 3949–3963, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1617/s11527-014-0455-8>

CO₂.EARTH. **Global Carbon Emissions**. Canada, 2020. Disponível em: <https://www.co2.earth/65/>.

COORDENAÇÃO GERAL DE MUDANÇAS GLOBAIS DE CLIMA (CGMC) DO MINISTÉRIO DA CIÊNCIA TECNOLOGIA E INOVAÇÃO (MCTI). **Terceiro Inventário Brasileiro de Emissões e Remoções Antrópicas de Gases de Efeito Estufa: Emissões de Gases de Efeito Estufa nos Processos Industriais – Produtos Minerais**. Brasília, DF: MTCTI, 2015.

CORDOBA, G P *et al.* Durability of Concrete Containing Calcined Clays: Comparison of Illite and Low-Grade Kaolin. *In*: BISHNOI, Shashank (org.). **Calcined Clays for Sustainable Concrete**. Singapore: Springer, RILEM Bookseries, 2020. p. 631–640.

CORMOS, A M; CORMOS, C. Chemical Engineering Research and Design Reducing the carbon footprint of cement industry by post-combustion CO₂ capture : Techno-economic and environmental assessment of a CCS project in Romania. **Chemical Engineering Research and Design**, Amsterdã, v. 123, p. 230–239, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2017.05.013>

COSTA, I V L. **Análise do Potencial Técnico do Sequestro Geológico de CO₂ no Setor Petróleo no Brasil**. 108 f. 2009. - Universidade Federal do Rio de Janeiro - COPPE / UFRJ, Rio de Janeiro, 2009.

CZIGLER, T *et al.* Laying the foundation for zero-carbon cement: The cement industry is a top source of CO₂ emissions, but abatement pressures could prompt efforts to reimagine the business. **Mckinsey e Company**, Rio de Janeiro, v. 40, n. 2, p. 9, 2020.

DAI, Z.; TRAN, T. T.; SKIBSTED, J. Aluminum Incorporation in the C – S – H Phase of White Portland Cement – Metakaolin Blends Studied by 27 Al and 29 Si MAS NMR Spectroscopy. **Journal of the American Ceramic Society**, Ohio, EUA, v. 2671, p. 2662–2671, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1111/jace.13006>

DAMIDOT, D *et al.* Thermodynamics and cement science. **Cement and Concrete Research**, Amsterdã, v. 41, n. 7, p. 679–695, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.03.018>

DAMINELI, B L *et al.* Measuring the eco-efficiency of cement use. **Cement and Concrete Composites**, Elsevier, Amsterdã, v. 32, n. 8, p. 555–562, 2010. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2010.07.009>

DAS, A; BASU, S; KUMAR, A. Modelling of shale rock pore structure based on gas adsorption. **E3S Web of Conferences**, EDP Sciences, Les Ulis, França, v. 92, n. 92, p. 15006, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1051/e3sconf/20199215006>

DE WEERDT, K *et al.* Hydration mechanisms of ternary Portland cements containing limestone powder and fly ash. **Cement and Concrete Research**, Amsterdã, v. 41, n. 3, p. 279–291, 2011a. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.11.014>

DE WEERDT, K *et al.* Synergy between fly ash and limestone powder in ternary cements. **Cement and Concrete Composites**, Amsterdã, v. 33, n. 1, p. 30–38, 2011b. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2010.09.006>

DESCHNER, F *et al.* Hydration of Portland cement with high replacement by siliceous fly ash. **Cement and Concrete Research**, Amsterdã, v. 42, n. 10, p. 1389–1400, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2012.06.009>

DHANDAPANI, Y *et al.* Development of the Microstructure in LC³ Systems and Its Effect on Concrete Properties. *In*: MARTIRENA, F; FAVIER, A; SCRIVENER, K (org.). **Calcined Clays for Sustainable Concrete**. Netherlands: Springer, RILEM Bookseries 16, 2018a. p. 131–140.

DHANDAPANI, Y *et al.* Mechanical properties and durability performance of concretes with Limestone Calcined Clay Cement (LC³). **Cement and Concrete Research**, Amsterdã, v. 107, n. Nov. 2017, p. 136–151, 2018b. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.02.005>

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**, Amsterdã, v. 129, n. December 2019, p. 105959, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.105959>

DIAMOND, S. The utilization of flyash. **Cement and Concrete Research**, Amsterdã, v. 14, n. c, p. 455–462, 1984. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(84\)90119-4](https://doi.org/10.1016/0008-8846(84)90119-4)

DÍAZ, E *et al.* Carbonation of Concrete with Low Carbon Cement LC³ Exposed to Different Environmental Conditions. *In*: MARTIRENA, F.; FAVIER, A.; SCRIVENER, K. (org.). **Calcined Clays for Sustainable Concrete**. Dordrecht: Springer, RILEM Bookseries 16, 2018. p. 141–146.

DILONARDO, I *et al.* Avaliação metodológica da medida de carbonatação de microconcretos. **Anais do 57º Congresso Brasileiro do Concreto**, Bonito, MS, n. February 2016, 2015. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/294088136_Avaliacao_metodologica_da_medida_de_carbonatacao_de_microconcretos

DUAN, G *et al.* A study of supermolecular polarization of comb-like polycarboxylate admixtures synthesized with polyoxyethylene macromolecules. **Journal of Molecular Liquids**, Amsterdã, v. 174, p. 129–134, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2012.07.013>

DURDZIŃSKI, P T *et al.* Phase assemblage of composite cements. **Cement and Concrete Research**, Amsterdã, v. 99, n. Sep. 2016, p. 172–182, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.05.009>

EL-HASSAN, H; SHAO, Y; GHOULEH, Z. Effect of Initial Curing on Carbonation of Lightweight Concrete Masonry Units. **ACI Materials Journal**, American Concrete Institute, Michigan, EUA, v. 110, n. 4, p. 441–450, 2013. Disponível em: <http://10.0.56.23/51685791>

EMMANUEL, A C; HALDAR, P; MAITY, S. Second pilot production of limestone calcined clay cement in India: The experience. **The Indian Concrete Journal**, Indian, v. 90, p. 00–00, 2016. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/303435111_Second_pilot_production_of_limestone_calcined_clay_cement_in_India_The_experience

EUROPEAN CEMENT RESEARCH ACADEMY; CEMENT SUSTAINABILITY INITIATIVE (CSI/ECRA). **Development of State of the Art-Techniques in Cement Manufacturing : Trying to Look Ahead** Technology Papers 2017. Duesseldorf, Germany: (CSI / ECRA), 2017. Disponível em: <https://ecra-online.org/research/technology-papers>.

FALLAH, S; NEMATZADEH, M. Mechanical properties and durability of high-strength concrete containing macro-polymeric and polypropylene fibers with nano-silica and silica fume. **Construction and Building Materials**, Amsterdã, v. 132, p. 170–187, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.11.100>

FAVIER, A *et al.* **A sustainable future for the European Cement and Concrete Industry: Technology assessment for full decarbonisation of the industry by 2050**, ETH Zurich, Zurich,. Zurique, Suíça: ETH Zurich Research Collection, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.3929/ethz-b-000301843>.

FAVIER, A; SCRIVENER, K. Alkali silica reaction and sulfate attack: Expansion of limestone calcined clay cement. *In*: MARTIRENA, F; FAVIER, A; SCRIVENER, K (org.). **Calcined Clays for Sustainable Concrete**. Dordrecht: Springer, RILEM Bookseries 16, 2018. v. 16, p. 165–169.

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**, Amsterdã, v. 41, n. 1, p. 113–122, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.09.013>

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**, Elsevier, Amsterdã, v. 101, p. 1–12, 2017. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.08.003>

UKUSHIMA, T *et al.* Relationship Between Neutralization Depth and Concentration Distribution of CaCO₃ -Ca(OH)₂ in Carbonated Concrete. **ACI Symposium Publication**, Tokushima, Japan, v. 179, p. 347–363, 1998. Disponível em: <https://doi.org/10.14359/6049>

GALAN, C I A; MORA, P; SANJUAN, M A. Sequestration of CO₂ by concrete carbonation. **Environmental Science and Technology**, Washington, USA, v. 44, n. 8, p. 3181–3186, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/es903581d>

GARCÍA-GONZÁLEZ, C A *et al.* Porosity and Water Permeability Study of Supercritically Carbonated Cement Pastes Involving Mineral Additions. **Ind. Eng. Chem. Res.**, [s. l.], v. 46, p. 2488–2496, 2007.

GARCÍA-GUSANO, D *et al.* Life Cycle Assessment of applying CO₂ post-combustion capture to the Spanish cement production. **Journal of Cleaner Production**, Amsterdã, v. 104, n. 2015, p. 328–338, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2013.11.056>

GAUR, T; SINGH, L; BISHNOI, S. Influence of Carbonation on Mechanical and Transport Properties of Limestone Calcined Clay Blend Mortar Mix. *In*: BISHNOI, S (org.). **Calcined Clays for Sustainable Concrete**. Singapore: Springer, RILEM Bookseries 25, 2020. p. 621–629.

GERVAIS, C *et al.* The effects of carbonation and drying during intermittent leaching on the release of inorganic constituents from a cement-based matrix. **Cement and Concrete Research**, Amsterdã, v. 34, n. 1, p. 119–131, 2004. Disponível em: [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(03\)00248-5](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0008-8846(03)00248-5)

GETTU, R *et al.* Influence of supplementary cementitious materials on the sustainability parameters of cements and concretes in the Indian context. **Materials and Structures**, Netherlands, v. 52, n. 1, p. 1–11, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1617/s11527-019-1321-5>

GETTU, Ravindra *et al.* Sustainability-based decision support framework for choosing concrete mixture proportions. **Materials and Structures**, Netherlands, v. 51, n. 6, p. 51–165 <https://doi.org/10.1617/s11527-018-1291-z>, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1617/s11527-018-1291-z>

GLASSER, F P; MATSCHEI, T. Interactions Between Portland Cement and Carbon Dioxide. **University of Aberdeen**, Escócia, Reino Unido, p. 14, 2007. Disponível em: <https://iccc-online.org/fileadmin/gruppen/iccc/proceedings/12/pdf/fin00170.pdf>

GLOBAL CCS INSTITUTE. **The Global Status of CCS**. Melbourne, Australia: Global Carbon Capture and Storage Institute Ltd, 2018. Disponível em: <https://www.globalccsinstitute.com/about/contact/>.

GLOSSER, D *et al.* Extension of Powers-Brownyard Model to Pastes Containing Supplementary Cementitious Materials. **ACI Materials Journal**, [s. l.], v. 116, p. 205+, 2019. Disponível em: <https://link.gale.com/apps/doc/A610675807/AONE?u=capes&sid=bookmark-AONE&xid=654c2e78>

GNR PROJECT. **Gross CO₂ emissions - Weighted average excluding CO₂ from on-site power generation**, 2019. Disponível em: https://www.wbcdcement.org/GNR-2016/world/GNR-Indicator_59cDG-world-2016. Acesso em 20/03/2020.

GOBBI, A. **Atividade Pozolânica de Adições Minerais Pelas NBR 5751/2012 e NBR 5752/2012: Uma Análise Crítica a Partir de Métodos Complementares**. 146 f. 2014. - Universidade Federal do Paraná. UFPR., Curitiba. PR., 2014.

GOLEWSKI, G L. Green concrete composite incorporating fly ash with high strength and fracture toughness. **Journal of Cleaner Production**, Amsterdã, v. 172, p. 218–226, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.10.065>

GOMES, A; PINTO, A P F; PINTO, J B. **Cimento Portland e Adições**, 2013. Disponível em: <https://fenix.tecnico.ulisboa.pt/downloadFile/845043405506531/Cimento%20Portland%20e%20Adicoes.pdf>

GONZÁLEZ-FONTEBOA, B *et al.* Comparison of ground bottom ash and limestone as additions in blended cements. **Materials and Structures**, Netherlands, p. 1–13, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1617/s11527-016-0954-x>

GREVE-DIERFELD, S V *et al.* Understanding the carbonation of concrete with supplementary cementitious materials : a critical review by RILEM TC 281-CCC. **Materials and Structures**, v. 0123456789, p. 53:136, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1617/s11527-020-01558-w>

GROEN, Johan C; PEFFER, Louk AA; JAVIER, P. Pore size determination in modified micro- and mesoporous materials . Pitfalls and limitations in gas adsorption data analysis, v. 60, p. 1–17, 2003. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(03\)00339-1](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(03)00339-1)

GROVES, G W *et al.* Progressive Changes in the Structure of Hardened. **J Am Ceram Soc**, v. 96, n. 74, p. 2891–2896, 1991.

GROVES, G W; RODWAY, D I; RICHARDSON, I G. The carbonation of hardened cement pastes. **Advances in Cement Research**, London, v. 3, n. 11, p. 117–125, 1990. Disponível em: <https://doi.org/10.1680/adcr.1990.3.11.117>

HABBABA, A.; LANGE, A.; PLANK, J. Synthesis and Performance of a Modified Polycarboxylate Dispersant for Concrete Possessing Enhanced Cement Compatibility. **Journal of Applied Polymer Science**, Nova Jersey, EUA, v. 129, n. 1, p. 346–353, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/APP.38742>

HADDAD, L D O *et al.* Influence of particle shape and size distribution on coating mortar properties. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 9, n. 4, p. 9299–9314, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.06.068>

HELENE, P R L. **Contribuição ao Estudo da Corrosão em Armaduras de Concreto Armado**. 231 f. 1993. - Escola Politécnica – Universidade de São Paulo, São Paulo, 1993.

HEWLETT, P C; LISKA, M. **Lea's Chemistry of Cement and Concrete**. Amsterdã: Elsevier Ltd., 2019.

HUANG, N M; CHANG, J J; LIANG, M T. Effect of plastering on the carbonation of a 35-year-old reinforced concrete building. **Construction and Building Materials**, Amsterdã, v. 29, p. 206–214, 2012. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.08.049>

INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE (IPCC). **Carbon Dioxide Capture and Storage**. Nova Iorque, EUA: Cambridge University Press, 2005. Disponível em: <https://www.ipcc.ch/report/carbon-dioxide-capture-and-storage/>.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA). **2019 Global Status Report for Buildings and Construction: Towards a zero-emissions, efficient and resilient buildings and construction sector**. Paris, França: Global Alliance for Building and Construction, 2019. Disponível em: <https://www.unep.org/resources/publication/2019-global-status-report-buildings-and-construction-sector>.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION (ISO). **ISO 13320: Particle size analysis — Laser diffraction methods**. Genebra, 2020. p. 15.

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

IRBE, L; BEDDOE, R E; HEINZ, D. The role of aluminium in C-A-S-H during sulfate attack on concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 116, n. October 2018, p. 71–80, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.11.012>

JANG, J G *et al.* Review on recent advances in CO₂ utilization and sequestration technologies in cement-based materials. **Construction and Building Materials**, Amsterdã, v. 127, p. 762–773, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.10.017>

JANG, J.G.; LEE, H.K. Microstructural densification and CO₂ uptake promoted by the carbonation curing of belite-rich Portland cement. **Cement and Concrete Research**, Amsterdã, v. 82, p. 50–57, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2016.01.001>

JAVADABADI, M T *et al.* Sustainable Concrete: A Review. **International Journal of Structural and Civil Engineering Research**, Lucknow, India, v. 8, n. 2, p. 126–132, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.18178/ijscer.8.2.126-132>

JOHANNESSON, B; UTGENANT, P. Microstructural changes caused by carbonation of cement mortar. **Cement and Concrete Research**, Amsterdã, v. 31, n. 6, p. 925–931, 2001. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(01\)00498-7](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(01)00498-7)

JUENGER, M C G; SNELLINGS, R; BERNAL, S A. Supplementary cementitious materials : New sources , characterization , and performance insights. **Cement and Concrete Research**, Amsterdã, v. 122, n. May, p. 257–273, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.05.008>

JUNG, Sang; LEE, Myung; OH, Byung. Measurement Device and Characteristics of Diffusion Coefficient of Carbon Dioxide in Concrete. **ACI Materials Journal**, [s. l.], v. 108, p. 589–595, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.14359/51683461>

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

KHALIL, E A B; ANWAR, M. Carbonation of ternary cementitious concrete systems containing fly ash and silica fume. **Water Science**, Amsterdã, v. 29, n. 1, p. 36–44, 2015. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.wsj.2014.12.001>

KHAN, M S H; NGUYEN, Q D; CASTEL, A. Carbonation of limestone calcined clay cement concrete. In: MARTIRENA, F; FAVIER, A; SCRIVENER, K L (org.). **Calcined Clays for Sustainable Concrete**. Dordrecht: Springer, RILEM Bookseries 16, 2018. v. 16, p. 238–243.

KHAN, M S H; NGUYEN, Q D; CASTEL, A. Performance of limestone calcined clay blended cement-based concrete against carbonation. **Advances in Cement Research**, [s. l.], v. 32, n. 11, p. 481–491, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1680/jadcr.18.00172>

KIATTIKOMOL, K *et al.* A study of ground coarse fly ashes with different finenesses from various sources as pozzolanic materials. **Cement and Concrete Composites**, [s. l.], v. 23, n. 4, p. 335–343, 2001. Disponível em: [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0958-9465\(01\)00016-6](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0958-9465(01)00016-6)

KOCABA, V. **Development and Evaluation of Methods to Follow Microstructural Development of Cementitious Systems Including Slags**. 239 f. 2009. - ÉCOLE POLYTECHNIQUE FÉDÉRALE DE LAUSANNE, Lausanne, Suisse, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.5075/epfl-thesis-4523>

KOCH, G *et al.* **International Measures of Prevention, Application, and Economics of Corrosion Technologies Study**. Texas, USA: NACE International, 2016.

KOCH, G H *et al.* **Corrosion Costs and Preventive Strategies In the United States**. Texas, USA: NACE International, 2002.

KRISHNAN, S *et al.* Hydration and Mechanical Properties of Limestone Calcined Clay Cement Produced with Marble Dust. *In*: MATIRENA, F.; FAVIER, A.; SCRIVENER, K.L. (org.). **Calcined Clays for Sustainable Concrete**. Dordrecht: Springer, RILEM Bookseries 16, 2018a. p. 249–253.

KRISHNAN, S *et al.* Industrial production of limestone calcined clay cement: experience and insights. **Green Materials**, London, v. 7, n. 1, p. 15–27, 2018b. Disponível em: <https://doi.org/10.1680/jgrma.18.00003>

KRISHNAN, S; BISHNOI, S. High Level Clinker Replacement in Ternary Limestone-Calcined Clay-Clinker Cement. *In*: MATSAGAR, V (org.). **Advances in Structural Engineering**. New Delhi, India: Springer, 2015. v. 3, p. 1725–1731. Disponível em: https://doi.org/10.1007/978-81-322-2187-6_131

KRISHNAN, S; BISHNOI, S. Understanding the hydration of dolomite in cementitious systems with reactive aluminosilicates such as calcined clay. **Cement and Concrete Research**, Amsterdã, v. 108, n. February, p. 116–128, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.03.010>

KUILA, Utpalendu; PRASAD, Manika. Specific surface area and pore-size distribution in clays and shales. [s. l.], p. 341–362, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1111/1365-2478.12028>

KUMAR, A *et al.* Simple methods to estimate the influence of limestone fillers on reaction and property evolution in cementitious materials. **Cement and Concrete Composites**, Amsterdã, v. 42, p. 20–29, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2013.05.002>

KUNTHER, W; DAI, Z; SKIBSTED, J. Thermodynamic modeling of hydrated white Portland cement – metakaolin – limestone blends utilizing hydration kinetics from 29 Si

MAS NMR spectroscopy. **Cement and Concrete Research**, Amsterdã, v. 86, p. 29–41, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2016.04.012>

KUNTHER, W; FERREIRO, S; SKIBSTED, J. Influence of the Ca/Si ratio on the compressive strength of cementitious calcium – silicate – hydrate binders. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, p. 17401–17412, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c7ta06104h>

LACY, R *et al.* Initial assessment of the potential for future CCUS with EOR projects in Mexico using CO₂ captured from fossil fuel industrial plants. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, Amsterdã, v. 19, p. 212–219, 2013. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2013.07.017>

LAGALY, G; ZIESMER, S. Colloid chemistry of clay minerals: the coagulation of montmorillonite dispersions. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 102, p. 105–128, 2003.

LAGERBLAD, B. **Carbon dioxide uptake during concrete life cycle – State of the art**. Países Nórdicos: CBI Report 2 (2005), 2005.

LC³-PROJECT - ÉCOLE POLYTECHNIQUE FÉDÉRALE DE LAUSANNE. **WHAT IS LC³?** Lausanne, Suisse, 2020. Disponível em: <https://lc3.ch/>. Aceso em 04/2021.

LEEMANN, A *et al.* Carbonation resistance of mortar produced with alternative cements. **Materials and Structures**, v. 51, n. 5, p. 114, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1617/s11527-018-1239-3>

LIN, B; JIA, Z. What are the main factors affecting carbon price in Emission Trading Scheme? A case study in China. **Science of The Total Environment**, Amsterdã, v. 654, p. 525–534, 2019. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.11.106>

LO, T Y *et al.* Evaluation of carbonation resistance of paint coated concrete for buildings. **Construction and Building Materials**, Amsterdã, v. 107, p. 299–306, 2016. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.01.026>

LONG, W J *et al.* Microstructure development and mechanism of hardened cement paste incorporating graphene oxide during carbonation. **Cement and Concrete Composites**, Amsterdã, v. 94, p. 72–84, 2018. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2018.08.016>

LOTHENBACH, B *et al.* Influence of limestone on the hydration of Portland cements. **Cement and Concrete Research**, Amsterdã, v. 38, p. 848–860, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2008.01.002>

LOTHENBACH, B; SCRIVENER, K; HOOTON, R D. Supplementary cementitious materials. **Cement and Concrete Research**, Amsterdã, v. 41, n. 12, p. 1244–1256, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.12.001>

LU, B *et al.* Effects of carbonated hardened cement paste powder on hydration and microstructure of Portland cement. **Construction and Building Materials**, Amsterdã, v. 186, p. 699–708, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.07.159>

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**. 152 f. 2019. - Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, Porto Alegre, RS, 2019.

MALACARNE, C S *et al.* Environmental and technical assessment to support sustainable strategies for limestone calcined clay cement production in Brazil. **Construction and Building Materials**, v. 310, p. 125261, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.125261>

MANTELLATO, S; PALACIOS, M; FLATT, R J. Reliable specific surface area measurements on anhydrous cements. **Cement and Concrete Research**, v. 67, p. 286–291, 2015. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2014.10.009>

MARAGHECHI, H *et al.* Performance of Limestone Calcined Clay Cement (LC³) with various kaolinite contents with respect to chloride transport. **Materials and Structures**, Netherlands, v. 51, n. 5, p. 125, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1617/s11527-018-1255-3>

MARANGU, J M. Physico-chemical properties of Kenyan made calcined Clay -Limestone cement (LC³). **Case Studies in Construction Materials**, Amsterdã, v. 12, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2020.e00333>

MARANGU, J M *et al.* Potential for Selected Kenyan Clay in Production of Limestone Calcined Clay Cement. *In*: BISHNOI, S (org.). **Calcined Clays for Sustainable Concrete**. Singapore: Springer, RILEM Bookseries 25, 2020. p. 18–25.

MARANGU, J M; THIONG' O, K; MUTHENGIA, W J. Properties of activated blended cement containing high content of calcined clay. **Heliyon**, Amsterdã, v. 4, n. 8, p. e00742, 2018. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2018.e00742>

MARANGU, J M; THIONG'O, J K; MUTHENGIA, W J. Thermal Resistivity of Chemically Activated Calcined Clays-Based Cements. *In*: MARTIRENA, F; FAVIER, A; SCRIVENER, K L (org.). **Calcined Clays for Sustainable Concrete**. Netherlands: Springer, RILEM Bookseries 16, 2018. p. 327–333.

MARANGU, J M; THIONG'O, J K; WACHIRA, J M. Chloride Ingress in Chemically Activated Calcined Clay-Based Cement. **Journal of Chemistry**, Londres, Reino Unido, v. 2018, p. 1595230, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1155/2018/1595230>

MARANGU, J M; THIONG'O, J K; WACHIRA, J M. Review of Carbonation Resistance in Hydrated Cement Based Materials. **Journal of Chemistry**, Londres, Reino Unido, v. 2019, p. 8489671, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1155/2019/8489671>

MARTIRENA, F; SCRIVENER, K L. Low Carbon Cement LC³ in Cuba: Ways to Achieve a Sustainable Growth of Cement Production in Emerging Economies. *In*: MARTIRENA, F; FAVIER, A; SCRIVENER, K (org.). **Calcined Clays for Sustainable Concrete**. Dordrecht: Springer, RILEM Bookseries 16, 2018. p. 318–321.

MATSCHEI, T; LOTHENBACH, B; GLASSER, F P. The role of calcium carbonate in cement hydration. **Cement and Concrete Research**, Amsterdã, v. 37, p. 551–558, 2007a. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2006.10.013>

MATSCHEI, T; LOTHENBACH, B; GLASSER, F P. Thermodynamic properties of Portland cement hydrates in the system CaO–Al₂O₃–SiO₂–CaSO₄–CaCO₃–H₂O. **Cement and Concrete Research**, Amsterdã, v. 37, p. 1379–1410, 2007b. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.06.002>

MCCARTER, W J *et al.* Characterization of physio-chemical processes and hydration kinetics in concretes containing supplementary cementitious materials using electrical property measurements. **Cement and Concrete Research**, Amsterdã, v. 50, p. 26–33, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2013.03.008>

MEHTA, P K. Influence of fly ash characteristics on the strength of portland-fly ash mixtures. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 15, n. 4, p. 669–674, 1985. Disponível em: [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0008-8846\(85\)90067-5](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0008-8846(85)90067-5)

MEHTA, P K; GJØRV, O E. Properties of portland cement concrete containing fly ash and condensed silica-fume. **Cement and Concrete Research**, Amsterdã, v. 12, n. 5, p. 587–595, 1982. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(82\)90019-9](https://doi.org/10.1016/0008-8846(82)90019-9)

MEHTA, P K; MONTEIRO, P J M. **Concrete: Microstructure, Properties, and Materials**. 3. ed. New York - Chicago: McGraw-Hil, 2005.

MEHTA, P K; MONTEIRO, P J M. Microestrutura do Concreto. *In*: **CONCRETO: MICROESTRUTURA, PROPRIEDADES E MATERIAIS**. 2. ed. São Paulo: IBRACON, 2014. p. 21–201.

MENG, Y; LING, T; MO, K. Recycling of wastes for value-added applications in concrete blocks: An overview. **Resources, Conservation and Recycling**, Amsterdã, v. 138, p. 298–312, 2018. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2018.07.029>

MEUNIER, N *et al.* Alternative production of methanol from industrial CO₂. **Renewable Energy**, Amsterdã, v. 146, p. 1192–1203, 2020. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.07.010>

MIDDLETON, R S *et al.* SimCCS: An open-source tool for optimizing CO₂ capture, transport, and storage infrastructure. **Environmental Modelling & Software**, Amsterdã, v. 124, p. 104560, 2020. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.envsoft.2019.104560>

MINDESS, S; YOUNG, J F; DARWIN, D. **Concrete**, 2002.

MISHRA, G; EMMANUEL, A C; BISHNOI, S. Influence of temperature on hydration and microstructure properties of limestone-calcined clay blended cement. **Materials and Structures**, Netherlands, v. 52, n. 5, p. 52:91, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1617/s11527-019-1390-5>

MONTEIRO, I. *et al.* Statistical analysis of the carbonation coefficient in open air concrete structures. **Construction and Building Materials**, Amsterdã, v. 29, p. 263–269, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.10.028>

MONTEIRO, P J M; MILLER, S A; HORVATH, A. Towards sustainable concrete. **Nature Materials**, Basingstoke, Reino Unido, v. 16, n. 7, p. 698–699, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/nmat4930>

MORANDEAU, A.; THIÉRY, M.; DANGLA, P. Investigation of the carbonation mechanism of CH and C-S-H in terms of kinetics, microstructure changes and moisture properties. **Cement and Concrete Research**, v. 56, p. 153–170, 2014a. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2013.11.015>

MORANDEAU, A; THIÉRY, M; DANGLA, P. Investigation of the carbonation mechanism of CH and C-S-H in terms of kinetics, microstructure changes and moisture properties. **Cement and Concrete Research**, v. 56, p. 153–170, 2014b. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2013.11.015>

MOREIRA, C. **Efeitos do Teor de Gipsita na Microestrutura de Pastas de Cimento LC³**. 184 f. 2020. - UNB - Universidade Federal de Brasília - DF, 2020.

MÜLLER, N; HARNISCH, J. **A blueprint for a climate friendly cement industry**. Gland: **WWF lafarge conservation**, 2008.

MURRAY, H. Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview. **Applied Clay Science**, [s. l.], v. 17, p. 207–221, 2000.

NEVES JUNIOR, A *et al.* A study by NCDTA and TG of a coal power unit waste effects on the early hydration stages of Type II Portland cement. **J Therm Anal Calorim**, Budapeste, v. 129, p. 85–102, 2017a. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10973-017-6119-5>

NEVES JUNIOR, A *et al.* A study of CO₂ capture by high initial strength Portland cement pastes at early curing stages by new non-conventional thermogravimetry and non-conventional differential thermal analysis. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 129, n. 3, p. 1341–1352, 2017b. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10973-017-6326-0>

NEVES JUNIOR, A. **Captura de CO₂ em Materiais Cimentícios Através de Carbonatação Acelerada**. 190 f. 2014. - Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ/COPPE, Rio de Janeiro, 2014.

NEVES JUNIOR, A *et al.* CO₂ sequestration by high initial strength Portland cement pastes. **J Therm Anal Calorim (2013)**, v. 113, p. 1577–1584, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10973-013-3117-0>

NEVES JUNIOR, A *et al.* Determination of CO₂ capture during accelerated carbonation of engineered cementitious composite pastes by thermogravimetry. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Suíça, v. 138, n. 1, p. 97–109, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10973-019-08210-y>

NEVES JUNIOR, A *et al.* Early carbonation curing effects on the microstructure of high initial strength Portland cement pastes. **Advances in Cement Research**, [s. l.], v. 31, n. 8, p. 382–388, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1680/jadcr.18.00017>

NEVES JUNIOR, A *et al.* The effects of the early carbonation curing on the mechanical and porosity properties of high initial strength Portland cement pastes. **Construction and Building Materials**, Amsterdã, v. 77, p. 448–454, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.12.072>

NEVILLE, A M. **Properties of concrete**. 5. ed. Inglaterra: Pearson Education Limited, 2011.

NGALA, V T; PAGE, C L. Effects of carbonation on pore structure and diffusional properties of hydrated cement pastes. **Cement and Concrete Research**, v. 27, n. 7, p. 995–1007, 1997. Disponível em: [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(97\)00102-6](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0008-8846(97)00102-6)

NIELSEN, C V; GLAVIND, M. Danish Experiences with a Decade of Green Concrete. **Journal of Advanced Concrete Technology**, Japão, v. 5, n. 1, p. 3–12, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.3151/jact.5.3>

NISHIKAWA, T; SUZUKI, K. Chemical conversion of C-S-H in concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 24, n. 1, p. 176–182, 1994. Disponível em: [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0008-8846\(94\)90099-X](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0008-8846(94)90099-X)

OEY, T *et al.* The Filler Effect: The Influence of Filler Content and Surface Area on. **Journal of the American Ceramic Society**, Ohio, EUA, v. 1990, p. 1978–1990, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1111/jace.12264>

OGINO, T; SUZUKI, T; SAWADA, K. The formation and transformation mechanism of calcium carbonate in water. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 51, n. 10, p. 2757–2767, 1987. Disponível em: [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0016-7037\(87\)90155-4](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0016-7037(87)90155-4)

OLLIVER, J P; VICHOT, A. **La durabilité des Bétons: Bases scientifiques pour la formulation de bétons durables dans leur environnement**. Marne-la-Vallée, França: Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 2002.

PACHECO TORGAL, F *et al.* An overview on concrete carbonation in the context of eco-efficient construction: Evaluation, use of SCMs and/or RAC. **Construction and Building Materials**, Amsterdã, v. 36, p. 141–150, 2012. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.04.066>

PADE, C; GUIMARAES, M. The CO₂ uptake of concrete in a 100 year perspective. **Cement and Concrete Research**, Amsterdã, v. 37, n. 9, p. 1348–1356, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.06.009>

PAPADAKIS, V G; FARDIS, M N; VAYENAS, C G. Hydration and Carbonation of Pozzolanic Cements. **ACI Materials Journal**, Michigan, EUA, v. 89, n. 2, p. 119–130, 1992. Disponível em: <https://doi.org/10.14359/2185>

PAPADAKIS, V G; VAYENAS, C G; FARDIS, M N. Fundamental modeling and experimental investigation of concrete carbonation. **ACI Materials Journal**, Michigan, EUA, v. 88, n. 4, p. 363–373, 1991. Disponível em: <https://doi.org/10.14359/1863>

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

PARASHAR, A; SHAH, V; BISHNOI, S. Applicability of Lime Reactivity Strength Potential Test for the Reactivity Study of Limestone Calcined Clay Cement. *In*: MARTIRENA, F; FAVIER, A; SCRIVENER, K L (org.). **Calcined Clays for Sustainable Concrete**. New Delhi, India: Springer, RILEM Bookseries 16, 2018. p. 339–345.

PARROTT, L J. **A review of carbonation in reinforced concrete**. London: British Cement Association, 1987.

PASUPATHY, K *et al.* Carbonation of a blended slag-fly ash geopolymer concrete in field conditions after 8 years. **Construction and Building Materials**, Amsterdã, v. 125, p. 661–669. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.08.078>, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.08.078>

PAULETTI, C. **Análise comparativa de procedimentos para ensaios acelerados de carbonatação**. 178 f. 2004. - Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, Porto Alegre, RS, 2004.

PAULETTI, C; POSSAN, E; DAL MOLIN, D. Carbonatação acelerada: estado da arte das pesquisas no Brasil. **Ambiente Construído**, Porto Alegre, RS, v. 7, n. 4, p. 7–20, 2007.

PEDRY, G R. **Avaliação do Efeito da Proteção Superficial (Pintura) na Captura de CO₂ devido à Carbonatação de Argamassas de Revestimento**. 73 f. 2020. - Universidade Federal da Integração Latino-Americana - UNILA, Foz do Iguaçu, PR, 2020.

PEI, S *et al.* Environmental Benefit Assessment for the Carbonation Process of Petroleum Coke Fly Ash in a Rotating Packed Bed. **Environmental Science & Technology**, Washington, EUA, v. 51, n. 18, p. 10674–10681, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b00708>

PELLETIER-CHAIGNAT, L *et al.* Beneficial use of limestone filler with calcium sulfoaluminate cement. **Construction and Building Materials**, Amsterdã, v. 26, n. 1, p. 619–627, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.06.065>

PHAM, S T. Effects of Carbonation on the Microporosity and Macro Properties of Portland Cement Mortar CEM I. **Journal of Materials Science and Chemical Engineering**, v. 2, n. July, p. 40–52, 2014.

PHAM, S T; PRINCE, W. Effects of Carbonation on the Microstructure of Cement Materials: Influence of Measuring Methods and of Types of Cement. **International Journal of Concrete Structures and Materials**, v. 8, n. 4, p. 327–333, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s40069-014-0079-y>

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**, Amsterdã, v. 118, n. July 2018, p. 111–119, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.11.019>

PINHO, M; FARIA, L G D. **Economia de Baixo Carbono: Indústria do Cimento**. Ribeirão Preto, SP: Research Gate, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.22729.13929>.

POLISSENI, G C. **Efeito de Finos Reciclados de Concreto (FRC) de Diferentes Origens nas Propriedades Físico-Químicas e Mecânicas de Matrizes Cimentícias**. 207f. 2018. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, UFRJ, Rio de Janeiro, 2018.

POMMER, K; PADE, C. **Guidelines - Uptake of carbon dioxide in the life cycle inventory of concrete**. Países Nórdicos: Danish Technological Institute, 2005.

POON, C S; KOU, S C; LAM, L. Compressive strength, chloride diffusivity and pore structure of high performance metakaolin and silica fume concrete. **Construction and Building Materials**, Amsterdã, v. 20, p. 858–865, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2005.07.001>

POON, C S; WONG, Y L; LAM, L. The influence of different curing conditions on the pore structure and related properties of fly-ash cement pastes and mortars. **Construction and Building Materials**, [s. l.], v. 11, n. 7, p. 383–393, 1997. Disponível em: [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0950-0618\(97\)00061-5](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0950-0618(97)00061-5)

POSSAN, E. Captura de CO₂ em materiais cimentícios. **Concreto e Construções**, São Paulo, p. 72–78, 2019.

POSSAN, E. *et al.* CO₂ uptake potential due to concrete carbonation: A case study. **Case Studies in Construction Materials**, Amsterdã, v. 6, p. 147–161, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2017.01.007>

POSSAN, E *et al.* Model to Estimate Concrete Carbonation Depth and Service Life Prediction. In: DELGADO, J M P Q (org.). **Hygrothermal Behaviour and Building Pathologies**. Suíça: Springer, RILEM Bookseries, 2021. p. 67–97.

POSSAN, E. **Modelagem da Carbonatação e Previsão de Vida Útil de Estruturas de Concreto em Ambiente Urbano**. 263 f. 2010. - Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, Porto Alegre, RS, 2010.

POSSAN, E; FELIX, E F; THOMAZ, W A. CO₂ uptake by carbonation of concrete during life cycle of building structures. **Journal of Building Pathology and Rehabilitation**, Suíça, v. 1, n. 1, p. 1–9, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s41024-016-0010-9>

PTÁ, P; OPRAVIL, T. Kinetics and mechanism of three stages of thermal transformation of kaolinite to metakaolinite. **Powder Technology**, Amsterdã, v. 264, p. 439–445, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2014.05.047>

PUERTA-FALLA, G *et al.* The Influence of Metakaolin on Limestone Reactivity in Cementitious Materials. *In*: SCRIVENER, K L; FAVIER, A (org.). **Calcined Clays for Sustainable Concrete**. Berlim, Alemanha: Springer, RILEM Bookseries 10, 2015. p. 133–141.

QINFEL, L *et al.* The Microstructure and Mechanical Properties of Cementitious Materials Comprised of Limestone, Calcined Clay and Clinker. **Ceramics - Silikaty**, Praga, República Checa, v. 63, n. 4, p. 356–364, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.13168/cs.2019.0031>

REDDY, V A *et al.* New ternary blend limestone calcined clay cement for solidification/stabilization of zinc contaminated soil. **Chemosphere**, Amsterdã, v. 235, p. 308–315, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.06.051>

RIBEIRO, D V. **Prática Recomendada IBRACON: Procedimentos de Ensaio de Carbonatação Acelerada (Corpos de Prova) e Natural (Testemunhos) do Concreto**. São Paulo: IBRACON, 2021.

RICHARDSON, M G. **Fundamentals of Durable Reinforced Concrete**. London: Taylor & Francis e-Library, 2002.

RILEM RECOMMENDATIONS. CPC-18 Measurement of hardened concrete carbonation depth. **Materials and Structures**, Netherlands, v. 21, n. 6, p. 453–455, 1988. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/BF02472327>

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. Disponível em: <http://snic.org.br/noticias-ver.php?id=28>. Acesso em 20.03.2020.

ROADMAP. **Technology Roadmap: Low-Carbon Transition in the Cement Industry**. Genebra: International Energy Agency (IEA) and the Cement Sustainability Initiative (CSI). 2009. Disponível em: <https://www.wbcsd.org/Sector-Projects/Cement-Sustainability-Initiative/Resources/Technology-Roadmap-Low-Carbon-Transition-in-the-Cement-Industry>. Acesso em 20/03/2020.

ROMANO, R C O; TORRES, D R; PILEGGI, R G. Impact of aggregate grading and air-entrainment on the properties of fresh and hardened mortars. **Construction and Building Materials**, v. 82, p. 219–226, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.02.067>

ROSSEN, J E; LOTHENBACH, B; SCRIVENER, K L. Composition of C – S – H in pastes with increasing levels of silica fume addition. **Cement and Concrete Research**, Amsterdã, v. 75, p. 14–22, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.04.016>

- ROSSEN, J E; SCRIVENER, K L. Optimization of SEM-EDS to determine the C–A–S–H composition in matured cement paste samples. **Materials Characterization**, Amsterdã, v. 123, p. 294–306, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2016.11.041>
- ROSTAMI, V *et al.* Microstructure of cement paste subject to early carbonation curing. **Cement and Concrete Research**, Amsterdã, v. 42, n. 1, p. 186–193, 2012. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.09.010>
- ROY, S K; NORTHWOOD, D O; POH, K B. Effect of plastering on the carbonation of a 19-year-old reinforced concrete building. **Construction and Building Materials**, Amsterdã, v. 10, n. 4, p. 267–272, 1996. Disponível em: [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0950-0618\(95\)00093-3](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0950-0618(95)00093-3)
- ROZIERE, E *et al.* Hydration and Durability of Ternary Binders Based on Metakaolin and Limestone Filler. In: BISHNOI, S (org.). **Calcined Clays for Sustainable Concrete**. Singapore: Springer, RILEM Bookseries 25, 2020. p. 673–681.
- SANJUÁN, M A; DEL OLMO, C. Carbonation resistance of one industrial mortar used as a concrete coating. **Building and Environment**, Amsterdã, v. 36, n. 8, p. 949–953, 2001. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0360-1323\(00\)00045-7](https://doi.org/10.1016/S0360-1323(00)00045-7)
- SCHNEIDER, M *et al.* Sustainable cement production — present and future. **Cement and Concrete Research**, Amsterdã, v. 41, n. 7, p. 642–650, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.03.019>
- SCRIPPS UCSD. **Scripps CO₂ Sampling Stations**. Mauna Loa, Havaí, 2021. Disponível em: <https://scrippsco2.ucsd.edu/>. Acesso em 02/03/2021.
- SCRIVENER, K *et al.* Advances in understanding cement hydration mechanisms. **Cement and Concrete Research**, Amsterdã, v. 124, n. July, p. 105823, 2019a. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.105823>
- SCRIVENER, K *et al.* Calcined clay limestone cements (LC³). **Cement and Concrete Research**, Amsterdã, v. 114, n. Nov. 2017, p. 49–56, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.08.017>
- SCRIVENER, K *et al.* **Cement Chemistry and Sustainable Cementitious Materials: Learn the basics of cement chemistry and laboratory best practices for assessment of its key properties**. Lausanne, Suisse: École Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL), 2019b. Disponível em: <https://www.edx.org/course/cement-chemistry-and-sustainable-cementitious-mate>. Acesso em 10/2019.
- SCRIVENER, K *et al.* Impacting factors and properties of limestone calcined clay cements (LC³). **Green Materials**, London, v. 7, n. 1, p. 3–14, 2019c. Disponível em: <https://doi.org/10.1680/jgrma.18.00029>
- SCRIVENER, K L. Options for the future of cement. **The Indian Concrete Journal**, Mumbai, India, 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-CO₂ cement-based materials industry. **Cement and Concrete Research**, Amsterdã, v. 114, n. February, p. 2–26, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.03.015>

SCRIVENER, K L; KIRKPATRICK, R J. Innovation in use and research on cementitious material. **Cement and Concrete Research**, Amsterdã, v. 38, n. 2, p. 128–136, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.09.025>

SCRIVENER, K; SNELLINGS, R; LOTHENBACH, B. **A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials**. London: CRC Press - Taylor e Francis Group, 2016.

SHAH, V *et al.* Changes in microstructure characteristics of cement paste on carbonation. **Cement and Concrete Research**, Amsterdã, v. 109, n. April, p. 184–197, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.04.016>

SHAH, V *et al.* Influence of cement replacement by limestone calcined clay pozzolan on the engineering properties of mortar and concrete. **Advances in Cement Research**, London, v. 32, n. 3, p. 101–111, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1680/jadcr.18.00073>

SHAH, V; BISHNOI, S. Carbonation resistance of cements containing supplementary cementitious materials and its relation to various parameters of concrete. **Construction and Building Materials**, Amsterdã, v. 178, p. 219–232, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.05.162>

SHAH, V; JOSEPH, A M; BISHNOI, S. Durability Characteristics of Sustainable Low Clinker Cements: A Review. *In*: SCRIVENER, K.; FAVIER, A. (org.). **Calcined Clays for Sustainable Concrete. RILEM Bookseries**. Springer, Dordrecht, 2015. p. 523-530 https://doi.org/10.1007/978-94-017-9939-3_.

SHAO, Y; MIRZA, M S; WU, X. CO₂ sequestration using calcium-silicate concrete. **Canadian Journal of Civil Engineering**, Canada, v. 33, p. 776–784, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1139/L05-105>

SHARMA, M *et al.* Limestone calcined clay cement and concrete: A state-of-the-art review. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 149, n. August, p. 106564, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2021.106564>

SHI, Z *et al.* Experimental studies and thermodynamic modeling of the carbonation of Portland cement, metakaolin and limestone mortars. **Cement and Concrete Research**, Amsterdã, v. 88, p. 60–72, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2016.06.006>

SHI, Z *et al.* Sulfate resistance of calcined clay – Limestone – Portland cements. **Cement and Concrete Research**, Amsterdã, v. 116, n. November 2018, p. 238–251, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.11.003>

SIDDIQUE, R; KLAUS, J. Influence of metakaolin on the properties of mortar and concrete: A review. **Applied Clay Science**, Amsterdã, v. 43, n. 3–4, p. 392–400, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2008.11.007>

SILVA, N G. **Argamassa de Revestimento de Cimento, Cal e Areia Britada de Rocha Calcária**. 180 f. 2006. - UFPR - Universidade Federal do Paraná. Curitiba. PR., 2006.

SILVA, R B. **Reidratação de Cimento de Alto Forno: Análise e Otimização por Técnicas Combinadas de Caracterização**. 114 f. 2018. - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo - USP, São Paulo, 2018.

SING, K S W *et al.* Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure and Applied Chemistry**, v. 57, n. 4, p. 603–619, 1985. Disponível em: <https://doi.org/doi:10.1351/pac198557040603>

SMYTH, J R; MCCORMICK, T C. Mineral Physics and Crystallography: A Handbook of Physical Constants. **Crystallographic Data for Minerals**, October, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1029/RF002p0001>

STAFFORD, F N; DIAS, A C; ARROJA, L. Life cycle assessment of the production of Portland cement: a Southern Europe case study. **Journal of Cleaner Production**, Amsterdã, v. 126, p. 159–165, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.02.110>

STON, J; SCRIVENER, K. Basic creep of limestone–calcined clay cements: An experimental and numerical approach. **Theoretical and Applied Fracture Mechanics**, Amsterdã, v. 103, n. April, p. 102270, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.tafmec.2019.102270>

SUI, S *et al.* Towards a generic approach to durability: Factors affecting chloride transport in binary and ternary cementitious materials. **Cement and Concrete Research**, Amsterdã, v. 124, n. April, p. 105783, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.105783>

TAI, C Y; CHEN, P-C. Nucleation, Agglomeration and Crystal Morphology of Calcium Carbonate. **AIChE Journal**, [s. l.], v. 41, n. 1, p. 68–77, 1995.

TAI, C Y; CHEN, F. Polymorphism of CaCO₃, Precipitated in a Constant-Composition Environment. **AIChE Journal**, [s. l.], v. 44, n. 8, p. 1790–1798, 1998.

TAN, X *et al.* Evaluation of the particle sizes of four clay minerals. **Applied Clay Science**, v. 135, p. 313–324, 2017. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.10.012>

TAPIA, J F D *et al.* A review of optimization and decision-making models for the planning of CO₂ capture, utilization and storage (CCUS) systems. **Sustainable Production and Consumption**, Amsterdã, v. 13, p. 1–15, 2018. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.spc.2017.10.001>

TIKKANEN, J; CWIRZEN, A; PENTTALA, V. Effects of mineral powders on hydration process and hydration products in normal strength concrete. **Construction and Building Materials**, Amsterdã, v. 72, p. 7–14, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.08.066>

TIRONI, A *et al.* Potential use of Argentine kaolinitic clays as pozzolanic material. **Applied Clay Science**, Amsterdã, v. 101, p. 468–476, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2014.09.009>

TRÜMER, A; LUDWING, H M. Sulphate and ASR Resistance of Concrete Made with Calcined Clay Blended Cements. *In*: SCRIVENER, K; FAVIER, A (org.). **Calcined Clays for Sustainable Concrete**. Dordrecht: Springer, RILEM Bookseries 10, 2015. p. 3–9.

U.S. GEOLOGICAL SURVEY. **Mineral commodity summaries 1996: U.S. Geological Survey**. Reston, Virginia: USGS, 1996. Disponível em: <https://www.usgs.gov/centers/nmic/mineral-commodity-summaries>. Acesso em 10/04/2021.

U.S. GEOLOGICAL SURVEY. **Mineral commodity summaries 2020: U.S. Geological Survey**. Reston, Virginia: USGS, 2020. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.3133/mcs2020>.

VAGELIS G. PAPADAKIS AND MICHAEL N. FARDIS, Costas G Vayenas. Physical and Chemical Characteristics Affecting the Durability of Concrete. **ACI Materials Journal**, v. 88, n. 2, 1991. Disponível em: <https://doi.org/10.14359/1993>

VAN GERVEN, T *et al.* Influence of carbonation and carbonation methods on leaching of metals from mortars. **Cement and Concrete Research**, Amsterdã, v. 34, n. 1, p. 149–156, 2004. Disponível em: [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(03\)00255-2](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0008-8846(03)00255-2)

VANCE, K *et al.* Hydration and strength development in ternary portland cement blends containing limestone and fly ash or metakaolin. **Cement and Concrete Composites**, Amsterdã, v. 39, p. 93–103, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2013.03.028>

VEGA, F *et al.* Current status of CO₂ chemical absorption research applied to CCS: Towards full deployment at industrial scale. **Applied Energy**, Amsterdã, v. 260, p. 114313, 2020. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.114313>

VENKAT RAO, N; MEENA, T. A review on carbonation study in concrete. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, Bristol, Reino Unido, v. 263, p. 32011, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1088/1757-899x/263/3/032011>

VIEIRA, C M F; PINHEIRO, R M. Avaliação de argilas caulínicas de Campos dos Goytacazes utilizadas para fabricação de cerâmica vermelha. **Cerâmica**, v. 57, p. 319–323, 2011.

VILLAGRÁN-ZACCARDI, Y A *et al.* Calibrated quantitative thermogravimetric analysis for the determination of portlandite and calcite content in hydrated cementitious systems. **Materials and Structures**, v. 50, p. 179, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1617/s11527-017-1046-2>

VILLAIN, G; THIERY, M; PLATRET, G. Measurement methods of carbonation profiles in concrete: Thermogravimetry, chemical analysis and gammadensimetry. **Cement and Concrete Research**, Amsterdã, v. 37, n. 8, p. 1182–1192, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.04.015>

VIZCAÍNO-ANDRÉS, L M *et al.* Industrial trial to produce a low clinker, low carbon cement. **Materiales de Construcción**, Espanha, v. 65, n. 317, p. e045, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.3989/mc.2015.00614>

VIZCAÍNO ANDRÉS, L M *et al.* Effect of fineness in clinker-calcined clays-limestone cements. **Advances in Cement Research**, London, v. 27, n. 9, p. 546–556, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1680/adcr.14.00095>

WANG, D *et al.* A review on use of limestone powder in cement-based materials: Mechanism, hydration and microstructures. **Construction and Building Materials**, Amsterdã, v. 181, p. 659–672, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.06.075>

WANG, T *et al.* Accelerated mineral carbonation curing of cement paste for CO₂ sequestration and enhanced properties of blended calcium silicate. **Chemical Engineering Journal**, Amsterdã, v. 323, p. 320–329, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.03.157>

WONG, H H C; KWAN, A K H. Packing density of cementitious materials: part 1—measurement using a wet packing method. **Materials and Structures**, [s. l.], v. 41, n. 4, p. 689–701, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1617/s11527-007-9274-5>

WU, B; YE, G. Development of porosity of cement paste blended with supplementary cementitious materials after carbonation. **Construction and Building Materials**, [s. l.], v. 145, p. 52–61, 2017. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.03.176>

XI, F *et al.* Substantial global carbon uptake by cement carbonation. **Nature Geoscience**, Basingstoke, Reino Unido, v. 9, n. December, p. 7–14, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/NGEO2840>

XU, Jin-hua; YI, Bo-wen; FAN, Ying. A bottom-up optimization model for long-term CO₂ emissions reduction pathway in the cement industry: A case study of China. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, Amsterdã, v. 44, p. 199–216, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijggc.2015.11.028>

YAN, J; ZHANG, Z. Carbon Capture, Utilization and Storage (CCUS). **Applied Energy**, Amsterdã, v. 235, p. 1289–1299, 2019. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.11.019>

YANG, K; SEO, E; TAE, S. Carbonation and CO₂ uptake of concrete. **Environmental Impact Assessment Review**, Amsterdã, v. 46, p. 43–52, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.eiar.2014.01.004>

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**, Amsterdã, v. 130, n. February, p. 106010, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2020.106010>

YAZICI, Ş; AREL, H Ş; ANUK, D. Influences of Metakaolin on the Durability and Mechanical Properties of Mortars. **Arabian Journal for Science and Engineering**, London, v. 39, n. 12, p. 8585–8592, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s13369-014-1413-z>

YE, G *et al.* Numerical simulation of the hydration process and the development of microstructure of self-compacting cement paste containing limestone as filler. **Materials and Structures**, London, v. 40, p. 865–875, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1617/s11527-006-9189-6>

YU, Z; YE, G. The pore structure of cement paste blended with fly ash. **Construction and Building Materials**, Amsterdã, v. 45, p. 30–35, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.04.012>

ZAJAC, M *et al.* Influence of limestone and anhydrite on the hydration of Portland cements. **Cement and Concrete Composites**, Amsterdã, v. 46, p. 99–108, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2013.11.007>

ZHANG, D; GHOULEH, Z; SHAO, Y. Review on carbonation curing of cement-based materials. **Journal of CO₂ Utilization**, Amsterdã, v. 21, n. April, p. 119–131, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2017.07.003>

ZHANG, L *et al.* Effect of polycarboxylate ether comb-type polymer on viscosity and interfacial properties of kaolinite clay suspensions. **Journal of Colloid and Interface Science**, Amsterdã, v. 378, n. 1, p. 222–231, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.04.029>

ZHANG, Z *et al.* Recent advances in carbon dioxide utilization. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Amsterdã, v. 125, n. March, p. 109799, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.109799>

ZHAO, Ya *et al.* The particle-size effect of waste clay brick powder on its pozzolanic activity and properties of blended cement. **Journal of Cleaner Production**, v. 242, p. 118521, 2020. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118521>

ZHOU, C H; KEELING, J. Fundamental and applied research on clay minerals: From climate and environment to nanotechnology. **Applied Clay Science**, v. 74, p. 3–9, 2013. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.02.013>

ZUNINO, F; SCRIVENER, K. The Origin of the Increased Sulfate Demand of Blended Cements Incorporating Aluminum-Rich Supplementary Cementitious Materials. In: BISHNOI, S. (org.). **Calcined Clays for Sustainable Concrete**. Singapore: Springer, RILEM Bookseries 25, 2020. p. 309–314.

APÊNDICE A – CARACTERIZAÇÃO DAS ARGILAS

i. COLETA DAS ARGILAS

Inicialmente para a avaliação foram coletadas ao todo 15 amostras de argilas com massa aproximada de 5kg cada (**Tabela 01**). Os códigos foram baseados nos nomes das cidades no número de amostras.

TABELA 01: Dados da coleta das amostras

Empresa 01:	Cerâmica Martelli
Endereço:	Avenida Brasília, 3380 – Medianeira – PR
Código da Argila:	AM01
Empresa 02:	Cerâmica Itaipulândia
Endereço:	Estrada para Itaipulândia S/N - Itaipulândia – PR
Códigos das Argilas:	AI01, AI02, AI03, AI04 e AI05
Empresa 03:	Cerâmica Vista Alegre
Endereço:	BR-277, 693 / 694 -São Miguel do Iguaçu – PR
Código da Argila:	ASMI01
Empresa 04:	Cerâmica Santa Rita
Endereço:	Avenida Irio Manganelli, nº 1895 - Foz do Iguaçu-PR
Códigos das Argilas:	AFI01, AFI02, AFI03, AFI04, AFI05, AFI06, AFI07 e AFI08

ii. PREPARO DAS AMOSTRAS

A quantidade aproximada de 5kg das argilas foram destorroadas separadamente e na sequência, separou-se uma massa de aproximadamente 400g de cada argila para secagem em forno por 24 horas com temperatura aproximada de 100°C. Após a secagem as amostras foram novamente destorroadas e moídas em almofariz de cerâmica, peneiradas na peneira malha 100 (0,015mm) obtendo-se aproximadamente 120g de cada argila. Estes procedimentos foram executados com base em procedimentos do laboratório de caracterização das amostras da UNILA – Universidade Federal da Integração Latino Americana, conforme (SCRIVENER, K.; SNELLINGS; LOTHENBACH, 2016); (AVET; SCRIVENER, 2018b) e (ABNT NBR 6457:2016).

iii. ENSAIOS TERMOGRAVIMÉTRICOS

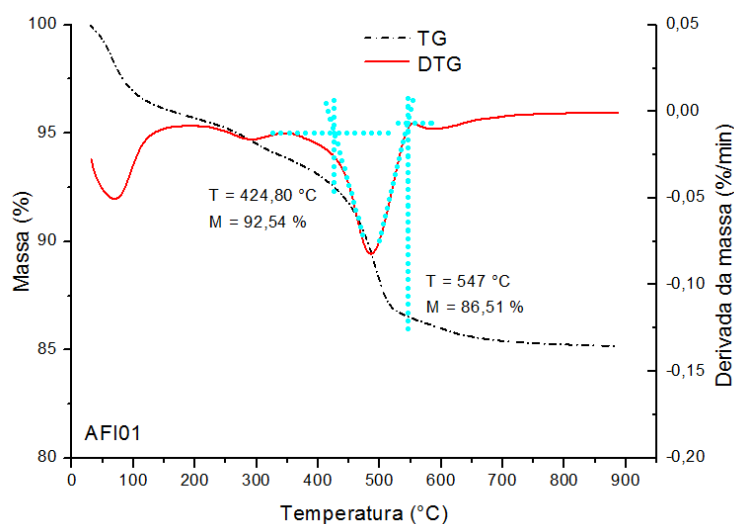
Os ensaios de termogravimetria foram executados no Laboratório de Caracterização das Amostras da UNILA, em equipamento da marca Perkinelmer modelo STA 8000. Foram

medidos aproximadamente 50mg de amostra para cada análise de cada um dos tipos de argila. A rampa de aquecimento foi de 30°C a 900°C, a taxa de aquecimento de 10°C/min e o fluxo de Nitrogênio de 30ml/min (VIZCAÍNO ANDRÉS *et al.*, 2015).

iv. ANÁLISE DOS DADOS DE TERMOGRAVIMETRIA

Todas as argilas foram analisadas com o auxílio do programa OriginPro 8.5. Os pontos foram selecionado por meio da ferramenta *Data Reader* do programa analisando-se os picos entre 400 e 650°C onde ocorre a perda de massa da Caulinita (SCRIVENER, K.; SNELLINGS; LOTHENBACH, 2016) e (SCRIVENER, K. *et al.*, 2019c). O **Gráfico 01** representa a argila selecionada para este estudo, as demais análises não serão apresentadas.

GRÁFICO 01: Argila AFI01 da cidade de Foz do Iguaçu – PR.



v. CÁLCULO DO TEOR DE CAULINITA

Com o dado da perda de massa encontrada no Gráfico 01 conforme a Equação 01 e estão as estimativas das porcentagens de Caulinita das amostra de argila de Foz do Iguaçu que foram calculados (**Tabela 02**).

$$\% \text{ caulinita} = \text{PM caulinita} * \frac{\text{MM caulinita}}{2\text{MM água}} \quad (01)$$

Onde:

% caulinita = Teor de caulinita na argila

PM caulinita = Perda de massa na desidroxilação da caulinita

MM caulinita = Massa molar da caulinita

MM água = Massa molar da água

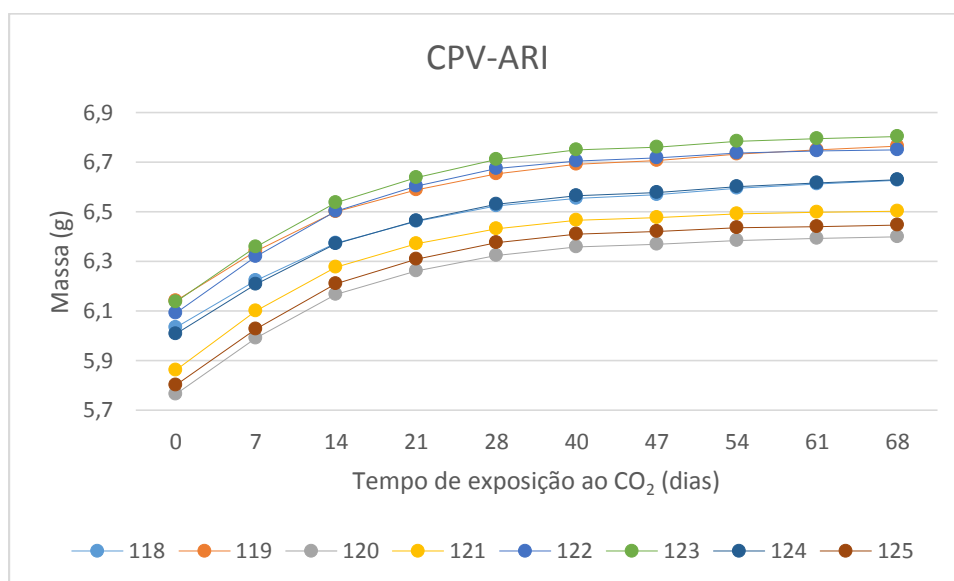
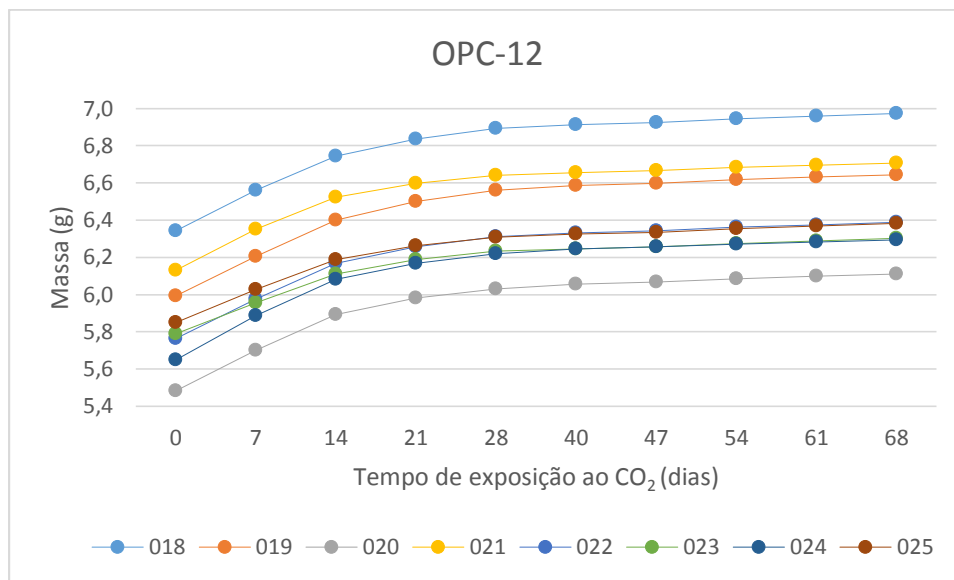
Fonte: Scrivener et al (2019) e Avet e Scrivener (2018).

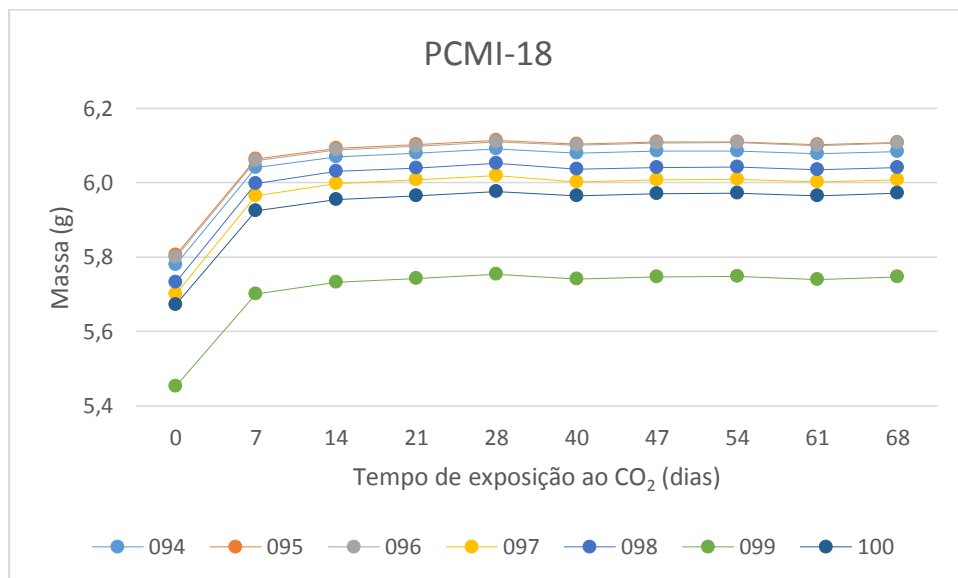
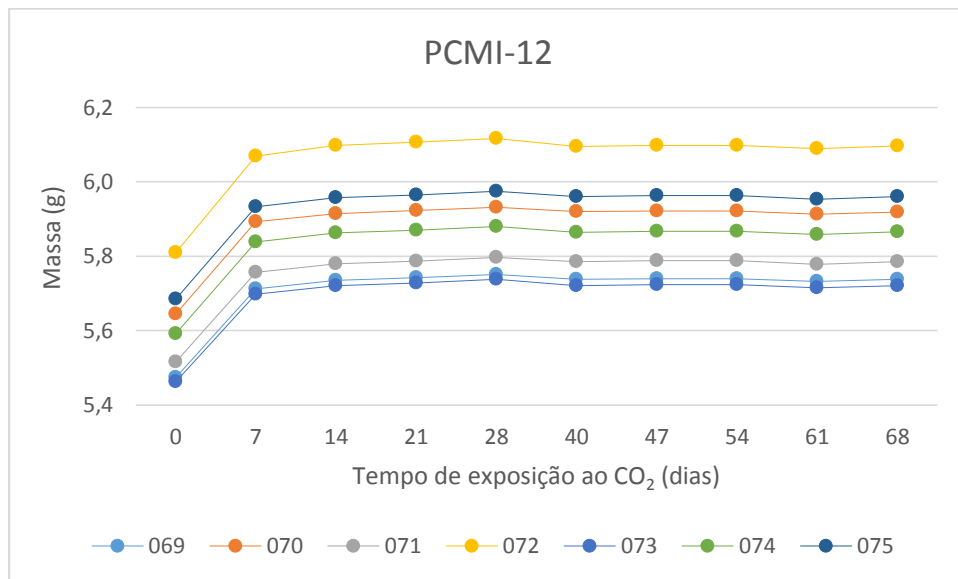
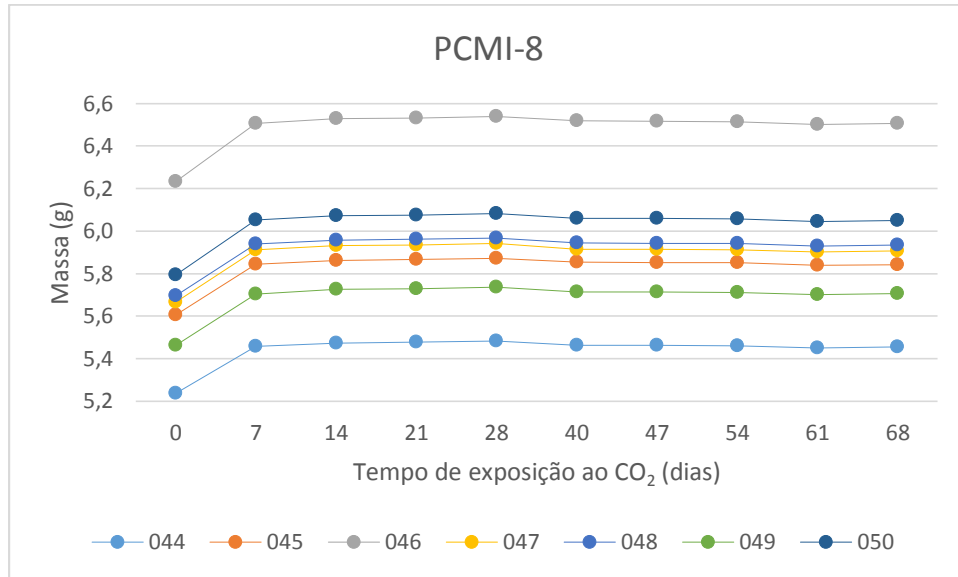
TABELA 02: Cálculo dos teores de caulinita das amostras de Foz do Iguaçu.

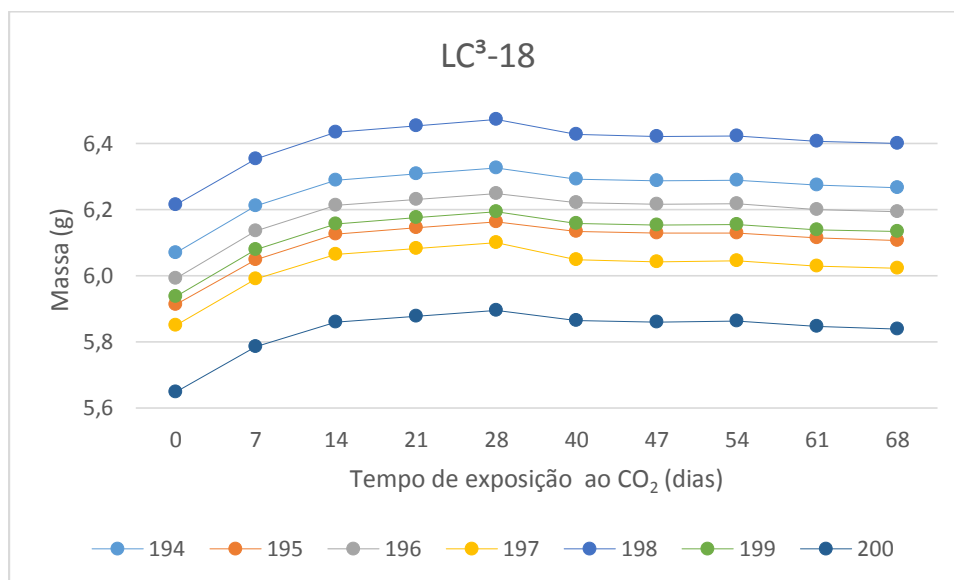
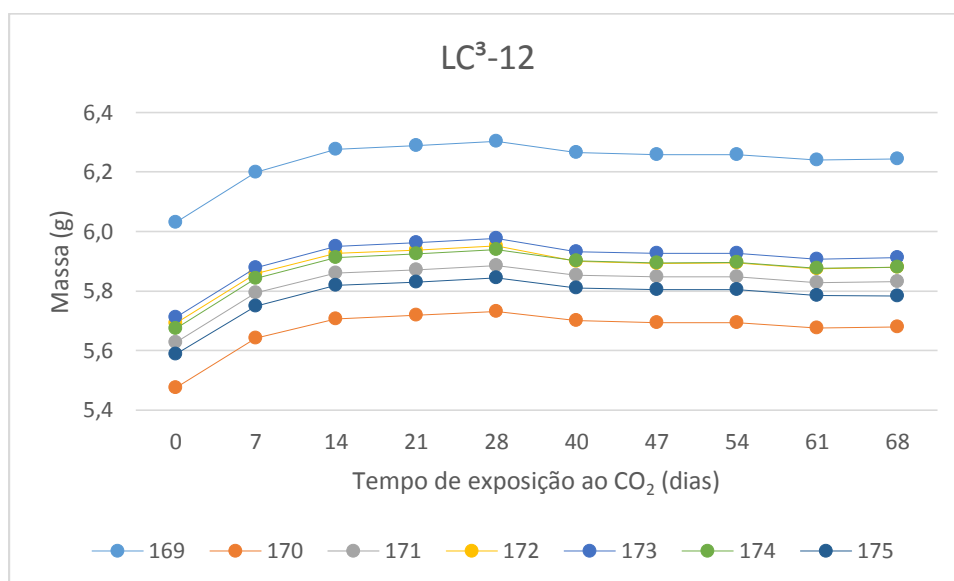
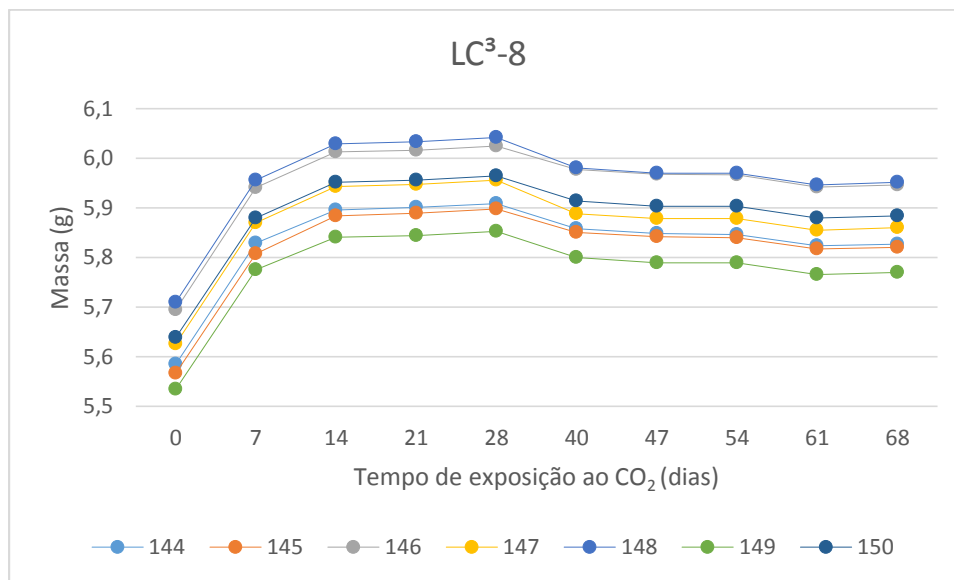
Amostra	PM	MM		Teor de
	Caulinita (%)	Caulinita (g/mol)	Água (g/mol)	Caulinita (%)
AFI01	6,03	258,16	18,02	43,19
AFI02	5,92	258,16	18,02	42,41
AFI03	5,58	258,16	18,02	39,97
AFI04	5,72	258,16	18,02	40,97
AFI05	5,79	258,16	18,02	41,47
AFI06	4,69	258,16	18,02	33,6
AFI07	5,1	258,16	18,02	36,53
AFI08	3,13	258,16	18,02	22,42

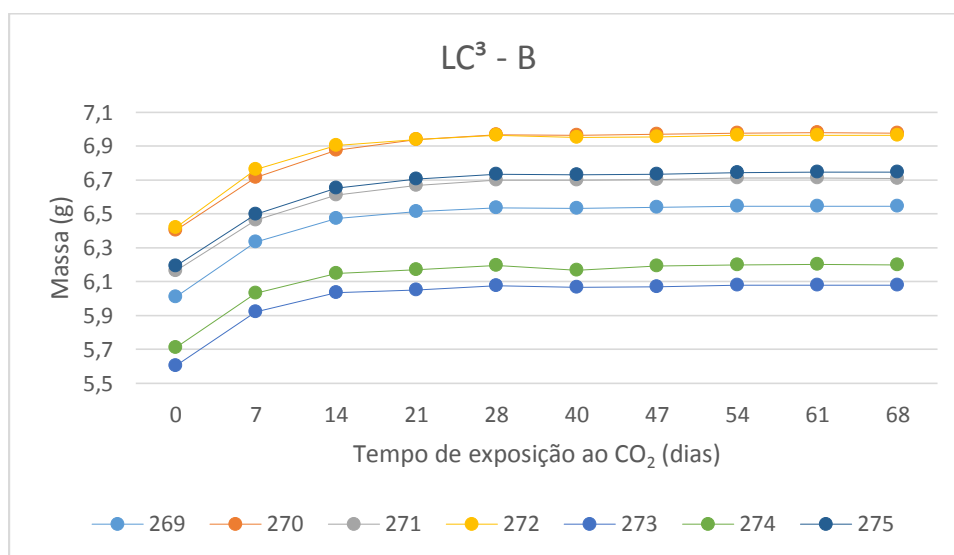
Após a seleção da argila AFI01 foram coletados aproximadamente 100kg de argila.

APÊNDICE B – MASSA DAS AMOSTRAS DE PASTAS EM PROCESSO DE CARBONATAÇÃO







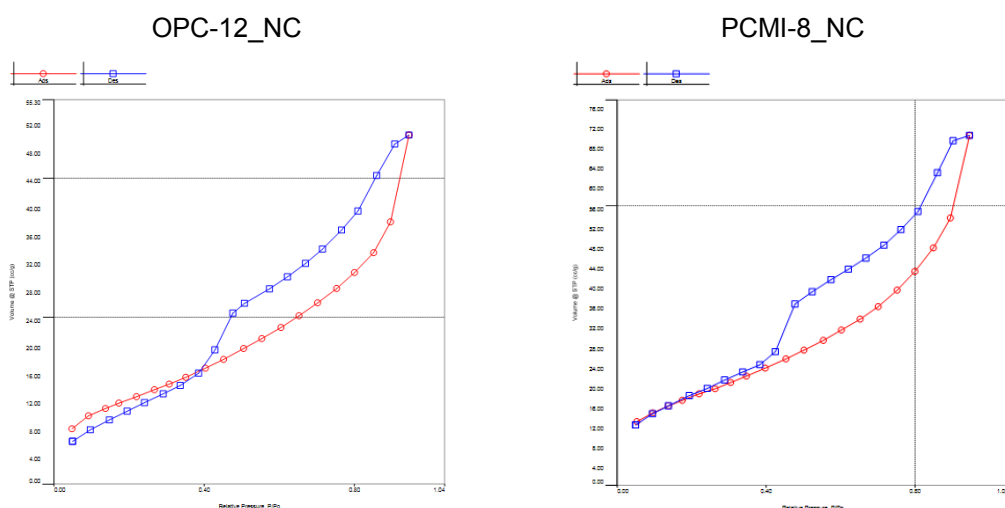


APÊNDICE C – ISOTERMAS DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO – POROSIDADE

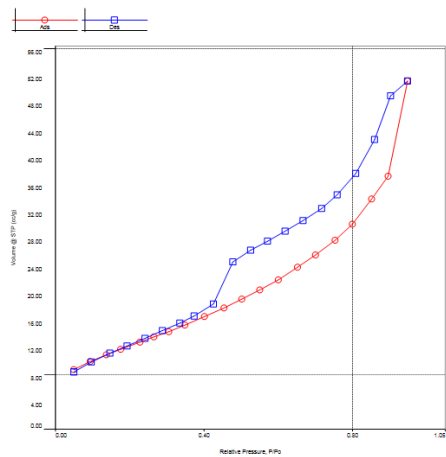
Analisando as isotermas de dessorção e adsorção de todas as amostras, classificou-se conforme Sing *et al.* (1985), como uma isoterma do tipo II com histerese do tipo H3. Este tipo de isoterma indica que o material possui microporos e mesoporos, responsáveis pela histerese, e macroporos, pois não possuem um platô e nem declives acentuados na faixa de pressão 0,98 – 1,00 como as isotermas do tipo IV possuem. A histerese tipo H3 indica a existência de poros tipo fenda e mostram um fechamento da isoterma de dessorção na faixa da pressão relativa entre 0,35 a 0,55. Este fechamento acentuado é devido ao efeito de resistência à tração, isso indica que estas pastas possuem uma maior quantidade de pequenos mesoporos com diâmetro menor que 4 nm (GROEN; PEFFER; JAVIER, 2003; KUILA; PRASAD, 2013).

Segundo Groen; Peffer e Javier (2003), quando existe o efeito de resistência à tração, para haver uma interpretação equivocada do tamanho dos poros pelo método BJH, logo, é necessário verificar também os resultados encontrados pela adsorção e não somente baseando-se na dessorção, logo, esta análise foi feita previamente analisando os gráficos gerados pelo programa. Por este motivo foram utilizados dois métodos de análise dos poros BJH e DFT. No método BJH os gráficos foram tratados somente pelas curvas da dessorção comparando com DFT, conforme o **APÊNDICE – D**.

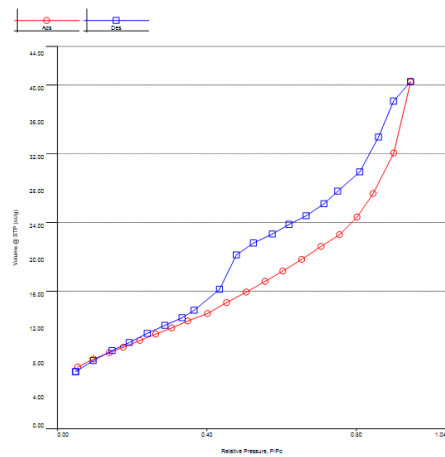
Isotermas de adsorção (vermelho) e dessorção (azul) das pastas Não Carbonatadas (NC).



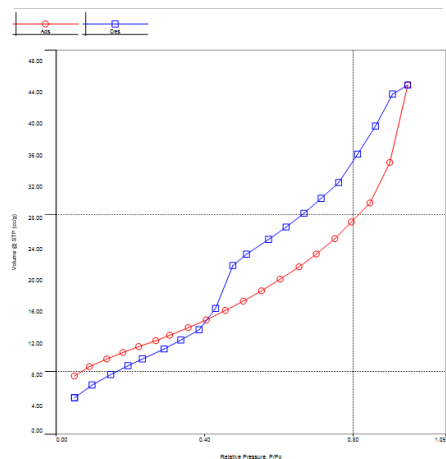
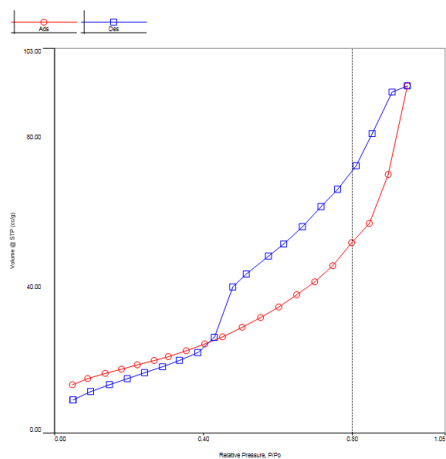
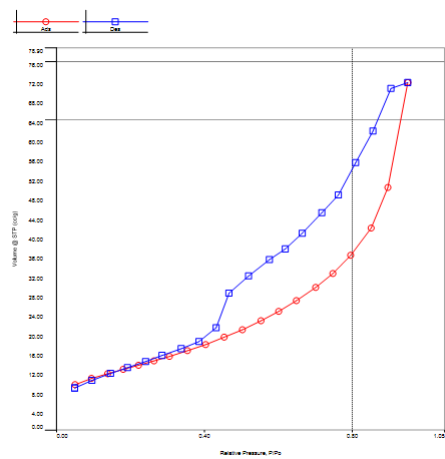
PCMI-12_NC

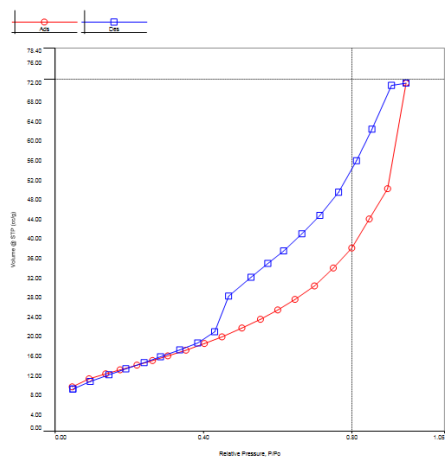
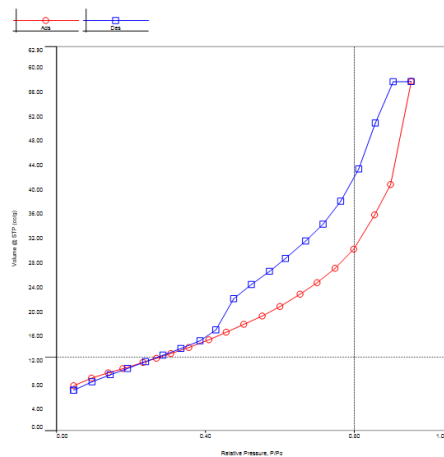
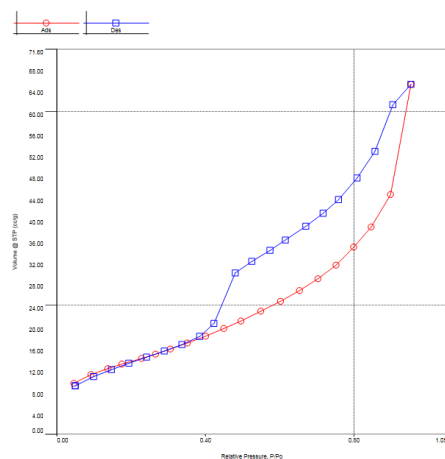
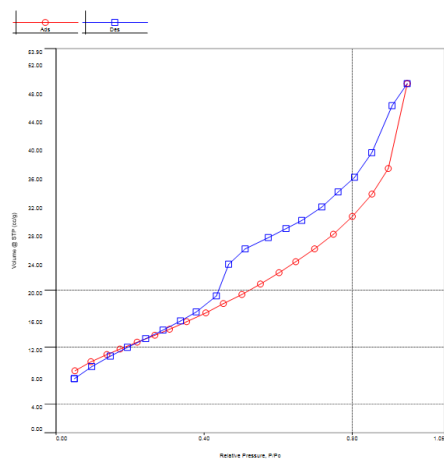


PCMI-18_NC



CPV-ARI_NC

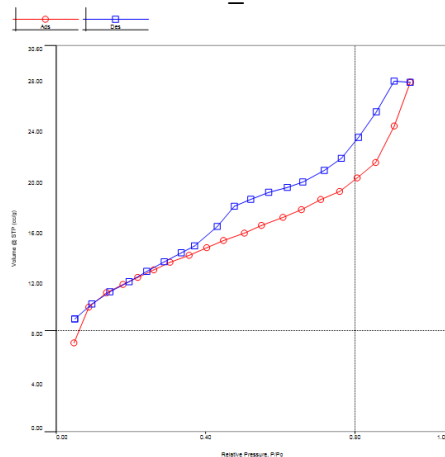
LC³-8_NCLC³-12_NC

LC³-18_NCLC³-A1_NCLC³-A2_NCLC³-B_NC

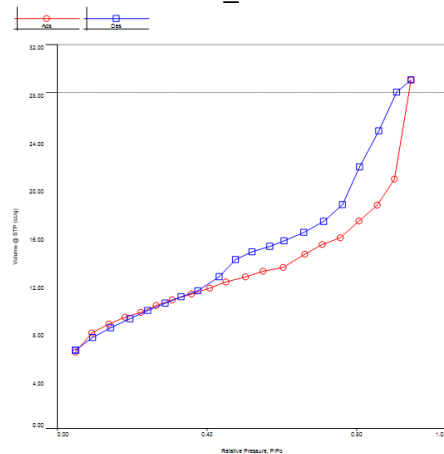
Isotermas de adsorção (vermelho) e dessorção (azul) das pastas submetidas a 68 dias de Carbonatação Acelerada (CA).

OPC-12_68 d CA

CPV-ARI_68 d CA

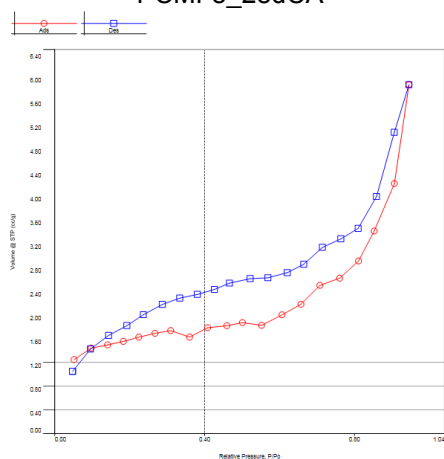


OPC-12_68 d CA

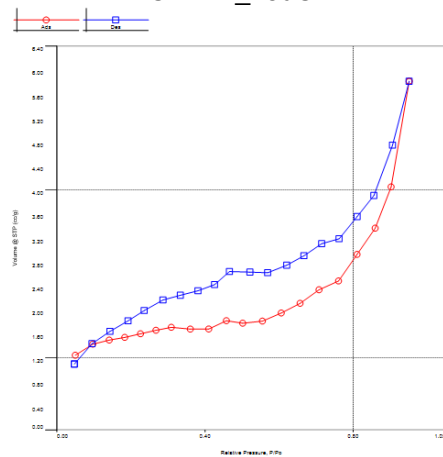


Isotermas de adsorção (vermelho) e dessorção (azul) das pastas submetidas a 28 dias de Carbonatação Acelerada (CA).

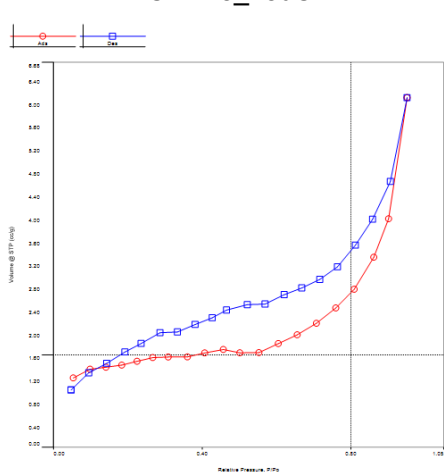
PCMI-8_28dCA



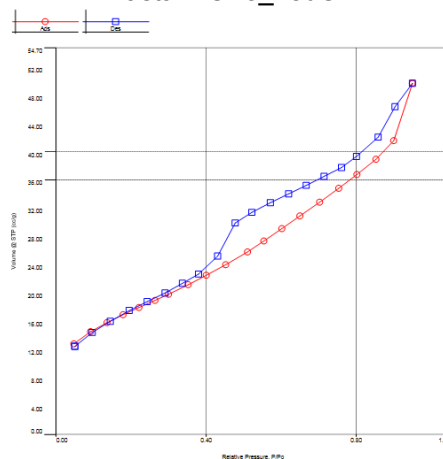
PCMI-12_28dCA



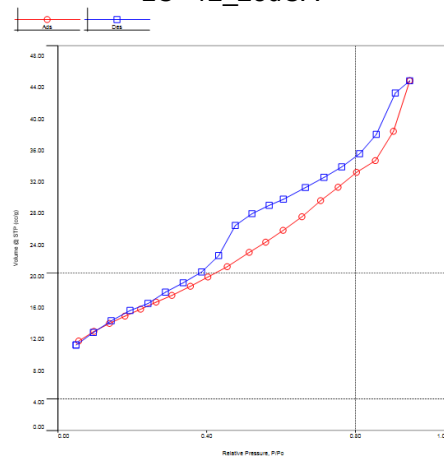
PCMI-18_28dCA



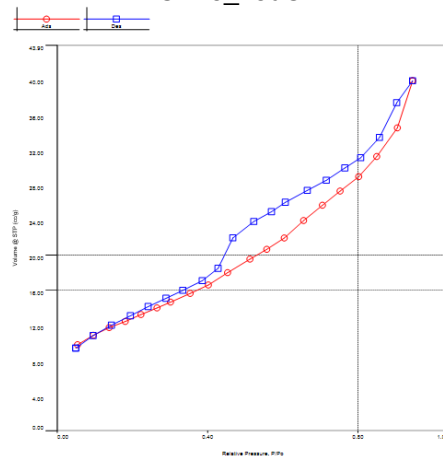
Pasta -LC³-8_28dCA

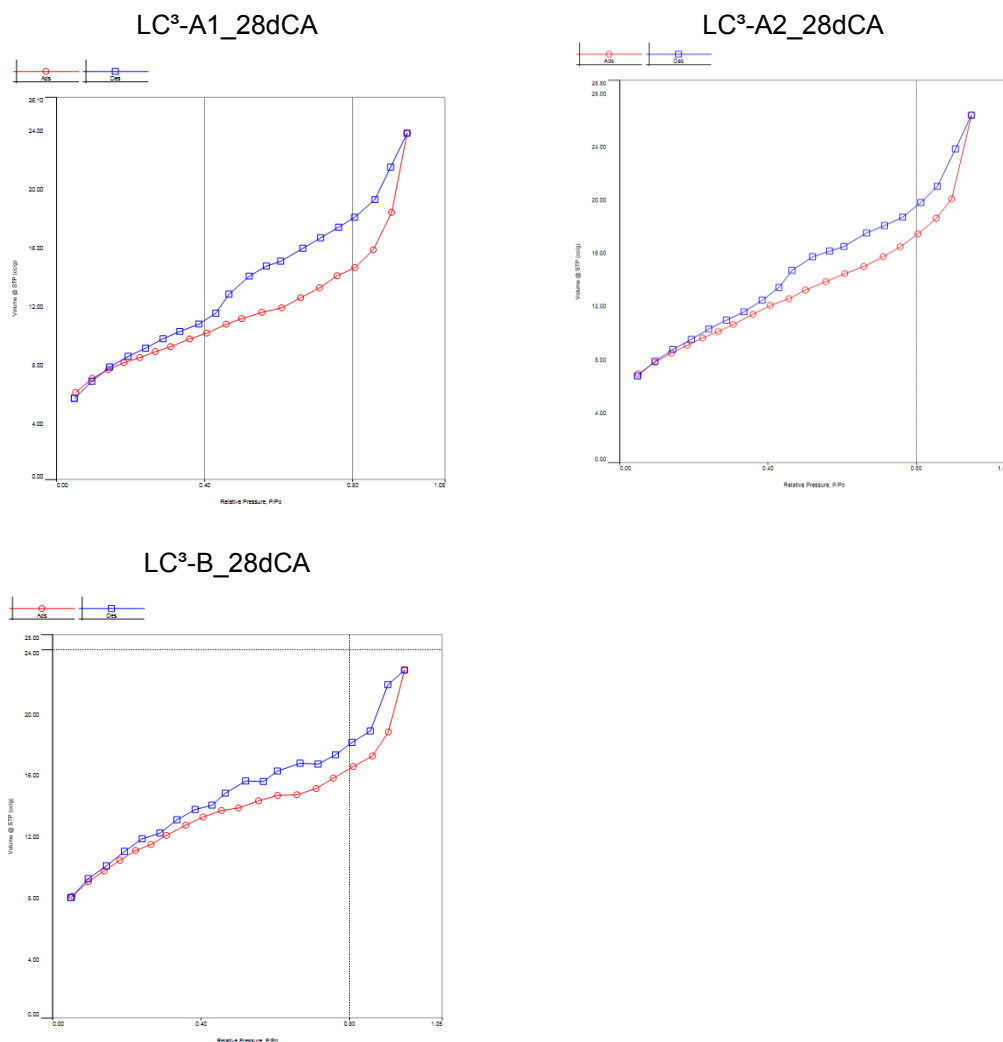


LC³-12_28dCA



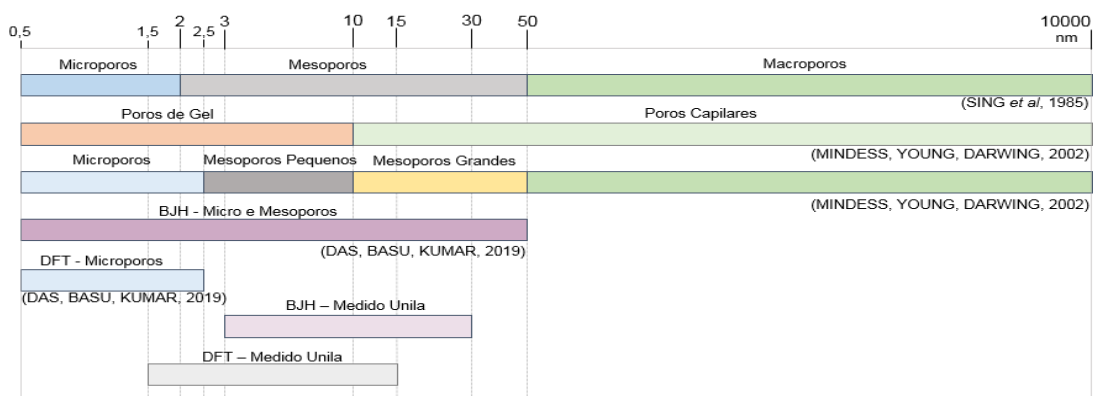
LC³-18_28dCA



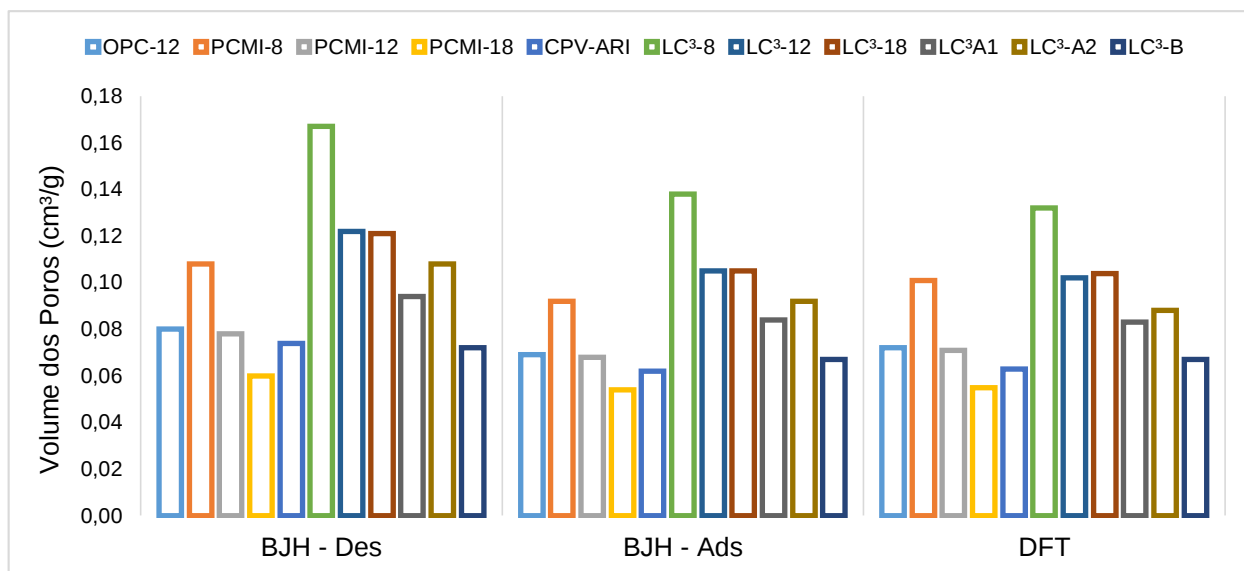


Nos ensaios realizados na UNILA, a faixa aproximada dos diâmetros analisados para o método DFT foi de 1,5 até 15 nm (raio de 7,5 a 75 Å) e no método BJH foi de 3 a 30 nm (raio de 15 a 150 Å). Os resultados demonstram que os métodos BJH (adsorção e dessorção) e DFT alcançaram valores bem similares de volume total dos poros na análise dos volumes dos poros nas pastas NC e CA.

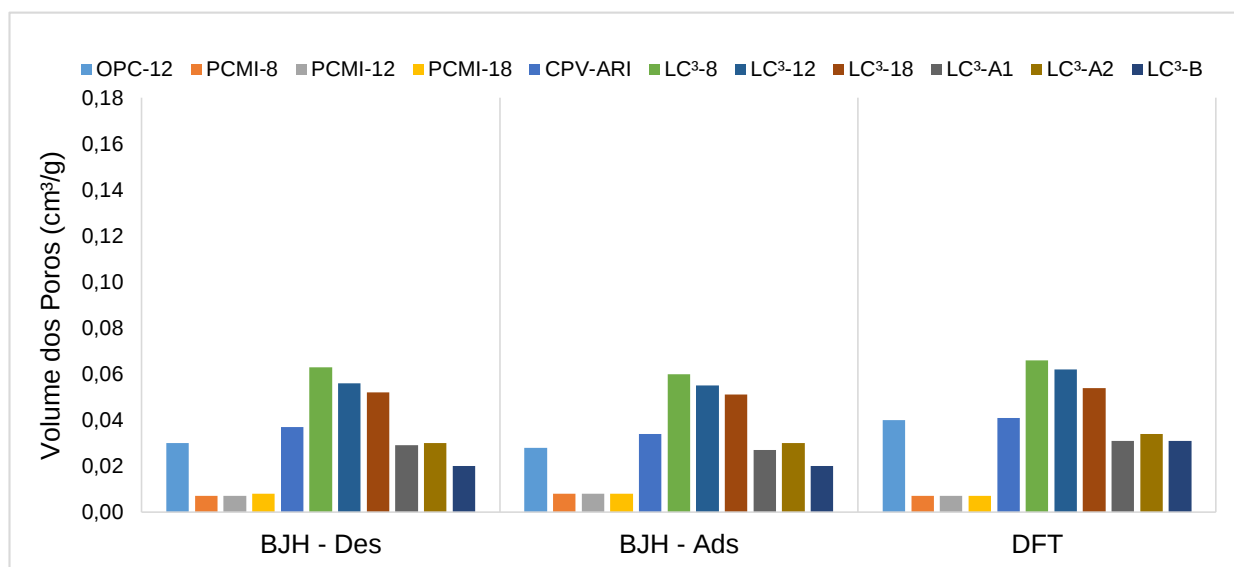
Esquema de tamanho dos poros, em escala logarítmica.



Métodos de medida da porosidade - Pastas NC.

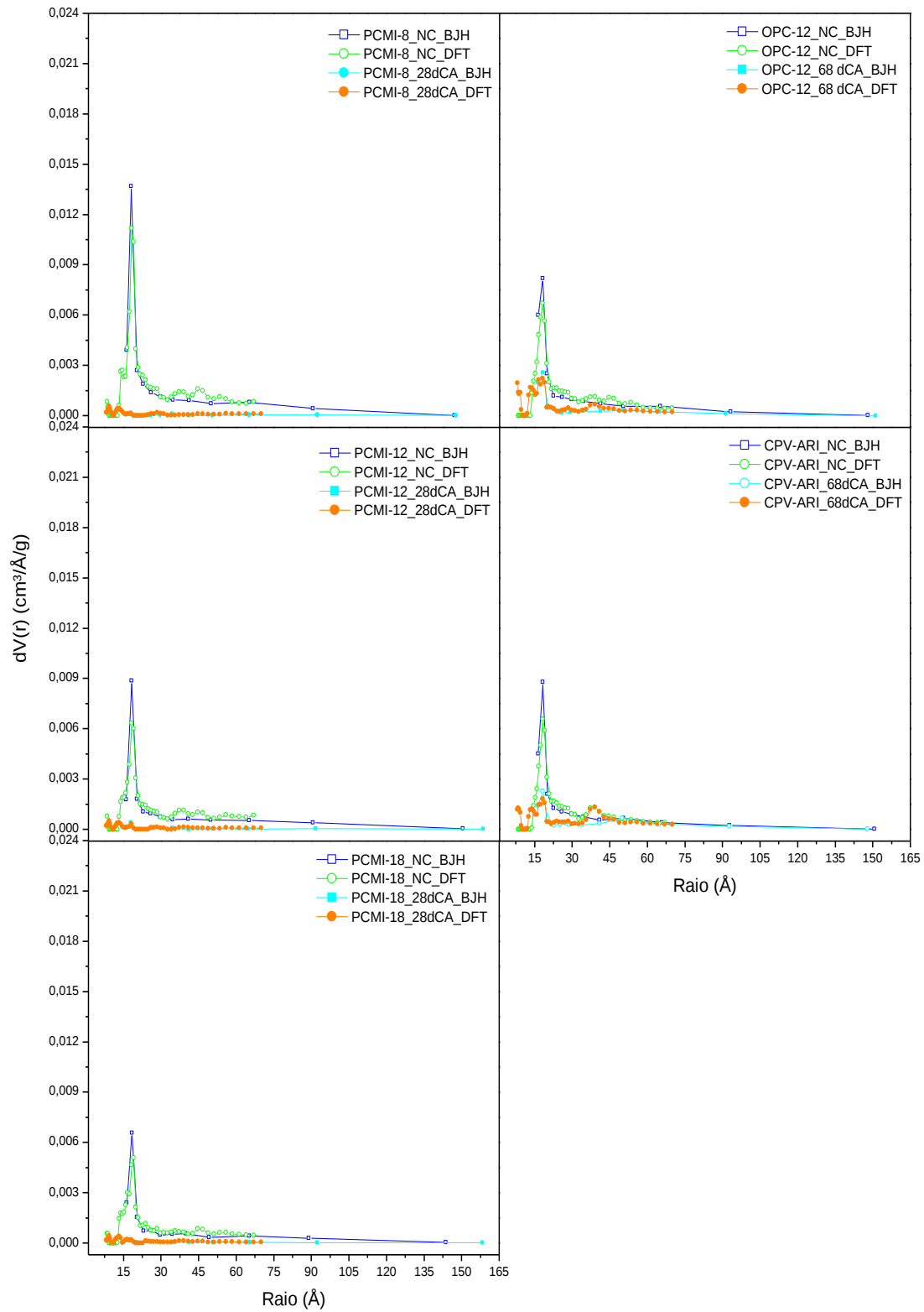


Métodos de medida da porosidade - Pastas CA por mais de 28 dias.

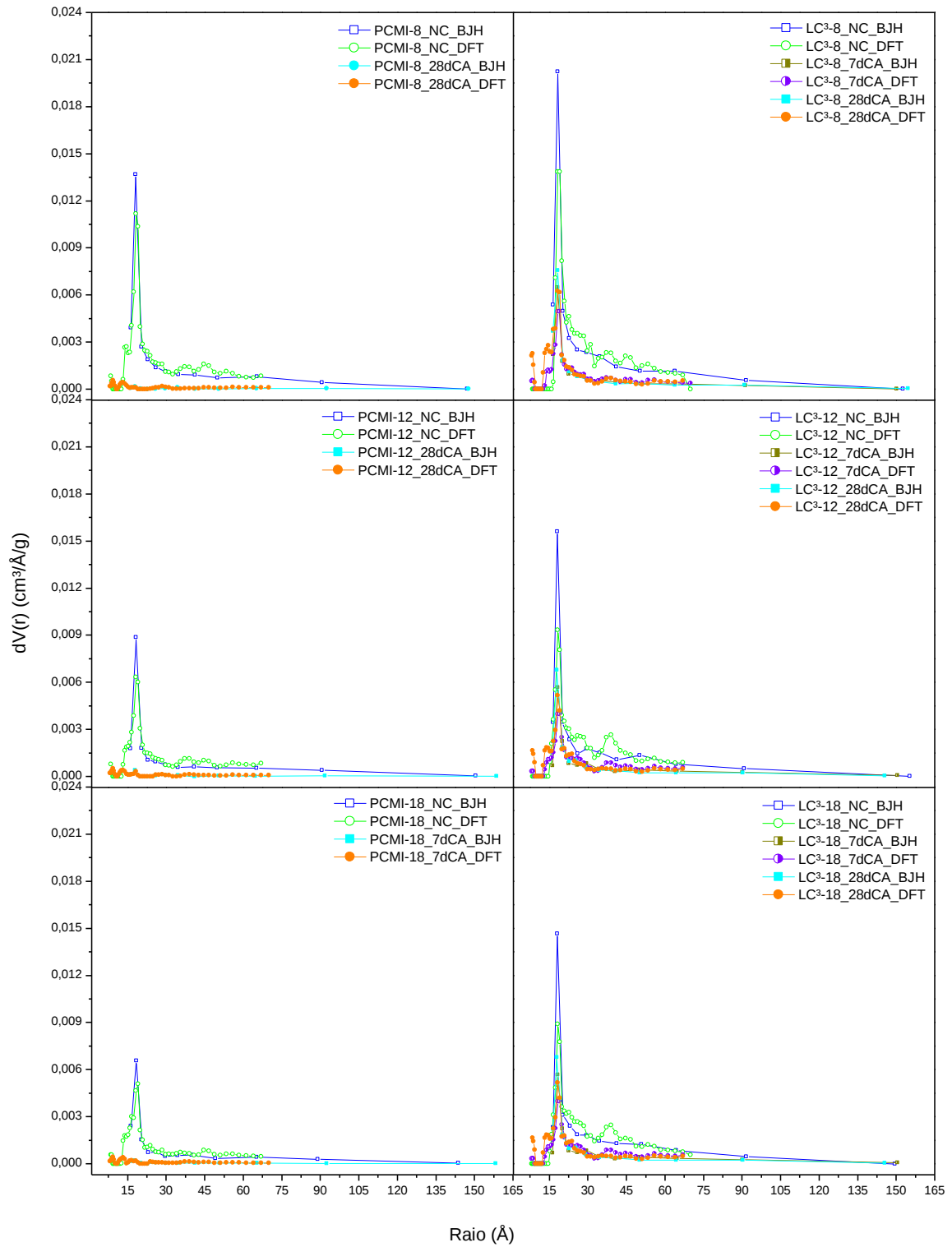


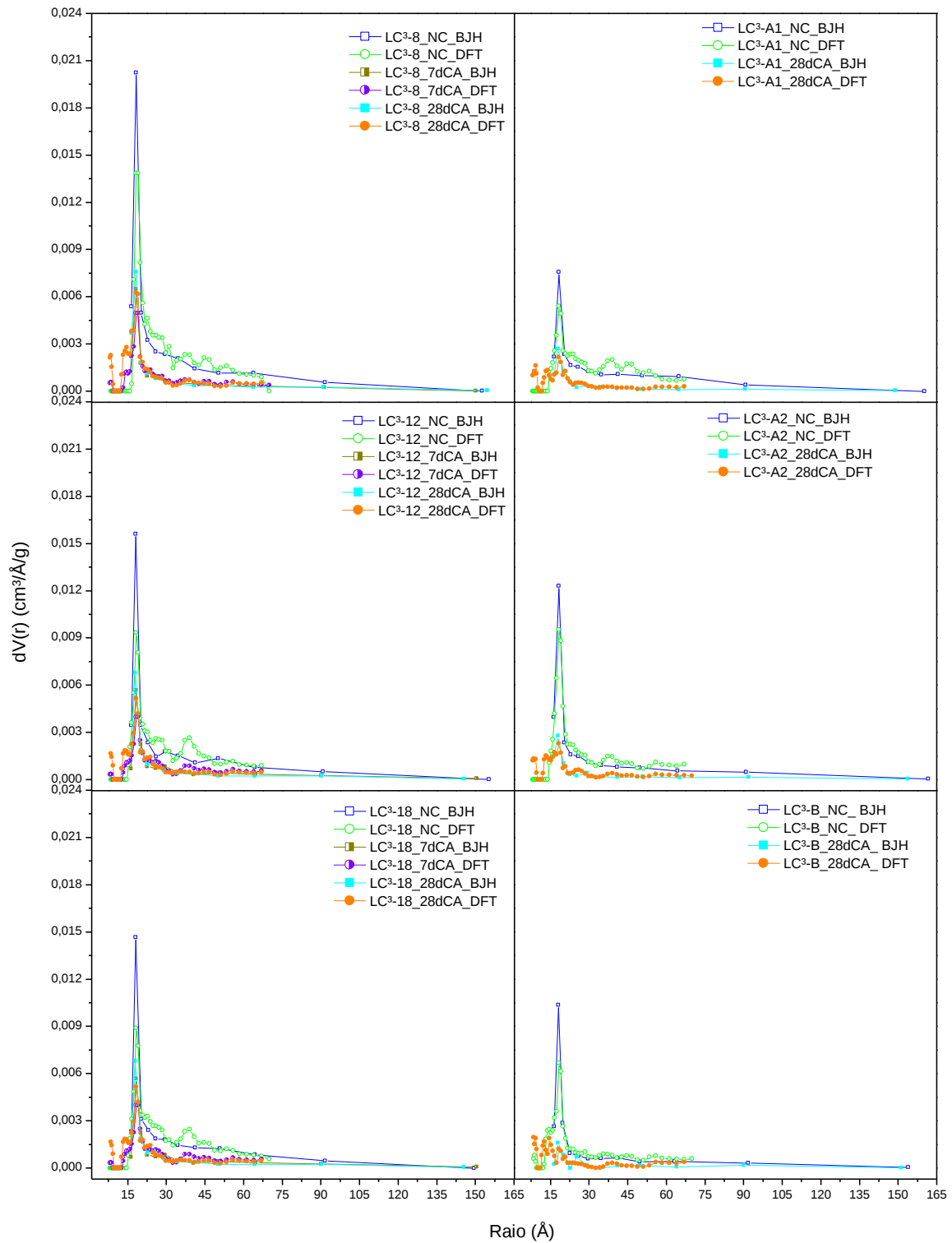
APÊNDICE D – DISTRIBUIÇÃO DOS TAMANHOS DE PORO POR BJH E DFT

Distribuição de tamanho de poro BJH e DFT nas pastas NC e CA dos cimentos de referência.



Distribuição de tamanho de poro BJH e DFT nas pastas NC e CA dos cimentos PCMI e LC³ UNILA.



Distribuição de tamanho de poro BJH e DFT nas pastas NC e CA dos cimentos LC³.

APÊNDICE E – ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS AO LONGO DO TEMPO

