

**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
CÂMPUS TOLEDO**

RAFAEL MATHEUS NECKEL

**INFLUÊNCIA DE DIFERENTES TIPOS DE MATERIAIS CIMENTÍCIOS
SUPLEMENTARES NAS PROPRIEDADES DE MISTURAS QUATERNÁRIAS
PARA PRODUÇÃO DE CIMENTOS DE MENOR IMPACTO AMBIENTAL**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM PROCESSOS QUÍMICOS E
BIOTECNOLÓGICOS
PPGQB**

**TOLEDO - PR
2024**

RAFAEL MATHEUS NECKEL

**INFLUÊNCIA DE DIFERENTES TIPOS DE MATERIAIS CIMENTÍCIOS
SUPLEMENTARES NAS PROPRIEDADES DE MISTURAS QUATERNÁRIAS
PARA PRODUÇÃO DE CIMENTOS DE MENOR IMPACTO AMBIENTAL**

**Influence of different types of supplementary cementitious materials on the
properties of quaternary blends for the production of lower environmental
impact cements**

Dissertação de mestrado apresentada como requisito para obtenção do título de Mestre em Processos Químicos e Biotecnológicos, do Programa de Pós-Graduação em Processos Químicos e Biotecnológicos – PPGQB – da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR – Câmpus Toledo.

Orientador: Carlos Eduardo Tino Balestra
Co-orientador: Ricardo Schneider

**TOLEDO - PR
2024**



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/)

Esta licença permite remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, mesmo para fins comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es) e que licenciem as novas criações sob termos idênticos. Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.



RAFAEL MATHEUS NECKEL

INFLUÊNCIA DE DIFERENTES TIPOS DE MATERIAIS CIMENTÍCIOS SUPLEMENTARES NAS PROPRIEDADES DE MISTURAS QUATERNÁRIAS PARA PRODUÇÃO DE CIMENTOS DE MENOR IMPACTO AMBIENTAL

Trabalho de pesquisa de mestrado apresentado como requisito para obtenção do título de Mestre Em Processos Químicos E Biotecnológicos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Área de concentração: Processos Químicos E Biotecnológicos.

Data de aprovação: 18 de Dezembro de 2024

Dr. Carlos Eduardo Tino Balestra, Doutorado - Universidade Federal de Alfenas (Unifal-Mg)

Dra. Kelen Menezes Flores Rossi De Aguiar, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Laura Silvestro, - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Dra. Marcia Teresinha Veit, Doutorado - Universidade Estadual do Oeste do Paraná (Unioeste)

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 18/12/2024.

Dedico este trabalho à minha avó Iracilda Neckel, a
senhora estará sempre nos meus pensamentos.

AGRADECIMENTOS

Eu não poderia chegar até aqui sem o apoio do meu namorado Julian e da minha psicóloga Tania Perin, que estiveram lá no pior momento da minha vida para estender a mão.

Aos meus pais, que mesmo sem saber o que estava acontecendo, se fizeram presente.

Um agradecimento especial para a Camilly Boffo, pelo auxílio durante toda esta pesquisa, seja rodando concreto, peneirando ou titulando cinzas ou até lavando os equipamentos. E Ana Júlia, Sedenir e Luis, que mesmo não fazendo parte da iniciação científica se dispuseram a nos ajudar quando possível.

Ao Allan, que conheci durante essa loucura e nos tornamos amigos e colegas, ajudando um ao outro no lab e até mesmo fora dele.

Claro que devo agradecer ao meu orientador Carlos Balestra por incitar meu amor pela ciência e pesquisa desde o terceiro período da graduação, pelo auxílio tanto no laboratório quanto na análise dos resultados, pela paciência, pelos eventos científicos e troca de conhecimentos. Você foi essencial na construção do pesquisador que estou me tornando.

Agradeço também ao meu co-orientador Ricardo Schneider, pelo suporte tanto técnico quanto burocrático. À professora Laura Silvestro, por se disponibilizar a ajudar com toda a parte de reologia.

Agradeço à UTFPR por todo o apoio técnico-científico e infraestrutura necessários para a elaboração desta dissertação. Aos técnicos do laboratório Marcos e Wilson pelas contribuições, à coordenação do PPGQB e ao Laboratório Multiusuário Central Analítica.

Por fim, deixo aqui meu agradecimento à CAPES pelo financiamento da minha bolsa. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

Ao verme que primeiro roeu as frias carnes do
meu cadáver dedico com saudosa lembrança
estas Memórias Póstumas.
(MACHADO DE ASSIS, 1994).

RESUMO

O *Limestone Calcined Clay Cement* (LC³), composto por argila calcinada, fíler calcário, clínquer e gipsita, reduz até 50% do teor de clínquer, emitindo menos CO₂. Embora as pesquisas neste âmbito tenham avançado na última década, o alto custo da argila calcinada no Brasil motiva a análise de resíduos agroindustriais como substitutos parciais em cimentos LC³, resultando em misturas quaternárias com potencial pozolânico. Para tanto, neste trabalho foram feitos ensaios de caracterização das adições, isto é, metacaulim (MC), sílica ativa (SA), cinza volante (CV) e cinza do bagaço de cana (CBC), quanto a sua composição química por meio de espectroscopia de fluorescência de raios X e quanto a sua pozolanicidade por meio dos métodos Chapelle modificado e resistência à compressão de argamassa. Calorimetria isotérmica foi realizada a fim de verificar a cinética e o calor de hidratação dos traços. As propriedades reológicas foram avaliadas por meio de reometria rotacional em pastas, argamassas e concretos produzidos com misturas quaternárias, além do *slump test*. As propriedades mecânicas foram determinadas por meio da resistência à compressão uniaxial, resistência à tração por compressão diametral e módulo de elasticidade. A durabilidade foi analisada mediante ensaios de resistividade elétrico-volumétrica, velocidade de pulso ultrassônico e carbonatação acelerada. Além disso, os produtos de hidratação foram verificados por meio de termogravimetria. A substituição parcial de metacaulim nas misturas quaternárias atenuou os picos de calor, prolongando o período de indução das pastas. Nos ensaios reológicos, as pastas de LC³ e LC³ SA apresentaram maiores valores de tensão cisalhante e viscosidade, enquanto as pastas de cimento Portland convencional demonstraram menores valores. Concretos e argamassas de LC³ CV tiveram maiores valores de torque, enquanto LC³ teve os menores. Em relação ao slump, concretos de cimento Portland apresentaram valores mais altos, e entre LC³, aquele com sílica ativa teve menor abatimento. No estado endurecido, concretos de LC³ mostraram resistências à compressão inferiores ao concreto de referência. Em relação à resistividade elétrica, concretos de LC³ apresentaram risco moderado de corrosão, enquanto o concreto de referência mostrou alto risco. Concretos de cimento Portland tiveram maior velocidade de pulso ultrassônico. Na carbonatação, concretos de LC³ SA e LC³ CV reduziram a região carbonatada. Conclui-se que a substituição parcial de metacaulim por outros materiais cimentícios suplementares pode ser benéfica, desde que avaliadas sua pozolanicidade e morfologia.

Palavras-chave: cimentos de menor emissão de carbono; sustentabilidade; pozolanas; dióxido de carbono; reologia; redução de gases do efeito estufa.

ABSTRACT

Limestone Calcined Clay Cement (LC³), composed of calcined clay, limestone filler, clinker, and gypsum, reduces up to 50% of clinker content, emitting less CO₂. Despite research advances, the high cost of calcined clay in Brazil motivates the analysis of agro-industrial waste as partial substitutes in LC³ cements, resulting in quaternary blends with pozzolanic potential. Therefore, in this work, characterization tests of the additions were carried out, namely metakaolin (MK), silica fume (SF), fly ash (FA), and sugarcane bagasse ash (SCBA), regarding their chemical composition through X-ray fluorescence spectroscopy and their pozzolanicity through the modified Chappelle method and mortar compressive strength. Isothermal calorimetry was conducted to verify the kinetics and heat of hydration of the mixes. Rheological properties were evaluated by means of rotational rheometry in pastes, mortars, and concretes produced with quaternary blends, along with the slump test. Mechanical properties were determined by uniaxial compressive strength, diametral tensile strength, and Young's modulus. Durability was analyzed through electrical resistivity, ultrasonic pulse velocity, and accelerated carbonation tests. In addition, the hydration products were verified by thermogravimetry. Partial replacement of metakaolin in quaternary blends attenuated heat peaks, prolonging the induction period of the pastes. Rheological tests showed LC³ and LC³ SF had higher shear stress and viscosity values, while ordinary Portland cement pastes had lower values. LC³ FA concretes and mortars showed higher torque values, while LC³ had the lowest. In relation to slump, Portland cement concretes presented higher values, and among LC³, the one with silica fume had lower slump. Hardened LC³ concretes showed lower compressive strengths than the reference concrete. LC³ concretes had moderate corrosion risk, while the reference concrete showed a high risk. Portland cement concretes had higher ultrasonic pulse velocity. LC³ SF and LC³ FA concretes reduced the carbonated region. It is concluded that the partial substitution of metakaolin by other supplementary cementitious materials can be beneficial, as long as their pozzolanicity and morphology are evaluated.

Keywords: low carbon cement; sustainability; pozzolans; carbon dioxide; rheology; greenhouse gas emission reduction.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Esquema da corrosão das armaduras no concreto	22
Figura 2 – Corrosão das armaduras em uma estrutura de concreto	22
Figura 3 – Disponibilidade global de argilas caulínicas nas regiões em amarelo e verde claro	26
Figura 4 – Fluxograma de caracterização dos materiais de partida	36
Figura 5 – Etapas da curva de hidratação materiais cimentícios convencionais	41
Figura 6 – Fluxograma dos ensaios reológicos	42
Figura 7 – Reômetro planetário com seus componentes: 1) dispositivo rotacional; 2) base e console; 3) elevador; 4) recipiente de ensaio; 5) geometria de mistura	44
Figura 8 – Fluxograma de ensaios realizados no concreto endurecido.....	46
Figura 9 – Esquema do ensaio de resistividade elétrica-volumétrica	49
Figura 10 – Câmara de carbonatação.....	50
Figura 11 – Distribuição granulométrica dos agregados.....	53
Figura 12 – Microscopia eletrônica de varredura dos materiais cimentícios	54
Figura 13 – Curvas calorimétricas por grama de aglomerante: a) fluxo de calor; b) região de hidratação de silicatos e aluminatos; c) região de formação das fases AFm; d) calor acumulado	58
Figura 14 – Curvas descendentes da tensão de cisalhamento das pastas	61
Figura 15 – Curvas descendentes da viscosidade das pastas	62
Figura 16 – Área de histerese das pastas: a) área entre as curvas; b) valores das áreas.....	64
Figura 17 – Curvas reométricas de mistura dos concretos.....	65
Figura 18 – Ciclos de cisalhamento das argamassas	67
Figura 19 – Ciclos de cisalhamento dos concretos	68
Figura 20 – Área de histerese para a) argamassas; b) concretos.....	68
Figura 21 – <i>Slump test</i>	69
Figura 22 – Resistência à compressão dos concretos	72
Figura 23 – Resistência à tração por compressão diametral dos concretos.....	75
Figura 24 – Módulo de elasticidade dos concretos.....	76
Figura 25 – Correlação entre o índice de vazios e a velocidade de pulso ultrassônico	79
Figura 26 – Frentes de carbonatação dos concretos.....	80
Figura 27 – a) Variação de massa conforme aumento da temperatura; b) dTG	82
Figura 28 – Correlação entre a resistência à compressão e o teor de portlandita	83
Quadro A.1 – Volume unitário da brita compactada	98

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Símbolos simplificados utilizados para escrever a composição química do cimento.....	20
Tabela 2 – Normas para caracterização de agregados	36
Tabela 3 – Quantidade de material, em massa, para modelagem dos corpos de prova	38
Tabela 4 – Identificação dos traços e porcentagem de MCS em massa	40
Tabela 5 – Propriedades físicas dos agregados.....	52
Tabela 6 – Granulometria do agregado miúdo	52
Tabela 7 – Granulometria do agregado graúdo	52
Tabela 8 – Granulometria dos materiais cimentícios.....	53
Tabela 9 – Composição de óxidos dos MCS.....	54
Tabela 10 – Volume de HCl titulado (mL)	55
Tabela 11 – Resistência à compressão das argamassas (MPa) e índice de desempenho (%)......	57
Tabela 12 – Picos de aluminatos nas pastas de LC ³	60
Tabela 13 – Ajuste das curvas de tensão aos modelos reológicos	63
Tabela 14 – Valores de tensão de escoamento calculados	70
Tabela 15 – Absorção, índice de vazios e massa específica dos concretos	71
Tabela 16 – ANOVA para os dados de resistência à compressão dos concretos	73
Tabela 17 – Teste de Tukey para os dados de resistência à compressão	73
Tabela 18 – Resistência à compressão aos 28 dias dos traços analisados em literatura (MPa)	74
Tabela 19 – Resistividade elétrico-volumétrica saturada (kΩ·cm).....	77
Tabela 20 – Resistividade elétrico-volumétrica seca ao ar (kΩ·cm)	77
Tabela 21 – Velocidade de propagação de onda ultrassônica (km/s) nos corpos de prova	78
Tabela 22 – Profundidade de carbonatação (cm)	80
Tabela 23 – Quantificação dos produtos de hidratação (%).....	81
Tabela A.1 – Índice de vazios (%)	96
Tabela A.2 – Absorção por imersão (%).....	96
Tabela A.3 – Massa específica da amostra seca	96
Tabela A.4 – Massa específica da amostra saturada	96
Tabela A.5 – Massa específica real.....	96
Tabela B.1 – Resistência à compressão dos concretos, aos 28 dias (MPa)	97
Tabela B.2 – Resistência à tração por compressão diametral dos concretos...	97
Tabela B.3 – Módulo de elasticidade dos concretos (GPa)	97

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
CBC	Cinza do bagaço de cana
CP	Cimento Portland
CV	Cinza volante, coeficiente de variação
DRX	Difração de raio X
FRX	Fluorescência de raio X
GEE	Gases de efeito estufa
LC ³	<i>Limestone calcined clay cement</i>
MCS	Materiais cimentícios suplementares
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
NBR	Normas Brasileiras
PCE	Éter policarboxilato
PF	Perda ao Fogo
PMS	Sulfonato de polimelamina
PNS	Naftaleno formaldeído
Poli-USP	Escola Politécnica da Universidade de São Paulo
SA	Sílica ativa
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná

LISTA DE SÍMBOLOS

Al_2O_3	Trióxido de alumínio / alumina
C_2S	Silicato dicálcico
C_3A	Aluminato tricálcico
C_3S	Silicato tricálcico
C_4AF	Ferro aluminato tetracálcico
CaCO_3	Carbonato de cálcio
CaO	Óxido de cálcio
Ca(OH)_2	Hidróxido de cálcio, cal hidratada
CH	Hidróxido de cálcio, portlandita
cm	Centímetro
CO_2	Dióxido de carbono
C-A-S-H	Alumino-silicato de cálcio hidratado
C-S-H	Silicato de cálcio hidratado
F	Força
f_c	Resistência à compressão
f_{ck}	Resistência característica à compressão
$f_{ct,sp}$	Resistência à tração por compressão diametral
g	Gramas
Gt	Gigatoneladas
HCl	Ácido clorídrico
Hz	Hertz
K_2O	Óxido de potássio
km	Quilômetros
kN	Quilonewtons
$\text{k}\Omega$	Quiloohms
L	Litros
m	Metros
mA	Miliampères
mg	Miligramas
MgO	Óxido de magnésio
mL	Mililitros
mm	Milímetro
MPa	Megapascal
Mt	Megatoneladas
N	Newtons
Na_2O	Óxido de sódio
Fe_2O_3	Óxido férrico
P_2O_5	Pentóxido de difósforo
PSI	Libras por polegadas quadradas
s	Segundos
SiO_2	Dióxido de silício / sílica
SO_3	Trióxido de enxofre / óxido sulfúrico
TiO_2	Dióxido de titânio
V	Volts
μm	Micrômetro

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
1.1	Justificativa	17
1.2	Objetivos	18
1.2.1	Objetivo geral	18
1.2.2	Objetivos específicos.....	18
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1	Estado da arte sobre as pesquisas a respeito do LC³	19
2.2	Química básica do cimento	19
2.3	Durabilidade de elementos de concreto	21
2.4	Materiais cimentícios suplementares	24
2.5	<i>Limestone calcined clay cement</i>	27
2.5.1	Propriedades reológicas	30
2.5.2	Propriedades mecânicas	31
2.5.3	Durabilidade de elementos de LC ³	32
2.5.4	Aglomerantes de misturas quaternárias	33
3	MATERIAIS E MÉTODOS	35
3.1	Materiais	35
3.2	Métodos	36
3.2.1	Caracterização das matérias-primas	36
3.2.2	Dosagem dos concretos	39
3.2.3	Calorimetria isotérmica	41
3.2.4	Ensaio de reologia	42
3.2.5	Ensaio do concreto no estado endurecido.....	45
3.2.6	Ensaio de durabilidade	48
3.2.7	Análise estatística.....	51
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
4.1	Caracterização dos materiais	52
4.2	Calorimetria isotérmica	57
4.3	Reologia das misturas	60
4.3.1	Reologia das pastas	60
4.3.2	Reologia das argamassas e dos concretos	65
4.3.3	<i>Slump test</i> do concreto	69
4.4	Concreto endurecido	71

4.4.1	Propriedades físicas	71
4.4.2	Ensaio de resistência mecânica	72
4.4.3	Ensaio de durabilidade	77
4.4.4	Avaliação dos produtos de hidratação.....	81
5	CONCLUSÃO	84
	REFERÊNCIAS.....	86
	APÊNDICE A - Propriedades físicas dos concretos.....	96
	APÊNDICE B - Propriedades mecânicas dos concretos.....	97
	ANEXO A - Quadro para dosagem do traço de concreto	98

1 INTRODUÇÃO

O cimento Portland desempenha um papel fundamental na indústria da construção civil, uma vez que os materiais cimentícios possuem uma versatilidade de moldagem, facilidade de produção e elevada resistência mecânica, garantindo uma variedade de elementos construtivos tanto para fins estruturais quanto não estruturais (DIAS et al., 2022).

O cimento Portland é considerado um aglomerante hidráulico, isto é, um material pulverulento (com partículas entre 1-100 μm) que, quando misturado à água forma uma pasta que endurece devido às reações de hidratação de silicatos e aluminatos presentes no clínquer Portland e, depois de endurecida, apresenta resistência mesmo quando exposta à água (JACKSON, 1998).

O processo de fabricação do cimento Portland envolve a produção do clínquer Portland a partir do processo de clínquerização que envolve a calcinação da argila e calcário, ou seja, os materiais são triturados até apresentarem dimensões inferiores a 75 μm e levados ao forno com temperatura próxima a 1450 °C. Em seguida, o clínquer, produto desta mistura calcinada, é moído em partículas com dimensões entre 10 μm e 15 μm , sendo então adicionado cerca de 5% de sulfato de cálcio ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) a fim de controlar a taxa de reação do aluminato tricálcico (C_3A) que afeta o período de tempo do concreto em seu estado fresco (MEHTA; MONTEIRO, 2006).

Todavia, a descarbonatação do calcário aliada à combustão necessária para atingir a temperatura de fabricação de clínquer, fazem da indústria cimentícia responsável por 5% a 10% das emissões de dióxido de carbono (CO_2) globais, perfazendo um montante próximo a 1 Gt de CO_2 ao ano (TINO BALESTRA et al., 2023). Ademais, estima-se que a produção de 1 tonelada de clínquer gera de 0,8 a 1,2 toneladas de CO_2 , a depender do processo de fabricação do clínquer (via úmida ou seca com pré-calcinação), demonstrando que, em média, a relação produção:emissão de CO_2 é 1:1, contribuindo de maneira significativa para o agravamento dos problemas relacionados ao aquecimento global (AÏTCIN; WEISS, 2008; MONTEIRO; MILLER; HORVATH, 2017).

Neste viés, o contínuo aumento populacional aliado a necessidade de desenvolvimento da infraestrutura e urbanização são fatores cruciais para o crescimento da produção global de cimento. Em 2017, a produção mundial de

cimento foi de cerca de 4,1 Gt, sendo a China o maior produtor com 2.400 Mt e o Brasil liderando a produção da América Latina com 55 Mt, enquanto estima-se que até 2050 este consumo seja de 4,68 Gt por ano. Com isso, os desafios para reduzir a emissão de CO₂ ainda são significativos e, por consequência, inúmeras técnicas vêm sendo desenvolvidas considerando desde a produção de cimento e concreto até a utilização eficiente de materiais cimentícios de maneira a atender as diretrizes do Acordo de Paris, cuja meta é atingir a neutralidade de carbono até 2050 e limitar o aumento de temperatura global em 2 °C em relação aos níveis pré-industriais (QUEIROZ FILHO; AMORIM NETO, 2018; SCHNEIDER, 2019).

No Brasil, o consumo per capita de cimento é de cerca de 260 kg/hab./ano, estando abaixo da média mundial (553 kg/hab./ano), entretanto, estima-se que até 2050 haja um crescimento de até 120% na produção do aglomerante. Neste ponto vale dizer que o país é uma das referências mundiais no que diz respeito à substituição de clínquer por materiais cimentícios suplementares (denominados MCS), ou seja, nos cimentos comerciais uma fração do clínquer Portland pode ser substituída por materiais que levem a formação de produtos de hidratação análogos aos do cimento Portland, como por exemplo a escória de alto forno e a cinza volante. Isto aliado ao uso de combustíveis alternativos e eficiência térmica e elétrica tornam a indústria cimenteira responsável por aproximadamente 2,6% das emissões de CO₂ nacionais, estando entre os países com menores índices de emissão específica por tonelada de cimento produzido no mundo (SNIC, 2019).

Aproximadamente 40% das emissões de CO₂ na indústria cimentícia vêm da queima de combustível, enquanto os 60% restantes devem-se à descarbonatação do calcário, conforme Equação 1. Já existem alternativas de eficiência energética e outros combustíveis utilizados na fabricação do clínquer, mas sua contribuição para minimizar o impacto ambiental ainda é bastante modesta. Combustíveis alternativos são utilizados em cimenteiras modernas, reduzindo a necessidade de combustíveis fósseis primários em cerca de 20%. Entretanto, embora as cimenteiras advoguem que isso acaba mitigando as emissões de CO₂, os combustíveis alternativos (pneus usados, plásticos, lodo de esgoto, resíduos de óleos lubrificantes entre outros), são potencialmente emissores de outras substâncias na atmosfera. Todavia, a redução de CO₂ devido à descarbonatação de calcário impacta diretamente na química do cimento, assim, alternativas para reduzir as emissões a partir desta perspectiva são atingidas apenas por meio da substituição do clínquer por materiais cimentícios

suplementares (GCP APPLIED TECHNOLOGIES, 2021; SCRIVENER, 2014; SCRIVENER; LAFFELY; FAVIER, 2014).



A utilização dos MCS consiste no aproveitamento de subprodutos de outras atividades e matérias-primas alternativas desde a indústria metalúrgica até o agronegócio, tais como escórias de alto forno, cinzas volantes, argilas calcinadas e fíler calcário, visando substituir parcialmente o clínquer Portland. A utilização destes materiais, além de apresentar alternativas para reduzir a disposição de resíduos e a preservação de recursos naturais não renováveis, indicam uma redução entre 0,81 e 0,64 kg de CO₂ por kg de cimento. Por outro lado, embora os MCS mais utilizados atualmente sejam escória de alto forno e cinza volante, a expectativa de redução na disponibilidade desses resíduos no longo prazo apontam a necessidade de buscar outras soluções, como ampliar o uso de fíler calcário e argilas calcinadas (SCRIVENER; LAFFELY; FAVIER, 2014; SNIC, 2019; NAIR et al., 2020).

Nesse sentido, o *limestone calcined clay cement* (LC³), cimento de calcário e argila calcinada em tradução livre, é uma alternativa ao cimento Portland, uma vez que é composto por 50% de clínquer Portland, 30% de argila calcinada, 15% de fíler calcário e 5% de gipsita (SCRIVENER; LAFFELY; FAVIER, 2014).

A viabilidade do LC³ se sustenta em três pontos principais: (1) argila e calcário são materiais abundantes na crosta terrestre, permitindo assim suprir as futuras demandas por cimento; (2) a temperatura de calcinação da argila é próxima a metade da temperatura para a produção de clínquer, o que remete a um menor gasto energético pela queima de combustíveis e ainda não envolve a descarbonatação do calcário reduzindo as emissões de CO₂; (3) a infraestrutura atual de produção do clínquer Portland é semelhante a infraestrutura necessária para a produção de argilas calcinadas, portanto, esta infraestrutura pode ser utilizada neste viés (SCRIVENER; LAFFELY; FAVIER, 2014; SHARMA et al., 2021; TINO BALESTRA et al., 2023).

Embora as pesquisas com o LC³ (misturas ternárias compostas pelo clínquer, metacaulim e fíler) venham avançando nos últimos anos, considerando o alto custo na obtenção de argilas caulínicas no Brasil, ainda existe a necessidade

de contribuições quanto a possibilidade de incorporação de outros resíduos no LC³ dando origem as misturas quaternárias. Na literatura pesquisada, apenas os trabalhos de Dixit et al. (2021), Wang et al. (2021a), Rodrigues et al. (2022) e Tino Balestra et al. (2023) apresentam dados sobre esta incorporação. Sendo assim, esta dissertação visa analisar a influência de diferentes resíduos agroindustriais com potencial pozolânico nas propriedades mecânicas e na durabilidade de concretos produzidos com LC³ visando a obtenção de um cimento de menor emissão de carbono, contribuindo assim, para a produção de concretos de menor impacto sobre o meio ambiente.

Além disso, a presente dissertação também busca avaliar o impacto dos resíduos utilizados nas propriedades reológicas dos traços analisados, uma vez que foi verificado por Dixit et al. (2021) que a incorporação de outros MCS na mistura tende a melhorar essas propriedades dos materiais cimentícios.

1.1 Justificativa

A crescente demanda de cimento é um desafio no que diz respeito à redução da emissão dos gases geradores do efeito estufa, uma vez que a indústria cimentícia libera cerca de 0,8 a 1,2 toneladas de dióxido de carbono (CO₂) para cada tonelada de clínquer produzido (AÏTCIN; WEISS, 2008; SCHNEIDER, 2019). Nesse sentido, o LC³ é um promissor aglomerante de baixo impacto, uma vez que a produção de argila calcinada e fíler calcário demanda menos energia e com menor emissão de dióxido de carbono que do cimento Portland (LI; YE, 2021).

Além disso, a produção de cimento possui uma alta demanda, o que faz com que a emissão de CO₂ proveniente de sua fabricação continue significativa. Deste modo, todos os esforços para o desenvolvimento de materiais de construção que não sejam à base de clínquer ou diminuam sua dependência vem apresentando progresso (SCHNEIDER, 2019). Assim, o LC³ tem sido apresentado na literatura como uma estratégia capaz de mitigar os impactos decorrentes das significativas emissões de CO₂ permitindo o uso da infraestrutura atual da indústria cimenteira com disponibilidade de matérias primas para atender as demandas futuras (SCRIVENER, 2014; ALMENARES et al., 2017; DELGADO et al., 2021).

Embora a literatura venha apresentando resultados cada vez mais sólidos a respeito do uso do LC³, pouco ainda se discute sobre a produção de misturas

quaternárias, por meio da incorporação de outros MCS no LC³ para reduzir ainda mais a dependência do clínquer Portland nas misturas de cimento. Neste caso, considerando a perspectiva nacional, a incorporação de cinza volante foi estudada por Rodrigues et al. (2022), enquanto o uso de sílica ativa, cinza volante e cinza do bagaço de cana foi analisada por Tino Balestra et al. (2023) e Balestra et al. (2025).

Desta maneira, esta dissertação se justifica, uma vez que visa contribuir com dados a respeito de misturas quaternárias de LC³ com utilização de materiais pozolânicos que são tratados como resíduos nas indústrias metalúrgicas e do agronegócio. Assim, este trabalho busca não apenas mitigar as emissões de CO₂ por meio do estudo com o LC³, mas também dar uma destinação adequada a estes resíduos dentro da cadeia da construção civil.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo geral

O objetivo geral desta dissertação é analisar os efeitos referentes à incorporação de MCS (sílica ativa, cinzas volante e de bagaço de cana-de-açúcar) em concretos produzidos com *limestone calcined clay cement* em sua resistência mecânica e durabilidade visando a redução do impacto ambiental na fabricação de cimentos.

1.2.2 Objetivos específicos

São objetivos específicos deste trabalho:

- Analisar a reatividade pozolânica dos diferentes MCS utilizados e verificar como a dosagem destes materiais pode afetar as propriedades destes concretos em estado fresco e endurecido.
- Verificar os efeitos da incorporação de diferentes MCS na durabilidade destes concretos por meio de ensaios não destrutivos.
- Analisar a evolução da formação dos produtos de hidratação formados nestas misturas quaternárias e comparar com os produtos formados pela hidratação do cimento Portland.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

No presente capítulo são apresentadas informações relevantes a respeito da química do cimento, dos materiais cimentícios suplementares, do *limestone calcined clay cement*, e da durabilidade de elementos de concreto com base na literatura consultada no Portal de Periódicos da CAPES, nas plataformas ScienceDirect, SciELO.Org, Web of Science e Springer a fim de prestar suporte aos métodos a serem desenvolvidos neste trabalho.

2.1 Estado da arte sobre as pesquisas a respeito do LC³

As primeiras pesquisas a respeito do LC³ foram publicadas no início da década de 2010, desenvolvidas em uma parceria entre a *École Polytechnique Fédérale de Lausanne* (EPFL), na Suíça e o *Centro de Investigación y Desarrollo de Estructuras y Materiales* (CIDEM), em Cuba, como os trabalhos de Antoni et al. (2012) e Scrivener (2014). Em seguida, o projeto foi expandido para a Índia, com pesquisadores do *Indian Institute of Technology Delhi* (IIT Delhi), com trabalhos como os de Dhandapani e Santhanam (2017), Krishnan, Emmanuel e Bishnoi (2019) e Du e Pang (2020). Desde então, o tema vem ganhando popularidade entre pesquisadores do mundo inteiro.

No Brasil, as pesquisas desenvolvidas utilizando LC³ concentram-se na região de Porto Alegre – RS, com os trabalhos de Silva, Malacarne e Kirchheim (2020), Malacarne et al. (2021), De Matos et al. (2022) e Silvestro et al. (2024). No Distrito Federal, com os trabalhos de Barbalho, Silva e Rêgo (2020), Moreira e Rego (2020) e Arruda Junior, De Sales Braga e Barata (2023). Em Salvador – BA com o trabalho de Costa e Gonçalves (2022) e em Foz do Iguaçu – PR, com o trabalho de Dias et al. (2022). Estes trabalhos serão descritos com detalhe ao longo deste capítulo.

2.2 Química básica do cimento

O clínquer é o principal constituinte do cimento Portland, sendo composto por silicatos e aluminatos de cálcio, em que o óxido de cálcio (CaO) é proveniente da descarbonatação do calcário (CaCO₃) enquanto a argila fornece sílica (SiO₂),

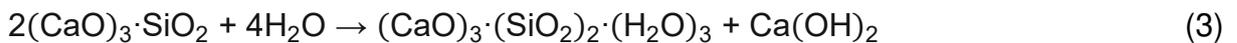
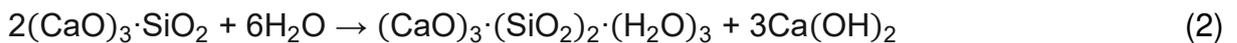
alumina (Al_2O_3), óxido férrico (Fe_2O_3) e demais álcalis. A interação entre estes ocasiona a formação de quatro componentes principais a temperaturas da ordem de $1450\text{ }^\circ\text{C}$: silicato tricálcico ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$), silicato dicálcico ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$), aluminato tricálcico ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$) e ferro aluminato tetracálcico ($4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$), que são representados como C_3S , C_2S , C_3A e C_4AF , respectivamente. Essas simplificações na nomenclatura, apresentadas na Tabela 1, são utilizadas a fim de facilitar a identificação dos constituintes do cimento, uma vez que esses compostos são essencialmente óxidos (MEHTA; MONTEIRO, 2006; AÏTCIN, 2008).

Tabela 1 – Símbolos simplificados utilizados para escrever a composição química do cimento

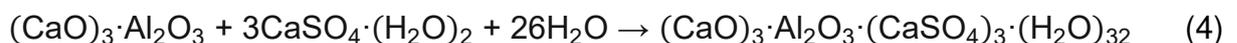
Óxido	SiO_2	CaO	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	K_2O	Na_2O	SO_3	H_2O
Símbolo	S	C	A	F	M	K	N	$\bar{\text{S}}$	H

Fonte: Adaptado de Aïtcin (2008)

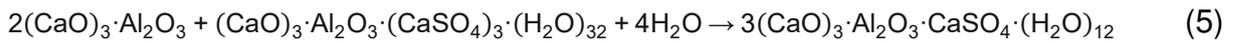
Os silicatos de cálcio (C_3S e C_2S) são responsáveis principalmente pela resistência do concreto, nas quais o C_3S compõe de 50% a 70% do clínquer, enquanto o C_2S representa de 15% a 30% da composição. As reações de hidratação destes constituintes são apresentadas nas Equações 2 e 3, respectivamente, sendo os produtos de sua hidratação o silicato de cálcio hidratado ($\text{C}_3\text{S}_2\text{H}_3$, simplificado como C-S-H) e o hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$, simplificado como CH e comumente denominado portlandita) (NEVILLE; BROOKS, 2010).



Já considerando os aluminatos de cálcio, o C_3A compõe entre 5% a 10% do volume de clínquer e o C_4AF varia entre 5% e 15%, porém estes não contribuem para a resistência, mas colaboram para o enrijecimento da pasta cimentícia nas primeiras idades devido à interação com a gipsita (sulfato de cálcio), formando o trissulfoaluminato de cálcio hidratado ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$, simplificado como $\text{C}_3\text{A}\cdot 3\bar{\text{C}}\bar{\text{S}}\text{H}_{32}$), também conhecido como etringita primária (AFt). A Equação 4 apresenta a formação da etringita (DOMONE, 2002; NEVILLE; BROOKS, 2010).



Conforme a gipsita é consumida, o aluminato tricálcico passa a reagir com a etringita formada na Equação 4, convertendo-a em monosulfoaluminato de cálcio (AFm) conforme mostrado na Equação 5. Além disso, o C₄AF também reage com a gipsita de forma análoga ao C₃A, formando compostos similares, porém de composições variáveis devido a presença do ferro. Os produtos de hidratação mais recorrentes são C₃AF·3C \bar{S} H₃₂ e C₃AF·C \bar{S} H₁₆ (DOMONE, 2002).



Estes produtos de hidratação formados proporcionam as diferentes propriedades do concreto. Neste caso, o C-S-H é o principal produto de hidratação responsável pela resistência do concreto, assim, um dos objetivos de utilizar os MCSs é buscar maximizar sua quantidade, a fim de buscar obter maiores resistências nos concretos produzidos (MEHTA; MONTEIRO, 2006).

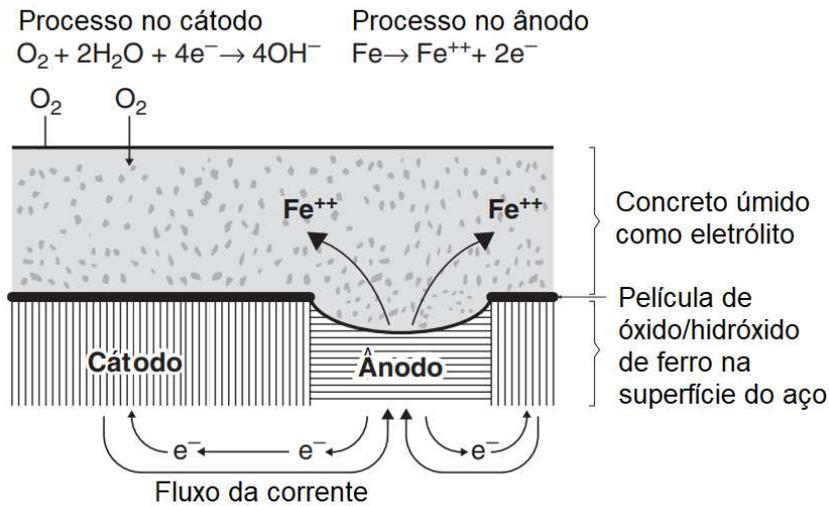
2.3 Durabilidade de elementos de concreto

A durabilidade do concreto está atrelada à sua capacidade de resistir à ação das intempéries, ao ataque químico, à abrasão e/ou demais processos de deterioração. A degradação de elementos cimentícios, em geral, envolve a penetração de água em seus poros, seja por efeitos físicos como o desgaste da superfície e o processo de fissuração ou por efeitos químicos como a lixiviação da pasta de cimento por soluções ácidas, ataques por sulfato, reação álcali-agregado e corrosão das barras de aço (MEHTA; MONTEIRO, 2006).

Dentre estas patologias, a corrosão de armaduras é uma das principais causas de degradação de estruturas reais, podendo levar ao colapso de estruturas, motivo pelos quais seus mecanismos são estudados na literatura. A corrosão das armaduras é um fenômeno eletroquímico nas quais há uma região anódica e outra catódica na superfície da barra em meio a uma solução alcalina presente nos poros do concreto, nas quais há uma progressiva redução na seção transversal das armaduras a medida em que o processo se intensifica. Deste processo há a formação de produtos expansivos que levam, além da redução na seção transversal das barras, a uma fissuração e destacamento da camada de cobrimento

(BROOMFIELD, 2007; NEVILLE; BROOKS, 2010). A Figura 1 ilustra este processo, enquanto a Figura 2 apresenta a corrosão das armaduras em um caso real.

Figura 1 – Esquema da corrosão das armaduras no concreto



Fonte: Adaptado de Mehta e Monteiro (2006)

Figura 2 – Corrosão das armaduras em uma estrutura de concreto



Fonte: Adaptado de Balestra et al. (2019)

Pesquisas tem demonstrado que a redução na seção transversal das armaduras acaba afetando as propriedades mecânicas das armaduras e, conseqüentemente da estrutura como um todo, uma vez que leva a uma redução na ductilidade e na resistência de escoamento, aumentando a concentração de tensões

na seção transversal, o que reduz o alongamento final das barras (BALESTRA et al., 2018, 2021).

Todavia, antes do início do processo corrosivo, uma nota a respeito do sistema aço-concreto deve ser feita. Neste caso, em virtude da solução alcalina presente nos poros dos concretos (pH entre 12 e 13), uma película de óxido de ferro sobre a superfície das armaduras é formada, protegendo-as da corrosão. Com pH entre 12 e 13, este filme permanece estável, contudo, devido à penetração de cloretos (ambiente marinho) e/ou CO_2 (ambiente urbano) nos poros, esta proteção é destruída e, na presença de água e oxigênio, é desencadeada a corrosão das armaduras levado aos problemas supracitados (NEVILLE; BROOKS, 2010; BALESTRA et al., 2016).

Além disso, o CO_2 presente na atmosfera penetra nos poros do concreto, reagindo com o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ para formar CaCO_3 , em um processo chamado de carbonatação, além de decompor outros componentes da matriz cimentícia. Esta reação diminui o pH do concreto para patamares inferiores à 9, sendo que a película passivante é destruída quando o pH fica abaixo de 11. A velocidade de carbonatação depende da porosidade e da umidade no interior do concreto e pode induzir à retração do elemento (NEVILLE; BROOKS, 2010).

Adições minerais proporcionam ganhos significativos nas características dos materiais cimentícios, como nas propriedades mecânicas e refinamento dos poros capilares (DELGADO et al., 2021). Desta forma, a utilização de materiais cimentícios suplementares (MCS) para contornar problemas de deterioração de concretos e argamassas já é largamente estudada, uma vez que as menores partículas desses materiais aumentam a densidade da matriz, diminuindo problemas relacionados à permeabilidade, retração e fissuração (NADEEM, 2023).

Prithviraj et al. (2022), avaliaram a substituição de 0% a 60% de cimento por alcofina, um subproduto da indústria siderúrgica originário da Índia, composto principalmente por alumina e sílica, verificando que com o aumento no teor de MCS, a permeabilidade, absorção capilar e índice de vazios diminuiu devido ao melhor empacotamento de partículas e melhor formação de C-S-H. Ademais, o traço com substituição de 30% apresentou o melhor desempenho nos ensaios de ataque por ácidos e sulfatos.

Thomas (2018) observou que a adição de teores entre 15 e 20% de cinza da casca do arroz reduz o potencial de dano ao concreto por corrosão, carbonatação,

penetração de cloretos e ataques por ácidos e por sulfatos. Além disso, com teores entre 20 e 40% há uma redução na retração autógena dos concretos e em teores de até 30% há um aumento na resistividade elétrica dos elementos. Ademais, a reação pozolânica promove o refinamento dos poros aos 28 e 91 dias de idade.

Delgado et al. (2021) analisaram parâmetros como absorção, penetração de cloretos, índice de vazios, carbonatação e resistividade em concretos e argamassas com substituição de 15% de cinza do bagaço de cana. Os autores encontraram resultados promissores, no entanto, ressaltam que estudos mais aprofundados considerando outros fatores que afetam a durabilidade dos materiais cimentícios devem ser conduzidos.

2.4 Materiais cimentícios suplementares

Vários subprodutos industriais, como cinzas volantes, sílica ativa, escória de alto-forno e escória de cobre, e subprodutos agrícolas, como cinzas do bagaço de cana-de-açúcar e da casca de arroz, vêm sendo estudados como materiais cimentícios suplementares visando substituições ao cimento e/ou agregados. O uso destes materiais pode proporcionar melhorias nas propriedades mecânicas e durabilidade, redução do custo de construção pela economia de cimento e agregados naturais, além de contribuir para a redução das emissões de CO₂ e da disposição inadequada de resíduos (THOMAS, 2018).

A NBR 16697 (ABNT, 2018b) estabelece os requisitos para a produção de cimento e substituição de clínquer por MCSs no Brasil. De acordo com a norma, podem ser substituídos de 6% a 75% do clínquer por escória de alto forno (cimentos CP II-E e CP III), de 6% a 50% por materiais pozolânicos (CP II-Z e CP IV) e de 0% a 25% por fíler calcário (material presente em todos os cimentos nacionais). Além disso, a norma também fixa o limite do teor de trióxido de enxofre (SO₃) em 4,5% em relação à massa do cimento. Neste ponto, é necessário fazer uma consideração a respeito destas adições com hidraulicidade latente, com efeito fíler e com atividade pozolânica.

Resíduo da indústria de produção do ferro gusa, a escória de alto forno pode substituir até 75% de clínquer, uma vez que possui propriedades cimentantes semelhantes ao cimento devido a sua composição química semelhante ao clínquer. As reações entre este material e a água leva a formação de produtos de hidratação

análogos àqueles formados pela hidratação do clínquer, porém ocorrem de forma mais lenta. Contudo, o hidróxido de cálcio (também chamado de portlandita) formado e a gipsita aceleram estas reações permitindo assim, o emprego da escória de alto forno em cimentos comerciais. Todavia a quantidade disponível de escória no mundo é de cerca de 5% da produção de clínquer, limitando a expansão da indústria cimenteira com este material (MEHTA; MONTEIRO, 2006; SCRIVENER, 2014).

O fíler calcário é um subproduto do processo de britagem do calcário. Sua adição à matriz cimentícia impacta na cinética da reação do cimento, aumentando a taxa de hidratação do C_3S nas primeiras idades, além de prover pontos de nucleação para a portlandita e melhorar o empacotamento das partículas na zona de transição da interface agregado-matriz devido a sua finura (efeito fíler). Ademais, a interação entre o $CaCO_3$ e o C_3A promove a formação de carboaluminatos de cálcio (ZELIĆ; JOZIĆ; KR PAN-LISICA, 2009; ALYOUSEF et al., 2023).

As adições com atividade pozolânica, ou seja, materiais compostos por sílica e alumina, sem capacidade cimentante própria, podem substituir até cerca de 30% de clínquer e reagem com a portlandita para formar silicato de cálcio hidratado a fim de potencializar as propriedades da matriz cimentícia conforme mostrado na Equação 6 (reação pozolânica). Logo, para todas as adições, há uma dependência da presença do clínquer para a ocorrência destas reações. Exemplos de materiais desse tipo são a cinza volante, a sílica ativa, o metacaulim (argila caulinítica calcinada) e as cinzas provenientes do bagaço da cana e da casca de arroz. A cinza volante é um resíduo das termoelétricas, contudo, sua disponibilidade e qualidade variam ao redor do mundo, no qual muitas vezes não são adequadas para o uso em cimento, o que também limita seu amplo uso no mercado mundial (NEVILLE; BROOKS, 2010; SCRIVENER, 2014).

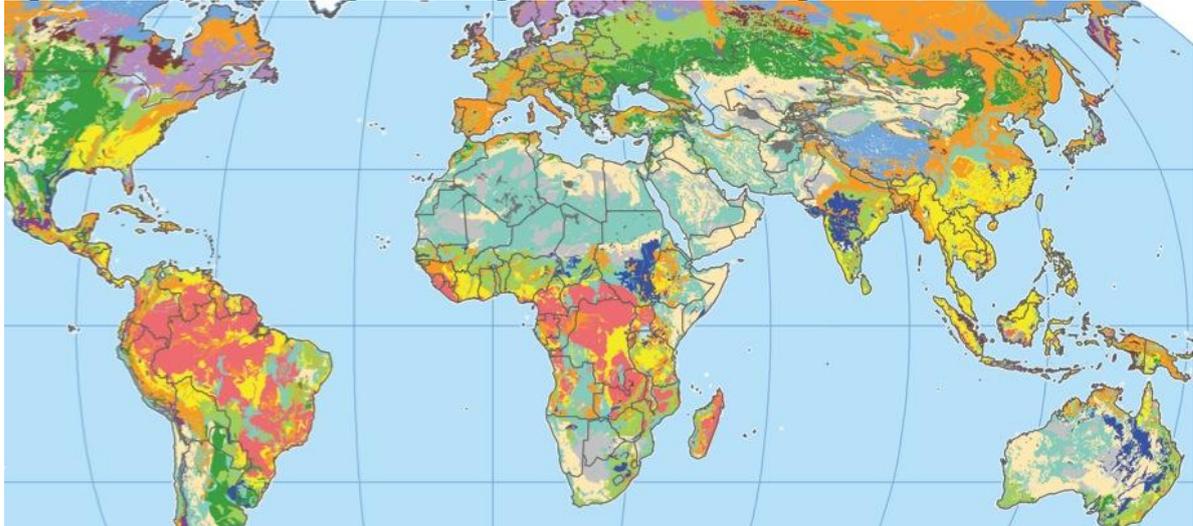


Já o metacaulim é um mineral obtido através da calcinação da argila caulinítica, a temperaturas entre 600 e 800 °C. Este processo altera a estrutura cristalina da caulinita, rearranjando os aluminatos presentes de maneira mais instável e, portanto, mais reativa. Apesar de não apresentar capacidade cimentante própria, na presença de água reage com a portlandita, hidratando os silicatos de

cálcio e alúmino-silicatos, possuindo alta reatividade pozolânica em função da presença de argilominerais na matéria-prima, das condições de calcinação e da finura do produto final (BADOGIANNIS; KAKALI; TSIVILIS, 2005).

A argila calcinada a 600 °C possui uma alta superfície específica de desidroxilação praticamente completa da caulinita e decomposição incompleta dos minerais de argila. Já a 800 °C, decompõe parcialmente a fração da argila, possui uma melhor desordem estrutural e maior superfície específica. A 925 °C a fração de argila é decomposta totalmente, com baixa superfície específica, iniciando-se a recristalização, o que diminui sua reatividade (ALUJAS et al., 2015). Estas argilas estão presentes nas mais diversas partes do mundo conforme mostrado em amarelo e verde claro na Figura 3, sendo, portanto, um material com potencial de utilização futura para a produção de cimento capaz de atender a demanda mundial.

Figura 3 – Disponibilidade global de argilas caulínicas nas regiões em amarelo e verde claro



Fonte: Scrivener (2014)

A sílica ativa, também chamada de microsíllica, é um resíduo pulverulento da fundição do ferro silício, composta por dióxido de silício amorfo (SiO_2), em teores superiores a 85%. Seu emprego no concreto provém benefícios devido ao efeito fíler, em função da dimensão das partículas, bem como da reação pozolânica com o hidróxido de cálcio, convertendo-a em C-S-H (Equação 6), promovendo uma melhoria nas propriedades mecânicas e durabilidade dos materiais cimentícios (FIDJESTØL; LEWIS, 1998; ZELIĆ; JOZIĆ; KR PAN-LISICA, 2009).

Considerando o Brasil como o maior produtor de cana-de-açúcar do mundo, a utilização da cinza do bagaço da cana (CBC) como MCS é uma alternativa

complementar ao uso de cinza volante como material pozolânico. É conhecido que a este resíduo pode ser contaminado por minerais do solo, principalmente quartzo e carbono, porém este problema pode ser contornado mediante a queima controlada e processo de recalcação, além de uma coleta mais seletiva das cinzas. Além disso, a inclusão de CBC na matriz cimentícia causa uma melhoria nas propriedades reológicas do concreto, além de aumentar a resistência à compressão em idades avançadas em função do processo mais lento de reação pozolânica (CORDEIRO et al., 2018).

Outro resíduo pozolânico largamente estudado é a cinza da casca do arroz, com teor de SiO_2 de aproximadamente 90% e índice de atividade pozolânica entre 81 e 89%. Devido ao baixo valor nutricional, a casca do arroz não é indicada para alimentação animal, além disso, devido à alta concentração de silício, sua biodegradação ocorre de maneira restrita. Desta forma, o uso das cinzas como adição à materiais cimentícios oferece uma alternativa sustentável para a disposição do resíduo, principalmente devido ao alto teor de sílica (THOMAS, 2018).

Outros tipos de resíduos com atividade pozolânica vêm sendo estudados nos últimos anos. Aksoğan, Binici e Ortlek (2016) analisaram a substituição de 2,5% e 5% de cimento por cinzas do talo de milho, cinzas do talo de trigo e cinzas do talo de girassol, verificando que os concretos com cinzas do talo de milho e trigo apresentaram resistências superiores ao concreto de referência aos 28 dias. Já Wong et al. (2022) investigaram a substituição de cimento por cinzas de descarte de jornais, com teor de substituição otimizado em 7,5%, apresentando aumento de 7,75% na resistência à compressão aos 90 dias e redução na absorção de água em 0,98% em relação ao concreto de referência.

2.5 *Limestone calcined clay cement*

O *limestone calcined clay cement* (LC^3) é um promissor aglomerante produzido através da mistura ternária entre clínquer, fíler calcário e argila calcinada, que vem sendo objeto de diferentes frentes de pesquisa. A sinergia provida pela reação pozolânica da argila, o efeito de fíler das partículas e as reações entre a alumina e o carbonato de cálcio permitem uma substituição do teor de clínquer, além de refinar a microestrutura dos compósitos cimentícios. Ademais, os processos de calcinação da argila e de britagem do calcário demandam menor energia e,

consequentemente, menor emissão de dióxido de carbono que do cimento Portland (LI; YE, 2021; SHARMA et al., 2021).

Neste ponto, o trabalho de Scrivener et al. (2018) ressalta que a emissão de CO₂ a partir do LC³ é inferior em 30% em relação ao cimento Portland e 10% em comparação à cimentos com substituição de 15% de cinza volante. Rodrigues et al. (2022) estimou a emissão de gases de efeito estufa (GEE) em diferentes misturas quaternárias de LC³, sendo que o traço de LC³ sem adições apresentou uma redução de cerca de 50% de GEE em relação ao traço de cimento Portland, enquanto nas misturas com adição de MCS demonstraram emissão de CO₂ até 15% abaixo do LC³. Outras pesquisas, como a de Sánchez Berriel et al. (2016) e Yu et al. (2021) avaliam o impacto ambiental deste aglomerante, no qual ambas concordam haver menor impacto do LC³ em relação ao cimento Portland convencional.

A composição mais comumente empregada no LC³ é de 50% de clínquer Portland, 30% de argila calcinada, 15% de calcário e 5% de gesso, entretanto, várias combinações têm sido estudadas, variando parâmetros como o teor de caulinita, a proporção entre argila calcinada e calcário, o teor de gesso, o fator e/ou composição do clínquer e a pureza do calcário (KRISHNAN; BISHNOI, 2020).

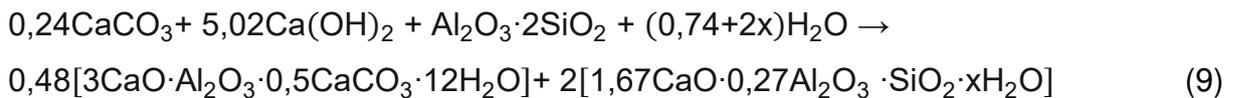
Analogamente ao cimento Portland, a hidratação dos silicatos C₃S e C₂S formam os subprodutos C-S-H e CH no LC³, em que a interação entre a argila calcinada e a portlandita desencadeia reações pozolânicas, formando o C-S-H secundário (BARBALHO; SILVA; RÉGO, 2020).

A presença da calcita (CaCO₃), forma compostos denominados carboaluminatos ao reagir com a alumina adicional provida pela argila calcinada, havendo um aumento desses produtos de hidratação conforme o aumento do teor de caulinita. O hemicarboaluminato (3CaO·Al₂O₃·0,5CaCO₃·12H₂O) é uma fase metaestável, sendo o monocarboaluminato (3CaO·Al₂O₃·CaCO₃·12H₂O) a fase estável final, conforme Equações 7 e 8 (AVET et al., 2016).

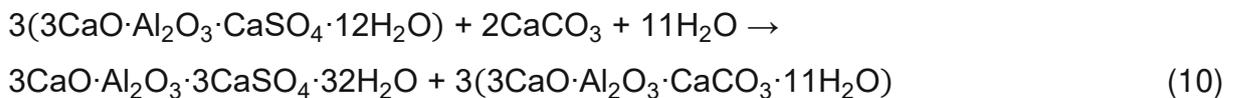


Além disso, as fontes de alumina e sílica, durante a hidratação dos compostos cimentícios, formam um gel de alumino-silicato de cálcio hidratado (também chamado de C-A-S-H), conforme Equação 9, cuja morfologia se altera em

idades avançadas, pois possui composições e propriedades variáveis, uma vez que dependem da quantidade de caulinita presente na argila e a temperatura de hidratação. Outrossim, sugere-se que parte do sulfato é absorvido pelo C-A-S-H, sobretudo em cura com temperaturas elevadas, influenciando a quantidade de alumina que reage para formar os carboaluminatos (KRISHNAN; EMMANUEL; BISHNOI, 2019; SHARMA et al., 2021; ZHU; RICHARDSON, 2023).



Foi observado por Wang et al. (2021) que há uma redução de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ entre 35% a 70%, conforme a substituição de clínquer por metacaulim e fíler aumentam. Além disso, a mistura de argila calcinada e fíler calcário inibem a conversão de etringita em monossulfoaluminato, promovendo a formação de carboaluminatos, conforme a Equação 10.



Maraghechi et al. (2018) verificaram que quando utilizadas argilas com teor de caulinita de 40% ou superior, a resistência à compressão do concreto de LC^3 assemelha-se a do concreto convencional. Deste modo, a proporção adequada é de 40% a 60%, uma vez que as propriedades pozolânicas das argilas estão ligadas ao teor de caulinita a ser convertida em metacaulim através do processo de calcinação, já que a quantidade de caulinita, temperatura de calcinação e módulo de finura da argila calcinada influenciam diretamente nas propriedades mecânicas dos cimentos. Isso demonstra outro ponto positivo no uso do metacaulim, uma vez que não é necessário encontrar jazidas de argilas caulíníticas puras para exploração (AVET; SCRIVENER, 2018; SCRIVENER et al., 2019; RODRIGUES et al., 2022).

De acordo com Antoni et al. (2012), o metacaulim apresenta um pico de calor nas primeiras 24 h (entre 4 a 6 mW/g de cimento) superior ao do cimento Portland (entre 2 a 3 mW/g de cimento), devido à hidratação dos aluminatos, aumentando em intensidade conforme há um aumento na substituição de clínquer. Foi verificado pelos autores que os picos com maior adição de metacaulim

apresentavam menores níveis de sulfatos, assim, correções da ordem de 1,5% e 3,0% de gipsita às misturas foram executadas. Os autores observaram que esta adição extra atenuou os picos de calor para cerca de 4,5 mW/g de cimento e 3,5 mW/g de cimento, respectivamente. Além disso, houve um acréscimo de resistência à compressão nas primeiras 24 h de 44% da resistência do concreto de referência para 69% e 64%, com desempenhos semelhantes aos 7 e 28 dias.

2.5.1 Propriedades reológicas

Os cimentos LC³ em geral apresentam maior finura e área de superfície específica devido ao uso de argilas calcinadas, que possuem grande influência nas propriedades reológicas dos materiais cimentícios, o que resulta no aumento da tensão de cisalhamento e da viscosidade, bem como na diminuição da fluidez e, conseqüentemente, uma maior demanda de água (MUZENDA et al., 2020; SILVA; MALACARNE; KIRCHHEIM, 2020). Vance et al. (2013) e Muzenda et al. (2020) mencionam que o uso de metacaulim provoca o aumento das forças de coesão entre as partículas, o que acarreta na elevação da tensão de escoamento e da tixotropia das pastas, tornando mais complicada a dispersão da matriz.

A tixotropia da pasta de LC³ é influenciada principalmente pela flocculação das partículas de argila calcinada, que possuem carga superficial negativa, alta afinidade por água e estrutura lamelar. Esses fatores reduzem a trabalhabilidade e aumentam o acúmulo estrutural da pasta. Assim, as propriedades reológicas de pastas de LC³ podem ser melhoradas ajustando-se o teor e o tipo de argila calcinada, bem como usando aditivos adequados (HOU et al., 2021). Deste modo, a aplicação de aditivos superplastificantes é essencial para que se possa obter as condições de trabalhabilidade adequadas (DIAS et al., 2022).

Zaribaf, Uzal e Kurtis (2015) analisaram a influência de quatro superplastificantes, sendo estes à base de éter policarboxilato (PCE), lignossulfonato de sódio, naftaleno formaldeído (PNS) e sulfonato de polimelamina (PMS), a pastas cimentícias com substituição de 10% a 40% de cimento por metacaulim. Para as pastas com teor de 30% de metacaulim, a fim de obter fluidez semelhante à pasta de referência foi necessária uma quantidade acima do limite estabelecido pelos fabricantes dos aditivos de lignossulfonato e PNS e abaixo do limite do fabricante para os superplastificante PMS e PCE. Já em relação ao tempo de pega, a pasta com PCE apresentou tempo de pega inicial próximo a 225 minutos,

enquanto as pastas de referência e PMS e PNS obtiveram tempos de pega inicial próximos a 150 minutos. A pasta com superplastificante à base de lignossulfonato de sódio não apresentou trabalhabilidade suficiente para quantificar o tempo de pega. Assim, os autores indicaram que os aditivos superplastificantes que mais se adequam quando se trabalha com argilas calcinadas são à base de éter policarboxilato, o que corrobora com Zunino e Scrivener (2022), que fixam uma dosagem de até 0,75% do aditivo à base de PCE em relação à massa total de ligante. Balestra et al. (2025) avaliou as propriedades frescas de pastas com LC³, onde consumos de superplastificante entre 0,4 e 1,8% foram verificados para misturas com LC³.

2.5.2 Propriedades mecânicas

A concentração de caulinita nas argilas é um dos fatores que impactam na resistência à compressão de argamassas e concretos produzidos com cimento LC³ (DIAS et al., 2022). Sendo assim, Antoni et al. (2012) avaliou argamassas com substituição de 15%, 30%, 45% e 60% de clínquer por misturas de metacaulim e calcário numa proporção de 2:1, analisando a resistência à compressão aos 1, 7, 28 e 90 dias. O traço com 15% de substituição apresentou resistência superior à argamassa de referência, enquanto as misturas com 30% e 45% apresentaram resistência superior aos 7 e 28 dias. A argamassa com 60% de substituição exibiu 93% da resistência à compressão aos 28 dias em relação ao traço de referência.

Dhandapani et al. (2018) compararam a resistência à compressão de duas misturas de concreto contendo cimento Portland, cinza volante e LC³, com relação água/ligante de 0,4 e 0,6. Os autores concluíram que os traços de cimento Portland e LC³ mostraram uma resistência à compressão semelhante, sendo superior às misturas com cinza volante.

Du e Pang (2020) analisaram pastas de cimento com relação água/ligante de 0,3 substituindo o cimento Portland por argila calcinada e calcário. Observou-se maior calor acumulado e retração química nas primeiras idades conforme o aumento do teor de argila calcinada devido ao efeito fíler e às reações pozolânicas.

Barbalho, Silva e Rêgo (2020) notaram que a resistência à compressão em argamassas com substituição de 35%, 40% e 45% de clínquer por misturas com proporção de argila e fíler nas proporções de 2:1, 3:1 e 4:1, apresentaram desempenho superior ao da argamassa de referência com cimento Portland.

Todavia, nas primeiras idades esse desempenho é inversamente proporcional, uma vez que a formação de carboaluminatos e C-S-H secundário ocorrem em idades mais avançadas devido a necessidade de Portlandita produzida a partir da hidratação do clínquer. Além disso, observaram que o ponto de inflexão ocorre em torno de 7 dias, indicando a formação de carboaluminatos nesse período, conforme observado por Antoni et al. (2012).

Arruda Junior e Barata (2022), analisaram argamassas com substituição de 50% e 65% de clínquer e proporções de argila calcinada e calcário de 2:1, 1,5:1 e 1:1. Para os traços com substituição de 50%, independentemente da proporção de argila e calcário, a resistência à compressão foi superior entre 10% e 40% em relação às argamassas de referência. No entanto, para os traços com substituição de 65%, a mistura 2:1 igualou-se às argamassas de referência aos 7 dias, enquanto as demais proporções apenas aproximaram-se da resistência à compressão do traço de referência.

2.5.3 Durabilidade de elementos de LC³

Na subseção 2.3 foram discutidos os fatores que influenciam na durabilidade dos concretos. A seguir, será comentada a interação entre esses fatores e a formulação do LC³.

A microestrutura refinada devido ao maior teor de etringita e carboaluminatos presente no LC³ resulta em uma matriz cimentícia de menor permeabilidade, o que promove uma redução na sorção capilar, na penetração de íons de cloretos e um aumento na resistividade do concreto, conferindo maior durabilidade aos elementos cimentícios. A formação das fases AFm se intensificam até os 7 dias, o que confere um refinamento da microestrutura precoce do LC³ comparado a outros cimentos pozolânicos, que ocorrem aos 28 dias, tornando-o menos suscetível à redução da vida útil por processos de cura inadequada. Além disso, o maior teor de alumina tende a reter mais cloretos (cloretos combinados), deixando menos íons livres para penetrar nos poros do concreto e destruir a camada passivante que protege as armaduras. Todavia alguns resultados sobre o LC³ mostram que há apenas um pequeno aumento na retenção de cloretos (SHARMA et al., 2021).

O baixo teor de clínquer pode afetar o pH da solução alcalina presente nos poros do concreto, o que afeta a estabilidade da película passivante da armadura,

podendo assim, demonstrar maior fragilidade à corrosão das mesmas (RODRIGUES et al., 2022). Avet e Scrivener (2018) indicaram que para concretos produzidos com cimento Portland o pH era cerca de 13,8 enquanto concretos com LC³ apresentavam pH da solução nos poros do concreto de aproximadamente 13,2. Deste modo, segundo Pillai et al. (2019), o processo de corrosão pode começar com concentrações de cloretos inferiores que em outros concretos feitos com cimento Portland convencional. No entanto, a migração mais lenta da umidade e a maior resistividade iônica do concreto de LC³ podem indicar uma menor taxa de corrosão. Por outro lado, em condições saturadas a redução do pH pode levar a uma maior taxa de corrosão em concretos de LC³.

Todavia, foi apontado por Tino Balestra et al. (2023) que a disponibilidade limitada de portlandita é ainda um problema, uma vez que a ausência de cálcio para reagir com o CO₂ também é um fator a ser considerado no que diz respeito à durabilidade, visto que as frentes de penetração do CO₂ podem ser maiores em concretos com LC³.

2.5.4 Aglomerantes de misturas quaternárias

Nos últimos anos pesquisas com misturas quaternárias têm sido desenvolvidas na literatura, entretanto, poucas acabam tratando do LC³. Trabalhos como o de Wang et al. (2021) que visava maximizar a eficiência da mistura ao analisar a sinergia entre a argila calcinada, o calcário e a escória e do de Dixit et al. (2021) que buscava melhorar a trabalhabilidade do LC³ incorporando cinza volante abriram uma vertente que, considerando as necessidades da indústria brasileira, carecem de mais estudos.

Wang et al. (2021a) analisaram a interação entre a escória de alto forno e o LC³. Para isto, foram produzidas argamassas com substituição de 20% e 40% do clínquer por escória e, então, substituído 20%, 30% e 40% do cimento por argila calcinada e calcário, numa proporção de 2:1. Foi observado que a adição do LC³ apresentou melhora nas resistências à compressão e à flexão com o mesmo teor de clínquer. Com a diminuição de clínquer, as misturas com 20% e 30% de LC³ são similares ao cimento com escória em relação à resistência à compressão, enquanto a resistência à flexão aumenta conforme o acréscimo da substituição de cimento.

Dixit et al. (2021) observaram a interação entre o LC³ e a cinza volante, comparando concretos com substituição e 40% e 60% de clínquer por misturas com

3:1 (uma com argila:calcário e outra com cinza volante:calcário) e 2:1:1 (argila:calcário:cinza). Constatou-se uma melhora na trabalhabilidade e nos parâmetros reológicos, com tensão de escoamento dinâmico e viscosidade plástica 10% menores nas misturas com pozolana que no LC³. Os concretos foram monitorados por 1000 dias e, no tocante à resistência à compressão, as misturas com 40% apresentaram desempenho semelhante ao concreto convencional, ao passo que foi observado um decréscimo de 30% de resistência para as misturas de 60%. Além disso, o coeficiente de difusão de cloretos foi de cerca de 1×10^{-12} m²/s para todas as misturas de LC³ revelando uma maior resistência à penetração de íons cloreto que no concreto convencional, com $28,9 \times 10^{-12}$ m²/s.

Rodrigues et al. (2022) compararam diferentes misturas de LC³ empregando escória, cinza volante e duas combinações de ambas (com 5% e 10% de cada). Foi observado que a mistura contendo apenas escória apresentou resistência semelhante ao LC³ aos 7 e 28 dias, enquanto as demais mostraram resultados inferiores. Todavia, aos 91 e 365 dias, todas as misturas exibiram resistências superiores. Além disso, foram estimadas as emissões de gases de efeito estufa para cada mistura, sendo que a combinação de escória e pozolana permitiu uma redução de 21% de emissão em relação ao LC³.

Tino Balestra et al. (2023) avaliaram o comportamento do LC³ com diferentes materiais pozolânicos. Para tanto, foram moldados concretos com 50% de substituição de clínquer por argila e fíler numa proporção de 2:1 além da substituição 10% por pozolanas. Verificou-se que houve uma redução de 20% a 45% da resistência à compressão em relação ao concreto de referência com cimento Portland devido a uma competição entre a argila calcinada e os materiais pozolânicos para reagir com a portlandita disponível. Além disso, os autores observaram que a presença de MCS contribuiu para um aumento de aproximadamente 25% da resistividade elétrica volumétrica, o que por um lado é benéfico quanto a durabilidade de estruturas de concreto. Entretanto, devido ao consumo de portlandita, as misturas quaternárias não foram capazes de reagir com CO₂ que penetrou os poros do concreto durante ensaios acelerados, o que acarretaria problemas devido à baixa capacidade de proteção às armaduras.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados os materiais e métodos que foram utilizados neste trabalho. Deve-se pontuar que devido às dificuldades em se obter Clínquer Portland, o Cimento Portland CP V-ARI foi utilizado tendo em vista sua composição química ser majoritariamente composta por clínquer e gesso. Tal situação é análoga aos trabalhos apresentados por Barbalho, Silva e Rêgo (2020), Rodrigues et al. (2022) e Tino Balestra et al. (2023).

3.1 Materiais

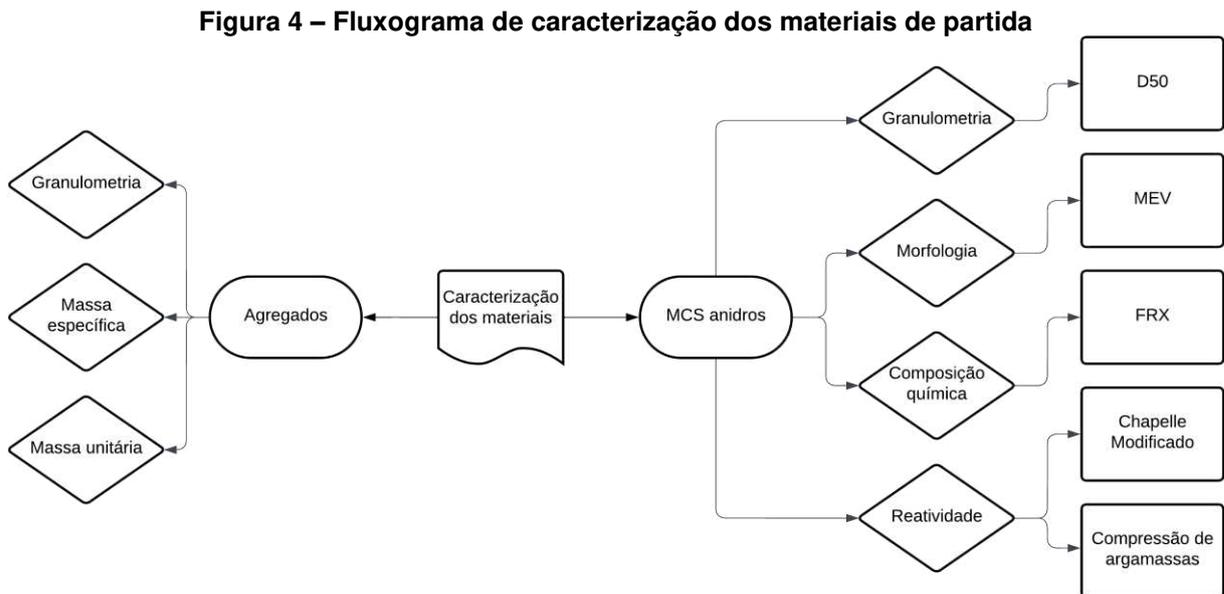
Os materiais utilizados nesta pesquisa foram:

- Cimento Portland de alta resistência inicial (CP V-ARI), composto por até 90% de clínquer, 10% de gesso e 10% de fíler calcário;
- Cimento Portland composto com material pozolânico (CP II-Z), com cerca de 6% a 14% de adição de pozolana;
- Cimento Portland pozolânico (CP IV), com cerca de 15% a 50% de adição de pozolana;
- Areia de quartzo com dimensão máxima característica de 1,19 mm oriunda do Rio Paraná;
- Rocha basáltica britada com dimensão máxima característica igual a 9,5 mm (brita nº 0);
- Argila calcinada com teor de caulinita de 60%, também utilizada por Tino Balestra et al. (2023);
- Microssílica proveniente da fabricação de ligas ferro-silício;
- Cinza volante proveniente da queima de carvão em termoelétricas de Santa Catarina;
- Cinza do bagaço de cana fornecida por uma Cooperativa Agrícola do norte do Paraná;
- Aditivo superplastificante à base de éter policarboxilato.

3.2 Métodos

3.2.1 Caracterização das matérias-primas

Na Figura 4 é apresentado um fluxograma contendo os ensaios de caracterização dos materiais.



Fonte: Autoria própria (2024)

A fim de determinar a distribuição granulométrica, teor de material pulverulento, massa específica, massa unitária, os agregados foram submetidos a ensaios de caracterização conforme regulamentam as normas relacionadas na Tabela 2.

Tabela 2 – Normas para caracterização de agregados

Norma	Finalidade do ensaio
NBR 7211 (ABNT, 2022b)	Especificação dos agregados para concreto
NBR 16915 (ABNT, 2021a)	Amostragem
NBR 16916 (ABNT, 2021b)	Determinação da densidade e da absorção de água do agregado miúdo
NBR 16917 (ABNT, 2021c)	Determinação da densidade e da absorção de água do agregado graúdo
NBR 16972 (ABNT, 2021d)	Determinação da massa unitária e do índice de vazios
NBR 16973 (ABNT, 2021e)	Determinação do material pulverulento
NBR 17054 (ABNT, 2022a)	Determinação da composição granulométrica

Fonte: Autoria própria (2024)

A granulometria dos materiais cimentícios foi mensurada utilizando um analisador de distribuição de tamanho de partícula por espalhamento de laser Horiba modelo LA-960.

Além disso, foi realizada a microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos MCS utilizando um microscópio eletrônico de varredura (LEO 1.450VP) de forma a observar a morfologia das partículas, para avaliar sua influência nas propriedades do concreto tanto no estado fresco, quanto no estado endurecido. Para tanto, foram utilizadas diferentes ampliações, variando entre 524 x a 16,3 kx, com escalas variando entre 5 μm e 200 μm .

A fim de determinar a composição química dos materiais cimentícios suplementares, as adições anidras em pó, passantes pela peneira nº 200 (com abertura de malha de 0,075 mm) foram dosadas em amostra prensada, na calibração STD-1 (Standardless), relativa à análise sem padrões dos elementos químicos compreendidos entre o flúor e o urânio, em espectrômetro de fluorescência de raios X, marca Malvern Panalytical, modelo Zetium. Os valores foram normalizados a 100%. A Perda ao Fogo (PF) foi realizada a 1.020°C por 2h a fim de eliminar materiais orgânicos.

Devido à variedade dos tipos de resíduos, bem como suas diferentes origens, é preciso verificar se as adições possuem atividade pozolânica, de maneira evitar materiais com pouca ou nenhuma efetividade. Deste modo, a NBR 15895 (ABNT, 2010) estabelece os procedimentos por meio do método Chapelle modificado.

O ensaio consiste em adicionar $1,0000 \pm 0,0010$ g do material pozolânico e $2,000 \pm 0,0010$ g de óxido de cálcio (CaO), secos e pulverizados, em um Erlenmeyer de 500,0 mL contendo 250,0 mL de água destilada. Após fechar o frasco hermeticamente, este deve ser aquecido em banho-maria à temperatura de 90 ± 5 °C, sob agitação por 16 ± 1 hora.

Após, deve-se acrescentar 250,0 mL de uma solução aquosa de sacarose ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) com concentração de $240,0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, mantido sob agitação por 15 minutos, filtrando a nova solução em seguida. Por fim, deve-se pipetar 50 mL da solução e titular com uma solução de $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de ácido clorídrico (HCl), utilizando como indicador uma solução de fenolftaleína com concentração de $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. Além disso, é preciso realizar este procedimento para o ensaio em branco, ou seja, o mesmo ensaio sem a presença do material pozolânico.

O índice de atividade pozolânica corresponde ao teor de hidróxido de cálcio fixado, em miligramas (mg) de Ca(OH)_2 por grama de material, sendo calculado pela Equação 11, e o ensaio realizado em triplicata.

$$I_{\text{Ca(OH)}_2} = \frac{28 \cdot (V_3 - V_2) \cdot F_c}{m_2} \cdot 1,32 \quad (11)$$

Em que:

$I_{\text{Ca(OH)}_2}$ é o índice de atividade pozolânica, em mg;

m_2 é a massa de material pozolânico, em g;

V_2 é o volume de HCl 0,1 mol·L⁻¹ consumido no ensaio com a amostra, em mL;

V_3 é o volume de HCl 0,1 mol·L⁻¹ consumido no ensaio em branco, em mL;

F_c é o fator de correção do HCl para uma concentração de 0,1 mol·L⁻¹;

1,32 é a relação molecular de $\text{Ca(OH)}_2/\text{CaO}$.

Outro método para determinar a reatividade de materiais pozolânicos é normatizado pela NBR 5752 (ABNT, 2014), é por meio da resistência à compressão de argamassa. Para tanto, foram moldados 4 corpos de prova com 50 mm de diâmetro e 100 mm de altura, conforme a NBR 7215 (ABNT, 2019a), utilizando-se um traço de referência A e o traço B com substituição de 25% do cimento pelo material pozolânico, em massa. Na Tabela 3, são apresentadas as quantidades dos materiais em cada traço, segundo a norma para o teste de pozolanidade.

Tabela 3 – Quantidade de material, em massa, para modelagem dos corpos de prova

Material	Massa (g)	
	Argamassa A	Argamassa B
Cimento CP II-F-32	624 ± 0,4	468 ± 0,4
Material Pozolânico	-	156 ± 0,2
Areia normal	1872	1872
Água	300 ± 0,2	300 ± 0,2

Fonte: NBR 5752 (ABNT, 2014)

Os corpos de prova foram mantidos em câmara úmida por 28 dias e sua ruptura por compressão, seguindo os procedimentos descritos na NBR 7215 (ABNT, 2019a), foi realizada numa máquina de teste universal modelo EMIC/INSTRON 2000

com capacidade de 2000 kN, com velocidade de carregamento de $0,25 \pm 0,05$ MPa·s⁻¹. O índice de desempenho é calculado pela Equação 12 e expresso em porcentagem.

$$I_{cimento} = \frac{f_{cB}}{f_{cA}} \cdot 100 \quad (12)$$

Em que:

$I_{cimento}$ é o índice de desempenho, em %;

f_{cA} é a resistência à compressão da argamassa de referência, em MPa;

f_{cB} é a resistência à compressão da argamassa com adições, em MPa.

3.2.2 Dosagem dos concretos

O Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT), propôs um método que visa a determinação experimental de um teor de argamassa ideal para o recobrimento do agregado graúdo utilizando os materiais disponíveis em obra. O método considera uma correlação entre a resistência à compressão e a relação água/cimento, utilizando-se três pontos para esboçar uma curva de correlação, sendo um traço base com proporção 1:5,0 (cimento: valor unitário de agregados), um traço rico com proporção 1:3,5 e um traço pobre com proporção 1:6,5. Para tanto, com base nas características dos agregados bem como sua forma de adensamento, pode-se obter o volume unitário de brita compactada (V_c) de acordo com o Quadro A.1, no Anexo A, e então calcular o valor unitário de brita do traço conforme a Equação 13. Em seguida, utilizando-se a Equação 14, determina-se o valor unitário de areia, a partir do valor unitário de agregados escolhido. Por fim, o teor de argamassa pode ser calculado conforme a Equação 15 (TORALLES-CARBONARI et al., 2018).

$$V_c = \frac{b}{\gamma_c} \quad (13)$$

$$m = a + b \quad (14)$$

$$\alpha = \frac{1+a}{1+m} \quad (15)$$

Em que:

V_c é o volume unitário de brita compactada

b é o valor unitário de brita do traço;

γ_c é a massa unitária compactada da brita;

m é o valor unitário de agregados, estabelecido no início;

a é o valor unitário de areia do traço;

α é o teor de argamassa.

A relação água/cimento foi dosada experimentalmente até que a mistura atingisse o abatimento de 100 mm. Sendo assim, o traço dos concretos foi de 1:2,35:2,85 (cimento:areia:brita – em massa), com relação água/cimento de 0,63 e teor de argamassa de 54%, para a produção de um concreto com resistência característica à compressão (f_{ck}) de 25 MPa. O mesmo traço foi utilizado por Tino Balestra et al. (2023).

Na Tabela 4 são identificadas as proporções, em massa, dos materiais cimentícios suplementares dos traços. Neste ponto, a escolha por utilizar um teor de MCS igual a 10% corrobora com a literatura (Dixit et al., 2021; Wang et al., 2021a; Rodrigues et al., 2022; Tino Balestra et al., 2023). Entretanto, Tino Balestra et al. (2023) pontua que há uma competição entre os materiais com atividade pozolânica para o consumo da portlandita proveniente do clínquer, havendo assim, impactos nas propriedades mecânicas e de durabilidade do concreto com LC³, assim a disponibilidade desta é um importante parâmetro para suprir as reações pozolânicas. Desta maneira, o quantitativo total entre argila calcinada e MCS foi mantido em 30%, preservando uma proporção 2:1 com o teor de fíler calcário.

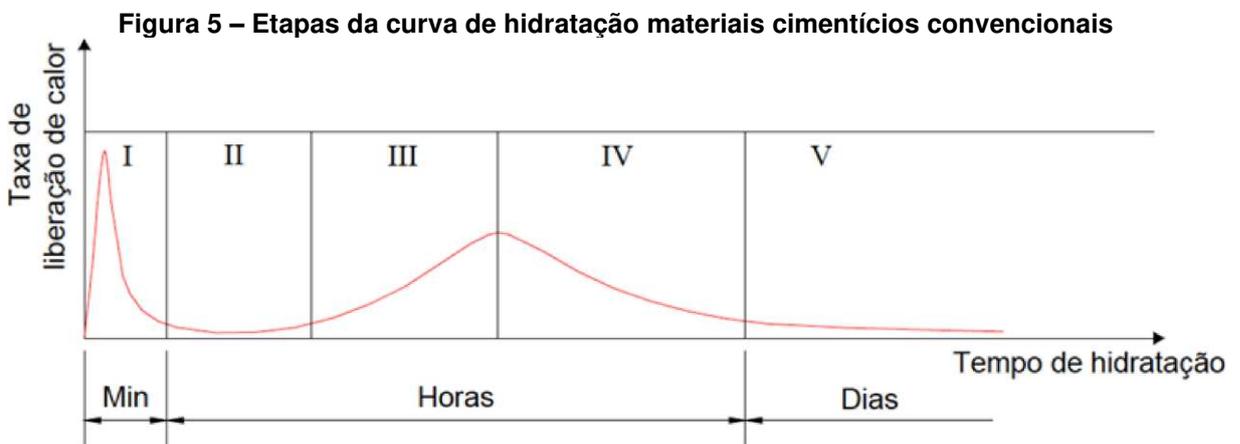
Tabela 4 – Identificação dos traços e porcentagem de MCS em massa

Traço	Cimento Portland (%)	Metacaulim (%)	Fíler Calcário (%)	MCS (%)		
				Sílica Ativa	Cinza Volante	Cinza do Bagaço de Cana
CP V-ARI	100	-	-	-	-	-
CP II-Z	100	-	-	-	-	-
CP IV	100	-	-	-	-	-
LC ³	55	30	15	-	-	-
LC ³ SA	55	20	15	10	-	-
LC ³ CV	55	20	15	-	10	-
LC ³ CBC	55	20	15	-	-	10

Fonte: Autoria própria (2024)

3.2.3 Calorimetria isotérmica

O ensaio de calorimetria isotérmica foi realizado utilizando um calorímetro de condução isotérmica Thermometric AB, modelo TAM Air (TA Instruments). Foram produzidas pastas com as proporções do aglomerante mostrados de acordo com a Tabela 4 e fator água/aglomerante igual a 0,40 e teor de aditivo superplastificante à base de éter policarboxilato de 0,60. A liberação de calor de amostras com aproximadamente 10 g foi monitorada ao longo de 72 horas, sob temperatura constante de 23 °C. Os valores de fluxo de calor e calor acumulado foram normalizados em função da massa de cimento. Na Figura 5 são demonstrados os estágios de hidratação dos materiais cimentícios.

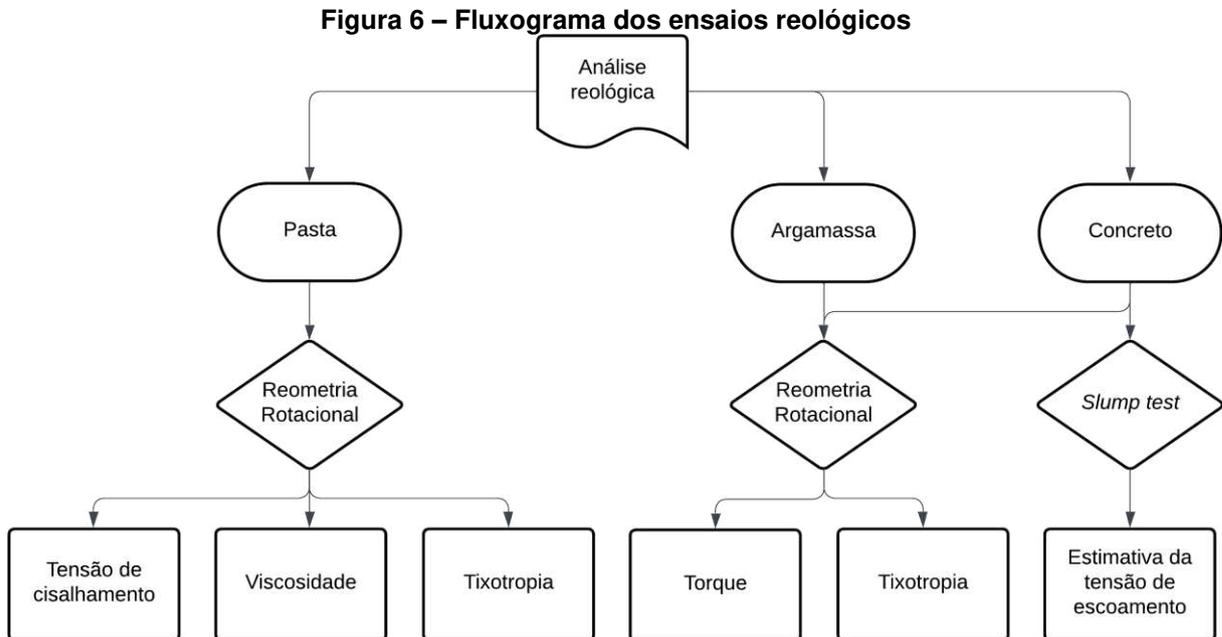


Fonte: Agostinho et al. (2020)

Nos primeiros minutos da hidratação do cimento (etapa I, denominada dissolução inicial), ocorre a rápida dissolução do C_3A e do $CaSO_4$, formando etringita, o que causa o primeiro pico de calor, bastante intenso. Segue-se um período de baixa atividade (etapa II, chamado de período de indução ou dormência), com duração de algumas horas. Na etapa III, ou aceleração, ocorre o segundo pico de calor, gerado pela reação do C_3S e do C_2S com a água, formando C-S-H e hidróxido de cálcio, momento em que ocorre a pega do cimento. A taxa de calor então diminui (etapa IV, ou desaceleração), levando a uma fase de reação lenta (etapa V), na qual a etringita (AFt) se transforma em monossulfato (AFm) (AGOSTINHO et al., 2020).

3.2.4 Ensaio de reologia

A Figura 6 apresenta os ensaios reológicos utilizados.



Fonte: Autoria própria (2024)

O comportamento reológico das pastas foi avaliado por meio do ensaio de reometria rotacional, utilizando um reômetro Haake MARS III (Thermo Fisher Scientific), com geometria tipo Vane, com diâmetro de 16 mm e altura de 22 mm. As pastas foram produzidas com as mesmas características descritas no ensaio de calorimetria. A análise foi realizada em amostras de pasta com 25 mL (aproximadamente 48 g), a uma temperatura de 23 °C e com um *gap* de 11 mm. Todas as análises iniciaram 6 min após o primeiro contato da água com as partículas de cimento. A rotina de ensaio empregada é a descrita a seguir. Inicialmente um pré-cisalhamento com duração de 30 s a uma taxa de 100 s⁻¹ foi aplicado, com o intuito de garantir a todas as pastas avaliadas um estado de referência de tensões e deformações. Após o período de descanso de 60 s, a curva de fluxo (tensão x taxa de cisalhamento) ascendente foi determinada aumentando a taxa de cisalhamento de 0,1 s⁻¹ a 100 s⁻¹ em 12 pontos distribuídos em uma escala logarítmica. Em cada ponto a taxa aplicada foi mantida por 20 s e apenas os últimos 3 s foram registrados para determinação da tensão de cisalhamento. Este procedimento visa garantir a estabilização das medições e está de acordo com o recomendado na literatura (SILVESTRO et al., 2024b). A curva de fluxo descendente

foi obtida com procedimento semelhante, variando a taxa de cisalhamento de 100 s^{-1} a $0,1 \text{ s}^{-1}$. Desta forma, o ensaio de reometria rotacional totalizou 480 s.

A tensão de escoamento dinâmica (τ_0) e viscosidade plástica (η) foram obtidas por meio do ajuste da curva de fluxo descendente através da aplicação do modelo de Herschel-Bulkley, Bingham e Bingham Modificado, conforme Equações 16 a 18, respectivamente. A área de histerese também foi calculada, correspondente à área formada entre as curvas de fluxo ascendente e descendente.

$$\tau = \tau_0 + K\dot{\gamma}^n \quad (16)$$

$$\tau = \tau_0 + \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (17)$$

$$\tau = \tau_0 + \eta \cdot \dot{\gamma} + c\dot{\gamma}^2 \quad (18)$$

Em que:

τ é a tensão de cisalhamento, em Pa;

τ_0 é a tensão de escoamento, em Pa;

η é a viscosidade plástica, em Pa·s;

$\dot{\gamma}$ é a taxa de cisalhamento, em s^{-1} ;

K é um parâmetro de consistência, adimensional;

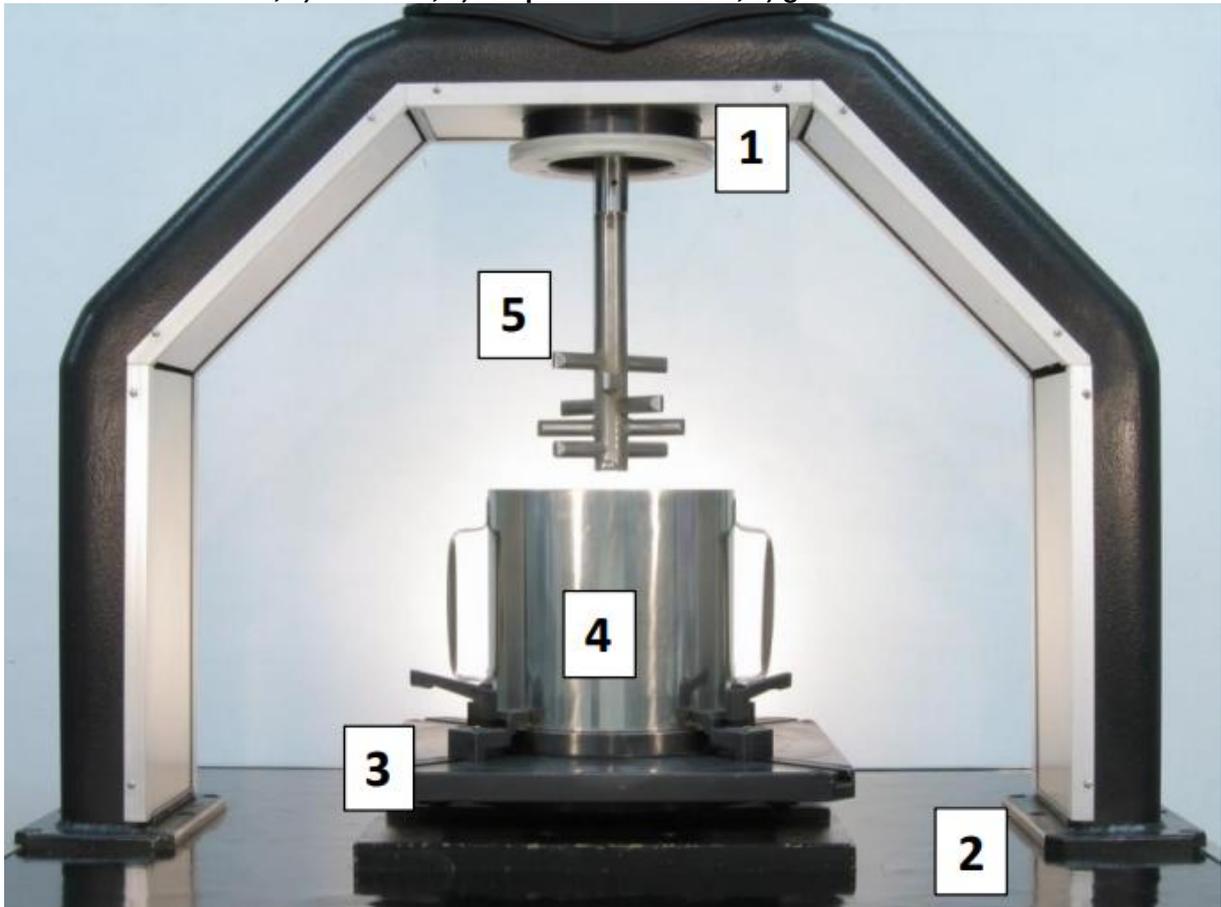
n é o índice de fluidez, adimensional;

c é uma constante de ajuste, adimensional.

A reologia de argamassas e concretos foi avaliada utilizando um reômetro rotacional do tipo planetário desenvolvido na Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (Poli-USP), como demonstrado na Figura 7, no qual são medidos os valores de torque para girar as aletas [5] acopladas ao dispositivo rotacional [1] em função da rotação empregada. A coleta e armazenamento dos dados, bem como o controle operacional do ensaio são realizados por meio de um *software*, também desenvolvido na Poli-USP.

Dois movimentos distintos são utilizados: um movimento de rotação da geometria de ensaio em torno de seu próprio eixo, no qual se refere o parâmetro de velocidade, e um movimento de translação em torno do eixo central (FRANÇA, 2012).

Figura 7 – Reômetro planetário com seus componentes: 1) dispositivo rotacional; 2) base e console; 3) elevador; 4) recipiente de ensaio; 5) geometria de mistura



Fonte: França, Cardoso e Pileggi (2013)

Para a realização do ensaio de reometria em argamassa, amostras de 4 kg foram preparadas com os materiais e colocadas numa argamassadeira planetária Hobart modelo N50, com capacidade de 5 litros, sendo adicionado o CP V-ARI com 50% da água misturada com aditivo superplastificante a base de éter policarboxilato (correspondendo a 0,15% da massa de aglomerante), misturados por 1 minuto, e em seguida a adição do metacaulim, fíler calcário, demais MCS e o restante da água e, por fim, a areia.

Após isso, a argamassa foi transferida ao reômetro para condução do ensaio de cisalhamento, em que foram realizados procedimentos conforme Cardoso (2009) no qual são aplicadas diferentes velocidades de rotação em torno do próprio eixo, variando de 6,3 a 316,3 rpm em patamares de 5 segundos num procedimento de aceleração e desaceleração similar ao realizado na reometria das pastas. Os valores de torque representativos foram coletados e utilizados para a plotagem das curvas de torque por rotação.

A preparação dos concretos se deu no recipiente de mistura do reômetro, seguindo o mesmo procedimento de mistura das argamassas. Nesta etapa foi possível obter os valores de torque necessários para a rotação das aletas conforme o concreto era misturado. Após a mistura, foi então iniciado o ciclo de cisalhamento, conforme descrito para a reometria das argamassas.

As propriedades no estado fresco também foram avaliadas por meio do ensaio de abatimento do tronco de cone (*slump test*), conforme NBR 16889 (ABNT, 2020). O *slump test* possui correlação com a análise reológica, uma vez que o abatimento pode ser utilizado para estimar a tensão de escoamento do concreto (PEREIRA; MACIEL, 2021). Desta forma, Ferraris e Larrard (1998) propuseram uma modificação na metodologia, automatizando o ensaio de maneira a minimizar erros grosseiros decorrentes do manuseio do operador. Além disso, os autores deduziram equações derivadas do modelo de Bingham modificado para a estimativa da tensão de escoamento e da viscosidade do concreto, conforme Equações 19 a 21.

$$\tau_0 = \frac{\rho}{347} \cdot (300 - S) + 212 \quad (19)$$

$$\mu_p = 1,08 \cdot 10^{-3} (S - 175) \cdot \rho T \quad 200 < S < 260 \text{ mm} \quad (20)$$

$$\mu_p = 25 \cdot 10^{-3} \rho T \quad S < 200 \text{ mm} \quad (21)$$

Em que:

τ_0 é a tensão de escoamento, em Pa;

ρ é a massa específica do concreto, em $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$;

S é o valor do abatimento, em mm;

μ_p é a viscosidade plástica, em Pa·s;

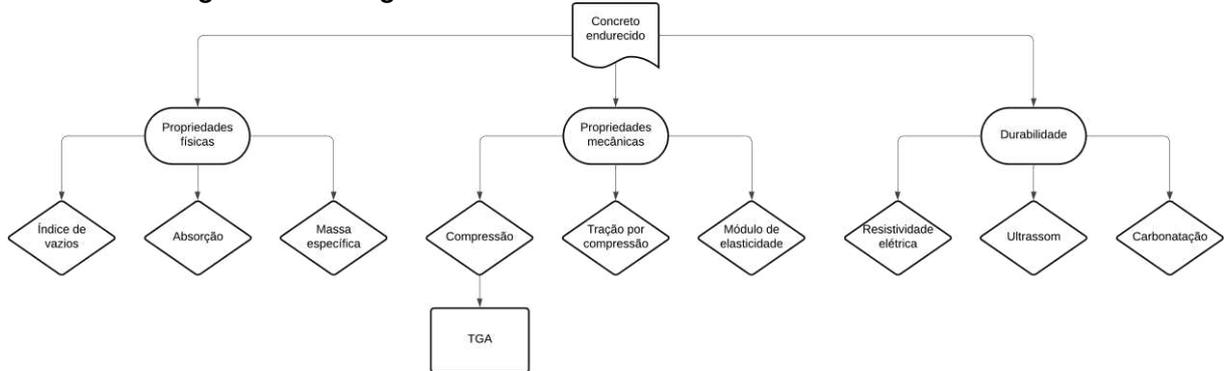
T é o tempo de abatimento parcial necessário para que o concreto assente 100 mm.

Uma vez que não foi possível realizar este ensaio de forma mecanizada, medindo-se o tempo de abatimento parcial, apenas a tensão de escoamento foi estimada.

3.2.5 Ensaio do concreto no estado endurecido

Na Figura 8 é apresentado o fluxograma dos ensaios realizados no concreto no estado endurecido.

Figura 8 – Fluxograma de ensaios realizados no concreto endurecido



Fonte: Autoria própria (2024)

Foram produzidos 32 litros de concreto, a fim de moldar 20 corpos de prova com 100 mm de diâmetro e 200 mm de altura, para cada mistura para o ensaio de compressão axial, conforme NBR 5739 (ABNT, 2018a), tração por compressão diametral, conforme NBR 7222 (ABNT, 2011), módulo de elasticidade utilizando a metodologia A, conforme NBR 8522-1 (ABNT, 2021f). Além disso, foram utilizados os mesmos corpos de prova para a determinação de massa específica, absorção e índice de vazios, conforme NBR 9778 (ABNT, 2005) bem como da resistividade elétrico-volumétrica, conforme NBR 9204 (ABNT, 2012), da velocidade de propagação de onda ultrassônica, conforme NBR 8802 (ABNT, 2019b) e para o ensaio de carbonatação acelerada, conforme procedimentos descritos no Boletim 183 (COMITÉ EURO-INTERNATIONAL DU BÉTON, 1992) e na ISO 1920-12 (INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, 2015).

Os corpos de prova foram mantidos em câmara úmida por 28 dias e sua ruptura por compressão, tração e módulo de elasticidade foi realizada numa máquina de teste universal modelo EMIC/INSTRON com capacidade de 2000 kN, com velocidade de carregamento de $0,45 \pm 0,15 \text{ MPa}\cdot\text{s}^{-1}$, para compressão, $0,05 \pm 0,02 \text{ MPa}\cdot\text{s}^{-1}$, para tração e velocidade de carregamento e descarregamento de $0,45 \pm 0,15 \text{ MPa}\cdot\text{s}^{-1}$, para módulo de elasticidade. As Equações 22 a 24 descrevem as resistências à compressão, tração por compressão diametral e módulo de elasticidade, respectivamente.

$$f_c = \frac{4F}{\pi \cdot D^2} \quad (22)$$

$$f_{ct,sp} = \frac{2F}{\pi \cdot DL} \quad (23)$$

$$E_{ci} = \frac{\sigma_b^{-0,5}}{\varepsilon_b - \varepsilon_a} \cdot 10^3 \quad (24)$$

Em que:

f_c é a resistência à compressão, aos 28 dias, do concreto, em MPa;

$f_{ct,sp}$ é a resistência à tração por compressão diametral, aos 28 dias, do concreto, em MPa;

F é a carga máxima aplicada sobre o corpo de prova, em N;

D é o diâmetro do corpo de prova, em mm;

L é o comprimento do corpo de prova, em mm;

E_{ci} é o módulo de elasticidade, aos 28 dias, do concreto, em GPa;

σ_b é a tensão maior, considerando 30% da resistência à compressão, em MPa;

0,5 é o valor da tensão básica, em MPa;

ε_b é a deformação específica do concreto sob a tensão maior;

ε_a é a deformação específica do concreto sob a tensão básica.

Após o rompimento dos corpos de prova, foram coletados cerca de 10 g dos concretos recém fraturados passante pela peneira nº 50 (com abertura de malha de 300 μ m) para ensaio termogravimetria (TGA) a fim de analisar os produtos de hidratação formados. TGA foi realizado num analisador termogravimétrico modelo Mettler-Toledo, com taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}$ C/min, utilizando atmosfera de nitrogênio de 50 mL/min, no qual as amostras em pó foram submetidas a temperaturas entre 100 $^{\circ}$ C e 900 $^{\circ}$ C. A quantificação da portlandita (CH) e da calcita (CaCO_3) foi realizada conforme as Equações 25 e 26, respectivamente, seguindo os procedimentos descritos por Lothenbach, Durdziński e de Weerdt (2018).

$$CH = \frac{WL_{Ca(OH)_2} \cdot \frac{m_{Ca(OH)_2}}{m_{H_2O}}}{m_{600^{\circ}C} \cdot (1+a/c)} \quad (25)$$

$$CaCO_3 = WL_{CaCO_3} \cdot \frac{m_{CaCO_3}}{m_{CO_2}} \quad (26)$$

Em que:

$WL_{Ca(OH)_2}$ é a perda de peso devido à evaporação da água (entre 400 °C e 600 °C), em g;

$m_{Ca(OH)_2}$ é a massa molar da portlandita, em g·mol⁻¹;

m_{H_2O} é a massa molar da água, em g·mol⁻¹;

$m_{600\text{ °C}}$ é o valor de massa medido quando a temperatura atinge 600 °C;

a/c é a relação água/cimento empregada no traço;

WL_{CaCO_3} é a perda de peso devido à decomposição da calcita em CaO e CO₂ (entre 600 °C e 800 °C), em g;

m_{CaCO_3} é a massa molar da calcita, em g·mol⁻¹;

m_{CO_2} é a massa molar do dióxido de carbono, em g·mol⁻¹.

3.2.6 Ensaio de durabilidade

Foram realizados os ensaios para a determinação da resistividade elétrico-volumétrica e da velocidade de propagação de onda ultrassônica a fim de analisar a durabilidade dos concretos estudados.

A resistividade elétrico-volumétrica pode ser utilizada como parâmetro de durabilidade em estruturas de concreto armado, uma vez que pode ser correlacionado ao risco de corrosão das armaduras, bem como ao ingresso de cloreto (BALESTRA; REICHERT; SAVARIS, 2021). O ensaio é normatizado pela NBR 9204 (ABNT, 2012), consiste em conectar o concreto a uma fonte de alimentação com tensão de 30 V de forma que a corrente passe longitudinalmente pelo corpo de prova, sendo medida em um multímetro. As bases do corpo de prova devem ser umedecidas de maneira a permitir que a corrente se espalhe por todo seu diâmetro. A resistividade elétrico-volumétrica pode ser calculada pela Equação 27. A Figura 9 mostra o esquema do ensaio.

$$\rho_V = \frac{U \cdot A}{i \cdot h} \quad (27)$$

Em que:

ρ_V é a resistividade elétrico-volumétrica, em kΩ·cm;

U é a tensão aplicada sobre o corpo de prova, em V;

A é a área da base do corpo de prova, em cm²;

i é a corrente elétrica que atravessa o corpo de prova, em mA;

h é a altura do corpo de prova, em cm.

Figura 9 – Esquema do ensaio de resistividade elétrica-volumétrica



Fonte: Autoria própria (2024)

Já o ensaio de velocidade de propagação de onda ultrassônica, cujos parâmetros são normatizados pela NBR 8802 (ABNT, 2019b), baseia-se em acoplar às bases do corpo de prova um transdutor-emissor e um transdutor receptor, conectados a um aparelho de pulso elétrico de baixa frequência ultrassônica, de forma que o pulso elétrico seja transformado em uma onda de choque com frequência de 54 kHz. Desta forma, a onda deve passar pelo concreto ao longo de seu comprimento longitudinal, medindo-se o tempo médio de propagação da onda para então, calcular a velocidade de propagação por meio da Equação 28.

$$V = \frac{L}{t} \quad (28)$$

Em que:

V é a velocidade de propagação de onda ultrassônica, em m/s;

L é o comprimento longitudinal do corpo de prova, em m;

t é o tempo decorrido desde a emissão da onda até sua recepção, em s.

Em relação à carbonatação acelerada, para garantir a máxima penetração de CO_2 , a saturação dos poros dos corpos de prova de concreto precisava ser próximas a 50%, como recomendação do Boletim 183 (COMITÉ EURO-

INTERNATIONAL DU BÉTON, 1992). Para tanto, após a moldagem e cura por 28 dias dos corpos de prova, estes foram pré-condicionados em temperatura ambiente por 20 dias, de forma a garantir o equilíbrio da umidade interna do concreto, sendo a umidade relativa de $65 \pm 5\%$, seguindo os procedimentos descritos pela norma ISO 1920-12 (INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, 2015).

Os corpos de prova foram cortados ao meio, com uma serra circular, e então colocados numa câmara de carbonatação, em que o ar do interior da câmara foi removido com uma bomba de vácuo por 20 minutos. CO₂ foi então injetado, mantendo uma pressão constante de 12 psi por 72 horas de forma a promover a penetração do gás através dos poros do concreto.

Depois de 72 horas, os corpos de prova foram removidos da câmara e rompidos por tração por compressão diametral. Uma solução de fenolftaleína foi então pulverizada sobre a superfície recém fraturada do concreto para avaliação das frentes de carbonatação, baseada na mudança de cor do indicador. A espessura carbonatada foi medida com uma régua de metal, tomando-se como base o ponto carbonatado mais profundo a partir das extremidades. Na Figura 10 é apresentada a câmara de carbonatação utilizada, bem como a pressão interna do sistema indicada no manômetro.

Figura 10 – Câmara de carbonatação



Fonte: Autoria própria (2024)

3.2.7 Análise estatística

A análise estatística foi realizada utilizando o *software* livre R (R CORE TEAM, 2024). Utilizando o pacote *agricolae* (DE MENDIBURU, 2023), foi possível realizar análise de variância (ANOVA) fator único, para os dados de resistência à compressão, no qual foi verificada se há diferença entre os grupos amostrais, mediante comparação com o valor p crítico, com nível de significância de 95%. A diferença entre os traços foi determinada usando o teste de Tukey. Além disso, foi realizado o teste de Shapiro-Wilk para verificação da distribuição dos dados.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com base nos ensaios realizados, foram obtidos os resultados a seguir. Estes resultados foram objeto das discussões apresentadas neste capítulo.

4.1 Caracterização dos materiais

Na Tabela 5 são apresentadas as propriedades físicas dos agregados, enquanto nas Tabelas Tabela 6 e Tabela 7 são mostradas as granulometrias dos agregados miúdo e graúdo, respectivamente.

Tabela 5 – Propriedades físicas dos agregados

Agregado	Diâmetro máximo característico (mm)	Módulo de finura	Massa específica (g·cm ⁻³)	Massa unitária compactada (g·cm ⁻³)
Areia	1,19	2,458	2,632	-
Brita Nº 0	9,50	-	2,983	1,388

Fonte: Autoria própria (2024)

Tabela 6 – Granulometria do agregado miúdo

Peneira (mm)	Massa retida (g)	Retido (%)	Retido acumulado (%)
4,76	0	0	0
2,38	2,7	0,54	0,5
1,19	9,1	1,83	2,4
0,59	235	47,15	49,5
0,297	225,9	45,33	94,8
0,149	22,4	4,49	99,3
Fundo	3,3	0,66	100,0

Fonte: Autoria própria (2024)

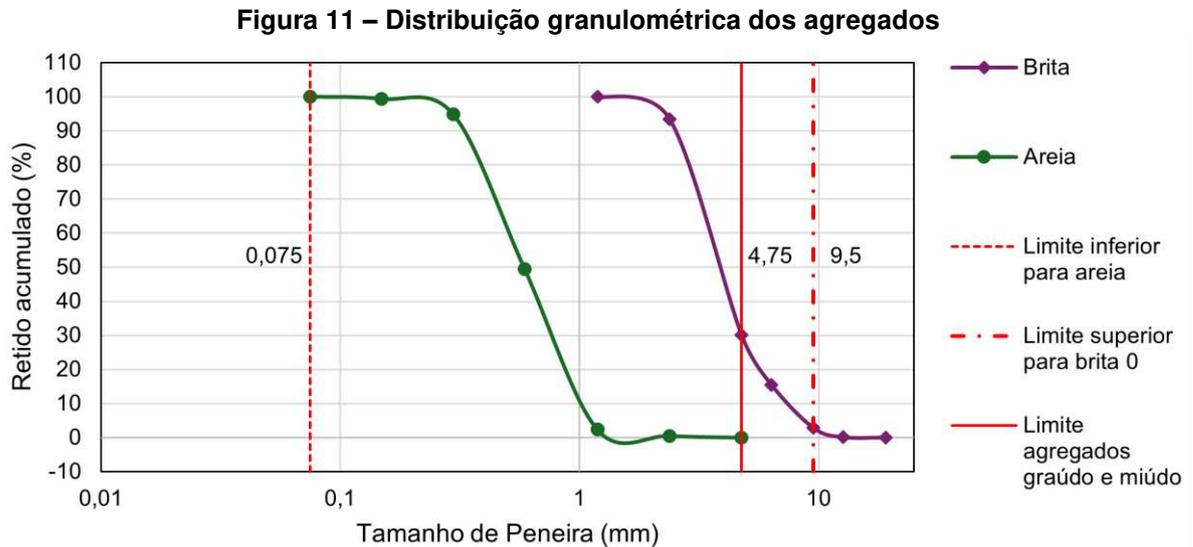
Tabela 7 – Granulometria do agregado graúdo

Peneira (mm)	Massa retida (g)	Retido (%)	Retido acumulado (%)
19,1	0	0	0
12,7	2,6	0,13	0,13
9,52	54	2,70	2,83
6,35	252,9	12,65	15,49
4,76	292,2	14,62	30,11
2,38	1265,39	63,32	93,42
Fundo	131,46	6,58	100,00

Fonte: Autoria própria (2024)

A Figura 11 ilustra a curva granulométrica dos agregados, demonstrando que a areia encontra-se dentro dos limites normativos para a produção de concretos,

enquanto as britas possuem grande quantidade de partículas abaixo do limite inferior.



Fonte: Autoria própria (2024)

Na Tabela 8 são apresentados os resultados da análise granulométrica por espalhamento a laser a fim de aferir o tamanho dos MCS, ao passo que a Figura 12 apresenta a micrografia desses materiais obtida por meio da microscopia eletrônica de varredura.

Tabela 8 – Granulometria dos materiais cimentícios

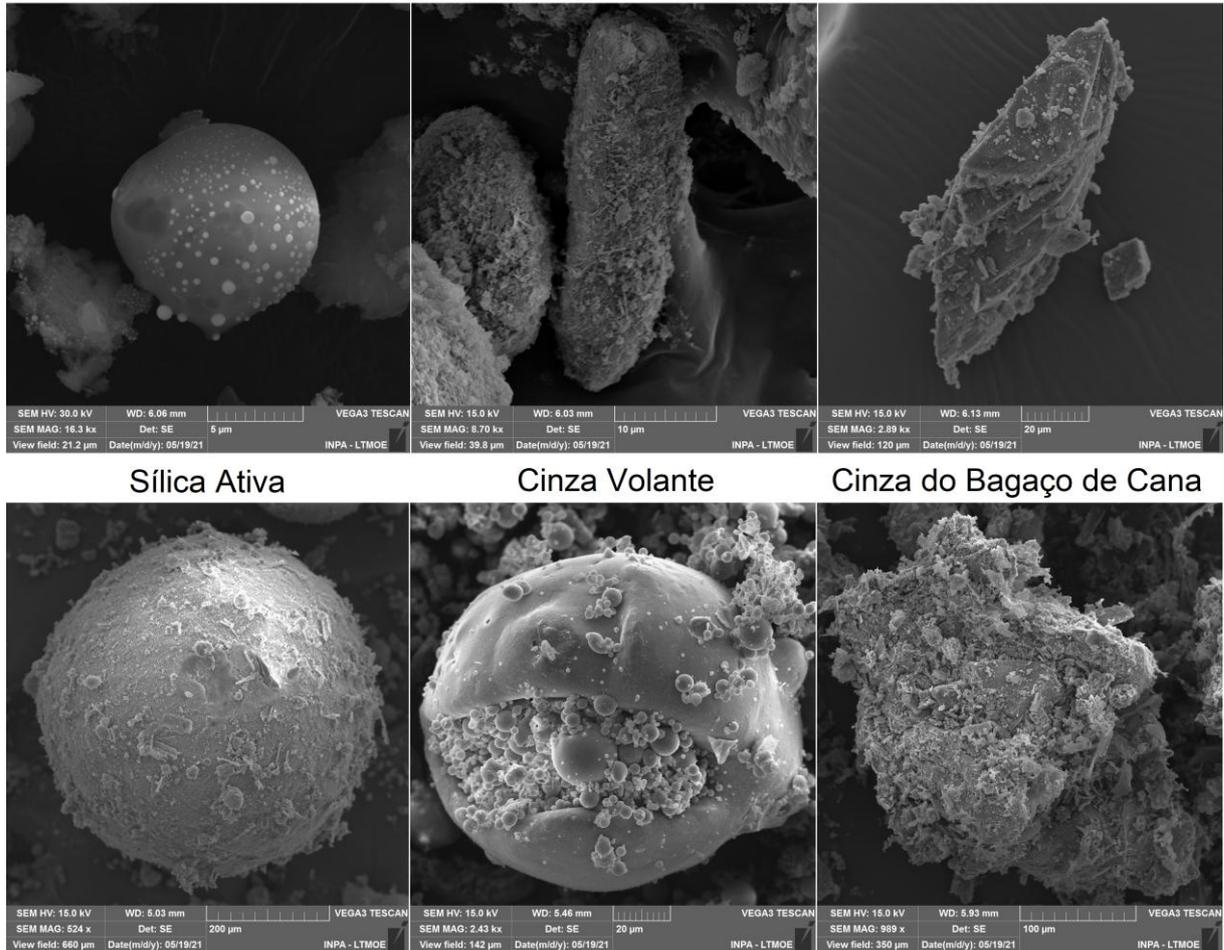
Material	CP V-ARI	Metacaulim	Fíler Calcário	Sílica Ativa	Cinza Volante	Cinza do Bagaço de Cana
D50 (µm)	13,96	22,75	17,05	173,09	52,77	237,15

Fonte: Autoria própria (2024)

Observa-se que, enquanto o cimento, a sílica ativa e a cinza volante possuem um formato esférico, o que facilita sua dispersão pela matriz cimentícia, o metacaulim e o fíler calcário possuem uma morfologia lamelar, o que tende a reduzir a fluidez dos concretos. A cinza do bagaço de cana, por outro lado, possui uma aparência irregular, sendo um intermediário entre partículas lamelares e esféricas.

É importante ressaltar que, com o intuito de analisar a morfologia das partículas, as micrografias possuem escalas diferentes, não sendo possível uma verificação granulométrica por este método.

Figura 12 – Microscopia eletrônica de varredura dos materiais cimentícios
Cimento Portland Metacaulim Fíler Calcário



Fonte: Autoria própria (2024)

O resultado da composição de óxidos por meio da espectroscopia de fluorescência de raio X é apresentado na Tabela 9.

Tabela 9 – Composição de óxidos dos MCS

Óxido	CP V-ARI	Metacaulim	Fíler Calcário	Sílica Ativa	Cinza Volante	Cinza do Bagaço de Cana
CaO	66,0	0,54	45,4	1,03	2,13	3,55
SiO ₂	15,1	61,6	2,86	86,3	56,5	38,0
Al ₂ O ₃	3,61	30,7	0,08	0,26	25,4	12,1
Fe ₂ O ₃	3,08	2,50	0,07	0,21	6,91	16,0
SO ₃	3,07	0,09	<0,01	0,28	0,64	0,16
Na ₂ O	0,09	-	-	0,21	0,56	0,07
MgO	3,14	0,24	10,6	0,44	1,07	2,97
K ₂ O	1,05	0,32	0,01	1,39	3,4	4,60
TiO ₂	0,28	2,16	0,01	0,02	1,16	2,28
P ₂ O ₅	0,15	0,04	0,03	0,23	0,09	1,61
PF	4,05	1,55	40,9	9,29	1,75	17,9

Fonte: Autoria própria (2024)

Neste caso é possível observar que o metacaulim e a cinza volante apresentam maior quantidade de sílica e alumina em sua composição. Todavia, com exceção do fíler calcário, a quantidade de óxido de cálcio presente em todos os MCS é pequena. Vale destacar ainda que dentre os MCS, a cinza volante foi a que apresentou a menor perda ao fogo, ao passo que o teor de óxido de ferro e magnésio da cinza do bagaço de cana é quase três vezes superior ao da cinza volante.

É importante destacar que a CBC apresenta o maior teor de óxido de potássio (K_2O) dentre os MCS. Em temperaturas de calcinação superiores à temperatura de dissolução do K_2O ($620\text{ }^\circ\text{C}$), a fusão superficial da cinza pode reter carbono, que não é oxidado por não estar em contato direto com o ar. Isso pode resultar em algum teor residual de carbono, mesmo em temperaturas superiores à temperatura de degradação da matéria orgânica. Além disso, o potássio acelera a cristalização da sílica amorfa, formando cristobalita, o que reduz a pozolanicidade do resíduo (KRISHNARAO; SUBRAHMANYAM; JAGADISH KUMAR, 2001; RUVIARO et al., 2023).

Na Tabela 10 são apresentados os volumes de HCl utilizados na titulação, assim como os resultados do ensaio de pozolanicidade pelo método Chapelle modificado.

Tabela 10 – Volume de HCl titulado (mL)

Amostra	Ensaio Branco	Metacaulim	Sílica Ativa	Cinza Volante	CBC	CBC Calcinação
1	65,40	57,70	37,00	52,50	64,50	60,60
2	67,20	45,00	36,80	59,70	62,00	58,00
3	69,00	50,70	35,70	60,10	59,30	58,70
Média	67,20	51,13	36,50	57,43	61,93	59,10
Desvio padrão	1,80	6,36	0,70	4,28	2,60	1,35
Variância	3,24	40,46	0,49	18,29	6,76	1,81
CV	2,68	12,44	1,92	7,45	4,20	2,28
$I_{Ca(OH)_2}$ (mg)	-	594,36	1135,24	361,23	176,42	296,73

Fonte: Autoria própria (2024)

A NBR 15895 (ABNT, 2010) não estabelece um limite mínimo para considerar o material com propriedades para reação pozolânica. Nesse sentido, a norma francesa NF P18-513 (AFNOR, 2012) considera como pozolânico o material que apresentar fixação mínima de 700 mg de $Ca(OH)_2$. Raverdy et al. (1980),

considera fixação superior a 330 mg de hidróxido de cálcio, demonstrando não haver um consenso sobre os valores mínimos. Sendo assim, os valores considerados serão utilizados para avaliação dos efeitos destes MCS nas propriedades resistentes dos concretos produzidos.

Deste modo, nota-se que a sílica ativa é altamente reativa, tanto para os parâmetros de Raverdy et al. (1980), como da NF P18-513 (AFNOR, 2012), sendo superior aos valores mínimos em 244,01% e 62,18%, respectivamente. O metacaulim possui reatividade pozolânica para os padrões de Raverdy et al. (1980), contendo pozolanicidade superior ao teor mínimo de Ca(OH)_2 em 80,11%, mas possui apenas 84,91% do valor mínimo estabelecido pela norma francesa. A cinza volante apresentou 51,60% do valor mínimo estabelecido pela norma francesa, contudo, demonstrou aceitabilidade pelos padrões de Raverdy et al. (1980), sendo superior ao mínimo em 9,46%.

A cinza do bagaço de cana não atingiu índice de atividade pozolânica conforme nenhum dos valores mínimos considerados, no entanto, é possível notar uma melhora da atividade pozolânica da CBC calcinada a 600°C por 2 horas, ainda que abaixo dos valores mínimos exigidos por norma. As propriedades da cinza do bagaço de cana são afetadas por sua contaminação por minerais do solo, como quartzo e carbono que, quando associada às condições variáveis de queima, impactam a qualidade do resíduo. Um processo seletivo de moagem e classificação pode reduzir o teor de quartzo e, conseqüentemente, aumentar a atividade pozolânica da CBC. Outro fator é alto teor de carbono, como mencionado anteriormente, que pode ser contornado mediante queima controlada ou recalcação (CORDEIRO et al., 2018). Isto pode ser notado na amostra analisada, pois, apesar de não apresentar reatividade, houve uma melhoria de 168,19% nas propriedades da CBC quando submetida ao tratamento térmico a 600 °C e atmosfera aberta, ou seja, com circulação de ar, em relação à cinza não calcinada.

Na Tabela 11 são apresentadas as resistências à compressão das argamassas, bem como os índices de desempenho do metacaulim, sílica ativa, cinza volante e cinza do bagaço de cana.

Os resultados corroboram com as observações obtidas no ensaio Chapelle modificado, em que os índices do metacaulim e da sílica ativa foram satisfatórios, enquanto as cinzas volante e do bagaço de cana apresentaram desempenho inferiores em relação ao cimento Portland.

Tabela 11 – Resistência à compressão das argamassas (MPa) e índice de desempenho (%)

Corpo de Prova	Referência	Metacaulim	Sílica Ativa	Cinza Volante	CBC
1	31,74	28,36	39,18	16,89	15,93
2	28,74	29,69	31,21	17,73	14,32
3	29,82	34,32	33,96	17,55	15,33
4	30,23	37,5	36,62	15,9	12,46
Média	30,13	32,48	35,24	17,02	14,51
Desvio Padrão	1,24	4,22	3,43	0,83	1,52
Variância	1,54	17,78	11,77	0,69	2,31
CV	4,12	12,99	9,73	4,87	10,47
$I_{cimento}$ (%)	-	107,75	116,96	56,48	48,15

Fonte: Autoria própria (2024)

Além disso, verifica-se que apesar de os teores de alumina e sílica presentes no metacaulim e na cinza volante serem bastante similares, apenas o metacaulim apresentou reatividade enquanto o desempenho da cinza volante foi bastante baixo, o que pode ser explicado pela forma em que esses óxidos estão disponíveis nos materiais.

É importante ressaltar que a NBR 16697 (ABNT, 2018b) determina um limite mínimo de 75% para que materiais pozolânicos sejam utilizados em cimentos comerciais. Desta forma, apenas o metacaulim e a sílica ativa atendem aos requisitos mínimos da norma.

4.2 Calorimetria isotérmica

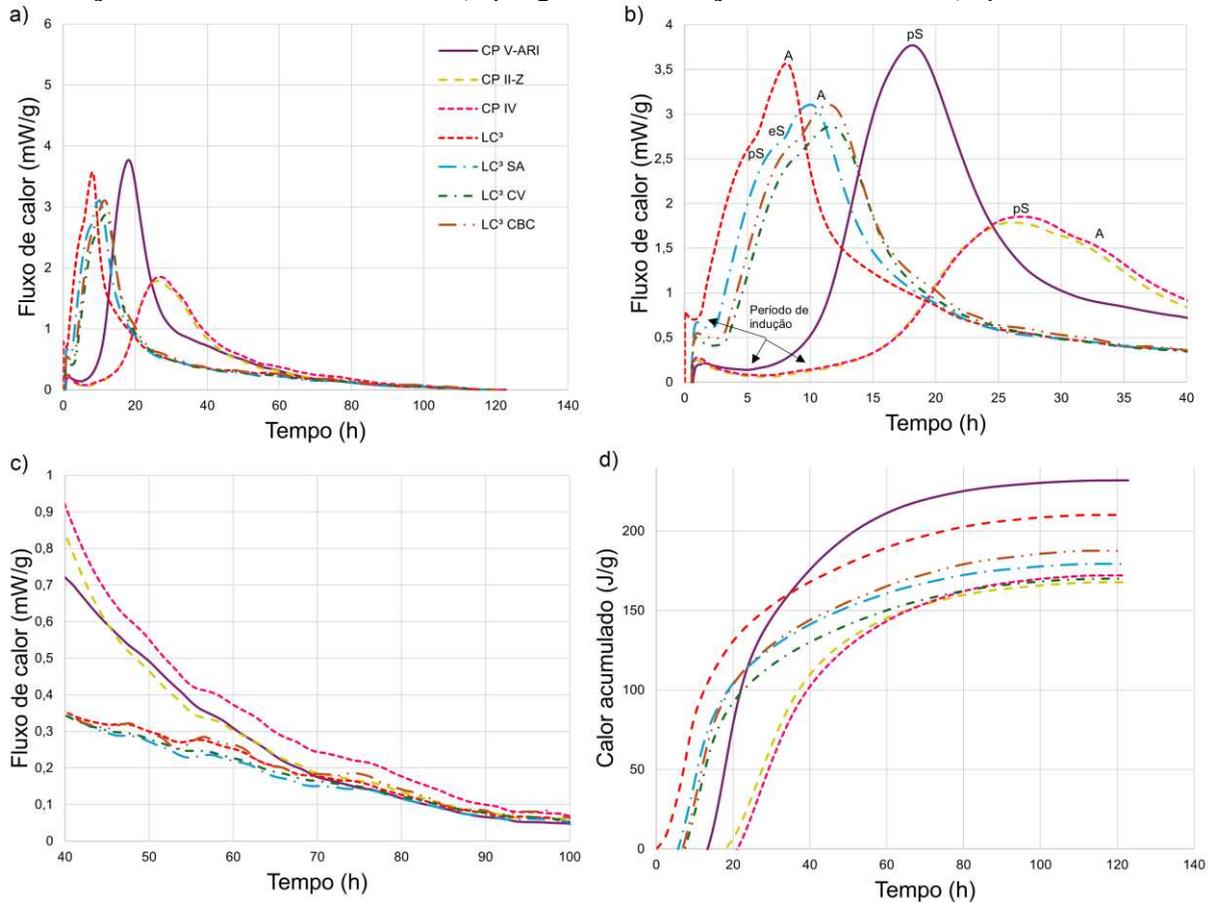
A Figura 13 apresenta as curvas de fluxo de calor e de calor acumulado, obtidas no ensaio de calorimetria isotérmica.

Pode-se observar, na Figura 13a, que o CP V-ARI apresenta o pico mais acentuado, ainda nas primeiras 24 horas, enquanto os traços CP II-Z e CP IV apresentam os menores picos, concentrando-se entre 24 e 48 horas. Esta fase, é conhecida como período de aceleração e corresponde à formação de C-S-H por conta da hidratação da alita (C_3S) e da belita (C_2S).

Quanto às pastas de LC³, a mistura ternária apresentou o maior pico, ainda que ligeiramente inferior ao traço CP V-ARI, já as misturas quaternárias, por possuir menor teor de metacaulim, apresentaram picos de calor menos pronunciados, porém bastante semelhantes entre si. Verifica-se que o traço LC³ CBC apresenta o maior pico dentre as misturas quaternárias, o que pode estar relacionado ao seu teor de

alumina, conforme Tabela 9, sendo seguido pela pasta de LC³ SA, que possui maior teor de sílica, fomentando a formação de C-S-H.

Figura 13 – Curvas calorimétricas por grama de aglomerante: a) fluxo de calor; b) região de hidratação de silicatos e aluminatos; c) região de formação das fases AFm; d) calor acumulado



Fonte: Autoria própria (2024).

A pasta LC³ CV apresenta o pico mais baixo, embora a cinza volante possua maior teor de sílica e alumina que a cinza do bagaço de cana. Isso pode ser explicado pela reatividade de ambas as cinzas, em que a cinza volante por possuir maior índice de atividade pozolânica (Tabela 10) apresenta uma maior competição com o metacaulim para reagir com a portlandita, ao passo que no sistema com cinza do bagaço de cana, por ser menos reativa, o metacaulim é priorizado na reação pozolânica, conduzindo à maior liberação de calor. Em todas as misturas os picos de calor concentram-se nas primeiras 24 horas, ocorrendo mais rapidamente que no traço CP V-ARI.

Na Figura 13b, a região denominada pS refere-se ao pico de reação dos silicatos, associados majoritariamente à hidratação do C₃S, as regiões denominadas A são referentes aos picos de reação dos aluminatos e a região denominada eS

indica o esgotamento de sulfatos. As curvas apresentam os quatro estágios típicos da hidratação de cimentos, sendo os períodos dissolução, indução, aceleração e desaceleração (SILVESTRO et al., 2024a).

Verifica-se que o período de indução é menor para todas as pastas produzidas com LC³, sobretudo para a mistura ternária, visto que neste trabalho não foi realizada nenhuma correção no teor de gipsita, uma vez que sua adição tende a estender o período de indução, bem como acentuar a taxa de hidratação do C₃S no período de aceleração (HUANG et al., 2022).

No entanto, é verificado que a substituição do metacaulim pelos MCS aumentou o período de dormência, já que, de acordo com Wang et al. (2021b), nas primeiras horas as reações pozolânicas do LC³ são mais lentas, em função da necessidade da formação da portlandita, não podendo formar hidratos abundantes para promover o endurecimento da pasta.

Conforme Shah et al. (2020) e Zunino e Scrivener (2019), após o período de indução, há uma liberação rápida do fluxo de calor devido às fases de silicato presentes no clínquer, com o pico de alumina sendo mais alto. Isto é verificado para as pastas de LC³, sendo que o pico de silicatos ocorre por volta de 5 horas para a mistura ternária e numa média de 7 horas para as misturas quaternárias. Neste período, parte do sulfato é consumido pela precipitação da etringita, indicando que o pico de aluminatos está relacionado com formação de etringita pelas reações do C₃A com íons sulfato.

O efeito fíler dos MCS podem influenciar no balanço de sulfato, no qual, principalmente pelo aumento da área de superfície específica, os íons sulfato ficam adsorvidos no C-S-H proveniente da hidratação do C₃S. O aumento na taxa de reação decorrente do efeito fíler acelera a precipitação de C-S-H, o que aumenta a quantidade de sulfato adsorvido, acelerando a ocorrência do pico de silicatos, bem como a formação de etringita (ZUNINO; SCRIVENER, 2019, 2020).

O aumento no teor de gipsita, além disso, leva a um segundo pico menor, mais largo e mais tardio nos sistemas de LC³ (ZUNINO; SCRIVENER, 2019; SILVA et al., 2024). No entanto, neste estudo não foram corrigidos os teores de gesso, o que faz com que os picos de alumina observados sejam mais agudos e ocorram mais cedo. Este comportamento é condizente com o que foi observado por Py et al. (2024) em sistemas LC³ subsulfatados, ou seja, o teor de sulfatos é insuficiente, havendo o esgotamento da gipsita antes da hidratação dos silicatos.

Na Tabela 12 são apresentados os picos de aluminato das pastas de LC³, bem como o tempo em que estes ocorreram.

Tabela 12 – Picos de aluminatos nas pastas de LC³

Pasta	LC ³	LC ³ SA	LC ³ CV	LC ³ CBC
Fluxo de calor (mW/g)	3,57	3,11	2,87	3,11
Tempo (h)	8,11	10,02	11,65	11,50

Fonte: Autoria própria (2024)

Pode-se observar que a substituição do metacaulim pela sílica ativa e pelas cinzas volante e do bagaço de cana atenuaram o pico de aluminato, uma vez que houve uma diminuição no teor de Al₂O₃ nas misturas pela substituição do metacaulim, como indicado pelo ensaio de FRX, na Tabela 9. Na Figura 13c é possível observar picos mais alongados nas curvas de fluxo de calor associados à formação das fases AFm, como o monossulfato, e os carboaluminatos, como observado na literatura (TANG et al., 2019; ZUNINO; SCRIVENER, 2021; PY et al., 2024).

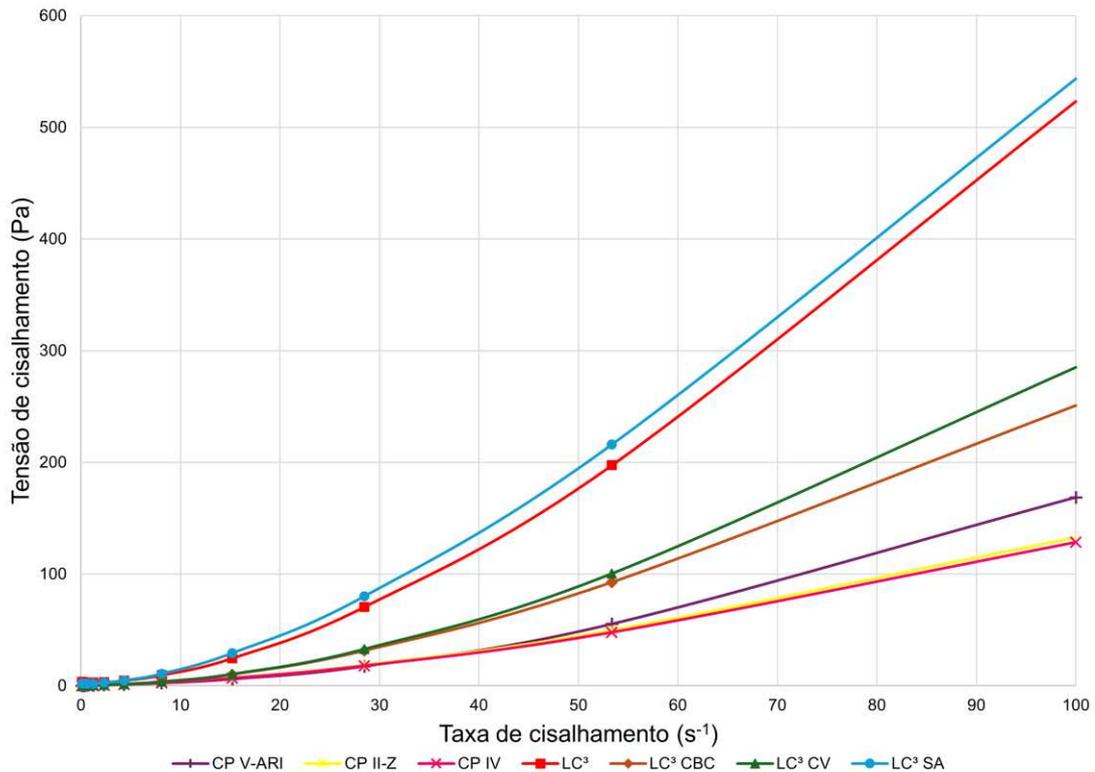
Na Figura 13d são apresentadas as curvas de calor acumulado, cuja variação relaciona-se com a atuação dos MCS nas reações de hidratação (AGOSTINHO et al., 2020). A pasta produzida com CP V-ARI apresentou a maior liberação de calor acumulado (231,89 J/g) devido à natureza fina das partículas deste cimento, ao passo o segundo maior valor observado foi para a pasta de LC³ ternária (210,13 J/g). Houve uma diminuição no calor acumulado nas pastas de LC³ quaternárias, devido à substituição do metacaulim pelos MCS, com valores de 187,55 J/g, 179,1 J/g e 170,07 para as pastas LC³ CBC, LC³ SA e LC³ CV, respectivamente. Os cimentos CP II-Z e CP IV obtiveram valores de calor acumulado de 167,78 J/g e 172,09 J/g, respectivamente.

4.3 Reologia das misturas

4.3.1 Reologia das pastas

Na Figura 14 são apresentadas as curvas de fluxo descendentes para valores de tensão de cisalhamento e na Figura 15 os valores de viscosidade durante os primeiros 480 segundos de hidratação obtidas no ensaio de reometria rotacional das pastas.

Figura 14 – Curvas descendentes da tensão de cisalhamento das pastas

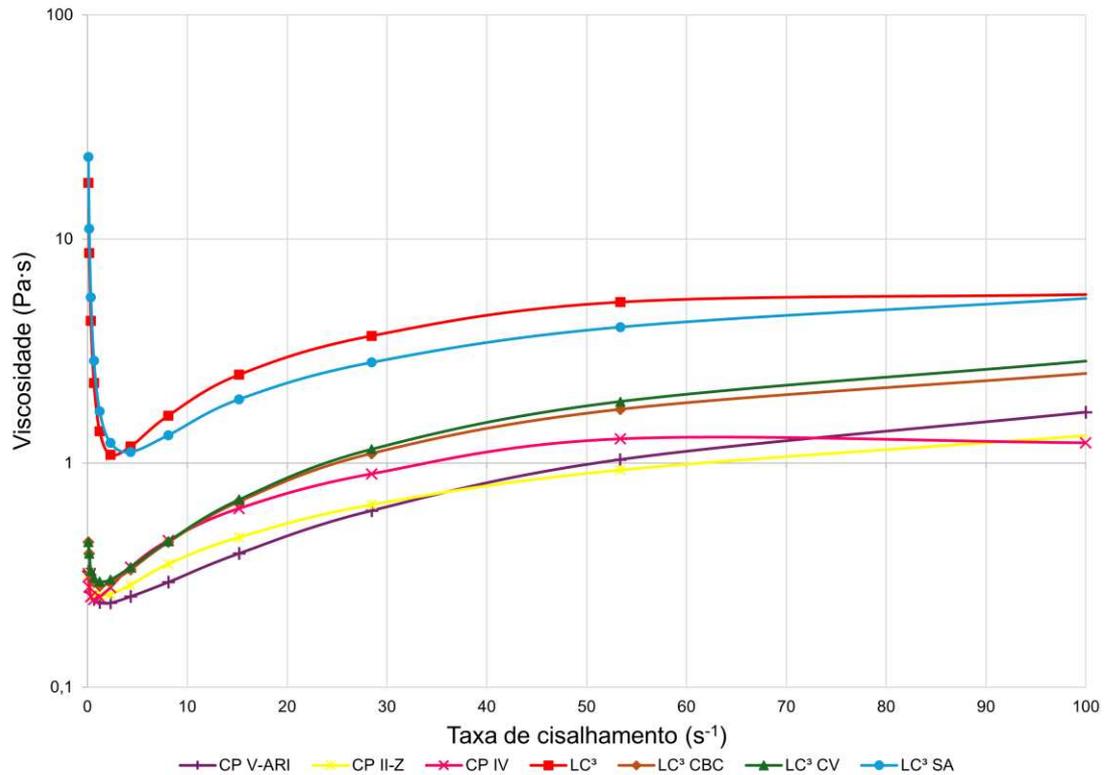


Fonte: Autoria própria (2024)

Observa-se que a pasta de LC³ SA apresentou os maiores valores de tensão de cisalhamento, sendo seguida pela pasta LC³. Isso pode ser decorrente da elevada superfície específica desses materiais, formato das partículas (como pode ser observado na Figura 12) e, no caso do metacaulim, à estrutural lamelar que pode ocasionar a intercalação de aditivo superplastificante (SILVESTRO et al., 2024a). A substituição do metacaulim pela cinza volante reduziu a tensão de cisalhamento, como observado por Dixit et al. (2021), uma vez que a argila calcinada aumenta a floculação e viscosidade das pastas, enquanto a cinza volante possui um efeito oposto. Outro fator a ser considerado é a esfericidade da cinza volante e lamelaridade do metacaulim, como observados na Figura 12. No caso da sílica ativa, apesar de também ser esférica, sua maior tensão de escoamento se dá pelo maior volume de partículas, como observado no ensaio de granulometria (Tabela 8).

A pasta com cinza do bagaço de cana apresentou comportamento similar à LC³ CV. Todas as pastas de LC³ demonstraram tensão de cisalhamento superiores às pastas de cimento Portland convencionais. Um comportamento similar é observado nas curvas de viscosidade das pastas.

Figura 15 – Curvas descendentes da viscosidade das pastas



Fonte: Autoria própria (2024)

Inicialmente é possível observar dois comportamentos distintos das curvas de viscosidade apresentadas na Figura 15. Para baixas taxas ($< \sim 10 \text{ s}^{-1}$), as amostras exibem um comportamento pseudoplástico, ou seja, uma redução da viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento. Todavia, para taxas maiores, as pastas cimentícias avaliadas mostraram um comportamento dilatante, ou seja, aumento da viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento aplicada. Estudos prévios já reportaram a ocorrência de comportamento dilatantes para materiais cimentícios (GEIKER et al., 2002; WALLEVIK et al., 2015). Isso possivelmente pode ser atribuído a uma tendência de formação de clusters de cadeias poliméricas do superplastificante entre os espaços intersticiais (MAYBURY; HO, 2017).

Mukherjee et al. (2025) aponta que este comportamento dilatante e consequente deve-se ao uso da argila calcinada, que tende a aumentar a viscosidade plástica dos compósitos cimentícios. Esse aumento de viscosidade precisa ser melhor compreendido, uma vez que no caso de aplicações associadas a altas taxas de cisalhamento como, por exemplo, bombeamento do concreto, podem ocasionar algumas dificuldades e problemas no fluxo e aplicação do material.

Na Tabela 13 são apresentados os parâmetros de ajuste aos modelos reológicos de Bingham, Bingham modificado e Herschel-Bulkley (Equações 21 a 23), bem como o erro total para cada ajuste.

Tabela 13 – Ajuste das curvas de tensão aos modelos reológicos

Pasta	Bingham			Bingham modificado				Herschel-Bulkley			
	τ_0 (Pa)	η (Pa·s)	Erro total	τ_0 (Pa)	η (Pa·s)	c	Erro total	τ_0 (Pa)	K	n	Erro total
CP V-ARI	0,00	1,46	1999,87	0,00	0,23	0,01	4,09	0,00	0,05	1,78	0,99
CP II-Z	0,00	1,19	801,49	0,00	0,41	0,01	6,49	0,15	0,10	1,57	0,08
CP IV	0,00	1,15	760,02	0,00	0,39	0,01	5,30	0,11	0,09	1,57	0,13
LC ³	0,00	4,68	12977,37	0,00	1,56	0,04	225,54	1,26	0,35	1,58	40,50
LC ³ SA	0,00	4,92	11680,29	0,00	1,98	0,03	320,37	0,45	0,55	1,50	49,01
LC ³ CV	0,00	2,50	4941,80	0,00	0,58	0,02	49,09	0,00	0,12	1,69	6,93
LC ³ CBC	0,00	2,23	3360,55	0,00	0,64	0,02	57,35	0,00	0,15	1,61	9,32

Legenda: τ_0 = tensão de escoamento; η = viscosidade dinâmica; c = constante de ajuste; K = parâmetro de consistência; n = índice de fluidez

Fonte: Autoria própria (2024)

A partir dos valores do erro total, verifica-se que para todas as pastas o modelo que mais se ajustou foi o de Herschel-Bulkley, no entanto, como os valores de tensão de escoamento (τ_0) ficaram muito próximos de zero, o cálculo da tensão de cisalhamento considerando os modelos reológicos não é muito acurada.

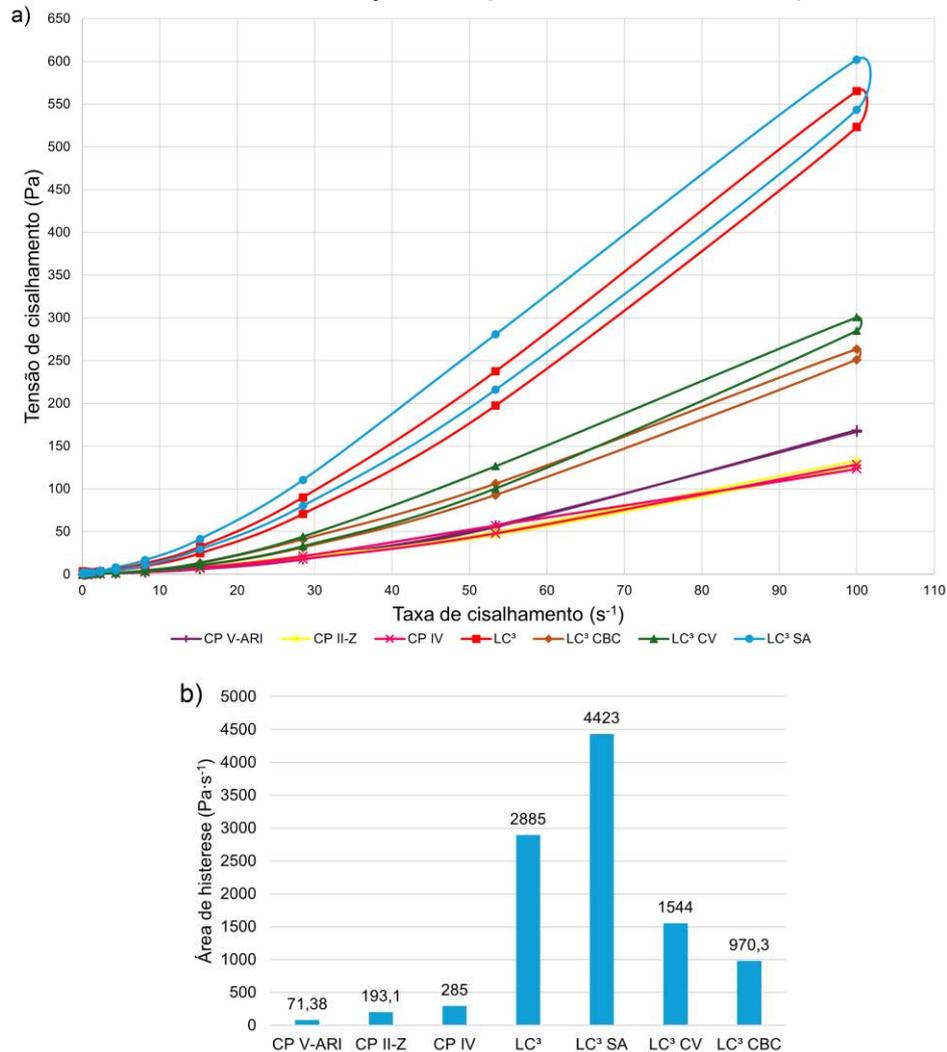
Esses valores praticamente nulos da tensão de escoamento se devem à elevada relação água/aglomerante, bem como ao alto teor de aditivo superplastificante. Ressalta-se que esses valores foram utilizados, visto que a dispersão das pastas de LC³ se torna dificultada pelo uso do metacaulim, que aumenta as forças de coesão entre as partículas, bem como por sua estrutura lamelar (MUZENDA et al., 2020; VANCE et al., 2013).

Além disso, argilas ricas em metacaulim possuem uma superfície mais carregada negativamente devido ao potencial zeta negativo, que interagem com os íons de cálcio presentes na solução de poros, facilitando a adsorção do superplastificante na superfície das partículas e aumentando sua dosagem (MA et al., 2020; LI et al., 2021; TINO BALESTRA et al., 2023).

O comportamento tixotrópico dos materiais cimentícios é dado pela área de histerese, isto é, a área entre as curvas ascendente e descendente, como demonstrado na Figura 16a. Esta propriedade está relacionada com a flocculação

coloidal devido à formação dos primeiros hidratos na matriz cimentícia (ROUSSEL et al., 2012). Os valores de área de histerese são apresentados na Figura 16b.

Figura 16 – Área de histerese das pastas: a) área entre as curvas; b) valores das áreas



Fonte: Autoria própria (2024)

Verifica-se que a pasta LC³ SA apresentou a maior área de histerese e, portanto, maior floculação dentre as pastas avaliadas, com um valor de 4423 Pa·s⁻¹, um aumento de 53,31% quando comparada com a mistura ternária (LC³), com valor de área igual a 2885 Pa·s⁻¹. Já as pastas de cinza volante e cinza do bagaço de cana demonstraram menor floculação, com um decréscimo de 46,48% e 66,37%, respectivamente, e valores de área de histerese de 1544 Pa·s⁻¹ e 970,3 Pa·s⁻¹.

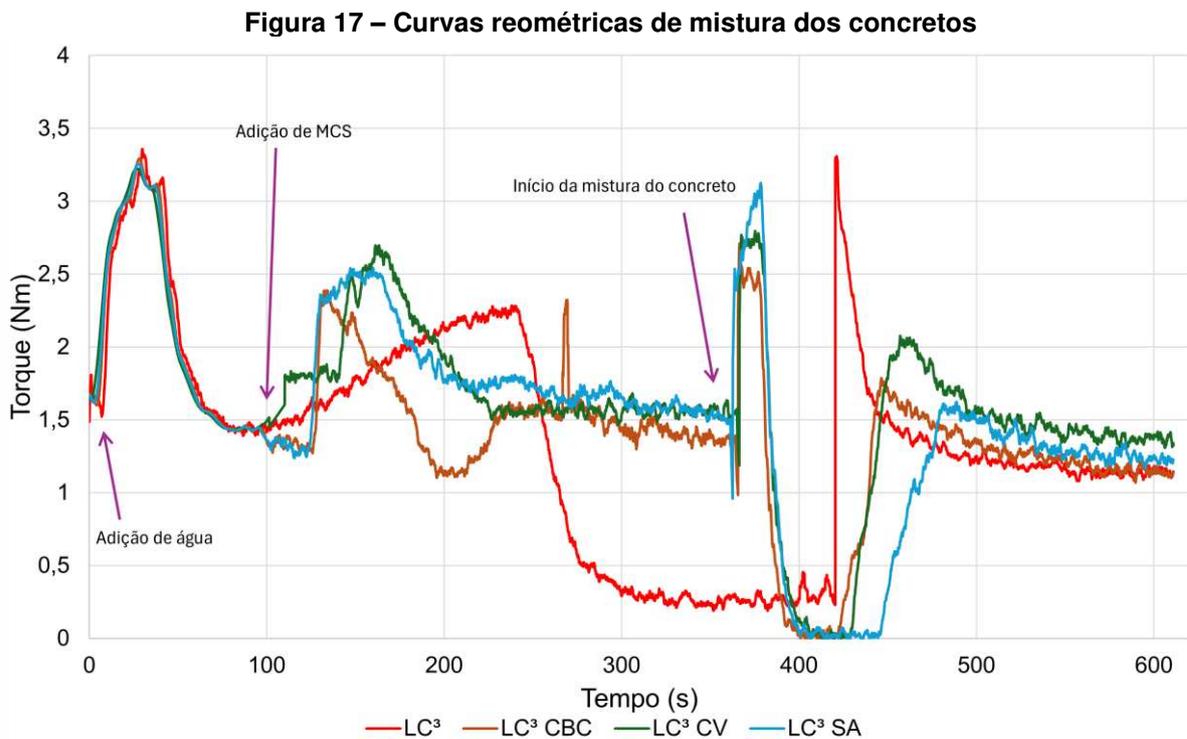
As pastas de CP V-ARI, CP II-Z e CP IV apresentaram as menores áreas de histerese, uma vez que esses cimentos são majoritariamente compostos por clínquer. Este comportamento é condizente com os dados de tensão de escoamento

e de viscosidade, discutidos anteriormente, uma vez que o agrupamento das partículas tende a aumentar a viscosidade da pasta, bem como a tensão necessária para que esta escoe.

Deste modo, tendo em vista a aplicabilidade em campo, é possível concluir que as misturas quaternárias têm maior dificuldade de dispersão e, portanto, de bombeamento, o que demanda maior uso de aditivos superplastificantes, como apontado por Tino Balestra et al. (2023) e Balestra et al. (2025).

4.3.2 Reologia das argamassas e dos concretos.

As curvas reométricas do processo de mistura dos concretos produzidos com LC³ são apresentadas na Figura 17.



Fonte: Autoria própria (2024)

Todos os sistemas demonstram comportamento similar até a adição dos MCS, aos 100 segundos, no qual o traço LC³ apresenta um aumento de torque gradual e, aos 240 segundos decresce rapidamente, estabilizando-se próximo aos 300 segundos. Há um aumento abrupto de torque no início da mistura do concreto, chegando a 3,31 N·m, que logo diminui exponencialmente, finalizando em 1,0 N·m.

Já os traços LC³ SA e LC³ CBC diminuem ligeiramente após a adição do MCS e então, aumentam abruptamente por volta dos 130 segundos. O torque do traço LC³ CBC começa a diminuir até os 200 segundos atingindo valores de 1,12 N·m, quando volta a aumentar até os 230 segundos, estabilizando-se em 1,15 N·m até o início da mistura do concreto aos 365 segundos, apresentando apenas um pico de 2,32 N·m aos 269 segundos.

Nesse mesmo período, o traço LC³ SA continua aumentando, ainda que de forma menos acentuada até os 140 segundos, atingindo valores de 2,41 N·m, quando começa a diminuir até estabilizar-se em 1,15 N·m por volta dos 270 segundos, até o início da mistura.

O torque do traço LC³ CV aumenta até cerca de 150 segundos, quando passa a diminuir até 225 segundos em aproximadamente 1,55 N·m, até o início da mistura do concreto. Observa-se que a partir dos 150 segundos os traços LC³ SA e LC³ CV apresentam comportamentos semelhantes, visto que as partículas de sílica ativa e cinza volante apresentam morfologia esférica (Figura 12).

As misturas quaternárias apresentam maiores valores de torque iniciais, após a adição dos MCS, uma vez que as partículas de sílica ativa, cinza volante e cinza do bagaço de cana apresentam maiores granulometrias que o metacaulim (Tabela 8), o que aumenta o volume de partículas num primeiro momento, majorando a viscosidade neste período.

No início da mistura do concreto há um pico de torque variando entre 2,5 N·m a 3,0 N·m para as misturas quaternárias, todas inferiores ao torque da mistura ternária, que logo decrescem até ficarem praticamente nulos, aos 400 segundos, voltando a aumentar entre 430 e 450 segundos. Este comportamento pode estar relacionado à adição de brita e areia, o que aumenta o torque, e posterior adição da água restante, que fluidifica a mistura.

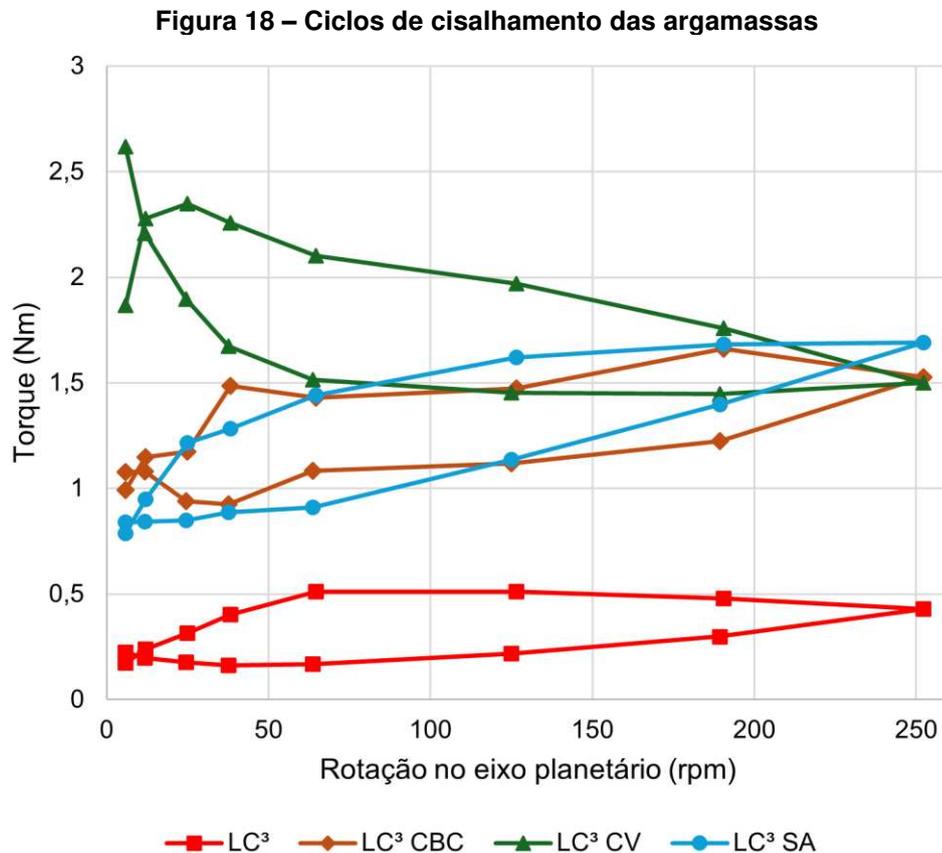
Esses valores se estabilizam depois de 500 segundos, com valores entre 1,0 N·m e 1,5 N·m, sendo o maior valor final de torque para o traço LC³ CV, com 1,32 N·m, seguido pelo traço LC³ SA, com 1,22 N·m. Os traços LC³ e LC³ CBC apresentaram valores de torque finais bem próximos, sendo 1,14 N·m e 1,15 N·m, respectivamente.

Avaliar o comportamento reológico em concretos e argamassas é mais difícil do que em pastas, pois os agregados tendem a migrar da zona com a maior taxa de cisalhamento, tornando o compósito heterogêneo (WALLEVIK et al., 2015). Além

disso, enquanto a pasta cimentícia permite avaliar os efeitos coloidais e de hidratação dos materiais à base de cimento, o comportamento granular da argamassa e do concreto desempenha um papel crucial influenciando fatores como o empacotamento de partículas e o contato partícula-a-partícula, o que pode levar à exsudação ou segregação (CARDOSO et al., 2014; QIAN; KAWASHIMA, 2016).

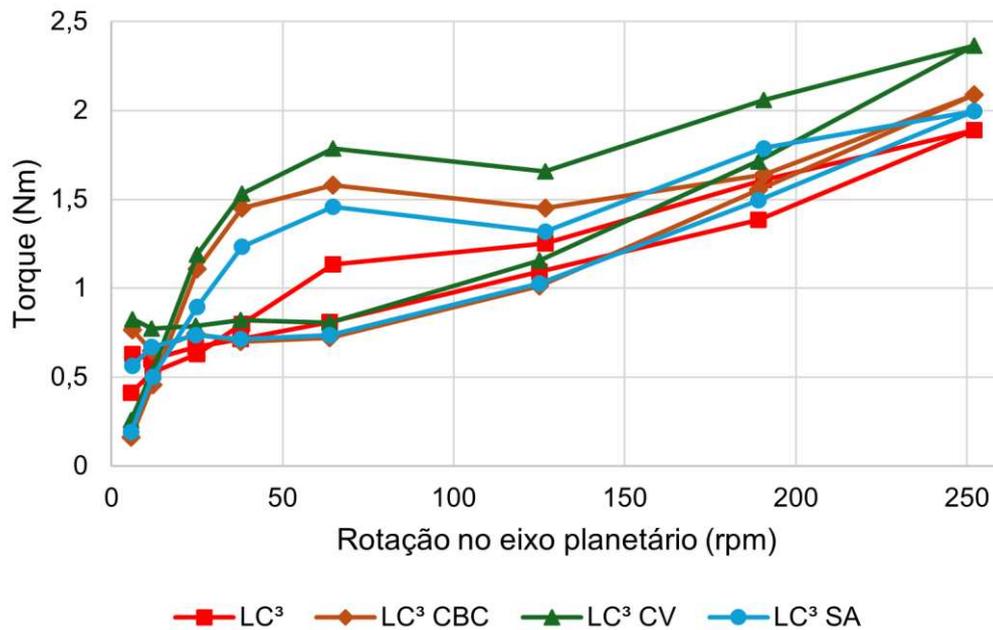
França, Cardoso e Pileggi (2013) destacaram que o tempo de mistura, a taxa de adição de água e a velocidade de mistura são fatores importantes, uma vez que o aumento do tempo de mistura proporciona uma maior homogeneidade com uma menor área de histerese, uma maior taxa de adição de água exige menos torque no processo de mistura e maiores velocidades de mistura tendem a homogeneizar o sistema mais rapidamente, enquanto velocidades mais lentas aumentam a viscosidade aparente da mistura. Além disso, uma taxa de cisalhamento menor leva a resultados mais precisos, enquanto uma taxa de cisalhamento maior tende a aumentar a migração de partículas.

Nas Figura 18 e Figura 19 são apresentadas as curvas de torque por rotação no eixo planetário para as argamassas e concretos, respectivamente.



Fonte: Autoria própria (2024)

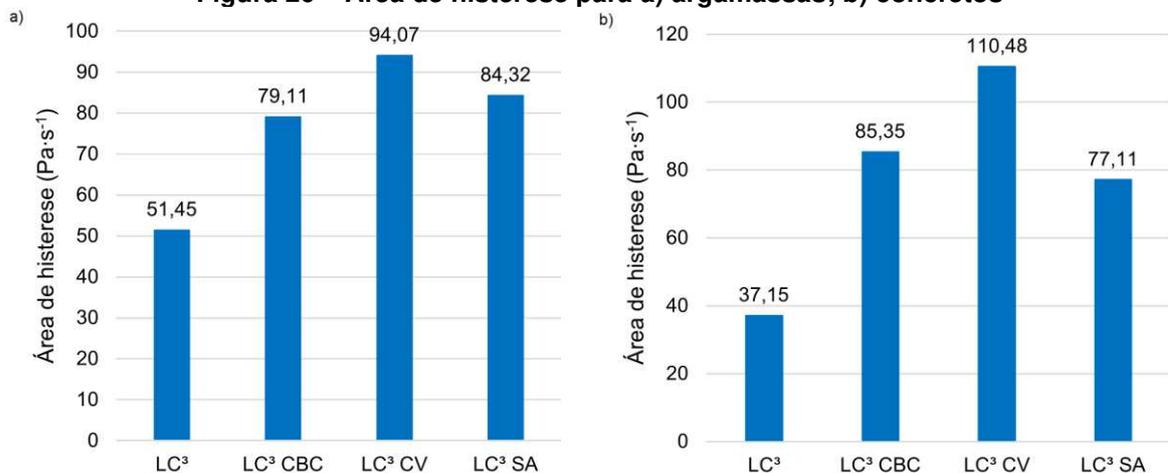
Figura 19 – Ciclos de cisalhamento dos concretos



Fonte: Autoria própria (2024)

Contrário ao que foi observado para as pastas, no caso das argamassas as curvas de fluxo que apresentaram maiores valores de torque foram as de LC³ CV e LC³ CBC, seguidas pelo traço LC³ SA e por fim LC³. Os concretos seguiram essa mesma tendência. Deste modo, a área de histerese, descrita na Figura 20, foi maior tanto para a argamassa quanto para o concreto produzidos com o traço LC³ CV e a menor para o traço LC³. Esta inversão no comportamento tixotrópico das argamassas e concretos em relação às pastas pode estar relacionada à migração dos agregados durante o processo de mistura e ciclo de cisalhamento.

Figura 20 – Área de histerese para a) argamassas; b) concretos



Fonte: Autoria própria (2024)

As partículas finas de metacaulim, com sua extensa área superficial, interagem ativamente com os agregados e a pasta de cimento, promovendo uma maior absorção de água e acelerando o processo de hidratação. Essa interação influencia diretamente na formação da estrutura do concreto, alterando as ligações entre os seus componentes e modificando as forças interpartículas, induzindo forças coloidais que afetam a tixotropia da mistura. Considerando o efeito da tensão de escoamento dinâmica, quando o concreto está em uma condição dilatante, uma força adicional é necessária para manter o fluxo, pois a viscosidade plástica aumenta com o aumento da taxa de cisalhamento durante o bombeamento e a extrusão. Além disso, a ligação entre os agregados e a argamassa de cimento tem um grande impacto na tensão de cisalhamento e na taxa de cisalhamento das misturas de concreto, devendo ser adequada para suportar a força gerada pela geometria do reômetro durante o ensaio de cisalhamento (MUKHERJEE et al., 2025).

4.3.3 *Slump test* do concreto

O abatimento dos traços analisados é mostrado na Figura 21.

Figura 21 – *Slump test*



Fonte: Autoria própria (2024)

Variações no valor do abatimento do concreto foram observadas, porém, em todos os casos, a coesão do concreto foi mantida. Segundo a NBR 8953 (ABNT, 2015), estes concretos podem ser classificados para diferentes aplicações desde concretos bombeáveis (abatimento superior a 160 mm) à concretos para pavimentação (abatimento entre 50 e 100 mm).

O traço com menor abatimento foi o LC³ SA, apesar de ainda estar dentro do intervalo de abatimento dosado. O traço LC³ CV apresentou o maior abatimento, uma vez que as partículas de cinza volante possuem uma superfície esférica, como apresentado na Figura 12, o que garante ao concreto uma melhor trabalhabilidade e uma aplicação em concretos bombeáveis. No caso da cinza do bagaço de cana, as partículas, apesar do formato irregular, possuem maior dimensão, o que diminui sua área de superfície específica, diminuindo a demanda por água e aditivo superplastificante, em relação à sílica ativa.

Todas as misturas de LC³ apresentaram *slump* inferiores aos concretos de referência CP V-ARI e CP II-Z, o que se explica pela maior quantidade de partículas finas. Isso corrobora com Tino Balestra et al. (2023) e Balestra et al. (2025), que precisaram de um alto teor de superplastificante para atingir a trabalhabilidade compatível com a mistura de controle. Os autores constataram que o LC³ quaternário com sílica ativa apresentou a mesma trabalhabilidade que o LC³ ternário, enquanto o LC³ com cinzas volantes apresentou menor trabalhabilidade, contradizendo as presentes descobertas, embora nenhum superplastificante tenha sido utilizado nesta etapa. Guo et al. (2024) e Wang e Huang (2023) também verificaram que as misturas de LC³ demonstraram menor fluidez do que o concreto de ultra alto desempenho de referência.

A partir dos valores de abatimento foi possível estimar a tensão de escoamento dos concretos por meio da Equação 19, no qual os resultados são apresentados na Tabela 14.

Tabela 14 – Valores de tensão de escoamento calculados

Traço	CP V-ARI	CP II-Z	CP IV	LC ³	LC ³ SA	LC ³ CV	LC ³ CBC
τ_0 (Pa)	882,02	889,55	2141,39	1455,27	1929,85	1393,72	1459,69

Fonte: Autoria própria (2024)

Deste modo, verifica-se que o concreto produzido com CP IV apresenta o maior valor de tensão de escoamento, ao passo que o traço CP V-ARI apresentou a

menor tensão. Dentre os concretos de LC³, o traço LC³ SA apresentou maior tensão de escoamento, enquanto o traço LC³ CV demonstrou menor tensão, como observado no ensaio de reometria das pastas, embora tenha contradito o que foi observado nos ensaios de reometria dos concretos.

Isto demonstra uma maior fluidez para os concretos produzidos com os cimentos CP V-ARI e CP II-Z, enquanto os concretos produzidos com LC³ possuem maior dificuldade de dispersão e, conseqüentemente, de bombeamento. Ressalta-se que, como para todos os traços o abatimento foi superior a 50 mm, todas as misturas avaliadas têm potencial para uso em obras de pavimentação. Ainda, é importante salientar que o *slump test* foi realizado sem o uso de superplastificantes, de modo que o uso de aditivos pode ser considerado para aplicação em concretos bombeados.

4.4 Concreto endurecido

4.4.1 Propriedades físicas

Na Tabela 15 são apresentados os valores médios de absorção por imersão, índice de vazios e massa específica dos concretos. Os dados para cada corpo de prova analisado, bem como desvio padrão, variância e coeficiente de variação estão descritos no Apêndice A.

Tabela 15 – Absorção, índice de vazios e massa específica dos concretos

Propriedade	CP V-ARI	CP II-Z	CP IV	LC ³	LC ³ SA	LC ³ CV	LC ³ CBC
Índice de Vazios (%)	16,99	18,93	19,39	18,80	18,93	19,13	18,21
Absorção (%)	7,48	8,45	8,98	8,59	8,62	8,65	8,23
Massa Específica seca	2,2705	2,2417	2,1585	2,1895	2,1967	2,2106	2,2132
Massa Específica saturada	2,4404	2,4310	2,3524	2,3775	2,3860	2,4020	2,3953
Massa Específica real	2,7353	2,7660	2,6780	2,6964	2,7095	2,7337	2,7059

Fonte: Autoria própria (2024)

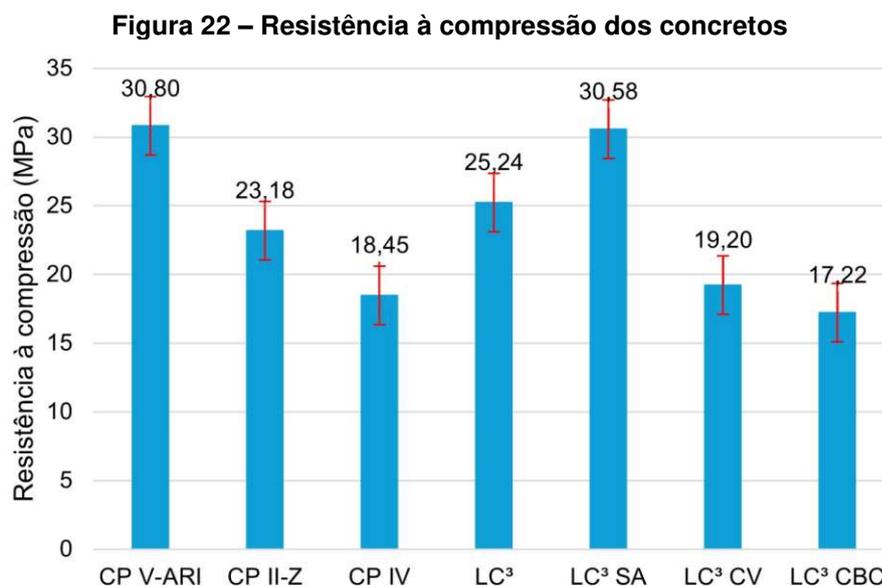
O traço CP V-ARI apresentou a menor porosidade, uma vez que este tipo de cimento possui partículas menores, como pode ser observado no ensaio D50 na Tabela 8. Dentre as misturas de LC³, o traço LC³ CBC apresentou o menor índice de vazios, enquanto o traço LC³ CV obteve o maior. Todas os sistemas de LC³ demonstraram menor porosidade quando comparados ao traço CP IV. Já comparado ao CP II-Z, os traços LC³ e LC³ CBC apresentaram menor índice de vazios, enquanto LC³ CV exibiu maior porosidade e LC³ SA demonstrou igual índice

de vazios. A absorção por imersão seguiu a mesma tendência, uma vez que esta é governada pela porosidade do concreto.

Entretanto, a massa específica real dos concretos de LC³ seguiram uma tendência inversamente proporcional aos resultados de D50, em que, exceto para a mistura ternária (LC³), o decréscimo no tamanho das partículas resultou no aumento da massa específica dos concretos. Assim sendo, pode-se assumir que as partículas mais finas resultaram num melhor empacotamento de partículas.

4.4.2 Ensaios de resistência mecânica

Na Figura 22, são apresentados os resultados dos ensaios de compressão uniaxial, os dados completos com as respectivas médias e desvio padrão estão descritos no Apêndice B. Deve-se notar que como premissa de projeto, o valor da resistência característica à compressão (f_{ck}) estabelecido foi igual a 25 MPa. Logo os concretos com LC³ apresentaram resistência próxima a este valor e apenas o LC³ SA superou em todos os casos o valor do f_{ck} proposto na dosagem. Corroborando com os resultados de pozolânicidade, o desempenho quanto à resistência dos concretos com cinza volante e cinza do bagaço de cana apresentaram os menores valores de resistência, o que já era esperado.



Fonte: Autoria própria (2024)

Os concretos de LC³ e LC³ com adição de sílica ativa, cinza volante e cinza do bagaço de cana foram inferiores ao concreto de referência utilizando CP V-ARI

em 18,06%, 0,70%, 37,65% e 44,08%, respectivamente. Já em relação ao concreto convencional produzido com CP II-Z, os traços LC³ e LC³ SA são superiores em 8,86% e 31,91%, respectivamente, ao passo que os concretos LC³ CV e LC³ CBC são inferiores em 17,18% e 25,72%, respectivamente.

A Tabela 16 apresenta os dados da ANOVA fator único realizada utilizando nível de significância de 0,001. A Tabela 17 apresenta os dados do Teste de Tukey, com Média dos Quadrados do Erro igual a 4,57, alfa de 0,05 e 62 graus de liberdade. O valor crítico studentizado foi de 4,31.

Tabela 16 – ANOVA para os dados de resistência à compressão dos concretos

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	Pr(>F)	F crítico
Traços	1859,50	6	309,92	67,77	$<2 \cdot 10^{-16}$	2,25
Resíduos	283,50	62	4,57			

Fonte: Autoria própria (2024)

Tabela 17 – Teste de Tukey para os dados de resistência à compressão

Traço	Média	std	r	se	Min	Max	Q25	Q50	Q75	Grupo
CP V-ARI	30,7995	3,3798376	10	0,6762514	26,1136	35,4041	28,37152	30,69955	33,40005	a
CP II-Z	23,1845	1,5972078	10	0,6762514	20,5338	25,1071	22,30550	23,46780	24,50925	b
CP IV	18,4480	1,5218979	10	0,6762514	15,5300	20,1300	17,79000	18,58500	19,72500	c
LC ³	25,2379	0,7869828	10	0,6762514	24,3410	26,5336	24,51920	25,04590	25,86777	b
LC ³ SA	30,5830	1,3487324	10	0,7128315	27,7934	32,1451	29,78605	30,94660	31,38453	a
LC ³ CV	19,2019	1,7292585	10	0,6762514	15,6764	21,3453	18,18485	19,70420	20,28550	c
LC ³ CBC	17,2215	3,3177951	9	0,6762514	13,1257	20,9418	14,84820	15,30460	20,70150	c

Fonte: Autoria própria (2024)

Pelo teste de Shapiro-Wilk, os dados de todos os traços apresentam uma distribuição normal, com $W = 0,97107$ e $P\text{-valor} = 0,1097$. Com base no teste de Tukey, os traços CP V-ARI e LC³ SA são iguais estatisticamente, os traços CP II-Z e LC³ também são iguais entre si, mas diferenciam-se dos demais. Os traços CP IV, LC³ CV e LC³ CBC são iguais entre si, todavia apresentam diferença significativa em relação aos outros.

Deste modo, pode-se observar que as maiores resistências foram para os traços CP V-ARI e LC³ SA, uma vez que o primeiro é composto majoritariamente por clínquer, além de possuir uma maior finura das partículas de cimento, enquanto o segundo possui sílica ativa em sua composição, que, como observado nos ensaios de pozolanicidade, apresenta alto índice de reatividade. Isso demonstra que, considerando a perspectiva da resistência à compressão, o uso de sílica ativa é uma

alternativa interessante para o desenvolvimento de misturas quaternárias, possibilitando destinar o resíduo da fabricação de ligas ferro-silício em concretos com LC³ e permitindo reduzir a quantidade de clínquer nesses concretos em ao menos 40%.

O traço LC³, apesar de possuir menor resistência em relação ao traço CP V-ARI, apresenta resistência compatível com o traço CP II-Z e superior ao CP IV, cimentos comerciais. Por fim, os traços LC³ CV e LC³ CBC apresentaram a menor resistência à compressão, em função, como observado nos ensaios de pozolanicidade, pelo baixo índice de reatividade das adições analisadas em ambos os ensaios conduzidos.

A redução na resistência à compressão do traço de LC³ para a mistura quaternária com cinza volante condizem com os dados obtidos por Dixit et al. (2021), Rodrigues et al. (2022) e Tino Balestra et al. (2023). Na Tabela 18 são mostradas as resistências à compressão para os traços utilizados pelos autores, entretanto, vale destacar a existência de diferenças entre os estudos quanto às proporções e materiais utilizados. Além disso, enquanto a presente dissertação e o trabalho de Tino Balestra et al. (2023) avaliaram o comportamento das misturas em concretos, os trabalhos de Dixit et al. (2021) e Rodrigues et al. (2022) verificaram a influência de misturas quaternárias em argamassas.

Tabela 18 – Resistência à compressão aos 28 dias dos traços analisados em literatura (MPa)

Autores	Cimento Portland	LC³	LC³ SA	LC³ CV	LC³ CBC
Dixit et al. (2021)	39	43 / 28	-	43 / 30	-
Rodrigues et al. (2022)	60	42	-	38	-
Tino Balestra et al. (2023)	32,11	28,60	21,55	22,42	21,83
Este estudo	30,80	25,24	30,58	19,20	17,22

Fonte: Autoria própria (2024)

Dixit et al. (2021) avaliaram dois teores de substituição de clínquer (40% e 60%) por metacaulim e calcário, obtendo uma resistência média de 43 MPa e 28 MPa, respectivamente para os traços de LC³. Nos traços com adição de cinza volante, esta foi utilizada em substituição de 10% do metacaulim e em outro traço com substituição de 15% de clínquer, obtendo-se 43 MPa e 30 MPa de resistência à compressão, respectivamente, porém a atividade pozolânica da cinza utilizada neste estudo é baixa, impactando nos resultados.

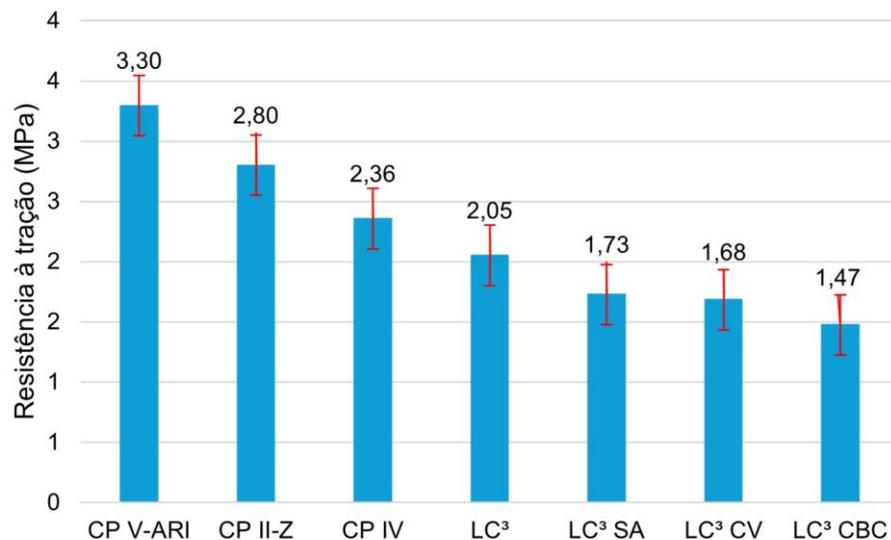
Tino Balestra et al. (2023) fizeram substituições de 10% do clínquer por adições e, com exceção do traço LC³ SA, seus dados são condizentes com o observado experimentalmente. A diferença em relação ao traço LC³ SA pode estar relacionada ao fato de que o teor de SiO₂ foi adicionado em substituição parcial ao metacaulim. Desta forma, houve uma menor competição entre esses materiais para reagir com a portlandita, o que levou a benefícios quanto à resistência mecânica.

Rodrigues et al. (2022) substituiu 10% do teor de clínquer por cinza volante e obteve uma resistência média à compressão de 38 MPa, estando abaixo do traço de LC³. Neste estudo, os MCS foram utilizados em substituição parcial ao metacaulim e, ao passo que foi observada uma diminuição de resistência nos traços com cinza volante e cinza do bagaço de cana, esta redução está associada à baixa pozolanicidade dos materiais, conforme Tabela 10. Já no traço com sílica ativa, que possui alta reatividade, foi observado um aumento na resistência à compressão.

Sendo assim, pode-se observar que o emprego de materiais pozolânicos em substituição ao clínquer tende a reduzir a resistência à compressão dos concretos, enquanto, se usada como um complemento ao teor de 30% de metacaulim, há um aumento na resistência.

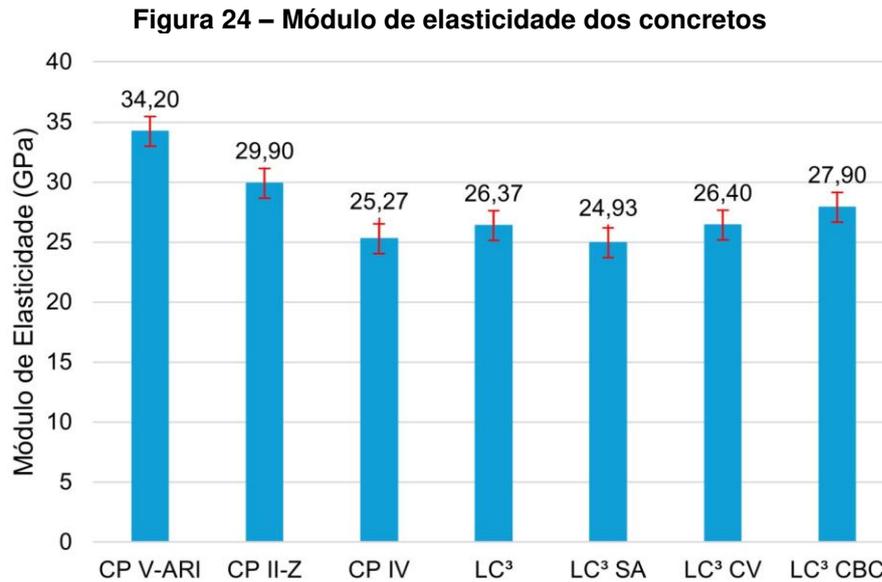
A Figura 23 apresenta os resultados médios para o ensaio de tração por compressão diametral, ao passo que, na Figura 24 são apresentados os resultados do ensaio de módulo de elasticidade, os dados completos com as respectivas médias e desvio padrão estão descritos no Apêndice B.

Figura 23 – Resistência à tração por compressão diametral dos concretos



Fonte: Autoria própria (2024)

O traço CP V-ARI apresentou a maior resistência à tração, ao passo que houve um decréscimo gradual para os traços CP II-Z, CP IV, LC³, LC³ SA, LC³ CV e LC³ CBC. Todavia, a resistência à tração manteve uma média de 10% da resistência à compressão para todas as misturas, com exceção do LC³ SA, que demonstrou uma razão de $f_c/f_{ct,sp}$ de 5,64%.



Fonte: Autoria própria (2024)

O módulo de elasticidade apresentou uma tendência inversa à resistência à compressão, sendo o LC³ CBC o maior valor dentre os sistemas de LC³ e o LC³ SA o menor. Comparado ao traço CP V-ARI, houve um decréscimo de 12,57%, 26,12%, 22,90%, 27,10%, 22,81% e 18,42% para os traços CP II-Z, CP IV, LC³, LC³ SA, LC³ CV e LC³ CBC, respectivamente. Já quando se compara com o traço CP II-Z, houve uma diminuição no módulo de elasticidade de 15,50%, 11,82%, 16,61%, 11,71% e 6,69% para os traços CP IV, LC³, LC³ SA, LC³ CV e LC³ CBC, respectivamente. Por fim, ao comparar com o traço CP IV, houve um aumento de 4,35%, 4,49% e 10,42% para os traços LC³, LC³ CV e LC³ CBC, respectivamente, e uma redução de 1,32% para o traço LC³ SA. Uma diminuição no módulo de elasticidade também foi observada por Khan, Nguyen e Castel (2018), que obtiveram módulos de elasticidade de 31,1 GPa no concreto de referência e 30,7 GPa no concreto de LC³.

4.4.3 Ensaio de durabilidade

Na Tabela 19 são apresentados os resultados do ensaio de resistividade elétrica-volumétrica, sendo que os corpos de prova 1 a 5 foram ensaiados na condição de umidade saturada, enquanto os corpos de prova 6 a 10, apresentados na Tabela 20, foram ensaiados na condição de umidade seca ao ar. Não foi possível realizar os ensaios nos concretos CP II-Z, CP IV e LC³ CBC uma vez que o aparato emissor de tensão apresentou defeito e não foi consertado até a data de defesa desta dissertação.

Tabela 19 – Resistividade elétrica-volumétrica saturada (kΩ·cm)

Corpo de Prova	CP V-ARI	LC ³	LC ³ SA	LC ³ CV
1	6,67	17,65	22,19	18,67
2	6,30	15,93	24,14	12,66
3	6,25	14,80	23,63	18,12
4	6,25	16,27	22,44	19,66
5	6,68	17,03	25,16	4,74
Média	6,40	16,03	23,74	14,17
Desvio padrão	0,25	1,13	1,36	8,21
Variância	0,06	1,28	1,86	67,34
CV	3,86	7,07	5,74	57,90

Fonte: Autoria própria (2024)

Tabela 20 – Resistividade elétrica-volumétrica seca ao ar (kΩ·cm)

Corpo de Prova	CP V-ARI	LC ³	LC ³ SA	LC ³ CV
6	232,66	20,11	74,48	26,52
7	73,15	20,65	112,31	25,18
8	264,63	18,89	114,42	24,78
9	21,63	18,18	107,58	24,72
10	63,77	18,50	82,91	34,80
Média	116,68	18,52	101,64	28,10
Desvio padrão	129,85	0,36	16,57	5,80
Variância	16861,43	0,13	274,64	33,65
CV	111,29	1,94	16,31	20,64

Fonte: Autoria própria (2024)

É possível observar que os corpos de prova ensaiados na condição de umidade seca ao ar apresentaram maior desvio padrão que os corpos de prova ensaiados na condição de umidade saturada, uma vez que a presença de água auxilia a passagem de corrente elétrica através do concreto. A condição de umidade saturada, portanto, representa a pior condição a qual o concreto fica exposto.

A recomendação do Rilem TC 154-EMC (VENNESLAND; RAUPACH; ANDRADE, 2007), estabelece que valores de resistividade elétrica inferiores a 10 k Ω -cm representam alta probabilidade de risco de corrosão, enquanto valores entre 10 e 50 k Ω -cm caracterizam risco moderado. Deste modo, é possível observar que o traço CP V-ARI apresentou alto risco de corrosão, enquanto no LC³ tanto a mistura ternária quanto as quaternárias podem ser consideradas como risco moderado.

Tino Balestra et al. (2023) também avaliou a resistividade em misturas quaternárias de LC³ de concretos, no qual todos os traços analisados apresentaram resistividade superior a 100 k Ω -cm, isto é, risco de corrosão insignificante. Assim como na presente dissertação, o traço LC³ SA também apresentou a maior resistividade dentre as misturas de LC³, contudo, o traço CP V-ARI demonstrou a maior resistividade, contrariando os dados observados.

Na Tabela 21 são apresentados os resultados do ensaio de velocidade de propagação do pulso ultrassônico.

Tabela 21 – Velocidade de propagação de onda ultrassônica (km/s) nos corpos de prova

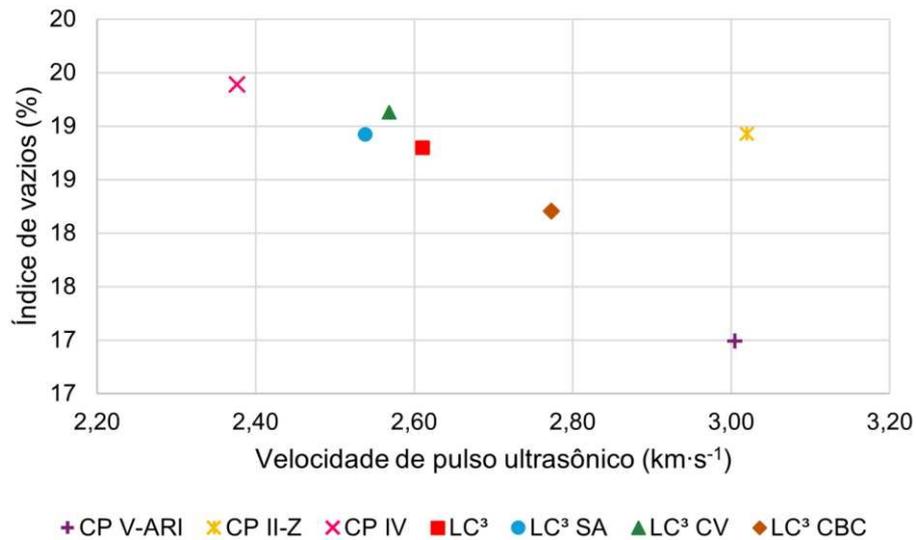
Corpo de Prova	CP V-ARI	CP II-Z	CP IV	LC ³	LC ³ SA	LC ³ CV	LC ³ CBC
1	2,67	3,07	2,49	2,71	2,47	2,80	2,81
2	2,88	2,59	2,34	2,51	2,50	2,45	2,98
3	3,02	3,18	2,28	2,55	2,58	2,53	2,74
4	3,45	3,24	2,40	2,67	2,61	2,49	2,56
Média	3,00	3,02	2,38	2,61	2,54	2,57	2,77
Desvio padrão	0,33	0,30	0,09	0,09	0,06	0,16	0,18
Variância	0,11	0,09	0,01	0,01	0,00	0,03	0,03
CV	10,96	9,78	3,87	3,64	2,53	6,18	6,39

Fonte: Autoria própria (2024)

Ao comparar os concretos com CP V-ARI, o CP II-Z apresentou um aumento de 0,49% na velocidade de propagação do pulso, enquanto as outras misturas de concreto apresentaram uma diminuição na velocidade de 20,91%, 13,13%, 15,53%, 14,53% e 7,72% para CP IV, LC³, LC³ SA, LC³ CV e LC³ CBC, respectivamente. Como a variação na velocidade para CP II-Z e CP V-ARI é negligenciável, a diminuição apresentada pelos outros concretos segue a mesma proporção. Por outro lado, quando comparado ao CP IV, todas as misturas de LC³ apresentaram um aumento de velocidade de 9,83%, 6,79%, 8,06% e 16,67% para LC³, LC³ SA, LC³ CV e LC³ CBC, respectivamente. Isso pode estar relacionado à porosidade dos concretos, como pode ser visto na Figura 25, em que há uma tendência linear de

aumentar a velocidade de pulso ultrassônico à medida que o índice de vazios diminui.

Figura 25 – Correlação entre o índice de vazios e a velocidade de pulso ultrassônico



Fonte: Autoria própria (2024)

A norma inglesa BS EM 12504-4 (BSI, 2021), classifica a qualidade dos concretos conforme a velocidade de propagação do pulso ultrassônico. Desta forma, como todos os concretos de LC³ e o concreto de CP IV apresentaram velocidade de pulso entre 2,0 e 3,0 km/s, sua qualidade pode ser considerada como fraca, enquanto os concretos produzidos com CP V-ARI e CP II-Z, com velocidade de pulso entre 3,0 e 3,5 km/s, são considerados de qualidade média.

Na Tabela 22 são apresentados os resultados do ensaio de carbonatação acelerada, enquanto na Figura 26 são apresentados os concretos com indicador de pH para medição das frentes de carbonatação.

Verifica-se que o traço CP V-ARI apresentou a menor frente de carbonatação, com uma média de 0,46 cm, enquanto os maiores valores foram observados para o traço LC³ CBC, com uma média de 1,95 cm. Ao comparar com o traço CP V-ARI, todos os concretos de LC³ apresentaram desempenho inferior, o que pode ser explicado pela baixa disponibilidade de portlandita, uma vez que de acordo com Sisomphon e Franke (2011) e Maldonado-García et al. (2018), em sistemas com substituições de cimento por MCS superiores a 20% é possível que toda a portlandita seja consumida pela diminuição do teor de clínquer e pela reação pozolânica, não havendo portanto portlandita disponível para reagir com o CO₂ que

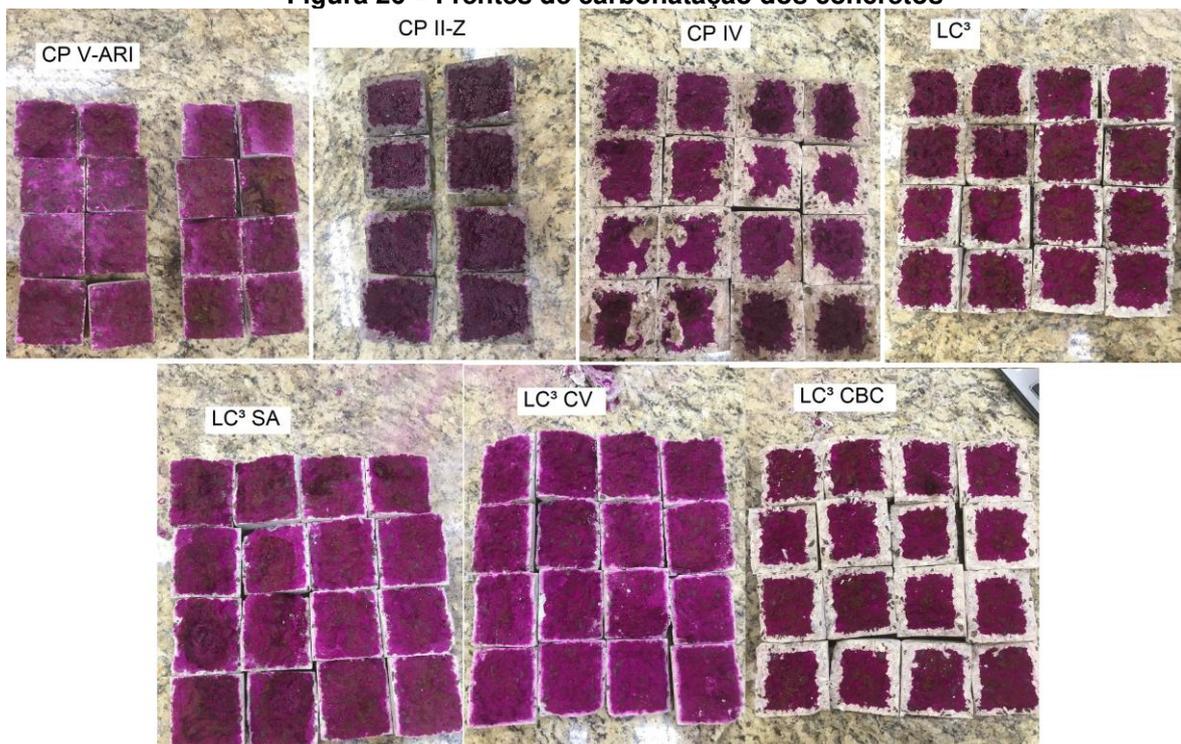
penetra através dos poros do concreto. Além disso, de acordo com Khan, Nguyen e Castel (2018), as frentes de carbonatação aumentam gradualmente conforme o aumento na substituição do cimento Portland convencional, o que corrobora com a diminuição da portlandita nesses sistemas.

Tabela 22 – Profundidade de carbonatação (cm)

CP	CP V-ARI		CP II-Z		CP IV		LC ³		LC ³ SA		LC ³ CV		LC ³ CBC	
	Face 1	Face 2	Face 1	Face 2	Face 1	Face 2	Face 1	Face 2	Face 1	Face 2	Face 1	Face 2	Face 1	Face 2
1	0,20	0,30	1,10	2,00	3,00	3,00	2,40	2,15	0,80	1,00	0,80	0,80	1,50	1,50
2	0,35	0,10	1,45	1,50	3,00	3,00	1,90	1,90	0,90	0,80	1,00	1,00	2,05	1,90
3	0,50	0,30	1,50	1,40	2,00	1,85	1,50	1,45	0,65	0,70	0,60	0,70	2,15	2,35
4	0,80	0,80	1,70	1,50	4,00	4,15	1,80	1,50	0,75	0,80	0,85	0,70	2,00	2,15
5	0,60	0,60	1,25	1,40	3,25	3,40	1,50	1,50	0,60	0,80	0,75	0,90	2,00	2,00
6	0,40	0,40	1,80	1,70	3,10	3,05	1,90	1,85	1,50	0,70	0,80	1,20	2,00	1,85
7	0,35	0,40	1,50	1,60	2,70	2,60	1,50	1,70	1,25	0,70	0,90	0,90	2,10	2,15
8	0,70	0,55	2,00	1,70	3,75	3,80	1,90	2,00	0,65	0,65	0,90	0,70	1,65	1,85
Média	0,46		1,57		3,10		1,78		0,83		0,84		1,95	
Desvio padrão	0,20		0,24		0,64		0,28		0,24		0,15		0,24	
Variância	0,04		0,06		0,41		0,08		0,06		0,02		0,06	
CV	44,30		15,52		20,68		15,50		29,08		17,43		12,14	

Fonte: Autoria própria (2024)

Figura 26 – Frentes de carbonatação dos concretos



Fonte: Autoria própria (2024)

Dentre os concretos e LC³, o traço com sílica ativa apresentou maior resistência à penetração de CO₂, com média de 0,83 cm, sendo seguido pelo traço com cinza volante, com uma média de 0,84. O traço com a mistura ternária demonstrou uma profundidade de penetração média de 1,78 cm. Essa diminuição nos traços com misturas quaternárias pode estar relacionada com o efeito fíler da sílica ativa, refinando os poros do concreto e melhorando o empacotamento de partículas. Tino Balestra et al. (2023) também observaram esta tendência para misturas quaternárias, sendo que o traço contendo sílica ativa apresentou melhores resultados. No caso da presença de cinza volante e da cinza do bagaço de cana, como estas apresentam baixa atividade pozolânica, há maior disponibilidade de portlandita para reagir com o CO₂ que penetra, levando a formação de CaCO₃ que conseqüentemente, diminui a porosidade progressivamente do concreto, embora reduza seu pH.

4.4.4 Avaliação dos produtos de hidratação

Os resultados da análise termogravimétrica (TGA) são apresentados na Figura 27, enquanto a quantificação da portlandita e da calcita (por meio das Equações 25 e 26) é descrita na Tabela 23. É importante ressaltar que não foi realizado o interrompimento das reações de hidratação e que o ensaio de TGA ocorreu uma semana após o rompimento dos corpos de prova.

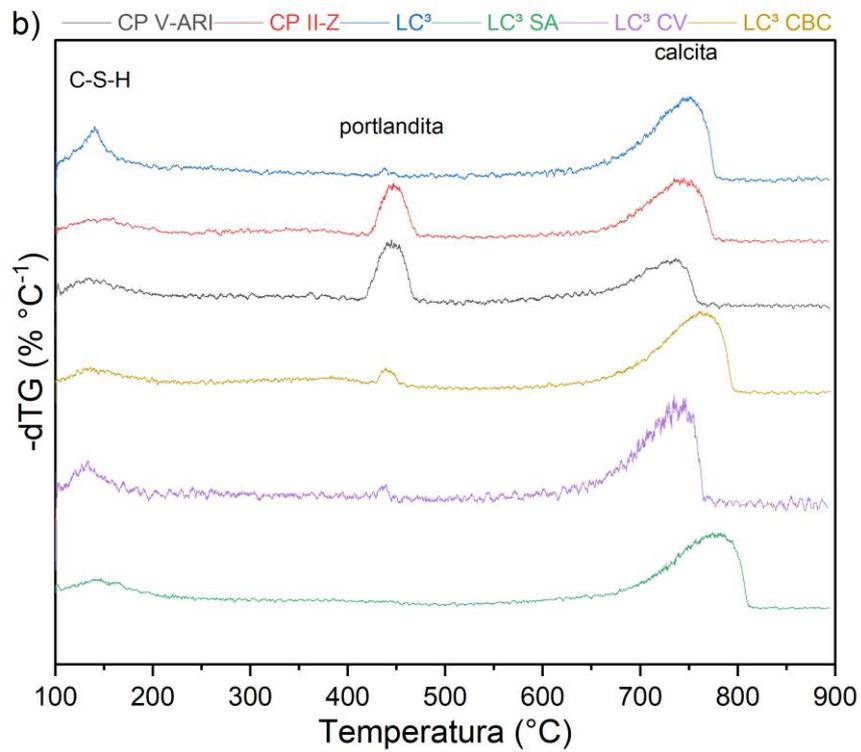
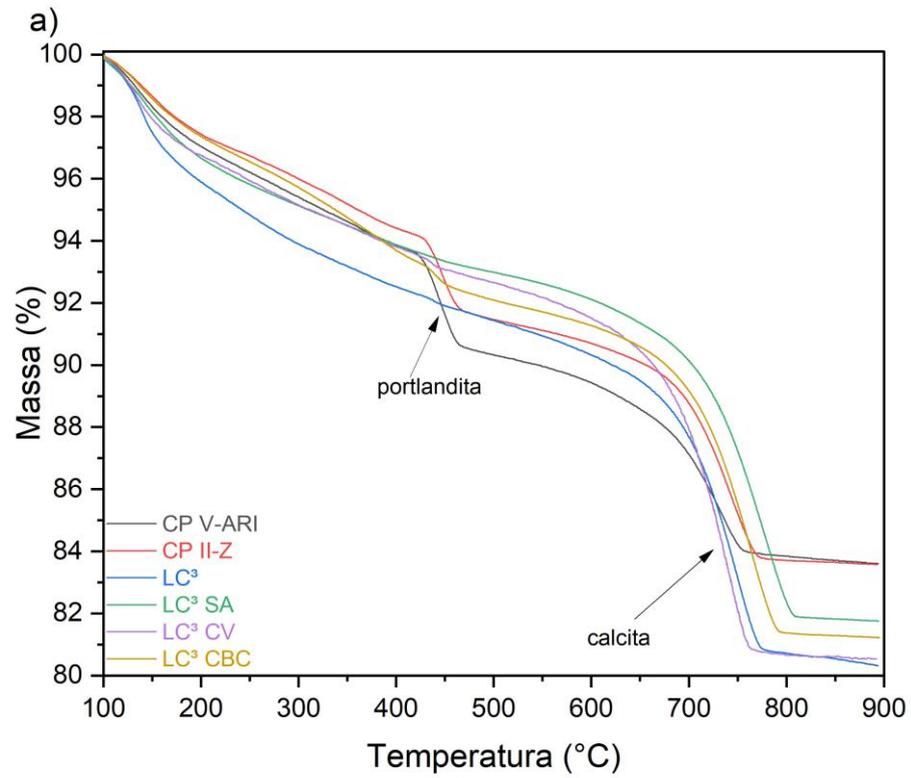
É possível observar que o traço CP V-ARI apresentou o maior teor de portlandita e o menor teor de calcita, uma vez que este sistema não possui adição de materiais pozolânicos para consumir o hidróxido de cálcio, nem de fíler calcário. Já no cimento CP II-Z, há uma diminuição da quantidade de portlandita e aumento da calcita, visto que neste cimento há incorporação de até 14% de material pozolânico e até 25% por carbonato de cálcio.

Tabela 23 – Quantificação dos produtos de hidratação (%)

Traço	Portlandita	Calcita
CP V-ARI	9,9675	12,7293
CP II-Z	8,1845	15,8731
LC ³	3,0301	21,8592
LC ³ SA	2,4569	22,1249
LC ³ CV	3,2277	24,7024
LC ³ CBC	4,4442	22,5127

Fonte: Autoria própria (2024)

Figura 27 – a) Variação de massa conforme aumento da temperatura; b) dTG

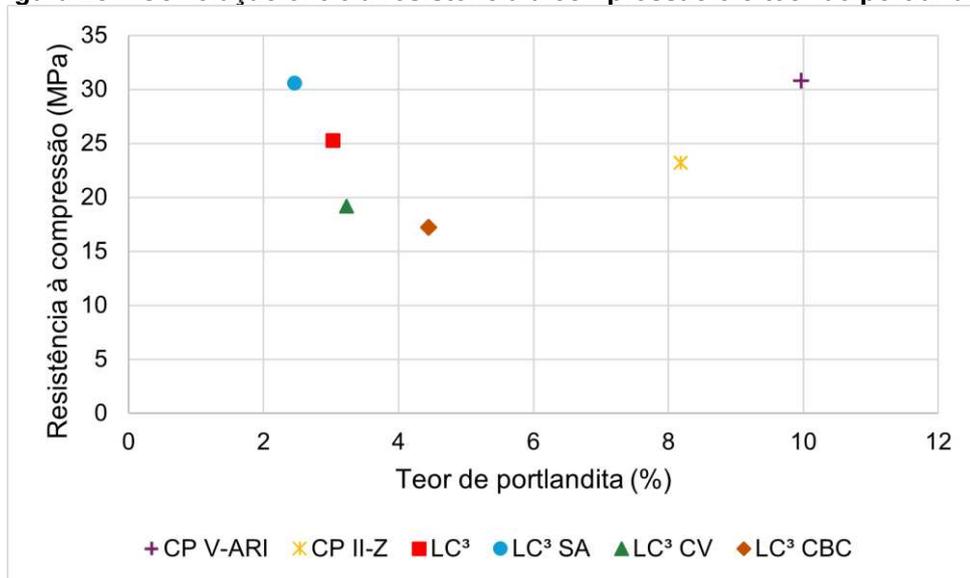


Fonte: Autoria própria (2024)

Todavia, verifica-se uma diminuição mais expressiva no teor de Ca(OH)_2 para os concretos produzidos com LC^3 , bem como uma maior quantidade de calcita, visto que esses traços possuem maior substituição do clínquer por materiais pozolânicos e carbonáticos. Resultados similares foram observados por Dixit et al. (2021) e Tino Balestra et al. (2023).

Pode-se verificar que há uma diminuição de portlandita proporcional ao índice de atividade pozolânica dos MCS, sendo menor o teor de CH para o traço LC^3 SA e o maior para o traço LC^3 CBC. De maneira análoga, há um aumento na resistência à compressão conforme o consumo da portlandita, conforme Figura 28, uma vez que a reação pozolânica converte o hidróxido de cálcio em C-S-H.

Figura 28 – Correlação entre a resistência à compressão e o teor de portlandita



Fonte: Autoria própria (2024)

A quantificação do C-S-H não é bem definida por meio de termogravimetria, ocorrendo num intervalo de temperatura de 40 °C a 600 °C, de forma que esta técnica geralmente se limita a quantificar os teores de calcita e portlandita (LOTHENBACH; DURDZIŃSKI; DE WEERDT, 2018).

5 CONCLUSÃO

A presente dissertação buscou analisar a influência da substituição parcial do metacaulim por materiais cimentícios suplementares, a saber: sílica ativa, cinza volante e cinza do bagaço de cana. Foram avaliadas as propriedades reológicas, mecânicas e de durabilidade das misturas. Desta forma, as seguintes conclusões foram obtidas:

- A substituição do metacaulim pelos MCS atenuou o pico de calor decorrente da reação da alumina, ao passo que aumentou o período de indução das pastas de LC³, ainda que possuam menor período de dormência quando comparados aos cimentos comerciais e maior calor que os cimentos CP II-Z e CP IV;
- Com exceção da pasta contendo sílica ativa, a substituição do metacaulim pelos MCS reduziu a tensão de cisalhamento, bem como a viscosidade das pastas de LC³, embora essas misturas ainda sejam mais viscosas que os cimentos convencionais;
- Nos ensaios de reologia de argamassas e concretos, uma tendência inversa foi observada, sendo que o traço com cinza volante apresentou maiores valores de torque, enquanto a mistura ternária de LC³ apresentou os menores;
- Já os resultados de *slump test* dos concretos corroboram com o que foi observado para as pastas;
- Em relação à resistência à compressão, o traço contendo sílica ativa apresentou desempenho semelhante ao cimento CP V-ARI, ao passo que a mistura ternária de LC³ comparou-se ao cimento CP II-Z, os demais traços não apresentaram resistência satisfatória;
- Em relação à resistividade elétrica, os concretos de LC³ apresentaram risco moderado de corrosão, enquanto o concreto de referência mostrou alto risco;
- Os concretos de cimento Portland tiveram maior velocidade de pulso ultrassônico, o que pode ser correlacionado ao maior teor de vazios, que nos concretos de LC³;
- Os concretos de LC³ com sílica ativa e cinza volante tiveram uma menor região carbonatada, ao passo que o traço com cinza do

bagaço de cana e a mistura ternária apresentaram valores maiores, ainda que inferiores aos traços CP II-Z e CP IV;

- A substituição parcial de metacaulim por outros materiais cimentícios suplementares pode ser benéfica, desde que avaliadas sua pozolanicidade e morfologia, de modo a não impactar nas propriedades reológicas, mecânicas e de durabilidade dos materiais cimentícios.

REFERÊNCIAS

- AGOSTINHO, L. B. et al. Análise calorimétrica de pastas de cimento Portland contendo polímero superabsorvente (SAP) e nanopartículas de sílica (NS). **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 25, n. 4, 2020.
- AÏTCIN, P.-C. **Binders for Durable and Sustainable Concrete**. Abingdon: Taylor and Francis, 2008.
- AÏTCIN, P.-C.; WEISS, J.-C. Production of Portland cement. Em: AÏTCIN, P.-C. (Ed.). **Binders for Durable and Sustainable Concrete**. Abingdon: Taylor and Francis, 2008. p. 90–145.
- AKSOĞAN, O.; BINICI, H.; ORTLEK, E. Durability of concrete made by partial replacement of fine aggregate by colemanite and barite and cement by ashes of corn stalk, wheat straw and sunflower stalk ashes. **Construction and Building Materials**, v. 106, p. 253–263, 1 mar. 2016.
- ALMENARES, R. S. et al. Industrial calcination of kaolinitic clays to make reactive pozzolans. **Case Studies in Construction Materials**, v. 6, p. 225–232, jun. 2017.
- ALUJAS, A. et al. Pozzolanic reactivity of low grade kaolinitic clays: Influence of calcination temperature and impact of calcination products on OPC hydration. **Applied Clay Science**, v. 108, p. 94–101, maio 2015.
- ALYOUSEF, R. et al. Characterization of high-performance concrete using limestone powder and supplementary fillers in binary and ternary blends under different curing regimes. **Case Studies in Construction Materials**, v. 18, p. e02058, 1 jul. 2023.
- ANTONI, M. et al. Cement substitution by a combination of metakaolin and limestone. **Cement and Concrete Research**, v. 42, n. 12, p. 1579–1589, dez. 2012.
- ARRUDA JUNIOR, E. S.; BARATA, M. S. Cimento de baixo impacto ambiental a partir dos resíduos cauliníticos da Amazônia. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 27, n. 1, 2022.
- ARRUDA JUNIOR, E. S.; DE SALES BRAGA, N. T.; BARATA, M. S. Life cycle assessment to produce LC³ cements with kaolinitic waste from the Amazon region, Brazil. **Case Studies in Construction Materials**, v. 18, p. e01729, 1 jul. 2023.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 9778**: Argamassa e concreto endurecidos – Determinação da absorção de água, índice de vazios e massa específica. 2. ed. Rio de Janeiro: ABNT, 2005.
- _____. **ABNT NBR 15895**: Materiais pozolânicos – Determinação do teor de hidróxido de cálcio fixado – Método Chapelle modificado. Rio de Janeiro: ABNT, 2010.

_____. **ABNT NBR 7222:** Concreto e argamassa – Determinação da resistência à tração por compressão diametral de corpos de prova cilíndricos. 3. ed. Rio de Janeiro: ABNT, 2011.

_____. **ABNT NBR 9204:** Concreto endurecido – Determinação da resistividade elétrica-volumétrica – Método de ensaio. Rio de Janeiro: ABNT, 2012.

_____. **ABNT NBR 5752:** Materiais pozolânicos – Determinação do índice de desempenho com cimento Portland aos 28 dias. Rio de Janeiro: ABNT, 2014.

_____. **ABNT NBR 8953:** Concreto para fins estruturais – Classificação pela massa específica, por grupos de resistência e consistência. 3. ed. Rio de Janeiro: ABNT, 2015.

_____. **ABNT NBR 5739:** Concreto – Ensaio de compressão de corpos de prova cilíndricos. Rio de Janeiro: ABNT, 2018a.

_____. **ABNT NBR 16697:** Cimento Portland – Requisitos. Rio de Janeiro: ABNT, 2018b.

_____. **ABNT NBR 7215:** Cimento Portland – Determinação da resistência à compressão de corpos de prova cilíndricos. Rio de Janeiro: ABNT, 2019a.

_____. **ABNT NBR 8802:** Concreto endurecido – Determinação da velocidade de propagação de onda ultrassônica. 3. ed. Rio de Janeiro: ABNT, 2019b.

_____. **ABNT NBR 16889:** Concreto – Determinação da consistência pelo abatimento do tronco de cone. Rio de Janeiro: ABNT, 2020.

_____. **ABNT NBR 16915:** Agregados – Amostragem. Rio de Janeiro: ABNT, 2021a.

_____. **ABNT NBR 16916:** Agregado miúdo — Determinação da densidade e da absorção de água. Rio de Janeiro: ABNT, 2021b.

_____. **ABNT NBR 16917:** Agregado graúdo — Determinação da densidade e da absorção de água. Rio de Janeiro: ABNT, 2021c.

_____. **ABNT NBR 16972:** Agregados – Determinação da massa unitária e do índice de vazios. Rio de Janeiro: ABNT, 2021d.

_____. **ABNT NBR 16973:** Agregados – Determinação do material fino que passa pela peneira de 75 µm por lavagem. Rio de Janeiro: ABNT, 2021e.

_____. **ABNT NBR 8522-1:** Concreto endurecido – Determinação dos módulos de elasticidade e de deformação Parte 1: Módulos estáticos à compressão. Rio de Janeiro: ABNT, 2021f.

_____. **ABNT NBR 17054:** Agregados – Determinação da composição granulométrica – Método de ensaio. Rio de Janeiro: ABNT, 2022a.

_____. **ABNT NBR 7211: Agregados para concreto – Requisitos.** 4. ed. Rio de Janeiro: ABNT, 2022b.

ASSOCIATION FRANÇAISE DE NORMALISATION. **NF P18-513: Addition pour béton hydraulique - Métakaolin - Spécifications et critères de conformité.** La Plaine Saint-Denis: AFNOR, 2012.

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

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

BADOGIANNIS, E.; KAKALI, G.; TSIVILIS, S. Metakaolin as supplementary cementitious material. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 81, n. 2, p. 457–462, 1 jul. 2005.

BALESTRA, C. E. T. et al. Corrosion Degree Effect on Nominal and Effective Strengths of Naturally Corroded Reinforcement. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 28, n. 10, out. 2016.

BALESTRA, C. E. T. et al. Effect of corrosion degree on mechanical properties of reinforcements buried for 60 years. **Revista IBRACON de Estruturas e Materiais**, v. 11, n. 3, p. 474–498, maio 2018.

BALESTRA, C. E. T. et al. Reinforcement corrosion risk of marine concrete structures evaluated through electrical resistivity: Proposal of parameters based on field structures. **Ocean Engineering**, v. 187, p. 106167, set. 2019.

BALESTRA, C. E. T. et al. Chloride Profile Modeling for Reinforced Concrete Structures Present in Marine Environment. Em: DELGADO, J. M. P. Q. (Ed.). **Durability of Concrete Structures**. Cham: Springer, 2021. v. 16p. 39–50.

BALESTRA, C. E. T. et al. Fresh Properties of Low-Carbon Cement Pastes Incorporating Industrial By-Products. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 37, n. 1, jan. 2025.

BALESTRA, C. E. T.; REICHERT, T. A.; SAVARIS, G. Concrete Electrical Resistivity as a Durability and Service Life Parameter for Reinforced Concrete Structures. Em: DELGADO, J. M. P. Q. (Ed.). **Durability of Concrete Structures**. Cham: Springer, 2021. v. 16p. 51–61.

BARBALHO, E. DE A.; SILVA, E. F. DA; RÊGO, J. H. DA S. Estudo da proporção de argila calcinada e filler calcário no cimento LC3 para diferentes teores de substituição. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 25, n. 1, 2020.

BROOMFIELD, J. P. **Corrosion of Steel in Concrete: Understanding, investigation and repair.** 2. ed. New York: Taylor & Francis, 2007.

CARDOSO, F. A. **Método de formulação de argamassas de revestimento baseado em distribuição granulométrica e comportamento reológico.** (Doutorado) - Engenharia de Construção Civil—São Paulo: Universidade de São Paulo, 2009.

CARDOSO, F. A. et al. Characterisation of rendering mortars by squeeze-flow and rotational rheometry. **Cement and Concrete Research**, v. 57, p. 79–87, mar. 2014.

COMITÉ EURO-INTERNATIONAL DU BÉTON. **Bulletin D' Information N°183: Durable Concrete Structures.** Lausanne, Suíça: Thomas Telford, 1992. v. 2

CORDEIRO, G. C. et al. Long-Term Compressive Behavior of Concretes with Sugarcane Bagasse Ash as a Supplementary Cementitious Material. **Journal of Testing and Evaluation**, v. 46, n. 2, p. 20160316, 1 mar. 2018.

COSTA, A. R. D.; GONÇALVES, J. P. Rheological properties and hydration of ternary cements containing clay brick, clay tile, marble, and phosphogypsum waste. **Ambiente Construído**, v. 22, n. 4, p. 59–75, dez. 2022.

DE MATOS, P. R. et al. Effect of superplasticizer addition time and metakaolin source on the early-age hydration of limestone calcined clay cement (LC3). **Materials and Structures**, v. 55, n. 8, p. 218, 4 out. 2022.

DE MENDIBURU, F. **agricolae: Statistical Procedures for Agricultural Research.** 22 out. 2023. Disponível em: <<https://CRAN.R-project.org/package=agricolae>>. Acesso em: 28 nov. 2024

DELGADO, J. M. P. Q. et al. Influence of the Addition of Sugar Cane Bagasse Ash on Durability of Concrete Structures. Em: DELGADO, J. M. P. Q. (Ed.). **Durability of Concrete Structures.** Cham: Springer, 2021. v. 16p. 115–171.

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

DHANDAPANI, Y.; SANTHANAM, M. Assessment of pore structure evolution in the limestone calcined clay cementitious system and its implications for performance. **Cement and Concrete Composites**, v. 84, p. 36–47, 1 nov. 2017.

DIAS, R. P. et al. Cimento LC³: Emissões, Inovações e Capacidade de Produção no Brasil. **Revista Técnico-Científica do CREA-PR**, n. 28, p. 1–25, jun. 2022.

DIXIT, A. et al. Quaternary blended limestone-calcined clay cement concrete incorporating fly ash. **Cement and Concrete Composites**, v. 123, p. 104174, out. 2021.

DOMONE, P. L. J. Part Three Concrete. Em: ILLSTON, J. M.; DOMONE, P. L. J. (Eds.). **Construction Materials: Their Nature and Behaviour.** 3. ed. London: Taylor & Francis, 2002. p. 554.

DU, H.; PANG, S. D. High-performance concrete incorporating calcined kaolin clay and limestone as cement substitute. **Construction and Building Materials**, v. 264, p. 120152, dez. 2020.

FERRARIS, C. F.; LARRARD, F. DE. **Testing and modelling of fresh concrete rheology**. Gaithersburg, MD: [s.n.].

FIDJESTØL, P.; LEWIS, R. Microsilica as an Addition. Em: HEWLETT, P. C. (Ed.). **Lea's Chemistry of Cement and Concrete**. 4. ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1998. p. 679–712.

FRANÇA, M. S. DE. **Comportamento de mistura de sistemas cimentícios multifásicos reativos**. (Mestrado) - Engenharia de Construção Civil e Urbana—São Paulo: Universidade de São Paulo, 12 dez. 2012.

FRANÇA, M. S. DE; CARDOSO, F. A.; PILEGGI, R. G. Influência do procedimento de mistura em laboratório nas propriedades de argamassas. **Ambiente Construído**, v. 13, n. 2, p. 111–124, jun. 2013.

GCP APPLIED TECHNOLOGIES. **Uso dos combustíveis alternativos na produção de cimento**. Disponível em: <<https://gcpat.com.br/pt-br/about/news/blog/using-alternative-fuels-cement-production>>. Acesso em: 27 mar. 2024.

GEIKER, M. R. et al. The effect of measuring procedure on the apparent rheological properties of self-compacting concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 32, n. 11, p. 1791–1795, 1 nov. 2002.

GUO, D. et al. Use of nano-silica to improve the performance of LC3-UHPC: Mechanical behavior and microstructural characteristics. **Construction and Building Materials**, v. 411, p. 134280, 12 jan. 2024.

HUANG, T. et al. New insights into the effect of gypsum on hydration and elasticity development of C3S paste during setting. **Cement and Concrete Research**, v. 159, p. 106860, set. 2022.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 1920-12:2015: Testing of concrete – Part 12: Determination of the carbonation resistance of concrete – Accelerated carbonation method**. Suíça: ISO, 2015.

JACKSON, P. J. Portland Cement: Classification and Manufacture. Em: HEWLETT, P. C. (Ed.). **Lea's Chemistry of Cement and Concrete**. 4. ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1998. p. 25–94.

KHAN, M. S. H.; NGUYEN, Q. D.; CASTEL, A. Carbonation of Limestone Calcined Clay Cement Concrete. Em: [s.l: s.n.]. p. 238–243.

KRISHNAN, S.; BISHNOI, S. A numerical approach for designing composite cements with calcined clay and limestone. **Cement and Concrete Research**, v. 138, p. 106232, dez. 2020.

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

KRISHNARAO, R. V.; SUBRAHMANYAM, J.; JAGADISH KUMAR, T. Studies on the formation of black particles in rice husk silica ash. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 21, n. 1, p. 99–104, jan. 2001.

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

LI, R.; YE, H. Influence of Alkalis on Natural Carbonation of Limestone Calcined Clay Cement Pastes. **Sustainability**, v. 13, n. 22, p. 12833, 19 nov. 2021.

LOTTHENBACH, B.; DURDZIŃSKI, P.; DE WEERDT, K. Thermogravimetric analysis. Em: SCRIVENER, K.; SNELLINGS, R.; LOTTHENBACH, B. (Eds.). **A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials**. Boca Raton: CRC Press, 2018. p. 232–305.

MA, Y. et al. Research progress on polycarboxylate based superplasticizers with tolerance to clays - A review. **Construction and Building Materials**, v. 255, p. 119386, set. 2020.

MACHADO DE ASSIS, J. M. **Memórias Póstumas de Brás Cubas**. Rio de Janeiro: Nova Aguilar, 1994.

MALDONADO-GARCÍA, M. A. et al. The influence of untreated sugarcane bagasse ash on the microstructural and mechanical properties of mortars. **Materiales de Construcción**, v. 68, n. 329, p. 148, 19 fev. 2018.

MARAGHECHI, H. et al. Performance of Limestone Calcined Clay Cement (LC3) with various kaolinite contents with respect to chloride transport. **Materials and Structures**, v. 51, n. 5, p. 125, 20 out. 2018.

MAYBURY, J.; HO, J. C. M. Shear thickening of cement powder paste – why and how to mitigate? **HKIE Transactions**, v. 24, n. 4, p. 193–203, 2 out. 2017.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concrete: Microstructure, Properties, and Materials**. 3. ed. New York: McGraw-Hill, 2006.

MONTEIRO, P. J. M.; MILLER, S. A.; HORVATH, A. Towards sustainable concrete. **Nature Materials**, v. 16, n. 7, p. 698–699, 27 jul. 2017.

MOREIRA, C.; REGO, J. H. S. Efeito do teor de gipsita na resistência à compressão do cimento LC³. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 25, n. 1, 2020.

MUKHERJEE, S. et al. Rheology, mechanical properties and microstructure characterization of limestone calcined clay cement (LC3) incorporated sustainable lightweight self-compacting concrete. **Developments in the Built Environment**, v. 21, p. 100601, mar. 2025.

MUZENDA, T. R. et al. The role of limestone and calcined clay on the rheological properties of LC3. **Cement and Concrete Composites**, v. 107, p. 103516, mar. 2020.

NADEEM, M. Comparative hydration studies of microfine SCM to achieve sustainable and durable concrete. **Materials Today: Proceedings**, v. 93, p. 20–28, 1 jan. 2023.

NAIR, N. et al. A study on fresh properties of limestone calcined clay blended cementitious systems. **Construction and Building Materials**, v. 254, p. 119326, set. 2020.

NEVILLE, A. M.; BROOKS, J. J. **Concrete Technology**. 2. ed. Harlow: Pearson, 2010.

PEREIRA, J. B.; MACIEL, G. DE F. Medida de consistência do concreto pelo abatimento do tronco de cone automatizado: sua validação e potencialidades. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 26, n. 4, 2021.

PILLAI, R. G. et al. Service life and life cycle assessment of reinforced concrete systems with limestone calcined clay cement (LC3). **Cement and Concrete Research**, v. 118, p. 111–119, abr. 2019.

PRITHIVIRAJ, C. et al. Assessment of Strength and Durability Properties of Self-Compacting Concrete Comprising Alccofine. **Sustainability**, v. 14, n. 10, p. 5895, 12 maio 2022.

PY, L. G. et al. Evaluation of ultrafine calcined clays on LC3 cements on the sulfate requirement, water demand and strength development. **Materials and Structures**, v. 57, n. 1, p. 13, 3 fev. 2024.

QIAN, Y.; KAWASHIMA, S. Flow onset of fresh mortars in rheometers: Contribution of paste deflocculation and sand particle migration. **Cement and Concrete Research**, v. 90, p. 97–103, dez. 2016.

QUEIROZ FILHO, A. DE A.; AMORIM NETO, A. A. Cimento. Em: **Sumário Mineral Brasileiro 2018**. Brasília: Agência Nacional de Mineração, 2018. v. 38.

R CORE TEAM. **R: A Language and Environment for Statistical Computing**. Vienna, Austria. R Foundation for Statistical Computing, 2024. Disponível em: <<https://www.R-project.org/>>. Acesso em: 14 out. 2024

RAVERDY, M. et al. Appréciation de l'Activité Pouzzolanique de Constituents Secondaires. **7E Congrès International de la Chimie des Ciments**, v. 3, n. 116, p. 36–41, 1980.

RODRIGUES, A. L. M. V. et al. Environmental and Mechanical Evaluation of Blended Cements With High Mineral Admixture Content. **Frontiers in Materials**, v. 9, p. 1–11, 1 jul. 2022.

ROUSSEL, N. et al. The origins of thixotropy of fresh cement pastes. **Cement and Concrete Research**, v. 42, n. 1, p. 148–157, 1 jan. 2012.

RUVIARO, A. S. et al. Characterization and investigation of the use of oat husk ash as supplementary cementitious material as partial replacement of Portland cement: Analysis of fresh and hardened properties and environmental assessment. **Construction and Building Materials**, v. 363, p. 129762, jan. 2023.

SALVI MALACARNE, C. 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, dez. 2021.

SÁNCHEZ BERRIEL, S. et al. Assessing the environmental and economic potential of Limestone Calcined Clay Cement in Cuba. **Journal of Cleaner Production**, v. 124, p. 361–369, jun. 2016.

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

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

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

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

SCRIVENER, K.; LAFFELY, J. D.; FAVIER, A. Limestone calcined clay cement. Em: **Cement Plant Environmental Handbook**. 2. ed. Dorking: Tradeship Publications, 2014. p. 159–161.

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**, v. 32, n. 3, p. 101–111, mar. 2020.

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

SILVA, M. R. C. DA et al. Exploring sulfate optimization techniques in Limestone Calcined Clay Cements (LC3): limitations and insights. **Cement and Concrete Research**, v. 175, p. 107375, jan. 2024.

SILVA, M. R. C. DA; MALACARNE, C. S.; KIRCHHEIM, A. P. **Comportamento reológico de cimentos LC³ com argilas caulínicas do Pará**. Anais do Encontro Nacional de Tecnologia do Ambiente Construído. **Anais...**Porto Alegre: ANTAC, 4 nov. 2020.

SILVESTRO, L. et al. Rheological behavior, hydration, and mechanical properties of LC3 systems with the incorporation of functionalized multi-walled carbon nanotubes. **Revista IBRACON de Estruturas e Materiais**, v. 17, n. 1, 2024a.

SILVESTRO, L. et al. Rotational rheometry test of Portland cement-based materials – A systematic literature review. **Construction and Building Materials**, v. 432, p. 136667, 21 jun. 2024b.

SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DO CIMENTO. **ROADMAP tecnológico do cimento**: potencial de redução das emissões de carbono da indústria do cimento brasileira até 2050. Rio de Janeiro: SNIC, 2019.

SISOMPHON, K.; FRANKE, L. Evaluation of calcium hydroxide contents in pozzolanic cement pastes by a chemical extraction method. **Construction and Building Materials**, v. 25, n. 1, p. 190–194, 1 jan. 2011.

TANG, J. et al. Synergistic effect of metakaolin and limestone on the hydration properties of Portland cement. **Construction and Building Materials**, v. 223, p. 177–184, out. 2019.

THE BRITISH STANDARDS INSTITUTION. **BS EN 12504-4**: Testing concrete in structures - Determination of ultrasonic pulse velocity. [s.l.] BSI, 2021.

THOMAS, B. S. Green concrete partially comprised of rice husk ash as a supplementary cementitious material – A comprehensive review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 82, p. 3913–3923, 1 fev. 2018.

TINO BALESTRA, C. E. et al. Contribution to low-carbon cement studies: Effects of silica fume, fly ash, sugarcane bagasse ash and acai stone ash incorporation in quaternary blended limestone-calcined clay cement concretes. **Environmental Development**, v. 45, p. 100792, mar. 2023.

TORALLES-CARBONARI, B. M. et al. Estudo Comparativo de Diferentes Métodos de Dosagem de Concretos Convencionais. **Revista de Engenharia e Tecnologia**, v. 10, n. 1, p. 184–198, abr. 2018.

VANCE, K. et al. The rheological properties of ternary binders containing Portland cement, limestone, and metakaolin or fly ash. **Cement and Concrete Research**, v. 52, p. 196–207, 1 out. 2013.

VENNESLAND, Ø.; RAUPACH, M.; ANDRADE, C. Recommendation of Rilem TC 154-EMC: “Electrochemical techniques for measuring corrosion in concrete”—measurements with embedded probes. **Materials and Structures**, v. 40, n. 8, p. 745–758, 23 ago. 2007.

WALLEVIK, O. H. et al. Avoiding inaccurate interpretations of rheological measurements for cement-based materials. **Cement and Concrete Research**, v. 78, p. 100–109, dez. 2015.

WANG, H. et al. Synergistic effects of supplementary cementitious materials in limestone and calcined clay-replaced slag cement. **Construction and Building Materials**, v. 282, p. 122648, maio 2021a.

WANG, J.; HUANG, Y. Mechanical properties and hydration of ultra-high-performance seawater sea-sand concrete (UHPSSC) with limestone calcined clay cement (LC3). **Construction and Building Materials**, v. 376, p. 130950, 2 maio 2023.

WANG, L. et al. On the use of limestone calcined clay cement (LC3) in high-strength strain-hardening cement-based composites (HS-SHCC). **Cement and Concrete Research**, v. 144, p. 106421, 1 jun. 2021b.

WONG, L. S. et al. Pozzolanic characterization of waste newspaper ash as a supplementary cementing material of concrete cylinders. **Case Studies in Construction Materials**, v. 17, p. e01342, 1 dez. 2022.

YU, J. et al. Compressive strength and environmental impact of sustainable blended cement with high-dosage Limestone and Calcined Clay (LC2). **Journal of Cleaner Production**, v. 278, p. 123616, jan. 2021.

ZARIBAF, B. H.; UZAL, B.; KURTIS, K. Compatibility of Superplasticizers with Limestone-Metakaolin Blended Cementitious System. Em: SCRIVENER, K.; FAVIER, A. (Eds.). **Calcined Clays for Sustainable Concrete**. Dordrecht: Springer, 2015. v. 10p. 427–434.

ZELIĆ, J.; JOZIĆ, D.; KRPAŃ-LISICA, D. Synergistic Action of a Ternary System of Portland Cement – Limestone – Silica Fume in Concrete. Em: **Nanotechnology in Construction 3**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2009. p. 425–434.

ZHU, X.; RICHARDSON, I. G. Morphology-structural change of C-A-S-H gel in blended cements. **Cement and Concrete Research**, v. 168, p. 107156, jun. 2023.

ZUNINO, F.; SCRIVENER, K. The influence of the filler effect on the sulfate requirement of blended cements. **Cement and Concrete Research**, v. 126, p. 105918, 1 dez. 2019.

ZUNINO, F.; SCRIVENER, K. Factors influencing the sulfate balance in pure phase C3S/C3A systems. **Cement and Concrete Research**, v. 133, p. 106085, jul. 2020.

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

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

APÊNDICE A - Propriedades físicas dos concretos

Tabela A.1 – Índice de vazios (%)

Corpo de Prova	CP V-ARI	CP II-Z	CP IV	LC ³	LC ³ SA	LC ³ CV	LC ³ CBC
1	17,25	17,16	19,26	19,35	18,87	18,58	18,73
2	17,24	18,29	18,84	18,52	19,09	19,26	17,88
3	16,47	21,33	20,07	18,53	18,82	19,55	18,00
Média	16,99	18,93	19,39	18,80	18,93	19,13	18,21
Desvio padrão	0,4461	2,1568	0,6237	0,4760	0,1463	0,4991	0,4587
Variância	0,1990	4,6517	0,3890	0,2265	0,0214	0,2491	0,2104
CV	2,6256	11,3958	3,2163	2,5317	0,7730	2,6085	2,5192

Tabela A.2 – Absorção por imersão (%)

Corpo de Prova	CP V-ARI	CP II-Z	CP IV	LC ³	LC ³ SA	LC ³ CV	LC ³ CBC
1	7,61	7,51	8,79	8,95	8,60	8,41	8,48
2	7,58	8,28	8,92	8,44	8,73	8,74	8,09
3	7,25	9,55	9,24	8,38	8,52	8,81	8,11
Média	7,48	8,45	8,98	8,59	8,62	8,65	8,23
Desvio padrão	0,1980	1,0311	0,2312	0,3121	0,1060	0,2138	0,2186
Variância	0,0392	1,0632	0,0534	0,0974	0,0112	0,0457	0,0478
CV	2,6459	12,2038	2,5732	3,6342	1,2299	2,4705	2,6574

Tabela A.3 – Massa específica da amostra seca

Corpo de Prova	CP V-ARI	CP II-Z	CP IV	LC ³	LC ³ SA	LC ³ CV	LC ³ CBC
1	2,2668	2,2851	2,1919	2,1625	2,1945	2,2089	2,2093
2	2,2738	2,2072	2,1113	2,1959	2,1871	2,2048	2,2109
3	2,2709	2,2329	2,1722	2,2101	2,2086	2,2182	2,2195
Média	2,2705	2,2417	2,1585	2,1895	2,1967	2,2106	2,2132
Desvio padrão	0,0035	0,0396	0,0420	0,0244	0,0109	0,0069	0,0054
Variância	0,0000	0,0016	0,0018	0,0006	0,0001	0,0000	0,0000
CV	0,1540	1,7687	1,9456	1,1164	0,4984	0,3105	0,2459

Tabela A.4 – Massa específica da amostra saturada

Corpo de Prova	CP V-ARI	CP II-Z	CP IV	LC ³	LC ³ SA	LC ³ CV	LC ³ CBC
1	2,4393	2,4567	2,3846	2,3560	2,3831	2,3947	2,3966
2	2,4462	2,3901	2,2998	2,3811	2,3780	2,3974	2,3898
3	2,4356	2,4462	2,3728	2,3953	2,3968	2,4137	2,3995
Média	2,4404	2,4310	2,3524	2,3775	2,3860	2,4020	2,3953
Desvio padrão	0,0054	0,0358	0,0460	0,0199	0,0097	0,0103	0,0050
Variância	0,0000	0,0013	0,0021	0,0004	0,0001	0,0001	0,0000
CV	0,2204	1,4721	1,9536	0,8388	0,4070	0,4279	0,2079

Tabela A.5 – Massa específica real

Corpo de Prova	CP V-ARI	CP II-Z	CP IV	LC ³	LC ³ SA	LC ³ CV	LC ³ CBC
1	2,7394	2,7584	2,7149	2,6813	2,7048	2,7130	2,7186
2	2,7476	2,7012	2,6015	2,6951	2,7032	2,7309	2,6925
3	2,7188	2,8383	2,7175	2,7126	2,7206	2,7573	2,7068
Média	2,7353	2,7660	2,6780	2,6964	2,7095	2,7337	2,7059
Desvio padrão	0,0148	0,0689	0,0663	0,0157	0,0096	0,0223	0,0130
Variância	0,0002	0,0047	0,0044	0,0002	0,0001	0,0005	0,0002
CV	0,5422	2,4897	2,4741	0,5826	0,3541	0,8156	0,4822

APÊNDICE B - Propriedades mecânicas dos concretos

Tabela B.1 – Resistência à compressão dos concretos, aos 28 dias (MPa)

Corpo de Prova	CP V-ARI	CP II-Z	CP IV	LC ³	LC ³ SA	LC ³ CV	LC ³ CBC
1	34,89	20,84	20,12	24,99	31,86	19,77	20,70
2	35,40	24,28	19,98	24,44	27,79	20,44	20,75
3	33,47	20,53	18,33	25,10	29,50	20,90	20,94
4	33,20	24,59	18,82	24,74	31,41	21,35	20,20
5	31,36	22,15	17,61	24,43	29,27	19,82	14,85
6	26,49	23,29	16,65	25,83	31,32	19,64	14,03
7	26,11	23,64	15,53	25,88	31,22	17,51	15,09
8	30,04	25,11	18,35	26,53	30,64	17,91	13,13
9	28,81	24,63	20,13	26,09	32,15	19,00	15,30
10	28,22	22,79	18,96	24,34	30,67	15,68	-
Média	30,80	23,18	18,45	25,24	30,58	19,20	17,22
Desvio padrão	3,3798	1,5972	1,5219	0,7870	1,3487	1,7293	3,3178
Variância	11,4232	2,5511	2,3162	0,6193	1,8191	2,9903	11,0077
CV	10,9737	6,8892	8,2497	3,1183	4,4101	9,0057	19,2653

Tabela B.2 – Resistência à tração por compressão diametral dos concretos

Corpo de Prova	CP V-ARI	CP II-Z	CP IV	LC ³	LC ³ SA	LC ³ CV	LC ³ CBC
1	3,50	2,86	2,05	2,10	1,39	1,60	1,53
2	3,25	2,67	2,86	2,11	1,91	1,68	1,47
3	3,14	2,86	2,15	1,95	1,88	1,77	1,42
Média	3,30	2,80	2,36	2,05	1,73	1,68	1,47
Desvio padrão	0,19	0,11	0,44	0,09	0,29	0,08	0,06
Variância	0,03	0,01	0,20	0,01	0,09	0,01	0,01
CV	5,65	3,88	18,79	4,39	17,01	5,01	3,89
$f_c/f_{ct,sp}$ (%)	10,70	12,07	12,77	8,13	5,64	8,77	8,56

Tabela B.3 – Módulo de elasticidade dos concretos (GPa)

Corpo de Prova	CP V-ARI	CP II-Z	CP IV	LC ³	LC ³ SA	LC ³ CV	LC ³ CBC
1	32,70	29,30	24,00	25,70	24,10	26,90	31,40
2	36,50	31,50	25,70	26,80	25,50	26,00	25,80
3	33,40	28,90	26,10	26,60	25,20	26,30	26,50
Média	34,20	29,90	25,27	26,37	24,93	26,40	27,90
Desvio padrão	2,02	1,40	1,12	0,59	0,74	0,46	3,05
Variância	4,09	1,96	1,24	0,34	0,54	0,21	9,31
CV	5,91	4,68	4,41	2,22	2,96	1,74	10,94

ANEXO A - Quadro para dosagem do traço de concreto

Quadro A.1 – Volume unitário da brita compactada

m	Areia	Dimensão máxima do agregado graúdo (mm)							
		9,5		19		25		38	
		Manual	Vibrad.	Manual	Vibrad.	Manual	Vibrad.	Manual	Vibrad.
3	grossa	0,88	0,96	1,23					
	média	0,92	0,99	1,3					
	fina	0,96	1,03	1,35					
4	grossa	1,06	1,13	1,49	1,6	1,59	1,7	1,69	
	média	1,1	1,18	1,55	1,66	1,65	1,77	1,76	
	fina	1,14	1,22	1,61	1,72	1,71	1,84	1,82	
5	grossa	1,23	1,32	1,73	1,86	1,84	1,99	1,97	2,11
	média	1,28	1,37	1,81	1,94	1,92	2,06	2,05	2,2
	fina	1,33	1,43	1,88	2,01	2	2,15	2,12	2,29
6	grossa	1,44	1,51	1,98	2,13	2,11	2,27	2,25	2,42
	média	1,47	1,57	2,06	2,22	2,2	2,36	2,34	2,51
	fina	1,52	1,64	2,14	2,31	2,29	2,46	2,43	2,62
7	grossa	1,58	1,7	2,23	2,4	2,38	2,55	2,53	2,73
	média	1,65	1,77	2,32	2,5	2,47	2,66	2,64	2,83
	fina	1,72	1,84	2,51	2,6	2,57	2,77	2,71	2,95
8	grossa		1,89	2,49	2,68	2,65	2,84	2,82	3,04
	média		1,97	2,58	2,78	2,75	2,96	2,93	3,16
	fina		2,05	2,69	2,89	2,87	3,08	3,06	3,28

Fonte: (TORALLES-CARBONARI et al., 2018).