PEDRO CESAR RODRIGUES ALVES ABRÃO

O USO DE POZOLANAS COMO MATERIAIS CIMENTÍCIOS
SUPLEMENTARES: DISPONIBILIDADE, REATIVIDADE, DEMANDA
DE ÁGUA E INDICADORES AMBIENTAIS

São Paulo

2019

PEDRO CESAR RODRIGUES ALVES ABRÃO

O USO DE POZOLANAS COMO MATERIAIS CIMENTÍCIOS SUPLEMENTARES:
DISPONIBILIDADE, REATIVIDADE, DEMANDA DE ÁGUA E INDICADORES
AMBIENTAIS

Dissertação apresentada ao Departamento de
Engenharia Civil da Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para obtenção do
título de Mestre em Ciências.

São Paulo

2019

PEDRO CESAR RODRIGUES ALVES ABRÃO

O USO DE POZOLANAS COMO MATERIAIS CIMENTÍCIOS SUPLEMENTARES:
DISPONIBILIDADE, REATIVIDADE, DEMANDA DE ÁGUA E INDICADORES
AMBIENTAIS

Dissertação apresentada ao Departamento de
Engenharia Civil da Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para obtenção do
título de Mestre em Ciências.

Área de Concentração: Engenharia de
Construção Civil e Urbana

Orientador: Prof. Dr. Vanderley Moacyr John

São Paulo

2019

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, _____ de _____ de _____

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

Catálogo-na-publicação

Abrão, Pedro Cesar Rodrigues Alves

O uso de pozolanas como materiais cimentícios suplementares:
Disponibilidade, reatividade, demanda de água e indicadores ambientais / P.
C. R. A. Abrão -- versão corr. -- São Paulo, 2019.
143 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São
Paulo. Departamento de Engenharia de Construção Civil.

1.Material cimentício suplementar 2.Emissões de CO2 3.Eficiência do
ligante 4.Reatividade 5.Demanda de água I.Universidade de São Paulo.
Escola Politécnica. Departamento de Engenharia de Construção Civil II.t.

Dedico este trabalho ao Deus Maior.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi realizado em conjunto, pessoas que tenho muito a agradecer pela ajuda direta ou indireta nesta etapa de minha vida. Agradeço aos meus pais Soraya e Cezar que são minha base neste mundo, pelo apoio de sempre, carinho e amor. Agradeço aos meus irmãos Eduardo, Gustavo e Rodrigo pelo incentivo e companheirismo. Agradeço a Maressa por estar ao meu lado e me ensinar sobre tantas coisas. Agradeço aos meus amigos de Maringá: Pedro, Mauro, Gabriela, Antenor, Marthan, João André, Victor, Alexandre, Leonardo, Ricardo, Rhuan, Michel, Diego, Felipe, Gui, Pedrão, Japoneizão e Tomas pelos anos de amizade e pela torcida de sempre. Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Vanderley John pela busca constante do desafio e inovação em prol da sociedade e por ter confiado em mim para a realização deste trabalho. Agradeço ao Dr. Fabio Alonso Cardoso que após a minha qualificação me coorientou para a elaboração deste trabalho e cuja a ajuda foi fundamental para finalizar o mesmo. Agradeço aos meus amigos aqui de São Paulo: Natalia, Daniel, Fábio, Thiago, Roberto, Ligia, Lucas, Amanda, Carol, Paulo, Cecel, Franco, Dani, Max, Liz, Camila, Carolline, Vitor e Yazmin pelo companheirismo, pelas conversas e por acreditarmos na ciência brasileira e não desistirmos apesar dos pesares. Agradeço aos técnicos e funcionários do laboratório pela grande ajuda no desenvolvimento deste trabalho, a Renata, Mário, Jéssica, Beatriz, Adilson e Jenicio. Agradeço a Carla e a Engrácia pela atenção de sempre para resolver os problemas burocráticos e financeiros. Agradeço aos membros da InterCement Carlos Massucato e Júlia Raucci pelas conversas e discussões. Agradeço aos demais Professores que colaboraram com este trabalho, Rafael Pileggi, Antonio Figueiredo, Sergio Ângulo, Antonio Carlos Coelho, Maria Alba Cincotto e Sergio Pacca. Agradeço ao IPT em especial o Prof. Dr. Valdecir Quarcioni e o Thiago Nobre por me auxiliarem nos ensaios e análise de DRX. Agradeço também aos pós doutorandos Dr. Roberto Cesar de Oliveira Romano e ao Dr. Marco Quattrone pelos esclarecimentos e contribuições.

RESUMO

ABRÃO, P. C. R. A. **O uso de pozolanas como materiais cimentícios suplementares: disponibilidade, reatividade, demanda de água e indicadores ambientais.** 2017. Dissertação (mestrado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2017.

O cimento está entre os materiais mais utilizados no mundo moderno e sua produção deverá crescer nos próximos 40 anos. Esta crescente produção será responsável pela emissão de um grande volume de CO₂ na atmosfera, atualmente a indústria cimenteira é responsável mundialmente por 10% das emissões totais de CO₂ e pode chegar a 30% em 2050. Portanto, a academia e a indústria estão desenvolvendo estratégias para reduzir este impacto ambiental, uma dessas estratégias é a substituição do clínquer por materiais cimentícios suplementares (MCSs). Para esta estratégia ser efetiva é necessário que estes materiais possuam: (i) viabilidade econômica; (ii) disponibilidade e; (iii) viabilidade técnica. Hoje os materiais suplementares mais utilizados são a escória de alto forno e a cinza volante, mas o aumento na produção do cimento não foi acompanhado pela oferta destes materiais. Assim, outros materiais suplementares estão sendo utilizados pela indústria, como é o caso das pozolanas naturais e artificiais. Portanto o objetivo deste trabalho é estimar a disponibilidade e distribuição geográfica de alguns materiais cimentícios suplementares no Brasil e avaliar a eficiência de seis cimentos pozolânicos comerciais e compará-los com um cimento com alto teor de clínquer quanto a reatividade, demanda de água e indicadores ambientais. Todos os materiais foram fisicamente e quimicamente caracterizados; pastas e argamassas foram analisadas em termos de reatividade, demanda de água e resistência mecânica; finalmente, foram estimados indicadores ambientais e de eficiência. Para pastas e argamassas sem dispersante o cimento com alto teor de clínquer e aqueles com adição de terra diatomácea demandaram mais água que os demais para um mesmo espalhamento, já com adição de superplastificante o cimento REF foi o que demandou mais água. O cimento com alto teor de clínquer foi o mais reativo em todas as idades e apresentou os melhores resultados do indicador de fração de água combinada e indicador de intensidade de ligante. Já para o indicador intensidade de carbono os melhores resultados foram obtidos para os cimentos com alto teor de substituição. No entanto, o estudo mostra que a redução do teor de clínquer não está diretamente relacionada à redução do impacto ambiental do cimento em seu uso, esta redução de impacto também está associada com a eficiência do ligante quanto a sua reatividade e demanda de água.

Palavras-chave: Material cimentício suplementar; Emissões de CO₂; Eficiência do ligante; Reatividade; Demanda de água.

ABSTRACT

ABRÃO, P. C. R. A. **Pozzolan as supplementary cementitious material: availability, reactivity, water demand and environmental indicators.** 2017. Thesis (master's degree) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2017.

The cement is one of the most used materials in the modern world and its production should grow in the next 40 years. This growing production will be responsible for issuing a large volume of CO₂ on the atmosphere, nowadays the cement industry is responsible worldwide for 10% of the total emissions of CO₂ and it can reach 30% in 2050. Therefore, academia and industry are developing strategies to reduce this environmental impact, one of these strategies is the substitution of clinker by supplementary cementitious materials (SCMs). For this strategy to be effective it is necessary that these materials possess: (i) economic viability; (ii) availability and; (iii) technical feasibility. Today the most used supplementary materials are the blast furnace slag and fly ash, but the increase in the production of cement was not accompanied by the supply of these materials. Therefore, other supplementary materials are being used by the industry, as is the case of natural and artificial pozzolans. So, the aim of this work is to estimate the availability and geographic distribution of some supplementary cementitious materials in Brazil and evaluate the efficiency of six Portland pozzolan blended cements and compare them with a cement with high clinker content as to reactivity, water demand and environmental indicators. All materials were physically and chemically characterized; pastes and mortars were analyzed in terms of reactivity, water demand and mechanical strength; finally, environmental and efficiency indicators were estimated. For pastes and mortars without dispersant the cement with high content of clinker and those with the addition of diatomaceous earth ordered more water than the others to achieve the same spread, already with the addition of superplasticizer the cement REF was the one that ordered more water than the others. The cement with high clinker content was the most reactive in all ages and presented the best results of the binder efficiency indicator and binder intensity indicator. For the carbon intensity indicator, the best results were obtained for cements with high replacement content. However, the study shows that the reduction of the clinker content is not directly related to the reduction of the environmental impact of the cement in its use, this reduction is also associated with the binder efficiency in means of reactivity and water demand.

Key-words: Supplementary cementitious materials; CO₂ emissions; Binder efficiency; Reactivity; Water demand.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2-1- PRODUÇÃO DE CIMENTO PARA O ANO DE 2050 PARA O CENÁRIO BRASILEIRO E MUNDIAL. FONTE: ADAPTADO DE (CEMBUREAU, 2016; SILVA, 2009).....	20
FIGURA 2-2 - DÉFICIT DE MORADIAS DE QUALIDADE. FONTE: ADAPTADO DE (WOETZEL ET AL., 2014).	21
FIGURA 2-3 - EMISSÃO TOTAL DE CO ₂ E FATORES DE EMISSÃO DA INDÚSTRIA CIMENTEIRA BRASILEIRA AO LONGO DOS ANOS. FONTE: ADAPTADO DE (SNIC, 2013).	22
FIGURA 2-4 – ENERGIA TOTAL CONSUMIDA E FATOR DE ENERGIA INCORPORADA DA INDÚSTRIA CIMENTEIRA BRASILEIRA AO LONGO DOS ANOS. FONTE: ADAPTADO DE (SNIC, 2013; WBCSD, 2016).....	23
FIGURA 2-5 - ESTRATÉGIAS PARA REDUÇÃO DA EMISSÃO DE CO ₂ DA INDÚSTRIA CIMENTEIRA MUNDIAL PARA OS ANOS DE 2010 – 2050. FONTE: ADAPTADO DE (IEA; WBCSD, 2009A).	24
FIGURA 2-6 - ESTRATÉGIAS PARA REDUÇÃO DA EMISSÃO DE CO ₂ DA INDÚSTRIA CIMENTEIRA MUNDIAL CONSIDERANDO UM FATOR DE SUBSTITUIÇÃO DO CLÍNQUER DE 0.6 E 0.5. FONTE ADAPTADO DE (IEA; WBCSD, 2009A).	27
FIGURA 2-7 – ESTIMATIVA DA DISPONIBILIDADE DE ALGUNS MATERIAIS CIMENTÍCIOS SUPLEMENTARES E A PRODUÇÃO DE CIMENTO NO BRASIL PARA O ANO DE 2013.....	30
FIGURA 2-8 - MASSA DOS MATERIAIS CIMENTÍCIOS SUPLEMENTARES EXPRESSOS EM PORCENTAGEM DA QUANTIDADE DE CIMENTO PRODUZIDO NO ANO DE 2013 NO BRASIL.	31
FIGURA 2-9 - RESERVAS LAVRÁVEIS DE ARGILA COMUM, CALCÁRIO, CAULIM E QUANTIDADE DE CIMENTO PRODUZIDO NO ANO DE 2013 NO BRASIL.	32
FIGURA 2-10 - DISTRIBUIÇÃO GEOGRÁFICA DAS INDÚSTRIAS CIMENTEIRAS E POLOS DE GERAÇÃO DOS MATERIAIS CIMENTÍCIOS SUPLEMENTARES AQUI ESTUDADOS.	33
FIGURA 2-11 - DISTRIBUIÇÃO GEOGRÁFICA E RESERVAS LAVRÁVEIS DE ARGILA COMUM, CALCÁRIO E CAULIM PARA O ANO DE 2010, OS PONTOS PRETOS REPRESENTAM AS INDÚSTRIAS DE CIMENTO.	35
FIGURA 2-12 (CONTINUAÇÃO) - DISTRIBUIÇÃO GEOGRÁFICA E RESERVAS LAVRÁVEIS DE ARGILA COMUM, CALCÁRIO E CAULIM PARA O ANO DE 2010, OS PONTOS PRETOS REPRESENTAM AS INDÚSTRIAS DE CIMENTO.	36
FIGURA 2-13 - (A) DIAGRAMA TERNÁRIO DOS MATERIAIS CIMENTÍCIO; (B) FASES HIDRATADAS DO SISTEMA CAO–AL ₂ O ₃ –SiO ₂ . FONTE: (LOTHENBACH; SCRIVENER; HOOTON, 2011)	37
FIGURA 2-14 - DIAGRAMA TERNÁRIO DOS MATERIAIS CIMENTÍCIOS SUPLEMENTARES, A COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS MATERIAIS FOI LEVANTADA ATRAVÉS DE UM BENCHMARK NA LITERATURA. FONTE: ADAPTADO DE (LOTHENBACH; SCRIVENER; HOOTON, 2011).....	42

FIGURA 3-1 - ESQUEMÁTICO DO ENSAIO DE MINI-SLUMP.....	49
FIGURA 3-2 - ESQUEMÁTICO DO ENSAIO DE MESA DE CONSISTÊNCIA	50
FIGURA 3-3- MOLDE CÔNICO UTILIZADO NO ENSAIO DE MINI-SLUMP DE ACORDO COM (KANTRO, 1980).....	60
FIGURA 3-4 - PRINCÍPIO DO EXPERIMENTO DE DEMANDA DE ÁGUA ATRAVÉS DO MINI-SLUMP, MOSTRANDO A PROPORÇÃO ENTRE O VOLUME DE ÁGUA E DE CIMENTO COMO UMA FUNÇÃO DO ESPALHAMENTO RELATIVO COMO APRESENTADO EM (HUNGER; BROUWERS, 2009).	61
FIGURA 3-7 - (A) GRÃOS DE CLÍNQUER COM ALGUNS PONTOS INDICANDO INÍCIO DE HIDRATAÇÃO DO CIMENTO REF; (B) ESCÓRIA ÁCIDA DO CIMENTO 12AS; (C) CINZA VOLANTE DO CIMENTO 50FA; (D) ESCÓRIA DE MANGANÊS DO CIMENTO 11MS. PARA MAIS FOTOS E EDS, CONSULTE O ANEXO B.	69
FIGURA 3-8 - (A) BASTÃO DE DIATOMITO COM GRÃOS DE CLÍNQUER EM AMBOS OS LADOS (49DE); (B) AMPLIAÇÃO DA FIG. 2-A MOSTRANDO DETALHES DO BASTÃO DE DIATOMITO COBERTO POR PLACAS DE CAULINITA; (C) POSSÍVEL AGLOMERADO DE PLACAS DE CAULINITA (49DE); (D) AMPLIAÇÃO DA FIG. 2-C, APRESENTANDO DETALHES DO AGLOMERADO DE PLACAS DE CAULINITA E BASTÕES DE DIATOMITO; (E) GRÃO DE CLÍNQUER DO CIMENTO 49DE; (F) AMPLIAÇÃO DA FIG. 2-E MOSTRANDO AS PLACAS DE CAULINITA SOBRE O GRÃO DE CLÍNQUER; PARA MAIS FOTOS E EDS, CONSULTE O ANEXO B.	71
FIGURA 3-9 - (A) E (C) DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULAS OBTIDA POR DIFRAÇÃO A LASER DOS CIMENTOS SEM SUPERPLASTIFICANTE (NOSP) E COM SUPERPLASTIFICANTE (SP); (B) E (D) DIFERENÇA NA DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DAS PARTÍCULAS DOS CIMENTOS COMPOSTOS EM COMPARAÇÃO COM A COMPOSIÇÃO DE REFERÊNCIA (REF) MEDIDA POR DIFRAÇÃO A LASER, VALORES POSITIVOS SIGNIFICAM QUE O VOLUME TOTAL DE PARTÍCULAS NESTA GAMA DE DIMENSÕES ESPECÍFICA É MAIOR AO COMPARAR COM REF, EM CONTRAPARTIDA OS VALORES NEGATIVOS INDICAM QUE O VOLUME DE PARTÍCULAS É MENOR DO QUE O OBTIDO PARA REF; (E) DIFERENÇA NA DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DAS PARTÍCULAS DAS COMPOSIÇÕES SEM E COM SUPERPLASTIFICANTE; (F) D10, D50, D90, PARÂMETROS OBTIDOS A PARTIR DA GRANULOMETRIA POR DIFRAÇÃO A LASER PARA CADA MATERIAL COM E SEM SUPERPLASTIFICANTE.	73
FIGURA 3-10 – FLUXO DE CALOR EM WATT POR GRAMA DE CIMENTO PARA 48 HORAS, OBTIDO ATRAVÉS DO ENSAIO DE CALORIMETRIA.....	76
FIGURA 3-11 – CALOR ACUMULADO EM JOULES POR GRAMA DE CLÍNQUER EM 48 HORAS, PARA OS CIMENTOS POZOLÂNICOS E REF, OBTIDOS ATRAVÉS DO ENSAIO DE CALORIMETRIA.	77
FIGURA 3-12 – CONTEÚDO DE (A) ÁGUA COMBINA E (B) PORTLANDITA OBTIDOS ATRAVÉS DO ENSAIO DE TERMOGRAVIMETRIA EM 7, 28 E 91 DIAS DE HIDRATAÇÃO PARA TODOS OS CIMENTOS.	78

FIGURA 3-13 – ÁGUA COMBINADA RELATIVA (REF) VERSUS SUBSTITUIÇÃO DE CLÍNQUER. OS ÍCONES VAZIOS CORRESPONDEM A 7 DIAS DE HIDRATAÇÃO, ÍCONES PONTILHADOS CORRESPONDEM A 28 DIAS E ÍCONES PREENCHIDOS A 91 DIAS. A LINHA TRACEJADA INDICA A DILUIÇÃO DIRETA.	80
FIGURA 3-14 – TENSÃO DE ESCOAMENTO PARA $0s^{-1}$ OBTIDO NA SUBIDA DA RAMPA DE TENSÃO DE CISALHAMENTO EM FUNÇÃO DO TEOR DE DISPERSANTE PARA OS CIMENTOS ANALISADOS.....	81
FIGURA 3-15 – RELAÇÃO ÁGUA/CIMENTO EM FUNÇÃO DO ESPALHAMENTO RELATIVO, OBTIDO PELO ENSAIO DE MINI-SLUMP. RESULTADOS DE DEMANDA MÍNIMA DE ÁGUA PARA AS SUSPENSÕES SEM SUPERPLASTIFICANTE DE ACORDO COM MÉTODO DE (OKAMURA; OUCHI, 2003).....	83
FIGURA 3-16 – ESPALHAMENTO RELATIVO EM FUNÇÃO DA RELAÇÃO ÁGUA/CIMENTO EM VOLUME, RESULTADOS OBTIDOS ATRAVÉS DO ENSAIO DE MINI-SLUMP PARA SUSPENSÕES SEM (A) E COM (B) INCORPORAÇÃO DE SUPERPLASTIFICANTE.	84
FIGURA 3-17 – ESPALHAMENTO RELATIVO EM FUNÇÃO DO IPS PARA AS SUSPENSÕES SEM (ÍCONES VAZADOS) E COM (ÍCONES PREENCHIDOS) SUPERPLASTIFICANTE.	86
FIGURA 3-18 – IMAGENS DAS ARGAMASSAS PRODUZIDAS COM REF, ANTES E DEPOIS DO TESTE MESA DE CONSISTÊNCIA, PARA UMA RELAÇÃO ÁGUA/CIMENTO 0.48 E COM A ÁGUA NECESSÁRIA PARA ATINGIR O ESPALHAMENTO DE 240 ± 10 MM. (A) ARGAMASSA REF SEM SUPERPLASTIFICANTE COM 0.48 A/C ANTES DO ENSAIO; (B) ESPALHAMENTO DA ARGAMASSA REF APÓS 30 QUEDAS DA MESA; (C) ARGAMASSA REF SEM SUPERPLASTIFICANTE COM 0.53 A/C ANTES DO ENSAIO; (D) ESPALHAMENTO DA ARGAMASSA REF APÓS 30 QUEDAS DA MESA; (E) ARGAMASSA REF COM SUPERPLASTIFICANTE COM 0.48 A/C ANTES DO ENSAIO; (F) ESPALHAMENTO DA ARGAMASSA REF APÓS 30 QUEDAS DA MESA; (G) ARGAMASSA REF COM SUPERPLASTIFICANTE COM 0.41 A/C ANTES DO ENSAIO; (D) ESPALHAMENTO DA ARGAMASSA REF APÓS 30 QUEDAS DA MESA.	87
FIGURA 3-19 – ESPALHAMENTO NA MESA DE CONSISTÊNCIA EM FUNÇÃO DA RELAÇÃO ÁGUA/CIMENTO EM VOLUME, PARA ARGAMASSAS (A) SEM E (B) COM INCORPORAÇÃO DE SUPERPLASTIFICANTE. A FAIXA ROXA CORRESPONDE AO ESPALHAMENTO DE 240 ± 10 MM DETERMINADO NESTE ESTUDO COMO O COMPORTAMENTO REOLÓGICO ESPECÍFICO.	89
FIGURA 3-20 – VOLUME DE ÁGUA SOBRE VOLUME DE CIMENTO EM FUNÇÃO DO TEOR DE SUPERPLASTIFICANTE, APRESENTANDO A REDUÇÃO NA DEMANDA DE ÁGUA DEVIDO AO USO DE DISPERSANTE PARA ARGAMASSAS COM MESMO COMPORTAMENTO REOLÓGICO (ESPALHAMENTO DE 240 ± 10 MM).	90
FIGURA 3-21 – COMPOSIÇÃO DAS ARGAMASSAS SEM (NO SP) E COM (SP) USO DE DISPERSANTE NO ESTADO FRESCO.	90

FIGURA 3-22 – ESPALHAMENTO NA MESA DE CONSISTÊNCIA EM FUNÇÃO DO MPT DE ARGAMASSAS (A) SEM E (C) COM DISPERSANTE; ESPALHAMENTO NA MESA DE CONSISTÊNCIA EM FUNÇÃO DO IPS DAS ARGAMASSAS (B) SEM E (D) COM DISPERSANTE, A FAIXA ROXA CORRESPONDE AO ESPALHAMENTO DE 240 ± 10 MM.	92
FIGURA 3-23 – RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DAS ARGAMASSAS SEM (NO SP) E COM (SP) DISPERSANTE PARA 7, 28 E 91 DIAS DE HIDRATAÇÃO, PARA O MESMO COMPORTAMENTO REOLÓGICO.	94
FIGURA 3-24- RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO EM FUNÇÃO DA POROSIDADE TOTAL E CAPILAR DAS ARGAMASSAS SEM (ÍCONES VAZIOS) E COM (ÍCONES PREENCHIDOS) DISPERSANTE. EXISTEM TRÊS ÍCONES PARA CADA COMPOSIÇÃO, O PRIMEIRO ÍCONE (DA DIREITA PARA ESQUERDA) CORRESPONDE A 7 DIAS DE HIDRATAÇÃO, O SEGUNDO A 28 DIAS E O TERCEIRO A 91 DIAS.	95
FIGURA 3-25 – POROSIDADE CAPILAR ESTIMADA DAS ARGAMASSAS SEM (NO SP) E COM (SP) DISPERSANTE EM 7, 28 E 91 DIAS DE HIDRATAÇÃO.	96
FIGURA 3-26 – RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO (F_c) RELATIVA (REF) EM FUNÇÃO DA SUBSTITUIÇÃO DE CLÍNQUER, PARA ARGAMASSAS (A) SEM E (B) COM DISPERSANTE. OS ÍCONES VAZADOS CORRESPONDEM A 7 DIAS DE HIDRATAÇÃO, OS ÍCONES PONTILHADOS A 28 DIAS E OS ÍCONES PREENCHIDOS A 91 DIAS. A LINHA PRETA TRACEJADA CORRESPONDE A DILUIÇÃO DIRETA.	97
FIGURA 3-27 – RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO E POROSIDADE CAPILAR DA ARGAMASSA EM FUNÇÃO DO INDICADOR FRAÇÃO DE ÁGUA COMBINADA (CWF). OS RESULTADOS PARA ARGAMASSAS SEM DISPERSANTE ESTÃO REPRESENTADOS POR ÍCONES VAZIOS E COM DISPERSANTE POR ÍCONES PREENCHIDOS. EXISTEM TRÊS ÍCONES PARA CADA COMPOSIÇÃO, O PRIMEIRO ÍCONE (DA ESQUERDA PARA DIREITA) CORRESPONDE A 7 DIAS DE HIDRATAÇÃO, O SEGUNDO A 28 DIAS E O TERCEIRO A 91 DIAS.	99
FIGURA 3-28 – INTENSIDADE DE LIGANTE EM FUNÇÃO DA RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DE CONCRETOS MODELADOS SEM (ÍCONES VAZIOS) E COM (ÍCONES PREENCHIDOS) SUPERPLASTIFICANTE. EXISTEM DOIS ÍCONES PARA CADA COMPOSIÇÃO, O PRIMEIRO ÍCONE (DA ESQUERDA PARA DIREITA) CORRESPONDE A 28 DIAS E O SEGUNDO A 91 DIAS.	100
FIGURA 3-29 - INTENSIDADE DE LIGANTE EM FUNÇÃO DA RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DE CONCRETOS MODELADOS SEM (ÍCONES VAZIOS) E COM (ÍCONES PREENCHIDOS) SUPERPLASTIFICANTE. EXISTEM DOIS ÍCONES PARA CADA COMPOSIÇÃO, O PRIMEIRO ÍCONE (DA ESQUERDA PARA DIREITA) CORRESPONDE A 28 DIAS E O SEGUNDO A 91 DIAS.	101
FIGURA 3-30 – INTENSIDADE DE CARBONO EM FUNÇÃO DAS EMISSÕES DE CO_2 GERADAS NA PRODUÇÃO DOS CIMENTOS. A INTENSIDADE DE CARBONO FOI CALCULADA PARA CONCRETOS MODELADOS COM (DE CIMA PARA BAIXO) 7, 28 E 91 DIAS DE HIDRATAÇÃO, SEM (ÍCONES VAZADOS) E COM (ÍCONES PREENCHIDOS) SUPERPLASTIFICANTE.	103

FIGURA 3-31 – (A) INTENSIDADE DE CARBONO E (B) INTENSIDADE DE LIGANTE EM FUNÇÃO DO INDICADOR
FRAÇÃO DE ÁGUA COMBINADA (CWF). NAS FIGURAS (A) E (B) OS RESULTADOS CORRESPONDEM A
CONCRETOS MODELADOS SEM E COM DISPERSANTE PARA 7, 28 E 91 DIAS. NA FIGURA (A) AS CURVAS DE
CIMA PARA BAIXO CORRESPONDEM A CIMENTOS COM 40-60% DE CLÍNQUER, 60-70% DE CLÍNQUER E 70-
90% DE CLÍNQUER. 104

LISTA DE TABELAS

TABELA 2-1 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE ALGUNS MATERIAIS CIMENTÍCIOS SUPLEMENTARES, LEVANTAMENTO REALIZADO NA LITERATURA.	38
TABELA 2-2 (CONTINUAÇÃO) – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE ALGUNS MATERIAIS CIMENTÍCIOS SUPLEMENTARES, LEVANTAMENTO REALIZADO NA LITERATURA.	39
TABELA 2-3 (CONTINUAÇÃO) – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE ALGUNS MATERIAIS CIMENTÍCIOS SUPLEMENTARES, LEVANTAMENTO REALIZADO NA LITERATURA.	40
TABELA 3-1 - DESCRIÇÃO GERAL SOBRE OS CIMENTOS ESTUDADOS	54
TABELA 3-2 – CONFIGURAÇÃO DO ENSAIO DE DIFRAÇÃO DE RAIO-X	55
TABELA 3-3- COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOAS MATÉRIAS-PRIMAS OBTIDAS VIA FLUORESCÊNCIA DE RAIO-X.	67
TABELA 3-4- COMPOSIÇÃO MINERALÓGICA DAS MATÉRIAS-PRIMAS UTILIZADAS DETERMINADAS POR DIFRAÇÃO DE RAIO-X E REFINAMENTO RIETVELD.	68
TABELA 3-5 - PROPRIEDADES FÍSICAS DAS MATÉRIAS-PRIMAS, OS RESULTADOS DE GRANULOMETRIA POR DIFRAÇÃO A LASER SÃO DIFERENCIADOS QUANTO AO USO DO SUPERPLASTIFICANTE (SP).	74
TABELA 3-6 - RELAÇÃO ÁGUA/SÓLIDO, TEOR DE SATURAÇÃO DE DISPERSANTE, CONSUMO ESPECÍFICO E TENSÃO DE ESCOAMENTO NO PONTO DE SATURAÇÃO (T_0) DOS SISTEMAS ESTUDADOS.	82

Sumário

1	Introdução.....	17
1.1	Objetivo.....	18
1.2	Estrutura da dissertação	18
2	Materiais cimentícios suplementares alternativos.....	20
2.1	Demanda futura da produção de cimento	20
2.2	Impactos ambientais gerados pela indústria cimenteira	21
2.3	Estratégias para mitigação dos impactos ambientais	23
2.3.1	Eficiência energética	24
2.3.2	Uso de combustíveis alternativos e coprocessamento	25
2.3.3	Captura e Armazenamento de Carbono - CCS	25
2.3.4	Substituição do clínquer por materiais cimentícios suplementares.	26
2.4	Disponibilidade dos potenciais materiais cimentícios suplementares.....	27
2.5	Composição química dos potenciais materiais cimentícios suplementares ..	37
2.6	Conclusões	43
3	Avaliação da eficiência de cimentos pozolânicos: reatividade, demanda de água e indicadores ambientais.....	45
3.1	Introdução.....	45
3.1.1	Materiais pozolânicos	45
3.1.2	O papel da água no sistema água-cimento.....	46
3.1.3	O uso de superplastificantes na redução da água de mistura.....	47
3.1.4	Métodos para determinar a demanda de água de materiais cimentícios	48
3.1.5	Influência da adição de materiais pozolânicos na reatividade, demanda de água e desempenho ambiental de cimentos compostos	51
3.2	Experimental.....	53
3.2.1	Tipos de cimentos	53
3.2.2	Análise dos materiais anidros	54
3.2.3	Estudos em pasta	57
3.2.4	Estudos em argamassa.....	62
3.2.5	Indicadores ambientais e de eficiência	65
3.3	Resultados e discussão	67

3.3.1	Análise dos materiais anidros	67
3.3.2	Estudos em pasta	74
3.3.3	Estudos em argamassa	86
3.3.4	Fração de água combinada (CWF)	98
3.3.5	Intensidade de ligante.....	99
3.3.6	Intensidade de carbono e emissão de CO ₂	101
3.4	Conclusão.....	104
4	Conclusões gerais	106
4.1	Produção científica	106
4.2	Sugestões de estudos futuros.....	107
4.3	Referências.....	109
	Anexo A – Registro fotográfico das argamassas com e sem incorporação de superplastificante avaliadas no ensaio de mesa de consistência.....	120
	Anexo B – Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura e avaliação por espectroscopia de dispersão de energia.....	124
	Anexo C – Dados utilizados para levantamento da disponibilidade e distribuição geográfica dos mcs	131
	Anexo D – Difratoograma dos cimentos anidros.....	137

1 INTRODUÇÃO

O cimento é um material essencial para a sociedade moderna e sua produção vai aumentar nos próximos anos. Em 2050 estima-se uma produção mundial de cimento entre 3.7 e 4.4 bilhões de toneladas, e esta progressão é associada com as demandas de habitação e infraestrutura de países subdesenvolvidos (SCRIVENER; JOHN; GARTNER, 2016). Atualmente, a indústria de cimento é responsável por cerca de 10% das emissões totais de CO₂ e pode atingir 30% em 2050 (SCRIVENER; JOHN; GARTNER, 2016). Portanto a redução das emissões de CO₂ são um grande desafio para a indústria cimenteira e para a academia, que se concentram nas seguintes estratégias principais para atingir esse objetivo: (a) aumentar a eficiência energética do processo de produção do cimento, (b) a utilização de combustíveis alternativos nos fornos, (c) substituição do clínquer por materiais cimentícios suplementares (MCS). Todas estas estratégias são necessárias para atingir a meta de redução de 65% das emissões de CO₂ para 2050 (IEA; WBCSD, 2009a), mas a última é considerada como aquela com o maior potencial de mitigação (SCRIVENER; JOHN; GARTNER, 2016).

Para que a substituição do clínquer por materiais cimentícios suplementares seja uma estratégia eficaz na mitigação dos impactos ambientais é necessário que: os materiais apresentem grande disponibilidade na natureza, viabilidade econômica (preço e logística) e técnica (composição química, mineralógica e demanda de água). No Brasil os materiais mais utilizados como substituintes do clínquer são a escória de alto forno e a cinza volante, subprodutos da indústria siderúrgica e usinas termoeletricas respectivamente. No entanto, a disponibilidade desses materiais não acompanhou a crescente produção de cimento, um fato observado pela estabilização do teor de clínquer na produção do cimento em todo o mundo desde os anos 2000 (SCRIVENER, 2014a). Portanto, a estratégia de substituição do clínquer baseada apenas nestes dois materiais não irá atender as necessidades de redução dos impactos ambientais impostas à indústria cimenteira. Desta forma, é necessário encontrar outros materiais que atendam a essa demanda, como é o caso das pozolanas naturais, naturais processadas (argilas calcinadas) ou artificiais e fílers.

Esses materiais podem ser escalados industrialmente, pois possuem grande disponibilidade na natureza. Porém a adição de pozolanas, ou qualquer outro material cimentício complementar ao cimento Portland pode afetar sua eficiência em termos de

reatividade e demanda de água. A adição de pozolanas altera a reatividade do cimento composto ao modificar a composição química, mineralógica e área superficial específica do mesmo. Já a influência na demanda de água, vem da mudança da granulometria, área superficial específica, morfologia e reatividade inicial do cimento composto. Ao modificar a reatividade e demanda de água do cimento Portland haverá uma mudança na eficiência deste ligante no seu uso e conseqüentemente na ecoeficiência do produto final (argamassa, concretos e outros). A eficiência do ligante é definida neste trabalho como, a relação entre a água quimicamente combinada pelo material (reatividade) e a água de mistura necessária para trabalhabilidade. Sendo assim um ligante eficiente é aquele que combina um maior volume de água e ao mesmo tempo demanda um menor volume de água de mistura, resultando em um material com menor porosidade e maior resistência mecânica.

Logo, a afirmação de que a simples substituição do clínquer por materiais cimentícios suplementares irá gerar uma redução do impacto ambiental da indústria cimenteira, sem considerar a eficiência do cimento pode ser uma análise restrita e algumas vezes errônea. Portanto, é fundamental realizar análises mais abrangentes para verificar a influência da adição dos materiais cimentícios suplementares na ecoeficiência do cimento. Uma opção simples para avaliar a viabilidade técnica dos MCS's é medir a sua influência na reatividade e na demanda de água nos cimentos compostos.

1.1 OBJETIVO

Esta dissertação tem como objetivo avaliar a eficiência de cimentos pozolânicos comerciais comparando-os com um cimento com alto teor de clínquer quanto a reatividade, demanda de água e indicadores ambientais.

1.2 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

Neste trabalho está previsto a elaboração de dois capítulos que foram desenvolvidos de forma independente. Um breve resumo do assunto de cada capítulo está apresentado abaixo:

CAPÍTULO 2 – Redução das emissões de CO₂ da indústria cimenteira: A substituição do clínquer como principal estratégia

Apresentação do cenário atual e futuro da indústria cimenteira nacional e mundial quanto a demanda na produção de cimento e estratégias para mitigação de impacto

ambiental. Levantamento da disponibilidade dos diversos materiais cimentícios suplementares (MCS) utilizados hoje no Brasil e análise de suas composições químicas.

CAPÍTULO 3 – Avaliação da eficiência de cimentos pozolânicos: reatividade, demanda de água e indicadores ambientais

Avaliação da eficiência de seis cimentos pozolânicos comerciais em comparação com um cimento com alto teor de clínquer quanto a reatividade, demanda de água e indicadores ambientais. Os cimentos foram caracterizados quanto sua composição química e mineralógica e propriedades físicas; pastas e argamassas foram analisadas quanto a reatividade, demanda de água e resistência à compressão; e finalmente indicadores ambientais e de eficiência foram estimados.

CAPÍTULO 4 – Conclusões gerais

Discussão das conclusões gerais do trabalho, produção científica e recomendações para trabalhos futuros.

ANEXO A

Imagens obtidas no ensaio de mesa de consistência para argamassas com e sem superplastificante.

ANEXO B

Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura e análises por espectroscopia de dispersão de energia de todos os cimentos analisados.

ANEXO C

Dados do levantamento de disponibilidade e distribuição geográfica dos MCS.

ANEXO D

Difratograma dos materiais anidros.

2 MATERIAIS CIMENTÍCIOS SUPLEMENTARES ALTERNATIVOS

Neste capítulo da dissertação será apresentado informações sobre a demanda da produção de cimento, no Brasil e mundo, quantificação da emissão de CO₂ e consumo energético da indústria cimenteira nacional e quais estratégias estão sendo adotados para mitigar esses impactos. Dentre elas se avaliou com mais detalhes a estratégia de substituição do clínquer por materiais cimentícios suplementares, para tanto se analisou a disponibilidade, distribuição geográfica e composição química de alguns materiais substituintes para o cenário brasileiro.

2.1 DEMANDA FUTURA DA PRODUÇÃO DE CIMENTO

A crescente produção de cimento tende a crescer nos próximos anos, estudos mostram os cenários de baixa e alta demanda na produção de cimento para 2050, em escala mundial e nacional (CEMBUREAU, 2016) e (SILVA, 2009). No caso brasileiro a previsão é de uma demanda entre 120 e 140 milhões de toneladas de cimento, já mundialmente este volume está entre 3700 e 4400 milhões de toneladas (Figura 2-1).

Figura 2-1- Produção de cimento para o ano de 2050 para o cenário brasileiro e mundial. Fonte: Adaptado de (CEMBUREAU, 2016; SILVA, 2009).

Este contexto de expansão, está associado à grande demanda por infraestrutura e novas moradias que os países em desenvolvimento ainda possuem, mais de 200 milhões de moradias são classificadas como imprópria ou são necessárias em países da Ásia, África e

América Latina (WOETZEL et al., 2014) (Figura 2-2). Este déficit por moradias de qualidade está ligado a países emergentes, incluindo o Brasil, números que não incluem o déficit em obras de infraestrutura como: pontes, estradas, prédios públicos e outros. Ou seja, a demanda por cimento para os próximos 30 ou 40 anos ainda será muito grande, fato que está associado a geração de impactos ambientais.

Figura 2-2 - Déficit de moradias de qualidade. Fonte: Adaptado de (WOETZEL et al., 2014).

2.2 IMPACTOS AMBIENTAIS GERADOS PELA INDÚSTRIA CIMENTEIRA

O concreto em si não é um material com uma grande pegada de carbono quando comparado com outros materiais de construção como o aço, alumínio e outros, porém devido ao seu uso extensivo o mesmo está atrelado a geração de impactos ambientais.

Dentre os impactos ambientais gerados devido a produção do concreto, um dos mais relevantes é a emissão de CO₂ (OLIVEIRA et al., 2014). Aproximadamente 88.6% a 92.2% das emissões derivadas da produção do concreto originam-se da produção do cimento (LIMA, 2010). Para produção de uma tonelada de clínquer hoje no Brasil é emitido em média 866kgCO₂/t cimento. Em torno de 40% deste valor é devido a queima de combustíveis fósseis para geração de energia, enquanto o restante é devido a decomposição do carbonato de cálcio ($\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} \cdot \text{CO}_2$) durante a calcinação das matérias primas. A Figura 2-3 aponta a emissão total de CO₂ da indústria cimenteira brasileira e o respectivo fator de emissão do cimento ao longo dos anos.

Figura 2-3 - Emissão total de CO₂ e fatores de emissão da indústria cimenteira brasileira ao longo dos anos.
Fonte: Adaptado de (SNIC, 2013).

Na Figura 2-3 podemos observar que a emissão total de CO₂ está crescendo ao longo do tempo, devido à maior produção de cimento com exceção do ano de 2015 onde a produção de cimento caiu no Brasil. Já o fator de emissão por tonelada de material se manteve em uma mesma faixa de 2005 a 2015. Este indicador está relacionado com o fator clínquer na produção de cimento, onde um maior teor de substituição do clínquer está associado a um menor fator de emissão. Por se manter estável durante este período de 10 anos conclui-se que a oferta de material cimentício suplementar não está sendo suficiente para atender a demanda de redução de emissões da indústria. Esta redução acompanha uma tendência global, a indústria cimenteira mundial tem como meta reduzir 65% das emissões de CO₂ até 2050 (IEA; WBCSD, 2009a). Porém as cimenteiras ainda contribuem de forma contundente na emissão de CO₂ dentro do cenário nacional, só a produção de cimento é responsável em média por 20 a 30% das emissões de CO₂ de todo o setor industrial brasileiro (MCTI, 2014).

Além da grande influência nas emissões de CO₂, a produção de cimento requer um grande consumo de energia. A indústria cimenteira consumiu cerca de 167 milhões de giga joule em 2014, valores significativos em um cenário nacional. Observa-se na Figura 2-4 que houve um aumento na energia consumida pelas cimenteiras devido ao aumento da produção de cimento. Porém a energia incorporada por tonelada de cimento se mantém em uma faixa estável desde 2005, demonstrando que a indústria brasileira não evoluiu no quesito eficiência

energética, por ser uma medida que demanda grandes investimentos e de difícil implementação. Os resultados apresentados na Figura 2-4

Figura 2-4 – Energia total consumida e fator de energia incorporada da indústria cimenteira brasileira ao longo dos anos. Fonte: Adaptado de (SNIC, 2013; WBCSD, 2016).

Para que possamos ter um comparativo, em 2014 a média de consumo de energia para produção de uma tonelada de cimento no Brasil foi de 2.4 giga joule (WBCSD, 2016). A meta proposta é de reduzir esse valor para 2 a 2.2 gigas joule por tonelada de cimento até 2050 (IEA; WBCSD, 2009a). Como foi demonstrado, a produção de cimento provoca impactos ao meio ambiente e, portanto, algumas estratégias estão sendo formuladas com o objetivo de mitigar estes impactos.

2.3 ESTRATÉGIAS PARA MITIGAÇÃO DOS IMPACTOS AMBIENTAIS

O documento publicado “*Cement Technology Roadmap*” (IEA; WBCSD, 2009a) descreve como quatro estratégias principais poderiam reduzir as emissões de CO₂ da indústria cimenteira mundial para o ano de 2050, são elas: eficiência térmica e elétrica; combustíveis alternativos; substituição do clínquer e captura e armazenamento de carbono. O mesmo documento diferencia dois cenários, o “*Baseline*” que envolve uma análise mantendo as tecnologias atuais e o “*Roadmap*” que se encaixa no chamado “*Blue Scenario*”, um cenário baseado em medidas para manter o aumento da temperatura global entre 2 e 3°C para 2050 (IEA; WBCSD, 2009a). A Figura 2-5 apresenta como as quatro estratégias citadas

anteriormente podem colaborar com a redução na emissão de CO₂ de acordo com IEA; WBCSD (2009b).

Figura 2-5 - Estratégias para redução da emissão de CO₂ da indústria cimenteira mundial para os anos de 2010 – 2050. Fonte: Adaptado de (IEA; WBCSD, 2009a).

2.3.1 Eficiência energética

A estratégia de aumento da eficiência energética das plantas possui um limitador tecnológico, o consumo mínimo de energia para que as reações químicas para formação dos minerais na produção do clínquer ocorram são de 1.6 a 1.85 GJ/t clínquer (TAYLOR; TAM; GIELEN, 2006). Atualmente na indústria cimenteira nacional é consumido cerca de 3.25 a 3.75 GJ para a produção de uma tonelada de clínquer e mundialmente este consumo é em média entre 2.9 a 5 GJ/t (WBCSD, 2016). Nesta proposta do IEA/WBCSD para um cenário *Roadmap* em 2050 a média de consumo seria de 3.2 GJ/t.

A média do consumo elétrico em uma planta cimenteira é de 0.38 GJ/ t cimento (107 kW h/t cimento), o que equivale a 11% da energia utilizada para produção de um cimento CPV (GARTNER, 2004). A proposta do IEA/WBCSD é que para o cenário *Roadmap* o consumo médio de energia elétrica por tonelada de cimento em 2050 seja de 92 kWh. Atualmente no este consumo é em média de entre 80 e 110 kWh/t cimento (ABRÃO; REIS; JOHN, 2017). Portanto, parte da indústria cimenteira já está próxima ou possui um processo mais eficiente do que o proposto para 2050 pelo IEA; WBCSD (2009a). Além disso o limitante tecnológico de máxima

eficiência e o alto investimento necessário para aumentar em grandes proporções a eficiência energética da planta, tornam essa estratégia limitada (SCRIVENER; JOHN; GARTNER, 2016).

2.3.2 Uso de combustíveis alternativos e coprocessamento

A estratégia do uso de combustíveis alternativos, se torna interessante pelo fato do forno rotativo usado nas cimenteiras ser um equipamento muito flexível quanto ao uso de diversos tipos de combustíveis (SCRIVENER; JOHN; GARTNER, 2016). Atualmente as indústrias brasileiras utilizam os seguintes combustíveis: coque de petróleo, óleo combustível, óleo diesel, gás natural, resíduos industriais, resíduos da agricultura, resíduo de petróleo, pneus e biomassa. A matriz energética da indústria cimenteira brasileira é composta em média por 20% de combustíveis oriundos do coprocessamento (MME, 2016). Porém este percentual pode variar entre 8 e 38%, dependendo da planta (ABRÃO; REIS; JOHN, 2017).

Já a indústria mundial possui em média um percentual de participação do coprocessamento na matriz energética de 16%. A meta proposta pelo IEA/WBCSD para 2050 é de 37% de substituição dos combustíveis fósseis convencionais por combustíveis alternativos. Esta é uma estratégia que possui grande potencial para mitigação dos impactos ambientais, principalmente devido a esses materiais classificados como combustíveis alternativos serem subprodutos e/ou resíduos de outras indústrias. Assim as cimenteiras colaboram reduzindo a disposição nos aterros e ao mesmo tempo estão reduzindo o uso de combustíveis fósseis, que possuem um fator de emissão de CO₂ maior que os demais. Porém essa medida possui alguns limitantes para ser implementada: (i) os materiais utilizados como combustíveis no coprocessamento devem possuir propriedades físicas e químicas propícias para serem usados com tal finalidade; (ii) Alguns desses materiais irão demandar um pré-tratamento, o que adicionaria uma etapa na linha de produção; (iii) Deve-se respeitar as legislações quanto ao manejo, impacto do entorno e transporte dos resíduos; (iv) Oferta dos combustíveis.

2.3.3 Captura e Armazenamento de Carbono - CCS

Segundo (IEA; WBCSD, 2009a) a estratégia com o maior potencial de mitigação das emissões de CO₂ é o processo de Captura e Armazenamento de Carbono (CCS - *Carbon Capture and Storage*), todavia para implementação desta tecnologia na indústria cimenteira mundial se demandaria um volumoso investimento, entre 354 a 572 bilhões de dólares (SCRIVENER;

JOHN; GARTNER, 2016). A captura e armazenamento de carbono apesar de estar sendo estudada de forma intensa, ainda não se provou ser uma estratégia adequada para ser utilizada em larga escala, e a mesma vem sendo implementada apenas em indústrias que possuem poucas opções para redução das emissões de CO₂ (SCRIVENER; JOHN; GARTNER, 2016).

Porém na indústria cimenteira, existem grandes oportunidades para alcançar as metas de redução e, portanto, o uso da tecnologia CCS ficaria como uma última opção. Além disso a implementação do CCS como principal estratégia de mitigação, elevaria o custo da produção de cimento em duas ou três vezes (SCRIVENER; JOHN; GARTNER, 2016), fato que impediria o avanço na produção e causaria um amplo impacto social, visto que o material é utilizado em grande parte para suprir o déficit habitacional e de infraestrutura de países emergentes.

2.3.4 Substituição do clínquer por materiais cimentícios suplementares

Por fim, a última estratégia apresentada pelo IEA/WBCSD é a substituição do clínquer por materiais cimentícios suplementares. Dentro da fabricação do cimento a produção do clínquer é responsável pela maior parcela dos impactos ambientais, devido à energia demandada nos altos fornos e as emissões de CO₂ liberadas na decomposição do carbonato de cálcio para a produção das fases minerais do clínquer.

Por isso, a substituição do clínquer por materiais cimentícios suplementares (MCS), reduz esses impactos, além disso muitos desses materiais são subprodutos de outras indústrias, colaborando para o reaproveitamento dos mesmos. Os MCS mais utilizados hoje em dia são a escória de alto forno e a cinza volante. Além desses materiais, também é incorporado ao clínquer: pozolanas naturais e artificiais como a argila calcinada, terra diatomácea, escória de cobre, escória de manganês, escória de níquel, cinza da casca de arroz, cinza do bagaço de cana e outro; Além dos fílers e da gipsita.

De acordo com IEA; WBCSD (2009a) esta estratégia, possui uma capacidade de mitigação de 10% das emissões de CO₂ para 2050, para isto foi previsto uma relação clínquer/cimento de 0,71. Porém, considerando o grande volume de pesquisas que estão sendo desenvolvidas em torno de MCS alternativos que podem se tornar soluções regionais como a cinza do bagaço de cana ou até globais como os fílers e argilas calcinadas, seria possível

alcançar um fator de substituição de 40% ou mais (SCRIVENER; JOHN; GARTNER, 2016), aumentando esta capacidade de mitigação.

Alcançando um fator clínquer de 0.5 a 0.6 a estimativa de redução das emissões de CO₂ para 2050 seria em torno de 32 a 48% conforme apresentado na Figura 2-6. chegando na capacidade de mitigação atribuída ao CCS (56% - Figura 2-5). Com um detalhe, o valor do produto se manteria praticamente estável. Portanto, está é uma estratégia que se mostra efetiva na mitigação da emissão de CO₂ na produção do cimento.

Figura 2-6 - Estratégias para redução da emissão de CO₂ da indústria cimenteira mundial considerando um fator de substituição do clínquer de 0.6 e 0.5. Fonte Adaptado de (IEA; WBCSD, 2009a).

Vale ressaltar que em 2015 tivemos a realização da 21ª Conferência do Clima (COP-21), onde foi estabelecida a meta de restringir o aumento na temperatura global abaixo de 2°C até 2100. Segundo (SCRIVENER; JOHN; GARTNER, 2016) este fato fez com que o WBCSD realizasse uma convocação das indústrias cimenteiras com o objetivo de uma colaboração para reduzir em 20 a 25% as emissões de CO₂ até 2030, com esta nova meta imposta provavelmente haverá uma mudança no *Roadmap* aqui citado.

2.4 DISPONIBILIDADE DOS POTENCIAIS MATERIAIS CIMENTÍCIOS SUPLEMENTARES

No caso da escória de alto forno, a grande demanda pelo material vem aumentando o seu preço de mercado. Em 2009 este subproduto custava em torno de U\$ 19/t, em 2017 o

valor subiu para U\$ 25-30/t (DAMINELI; JOHN, 2012). A produção mundial de escória de alto forno estimada para 2020 é de 600 milhões de toneladas, de onde 300 milhões são incorporadas na produção de cimento (S. HILL, 2009). Esta quantidade representaria apenas 8% da produção mundial de cimento em 2020 prevista para ser de 3600 milhões de toneladas (CEMBUREAU, 2016).

Para cada tonelada de ferro gusa produzido existe a geração de 250 a 300 kg de escória (JACOMINO et al., 2002). O indústria brasileira produziu em 2012, 24,6 milhões de toneladas de ferro gusa em usinas integradas (CGEE, 2014), resultando em aproximadamente 7,3 milhões de toneladas de escória. Já a produção de cimento foi de 68,8 milhões de toneladas neste ano (SNIC, 2013). Ou seja, se toda a escória fosse utilizada para produção de cimento teríamos um teor de substituição de aproximadamente 10,6%, em um país cuja norma aceita teores de substituição de até 70%.

A queima do carvão mineral nas termoelétricas, produzem como subprodutos resíduos que são classificados em cinza de fundo, um material que possui pouca reatividade pela sua estrutura cristalina e a cinza volante, que possui atividade pozolânica e é utilizada como material cimentício suplementar (HOPPE, 2008). De toda cinza gerada, cerca de 70% é cinza volante o restante é cinza de fundo (VARGAS, 2006). No Brasil em 2016 foram geradas 4,9 milhões de toneladas de cinza volante (ANEEL, 2007; TOLMASQUIM, 2016). Já a produção de cimento em 2015 foi de 65 milhões de toneladas, representando um teor de substituição de 7.5%, a norma brasileira permite uma substituição de até 50%. Portanto, fica claro que o sucesso da estratégia de substituição do clínquer por MCS, baseado em apenas dois materiais não atenderia as necessidades de redução de impactos ambientais impostas a indústria de cimento brasileira e mundial. Portanto, é necessário encontrar outros materiais que supram esta demanda.

Outros subprodutos industriais como as escórias ácidas, de cobre, manganês e níquel, pozolanas naturais como o diatomito e argila caulinítica, além de pozolanas naturais processadas como as argilas calcinadas e materiais inertes como os fíleres também estão sendo utilizadas pela indústria cimenteira na substituição do clínquer. A escória ácida pode ser obtida de diversos processos metalúrgicos como o beneficiamento do cobre, produção de ferro-ligas e também é um subproduto da indústria de ferro gusa. Porém, o resíduo é gerado a partir de usinas que utilizam o carvão vegetal como combustível nos altos fornos.

A produção de uma tonelada de ferro gusa a carvão vegetal gera de 100 a 150 kg de escória ácida (JACOMINO et al., 2002). No Brasil foram produzidos 7,86 milhões de toneladas de ferro gusa a partir de usinas integradas e produtores independentes que utilizam o carvão vegetal como combustível (CGEE, 2014). Gerando cerca de 1,2 milhões de toneladas de escória ácida. Aqui não está incluso a escória produzida em aciarias, portanto a quantidade de escória ácida é maior do que a apresentada neste trabalho.

Já a escória de cobre é um resíduo gerado no processo metalúrgico do cobre eletrolítico. No Brasil existe apenas uma empresa que faz o beneficiamento do cobre, é a Caraíba Metais S/A (DNPM, 2010), que fica localizada na Bahia. De acordo com o relatório da empresa (WILHELM, 2011), 324.900 toneladas de escória foram geradas no ano de 2010, onde 287.270 toneladas foram comercializadas.

Das escórias geradas na produção de ferro-ligas apenas a produção de ligas com manganês e níquel fornecem subprodutos que são utilizados na indústria cimenteira. Para a produção de uma tonelada de liga ferro-sílica-manganês é gerado cerca de 1.8 toneladas de escória (FEAM, 2010). Em 2016 o Brasil produziu 124 mil toneladas de liga de ferro-sílica-manganês (MME, 2017), gerando cerca de 223 mil toneladas de escória. Já a escória de níquel tem origem do processo de produção do ferro-níquel, para a produção de uma tonelada deste material se gera em torno de 1.3 toneladas de escória (MME, 2009). Em 2016 foram produzidas 42.6 mil toneladas de ferro-níquel (MME, 2017), gerando 55.3 mil de toneladas de escória.

O beneficiamento do caulim também produz um subproduto que poderia ser incorporado ao cimento, assunto já estudado por muitos pesquisadores (BARATA; DAL MOLIN, 2002); (DE ALMEIDA et al., 2007); (BARATA; ANGÉLICA, 2012); (SOUZA; DAL MOLIN, 2005). Aproximadamente 26% da produção bruta do beneficiamento do caulim é um resíduo rico em caulinita que é depositado em grandes lagoas e fica obsoleto (BARATA; DAL MOLIN, 2002). A produção beneficiada de caulim tem ocorrência nos estados do Pará, Amapá, Rio Grande do Norte, Bahia, São Paulo, Paraná e Rio Grande do Sul. Porém em maior intensidade nos dois primeiros estados. Em 2013 no Brasil foi beneficiado 6 milhões de toneladas de caulim (DNPM, 2015), gerando um volume de 1.5 milhões de tonelada de resíduos.

Além dos subprodutos industriais, materiais encontrados na natureza como o diatomito também estão sendo utilizados pela indústria cimenteira. O diatomito é um material de

origem sedimentar e biogênica, que é constituído a partir do acúmulo de carapaças de algas diatomáceas que se fossilizaram devido ao depósito de sílica sobre sua estrutura (BREESE, 1994). Em sua origem normalmente ele está associado a argilominerais como a caulinita ilita e montmorilonita, além do quartzo e óxido de ferro, compondo então o nome de terra diatomácea. No Brasil este material está localizado majoritariamente na Bahia, com algumas reservas no Ceará, Rio de Janeiro, Rio Grande do Norte e São Paulo (DNPM, 2010). A produção bruta de diatomito no Brasil se resume a 4.5 mil toneladas de material por ano (DNPM, 2015), sendo que 95% deste montante é produzido na Bahia. Lembrando que este valor condiz a produção de diatomito, porém o material utilizado na substituição do clínquer é a terra diatomácea. Portanto, a disponibilidade deste produto é maior que a estimada neste estudo. A Figura 2-7 apresenta uma estimativa da disponibilidade de alguns materiais cimentícios suplementares no Brasil para o ano de 2013 e a produção de cimento no mesmo ano.

Figura 2-7 – Estimativa da disponibilidade de alguns materiais cimentícios suplementares e a produção de cimento no Brasil para o ano de 2013.

As escórias oriundas da fabricação do ferro-níquel, ferro-mangânese e do beneficiamento do cobre, bem como a produção de diatomito, não apresentam grande disponibilidade quando a análise é feita separadamente. Já a escória ácida e os resíduos do beneficiamento do caulim apresentam um montante expressivo, se tornando uma boa opção para a indústria cimenteira. A Figura 2-8 apresenta a participação em porcentagem destes materiais cimentícios suplementares em relação à produção de cimento no Brasil em 2013. É possível

observar que se toda a escória básica e cinza volante fossem utilizadas pela indústria cimenteira teríamos um teor de substituição de 18.5%. Já se toda a escória de cobre, manganês, níquel, resíduos do beneficiamento do caulim, escória ácida e diatomito fossem utilizados, teríamos um teor de substituição de 5%. Logo, se todos os materiais cimentícios suplementares aqui apresentados fossem utilizados na indústria cimenteira brasileira em 2013, teríamos um teor de substituição de 23.5%, somado a uma porcentagem de 4% de gipsita, teríamos um fator clínquer de 72.5%, valor que está acima do estipulado como meta para 2050 (IEA; WBCSD, 2009a).

Figura 2-8 - Massa dos materiais cimentícios suplementares expressos em porcentagem da quantidade de cimento produzido no ano de 2013 no Brasil.

Portanto, para se atingir um fator clínquer menor ou igual a 0,6 seria necessário utilizar materiais que possuem maior disponibilidade na natureza e que estejam distribuídos de forma abrangente pelo território nacional. A Figura 2-9 apresenta a reserva lavrável de argilas (argilas comuns e caulim) e fíler calcário aferidos no ano de 2010 no Brasil e a produção de cimento em 2013. Segundo (DNPM, 2010), dentro do grupo das argilas comuns estão: as argilas aluvionares quaternárias, argilitos, siltitos, folhelhos e ritmitos. Porém para uso dessas argilas é preciso avaliar se a contribuição da mesma na reatividade do cimento composto compensa o investimento financeiro e o impacto ambiental gerado para calcinação das mesmas.

No caso dos fíler foi contabilizado apenas a reserva lavrável de calcário porém o mesmo também pode ser obtido de outros materiais como o quartzo, alumina, sílica ativa entre outros (KADRI et al., 2010).

Figura 2-9 - Reservas lavráveis de argila comum, calcário, caulim e quantidade de cimento produzido no ano de 2013 no Brasil.

Tanto os fílers quanto as argilas possuem disponibilidade suficiente para atender a indústria cimenteira, estes dois materiais estão sendo intensamente estudados pela academia e são apontados como uma possível solução para aumentar o teor de substituição do clínquer (SCRIVENER; JOHN; GARTNER, 2016) (SCRIVENER, 2014b). Avaliando as Figuras Figura 2-8 e Figura 2-9 fica claro o problema de demanda e oferta dos MCS mais utilizados atualmente e que a utilização de argilas e fílers podem ser uma solução.

Além da disponibilidade é importante a avaliação da distribuição geográfica destes materiais, visto que a logística é um dos aspectos mais importantes para a indústria cimenteira, podendo inviabilizar o uso do material devido aos custos de transporte. Portanto, foi realizado uma coleta de dados na literatura nacional com a finalidade de demonstrar a distribuição geográfica dos polos geradores de alguns materiais cimentícios suplementares no Brasil. A Figura 2-10 apresenta o resulta final deste levantamento. A lista contendo todas as informações sobre este levantamento estão no ANEXO C.

Figura 2-10 - Distribuição geográfica das indústrias cimenteiras e polos de geração dos materiais cimentícios suplementares aqui estudados.

A região norte brasileira possui 8 plantas cimenteiras distribuídas nos estados de Rondônia, Amazonas, Pará e Tocantins. Grande parte dos materiais cimentícios suplementares ofertados nesta região são subprodutos de indústrias localizadas no estado do Pará, que é o caso das indústrias de ferro-níquel, ferro-manganês, ferro-gusa a carvão vegetal, usinas termoeletricas e beneficiamento de caulim. As plantas no estado do Amazonas e Rondônia possivelmente utilizam pozolanas artificiais como substituinte do clínquer.

A região nordeste possui 29 indústrias cimenteiras, a oferta de material cimentício suplementar no estado do Rio Grande do Norte e Pernambuco é precária. No estado do Maranhão se tem a oferta de escória de alto forno, escória ácida e cinza volante. Já no Ceará a cinza volante é o único material disponível. Na Bahia se tem oferta de diatomito, escória de cobre e escória de manganês.

Na região sudeste se encontra a maior concentração de plantas cimenteiras e oferta de material cimentício suplementar, com destaque ao estado de Minas Gerais que possui 18 plantas cimenteiras. Em toda região sudeste existe uma grande oferta de escória de alto forno, escória ácida e escória de manganês devido as siderúrgicas e a produção do ferro-manganês.

A região centro-oeste possui 9 indústrias, porém a oferta de material cimentício suplementar é mais concentrada no estado do Mato Grosso do Sul, que possui algumas siderúrgicas e produção de ferro-manganês. A região Sul possui 11 plantas cimenteiras, o material mais utilizado como substituinte do clínquer nesta região é a cinza volante, principalmente nos estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina.

De modo geral a oferta dos materiais cimentícios suplementares aqui analisados é mais concentrada em uma faixa de território entre a costa e o interior e que se estende do Sul ao Norte do país, região onde também estão localizadas as plantas cimenteiras. Apesar dos materiais hoje utilizados estarem distribuídos na mesma região das indústrias de cimento, vimos que a disponibilidade dos mesmos não será suficiente para atender a demanda da indústria cimenteira nos próximos anos.

Porém alguns materiais como os fílers e argilas poderiam ser uma solução para reduzir o fator clínquer. Para avaliação da viabilidade do uso destes materiais quanto a disponibilidade e distribuição geográfica, foi realizado um levantamento da localização e tamanho das reservas lavráveis de argila comum, caulim e calcário no Brasil, a Figura 2-11 apresenta os resultados. Os dados obtidos para este levantamento estão apresentados no ANEXO C.

As reservas de argila comum e calcário estão presentes em todo o território brasileiro, portanto no quesito distribuição geográfica estes materiais atenderiam a indústria cimenteira. Podendo classifica-los como soluções globais, materiais que estão dispostos em diversas regiões de uma nação ou do mundo em disponibilidade suficientemente grande.

ARGILA COMUM

CALCÁRIO

Figura 2-11 - Distribuição geográfica e reservas lavráveis de argila comum, calcário e caulim para o ano de 2010, os pontos pretos representam as indústrias de cimento.

Figura 2-12 (continuação) - Distribuição geográfica e reservas lavráveis de argila comum, calcário e caulim para o ano de 2010, os pontos pretos representam as indústrias de cimento.

Quanto aos depósitos de caulim no Brasil os mesmos são classificados em: caulins sedimentares, caulins primários pegmatitos, caulins primários vindos de granito, caulins primários vindos de anortosita e caulins primários vindos de rochas vulcânicas (WILSON; SANTOS; SANTOS, 2016). Estas reservas estão localizadas no estado do Amazonas, Pará, Goiás, Minas Gerais, São Paulo, Santa Catarina, Rio Grande do Sul e Paraná.

As escórias ácidas, de manganês, cobre, níquel e o diatomito entrariam no grupo de soluções regionais, materiais que podem resolver o problema de demanda de material cimentício suplementar para indústrias em uma região específica devido a sua restrição seja de disponibilidade ou distribuição geográfica. Dois fatores importantes para viabilizar o uso dos materiais cimentícios suplementares foram analisados, a disponibilidade e distribuição geográfica, porém os mesmos precisam apresentar composição química e mineralógica específica para que sejam utilizados pela indústria cimenteira.

2.5 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS POTENCIAIS MATERIAIS CIMENTÍCIOS SUPLEMENTARES

A composição química da maioria dos materiais cimentícios suplementares contém um teor de óxido de cálcio menor do que o do cimento Portland (Figura 2-13 a). Portanto, haverá diferenças nos produtos hidratados formados durante a hidratação, podendo influenciar o desempenho do material quanto a durabilidade e resistência (LOTHENBACH; SCRIVENER; HOOTON, 2011).

Materiais com alto teor de sílica, como a sílica ativa e o diatomito, quando misturados ao cimento Portland vão proporcionar uma redução no teor de portlandita e a formação de um volume maior de C-S-H com baixo teor de Ca/Si (Figura 2-13 b). Já para materiais compostos por sílica e alumina como a cinza volante e argila calcinada, também haverá uma redução no teor de portlandita, aumento na formação do C-S-H e/ou C-A-S-H com baixo teor de Ca/Si e aumento na formação das fases AFm (Figura 2-13 b). A redução no teor de portlandita em ambos os casos é devido a atividade pozolânica deste materiais, ou seja, na presença de água e a temperatura ambiente as fases da pozolana vão reagir quimicamente com o hidróxido de cálcio do cimento Portland, e formar compostos com propriedades cimentícias (LEA, 1970; LOTHENBACH; SCRIVENER; HOOTON, 2011).

Já a substituição do clínquer por materiais com alto teor de cálcio e sílica como a escória de alto forno não altera o volume de portlandita, porém um volume maior de C-S-H com baixo teor de Ca/Si será gerado (LOTHENBACH; SCRIVENER; HOOTON, 2011).

Figura 2-13 - (a) Diagrama ternário dos materiais cimentício; (b) Fases hidratadas do sistema CaO-Al₂O₃-SiO₂.
Fonte: (LOTHENBACH; SCRIVENER; HOOTON, 2011)

Visto que a composição química é um fator decisivo para viabilizar o uso como material cimentício suplementar foi realizado um *benchmark* na literatura nacional e internacional sobre a composição química de alguns materiais, os resultados estão expressos na Figura 2-13 e na Tabela 2-1 **Erro! Fonte de referência não encontrada.** Foram selecionados os materiais mais utilizados como substituintes do clínquer na produção de cimento no Brasil, sendo eles pozolanas naturais, naturais processadas (metacaulim), pozolanas artificiais, escória de alto forno e fíler calcário.

Tabela 2-1 – Composição química de alguns materiais cimentícios suplementares, levantamento realizado na literatura.

Material	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	Cu	MnO	Ni	Referência
Argila caulinitica calcinada	52.1	41.0	4.3	0.1	0.2	0.2	0.7	0.0	-	-	-	(SABIR; WILD; BAI, 2001)
	46.7	25.7	11.2	1.5	2.8	2.2	1.2	0.1	-	-	-	(LOPEZ, 2009)
	48.3	26.6	11.3	1.5	0.9	2.2	1.2	0.1	-	-	-	
	51.6	40.4	1.5	0.3	0.1	-	0.8	0.1	-	-	-	
	52.1	41.0	4.3	0.1	1.4	0.0	0.6	.	-	-	-	(BARBHUIYA; CHOW; MEMON, 2015)
	55.1	34.1	5.2	0.3	0.3	0.1	0.0	0.0	-	-	-	(EL-DIADAMONY et al., 2016)
	46.0	40.0	1.3	0.8	0.0	0.1	0.0	0.0	-	-	-	(SOUZA; DAL MOLIN, 2005)
	51.5	40.2	1.2	2.0	0.1	0.1	0.5	0.0	-	-	-	(AMBROISE; MAXIMILIEN; PERA, 1994)
	50.6	46.9	0.4	0.0	0.1	0.3	0.2	0.1	-	-	-	(ANTONI, 2013)
	48.3	26.6	11.3	1.5	2.9	2.2	1.2	0.1	-	-	-	
	45.7	28.0	21.5	0.1	0.8	0.2	0.5	0.3	-	-	-	
Argila caulínítica (podendo haver traços de ilita, montmorilonita e haloisita e bentonita)	63.2	20.1	4.0	1.2	2.3	2.2	0.5	0.5	-	-	-	(SAMET; MNIF; CHAABOUNI, 2007))
	58.3	28.7	2.8	-	0.3	-	1.5	0.1	-	-	-	(OLIVEIRA; BARBOSA, 2006)
	47.4	38.0	0.4	-	-	0.1	0.5	-	-	-	-	(FERNANDEZ; MARTIRENA; SCRIVENER, 2011)
	45.7	39.3	0.4	-	-	0.1	0.3	-	-	-	-	(ALUJAS et al., 2015)
	48.0	36.4	0.9	0.1	0.0	0.0	0.5	0.0	-	-	-	(LOPEZ, 2009)
	43.9	24.7	11.1	1.4	2.6	2.0	1.1	0.1	-	-	-	(TAYLOR-LANGE et al., 2015)
	48.0	36.4	0.9	0.1	0.1	0.0	0.5	0.0	-	-	-	
	43.9	24.7	11.1	1.4	2.6	2.0	1.1	0.1	-	-	-	
	62.2	20.1	3.9	1.5	2.5	2.2	0.6	1.3	-	-	-	(TAYLOR-LANGE et al., 2015)
	54.4	28.9	2.4	0.8	1.3	1.1	0.4	0.3	-	-	-	
	46.2	37.9	0.5	0.1	0.1	0.0	0.2	0.1	-	-	-	

Material	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	Cu	MnO	Ni	Referência
	45.9	37.0	0.8	0.1	0.1	0.1	0.4	-	-	-	-	(TIRONI et al., 2013)
	51.4	31.0	0.9	0.4	0.2	0.4	0.4	-	-	-	-	

Tabela 2-2 (continuação) – Composição química de alguns materiais cimentícios suplementares, levantamento realizado na literatura.

Material	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	Cu	MnO	Ni	Referência
Argila caulinitica (podendo haver traços de ilita, montmorilonita e haloisita e bentonita)	59.4	27.1	0.8	0.2	0.1	0.1	0.4	-	-	-	-	(SOUZA; DAL MOLIN, 2005) (LIEW et al., 2012))
	65.7	21.1	0.9	0.3	0.2	0.1	0.7	-	-	-	-	
	74.8	14.8	1.1	0.3	0.3	0.9	3.7	-	-	-	-	
	42.2	39.2	1.9	0.0	0.2	0.0	0.0	0.0	-	-	-	
	54.0	31.7	4.9	0.0	-	-	6.1	-	-	-	-	
Argilas ilitas	58.7	19.3	5.0	1.3	2.5	0.2	6.1	0.2	-	-	-	(LOPEZ, 2009)
Argilas montmorilonita	63.2	20.1	4.0	1.2	2.3	2.2	0.5	0.5	-	-	-	(LOPEZ, 2009)
Resíduo do beneficiamento do caulim calcinado	50.4	43.3	1.9	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	-	-	-	(BARATA; DAL MOLIN, 2002)
	54.4	41.8	0.4	0.1	0.2	0.0	3.0	-	-	-	-	(AZERÊDO, 2012)
Resíduo do beneficiamento do caulim	43.8	37.1	2.1	0.0	0.3	0.3	0.1	-	-	-	-	(BARATA; DAL MOLIN, 2002)
	46.9	38.2	0.7	0.0	0.3	0.2	0.1	-	-	-	-	(DE ALMEIDA et al., 2007)
	52.7	33.6	0.9	0.0	0.0	0.0	5.7	-	-	-	-	(MENEZES et al., 2009)
	70.2	15.1	0.6	0.0	0.0	0.3	6.1	-	-	-	-	(MORAES, 2007)
	51.3	32.7	0.9	0.0	0.0	0.0	5.6	-	-	-	-	(AZERÊDO, 2012)
	44.3	48.7	1.0	0.0	0.4	0.0	5.2	-	-	-	-	(SABIR; WILD; BAI, 2001)
Resíduo de bloco cerâmico	54.8	19.1	6.0	9.4	1.8	1.0	2.7	2.9	-	-	-	(SABIR; WILD; BAI, 2001)
Depósito de Caulim	46.0	37.0	1.8	0.1	0.0	0.1	0.1	-	-	-	-	(WILSON; SANTOS; SANTOS, 2016)
	46.0	39.0	0.6	0.0	0.0	0.2	0.1	-	-	-	-	
	45.6	38.4	0.9	0.1	0.1	0.1	0.1	-	-	-	-	
	46.0	40.0	0.1	0.0	0.0	0.1	0.5	-	-	-	-	
Depósito de Caulim/Haloisita	46.0	39.0	0.1	0.0	0.1	0.2	0.8	-	-	-	-	(SANTOS et al., 2015)
	45.0	40.0	0.1	0.0	0.0	0.1	0.3	-	-	-	-	
	49.0	36.0	0.4	0.1	0.3	0.1	0.4	-	-	-	-	
	53.0	33.0	0.3	0.0	0.1	0.1	0.1	-	-	-	-	
	57.0	30.0	1.0	0.1	0.3	0.1	1.2	-	-	-	-	
Diatomito <i>in natura</i>	65.8	17.4	2.2	0.1	0.6	0.3	0.9	.	-	-	-	(SOUZA et al., 2003)
	78.2	0.6	1.1	1.1	0.9	0.9	0.8	1.0	-	-	-	(YILMAZ; EDIZ, 2008)
	68.7	10.0	3.5	10.7	0.7	-	0.7	0.3	-	-	-	(ERGÜN, 2011)
	87.2	11.0	1.4	0.2	.	-	0.1	2.5	-	-	-	(SANTOS et al., 2015)
	37.6	.	1.1	33.0	0.7	-	0.0	-	-	-	-	(KASTIS et al., 2006)
	69.2	9.5	21.7	1.6	0.6	-	-	-	-	-	-	(DEGIRMENCI; YILMAZ, 2009)

Tabela 2-3 (continuação) – Composição química de alguns materiais cimentícios suplementares, levantamento realizado na literatura.

Material	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	Cu	MnO	Ni	Referência
Diatomito <i>calcinado</i>	93.6	1.0	1.3	1.3	0.8	0.6	0.5	0.2	-	-	-	(YILMAZ; EDIZ, 2008)
Cinza volante leve	65.1	23.8	4.3	3.0	0.4	0.2	1.3	0.3	-	-	-	(GOBBO, 2009)
	63.0	26.6	3.9	2.4	0.4	0.2	1.3	0.5	-	-	-	
	59.9	25.6	6.8	1.3	0.6	0.4	3.1	-	-	-	-	
	69.9	18.1	4.7	3.3	0.4	0.1	1.5	0.3	-	-	-	
	70.6	19.2	4.9	0.9	0.6	0.2	2.0	0.2	-	-	-	
Cinza volante pesada	63.8	17.5	11.1	3.7	0.5	0.1	1.5	0.2	-	-	-	(GOBBO, 2009)
Escória ácida	43.6	9.0	4.0	37.2	1.6	0.3	2.7	0.5	-	-	-	(GOBBO, 2009)
	43.6	9.2	3.1	37.4	1.5	0.3	3.2	0.3	-	-	-	
	46.2	9.2	2.5	32.2	1.6	0.2	3.8	0.4	-	-	-	
	47.4	9.7	3.7	32.5	1.7	0.2	3.2	0.4	-	-	-	
	45.8	10.1	3.0	34.5	1.6	0.2	3.0	0.4	-	-	-	
	43.6	8.6	15.0	26.3	1.9	0.2	2.6	0.3	-	-	-	
	47.2	8.3	3.8	33.4	1.5	0.2	2.8	0.4	-	-	-	
Escória básica	33.6	12.6	0.3	39.5	9.8	0.2	0.4	2.5	-	-	-	(GOBBO, 2009)
	33.8	12.3	0.4	39.2	10.0	0.2	0.4	2.5	-	-	-	
	33.4	12.4	0.4	39.6	9.7	0.2	0.4	2.5	-	-	-	
	33.7	12.6	0.4	38.9	9.8	0.2	0.4	2.4	-	-	-	
	33.9	12.7	0.4	38.5	10.0	0.2	0.4	2.6	-	-	-	
	34.3	12.6	0.4	37.7	10.2	0.2	0.4	2.6	-	-	-	
	33.1	11.6	0.4	40.1	7.3	0.2	0.4	2.2	-	-	-	
Escória de cobre	41.0	3.8	44.8	5.2	1.2	-	-	-	1.0	-	-	(GORAI; JANA; PREMCHAND, 2003)
	24.7	15.6	44.8	10.9	1.7	-	-	-	2.1	-	-	
	27.2	14.7	34.6	17.4	3.5	-	-	-	1.6	-	-	
Escória de manganês	39.0	9.6	0.2	14.0	11.5	2.7	5.1	-	-	15.0	-	(RAI et al., 2002)
	40.3	14.6	0.8	26.2	5.7	-	-	-	-	10.1	-	(NATH; KUMAR, 2016)
Escória de níquel	34.6	8.3	42.0	3.4	8.9	-	-	-	-	-	1.0	(WANG et al., 2010)
	33.4	2.6	44.3	2.6	9.7	-	-	-	-	-	0.8	(PAN et al., 2013)
	36.2	10.3	40.2	5.1	3.1	-	-	-	-	-	1.1	(PAPADAKIS; TSIMAS, 2002)

Escórias produzidas em siderúrgicas cujo combustível é o carvão vegetal, possuem uma composição química com maior teor de sílica e alumina do que a escória de alto forno. Essas escórias vão apresentar atividade pozolânica. Portanto, são chamadas de escórias ácidas ao contrário da escória de alto forno que possui uma composição química básica.

De maneira geral o *benchmark* (Figura 2-14 e **Erro! Fonte de referência não encontrada.**) mostra que as argilas, resíduo do beneficiamento do caulim (RBC), resíduo de bloco cerâmico, diatomito em natura e calcinado e a cinza volante possuem uma composição química com predominância de sílica e alumina. A escória obtida em siderúrgicas a carvão mineral e coque apresenta maior teor de óxido de cálcio e sílica.

A escória ácida subproduto de siderúrgicas a carvão vegetal apresenta maior teor de sílica e óxido de cálcio, já a escória de cobre maior teor de sílica e óxido de ferro, a escória de manganês maior teor de sílica, alumina e óxido de manganês e por fim, a escória de níquel com maior teor de sílica, óxido de ferro e óxido de magnésio.

A composição química dos caulins indicada com círculo amarelo na Figura 2-14, cujas minas estão espalhadas pelo Brasil, possui uma variação na composição química de 45 a 57% de sílica e 30 a 40% de alumina. Uma proporção de compostos interessante para aplicação na indústria cimenteira. Observamos também que as argilas caulínicas, que podem ter traços de illita, montmorilonita, haloisita e bentonita, ficam na mesma região da Figura 2-13. Com composição química dominada pela sílica e alumina, porém neste caso existe uma heterogeneidade maior quanto aos teores de: óxido de ferro, óxido de magnésio, óxido de sódio e óxido de potássio. Os resíduos do beneficiamento do caulim (RBC) tanto calcinado quanto *in natura* possuem uma composição semelhante aos minerais de origem.

Figura 2-14 - Diagrama ternário dos materiais cimentícios suplementares, a composição química dos materiais foi levantada através de um benchmark na literatura. Fonte: Adaptado de (LOTHENBACH; SCRIVENER; HOOTON, 2011).

Apesar das escórias de manganês, níquel, cobre, ácida e escória de alto forno estarem na mesma região do gráfico elas vão reagir de forma diferente quando adicionadas ao cimento Portland. Com exceção da escória de alto forno todas as outras apresentaram atividade pozolânica.

Porém apenas a composição química não fornece informações suficientes para avaliar a viabilidade técnica no uso desses materiais. Também é necessário analisar a composição mineralógica, área superficial específica, granulometria e morfologia, pois estes fatores vão influenciar na reatividade e demanda de água do cimento composto (cimento Portland + MCS). Um material mais reativo irá colaborar no processo de hidratação do cimento composto proporcionando um maior volume de produtos hidratados. Consequentemente uma menor porosidade e maior desempenho do produto final quanto a resistência mecânica e durabilidade. Em contrapartida um material que aumente a demanda de água do cimento

para um comportamento reológico específico irá gerar um produto final com maior porosidade. Portanto, pior desempenho em resistência mecânica e durabilidade.

2.6 CONCLUSÕES

- O cimento por ser um material produzido e utilizado em grandes volumes, contribui de forma expressiva no consumo de energia e emissão de CO₂.
- A estratégia de aumentar a eficiência energética das plantas possui um limitador tecnológico. Outro fator que reduz o poder de mitigação desta estratégia é que grande parte das plantas cimenteiras já estão bem avançadas no quesito eficiência energética dos fornos e da linha de produção;
- O uso de combustíveis alternativos e coprocessamento apresenta grandes perspectivas para redução das emissões de CO₂. Porém é preciso desenvolver melhor a logística de transporte e manejo destes materiais;
- O CCS, apesar de aparecer no relatório *“Cement Technology Roadmap”* (IEA; WBCSD, 2009a), como a estratégia com maior poder de mitigação de emissões de CO₂, ainda é uma tecnologia muito cara e utilizada apenas como última solução;
- A substituição do clínquer por MCS, é uma estratégia efetiva na mitigação das emissões de CO₂ e consumo de energia. Porém para ser eficiente, depende da readequação das normas nacionais, investimentos em pesquisas, educação do usuário, disponibilidade, custo e viabilidade técnica dos materiais.
- A escória de alto forno e a cinza volante, possuem disponibilidade em quantidade e localização restrita. A escória sendo gerada principalmente no estado de Minas Gerais, Maranhão e Pará. Em 2010 se produziu cerca de 7 milhões de toneladas deste material, volume que não seria suficiente para suprir a demanda da indústria cimenteira;
- A cinza volante, segundo MCS mais utilizado, tem origem nas usinas termoeletricas do Sul e Nordeste. Deixando o Sudeste, maior produtor de cimento, sem a possibilidade de utilizar este material, devido a inviabilidade econômica de transporte;
- Os materiais utilizados como pozolanas artificiais ou naturais como: escória ácida, escórias geradas na produção de ferro-ligas, terra diatomácea e o resíduo do beneficiamento do caulim, são ofertados em diferentes partes do país. As escórias ácidas em geral se concentram no Sudeste e Centro-oeste, a terra diatomácea e a escória de cobre se concentram na Bahia e o resíduo de caulim no Norte.

- As argilas e os fílers, devido a sua grande disponibilidade e distribuição geográfica podem se tornar uma solução global para a indústria cimenteira. Como uma segunda opção e não menos importante estão as soluções regionais, que são aquelas que atendem à demanda de uma determinada área, que é o caso por exemplo das escórias ácidas e terra diatomácea.
- Além da disponibilidade, distribuição geográfica, composição química e mineralógica é preciso avaliar a influência da adição destes materiais na reatividade e demanda de água do cimento composto.

3 AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE CIMENTOS POZOLÂNICOS: REATIVIDADE, DEMANDA DE ÁGUA E INDICADORES AMBIENTAIS

3.1 INTRODUÇÃO

Conforme apresentado no capítulo anterior o cimento é um material essencial para a sociedade moderna e sua produção vai aumentar nos próximos anos, esta grande produção está associada a geração de impactos ambientais, dentre eles a emissão de CO₂ na atmosfera. Portanto, algumas estratégias para redução destes impactos estão sendo aplicadas pela indústria. A principal delas é a substituição do clínquer por materiais cimentícios suplementares (MCS).

3.1.1 *Materiais pozolânicos*

Pozolanas são geralmente classificadas quanto a sua origem e há três grupos principais: pozolana natural, natural processada ou artificial. As pozolanas naturais não precisam de tratamento, apenas moagem para apresentar atividade pozolânica, como é o caso das rochas piroclásticas, por exemplo, terra de Santorini, zeólitas, cinzas vulcânicas e rochas sedimentares, como as terras diatomáceas (SNELLINGS; MERTENS; ELSEN, 2012). A pozolana artificial ou natural processada precisam de algum tratamento externo para adquirir atividade pozolânica (HEWLETT, 2003). Estes materiais podem ser produzidos deliberadamente, por exemplo pela ativação térmica de argilas caulínicas para obter metacaulim (SNELLINGS; MERTENS; ELSEN, 2012). Podem ser também resíduos industriais ou subprodutos provenientes de processos térmicos que tenham sido submetidos a um esfriamento abrupto alguns exemplos são: escórias obtidas no processo de produção de ferro-ligas, aço ou beneficiamento do cobre, cinzas volantes geradas em usinas termoelétricas ou sílica ativa obtida no processo de beneficiamento do silício.

Materiais pozolânicos têm sido utilizados na construção civil desde 2000 A.C. pelos gregos (LEA, 1970), e hoje em dia ainda são importantes para a produção de cimento. Em 2016, 1,8 milhões de toneladas de pozolanas foram incorporadas ao cimento Portland no Brasil (WBCSD, 2016), enquanto na Europa e na Índia este valor atingiu 4,3 e 26,4 milhões toneladas, respectivamente. Cimentos compostos com materiais pozolânicos corresponderam a 30% da total produção de cimento no Brasil em 2013 (SNIC, 2013), o que

representa 21 milhões toneladas. Deste número, 60% foram produzidos com adição de cinza volante (pozolana artificial), o restante, 40% estão divididos entre pozolanas naturais (por exemplo terra diatomácea), pozolana natural processada (argilas calcinadas) e pozolanas artificiais (escórias metalúrgicas) (WBCSD, 2016).

Todos os materiais pozolânicos possuem menor teor de óxido de cálcio comparado ao cimento Portland. Portanto, ao se misturar estes materiais com clínquer e gipsita os compostos formados durante o processo de hidratação serão diferentes, influenciando a microestrutura formada.

3.1.2 O papel da água no sistema água-cimento

A composição química e mineralógica do cimento são atributos primários, que vão proporcionar a propriedade de ligante aos materiais cimentícios. Porém esta propriedade só é adquirida quando a água é adicionada ao sistema. A água é necessária para duas questões principais: a primeira função é ser quimicamente combinada pelo ligante. Em um processo que envolve a dissolução de fases minerais seguido pela precipitação de produtos hidratados (BULLARD et al., 2011).

A segunda função é formar uma suspensão com trabalhabilidade adequada para aplicação. Onde a água irá recobrir a superfície dos grãos, preencher a porosidade de empacotamento, e se em volume suficiente irá separar as partículas (OLIVEIRA et al., 2000), dando fluidez ao sistema. Para cada aplicação tecnológica um comportamento reológico específico será requisitado e o volume de água necessário estará relacionado com a distribuição granulométrica, área superficial específica e reatividade inicial dos materiais.

Existem diversos métodos e modelos para quantificar a demanda de água de um material cimentício. Esta medida é importante pois, a água desempenha um papel fundamental no que diz respeito à eficiência do ligante, com efeitos antagônicos. Quanto maior a quantidade de água ligada quimicamente, maior será o volume de produtos hidratados, o que é positivo na redução da porosidade.

Porém a quantidade adicional de água exigida para um comportamento reológico específico implica em um maior volume de poros no material endurecido, afetando as propriedades mecânicas e de durabilidade. Neste sentido, a microestrutura dos materiais

produzidos com cimento e, conseqüentemente, o seu desempenho em uso estão diretamente relacionadas com o volume de água adicionado na mistura.

3.1.3 O uso de superplastificantes na redução da água de mistura

Os aditivos superplastificantes são utilizados desde a década de 60 como agentes redutores de água na dosagem do concreto. Com o avanço no método de dosagem, concretos com teor de água e cimento reduzidos e uma maior densidade de empacotamento tornou indispensável o uso de aditivos. Principalmente para concretos ecoeficientes que visam o aumento da eficiência de ligante através da redução de água e empacotamento de partículas.

Os aditivos superplastificantes são polímeros orgânicos com uma cadeia longa de moléculas de massa molecular elevada (AITCIN; JOLICOEUR; MACGREGOR, 1994). O principal meio pelo qual o aditivo dispersa o sistema é através da força de repulsão entre os grãos de cimento, força que é criada devido a camada dupla de elétrons (Camada de Stern). Além deste fato o aditivo também atua por outros meios para dispersar o sistema: redução da tensão de superfície da água, repulsão eletroestática, filme lubrificante entre as partículas, dispersão dos aglomerados de cimento liberando mais água para o sistema, mudança na morfologia dos produtos e outros (CASTRO; PANDOLFELLI, 2009).

Porém os aditivos devem ser utilizados na dosagem correta, uma dosagem subestimada faz com que o sistema não disperse e uma dosagem sobrestimada podem causar segregação e exsudação. Porém a dosagem correta não depende apenas das características do aditivo, mas também do cimento como: teor de C3A e teor de sulfato solúvel, teor de álcalis equivalente, distribuição granulométrica do material, área superficial específica e fator de forma. Além de fatores externos como: momento da adição do aditivo, tipo de mistura, temperatura e outros, parâmetros já bastante discutido na literatura (CARDOSO, 2009; FERNÁNDEZ-ALTABLE; CASANOVA, 2006; FERRARIS; OBLA; HILL, 2001).

Portanto com tantas variáveis que podem influenciar a dosagem, a pura escolha do teor baseada nas recomendações dos fabricantes de aditivo, na maioria das vezes tem pouco significado. Ensaio como o Slump e o cone Marsh ainda são muito utilizados para a determinação do teor de aditivo, porém esses ensaios analisam o comportamento reológico da pasta para apenas uma condição de cisalhamento, restringindo os resultados para aquela condição (CARDOSO, 2009).

Sendo assim, a proporção de aditivo deve ser baseada em condições que contemplem diferentes taxas de cisalhamento. Para tanto o uso da reometria é a técnica indicada para avaliar as propriedades reológicas de pastas, argamassas e concretos. Com os resultados desta técnica é possível construir curvas que relacionam Tensão de escoamento e Viscosidade aparente *versus* teor de saturação de aditivo em porcentagem. Assim é viável determinar o teor de aditivo no qual a viscosidade e tensão de escoamento são mínimos e o aumento de aditivo não altera essas condições.

3.1.4 Métodos para determinar a demanda de água de materiais cimentícios

Atualmente na literatura são apresentados diversos métodos para medir a demanda de água dos materiais cimentícios que vão desde modelos teóricos até ensaios em escala real no laboratório.

O modelo de IPS (*Interparticle Separation Distance*) (FUNK; DINGER, 2013) calcula a distância entre dois grãos adjacentes quaisquer da suspensão, admitindo que todas as partículas do sistema são independentes, não existindo aglomerados (FUNK; DINGER, 2013). Esta distância é calculada a partir do momento em que a água adicionada é suficiente para preencher os espaços entre os grãos (porosidade de empacotamento) e recobrir as partículas, sendo a distância igual a zero (OLIVEIRA et al., 2000). A partir deste ponto qualquer água adicionada será utilizada para separar as partículas. Para um IPS a partir de 50nm espera-se uma boa fluidez da suspensão (FUNK; DINGER, 2013; OLIVEIRA et al., 2000).

Porém o modelo de IPS não leva em consideração a morfologia e a interação entre partículas, fatores que podem afetar os resultados obtidos teoricamente daqueles obtidos em laboratório. Portanto, o modelo de interferência (DAMINELLI et al., 2016; PILEGGI; STUART; PANDOLFELLI, 2000), vem sendo utilizado para preencher esta lacuna. Este modelo leva em consideração a densidade e viscosidade da suspensão, densidade, distribuição granulométrica, área superficial específica, morfologia, porosidade e rugosidade das partículas. Com o objetivo de prever a viscosidade de suspensões e pôr fim a demanda de água necessária para um comportamento reológico específico.

O método direto mais utilizado para determinar a demanda de água de materiais finos é através da medida da densidade aparente em condição seca. A partir da densidade aparente e da densidade real do material se calcula a densidade de empacotamento, e então a demanda

mínima de água é quantificada em relação a densidade de empacotamento. Porém, os resultados obtidos por este método vão depender da maneira em que a compactação do pó foi realizada para medir a densidade aparente (WONG; KWAN, 2008). Já DE LARRARD (2014), propôs uma maneira diferente: a demanda mínima de água é medida através da mistura do material cimentício com diversos volumes de água, até que a suspensão tenha um aspecto visual de consistência entre um material úmido e uma pasta.

Outro método muito utilizado para determinar a demanda de água de materiais em pó é o *spread-flow-test* (OKAMURA; OUCHI, 2003), ou também conhecido como mini-slump. Neste método o material a ser analisado é misturado com diversos volumes de água, após a mistura a suspensão é inserida em um molde cônico, em uma única camada, este molde é então levantado deixando a suspensão fluir livremente, o espalhamento é medido em duas direções conforme apresenta a Figura 3-1.

Figura 3-1 - Esquemático do ensaio de mini-slump.

A demanda mínima de água é determinada quando a diferença entre o diâmetro interno do cone e o espalhamento da suspensão é zero, a partir desta referência a água adicionada vai depender do comportamento reológico que se pretende atingir (HUNGER; BROUWERS, 2009).

Da mesma forma o ensaio de mesa de consistência também é utilizado para determinar a demanda mínima de água (BURROUGHS et al., 2017; CHINDAPRASIRT; HOMWUTTIWONG; SIRIVIVATNANON, 2004; CURCIO; DEANGELIS; PAGLIOLICO, 1998; MORA; PAYA; MONZO,

1993; SENFF et al., 2009a, 2009b), porém neste caso a análise é feita em argamassa. Neste ensaio após desmoldar, o material sofre impactos em conjunto com a mesa para posteriormente se medir o espalhamento, a demanda de água é então atribuída a uma faixa específica de espalhamento. Este ensaio é utilizado como parâmetro para classificação de cimentos quanto a sua resistência à compressão (ASTM, 2002). No Brasil até 1996 a água de mistura utilizada para determinação da classe de resistência dos cimentos também era baseada no espalhamento na mesa de consistência (MB-1, 1937). Hoje com a norma NBR 7215/1996, se mantém uma relação água/finos fixa de 0,48, assim como é realizado na Europa (EN196-1, 2005).

Figura 3-2 - Esquemático do ensaio de mesa de consistência

O mini-slump e a mesa de consistência são métodos que avaliam o comportamento reológico da suspensão em apenas uma condição de cisalhamento, o que torna a análise restrita, visto que essas suspensões podem ser solicitadas em diferentes taxas de cisalhamento e em diferentes etapas: produção, transporte e aplicação. Portanto, métodos que avaliem o comportamento reológico da suspensão em diferentes taxas de cisalhamento são mais precisos (BANFILL, 2006). Os reômetros são os equipamentos mais utilizados para se realizar estas análises.

Os reômetros rotacionais medem a taxa de cisalhamento ou o torque necessário para iniciar o escoamento (BANFILL, 2006). Utilizando estes dados e aplicando-os a modelos teóricos é possível obter dois parâmetros que definem o comportamento reológico da mistura: tensão de escoamento e viscosidade. Portanto, este método é o mais indicado para determinar a demanda mínima de água para uma aplicação tecnológica específica.

3.1.5 Influência da adição de materiais pozolânicos na reatividade, demanda de água e desempenho ambiental de cimentos compostos

Devido à importância destes dois fatores (reatividade e demanda de água), muitos estudos foram realizados para compreender a influência de substituir o clínquer por pozolanas.

A sílica ativa, um subproduto da produção de silício e ferrosilício, possui elevada atividade pozolânica (LOTHENBACH; SCRIVENER; HOOTON, 2011), e contribui para um aumento na reatividade do cimento Portland durante os primeiros dias de hidratação devido ao “efeito fíler” e atividade pozolânica (SABIR, 1997). Em um nível de substituição de 10%, a sílica ativa pode melhorar o comportamento reológico de pastas de cimento e concreto (DUVAL; KADRI, 1998), pois suas pequenas partículas esféricas podem entrar entre os grãos de clínquer, melhorando o empacotamento e ao mesmo tempo reduzindo o atrito entre as partículas. Porém para níveis de substituição superiores a 10% este material pode aumentar a tensão de escoamento e a viscosidade da suspensão (YAHIA; TANIMURA; SHIMOYAMA, 2005) devido à sua alta reatividade inicial e área superficial específica (VIKAN; JUSTNES, 2007). Estes efeitos no comportamento reológico e o seu alto custo frequentemente limitam o teor de adição da sílica ativa em argamassas e concretos, uma vez que pode aumentar excessivamente a demanda de água.

Por outro lado, a cinza volante, apresenta baixa reatividade nos primeiros dias e vai colaborar para um aumento da resistência mecânica apenas após 28 dias de hidratação devido à lenta atividade pozolânica deste material (ZHANG; SUN; YAN, 2000). O uso destas partículas esféricas em um teor de substituição de até 30% pode reduzir a tensão de escoamento e viscosidade da suspensão, devido a razões similares obtidas com a sílica ativa (YAHIA; TANIMURA; SHIMOYAMA, 2005). No entanto, ao contrário da sílica ativa, é possível obter níveis de substituição mais elevados com cinza volante.

No caso das argilas calcinadas, vários estudos mostram que quando adicionadas ao cimento Portland melhoram as propriedades mecânicas e a durabilidade do produto final em questão de resistência à compressão e permeabilidade (ANTONI, 2013). Porém, a adição de argila calcinada ainda proporciona uma maior demanda de água de mistura para atingir um comportamento reológico específico quando comparado com o cimento Portland (SABIR; WILD; BAI, 2001).

Por outro lado, as escórias metalúrgicas também conhecidas como escórias ácidas, subprodutos das indústrias de ferro-ligas, aço e cobre, apresentam baixa reatividade em idades iniciais. No caso das escórias ácidas, de manganês e níquel, estudos mostram que quando misturadas ao cimento Portland requisitaram um menor volume de água quando comparados a um cimento puro, devido a sua baixa reatividade em idades iniciais e sua superfície vítrea que reduz o atrito entre partículas (KOUROUNIS et al., 2007; LEMONIS et al., 2015; RAI et al., 2002).

Para pozolanas naturais como as zeólitas, terra diatomácea, rochas sedimentares, cinzas vulcânicas e outros, quando adicionadas ao cimento Portland obteve-se uma baixa reatividade durante os primeiros dias de hidratação e melhores resultados para 28 dias. Normalmente, a substituição do clínquer por pozolanas naturais levam a um aumento na água de mistura, devido a vários fatores: aglomeração das partículas das pozolanas, alta porosidade interna e elevada área superficial específica (JUENGER; SIDDIQUE, 2015).

Como apresentado, a reatividade e a demanda da água dependem de muitos parâmetros como: propriedades físicas, mineralógicas e químicas do material. Portanto, diferentes materiais cimentícios suplementares vão responder de maneira distinta a estes dois fatores, afetando a eficiência do ligante e consequentemente o desempenho do mesmo em uso.

Já quanto as emissões de CO₂, a substituição de clínquer por pozolanas ou qualquer outro material cimentício suplementar é sempre atribuída a uma correlação linear com a redução da emissão de CO₂, ou seja, quanto maior o teor de substituição maior a redução de impacto. Esta abordagem é válida apenas quando os impactos gerados na produção do cimento são considerados. Atualmente, a maioria dos estudos que avaliam as emissões de CO₂ da indústria do cimento estão dentro desta fronteira de estudo (BENHELAL et al., 2013; FAIRBAIRN et al., 2010; GÄBEL; TILLMAN, 2005; IEA; WBCSD, 2009a).

Entretanto, o cimento é produzido para ser utilizado de alguma forma (concreto, argamassa, pré-fabricados e outros) e a substituição do clínquer por MCSs pode afetar a ecoeficiência do produto final (JUENGER; SIDDIQUE, 2015). Poucos estudos avaliam a ecoeficiência do cimento em seu uso, alguns destes trabalhos quantificam as emissões de CO₂ por m³ de concreto (DE SCHEPPER et al., 2014; FLOWER; SANJAYAN, 2007; TEIXEIRA et al., 2016; TURK et al., 2015; TURNER; COLLINS, 2013; VAN DEN HEEDE; DE BELIE, 2012), mas é

importante relacionar estes impactos ao desempenho dos materiais (DAMINELLI et al., 2010). O desempenho do produto final está vinculado à eficiência do cimento, consequentemente a afirmação de que a simples substituição do clínquer por materiais cimentícios suplementares gera uma redução do impacto ambiental, sem considerar a eficiência do ligante pode ser uma análise errônea.

Como a substituição do clínquer por MCSs é a principal estratégia para reduzir as emissões de CO₂ da indústria de cimento, análises mais abrangentes devem ser realizadas para verificar a influência destes materiais na ecoeficiência do cimento. Uma opção simples para avaliar a viabilidade técnica do uso dos materiais cimentícios suplementares é medir a sua influência na reatividade e na demanda de água do cimento composto. Portanto, o objetivo deste capítulo é avaliar a eficiência de seis cimentos pozolânicos e compará-los com um cimento Portland de alta resistência inicial. A reatividade, demanda de água, porosidade e a resistência à compressão destes cimentos foram avaliadas, e os resultados foram utilizados para discutir a ecoeficiência destes ligantes no seu uso.

3.2 EXPERIMENTAL

O plano experimental foi realizado em três estágios: (i) cimentos anidros: análises das características físicas, composição química e mineralógica; (ii) Pastas de cimento: teor de saturação de aditivo, demanda mínima de água e reatividade; (iii) argamassas: demanda de água e resistência à compressão. Os dados obtidos de água combinada ao longo do tempo e ar incorporado das argamassas foram utilizados para calcular a porosidade da argamassa de acordo com o modelo de *Power's* (POWERS; BROWNYARD, 1946).

3.2.1 Tipos de cimentos

Um cimento com alto teor de clínquer (REF) e seis cimentos pozolânicos do mercado brasileiro foram analisados. A Tabela 3-1 apresenta mais informações sobre os mesmos. Os códigos indicam a porcentagem e tipo de pozolana: escória de manganês (MS), escória ácida (AS), terra diatomácea (DE) e cinza volante (FA). Os tipos de cimento são de acordo com as normas brasileiras (ABNT, 1991; TÉCNICAS, 1991): CP significa cimento Portland; O CPV é um cimento de alta resistência inicial com alto teor de clínquer; CPIIZ e CPIV são cimentos compostos com material pozolânico. O tipo de pozolana utilizado e a região não são informações obrigatória, mas foram gentilmente indicadas pelos fabricantes.

Tabela 3-1 - Descrição geral sobre os cimentos estudados

Código	Tipo de cimento ^a	Região ^b	Teor de clínquer + CaSO ₄ (%) ^a	Teor de pozolana (%) ^a	Teor de filler (%) ^a	Tipo de pozolana ^b
REF	CPV-ARI	São Paulo	90 - 94	-	< 5	-
11MS	CP II Z	Goiás	76 - 94	6 - 14	< 10	Escória ácida
12AS		São Paulo				
25AS	CPIV	Minas gerais	45 - 85	15 - 50	< 5	Escória ácida
16DE	CP II Z	Bahia	72 - 90	6 - 14	< 10	Terra diatomácea
49DE	CPIV	Bahia	45 - 85	15 - 50	< 5	Terra diatomácea
50FA		Rio Grande do Sul				Cinza volante

^a De acordo com as normas Brasileiras (ABNT, 1991; TÉCNICAS, 1991)

^b De acordo com o fabricante

3.2.2 Análise dos materiais anidros

3.2.2.1 Caracterização química e mineralógica

A composição química dos cimentos foi medida em pastilhas fundidas com tetraborato de lítio anidro. Relativa a análise quantitativa por comparação com materiais de referência em espectrometria por fluorescência de Raio-X, no Instituto de Pesquisas e Tecnologias (IPT) utilizando o equipamento *Axios Advanced*, da marca *PANalytical*.

A composição mineralógica foi medida por difração de Raio-X. A técnica consiste em incidir uma radiação em um material e detectar os fótons difratados. Se a amostra possuir uma estrutura cristalina, com átomos arranjados regularmente no espaço, a difração de raio-X ocorrerá nas direções de espalhamento que satisfazem a Lei de Bragg. O equipamento incide o Raio-X sobre o material e capta o ângulo refratado, como a intensidade dos raios refratados depende da distância entre os átomos na estrutura cristalina é possível identificar a fase contida na amostra através do ângulo difratado.

Os ensaios de difração de Raio-X foram realizados com o difratômetro modelo *X'Pert MPD* da marca *PANalytical*, com detector PW3011/10 do Laboratório de Matérias Primas (LMP) no departamento de Engenharia de Materiais da Escola Politécnica da USP. A configuração de ensaio esta apresentada na Tabela 3-2.

Tabela 3-2 – Configuração do ensaio de difração de Raio-X

Configuração de ensaio	Amostra
Equipamento	X'Pert MPD - PANalytical
Fonte de Raio-X	CuK α 1,2 ($\lambda = 1.54059 \text{ \AA}$)
Voltagem do tubo	40 kV
Corrente do tubo	40 mA
Modo de Varredura	Contínuo
Característica da amostra	Granulometria 90% passante em peneira de 75 μ m
Pré-tratamento da amostra	Moagem
Preparação da amostra	Back loading
Varredura angular (2θ)	5 a 70
Passo angular (2θ)	0.001
Tempo/passo angular (s)	20
Tempo total de análise	16 horas

As fases foram quantificadas pelo método Rietveld, usando o *software HighScore Plus v 4.6* e a base de dados *Panalytical Inorganic Structure Database*. Como os cimentos analisados possuem fases amorfas, o método de padrão interno indicado por (MADSEN; SCARLETT; KERN, 2011) foi usado para a análise quantitativa de fases. O fluoreto de lítio (LiF) foi selecionado como padrão interno, por não apresentar picos em sobreposição com os das fases presentes nos cimentos, além de apresentar poucos picos na região do halo amorfo (GOBBO, 2009).

Para o material anidro pesou-se 5 gramas de amostra e foram adicionados 10% em massa de padrão interno (LiF), ambos os materiais foram homogeneizados juntos em almofariz de ágata até toda a mistura passar na peneira com abertura de 75 μ m. Na sequência os materiais foram alocados no porta amostra, através do sistema *back loading* para evitar a orientação das fases e então foi realizada a coleta de dados pelo difratômetro. Foi analisada a qualidade do refinamento Rietveld através de dois indicadores estatísticos calculados pelo próprio *software*, são eles o *Rwp* e o *GOF* (equações 3-1, 3-2 e 3-3).

$$R_{WP} = \left[\frac{\sum W_i (Y_{io} - Y_{ic})^2}{\sum W_i Y_{io}^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3-1)$$

$$R_{exp} = \left[\frac{N - P}{\sum W_i Y_{io}^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3-2)$$

$$GOF = \left[\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right]^2 \quad (3-3)$$

Onde, R_{wp} é o perfil ponderado, R_{exp} é o perfil esperado, N é o número de parâmetros sendo refinados e P é o número de observações. Segundo GOBBO (2009), o R_{wp} é o indicador que melhor avalia a qualidade do refinamento sendo um valor próximo a 10 considerado um refinamento otimizado, já o *goodness-of-fit* (GOF), quando equivalente a 1 condiz a um refinamento perfeito, porém valores abaixo de 5 já revelam um bom resultado.

3.2.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Os cimentos também foram analisados por microscopia eletrônica de varredura (*FEI-quanta 600FEG*) com espectroscopia de dispersão de energia (*energy dispersive spectroscopy - EDS*) (*Bruker – SSD Xflash Quantax 400*). As condições de funcionamento para a obtenção das imagens foram: alto vácuo; alta tensão – 10 kV; Detector de elétrons secundário. O software *Esprit* foi usado para analisar os resultados de *EDS*. A preparação da amostra seguiu estas etapas: (i) um *stub* de alumínio (1cm de diâmetro) foi fixado na parte de baixo de um recipiente, no topo do *stub* foi colocada uma fita dupla face de carbono; (ii) os pós foram então dispersos no ar dentro do recipiente selado; (iii) o *stub* de alumínio foi coletado e revestido com uma fina camada de platina usando um sistema de revestimento (*BAL-TEC-med-020*). O revestimento de platina foi usado para a condução elétrica, bem como para obter imagens com alta resolução.

3.2.2.3 Características físicas

Os parâmetros físicos foram obtidos através dos seguintes métodos:

- Distribuição de tamanho de partícula foi determinada por meio de difração a laser (*Helos/KR, Sympatec*) com as partículas dispersas em água deionizada (*SUCELL, Sympatec*). O pó foi misturado com água em uma proporção em volume (1/25) por 60 segundos em 1500rpm com um misturador rotatório, então parte desta suspensão foi inserida no reservatório que já tinha água deionizada. Os parâmetros: agitação e bombeamento foram fixados em 40% e 50% respectivamente, para reduzir a formação

de bolhas. Imediatamente antes do teste, a dispersão por ultrassom foi empregada durante 90 segundos, em seguida, as medições foram realizadas três vezes em sequência onde cada repetição durou 10 segundos. O mesmo protocolo foi seguido para as suspensões com e sem superplastificante. O teor de aditivo utilizado foi o obtido conforme descrito na secção 3.2.3.2.

- Área superficial específica foi determinada pelo método BET (*Belsorpmax, Bel Japan*). As amostras foram alocadas em estufa a 40°C por 16 horas antes da realização do ensaio. Parâmetros do ensaio: 1.5 g de amostra, adsorção de nitrogênio, temperatura de adsorção - 25°, pressão de vapor – 95kPA.
- A densidade real foi medida através de um picnômetro de hélio (*Multipycnometer Quantachrome MVP 5DC*).
- O cálculo do fator de forma foi obtido dividindo a área superficial específica BET pela área superficial específica teórica obtida através da difração a laser (HUNGER; BROUWERS, 2009), que pressupõe que todas as partículas são esferas perfeitas (ERDOĞAN et al., 2010). Quanto mais próximo o fator de forma é a 1, mais similar de uma esfera perfeita é a partícula. O volume superficial específico (VSA_{BET}) é obtido multiplicando a área BET pela densidade real do material.

3.2.3 Estudos em pasta

3.2.3.1 Reatividade

A reatividade foi avaliada de duas maneiras: (i) Através da quantificação do calor liberado durante o processo de hidratação dos cimentos nas primeiras 48 horas e (ii) mensurando a água quimicamente combinada e o teor de portlandita após 7, 28 e 91 dias de hidratação.

3.2.3.1.1 Quantificação do calor de hidratação

O calor liberado durante o processo de hidratação dos cimentos pode ser mensurado utilizando-se a técnica de calorimetria isotérmica. A utilização desta técnica tem como objetivo estudar a cinética e duração das reações de hidratação do cimento (SCRIVENER; SNELLINGS; LOTHENBACH, 2016). Podemos representar os resultados através de duas curvas, a primeira que relaciona tempo e taxa de calor em mW por grama de ligante e a segunda que

relaciona tempo e calor acumulado em Joule por grama. Utilizando a primeira curva podemos dividir o processo de hidratação do cimento em diferentes fases: pico de molhagem; período de indução; período de aceleração e período de desaceleração (TAYLOR, 1997).

A quantificação do calor de hidratação dos cimentos aqui estudados foi obtida utilizando um calorímetro de condução isotérmica da marca *Thermometric* modelo *TAMAir*, de oito canais. As amostras foram formuladas com composição de 100g de cimento em relação $a/c=0,50$, e misturadas em três etapas: (i) adição de água no pó em cinco segundos; (ii) mistura manual com espátula por 50 segundos; e (iii) dispersão mecânica em 10000rpm por 90 segundos com um misturador rotatório. Na sequência 15 g de pasta foi alocada na ampola e a mesma foi introduzida no calorímetro. A mensuração do calor liberado começou cerca de 10 minutos após o primeiro contato do pó com a água e, portanto, o pico de molhagem não foi avaliado neste estudo. O ensaio aconteceu a uma temperatura constante de 23°C e durante 48 horas.

3.2.3.1.2 *Água quimicamente combinada e teor de portlandita*

Pastas com relação água/cimento 0,5 foram produzidas e misturadas da mesma maneira como descrito no tópico **Erro! Fonte de referência não encontrada..** Em seguida, elas foram colocadas em moldes cilíndricos de 2,5 centímetros de diâmetro e 8cm de altura e armazenadas em 23°C e 90-100% de umidade relativa. Após 24 horas, foram realocadas para recipientes maiores (diâmetro de 3cm e 10cm de altura) preenchido com a água deionizada saturada com cal, selada e armazenada em 23°C até a idade de interesse.

Dos corpos de prova cilíndricos foram removidas fatias com 2mm de espessura as mesmas foram submetidas a dois ciclos de imersão (1h) em isopropanol (proporção de 1:10 do volume do solvente/pasta). Para assegurar a remoção completa da água da pasta, utilizou-se um terceiro ciclo de imersão, mas com maior teor de solvente/pasta (1:50) e mais tempo de imersão, 24 horas. Em todas as etapas, o isopropanol foi usado a -4°C para minimizar os danos na cristalização da Etringita (MANTELLATO; PALACIOS; FLATT, 2016). Finalmente, o isopropanol foi trocado por éter etílico, com as amostras imersas na proporção de 1:25 por 16 horas, e subsequentemente secas na câmara a 40°C durante 30 minutos. Método de acordo com (MACIEL et al., 2018).

Após a paralisação da hidratação, as amostras foram moídas e submetidas a análise termogravimétrica (STA 409PC/PG, NETZSCH). Condições de ensaio: uma amostra com 50 mg em cadinho de alumina sem tampa foi aquecida a partir da temperatura ambiente até 1000 °C com uma taxa de 10 °C/min em atmosfera de nitrogênio, fluxo de gás de 20 a 60 ml/min. A quantificação da água quimicamente ligada (BW) e o teor de portlandita (CH) são expressos da seguinte forma (SCHÖLER et al., 2015):

$$BW = \left(\frac{w_{40} - w_{550}}{w_0} \right) \quad (3-4)$$

$$CH = \left(\frac{w_{400} - w_{470}}{w_0} \right) \cdot \frac{M(\text{Ca}(\text{OH})_2)}{M(\text{H}_2\text{O})} \quad (3-5)$$

Onde M é a massa molar, W_x é a porcentagem de perda de massa na temperatura x°C.

3.2.3.2 Teor de saturação de aditivo

Para a determinação do teor de saturação de superplastificante, pastas com 0,3 água/cimento foram produzidas, esta foi a menor relação água/cimento para que todas as pastas pudessem ser misturadas. O superplastificante utilizado é um policarboxilato com relação água/sólidos igual a 0,6 e uma massa específica de 1,75 g/cm³. O teor de água deionizada adicionada à mistura foi corrigido considerando a água presente no aditivo. A mistura das pastas foi realizada de acordo com o item **Erro! Fonte de referência não encontrada..**

As pastas foram submetidas, imediatamente após o processo de mistura, ao ensaio de reometria rotacional (Rheometer Mars 60, HAAKE) usando a geometria placa-placa com diâmetro de 35mm e abertura de 1mm. O programa de cisalhamento utilizado foi o “*stepped flow test*”, em dois ciclos consecutivos de aceleração e desaceleração, variando a taxa de cisalhamento de 0 a 50s⁻¹. O primeiro ciclo foi executado apenas para a normalização da pasta (quebra da estrutura dos aglomerados), enquanto o segundo ciclo foi utilizado para a coleta de dados. Nesta fase, para cada teor de superplastificante, a tensão de escoamento e a viscosidade aparente foram obtidos para as taxas de cisalhamento de 0 e 50s⁻¹ respectivamente (PANDOLFELLI et al., 2000). O teor de saturação foi definido como o ponto posterior à estabilização da tensão de escoamento (NKINAMUBANZI; AİTCIN, 2004).

3.2.3.3 Demanda de água

A avaliação da demanda mínima de água em pastas foi realizada a partir de ensaios de mini-slump, de acordo com o procedimento apresentado por (HUNGER; BROUWERS, 2009; OKAMURA; OUCHI, 2003). Pastas com diferentes relações água/cimento foram produzidas, a mistura foi realizada conforme o item **Erro! Fonte de referência não encontrada.**, na sequência a suspensão foi alocada em um molde cônico (Figura 3-3), que estava apoiado em uma placa de vidro, em apenas uma camada, o excesso de material foi retirado e foi realizado três batidas com uma espátula no exterior do molde para retirar o ar incorporado. Na sequência o molde foi suspenso sempre tentando manter a velocidade de elevação para todos os ensaios, o espalhamento foi medido em duas direções que gerou uma média. Para cada relação água/cimento foram realizadas três repetições, e para cada material analisado um número mínimo de 3 relações água/cimento foi adotado. Este mesmo procedimento foi aplicado para pastas com e sem a incorporação de superplastificante.

Figura 3-3- Molde cônico utilizado no ensaio de mini-slump de acordo com (KANTRO, 1980).

Os dados de espalhamento obtidos nesta etapa foram utilizados para cálculo do espalhamento relativo (Γ_0), eq. (3-3), conforme apresentado por (HUNGER; BROUWERS, 2009):

$$\Gamma_p = d - d_o \text{ onde } d = \frac{d_1 + d_2}{2} \quad (3-6)$$

Onde d_o representa o diâmetro interno do cone, d é a média do espalhamento.

Para a avaliação da demanda mínima de água o espalhamento relativo é plotado em um gráfico (Figura 3-4) contra os respectivos volumes de água/pó (V_a/V_p). Então uma linha reta é fitada nos dados plotados, a interseção desta função linear com o eixo Y onde $\Gamma_p = 0$, indica a demanda mínima de água (β_p) onde o espalhamento é igual a zero, ou seja, neste ponto as partículas não estão afastadas o suficientes para fluírem, formando um sistema coeso, porém a partir deste ponto a água adicionada tornará este sistema coeso em uma suspensão concentrada. A partir dos dados obtidos com o espalhamento é possível traçar uma relação

linear para cada material através de uma regressão linear. E a partir desta análise é possível obter a eq. (3-4):

$$\frac{V_a}{V_p} = E_p \Gamma_p + \beta_p \quad (3-7)$$

Onde V_a/V_p é o volume de água/volume de pó, E_p é o coeficiente de deformação, Γ_p é o espalhamento relativo e β_p é a demanda mínima de água.

Figura 3-4 - Princípio do experimento de demanda de água através do mini-slump, mostrando a proporção entre o volume de água e de cimento como uma função do espalhamento relativo como apresentado em (HUNGER; BROUWERS, 2009).

O coeficiente de deformação E_p indica a sensibilidade do material a adição de água na fluidez da suspensão, ou seja, materiais com baixo E_p , retas constantes, respondem com maiores mudanças na deformabilidade devido a certa adição de água do que materiais com alto E_p (retas inclinadas). Portanto, pequenas mudanças na relação água/cimento não terão grande influência na fluidez da suspensão, ao contrário de materiais com alto coeficiente de deformação (HUNGER; BROUWERS, 2009).

3.2.3.4 Distância de Separação entre partículas (IPS)

A distância de separação entre partículas (IPS) foi calculada para as pastas com e sem superplastificantes segundo a eq. (3-5):

$$IPS = \frac{2}{V_{SA}} X \left[\frac{1}{V_s} - \left(\frac{1}{1 - P_{of}} \right) \right] \quad (3-8)$$

Onde IPS é a distância de separação entre partículas (μm); V_{SA} é a área superficial volumétrica, calculada a partir da área superficial específica (m^2/cm^3); V_s é o volume de sólidos

na suspensão e P_{of} é a fração de poros no sistema, quando todas as partículas estão em contato na condição de máximo empacotamento.

3.2.4 Estudos em argamassa

As argamassas foram preparadas para a determinação dos seguintes parâmetros: demanda de água, resistência à compressão e porosidade.

3.2.4.1 Preparação da argamassa

Uma areia padrão NBR 7214 (ABNT, 2015) foi utilizada para a produção das argamassas, compondo uma mistura preparada com quatro frações de diferentes tamanhos nominais: 0,15, 0,3, 0,6 e 1,2 mm cada fração correspondendo a 25% em massa. A proporção de cimento e areia em massa foi de 1:3. O tipo e dosagem do superplastificante foi de acordo com o item **Erro! Fonte de referência não encontrada.**, os cimentos utilizados são os apresentados na Tabela 3-1. Esta composição da argamassa foi elaborada de acordo com a norma brasileira NBR 7215 (ABNT, 1996) para a determinação da classe de resistência do cimento que também condiz com as normas europeias EN 196-1 (EN, 2005). A **Erro! Fonte de referência não encontrada.** apresenta a distribuição de tamanho de partícula de cada fração de areia. As argamassas foram misturadas de acordo com as normas brasileira e europeia (ABNT, 1996; EN, 2005), primeiramente a água e o cimento foram colocados em um recipiente, na sequência o misturador foi ligado na velocidade baixa por 30 segundos, a composição de areia foi adicionada durante os próximos 30 segundos, alterou-se para a alta velocidade por outros 30 segundos. Na sequência, desligou-se o misturador por 90 segundos, onde nos primeiros 30 segundos a argamassa que adere à parede do recipiente foi removida com uma espátula. O misturador foi ligado novamente em alta velocidade e a mistura continua por mais 90 segundos. Após o processo de mistura foi realizado a medida do ar incorporado de acordo com a NBR 13278 (ABNT, 1995).

3.2.4.2 Demanda de água

O ensaio de mesa de consistência foi utilizado para avaliar a demanda de água dos cimentos aqui estudados para um espalhamento específico. Depois de medir o ar incorporado, as argamassas foram transferidas para um molde cônico em 3 camadas, sendo que cada camada foi adensada com um soquete 15, 10 e 5 vezes respectivamente. Então o excesso de material e o molde foram removidos, em seguida, a mesa sofreu 30 quedas em 30 segundos

a partir de uma altura de 12,5 mm, método de acordo com NBR 13276 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT), 2005). Após este procedimento, a argamassa espalhou-se sobre a mesa e então foi medido com um paquímetro o diâmetro de abertura em três direções, que compõem uma média, também foi realizado um registro fotográfico das argamassas antes e após o ensaio de mesa de consistência para uma análise visual. Para cada relação água/cimento foi produzida uma argamassa diferente e este processo foi repetido.

Os testes para cada material foram iniciados a partir da relação água/cimento igual a 0,48, valor utilizado pelas normas brasileira, europeia e americana de determinação da classe de resistência do cimento (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT), 1996; ASTM, 2002; EN, 2005). As outras argamassas foram preparadas com a relação água/cimento dosada com o objetivo de atingir um espalhamento médio na mesa de consistência de 240 ± 10 mm, faixa em que as argamassas apresentaram uma consistência adequada para a moldagem. Esta faixa de espalhamento de 240 mm foi adotada após a execução de vários testes. No início, a faixa de 265 ± 10 mm foi utilizada, porém algumas argamassas apresentaram segregação de fases, então a faixa foi reduzida.

Ensaio de reometria rotacional nas argamassas e pastas com intuito de avaliar a demanda de água dos materiais, não foi realizada devido ao esgotamento das amostras de cimento aqui analisados, porém para estudos futuros está previsto a utilização destas técnicas.

3.2.4.3 Espessura Máxima de Pasta - MPT

A Espessura Máxima de Pasta (MPT), foi calculada para as argamassas com e sem superplastificante, com o objetivo de avaliar a relação entre espalhamento na mesa de consistência e os valores de MPT.

O modelo de IPS (Distância de separação de partículas) só funciona quando aplicado para suspensões que contenha partículas finas, nesta faixa granulométrica as partículas sofrem predominantemente a ação de forças superficiais, porém este conceito não se aplica quando partículas macroscópicas são adicionadas ao sistema, como é o caso da areia. Nesta situação as forças mássicas são aquelas que vão influenciar a fluidez do sistema (OLIVEIRA et al., 2000). Portanto para que haja movimentação das partículas grossas é necessário aumentar a distância entre as mesmas, e o fluído que as separa neste caso é a pasta de cimento. O

cálculo de espessura máxima de pasta (MPT) é expresso conforme a eq. (3-6) (OLIVEIRA et al., 2000) e prevê a distância entre as partículas de agregado da mistura. Para uma maior fluidez é necessário aumentar a distância entre as partículas macroscópicas.

$$MPT = \frac{2}{VSA_g} X \left[\frac{1}{V_{sg}} - \left(\frac{1}{1-P_{ofg}} \right) \right] \quad (3-9)$$

Onde, VSA_g é a área superficial volumétrica dos grossos (agregados); V_{sg} é a concentração volumétrica dos grossos (agregados) na argamassa e P_{ofg} é a porosidade de distribuição das partículas grossas.

3.2.4.4 Resistência à compressão

As argamassas que atingiram o espalhamento de 240 ± 10 mm, após o ensaio de mesa de consistência, foram moldadas em moldes de $40 \times 40 \times 160$ mm, para determinação da resistência à compressão de acordo com a norma EN 196-1 (EN, 2005). Para cada idade de interesse, três corpos de prova foram moldados e colocados em câmara úmida nas primeiras 24 horas, em seguida foram desmoldados e imersos em água saturada com cal até a data de ensaio. Na idade de interesse (7, 28 e 91 dias), eles foram ensaiados quanto a resistência à flexão através do método de carregamento de três pontos, na sequência a meia parte do prisma foi utilizada para análise da resistência à compressão de acordo com a norma EN 196-1.

3.2.4.5 Cálculo da porosidade das argamassas

O cálculo da porosidade foi realizado de acordo com o modelo do Power's (POWERS; BROWNYARD, 1946). No entanto, neste caso, o grau de hidratação e a água quimicamente combinada na idade de interesse são calculados com base em dados experimentais obtidos como descrito em 3.2.3.1.2. As equações (3-7 a 3-16) a seguir mostram a lógica do cálculo de porosidade:

$$V_{total} = V_{cimento} + V_{água} + V_{ar} + V_{areia} \quad (3-10)$$

$$V_{pasta} = V_{cimento} + V_{água} \quad (3-11)$$

$$D_{hidratação} = Bw_{xdias} / Bw_{180dias} \quad (3-12)$$

$$V_{sólidos\ hidratados} = V_{cimento} * D_{hidratação} + (Bw_{xdias} * 0.75) \quad (3-13)$$

$$V_{gel\ water} = V_{sólidos\ hidratados} \times 0.389 \quad (3-14)$$

$$V_{anidro} = V_{cimento} * (1 - D_{hidratação}) \quad (3-15)$$

$$V_{sólidos\ total} = V_{sólidos\ hidratados} + V_{anidro} + V_{gel\ water} \quad (3-16)$$

$$V_{poros\ capilares} = V_{pasta} - V_{sólidos\ total} \quad (3-17)$$

$$Porosidade_{capilar} = (V_{poros\ capilares} + V_{ar}) / (V_{total}) \quad (3-18)$$

$$Porosidade_{total} = (V_{poros\ capilares} + V_{gel\ water} + V_{ar}) / (V_{total}) \quad (3-19)$$

Onde V_{Total} é volume total; $V_{Cimento}$ é o volume do cimento; $V_{Água}$ é volume de água; V_{ar} é volume de ar incorporado medido; $D_{Hidratação}$ é o grau de hidratação; Bw_{xdays} é o volume de água combinada em x dias; $V_{sólidos\ hidratados}$ é o volume de sólidos hidratados; $V_{gelwater}$ é o volume de *gel water*; V_{Anidro} é o volume de cimento anidro; $V_{poros\ capilares}$ é o volume de poros capilares; $V_{sólidos\ total}$ é o volume total de sólidos.

Como alguns dos materiais têm uma grande proporção de pozolana foi considerado que todos os cimentos estavam totalmente hidratados em 180 dias. A água combinada em 180 dias ($BW_{180days}$) foi estimada através da extrapolação da curva experimental (7, 28 e 91 dias).

3.2.5 Indicadores ambientais e de eficiência

3.2.5.1 Fração de água combinada (Combined Water Fraction - CWF)

Não existe uma discussão na literatura de indicadores que meçam a eficiência do ligante em seu uso. Um indicador que relaciona a resistência mecânica à compressão por massa de ligante foi apresentado por POPOVICS (1990). DAMINELLI et al. (2010) desenvolveu indicadores que avaliam a eficiência e o impacto ambiental dos ligantes relacionando-os a uma unidade de resistência à compressão. Por outro lado, a indústria analisa a eficiência do ligante classificando-os em uma classe de resistência (32MPa, 40 MPa e 50MPa). Entretanto, como será demonstrado neste estudo, a classificação dos ligantes com relação água/cimento fixa (0,48), não representa as condições em que o mesmo será utilizado em situações reais. Muitos desses materiais exigiram mais ou menos água para alcançar um comportamento reológico específico, o que influenciará a eficiência do mesmo. Deste modo, neste estudo é proposto um indicador que vincula a eficiência do ligante em termos de reatividade e demanda de água de uma forma simples: Fração de Água Combinada (CWF). Como será demonstrado nos resultados, esses dois fatores (reatividade e demanda de água) influenciarão diretamente os resultados de resistência à compressão e porosidade.

A eficiência de um ligante pode ser mensurada por dois fatores principais, o primeiro é a quantidade de água quimicamente combinada por grama de material e a segunda é a quantidade de água exigida para um comportamento reológico específico.

$$CWF = Bw_{xdias}/Tw_{240mm} \quad (3-20)$$

Onde, BW_{xdias} é a água quimicamente combinada pelo material na idade de interesse e Tw_{240mm} é o volume de água de mistura necessário para um espalhamento na mesa de consistência de $240 \pm 10mm$.

Quanto mais próximo de 1 é este indicador, mais eficiente será o ligante, combinando quimicamente um maior volume de água e demandando um menor volume de água para atingir um espalhamento padrão, consequentemente proporcionando um melhor desempenho do produto final quanto as propriedades mecânicas e durabilidade.

3.2.5.2 Intensidade de ligante, intensidade de carbono e emissões de CO_2

Dois outros indicadores foram calculados neste trabalho: intensidade do ligante (BI) e a intensidade de carbono (CI). Ambos foram apresentados por (DAMINELI et al., 2010), o BI relaciona a quantidade de ligante por m^3 de concreto necessário para gerar uma unidade de um indicador de desempenho, que neste caso é a resistência à compressão. O CI relaciona a quantidade de CO_2 emitida por m^3 de concreto para uma unidade de desempenho. Neste estudo BI e CI foram calculados para concretos modelados com 28 e 91 dias, visto que os cimentos pozolânicos possuem um processo de hidratação mais lento.

$$bi = b/p \quad (3-21)$$

$$ci = c/p \quad (3-22)$$

Onde b é o consumo total de ligante ($kg.m^{-3}$), c é a emissão total de CO_2 ($kg.m^{-3}$) e p é a unidade de desempenho, neste caso (MPa).

Neste estudo para cálculo do BI e CI foi modelado um concreto com $300 dm^3$ de pasta, a partir deste valor foi calculado o volume de cimento de acordo com a relação água/cimento de cada sistema. A resistência à compressão do concreto foi estimada multiplicando a resistência à compressão obtida experimentalmente nas argamassas por um fator de 0,8 (LIVESEY, 1991). Somente a porção reativa do cimento foi considerada como ligante, descartando a porcentagem de fíler calcário.

Para cálculo do CI e das emissões de CO₂, foi considerado um fator de emissão para o clínquer de 857 KgCO₂/t, valor médio brasileiro (WBCSD, 2016). Em ambos os casos, para a simplificação da análise, as emissões relativas ao processo de produção, moagem e transporte dos materiais cimentícios suplementares não foram incorporadas nos cálculos, um procedimento comum na literatura (HABERT; ROUSSEL, 2009; LEE; PARK, 2005). Esta simplificação pode alterar os resultados visto que dependendo da distância de transporte dos MCS, haverá uma emissão de CO₂ atrelada a este material maior do que a estimada.

Para o cálculo do CI as emissões relativas à extração, ao beneficiamento e transporte dos agregados, bem como à produção e transporte do concreto, foram consideradas nulas neste estudo. A quantidade de CO₂ absorvida durante a carbonatação também foi negligenciada. Todos esses fatores quando resumidos não mudarão significativamente os resultados, uma vez que a produção de clínquer é a etapa que mais contribui para as emissões de CO₂ referentes ao concreto (FLOWER; SANJAYAN, 2007; LIMA, 2010).

3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.3.1 *Análise dos materiais anidros*

3.3.1.1 Caracterização química e mineralógica

A Tabela 3-3 apresenta os resultados da análise química obtida através da fluorescência de raios-X. Cimentos com alto teor de pozolana (49DE e 50FA) apresentaram maior teor de sílica e menor teor de cálcio, enquanto cimentos com escória ácida apresentaram composição química semelhante ao cimento referência, mas com maior teor de magnésio. O cimento com adição de cinza volante apresentou um maior teor de alumina e sílica em sua composição. Os resultados também demonstraram que a indústria de cimento controla muito bem a composição química dos seus produtos.

Tabela 3-3- Composição química das matérias-primas obtidas via fluorescência de Raio-X.

Óxidos (%)	Escória ácida				Terra diatomácea		Cinza Volante
	REF	11MS	12AS	25AS	16DE	49DE	50FA
CaO	59.7	56.6	54.4	54.5	57.1	44.1	39.2
SiO ₂	19.1	19.7	20.7	23.3	21.9	35.2	37.5
Al ₂ O ₃	4.5	4.4	4.5	4.7	4.9	4.2	7.0
Fe ₂ O ₃	2.6	3.0	2.7	3.5	4.4	3.4	4.1
SO ₃	3.0	2.2	3.5	3.0	2.2	2.6	1.7
MgO	1.3	3.4	4.1	2.7	4.0	1.8	4.4
Na ₂ O	0.3	0.2	0.1	0.4	0.2	0.4	0.2
K ₂ O	0.9	1.2	1.2	0.7	0.2	0.7	1.3
TiO ₂	0.2	0.4	0.2	0.3	0.3	0.5	0.7

Perda em ignição	4.7	5.2	6.1	4.5	4.2	4.6	1.8
------------------	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

A Tabela 3-4 apresenta a composição mineralógica dos materiais. Uma tabela completa com o código de referência das fichas utilizadas, fases encontradas com suas respectivas fórmulas químicas e os difratogramas de cada material estão apresentados no ANEXO D. Os cimentos com baixo teor de pozolana apresentaram um volume maior de fases de clínquer do que os cimentos com alto teor de adição, como esperado. Os cimentos 16DE e 49DE possuem uma certa quantidade de caulinita e 50FA apresentou índices elevados de quartzo e mulita. Os cimentos com escórias ácidas apresentaram pouco conteúdo de fases cristalinas. Com exceção do 49DE e 50FA, todos os demais cimentos apresentaram fíler calcário em sua composição. Todos os materiais cumprem com a quantidade de pozolana, clínquer e fíler calcário permitidos pelas normas brasileiras (ABNT, 1991; TÉCNICAS, 1991). Os resultados do teor de fíler calcário obtidos por difração de Raio-X e termogravimetria são similares, demonstrando que ambas as técnicas concordam. Os indicadores estatísticos *RWP* (*R-weighted profile*) e *GOF* (*goodness-of-fit*) estão dentro do intervalo correspondente a um bom refinamento (GOBBO, 2009).

Tabela 3-4- Composição mineralógica das matérias-primas utilizadas determinadas por difração de Raio-X e refinamento Rietveld.

Compostos (%)	Escória Ácida				Terra diatomácea		Cinza Volante
	REF	11MS	12AS	25AS	16DE	49DE	50FA
Fases do clínquer e gipsita							
Alita	60.8	41.2	50.9	41.8	43.6	30.9	25.5
Belita	13.3	18.2	13.2	10.8	14.7	5.3	6.9
C ₃ A	8.2	4.9	4.7	4.8	4.4	5.3	4.4
Ferrita	8.0	6.8	7.7	3.7	5.2	3.1	5.1
Periclásio	0.0	3.1	1.5	1.9	4.8	1.9	5.9
Fases do sulfato de cálcio	3.5	3.9	3.9	4.6	3.8	4.3	1.6
Teor total de clínquer e gipsita	93.8	78.1	81.8	67.5	76.5	50.9	49.4
Fases das pozolanas							
Quartzo	0.0	1.5	0.0	0.0	1.6	7.9	11.2
Mulita	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	10.1
Caulinita	0.0	0.0	0.0	0.0	3.0	9.0	0.0
Fase amorfa	0.0	9.2	12.0	25.0	11.5	32.3	29.0
Teor de pozolana	0.0	10.7	12.0	25.0	16.1	49.2	50.3
Fíler calcário							
Fíler calcário ^c	4.9	10.9	6.1	6.8	7.4	0.0	0.0
Fíler calcário ^d	6.0	9.1	5.4	6.1	8.0	0.0	0.0
Indicadores estatísticos							
Rwp	9.2	12.0	12.2	14.1	13.1	11.6	9.7
GOF	2.1	3.0	3.1	3.6	3.3	3.1	2.6

^c Obtidos via análise termogravimétrica

^d Obtidos via DRX e refinamento Rietveld

3.3.1.2 Microscopia eletrônica de varredura

A Figura 3-5 (a) apresenta as partículas de REF, onde se identifica um grão de Alita com sua forma angular. Figura 3-5 (b) demonstra uma partícula de escória ácida identificada pelo *EDS* (ANEXO B) com silício, magnésio, ferro e alumínio, apresentando extremidades angulares e textura vítrea, características bem definidas da morfologia de vidro, e na parte esquerda do grão alguns pontos da hidratação podem ser vistos. Na Figura 3-5 (c), uma partícula de cinza volante com seu formato circular é exibida, identificada pelo *EDS* (ANEXO B) com silício e alumínio, e um grão de clínquer sem sinais de hidratação é observado ao seu lado. Figura 3-5 (d) mostra uma escória obtida a partir da produção de ferro-manganês, também identificada pelo *EDS* (ANEXO B) com silício, alumínio e manganês. Uma morfologia de vidro é observada similar a encontrada na Figura 3-5 (b), mas neste caso, há uma fratura na partícula.

Figura 3-5 - (a) grãos de clínquer com alguns pontos indicando início de hidratação do cimento REF; (b) escória ácida do cimento 12AS; (c) cinza volante do cimento 50FA; (d) escória de manganês do cimento 11MS. Para mais fotos e EDS, consulte o ANEXO B.

A Figura 3-6 apresenta as imagens do cimento 49DE, que tem a adição de terra diatomácea. Em todas as imagens é possível observar a presença de placas de caulinita. Figura 3-6 (a) mostra um bastão de diatomito coberta com as placas de caulinita identificadas por *EDS* (ANEXO B) com silício e alumínio, também a morfologia de bastão é característica de um

diatomito (SOUZA et al., 2003), e em ambos os lados há grãos de clínquer com alguns pontos de hidratação. Figura 3-6 (b) apresenta em mais detalhes a parte final do bastão de diatomito coberto com pequenas partículas de caulinita, caracterizada por sua morfologia de placa pseudo-hexagonal (WILSON; SANTOS; SANTOS, 2016). Observando a Figura 3-6 (c), uma partícula com forma distinta composta por múltiplas camadas e textura pronunciada aparenta ser um aglomerado de placas de caulinita, também indicada pela *EDS* (ANEXO B) com silício e alumínio.

Na Figura 3-6 (d), com uma maior ampliação, os detalhes do aglomerado podem ser observados, no lado esquerdo-inferior foi identificado um bastão de diatomito. A maneira com que as placas de caulinita estão arranjadas indica que a partícula inteira apresentada na Figura 3-6 (c) é realmente um aglomerado de placas caulinita e de bastões de diatomito. A Figura 3-6 (e) apresenta uma partícula de clínquer também coberta pelas placas, Figura 3-6 (f), com uma maior ampliação, exhibe a textura ondulada do grão de clínquer e as placas de caulinita sobre sua superfície.

Figura 3-6 - (a) Bastão de diatomito com grãos de clínquer em ambos os lados (49DE); (b) ampliação da Fig. 2-a mostrando detalhes do bastão de diatomito coberto por placas de caulinita; (c) Possível aglomerado de placas de caulinita (49DE); (d) Ampliação da Fig. 2-c, apresentando detalhes do aglomerado de placas de caulinita e bastões de diatomito; (e) grão de clínquer do cimento 49DE; (f) ampliação da Fig. 2-e mostrando as placas de caulinita sobre o grão de clínquer; Para mais fotos e EDS, consulte o ANEXO B.

3.3.1.3 Característica físicas

A Figura 3-7 (a) mostra os resultados da distribuição de tamanho de partícula de cada cimento sem superplastificante (noSP). Os materiais com escória ácida apresentaram maior volume de partículas grossas em comparação com os outros cimentos. Em contraste os cimentos com terra diatomácea e cinza volante apresentaram maior volume de partículas finas. Figura 3-7 (b) destaca a diferença entre a distribuição granulométrica dos cimentos pozolânicos e o material de referência, valores positivos e negativos indicam maior e menor volume de partículas neste tamanho quando comparado com REF. As curvas mostram que os cimentos 25AS e 12AS possuem mais partículas entre 20 e 100 µm do que REF. Por outro lado,

11MS, 16DE, 49DE e 50FA apresentaram mais partículas na escala de 0.1 a 3 μm . Figura 3-7 (c) mostrar a distribuição do tamanho de partículas dos cimentos com superplastificante (SP) e, analisando o eixo vertical, as curvas apresentadas na Figura 3-7 (a) se deslocaram para a esquerda: indicando que a incorporação do superplastificante dispersou o sistema, resultando em distribuições granulométricas mais finas.

Os resultados de diferença de tamanho de partícula entre os cimentos REF e pozolânicos com superplastificante são mostrados na Figura 3-7 (d) e algumas diferenças podem ser vistas da Figura 3-7 (b): 25AS apresentou mais partículas entre 0.1 e 3 μm , o mesmo aconteceu com 11MS. Porém as curvas dos cimentos 16DE e 49DE foram mais alteradas com a adição do superplastificante do que os demais materiais. A Figura 3-7 (e) mostra a diferença entre os resultados obtidos sem e com a incorporação do superplastificante, todos os cimentos apresentaram um volume maior de partículas finas e redução no volume de partículas grossas quando o aditivo foi utilizado. Além disso, os parâmetros D10, D50 e D90 foram reduzidos pela metade quando o superplastificante foi incorporado (Figura 3-7 f).

Figura 3-7 - (a) e (c) distribuição do tamanho de partículas obtida por difração a laser dos cimentos sem superplastificante (noSP) e com superplastificante (SP); (b) e (d) diferença na distribuição do tamanho das partículas dos cimentos compostos em comparação com a composição de referência (REF) medida por difração a laser, valores positivos significam que o volume total de partículas nessa gama de dimensões específica é maior ao comparar com REF, em contrapartida os valores negativos indicam que o volume de partículas é menor do que o obtido para REF; (e) diferença na distribuição do tamanho das partículas das composições sem e com superplastificante; (f) D10, D50, D90, parâmetros obtidos a partir da granulometria por difração a laser para cada material com e sem superplastificante.

A Tabela 3-5 apresenta as propriedades físicas dos materiais. A densidade real dos cimentos permaneceu em uma faixa entre 2.96 e 3.15 g/cm³, por outro lado, há diferenças claras na área superficial específica. Os materiais com adição da terra diatomácea possuem uma área superficial específica mais elevada (LEA, 1970) e, consequentemente, maior superfície volumétrica e fator de forma que os outros cimentos. Estes parâmetros são importantes indicativos sobre a demanda de água do material, partículas com área superficial

específica elevada, forma angular, altos valores de fator de forma ou com porosidade interna elevada exigiram um maior volume de água para obter um comportamento reológico específico. Cimentos com escórias ácidas apresentaram valores inferiores de fator de forma e área superficial específica, enquanto REF e 50FA permaneceram entre os resultados de escórias ácidas e terra diatomácea.

Tabela 3-5 - Propriedades físicas das matérias-primas, os resultados de granulometria por difração a laser são diferenciados quanto ao uso do superplastificante (SP).

Parâmetros	Escória ácida								Terra Diatomácea				Cinza Volante	
	REF		11MS		12AS		25AS		16DE		49DE		50FA	
	noSp	Sp	noSp	Sp	noSp	Sp	noSp	Sp	noSp	Sp	noSp	Sp	noSp	Sp
$\rho_s(\text{g}/\text{cm}^3)^e$	3.08		3.15		2.98		2.96		3.11		3.03		3.01	
$D_{10}(\mu\text{m})$	2.3	1.6	2.0	1.2	2.8	1.8	2.4	1.5	1.8	1.2	1.9	1.4	2.2	1.5
$D_{50}(\mu\text{m})$	14.4	9.0	12.8	6.9	18.9	9.7	19.4	8.3	12.5	5.9	12.5	6.2	13.9	8.1
$D_{90}(\mu\text{m})$	39.0	23.4	40.7	19.6	52.1	25.8	56.5	23.1	37.2	16.0	39.4	19.1	42.8	23.4
$\text{SSA}_{\text{LD}}(\text{m}^2/\text{g})^f$	0.36	0.49	0.41	0.59	0.31	0.46	0.33	0.54	0.44	0.63	0.39	0.58	0.36	0.53
$\text{SSA}_{\text{BET}}(\text{m}^2/\text{g})^g$	1.64		1.30		1.19		1.26		2.41		4.30		1.45	
$\text{VSA}_{\text{BET}}(\text{m}^2/\text{cm}^3)^h$	5.0		4.1		3.5		3.7		7.5		13.0		4.4	
Fator de forma ⁱ	4.6	3.3	3.2	2.2	3.8	2.6	3.8	2.3	5.5	3.8	11.0	7.4	4.0	2.7

^e Densidade real obtida via picnômetro de hélio

^f Área superficial específica obtida via granulometria por difração a laser

^g Área superficial específica obtida pelo método BET

^h Volume superficial específico SSA_{BET} e ρ_s

ⁱ Fator de forma calculado a partir de SSA_{BET} e SSA_{LD}

Os resultados de área superficial específica concordaram com as imagens obtidas por SEM, onde materiais com superfície vítrea, como as escórias ácidas, cinza volante e clínquer (12AS, 11MS, 25AS, REF e 50FA) apresentaram uma área superficial específica inferior àquela dos cimentos com partículas cobertas por placas de caulinita e também com alguns aglomerados (49DE e 16DE).

3.3.2 Estudos em pasta

Neste tópico serão apresentados os resultados de teor de saturação de superplastificante, demanda de água e reatividades dos cimentos avaliados.

3.3.2.1 Reatividade

3.3.2.1.1 Avaliação da cinética de hidratação

O primeiro parâmetro a se analisar nos resultados é a inclinação da curva de aceleração indicada na Figura 3-8, que esta correlacionada com a cinética de hidratação do material,

quanto maior for a inclinação mais reativo é o material (QUENNOZ; SCRIVENER, 2013). Os cimentos 12AS e 11MS (Figura 3-8), apresentam uma inclinação da curva de aceleração parecida e muito próxima a inclinação obtida pelo CPV, fato explicado pela alta porcentagem de C_3S destes materiais (Tabela 3-4). Já para os cimentos CPIX (25AS, 49DE e 50FA) esta inclinação é reduzida devido ao menor teor de Alita (C_3S) no material (Tabela 3-4).

O mecanismo de hidratação segue o que é esperado para um cimento Portland, com o primeiro pico representando a precipitação de C-S-H, portlandita e Etringita e o consumo de C_3S , C_3A e gipsita. O conhecido ombro do primeiro pico se refere a dissolução do C_3A e gipsita e a precipitação de Etringita. Um terceiro pico é citado na literatura que condiz a precipitação das fases AFm devido a dissolução do C_3A e parte da Etringita, porém este terceiro pico é difícil de ser identificado em resultados de calorimetria (SCRIVENER; JUILLAND; MONTEIRO, 2015).

Apesar dos cimentos 11MS e 12AS possuírem granulometria, composição química e área superficial específica semelhantes, percebemos que o primeiro possui um tempo de indução maior comparando com o segundo. Além disso os picos do 11MS estão atrasados e com intensidade menor, isto é explicado devido ao menor teor de C_3S e maior teor de C_2S do cimento 11MS. Já o cimento 25AS além de apresentar uma menor taxa de reação, também possui ambos os picos atrasados e com intensidade inferior aos demais. Isto ocorre devido a menor quantidade de C_3S e maior quantidade de sulfatos no sistema, resultados também obtidos por (QUENNOZ; SCRIVENER, 2013).

Figura 3-8 – Fluxo de calor em Watt por grama de cimento para 48 horas, obtido através do ensaio de calorimetria.

O cimento 16DE também obteve um perfil de curva padrão para um cimento Portland com o primeiro pico relacionado a dissolução da Alita e o segundo pico a formação de Etringita. O mesmo cimento apresentou uma cinética de hidratação mais acelerada que os demais. Este fato é explicado pelo efeito fíler proporcionado pelas partículas de terra diatomácea e fíler calcário, que por possuírem maior área superficial, fornecem pontos para nucleação e espaço para os produtos de hidratação das fases do clínquer, dando assim uma maior reatividade ao material nas primeiras idades. (LOTHENBACH; SCRIVENER; HOOTON, 2011).

O cimento 49DE apresenta o segundo pico, relacionado a reação das fases aluminato, sobressalente aos demais, efeito também explicado pelo efeito fíler. Resultados obtidos por (LOTHENBACH; SCRIVENER; HOOTON, 2011), mostram que a presença de partículas com alta área superficial específica aumenta consideravelmente a reação dos aluminatos devido a maior disponibilidade de sítios de nucleação. O cimento 50FA apresentou uma grande redução na intensidade do pico principal e um aumento no tempo de indução, proporcionados pela alta substituição do clínquer.

Figura 3-9 – Calor acumulado em Joules por grama de clínquer em 48 horas, para os cimentos pozolânicos e REF, obtidos através do ensaio de calorimetria.

A Figura 3-9 apresenta as curvas de calor acumulado em 48 horas para os cimentos analisados. O material que mais liberou calor nas primeiras 48 horas foi o REF, por conter maior quantidade de C_3S e C_3A em sua composição. Na sequência o cimento 16DE foi o mais reativo, mesmo possuindo uma menor quantidade de fases do clínquer do que o 11MS e 12AS, neste caso a terra diatomácea e o fíler calcário agiram por meio do mecanismo de "efeito fíler" aumentando a reatividade nas idades iniciais, conforme explicado acima. Este mesmo fenômeno também ocorreu para os cimentos 25AS e 49DE que apresentaram calor acumulado proporcionalmente maior que o teor de clínquer em suas composições. No primeiro caso o mesmo possui uma redução de 27% no teor de clínquer, porém houve uma queda de apenas 15% no calor acumulado quando comparado com REF. O mesmo ocorreu para 49DE, com 43% de redução no teor de clínquer e uma queda no calor acumulado de apenas 28% quando comparado com REF, mostrando que nestes casos as adições sendo elas pozolanas ou fílers proporcionaram um aumento da reatividade do cimento através do efeito de nucleação. Já para os cimentos 11MS, 12AS e 50FA, a redução no calor acumulado em 48 horas foi proporcional ao teor de clínquer de cada composição.

3.3.2.1.2 Água quimicamente combinada e teor de portlandita

Os resultados de água quimicamente combinada e teor de portlandita por 100 gramas de cimento em 7, 28 e 91 dias de hidratação são apresentados na **Erro! Fonte de referência n**

ão encontrada. (a) e (b). A redução progressiva do teor de portlandita é um indicativo de atividade pozolânica, em que as fases da pozolana estão reagindo com Ca(OH)_2 para produzir produtos de hidratação com propriedades cimentícias.

Figura 3-10 – Conteúdo de (a) água combina e (b) portlandita obtidos através do ensaio de termogravimetria em 7, 28 e 91 dias de hidratação para todos os cimentos.

A Erro! Fonte de referência não encontrada. (a) mostra que REF foi o cimento que mais combinou quimicamente água devido a sua maior porcentagem de fases reativas. Os resultados de água combinada para 7 dias de hidratação foram semelhantes aos resultados obtidos na calorimetria para 48 horas, onde o cimento pozolânico 16DE foi o mais reativo, seguido pelos cimentos 12AS, 25AS, 11MS, 50FA e 49DE. A evolução na água combinada de 7 a 91 dias foi similar para todos os materiais com exceção do 16DE, que apresentou uma redução na taxa de hidratação entre 28 e 91 dias, indicando uma menor reatividade neste período. Em 91 dias de hidratação todos os cimentos pozolânicos ficaram dentro da mesma faixa de valores de água combinada, com uma variação entre 16.8 e 19.1 g.H₂O/100g cimento.

A Erro! Fonte de referência não encontrada. (b) mostra que para o cimento REF não houve um consumo de portlandita ao longo do tempo, devido ao material não possuir adição de pozolana. Já os cimentos pozolânicos apresentaram um teor de portlandita menor que REF a 7 dias, devido a reatividade das fases da pozolana que consumiram Ca(OH)_2 e/ou devido ao menor teor de clínquer desses materiais, que consequentemente leva a uma redução na precipitação de portlandita. Entre 7 e 28 dias houve um aumento no teor de portlandita para todos os materiais, já entre 28 e 91 dias apenas os cimentos com adição de pozolana apresentaram uma redução no teor de Ca(OH)_2 , fato que está associado a reatividade das fases da pozolana.

Quanto aos materiais com adição de escória metalúrgica: entre os cimentos 12AS e 25AS houve uma redução de 8% na água combinada a 7 dias, porém há 91 dias de hidratação esta diferença reduziu para 3%, um indicativo da lenta reação da escória adicionada ao 25AS. O cimento 11MS apresentou a menor quantidade de água combinada entre os cimentos com adição de escória metalúrgica, este fato é atribuído a baixa reatividade da escória de manganês, pois de acordo com os resultados de teor de portlandita, o cimento 11MS consumiu menos hidróxido de cálcio que os cimentos 12AS e 25AS, indicativo de uma baixa atividade pozolânica do material.

Já quanto aos cimentos com adição de terra diatomácea: 16DE foi o cimento pozolânico mais reativo em idades iniciais, mas ao longo do tempo os resultados de teor de portlandita mostram que a pozolana neste cimento reagiu menos do que a terra diatomácea do 49DE. O cimento 16DE tem 11% de fase amorfa na composição da pozolana e consumiu apenas 0.24 gCH/100g de cimento, por outro lado 49DE tem 32% de fase amorfa e consumiu 1.44 gCH/100g de cimento entre 7 e 91 dias de hidratação, portanto 16DE tem uma quantidade de fase amorfa três vezes menor que 49DE, mas consumiu seis vezes menos portlandita que 49DE.

O cimento com adição de cinza volante obteve um ótimo desempenho a 91 dias, combinando um maior volume de água e apresentando o menor teor de portlandita quando comparado com os demais cimentos pozolânicos. Vale ressaltar que o objetivo deste trabalho é mensurar a eficiência do ligante em seu uso e não comparar qual a melhor pozolana a ser utilizada. Esta comparação entre as pozolanas não poderia ser feita pois, os materiais analisados são cimentos comerciais oriundos de plantas distintas, de modo que as adições

minerais e clínqueres são diferentes, e isso pode afetar esta comparação. A metodologia apresentada aqui não é sobre a influência de uma pozolana específica (terra de diatomáceas, escória ácida ou cinza de mosca) na reatividade do cimento composto. A análise é sobre como um cimento composto com material pozolânico reage de forma diferente de um cimento com alto teor de clínquer.

Os resultados de água combinada dos cimentos pozolânicos em relação ao REF para idades de 7, 28 e 91 dias são apresentados na Figura 3-11. Os cimentos com baixo teor de substituição 11MS e 12AS ficaram abaixo da linha de diluição para todas idades analisadas, ou seja, a redução na água combinada foi maior do que a redução do teor de clínquer em relação ao REF, apontando que neste caso, os materiais cimentícios suplementares não melhoraram o desempenho do cimento quanto a reatividade, resultado que também pode ser vinculado aos cimentos possuírem diferentes clínqueres. Já o cimento 16DE em 7 e 28 dias de hidratação ficou acima da linha de diluição, indicando um aumento na reatividade do cimento nos primeiros dias, mas em 91 dias de hidratação o volume de água combinada relativa moveu-se para abaixo da linha de diluição, ratificando que, neste caso, a terra diatomácea em 16DE não reagiu muito em idades avançadas. Os materiais com maior teor de substituição apresentaram volume de água combinada relativa acima da linha de diluição com 91 dias de hidratação, com ênfase ao 50FA, que obteve uma redução de 19% na água combinada a 91 dias, porém com redução de 45% no conteúdo de clínquer quando comparado com REF.

Figura 3-11 – Água combinada relativa (REF) versus substituição de clínquer. Os ícones vazios correspondem a 7 dias de hidratação, ícones pontilhados correspondem a 28 dias e ícones preenchidos a 91 dias. A linha tracejada indica a diluição direta.

3.3.2.2 Teor de saturação de superplastificante

Na indústria da construção civil há aplicações de materiais cimentícios com e sem o uso de dispersante. A água de mistura necessária para um comportamento reológico específico será afetada pelo uso ou não do superplastificante, portanto, neste estudo foi decidido primeiro medir o teor de saturação de superplastificante para cada material e, em seguida, analisar a água exigida para suspensões com e sem dispersante para alcançar um espalhamento específico.

Os resultados obtidos no ensaio de reometria rotacional são apresentados na Figura 3-12, onde a tensão de escoamento é expressa de acordo com o teor de superplastificante para cada um dos materiais analisados. Os resultados mostram que para o mesmo teor de superplastificante as suspensões produzidas com 16DE e 49DE obtiveram maior tensão de escoamento, resultado que está ligado a elevada área superficial específica e fator da forma destes cimentos. Os cimentos 11MS e 12AS demandaram um menor volume de superplastificante que os demais para atingir o ponto de saturação, na sequência vieram os cimentos 50FA e REF.

Figura 3-12 – Tensão de escoamento para $0s^{-1}$ obtido na subida da rampa de tensão de cisalhamento em função do teor de dispersante para os cimentos analisados.

Além do teor de saturação, também foi realizada uma análise do consumo específico de dispersante, que é expresso através da divisão do teor de saturação pela área superficial específica de cada material. Tabela 3-6 apresenta a dosagem de saturação e o consumo específico de dispersante para cada um dos cimentos avaliados.

Tabela 3-6 - Relação água/sólido, teor de saturação de dispersante, consumo específico e tensão de escoamento no ponto de saturação (τ_0) dos sistemas estudados.

Material	a/s	Teor de saturação (massa%)	Consumo específico (mg/m ²)	τ_0 (Pa)
REF	0,3	0,6	3,4	0,3
11MS		0,4	3,1	0,4
12AS		0,4	3,4	0,6
25AS		0,7	5,6	0,2
16DE		1,1	4,6	0,9
49DE		1,4	3,3	0,2
50FA		0,5	3,4	1,1

O teor de saturação variou entre 0,4 e 1,4 massa%, demonstrando a importância de determinar adequadamente o volume de superplastificante. A quantidade de dispersante irá variar de acordo com muitos fatores: composição química do dispersante e do cimento, volume de material cimentício suplementar incorporado, granulometria e outros (FERRARIS; OBLA; HILL, 2001). Para os materiais aqui analisados o fator que mais influenciou o teor de saturação foi a área superficial específica e fator de forma. Nota-se que todos os cimentos obtiveram um consumo específico muito semelhante, com exceção do cimento 25AS, o mesmo possui área superficial específica e fator de forma similar aos cimentos 11MS e 12AS, porém demandou um teor maior de dispersante.

3.3.2.3 Demanda de água

Os resultados da avaliação da demanda mínima de água segundo método indicado por HUNGER; BROUWERS, (2009) e OKAMURA; OUCHI (2003) estão apresentados na Figura 3-13. Os cimentos que menos demandaram água foram 11MS e 12AS, seguido dos cimentos 50FA, 25AS, 16DE, REF e 49DE. Os cimentos 11MS e 12AS apresentaram a menor área superficial específica e fator de forma dentre todos os materiais, sendo necessário um menor volume de água para recobrir as partículas destes cimentos, além disso a textura vítrea das partículas de escória ácida (Figura 3-5 b – d) auxiliam na redução da fricção entre os grãos da suspensão, colaborando para uma redução da água necessária para atingir um espalhamento específico. Situação que se repete para o cimento 50FA, cuja adição é a cinza volante, que possui morfologia esférica, e colabora na redução de atrito entre as partículas do cimento além de ter uma função de preenchimento entre os grãos maiores, reduzindo a sua demanda de água.

Figura 3-13 – Relação água/cimento em função do espalhamento relativo, obtido pelo ensaio de mini-slump. Resultados de demanda mínima de água para as suspensões sem superplastificante de acordo com método de (OKAMURA; OUCHI, 2003).

Já os cimentos REF, 25AS e 16DE demandaram um volume similar de água para atingir o espalhamento relativo zero. No caso do 16DE este fato é explicado pela alta área superficial específica da adição, sendo necessário um maior volume de água para recobrir as partículas, assim como para o cimento 49DE que demandou mais água que os demais. Porém, a maior demanda de água dos cimentos REF e 25AS pode ser explicada pela alta reatividade inicial destes materiais, segundo resultados de calorimetria (3.3.2.1.1) o cimento REF e 25AS foram os mais reativos nos primeiros 20 minutos de hidratação e nestes minutos iniciais de reação, a maior precipitação dos produtos hidratados reduz a fluidez do sistema (BANFILL; FRIAS, 2007; TALERO et al., 2017).

Segundo os resultados de coeficiente de deformação (E_p), também apresentados na Figura 3-13, os cimentos 49DE e REF obtiveram os maiores índices, ou seja, para estes cimentos pequenas mudanças na relação água/cimento não terão grande influência na fluidez da suspensão, ao contrário dos cimentos 25AS e 50FA que apresentaram baixo coeficiente de deformação, onde a adição de volumes pequenos de água vão ter uma grande influência na fluidez. Já os cimentos 16DE, 11MS e 12AS apresentaram resultados medianos de coeficiente de deformação. A Figura 3-14 a-b apresenta os resultados do ensaio de mini-slump para suspensões sem e com superplastificante.

Os resultados sem superplastificante (Figura 3-14 a) são idênticos aos já discutidos acima, ou seja, para um mesmo espalhamento os cimentos que demandaram menos água foram na sequência: 11MS, 12AS, 50FA, 25AS, 16DE, REF e 49DE. Já para as composições com adição de superplastificante (Figura 3-14 b), houve uma redução na demanda de água necessária para atingir um mesmo espalhamento. Os cimentos que demandaram menos água foram na sequência: 16DE, 49DE, 25AS, 50FA, 11MS, 12AS e REF.

Figura 3-14 – Espalhamento relativo em função da relação água/cimento em volume, resultados obtidos através do ensaio de mini-slump para suspensões sem (a) e com (b) incorporação de superplastificante.

Está grande redução na demanda de água entre suspensões sem e com superplastificante produzidas com os cimentos 16DE e 49DE pode estar atribuída a dispersão de aglomerados e aumento do volume de partículas finas no sistema. De acordo com os resultados obtidos na distribuição de tamanho de partículas (3.3.1.3), a incorporação de superplastificante levou a um aumento no volume de partículas finas, que foi mais expressivo para os cimentos com adição de terra diatomácea. Já os resultados de MEV (3.3.1.2) indicaram alguns aglomerados de placas de caulinita que podem ter sido dispersos com o uso do

superplastificante. Portanto, o maior volume de partículas finas, proporcionou um efeito de preenchimento de vazios entre partículas maiores, melhorando o empacotamento do sistema, reduzindo a água necessária para a mesma fluidez, também a quebra dos aglomerados libera um volume de água que não estava sendo utilizado pelo sistema, além de reduzir o atrito entre as partículas da suspensão.

O estudo realizado por KONG et al. (2013), exemplifica o que ocorreu para os cimentos 16DE e 49DE, mostrando que os materiais com adição de sílica ativa houve uma melhora nos parâmetros reológicos quando pequenos aglomerados de sílica ativa, serviram como preenchimento dos espaços entre os grãos maiores, melhorando o empacotamento do sistema, porém quando estes aglomerados eram maiores, praticamente do tamanho das partículas de clínquer, os parâmetros reológicos foram negativamente afetados.

Os demais cimentos 25AS, 50FA, 11MS e 12AS, mostraram resultados similares de demanda de água para suspensões com dispersante, já o cimento REF se destacou, demandando um maior volume de água para obter o mesmo espalhamento, fato que pode estar relacionado com sua alta reatividade inicial e também com a menor influência do superplastificante na dispersão dos aglomerados. Outros parâmetros, aqui não analisados, também podem estar influenciando o resultado, como potencial zeta das partículas, interação cimento-aditivo e tipo de aditivo.

3.3.2.4 Distância de separação entre partículas (IPS)

A distância de separação entre partículas foi calculada para as suspensões sem e com incorporação de dispersante, os resultados estão apresentados na Figura 3-15. Em ambos cenários é observado dois grupos de resultados, o primeiro engloba os cimentos com terra diatomácea e o segundo os demais cimentos.

Para as suspensões com superplastificante se obtém uma melhor correlação entre espalhamento e IPS para ambos os grupos, resultado já esperado, pois o modelo de IPS calcula a distância entre partículas levando em consideração um sistema disperso, cenário que é mais próximo para suspensões com dispersante. Neste estudo o modelo de IPS se mostrou eficaz em prever o espalhamento das pastas com incorporação de aditivo. Para cálculo do IPS é necessário apenas os resultados de área superficial específica BET, densidade real e

granulometria do material, sendo uma ferramenta importante para avaliação prévia da demanda de água necessária para um espalhamento específico.

Figura 3-15 – Espalhamento relativo em função do IPS para as suspensões sem (ícones vazados) e com (ícones preenchidos) superplastificante.

3.3.3 Estudos em argamassa

Neste tópico serão apresentados os resultados obtidos nos estudos realizados em argamassa: demanda de água, espessura máxima de pasta (MPT), resistência à compressão e porosidade.

3.3.3.1 Demanda de água

Mantendo uma proporção água/cimento fixa de 0,48 em massa, conforme sugerido pelas normas Brasileira (NBR 7215), Europeia (EN 196-1) e Norte-americana (ASTM C 109), as argamassas sem superplastificante mostraram aspecto seco e consistência inadequada para moldagem como indicado na Figura 3-16 a. As imagens capturadas após o ensaio de mesa de consistência indicam que as argamassas não espalharam, mas sofreram fratura devido à falta de coesão entre a matriz de cimento e os agregados (Figura 3-16 b).

A Figura 3-16 e-f apresenta o aspecto visual das argamassas realizadas com REF e incorporação de superplastificante, em uma relação água/cimento de 0,48, a mistura não apresentou estabilidade estática e dinâmica, com separação de fases, exsudação e segregação (LIBRE; KHOSHNAZAR; SHEKARCHI, 2010), comportamento causado pelo excesso de água que aliado à dispersão do sistema reduziu demasiadamente a tensão de escoamento e

viscosidade. A argamassa produzida com uma relação água/cimento de 0,41 (Figura 3-16 g-h) apresentou um aspecto visual de um sistema mais homogêneo.

Portanto, a determinação da classe de resistência do cimento tendo como base uma relação água/cimento fixa não é a melhor opção, porque o resultado do teste será altamente dependente da energia aplicada durante o processo de moldagem. Consequentemente, a demanda mínima da água deve ser baseada em um comportamento reológico adequado para uma fácil moldagem dos corpos de prova. Neste estudo, foi adotado um comportamento reológico fixo: espalhamento na mesa de consistência igual a $240 \pm 10\text{mm}$, para este valor, as argamassas apresentaram uma melhor coesão sem segregação, o que garantiu uma boa moldagem e espalhamento adequado conforme indicado na Figura 3-16 d - h. As imagens obtidas das argamassas produzidas com os demais cimentos estão apresentadas no ANEXO A.

Figura 3-16 – Imagens das argamassas produzidas com REF, antes e depois do teste mesa de consistência, para uma relação água/cimento 0.48 e com a água necessária para atingir o espalhamento de $240 \pm 10\text{mm}$. (a) Argamassa REF sem superplastificante com 0.48 a/c antes do ensaio; (b) Espalhamento da argamassa REF após 30 quedas da mesa; (c) Argamassa REF sem superplastificante com 0.53 a/c antes do ensaio; (d) Espalhamento da argamassa REF após 30 quedas da mesa; (e) Argamassa REF com superplastificante com 0.48 a/c antes do ensaio; (f) Espalhamento da argamassa REF após 30 quedas da mesa; (g) Argamassa REF com superplastificante com 0.41 a/c antes do ensaio; (h) Espalhamento da argamassa REF após 30 quedas da mesa.

A Figura 3-17 apresenta os resultados de espalhamento na mesa de consistência em função do volume de água sobre volume de cimento para argamassas sem (Figura 3-17 a) e com (Figura 3-17 b) incorporação de superplastificante. Os resultados obtidos para argamassas sem dispersante foram semelhantes aos resultados obtidos na avaliação da demanda mínima de água para pastas (item 3.3.2.3), onde os cimentos que demandaram mais água para atingir o espalhamento de $240 \pm 10\text{mm}$ foram respectivamente REF, 49DE, 16DE, 25AS, 11MS, 50FA e 12AS. Os cimentos REF, 49DE e 16DE demandaram um volume similar de

água para atingir o comportamento reológico específico, porém com adição de terra diatomácea houve uma pequena redução deste volume, 2% para o 49DE e 4% para o 16DE em relação a REF.

Por outro lado, os cimentos 25AS, 12AS e 11MS requisitaram menos água do que REF, 49DE e 16DE. Outros estudos também mostram que a adição de escória resulta em uma melhora dos parâmetros reológicos de pastas, argamassas e concretos (ADJOUDJ et al., 2014; BOUKENDAKDJI et al., 2009; PARK; NOH; PARK, 2005), um fato que pode ser atribuído a baixa reatividade do material (GRZESZCZYK; JANOWSKA-RENKAS, 2012) e sua textura vítrea. Em relação a amostra REF houve uma redução da demanda de água de 10, 5 e 4% para os cimentos 12AS, 11MS e 25AS.

Para as argamassas com o cimento 50FA houve uma redução de 10% no volume de água necessário para atingir o espalhamento específico quando comparado com a amostra REF. A cinza volante devido à sua forma esférica, reduz o atrito entre as partículas da pasta e entre a pasta e os agregados produzindo um efeito "*ball-bearing*" e assim, melhorando a fluidez do sistema. Outros pesquisadores também chegaram à conclusão de que a adição de cinza volante melhora o comportamento reológico da argamassa (ŞAHMARAN; CHRISTIANTO; YAMAN, 2006; SUN; YAN; ZHAN, 2003).

Já para argamassas com incorporação de superplastificante (Figura 3-17 b) a situação se inverte para os cimentos com adição de terra diatomácea, onde os mesmos demandaram menor volume de água do que os demais materiais, concordando com os resultados obtidos para pasta. Conforme esclarecido no item 3.3.2.3, esta menor demanda de água dos cimentos com terra diatomácea está ligada a um aumento do volume de partículas finas e dispersão dos aglomerados de placas de caulinita, ao se adicionar o dispersante. Em relação ao REF houve uma redução no volume de água de 9 e 6% para os cimentos 16DE e 49DE.

Os demais cimentos pozolânicos mantiveram uma tendência de resultado entre argamassas sem e com incorporação de dispersante, já o cimento REF mostrou uma ligeira melhoria, demandando um menor volume de água do que o 11MS. Esta melhora está associada à dispersão dos aglomerados formados pelas partículas de clínquer. Os cimentos 12AS e 50FA apresentaram uma redução no volume de água de mistura de 3 e 7% respectivamente quando comparados com REF, já o 25AS e 11MS apresentaram aumento de 1 e 2%.

Figura 3-17 – Espalhamento na mesa de consistência em função da relação água/cimento em volume, para argamassas (a) sem e (b) com incorporação de superplastificante. A faixa roxa corresponde ao espalhamento de 240 ± 10 mm determinado neste estudo como o comportamento reológico específico.

Para todos os materiais, o uso do superplastificante foi eficaz na redução da água de mistura (Figura 3-18), sendo uma ferramenta importante para aumentar a eficiência dos cimentos em seu uso. Uma redução da água de mistura gera um produto final com melhor desempenho quanto as propriedades mecânicas e de durabilidade. O uso do dispersante, com a finalidade de reduzir a água de mistura de pastas, argamassas e concretos é um assunto amplamente abordado (AGULLO et al., 1999; BANFILL, 2006; GOŁASZEWSKI; SZWABOWSKI, 2004; ŞAHMARAN; CHRISTIANTO; YAMAN, 2006). Nas argamassas misturadas com os cimentos 11MS, 12AS, 25AS e 50FA a redução do volume de água de mistura entre argamassas sem e com uso de superplastificante foi entre 16 e 20%, já para os cimentos REF, 16DE e 49DE esta redução foi maior atingindo 28%, este melhor resultado está ligado a uma melhor dispersão nesses casos.

Figura 3-18 – Volume de água sobre volume de cimento em função do teor de superplastificante, apresentando a redução na demanda de água devido ao uso de dispersante para argamassas com mesmo comportamento reológico (espalhamento de 240 ± 10 mm).

A Figura 3-19 apresenta a composição das argamassas sem e com superplastificante no estado fresco. Os teores de pasta para argamassas sem dispersante ficaram entre 44 e 46% do volume total, já com o uso de superplastificante este teor caiu para 41 a 43%, devido a redução na água de mistura. O dispersante apesar de reduzir a demanda de água, aumenta o teor de ar incorporado, com exceção das argamassas produzidas com 50FA houve um aumento no ar incorporado entre 0,4 e 1,3% entre argamassas sem e com uso de superplastificante.

Figura 3-19 – Composição das argamassas sem (noSP) e com (SP) uso de dispersante no estado fresco.

3.3.3.2 Distância de separação entre partículas (IPS) e Espessura máxima de pasta (MPT)

Os cálculos de IPS e MPT também foram realizados para as argamassas com e sem dispersante. Os resultados estão apresentados na Figura 3-20. Um aumento no MPT reduz o atrito entre as partículas de agregado e proporciona uma melhor fluidez da argamassa, ou seja o aumento do MPT esta diretamente relacionado com o aumento do espalhamento na mesa de consistência, para argamassas sem e com dispersante conforme apresentado na Figura 3-20 a e c.

Para atingir o espalhamento estipulada de 240 ± 10 mm, as argamassas produzidas com diferentes cimentos apresentaram um valor similar de MPT: para argamassas sem superplastificante (Figura 3-20 a) o MPT variou de 3.5 a 3.8 μ m e para argamassas com superplastificante (Figura 3-20 c) esta variação permaneceu entre 2.8 e 3.2 μ m, demonstrando que o MPT pode ser uma boa ferramenta para prever a demanda de água mínima de cada cimento necessária para atingir o espalhamento na mesa de 240 ± 10 mm. Para cálculo do MPT é necessário apenas a caracterização física das matérias-primas, e portanto o trabalho laboratorial pode ser reduzido. No entanto, é necessário um maior volume de dados para verificar esta hipótese, também é importante recordar que neste caso para confecção das argamassas, foi utilizada uma composição de areia padrão, mesma proporção em massa de finos e grossos e mesmo processo de mistura.

Figura 3-20 – Espalhamento na mesa de consistência em função do MPT de argamassas (a) sem e (c) com dispersante; Espalhamento na mesa de consistência em função do IPS das argamassas (b) sem e (d) com dispersante, a faixa roxa corresponde ao espalhamento de 240 ± 10 mm.

Já para o IPS, uma maior distância entre partículas está associada a uma maior fluidez da suspensão, esta relação foi obtida na análise realizada para demanda de água em pastas (item 3.2.3.3), porém esta mesma relação não foi obtida entre o IPS da pasta contida nas argamassas e o espalhamento da mesma (Figura 3-20 b e d). Fato que esta associado com as forças que comandam a movimentação das partículas em cada caso: (i) quando na suspensão se tem apenas partículas finas (pasta) existe o predomínio de forças superficiais e portanto quanto maior o IPS mais fácil a movimentação das partículas e consequentemente maior a fluidez, porém (ii) quando é adicionado partículas grossas nesta suspensão (argamassa) esta situação não se repete pois neste sistema existe o predomínio de forças mássicas e portanto

o que vai determinar a fluidez da suspensão é a distância entre as partículas grossas (MPT) (OLIVEIRA et al., 2000).

Para atingir o comportamento reológico específico (240 ± 10 mm), as argamassas sem dispersante (Figura 3-20 b) apresentaram um IPS entre 0,25 e 0,78 μ m. Já com o uso do dispersante (Figura 3-20 d) esta faixa ficou entre 0,15 e 0,56 μ m. Os cimentos com terra diatomácea obtiveram os menores valores de IPS para argamassas sem e com dispersante, pois são os materiais com maior área superficial específica e, portanto, para um mesmo volume de água vão apresentar uma menor distância entre partículas quando comparados com os demais cimentos. A situação inversa ocorreu para o cimento 25AS que apresentou os maiores valores de IPS devido a sua baixa área superficial específica.

3.3.3.3 Resistência à compressão e porosidade

Os resultados de resistência à compressão das argamassas com e sem incorporação de superplastificante em 7, 28 e 91 dias estão apresentados na Figura 3-21. Para argamassas sem dispersante todos os cimentos pozolânicos obtiveram um desempenho abaixo do REF. Dentre os cimentos pozolânicos, o 50FA e 12AS apresentaram os melhores resultados com 91 dias de hidratação, pois foram os materiais que demandaram um menor volume de água para atingir o espalhamento específico e também foram os mais reativos, combinando um maior volume de água a 91 dias. Já os cimentos 11MS e 49DE obtiveram os piores resultados de resistência à compressão, o cimento com adição de escória de manganês apesar de não ter requerido um grande volume de água de mistura, foi um dos materiais menos reativos a 91 dias, já o cimento 49DE demandou um grande volume de água para alcançar o comportamento reológico estipulado, além de apresentar o menor volume de água quimicamente combinada entre todos os materiais, estes dois aspectos resultaram em uma baixa resistência à compressão.

Os cimentos pozolânicos, em especial aqueles com alto teor de substituição (CPIV), apresentaram uma cinética de hidratação mais lenta devido ao seu menor teor de fases do clínquer e apresentaram um maior ganho de resistência mecânica entre 28 e 91 dias quando comparados com REF, devido a atividade pozolânica das adições (pozolanas), resultados que estão de acordo com os obtidos no estudo volume de água combinada.

Para argamassas com incorporação de superplastificante há uma melhora no desempenho de todos os cimentos pozolânicos em comparação com REF. Os cimentos 50FA

e 12AS mantiveram os bons resultados, porém houve uma grande melhora nos resultados para os cimentos com adição de terra diatomácea, devido à redução na água de mistura dos mesmos.

Fica claro o benefício do uso do dispersante, que reduz a água de mistura, aumentando o desempenho dos materiais quanto a resistência à compressão. Para 7 dias de hidratação o uso do superplastificante proporcionou um aumento na resistência de 47, 43, 50, 45, 50, 67 e 64% para os cimentos REF, 11MS, 12AS, 25AS, 16DE, 49DE e 50FA. Já para 91 dias de hidratação o aumento foi de 36, 37, 35, 26, 40, 54 e 35% respectivamente.

Figura 3-21 – Resistência à compressão das argamassas sem (noSP) e com (SP) dispersante para 7, 28 e 91 dias de hidratação, para o mesmo comportamento reológico.

A resistência à compressão dos materiais frágeis, como os cerâmicos e cimentícios, têm uma relação exponencial com a porosidade (COSTA; CARDOSO; JOHN, 2017; KENDALL; HOWARD; BIRCHALL, 1983). Como os cimentos são diferentes quanto a reatividade e demanda de água, isto irá influenciar na porosidade das argamassas e consequentemente na resistência à compressão. Segundo KENDALL; HOWARD; BIRCHALL (1983) a relação entre porosidade e resistência mecânica é dada pela seguinte equação:

$$\sigma_e = \sigma_0 \exp(-bp)$$

Onde σ_0 é a resistência quando a porosidade é igual a zero, e b é uma constante. Para os dados aqui analisados σ_0 corresponde a 162.64MPa e b é igual a 0.09, conforme apontado na Figura 3-22.

A Figura 3-22 apresenta os resultados estimados de porosidade capilar da argamassa para todos os sistemas aqui analisados, é possível identificar: (i) o efeito da adição do superplastificante, a diferença entre ícones vazios e preenchidos, e (ii) a influência do processo de hidratação, a diferença entre ícones que vão da direita (7dias) a esquerda (91dias). Para os materiais aqui analisados esta

Figura 3-22- Resistência à compressão em função da porosidade total e capilar das argamassas sem (ícones vazios) e com (ícones preenchidos) dispersante. Existem três ícones para cada composição, o primeiro ícone (da direita para esquerda) corresponde a 7 dias de hidratação, o segundo a 28 dias e o terceiro a 91 dias.

Tomando como exemplo, para o cimento 49DE a adição do superplastificante proporcionou uma redução de 6,8% na porosidade capilar da argamassa em 7 dias, causada pela redução na água de mistura. Já a influência do processo de hidratação pode ser observada para 49DE (sem superplastificante), há uma redução de 6,3% na porosidade capilar entre argamassas aos 7 e 91 dias de hidratação, ao longo do tempo os materiais podem combinar quimicamente mais água e assim, formam um volume maior de produtos hidratados, obtendo uma porosidade menor.

A Figura 3-23 apresenta os resultados de porosidade capilar das argamassas. O cimento REF apresentou uma menor porosidade capilar em todas as idades analisadas, para

argamassas sem e com dispersante, devido a sua maior reatividade. Entre os cimentos pozolânicos, para argamassas sem dispersante, 12AS obteve a menor porosidade para 7 e 91 dias de hidratação (17.3% e 12.2%), e 49DE a maior porosidade (22.1% e 15.7%) concordando com os resultados de demanda de água e reatividade. Já para argamassas com superplastificante, o cimento 16DE apresentou uma menor porosidade para 7 dias de hidratação (13%), resultado associado a grande redução de água obtida pelos cimentos com terra diatomácea devido a adição de dispersante. O cimento que apresentou a maior porosidade em 7 dias foi o 25AS (15.8%). Para 91 dias de hidratação os cimentos 50FA e 12AS obtiveram os menores valores de porosidade total (10.4%). Por outro lado, os cimentos 49DE e 11MS obtiveram a maior porosidade a 91 dias (12.1% e 12.4%), resultados que também estão de acordo com a análise de reatividade dos cimentos (item 3.3.2.1.2).

Figura 3-23 – Porosidade capilar estimada das argamassas sem (noSP) e com (SP) dispersante em 7, 28 e 91 dias de hidratação.

A Figura 3-24 apresenta a análise feita entre o resultado de resistência à compressão em relação a REF e o teor de substituição de clínquer. A linha pontilhada se refere a uma diluição direta, ou seja, uma redução de resistência à compressão relativa a REF é proporcional a uma redução no teor de clínquer também relativo a REF. Para argamassas sem dispersante (Figura 3-24 a) os cimentos com menor teor de pozolana, 12AS, 16DE e 11MS ficaram abaixo da linha de diluição direta para todas as idades, indicando que a substituição de clínquer pelos materiais cimentícios suplementares neste caso, reduziram o desempenho do produto final quanto a resistência mecânica, esta redução de desempenho está atrelada a uma diminuição

da reatividade ou maior demanda de água desses cimentos em relação a REF. Para 91 dias de hidratação a resistência obtida para 11MS foi 29% menor do que a obtida para REF e a diferença no teor de clínquer de ambos os cimentos é de 15,9%. Para 12AS a redução na resistência foi de 15% e a diferença no teor de clínquer de 12,2% e por fim para 16DE a resistência caiu 21% e a diferença no teor de clínquer é de 17,5%.

Por outro lado, os cimentos com maior quantidade de materiais cimentícios suplementares: 25AS, 49DE e 50FA, obtiveram melhores resultados de resistência em relação ao cimento REF, ficando acima da linha de diluição direta para idades avançadas. Com destaque para o cimento 50FA que a 91 dias obteve uma resistência 14% menor do que a obtida para REF, porém com uma diferença no teor de clínquer de 44,6%.

Figura 3-24 – Resistência à compressão (f_c) relativa (REF) em função da substituição de clínquer, para argamassas (a) sem e (b) com dispersante. Os ícones vazados correspondem a 7 dias de hidratação, os ícones pontilhados a 28 dias e os ícones preenchidos a 91 dias. A linha preta tracejada corresponde a diluição direta.

Para argamassas com incorporação de superplastificante (Figura 3-24 b) houve uma mesma tendência de resultado em comparação com as argamassas sem dispersante, com exceção dos cimentos 16DE e 49DE que apresentaram melhores resultados, devido à grande

redução na água de mistura. Os cimentos 49DE e 50FA se destacaram com os melhores resultados, o primeiro obteve uma redução de 27% na resistência em relação a REF, o segundo de 15% para 91 dias, porém o primeiro tem uma composição com 43.1% menos clínquer que REF e o segundo 44.6%. O pior resultado foi obtido por 11MS, com uma redução na resistência de 29%, porém com apenas 15.9% menos clínquer que REF, resultados que concordam com as análises de reatividade e demanda de água.

3.3.4 Fração de água combinada (CWF)

A Figura 3-25 apresenta os resultados de resistência à compressão e porosidade capilar da argamassa em função do indicador fração de água combinada, os ícones vazados correspondem as argamassas sem dispersante e os ícones preenchidos com dispersante, conforme indicado na figura existem três ícones para cada composição o primeiro da esquerda para direita indica 7 dias de hidratação o segundo 28 dias e o terceiro 91 dias.

Este indicador engloba os resultados de reatividade para a idade de interesse e a demanda de água do material para um espalhamento específico, os dados obtidos neste estudo apontam que o mesmo possui uma relação linear ($R^2=0,91$) com a resistência mecânica e consequentemente uma relação exponencial com a porosidade ($R^2=0,91$), ou seja, quanto mais reativo o material e quanto menos água demandar, mais eficiente será o mesmo, resultando em um produto final com maior resistência mecânica e menor porosidade.

O uso do dispersante, diferença entre os ícones vazados e preenchidos, reduz a água de mistura proporcionando um aumento no indicador, em 20% na pior das hipóteses (11MS 7dias) e 38% no melhor caso (16DE 91dias). A reatividade também influencia os resultados de eficiência e entre 7 e 91 dias de hidratação houve um aumento no indicador de 34% no pior caso (11MS sem aditivo) e 57% no melhor caso (50FA com aditivo).

O cimento que proporcionalmente combinou um maior volume de água foi REF que em 91 dias de hidratação para argamassas com superplastificante atingiu um indicador de 0.57g/g ou seja, o cimento reagiu com 57% da água de mistura necessária para atingir o espalhamento de 240 ± 10 mm. Entre os cimentos pozolânicos os mais eficiente foram 16DE, 50FA e 12AS que obtiveram um indicador de eficiência de 0,50, 0,49 e 0,47g/g respectivamente, para argamassas com superplastificante e 0,36, 0,39 e 0,39g/g para argamassas sem dispersante, resultados para 91 dias de hidratação. O cimento menos eficiente, avaliando os resultados

sem dispersante, foi 49DE com indicador de 0,32g/g a 91 dias, já para os resultados com superplastificante os cimentos menos eficientes foram 11MS e 25AS com indicador de 0.43g/g para 91 dias.

Figura 3-25 – Resistência à compressão e porosidade capilar da argamassa em função do indicador fração de água combinada (CWF). Os resultados para argamassas sem dispersante estão representados por ícones vazios e com dispersante por ícones preenchidos. Existem três ícones para cada composição, o primeiro ícone (da esquerda para direita) corresponde a 7 dias de hidratação, o segundo a 28 dias e o terceiro a 91 dias.

3.3.5 Intensidade de ligante

A Figura 3-26 apresenta os resultados da intensidade de ligante para concretos modelados com 28 e 91 dias, este indicador relaciona a quantidade de ligante em um m³ de concreto necessária para fornecer 1 MPa de resistência à compressão. As curvas em cinza indicam a quantidade de ligante em peso por m³ de concreto, em um cenário de melhor

prática concretos com 250kg de ligante por m^3 estão no "estado da arte", porém todos os materiais analisados neste estudo ficaram em uma curva entre 300 e 400 kg de ligante por m^3 de concreto.

Os concretos modelados com os cimentos pozolânicos apresentaram valores maiores de intensidade de ligante quando comparados com REF. Para concretos sem adição de superplastificante os piores resultados foram obtidos por 49DE com intensidade de ligante de 14.1 e 11.8 $kg.m^{-3}.MPa^{-1}$ para 28 e 91 dias, por outro lado 12AS apresentou os melhores resultados, 9.3 e 8.6 $kg.m^{-3}.MPa^{-1}$. Comparando estes resultados com aqueles obtidos por REF, para 49DE foi necessário 4.7kg de ligante a mais para obter 1 MPa de resistência a 91 dias, já para 12AS foi necessário 1.5kg de ligante a mais do que REF.

Figura 3-26 – Intensidade de ligante em função da resistência à compressão de concretos modelados sem (ícones vazios) e com (ícones preenchidos) superplastificante. Existem dois ícones para cada composição, o primeiro ícone (da esquerda para direita) corresponde a 28 dias e o segundo a 91 dias.

Para concretos modelados com superplastificante, os piores resultados de intensidade de ligante também foram obtidos por 49DE com 10,4 e 9,1 $kg.m^{-3}.MPa^{-1}$ para 28 e 91 dias, os melhores resultados foram apresentados por 12 AS com 8,2 e 7,4 $kg.m^{-3}.MPa^{-1}$. Comparando estes resultados com REF, para 49DE foi necessário 3,1kg de ligante por m^3 de concreto a mais para obter 1MPa de resistência à compressão já para 12AS foi necessário 1kg a mais de ligante.

A menor intensidade de ligante obtida neste estudo foi de $6 \text{ kg.m}^{-3}.\text{MPa}^{-1}$, mas é possível atingir valores inferiores a $5 \text{ kg.m}^{-3}.\text{MPa}^{-1}$ quando conceitos de empacotamento e dispersão de partículas são empregados na elaboração do traço do concreto (DAMINELI et al., 2010).

3.3.6 Intensidade de carbono e emissão de CO_2

A Figura 3-27 apresenta os resultados de intensidade de carbono para os concretos modelados, as curvas em cinza representam a quantidade de CO_2 emitido em massa por m^3 de concreto. Os cimentos pozolânicos com baixo teor de adição e REF obtiveram resultados entre 450 e 550 kgCO_2 por m^3 de concreto, já os cimentos com maior teor de substituição apresentaram resultados entre 300 e 400 kgCO_2 por m^3 . Assim como nos resultados obtidos para os indicadores de eficiência e intensidade de ligante a reatividade e a demanda de água também influenciaram os resultados de intensidade de carbono. A influência do processo de hidratação pode ser vista para cada cimento avaliando os ícones da esquerda para direita, já a influência da água de mistura pode ser avaliada entre os resultados sem (ícones vazios) e com (ícones preenchidos) dispersante.

Figura 3-27 - Intensidade de ligante em função da resistência à compressão de concretos modelados sem (ícones vazios) e com (ícones preenchidos) superplastificante. Existem dois ícones para cada composição, o primeiro ícone (da esquerda para direita) corresponde a 28 dias e o segundo a 91 dias.

Para concretos sem dispersante os cimentos 11MS, 12AS e 16DE obtiveram valores de intensidade de carbono 23%, 5% e 5% maiores do que REF para 91 dias, mesmo com uma

redução no teor de clínquer de 16%, 12% e 17% respectivamente. Já os cimentos com maior teor de pozolana 25AS, 49DE e 50FA, reduziram a intensidade de carbono em 14%, 20% e 36% em relação a REF.

Analisando os resultados para os concretos com dispersante, novamente os cimentos com menor teor de pozolana apresentaram valores maiores de intensidade de carbono para 28 e 91 dias em comparação com REF, portanto neste caso a redução no teor de clínquer não foi acompanhada por uma redução nas emissões de CO₂ associadas ao uso e desempenho do material (intensidade de carbono). Por outro lado, os cimentos com alto teor de substituição, 25AS, 49DE e 50FA obtiveram uma redução na intensidade de carbono de 10%, 27% e 37% em relação a REF.

Também é importante mencionar que a escolha correta do cimento com base no BI e CI vai depender da classe de resistência do concreto exigida para determinada finalidade. Por exemplo, aplicações que requerem concretos com alta resistência à compressão (acima de 60MPa), seria aconselhável usar o cimento REF com superplastificante, que apresentou menor BI e CI. Entretanto, se um concreto com 50MPa é necessário, a melhor escolha seria o cimento 50FA com superplastificante. Portanto, a escolha correta da classe de resistência do concreto é também um fator importante para alcançar uma redução no impacto ambiental da indústria cimenteira.

A Figura 3-28 exibe os resultados de intensidade de carbono dos concretos modelados em função das emissões de CO₂ geradas na produção de cada cimento. Para cada material obteve-se seis resultados de intensidade de carbono referentes a 7, 28 e 91 dias, indicados pelos ícones de cima para baixo, e para concretos sem (ícones vazios) e com (ícones preenchidos) superplastificante. A grande dispersão de resultado demonstra que a redução nas emissões de CO₂ na produção dos cimentos não possui uma relação linear com a redução dos impactos do cimento em seu uso. Por exemplo, para concretos sem dispersante os cimentos 49DE, 25AS, 16DE, 12AS e 11MS apresentaram intensidade de carbono maiores do que REF para 7 dias, porém todos eles apresentam um fator de emissão de CO₂ menor do que REF.

Figura 3-28 – Intensidade de carbono em função das emissões de CO_2 geradas na produção dos cimentos. A intensidade de carbono foi calculada para concretos modelados com (de cima para baixo) 7, 28 e 91 dias de hidratação, sem (ícones vazados) e com (ícones preenchidos) superplastificante.

A Figura 3-29 apresenta os resultados de: (a) intensidade de carbono (CI) e (b) intensidade de ligante (BI) em função do indicador de fração de água combinada (CWF). A Figura 3-29 (a) mostra que o impacto do cimento em seu uso vai depender de três principais variáveis: (i) reatividade; (ii) demanda de água e; (iii) teor de clínquer do cimento (curvas em preto), portanto para os resultados aqui obtidos é possível estimar o impacto ambiental do cimento em seu uso, levando em consideração seu desempenho quanto a resistência mecânica, através do indicador de fração de água combinada e do teor de clínquer do cimento.

O indicador intensidade de ligante também apresentou alta correlação com o indicador fração de água combinada, mostrando que a quantidade de ligante por m^3 de concreto necessária para atingir 1MPa de resistência à compressão vai depender da quantidade de água quimicamente combinada por este material ao longo do tempo e ao mesmo tempo do volume de água de mistura necessário para atingir um comportamento reológico específico.

Portanto, para a estratégia de substituição do clínquer por materiais cimentícios suplementares ser eficaz na redução dos impactos ambientais da indústria cimenteira, é

necessário avaliar não só o teor de clínquer deste cimento, esta análise deve ser mais abrangente envolvendo a reatividade e a demanda de água destes materiais.

Figura 3-29 – (a) Intensidade de carbono e (b) Intensidade de ligante em função do indicador fração de água combinada (CWF). Nas figuras (a) e (b) os resultados correspondem a concretos modelados sem e com dispersante para 7, 28 e 91 dias. Na figura (a) as curvas de cima para baixo correspondem a cimentos com 40-60% de clínquer, 60-70% de clínquer e 70-90% de clínquer.

3.4 CONCLUSÃO

- O desempenho dos cimentos em termos de propriedades mecânicas (resistência à compressão e porosidade) está diretamente relacionado com: (i) à habilidade do ligante em combinar quimicamente a água durante o período de hidratação e (ii) a água de

mistura necessária para obter, neste caso, espalhamento de 240 ± 10 mm. Por isso, os resultados de porosidade e resistência à compressão obtiveram alta correlação com o indicador de fração de água combinada. O cimento mais eficiente foi REF que em 91 dias para argamassas com superplastificante atingiu um indicador de 0,57 ou seja, o cimento reagiu com 57% da água de mistura. Entre os cimentos pozolânicos os mais eficientes foram 16DE, 50FA e 12AS que obtiveram um indicador de 0,50, 0,49 e 0,47 para argamassas com dispersante;

- Os cálculos de intensidade de ligante realizados para os concretos modelados mostraram que REF obteve os menores valores dentre todos os materiais, o que significa que para REF foi necessária uma menor quantidade de ligante por m^3 de concreto para atingir 1 MPa de resistência à compressão. Dentre os cimentos pozolânicos, para concretos modelados sem e com dispersante, os melhores resultados foram obtidos pelo cimento 12AS e os piores pelo cimento 49DE;
- Quanto a intensidade de carbono dos concretos modelados, os resultados obtidos para os cimentos com menor teor de pozolana (11MS, 12AS e 16DE) foram maiores do que os resultados de REF, indicando que neste caso a redução no teor de clínquer não foi acompanhada por uma redução na intensidade de carbono. Por outro lado, para os cimentos com maior teor de substituição (25AS, 49DE e 50FA) houve uma redução da intensidade de carbono em relação a REF para concretos com 91 dias;
- A análise realizada entre intensidade de carbono e emissões de CO_2 geradas na produção de cada cimento mostram que não existe uma relação linear entre ambos indicadores, ou seja, a redução nos impactos gerados na produção do cimento (redução do teor de clínquer) nem sempre estão associadas a uma redução dos impactos do cimento em seu uso, levando em consideração o desempenho do mesmo quanto a resistência à compressão;
- O indicador de fração de água combinada, que leva em consideração a reatividade e demanda de água do material, obteve uma boa correlação com os indicadores de intensidade de carbono e ligante, mostrando que o volume de água quimicamente combinado e o volume de água de mistura vão influenciar diretamente na eficiência do uso do ligante bem como em seu impacto ambiental. E, portanto, para a estratégia de substituição do clínquer por materiais cimentícios suplementares ser eficaz na redução dos impactos ambientais da indústria do cimento, não é possível avaliar apenas o fator de

emissão de CO₂ (fator clínquer), a análise deve ser mais abrangente envolvendo a reatividade e a demanda de água destes cimentos.

4 CONCLUSÕES GERAIS

- No Brasil, o uso apenas da escória de alto forno e cinza volante como materiais substituintes do clínquer não são suficientes para atingir as metas de redução de emissão de CO₂ impostas a indústria cimenteira;
- As pozolanas são materiais que podem ser escalados industrialmente, pois sua disponibilidade e distribuição geográfica atendem a indústria de cimento, dentro do grupo das pozolanas podemos apontar as soluções regionais que seriam a: escória ácida, escória de manganês, escória de cobre, escória de níquel e terra diatomácea; e as soluções globais: argilas caulínicas e argilas comuns. Os últimos quando aliados com o fíler calcário produzem composições que possuem viabilidade técnica para uso;
- A partir da avaliação de seis cimentos pozolânicos foi possível concluir que cada tipo de material cimentício suplementar vai influenciar de maneira diferente a demanda de água e a reatividade dos cimentos compostos e isso consequentemente afeta as propriedades reológicas, mecânicas e de durabilidade do produto final;
- O indicador de fração de água combinada (CWF), que compõe dados de reatividade e demanda de água dos materiais, apresentou uma boa correlação com os resultados de resistência à compressão, porosidade total, indicador de intensidade de ligante e intensidade de carbono;
- Este estudo mostrou que a redução nos impactos ambientais gerados durante o uso do cimento não possui uma correlação linear com o teor de clínquer do mesmo, mas irá depender da eficiência do ligante, ou seja sua reatividade e demanda de água.

4.1 PRODUÇÃO CIENTÍFICA

Dentro do assunto tratado nesta dissertação foram desenvolvidos os seguintes trabalhos:

- **Influência das fontes de dados nas emissões de CO₂ e no indicador de mudanças climáticas da indústria cimenteira brasileira.** Apresentado no *Sustainable Urban Communities*

towards a Nearly Zero Impact Built Environment, Vitória, 09/2016. Autores: Pedro Abrão, Daniel Reis e Vanderley M. John.

- **Influência das fontes de dados no consumo e matriz energética da indústria cimenteira.** Apresentado no Encontro Latino-Americano e Europeu sobre Edificações e Comunidades Sustentáveis, São Leopoldo, 05/2017. Autores: Pedro Abrão, Daniel Reis e Vanderley M. John.

- **Avaliação da influência do teor de ligante na pegada de CO₂ e energia de estruturas de concreto armado.** Apresentado no Congresso Brasileiro do Concreto – IBRACON, Bento Gonçalves, 11/2017. Autores: Pedro Abrão, Vanderley M. John e Sergio Ângulo.

- **O consumo de aditivo superplastificante em diferentes cimentos e sua otimização na eficiência de ligantes.** Aceito na revista RIEM, 2017. Autores: Rafael Cecel, Pedro Abrão, Fábio Alonso Cardoso e Vanderley M. John.

- **Evaluation of Blended Portland cements containing diatomaceous earth.** Apresentado no 7th International Congress on Ceramics, Foz do Iguaçu, 2018. Autores: Pedro Abrão, Fábio Alonso Cardoso e Vanderley M. John.

- **Evaluation of Portland pozzolan blended cements containing diatomaceous earth.** Aceito na revista Cerâmica, 2018. Autores: Pedro Abrão, Fábio Alonso Cardoso e Vanderley M. John.

- **Assessing the efficiency of Portland pozzolan blended cements: reactivity, water demand and environmental indicators.** Em execução, a ser submetido em um periódico internacional. Autores: Pedro Abrão, Fábio Alonso Cardoso e Vanderley M. John.

4.2 SUGESTÕES DE ESTUDOS FUTUROS

- Fazer um levantamento geral da localização e disponibilidade dos potenciais materiais cimentícios suplementares no Brasil e quando possível fazer uma caracterização do mesmo, bem como uma avaliação da sua influência na reatividade e demanda de água quando misturado ao cimento Portland;
- Desenvolver a metodologia aqui apresentada para avaliar a eficiência dos ligantes em multi-escalas: pasta, argamassa e concreto;

- Avaliar a demanda de água dos materiais cimentícios para diferentes comportamentos reológicos através da reometria rotacional;
- Elaborar composições de clínquer, gipsita e MCS focando na redução da água de mistura e aumento da reatividade;
- Aplicar a metodologia aqui descrita para outros cimentos compostos;
- Criar um *benchmark* de resultados para o indicador fração de água combinada;
- Avaliar a influência da adição dos MCS's na ecoeficiência de argamassas.

4.3 REFERÊNCIAS

- ABNT, A. B. DE N. T. NBR 11578 - Cimento Portland Composto. **Rio de Janeiro**, 1991.
- ABNT, A. B. DE N. T. **NBR 13278 - Argamassa para assentamento de paredes e revestimento de paredes e tetos - Determinação da densidade de massa e do teor de ar incorporado**, 1 fev. 1995.
- ABNT, A. B. DE N. T. **NBR 7215: Cimento Portland: determinação da resistência à compressão**. [s.l.] ABNT, 1996.
- ABNT, A. B. DE N. T. **NBR 7214:2015 - Areia normal para ensaio de cimento - Especificação** ABNT/CB-018 Cimento, Concreto e Agregados, , 16 dez. 2015.
- ABRÃO, P. C. R. A.; REIS, D. C.; JOHN, V. M. INFLUÊNCIA DAS FONTES DE DADOS NO CONSUMO E MATRIZ ENERGÉTICA DA INDÚSTRIA CIMENTEIRA. v. 1, p. 117–127, 2017.
- ADJOUDJ, M. et al. Evaluation of rheological parameters of mortar containing various amounts of mineral addition with polycarboxylate superplasticizer. **Construction and Building Materials**, v. 70, p. 549–559, 15 nov. 2014.
- AGULLO, L. et al. Fluidity of cement pastes with mineral admixtures and superplasticizer—A study based on the Marsh cone test. **Materials and Structures**, v. 32, n. 7, p. 479–485, 1999.
- AITCIN, P.-C.; JOLICOEUR, C.; MACGREGOR, J. G. Superplasticizers: how they work and why they occasionally don't. **Concrete International**, v. 16, n. 5, p. 45–52, 1994.
- 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.
- AMBROISE, J.; MAXIMILIEN, S.; PERA, J. Properties of Metakaolin blended cements. **Advanced Cement Based Materials**, v. 1, n. 4, p. 161–168, 1 maio 1994.
- ANEEL. **Carvão Mineral - Parte II: Fontes não-renováveis**. Brasília: AGÊNCIA NACIONAL DE PESQUISA ENERGÉTICA, 2007. Disponível em: <http://www.aneel.gov.br/arquivos/PDF/atlas_par3_cap9.pdf>.
- ANTONI, M. **Investigation of cement substitution by blends of calcined clays and limestone**. [s.l.] ÉCOLE POLYTECHNIQUE FÉDÉRALE DE LAUSANNE, 2013.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). NBR 7215. NBR 7215: Cimento Portland – Determinação da resistência à compressão. Rio de Janeiro. 1996, p. 8.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). NBR 13276. NBR 13276: Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos - Preparo da mistura e determinação do índice de consistência. . 2005, p. 7.
- ASTM, C. 109/C 109M-02. **Standard test method for compressive strength of hydraulic cement mortars (using 2-in. or [50-mm] cube specimens)**, 2002.

AZERÊDO, A. F. N. DE. Estudo do resíduo de caulim em argamassas a base de cal quanto às suas propriedades frescas, endurecidas e microestruturais. 2012.

BANFILL, P. F. G. Rheology of fresh cement and concrete. **Rheology reviews**, v. 2006, p. 61, 2006.

BANFILL, P.; FRIAS, M. Rheology and conduction calorimetry of cement modified with calcined paper sludge. **Cement and Concrete Research**, v. 37, n. 2, p. 184–190, 1 fev. 2007.

BARATA, M. S.; ANGÉLICA, R. S. Caracterização dos resíduos cauliniticos das indústrias de mineração de caulim da Amazônia como matéria-prima para produção de pozolanas de alta reatividade. 2012.

BARATA, M. S.; DAL MOLIN, D. C. C. Avaliação preliminar do resíduo caulinitico das indústrias de beneficiamento de caulim como matéria-prima na produção de uma metacaulinita altamente reativa. **Ambiente construído: revista da Associação Nacional de Tecnologia do Ambiente Construído**. Porto Alegre, RS. Vol. 2, n. 1 (jan./mar. 2002), p. 69-78, 2002.

BARBHUIYA, S.; CHOW, P.; MEMON, S. Microstructure, hydration and nanomechanical properties of concrete containing metakaolin. **Construction and Building Materials**, v. 95, p. 696–702, out. 2015.

BENHELAL, E. et al. Global strategies and potentials to curb CO2 emissions in cement industry. **Journal of Cleaner Production**, v. 51, p. 142–161, 15 jul. 2013.

BOUKENDAKDJI, O. et al. Effect of slag on the rheology of fresh self-compacted concrete. **Construction and Building Materials**, v. 23, n. 7, p. 2593–2598, 1 jul. 2009.

BREESE, R. O. Y. **Diatomite. In: Industrial minerals and rocks**. 6. ed. Littleton: Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, 1994. v. 1

BULLARD, J. W. et al. Mechanisms of cement hydration. **Cement and Concrete Research**, Conferences Special: Cement Hydration Kinetics and Modeling, Quebec City, 2009 & CONMOD10, Lausanne, 2010. v. 41, n. 12, p. 1208–1223, 1 dez. 2011.

BURROUGHS, J. F. et al. Potential of finely ground limestone powder to benefit ultra-high performance concrete mixtures. **Construction and Building Materials**, v. 141, p. 335–342, 15 jun. 2017.

CARDOSO, F. A. **Método de formulação de argamassas de revestimento baseado em distribuição granulométrica e comportamento reológico**. [s.l.] Universidade de São Paulo, 2009.

CASTRO, A. L. DE; PANDOLFELLI, V. C. Review: concepts of particle dispersion and packing for special concretes production. **Cerâmica**, v. 55, n. 333, p. 18–32, mar. 2009.

CEMBUREAU. **Activity Report 2015**. Brussels: CEMBUREAU, 2016. Disponível em: <<http://www.cembureau.be/sites/default/files/AR2015.pdf>>.

CGEE. **Levantamento dos níveis de produção de aço e ferro-gusa, cenário em 2020**. Brasília: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, 2014. Disponível em: <<http://www.cgee.org.br/eventos/arquivos>>.

CHINDAPRASIRT, P.; HOMWUTTIWONG, S.; SIRIVIVATNANON, V. Influence of fly ash fineness on strength, drying shrinkage and sulfate resistance of blended cement mortar. **Cement and Concrete Research**, v. 34, n. 7, p. 1087–1092, 1 jul. 2004.

COSTA, E. B. C.; CARDOSO, F. A.; JOHN, V. M. Influence of high contents of limestone fines on rheological behaviour and bond strength of cement-based mortars. **Construction and Building Materials**, v. 156, p. 1114–1126, 15 dez. 2017.

CURCIO, F.; DEANGELIS, B. A.; PAGLIOLICO, S. Metakaolin as a pozzolanic microfiller for high-performance mortars. **Cement and Concrete Research**, v. 28, n. 6, p. 803–809, 1 jun. 1998.

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

DAMINELI, B. L. et al. Viscosity prediction of cement-filler suspensions using interference model: A route for binder efficiency enhancement. **Cement and Concrete Research**, v. 84, p. 8–19, jun. 2016.

DAMINELI, B. L.; JOHN, V. M. **Developing low CO₂ concretes: is clinker replacement sufficient? The need of cement use efficiency improvement**. Key Engineering Materials. **Anais...Trans Tech Publ**, 2012Disponível em: <<http://www.scientific.net/KEM.517.342>>. Acesso em: 16 mar. 2016

DE ALMEIDA, R. R. et al. Utilização do resíduo do beneficiamento do caulim na produção de blocos e telhas cerâmicos. **Revista Matéria**, v. 12, n. 1, p. 226–236, 2007.

DE LARRARD, F. **Concrete mixture proportioning: a scientific approach**. [s.l.] CRC Press, 2014.

DE SCHEPPER, M. et al. Life Cycle Assessment of Completely Recyclable Concrete. **Materials**, v. 7, n. 8, p. 6010–6027, 21 ago. 2014.

DEGIRMENCI, N.; YILMAZ, A. Use of diatomite as partial replacement for Portland cement in cement mortars. **Construction and Building Materials**, v. 23, n. 1, p. 284–288, jan. 2009.

DNPM. **Anuário Mineral Brasileiro**. Brasília: Departamento Nacional de Produção Mineral - MME, 2010. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/assuntos/ao-publico/anuario-mineral>>.

DNPM. **Sumário Mineral**: ISSN 0101-2053. Brasília: Departamento Nacional de Produção Mineral - MME, 2015. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/dnpm/sumarios/sumario-mineral-2015>>.

DUVAL, R.; KADRI, E. H. Influence of Silica Fume on the Workability and the Compressive Strength of High-Performance Concretes. **Cement and Concrete Research**, v. 28, n. 4, p. 533–547, 1 abr. 1998.

EL-DIADAMONY, H. et al. Hydration and characteristics of metakaolin pozzolanic cement pastes. **HBRC Journal**, maio 2016.

EN, B. 196-1: 2005. **Methods of testing cement-Part**, v. 1, 2005.

ERDOĞAN, S. T. et al. Micrometer-scale 3-D shape characterization of eight cements: Particle shape and cement chemistry, and the effect of particle shape on laser diffraction particle size measurement. **Cement and Concrete Research**, v. 40, n. 5, p. 731–739, 1 maio 2010.

ERGÜN, A. Effects of the usage of diatomite and waste marble powder as partial replacement of cement on the mechanical properties of concrete. **Construction and Building Materials**, v. 25, n. 2, p. 806–812, fev. 2011.

FAIRBAIRN, E. M. R. et al. Cement replacement by sugar cane bagasse ash: CO₂ emissions reduction and potential for carbon credits. **Journal of Environmental Management**, v. 91, n. 9, p. 1864–1871, 1 set. 2010.

FEAM, (FUNDAÇÃO ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE). **Levantamento da situação ambiental e energética do setor de ferroligas e silício metálico no estado de minas gerais, prospecção de ações para o desenvolvimento sustentável da atividade**, 2010.

FERNANDEZ, R.; MARTIRENA, F.; SCRIVENER, K. L. The origin of the pozzolanic activity of calcined clay minerals: A comparison between kaolinite, illite and montmorillonite. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 1, p. 113–122, jan. 2011.

FERNÁNDEZ-ALTABLE, V.; CASANOVA, I. Influence of mixing sequence and superplasticiser dosage on the rheological response of cement pastes at different temperatures. **Cement and Concrete Research**, v. 36, n. 7, p. 1222–1230, jul. 2006.

FERRARIS, C. F.; OBLA, K. H.; HILL, R. The influence of mineral admixtures on the rheology of cement paste and concrete. **Cement and concrete research**, v. 31, n. 2, p. 245–255, 2001.

FLOWER, D. J. M.; SANJAYAN, J. G. Green house gas emissions due to concrete manufacture. **The International Journal of Life Cycle Assessment**, v. 12, n. 5, p. 282–288, 2 maio 2007.

FUNK, J. E.; DINGER, D. R. **Predictive process control of crowded particulate suspensions: applied to ceramic manufacturing**. [s.l.] Springer Science & Business Media, 2013.

GÄBEL, K.; TILLMAN, A.-M. Simulating operational alternatives for future cement production. **Journal of Cleaner Production**, Life Cycle Assessment. v. 13, n. 13, p. 1246–1257, 1 nov. 2005.

GARTNER, E. Industrially interesting approaches to “low-CO₂” cements. **Cement and Concrete Research**, H. F. W. Taylor Commemorative Issue. v. 34, n. 9, p. 1489–1498, set. 2004.

GOBBO, L. DE A. **Aplicação da difração de raios-X e Método de Rietveld no estudo de cimento Portland**. [s.l.] Universidade de São Paulo, 2009.

GOŁASZEWSKI, J.; SZWABOWSKI, J. Influence of superplasticizers on rheological behaviour of fresh cement mortars. **Cement and Concrete Research**, v. 34, n. 2, p. 235–248, fev. 2004.

GORAI, B.; JANA, R. K.; PREMCHAND. Characteristics and utilisation of copper slag—a review. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 39, n. 4, p. 299–313, 1 nov. 2003.

GRZESZCZYK, S.; JANOWSKA-RENKAS, E. The influence of small particle on the fluidity of blast furnace slag cement paste containing superplasticizers. **Construction and Building Materials**, v. 26, n. 1, p. 411–415, 1 jan. 2012.

HABERT, G.; ROUSSEL, N. Study of two concrete mix-design strategies to reach carbon mitigation objectives. **Cement and Concrete Composites**, v. 31, n. 6, p. 397–402, 1 jul. 2009.

HEWLETT, P. **Lea's chemistry of cement and concrete**. [s.l.] Butterworth-Heinemann, 2003.

HOPPE, J. F. **SISTEMAS CIMENTO, CINZA VOLANTE E CAL HIDRATADA: MECANISMO DE HIDRATAÇÃO, MICROESTRUTURA E CARBONATAÇÃO DO CONCRETO**. São Paulo: Universidade de São Paulo, 2008.

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

IEA; WBCSD. **Cement Technology Roadmap 2009 - Carbon emissions reductions ut to 2050**. [s.l.] OECD/IEA; WBCSD, 2009a. Disponível em: <http://wbcsd.cement.org/pdf/technology/WBCSD-IEA_Cement%20Roadmap.pdf>.

IEA; WBCSD. **Technology Roadmap: Cement - Foldout**. [s.l.] OECD/IEA; WBCSD, 2009b. Disponível em: <<http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/name,3862,en.html>>.

JACOMINO, V. M. F. et al. **Controle ambiental das indústrias de produção de ferro-gusa em altos fornos a carvão vegetal**. [s.l.] SEGRAC, 2002.

JUENGER, M. C. G.; SIDDIQUE, R. Recent advances in understanding the role of supplementary cementitious materials in concrete. **Cement and Concrete Research**, Keynote papers from 14th International Congress on the Chemistry of Cement (ICCC 2015). v. 78, Part A, p. 71–80, dez. 2015.

KADRI, E. H. et al. Combined effect of chemical nature and fineness of mineral powders on Portland cement hydration. **Materials and Structures**, v. 43, n. 5, p. 665–673, 1 jun. 2010.

KANTRO, D. L. Influence of Water-Reducing Admixtures on Properties of Cement Paste—A Miniature Slump Test. **Cement, Concrete and Aggregates**, v. 2, n. 2, p. 95–102, 1 jan. 1980.

KASTIS, D. et al. Properties and hydration of blended cements with calcareous diatomite. **Cement and Concrete Research**, v. 36, n. 10, p. 1821–1826, out. 2006.

KENDALL, K.; HOWARD, A. J.; BIRCHALL, J. D. The relation between porosity, microstructure and strength, and the approach to advanced cement-based materials. **Phil. Trans. R. Soc. Lond. A**, v. 310, n. 1511, p. 139–153, 1983.

KONG, D. et al. Influence of nano-silica agglomeration on fresh properties of cement pastes. **Construction and Building Materials**, v. 43, p. 557–562, 1 jun. 2013.

KOUROUNIS, S. et al. Properties and hydration of blended cements with steelmaking slag. **Cement and Concrete Research**, v. 37, n. 6, p. 815–822, 1 jun. 2007.

LEA, F. M. The Chemistry of Cement and Concrete. 3rd edn, E. **Arnold, London**, 1970.

LEE, K.-M.; PARK, P.-J. Estimation of the environmental credit for the recycling of granulated blast furnace slag based on LCA. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 44, n. 2, p. 139–151, 1 maio 2005.

LEMONIS, N. et al. Hydration study of ternary blended cements containing ferronickel slag and natural pozzolan. **Construction and Building Materials**, v. 81, n. Supplement C, p. 130–139, 15 abr. 2015.

LIBRE, N. A.; KHOSHNAZAR, R.; SHEKARCHI, M. Relationship between fluidity and stability of self-consolidating mortar incorporating chemical and mineral admixtures. **Construction and Building Materials**, v. 24, n. 7, p. 1262–1271, 1 jul. 2010.

LIEW, Y. M. et al. Processing and characterization of calcined kaolin cement powder. **Construction and Building Materials**, v. 30, p. 794–802, maio 2012.

LIMA, J. A. R. DE. **Avaliação das consequências da produção de concreto no Brasil para as mudanças climáticas**. [s.l.] Universidade de São Paulo, 2010.

LIVESEY, P. Strength characteristics of Portland-limestone cements. **Construction and Building Materials**, v. 5, n. 3, p. 147–150, 1 set. 1991.

LOPEZ, R. F. **Calcined clayey soils as a potential replacement for cement in developing countries**. [s.l.] ÉCOLE POLYTECHNIQUE FÉDÉRALE DE LAUSANNE, 2009.

LOTHENBACH, B.; SCRIVENER, K.; HOOTON, R. D. Supplementary cementitious materials. **Cement and Concrete Research**, Conferences Special: Cement Hydration Kinetics and Modeling, Quebec City, 2009 & CONMOD10, Lausanne, 2010. v. 41, n. 12, p. 1244–1256, dez. 2011.

MACIEL, M. H. et al. Monitoring of Portland cement chemical reaction and quantification of the hydrated products by XRD and TG in function of the stoppage hydration technique. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, 17 set. 2018.

MADSEN, I. C.; SCARLETT, N. V.; KERN, A. Description and survey of methodologies for the determination of amorphous content via X-ray powder diffraction. **Zeitschrift für Kristallographie Crystalline Materials**, v. 226, n. 12, p. 944–955, 2011.

MANTELLATO, S.; PALACIOS, M.; FLATT, R. J. Impact of sample preparation on the specific surface area of synthetic ettringite. **Cement and Concrete Research**, v. 86, p. 20–28, 1 ago. 2016.

MCTI. **Estimativas anuais de emissões de gases de efeito estufa no Brasil**. Brasil: MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E INOVAÇÃO ., 2014. Disponível em: <http://www.mct.gov.br/upd_blob/0235/235580.pdf>.

MENEZES, R. R. et al. Atividade pozolânica dos resíduos do beneficiamento do caulim para uso em argamassas para alvenaria. **R. Bras. Eng. Agríc. Ambiental**, v. 13, n. 6, p. 795–801, 2009.

MME. **Balanco Energético Nacional 2016 - Ano base 2015**. [s.l.] MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 2016. Disponível em: <ben.epe.gov.br/downloads>.

MME, (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA). **Relatório Técnico 64 - Perfil do Níquel**, 2009.

MME, (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA). **Anuário estatístico do setor metalúrgico**, 2017.

MORA, E. P.; PAYA, J.; MONZO, J. Influence of different sized fractions of a fly ash on workability of mortars. **Cement and Concrete Research**, v. 23, n. 4, p. 917–924, 1993.

MORAES, M. L. V. N. DE. Aproveitamento de resíduo de beneficiamento do caulim na produção de porcelanato cerâmico. 2007.

NATH, S. K.; KUMAR, S. Evaluation of the suitability of ground granulated silico-manganese slag in Portland slag cement. **Construction and Building Materials**, v. 125, p. 127–134, 30 out. 2016.

NKINAMUBANZI, P.-C.; AÏTCIN, P.-C. Cement and Superplasticizer Combinations: Compatibility and Robustness. **Cement, Concrete and Aggregates**, v. 26, n. 2, p. 1–8, 4 dez. 2004.

OKAMURA, H.; OUCHI, M. Self-compacting concrete. **Journal of advanced concrete technology**, v. 1, n. 1, p. 5–15, 2003.

OLIVEIRA, I. DE et al. Dispersão e empacotamento de partículas: princípios e aplicações em processamento cerâmico. **Fazendo arte editorial**, v. 224, p. 119–137, 2000.

OLIVEIRA, M. P. DE; BARBOSA, N. P. Potentialities of a calcined kaolin as material of partial replacement of portland cement in mortars. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 10, n. 2, p. 490–496, jun. 2006.

OLIVEIRA, V. C. H. C. et al. Strategies for the minimization of CO₂ emissions from concrete. **Ambiente Construído**, v. 14, n. 4, p. 167–181, 2014.

PAN, J. et al. Utilization of nickel slag using selective reduction followed by magnetic separation. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 23, n. 11, p. 3421–3427, 1 nov. 2013.

PANDOLFELLI, V. C. et al. **Dispersão e empacotamento de partículas: Princípios e aplicações em processamento cerâmico**. São Paulo: Fazendo Arte Editorial, 2000.

PAPADAKIS, V. G.; TSIMAS, S. Supplementary cementing materials in concrete: Part I: efficiency and design. **Cement and Concrete Research**, v. 32, n. 10, p. 1525–1532, out. 2002.

PARK, C. K.; NOH, M. H.; PARK, T. H. Rheological properties of cementitious materials containing mineral admixtures. **Cement and Concrete Research**, v. 35, n. 5, p. 842–849, 1 maio 2005.

PILEGGI, R. G.; STUDART, A. R.; PANDOLFELLI, V. C. Um modelo para previsão da viscosidade mínima de suspensões cerâmicas (A new model to predict the minimum viscosity of ceramic suspensions). **Cerâmica**, v. 46, n. 299, p. 160, 2000.

POPOVICS, S. Analysis of Concrete Strength Versus Water-Cement Ratio Relationship. **Materials Journal**, v. 87, n. 5, p. 517–529, 1 set. 1990.

POWERS, T. C.; BROWNYARD, T. L. Studies of the Physical Properties of Hardened Portland Cement Paste. **Journal Proceedings**, v. 43, n. 9, p. 101–132, 1 set. 1946.

QUENNOZ, A.; SCRIVENER, K. L. Interactions between alite and C3A-gypsum hydrations in model cements. **Cement and Concrete Research**, v. 44, p. 46–54, fev. 2013.

RAI, A. et al. Metallurgical slag as a component in blended cement. **Construction and Building Materials**, v. 16, n. 8, p. 489–494, 1 dez. 2002.

S. HILL. **The Future of Ferrous Slag - Market Forecast to 2020**. [s.l.] PIRA International, 2009. Disponível em: <www.intertechpira.com/Future-of-Ferrous-Slag-Market-Forecasts-to-2020.aspx>.

SABIR, B. B. Mechanical properties and frost resistance of silica fume concrete. **Cement and Concrete Composites**, v. 19, n. 4, p. 285–294, 1997.

SABIR, B. B.; WILD, S.; BAI, J. Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: a review. **Cement and Concrete Composites**, Metakaolin and Calcined Clays. v. 23, n. 6, p. 441–454, dez. 2001.

ŞAHMARAN, M.; CHRISTIANTO, H. A.; YAMAN, İ. Ö. The effect of chemical admixtures and mineral additives on the properties of self-compacting mortars. **Cement and Concrete Composites**, v. 28, n. 5, p. 432–440, 1 maio 2006.

SAMET, B.; MNIF, T.; CHAABOUNI, M. Use of a kaolinitic clay as a pozzolanic material for cements: Formulation of blended cement. **Cement and Concrete Composites**, v. 29, n. 10, p. 741–749, nov. 2007.

SANTOS, E. A. et al. Influence of diatomite addition in the properties of geopolymeric pastes: fluid loss control volume, thickening time and compressive strength. **Cerâmica**, v. 61, n. 359, p. 309–316, set. 2015.

SCHÖLER, A. et al. Hydration of quaternary Portland cement blends containing blast-furnace slag, siliceous fly ash and limestone powder. **Cement and Concrete Composites**, v. 55, p. 374–382, 1 jan. 2015.

SCRIVENER, K. L. Options for the future of cement. **Indian Concr. J**, v. 88, n. 7, p. 11–21, 2014a.

SCRIVENER, K. L.; JOHN, V. M.; GARTNER, E. **Eco-efficient cements: Potencial, economically viable solutions for a low-CO₂, cement-based materials industry**. [s.l.] UNEP, 2016.

SCRIVENER, K. L.; JUILLAND, P.; MONTEIRO, P. J. M. Advances in understanding hydration of Portland cement. **Cement and Concrete Research**, v. 78, p. 38–56, dez. 2015.

SCRIVENER, K.; SNELLINGS, R.; LOTHEBACH, B. **A practical guide to microstructural analysis of cementitious materials**. [s.l.] Crc Press, 2016.

SENF, L. et al. Effect of nano-silica on rheology and fresh properties of cement pastes and mortars. **Construction and Building Materials**, v. 23, n. 7, p. 2487–2491, 1 jul. 2009a.

SENF, L. et al. Mortar composition defined according to rheometer and flow table tests using factorial designed experiments. **Construction and Building Materials**, v. 23, n. 10, p. 3107–3111, 1 out. 2009b.

SILVA, J. O. **Estudos para elaboração do plano duodenal (2010-2030) de geologia, mineração e transformação mineral - Perfil do Cimento**. Brasil: MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 2009. Disponível em: <http://www.mme.gov.br/documents/1138775/1256652/P42_RT68_Perfil_do_Cimento.pdf>.

SNELLINGS, R.; MERTENS, G.; ELSEN, J. Supplementary cementitious materials. **Reviews in Mineralogy and Geochemistry**, v. 74, n. 1, p. 211–278, 2012.

SNIC. **Relatório Anual - Press Kit**. Brasil: Sindicato Nacional da Industria do Cimento, 2013. Disponível em: <<http://www.snic.org.br/press.asp>>.

SOUZA, G. P. et al. Caracterização de material compósito diatomáceo natural (Characterization of natural diatomaceous composite material). **Cerâmica**, v. 49, p. 40–43, 2003.

SOUZA, P. S. L.; DAL MOLIN, D. C. C. Viability of using calcined clays, from industrial by-products, as pozzolans of high reactivity. **Cement and Concrete Research**, v. 35, n. 10, p. 1993–1998, out. 2005.

SUN, W.; YAN, H.; ZHAN, B. Analysis of mechanism on water-reducing effect of fine ground slag, high-calcium fly ash, and low-calcium fly ash. **Cement and Concrete Research**, v. 33, n. 8, p. 1119–1125, 1 ago. 2003.

TALERO, R. et al. Role of the filler on Portland cement hydration at very early ages: Rheological behaviour of their fresh cement pastes. **Construction and Building Materials**, v. 151, p. 939–949, 1 out. 2017.

TAYLOR, H. F. **Cement chemistry**. [s.l.] Thomas Telford, 1997.

TAYLOR, M.; TAM, C.; GIELEN, D. Energy efficiency and CO₂ emissions from the global cement industry. **Korea**, v. 50, n. 2.2, p. 61–7, 2006.

TAYLOR-LANGE, S. C. et al. Calcined kaolinite–bentonite clay blends as supplementary cementitious materials. **Applied Clay Science**, v. 108, p. 84–93, maio 2015.

TÉCNICAS, A. B. DE N. **Cimento Portland Pozolânico**. [s.l.] NBR 5736, Rio de Janeiro, 1991.

TEIXEIRA, E. R. et al. Comparative environmental life-cycle analysis of concretes using biomass and coal fly ashes as partial cement replacement material. **Journal of Cleaner Production**, v. 112, p. 2221–2230, 20 jan. 2016.

TIRONI, A. et al. Assessment of pozzolanic activity of different calcined clays. **Cement and Concrete Composites**, v. 37, p. 319–327, mar. 2013.

TOLMASQUIM, M. T. **ENERGIA TERMELÉTRICA: GÁS NATURAL, BIOMASSA, CARVÃO, NUCLEAR**. Rio de Janeiro: EPE, 2016. Disponível em: <www.epe.gov.br>.

TURK, J. et al. Environmental evaluation of green concretes versus conventional concrete by means of LCA. **Waste Management, Urban Mining**, v. 45, p. 194–205, nov. 2015.

TURNER, L. K.; COLLINS, F. G. Carbon dioxide equivalent (CO₂-e) emissions: A comparison between geopolymers and OPC cement concrete. **Construction and Building Materials**, v. 43, p. 125–130, 1 jun. 2013.

VAN DEN HEEDÉ, P.; DE BELIE, N. Environmental impact and life cycle assessment (LCA) of traditional and ‘green’ concretes: Literature review and theoretical calculations. **Cement and Concrete Composites**, v. 34, n. 4, p. 431–442, abr. 2012.

VARGAS, A. S. DE. **CINZAS VOLANTES ÁLCALI-ATIVADAS PARA OBTENÇÃO DE AGLOMERANTES ESPECIAIS**. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2006.

VIKAN, H.; JUSTNES, H. Rheology of cementitious paste with silica fume or limestone. **Cement and Concrete Research**, v. 37, n. 11, p. 1512–1517, 1 nov. 2007.

WANG, Z. et al. Crystallization behavior of glass ceramics prepared from the mixture of nickel slag, blast furnace slag and quartz sand. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 356, n. 31, p. 1554–1558, 1 jul. 2010.

WBCSD. **Getting the Numbers Right, Project Emissions Report 2014**. [s.l.] World Business Council for Sustainable Development, 2016. Disponível em: <<http://www.gnr-project.org/>>.

WILHELM, D. **Relatório Anual de Sustentabilidade**. [s.l.] Paranapanema, 2011. Disponível em: <www.paranapanema.com.br>.

WILSON, I. R.; SANTOS, H. DE S.; SANTOS, P. DE S. Kaolin and halloysite deposits of Brazil. **Clay Minerals**, v. 41, n. 3, p. 697–716, 2016.

WOETZEL, J. et al. **A blueprint for addressing the global affordable housing challenge**. [s.l.] McKinsey & Company, 2014. Disponível em: <<http://www.mckinsey.com/global-themes/urbanization/tackling-the-worlds-affordable-housing-challenge>>.

WONG, H. H. C.; KWAN, A. K. H. Packing density of cementitious materials: part 1—measurement using a wet packing method. **Materials and Structures**, v. 41, n. 4, p. 689–701, 1 maio 2008.

YAHIA, A.; TANIMURA, M.; SHIMOYAMA, Y. Rheological properties of highly flowable mortar containing limestone filler-effect of powder content and W/C ratio. **Cement and Concrete Research**, v. 35, n. 3, p. 532–539, 1 mar. 2005.

YILMAZ, B.; EDIZ, N. The use of raw and calcined diatomite in cement production. **Cement and Concrete Composites**, v. 30, n. 3, p. 202–211, mar. 2008.

ZHANG, Y. M.; SUN, W.; YAN, H. D. Hydration of high-volume fly ash cement pastes. **Cement and Concrete Composites**, v. 22, n. 6, p. 445–452, 1 dez. 2000.

ANEXO A – REGISTRO FOTOGRÁFICO DAS ARGAMASSAS COM E SEM INCORPORAÇÃO DE SUPERPLASTIFICANTE AVALIADAS NO ENSAIO DE MESA DE CONSISTÊNCIA

Foram avaliadas argamassas normais conforme a NBR 7215 e 13276, com o intuito de determinar a demanda mínima de água para um espalhamento de 240 ± 10 mm.

Com o desenvolvimento do trabalho avaliou-se que as argamassas sem incorporação de aditivo e com relação água/finos fixa em 0.48, produziram argamassas sem coesão por falta de água no sistema como demonstram as figuras abaixo. Já as argamassas com incorporação de aditivo e relação água/finos de 0.48 não tiveram estabilidade estática ou dinâmica, a matriz estava muito dispersa e não foi capaz de transportar os agregados, formando uma mistura sem coesão, assim os agregados ficaram concentrados no centro da mesa conforme as figuras abaixo mostram. Portanto adotou-se o espalhamento de 240mm, para determinar a demanda de água mínima de cada mistura.

Figura A-1 – Imagens das argamassas produzidas com 12AS, antes e depois do teste mesa de consistência, para uma relação água/cimento 0.48 e com a água necessária para atingir o espalhamento de 240 ± 10 mm. (a) Argamassa 12AS sem superplastificante com 0.48 a/c antes do ensaio; (b) Espalhamento da argamassa 12AS após 30 quedas da mesa; (c) Argamassa 12AS sem superplastificante com 0.49 a/c antes do ensaio; (d) Espalhamento da argamassa 12AS após 30 quedas da mesa; (e) Argamassa 12AS com superplastificante com 0.48 a/c antes do ensaio; (f) Espalhamento da argamassa 12AS após 30 quedas da mesa; (g) Argamassa REF com superplastificante com 0.41 a/c antes do ensaio; (d) Espalhamento da argamassa 12AS após 30 quedas da mesa.

Figura A-2 – Imagens das argamassas produzidas com 11MS, antes e depois do teste mesa de consistência, para uma relação água/cimento 0.48 e com a água necessária para atingir o espalhamento de 240 ± 10 mm. (a) Argamassa 11MS sem superplastificante com 0.48 a/c antes do ensaio; (b) Espalhamento da argamassa 11MS após 30 quedas da mesa; (c) Argamassa 11MS sem superplastificante com 0.49 a/c antes do ensaio; (d) Espalhamento da argamassa 11MS após 30 quedas da mesa; (e) Argamassa 11MS com superplastificante com 0.48 a/c antes do ensaio; (f) Espalhamento da argamassa 11MS após 30 quedas da mesa; (g) Argamassa REF com superplastificante com 0.41 a/c antes do ensaio; (d) Espalhamento da argamassa 11MS após 30 quedas da mesa.

Figura A-3 – Imagens das argamassas produzidas com 25AS, antes e depois do teste mesa de consistência, para uma relação água/cimento 0.48 e com a água necessária para atingir o espalhamento de 240 ± 10 mm. (a) Argamassa 25AS sem superplastificante com 0.48 a/c antes do ensaio; (b) Espalhamento da argamassa 25AS após 30 quedas da mesa; (c) Argamassa 25AS sem superplastificante com 0.53 a/c antes do ensaio; (d) Espalhamento da argamassa 25AS após 30 quedas da mesa; (e) Argamassa 25AS com superplastificante com 0.48 a/c antes do ensaio; (f) Espalhamento da argamassa 25AS após 30 quedas da mesa; (g) Argamassa REF com superplastificante com 0.43 a/c antes do ensaio; (d) Espalhamento da argamassa 25AS após 30 quedas da mesa.

Figura A-4 – Imagens das argamassas produzidas com 16DE, antes e depois do teste mesa de consistência, para uma relação água/cimento 0.48 e com a água necessária para atingir o espalhamento de 240 ± 10 mm. (a) Argamassa 16DE sem superplastificante com 0.48 a/c antes do ensaio; (b) Espalhamento da argamassa 16DE após 30 quedas da mesa; (c) Argamassa 16DE sem superplastificante com 0.51 a/c antes do ensaio; (d) Espalhamento da argamassa 16DE após 30 quedas da mesa; (e) Argamassa 16DE com superplastificante com 0.48 a/c antes do ensaio; (f) Espalhamento da argamassa 16DE após 30 quedas da mesa; (g) Argamassa REF com superplastificante com 0.37 a/c antes do ensaio; (d) Espalhamento da argamassa 16DE após 30 quedas da mesa.

Figura A-5 – Imagens das argamassas produzidas com 49DE, antes e depois do teste mesa de consistência, para uma relação água/cimento 0.48 e com a água necessária para atingir o espalhamento de 240 ± 10 mm. (a) Argamassa 49DE sem superplastificante com 0.48 a/c antes do ensaio; (b) Espalhamento da argamassa 49DE após 30 quedas da mesa; (c) Argamassa 49DE sem superplastificante com 0.53 a/c antes do ensaio; (d) Espalhamento da argamassa 49DE após 30 quedas da mesa; (e) Argamassa 49DE com superplastificante com 0.48 a/c antes do ensaio; (f) Espalhamento da argamassa 49DE após 30 quedas da mesa; (g) Argamassa REF com superplastificante com 0.39 a/c antes do ensaio; (d) Espalhamento da argamassa 49DE após 30 quedas da mesa.

Figura A-6 – Imagens das argamassas produzidas com 49DE, antes e depois do teste mesa de consistência, para uma relação água/cimento 0.48 e com a água necessária para atingir o espalhamento de 240 ± 10 mm. (a) Argamassa 49DE sem superplastificante com 0.48 a/c antes do ensaio; (b) Espalhamento da argamassa 49DE após 30 quedas da mesa; (c) Argamassa 49DE sem superplastificante com 0.49 a/c antes do ensaio; (d) Espalhamento da argamassa 49DE após 30 quedas da mesa; (e) Argamassa 49DE com superplastificante com 0.48 a/c antes do ensaio; (f) Espalhamento da argamassa 49DE após 30 quedas da mesa; (g) Argamassa REF com superplastificante com 0.39 a/c antes do ensaio; (d) Espalhamento da argamassa 49DE após 30 quedas da mesa.

ANEXO B – IMAGENS OBTIDAS POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E AVALIAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA DE DISPERSÃO DE ENERGIA

Figura B 1 – Imagens obtidas para o cimento 11MS. (a) Partícula de clínquer com pontos de hidratação; (b) Zoom na área demarcada na figura (a) mostrando a textura do grão de clínquer e alguns produtos de hidratação sobre sua superfície; (c) Partícula de escória de manganês fraturada, com alguns pontos de hidratação; (d) Zoom na figura (c) mostrando o início de hidratação da partícula de escória; (e) Grão de clínquer pré-hidratado; (e) EDS da partícula de manganês (Figura c).

Figura B 2 – Imagens obtidas para o cimento 12MS. (a) Partícula de anidrita (CaSO₄); (b) Partícula de clínquer; (c) Partícula de escória ácida, com alguns pontos de hidratação; (d) Zoom na figura (c) mostrando a textura vítrea da escória; (e) Partícula de escória ácida com alguns pontos de hidratação a esquerda; (e) EDS da partícula de escória ácida (Figura d).

Figura B 3 – Imagens obtidas para o cimento 25AS. (a) Partícula de anidrita (CaSO₄); (b) Zoom na área demarcada na figura (a) mostrando a textura do grão de CaSO₄; (c) Partícula de escória ácida; (d) Zoom na figura (c) mostrando a textura vítrea da escória e alguns produtos de hidratação depositados em sua superfície; (e) Visão geral das partículas; (f) EDS da escória ácida (Figura d).

Figura B 4 – Imagens obtidas para o cimento 16DE. (a) Partícula de clínquer com vários pontos de hidratação; (b) Zoom na área demarcada na figura (a) mostrando os produtos de hidratação sobre a superfície do grão e várias placas de caulinita; (c) Partícula de clínquer, com alguns pontos de hidratação; (d) Zoom na figura (c) mostrando a textura do grão e alguns produtos de hidratação; (e) Aglomerado de placas de caulinita e bastões de diatomito; (f) Zoom na área demarcada na figura e mostrando as placas de caulinita e a esquerda um bastão de diatomito.

Figura B 5 – Imagens obtidas para o cimento 49DE. (a) Partícula de quartzo com placas de caulinita na sua superfície; (b) Zoom na área demarcada na figura (a) mostrando as placas de caulinita; (c) Bastão de diatomito entre dois grãos de clínquer; (d) Zoom na figura (c) mostrando as placas de caulinita sobre o bastão de diatomito; (e) Aglomerado de placas de caulinita; (f) Zoom na figura e mostrando o arranjo em forma de camada das placas de caulinita.

Figura B 6 – Imagens obtidas para o cimento 50FA. (a) Partícula de clínquer no primeiro plano e atrás uma partícula de cinza volante com pontos de hidratação; (b) Visão geral, os grãos angulares correspondem a partículas de clínquer; (c) Partícula de cinza volante; (d) Grão de clínquer com alguns pontos de hidratação; (e) Grão de clínquer pré-hidratado; (f) Visão geral das partículas em uma menor ampliação.

Figura B 7 – Imagens obtidas para o cimento REF. (a) Partículas de clínquer, algumas já em processo de hidratação; (b) Grão de clínquer em estado avançado de hidratação; (c) Visão geral das partículas de REF; (d) Visão geral das partículas de REF em uma ampliação menor;

ANEXO C – DADOS UTILIZADOS PARA LEVANTAMENTO DA DISPONIBILIDADE E DISTRIBUIÇÃO GEOGRÁFICA DOS MCS

Tabela C 1 – Reserva lavrável de caulim, diatomita, calcário e argila comum no Brasil para o ano de 2010.

Estado	Reserva de Caulim (Lavrável) Mt	Reserva de Diatomita (Lavrável) Mt	Reserva de Calcário (Lavrável) Mt	Reserva de Argila comum (Lavrável) Mt
Amazonas	3948.0	0.0	81.9	12.7
Roraima	8.2	0.0	0.0	0.0
Acre	0.0	0.0	0.0	0.0
Rondônia	0.0	0.0	219.9	37.4
Pará	100.9	0.0	413.0	4.1
Amapá	8.2	0.0	0.0	0.0
Maranhão	1.9	0.0	279.6	0.7
Piauí	0.6	0.0	255.7	3948.0
Ceará	0.0	0.1	1624.8	4.8
Rio Grande do Norte	0.2	0.3	598.0	6.2
Paraíba	0.1	0.0	860.3	3.8
Pernambuco	0.0	0.0	293.7	117.2
Alagoas	0.0	0.0	91.1	4.0
Sergipe	0.0	0.0	534.1	17.5
Bahia	7.2	1.0	808.2	55.2
Tocantins	0.0	0.0	163.8	0.0
Mato Grosso	0.0	0.0	2424.2	19.3
Mato Grosso do Sul	0.0	0.0	1398.1	10.8
Distrito Federal	0.0	0.0	55.5	2.2
Goiás	11.6	0.0	3502.5	18.0
Minas Gerais	7.7	0.0	5750.3	453.2
Espírito Santo	0.0	0.0	596.9	30.2
Rio de Janeiro	0.2	0.0	684.8	21.9
São Paulo	6.2	0.0	1951.6	858.3
Paraná	11.0	0.0	2449.9	170.8
Santa Catarina	27.1	0.0	79.1	110.0
Rio Grande do Sul	5.2	0.0	238.3	42.8
Brasil	4144.3	1.3	25355.1	5949.1
Dados	Anuário Mineral de 2010	Anuário Mineral de 2010	Anuário Mineral de 2010	Anuário Mineral de 2010
Observações	Dados de 2009	Dados de 2009	Dados de 2009	Dados de 2009

Tabela C 2 – Indústrias de cimento no Brasil para o ano de 2013. Fonte: (SNIC, 2013).

Estado	Empresa	Município
ALAGOAS	INTERCEMENT	SÃO MIGUEL DOS CAMPOS
AMAZONAS	JOÃO SANTOS	MANAUS
	MIZU	MANAUS
BAHIA	INTERCEMENT	CAMPO FORMOSO
	LAFARGE HOLCIM	CANDEIAS
	JOÃO SANTOS	ITUAÇU
	INTERCEMENT	BRUMADO
CEARÁ	VOTORANTIM	SOBRAL
	VOTORANTIM	CAUCAIA
	JOÃO SANTOS	BARBALHA
	APODI	DIONÍSIO TORRES
	APODI	PECÉM
DISTRITO FEDERAL	APODI	QUIXERÉ
	CIPLAN	SOBRADINHO
ESPIRÍTO SANTO	VOTORANTIM	SOBRADINHO
	LAFARGE HOLCIM	SERRA
	JOÃO SANTOS	CACHOEIRO DE ITAPIMIRIM
	MIZU	VITÓRIA
GOIÁS	INTERCEMENT	CEZARINA
	VOTORANTIM	EDEALINA
	LAFARGE HOLCIM	COCALZINHO DE GOÍAS
MARANHÃO	VOTORANTIM	SÃO LUÍS
	JOÃO SANTOS	CODÓ
	OUTROS	AÇAILÂNDIA
	JOÃO SANTOS	CODÓ
MATO GROSSO	VOTORANTIM	NOBRES
	VOTORANTIM	CUIABÁ
MATO GROSSO DO SUL	INTERCEMENT	BODOQUEMA
	VOTORANTIM	CORUMBÁ
MINAS GERAIS	VOTORANTIM	ITAÚ DE MINAS
	BRENNAND	SETE LAGOAS
	LAFARGE HOLCIM	MONTES CLAROS
	LAFARGE HOLCIM	HOLCIM BARROSO
	LAFARGE HOLCIM	PEDRO LEOPOLDO
	INTERCEMENT	PEDRO LEOPOLDO
	CIMENTOS LIZ	VESPASIANO
	CRH	GOVERNADOR VALADARES
	CRH	ARCOS
	CRH	POUSO ALEGRE
	CRH	MATOZINHO
	TUPI	CARANDAÍ
	INTERCEMENT	SANTANA DO PARAÍSO
	INTERCEMENT	IJACI
	CSN	ARCOS
	LAFARGE HOLCIM	BARROSO
	LAFARGE HOLCIM	SANTA LUZIA
	LAFARGE HOLCIM	ARCOS
PARÁ	VOTORANTIM	BACARENA
	VOTORANTIM	PRIMAVERA
	JOÃO SANTOS	CAPANEMA
	JOÃO SANTOS	ITAITUBA

Tabela C 2 – Continuação da tabela anterior

PARAÍBA	BRENNAND LAFARGE HOLCIM ELIZABETH INTERCEMENT	PITIMBU CAAPORÃ CAAPORÃ JOÃO PESSOA
PARANÁ	ITAMBÉ VOTORANTIM SUPREMO SECIL	BALSA NOVA RIO BRANCO DO SUL SUPREMO
PERNAMBUCO	VOTORANTIM JOÃO SANTOS PAJÉU INTERCEMENT	PAULISTA GOIANA CARNAÍBA CABO DE SANTO AGOSTINHO
PIAUÍ	JOÃO SANTOS	FRONTEIRAS
RIO DE JANEIRO	VOTORANTIM	CANTAGALO
	VOTORANTIM	ITAGUAÍ
	MIZU	RIO DE JANEIRO
	CRH	DUQUE DE CAXIAS
	CRH	CANTAGALO
	LAFARGE HOLCIM	CANTAGALO
	VOTORANTIM	CANTAGALO
	TUPI	VOLTA REDONDA
	CSN	VOLTA REDONDA
	LAFARGE HOLCIM	RIO DE JANEIRO
RIO GRANDE DO NORTE	VOTORANTIM	ITAGUAÍ
	JOÃO SANTOS	MOSSORÓ
	MIZU	BARAÚNA
RIO GRANDE DO SUL	VOTORANTIM	ESTEIO
	VOTORANTIM	PINHEIRO MACHADO
	INTERCEMENT	CANDIOTA
	INTERCEMENT	NOVA SANTA RITA
RORAIMA	VOTORANTIM	PORTO VELHO
SANTA CATARINA	VOTORANTIM	ITAJAÍ
	VOTORANTIM	VIDAL RAMOS
	VOTORANTIM	IMBITUBA
	SUPREMO SECIL	POMERODE
SÃO PAULO	VOTORANTIM	SANTA HELENA
	VOTORANTIM	SALTO DE PIRAPORA
	VOTORANTIM	CUBATÃO
	VOTORANTIM	RIBEIRÃO GRANDE
	LAFARGE HOLCIM	ITAPEVA
	LAFARGE HOLCIM	SOROCABA
	MIZU	MOGI DAS CRUZES
	CRH	SÃO JOSÉ DOS CAMPOS
	TUPI	MOGI DAS CRUZES
	VOTORANTIM	VOTORANTIM
	INTERCEMENT	APIAÍ
	INTERCEMENT	CAJATI
	INTERCEMENT	JACAREÍ
	INTERCEMENT	CUBATÃO
SERGIPE	VOTORANTIM	LARANJEIRAS
	JOÃO SANTOS	NOSSA SENHORA DO SOCORRO
	MIZU	PACATABU
TOCANTINS	VOTORANTIM	XAMBIOÁ

Tabela C 3 – Polos geradores de escória de alto forno no Brasil em 2013.

Estado	Empresa	Município
Bahia	Gerdau	Simões Filho
Ceará	Companhia Siderúrgica do Pecém	Pecém
Espírito Santo	Cia Oreinte Ltda.	Itabira do furado
	Siderúrgica Ibirapu Ltda.	Ibirapu
	CBF - Indústria de Gusa Ltda.	vitória
	Cia Siderúrgica Santa Bárbara Ltda.	Vila Velha
Maranhão	Fergumar -	Açailândia
	Gusa Nordeste S/A	Açailândia
	Simasa - Sid Maranhão S/A	Açailândia
	Viena Sid. Do Maranhão S/A	Açailândia
	Margusa - Maranhã Gusa S/A	
Mato Grosso do Sul	Vetorial Siderúrgica Ltda	Campo Grande
	MMX Corumbá	Corumbá
	Vetorial Siderúrgica Ltda	Ribas do Rio Pardo
	SIMASUL - Ind. Sid. do MS	Aquidauana
	SIDERUNA	Campo Grande
Minas Gerais	Metais Ider Ltda.	Betim
	Nether Iron Siderurgia do Brasil	Bom Despacho
	SBL Indústria e Comércio Ltda.	Bom Despacho
	Carmense Comercial Ltda.	Carmo da Mata
	Trastril Com. Exp. Ltda.	Mateus Leme
	Brasil Verde Siderurgia Ltda.	São Gonçalo do Pará
	Gagé	Conselheiro Lafaiete
	Divigusa Siderurgia Ltda.	Divinópolis
	Fercil – Produtos Metalúrgicos	Divinópolis
	Matorima Comércio de Metais	Divinópolis
	Faroeste Industrial Ltda.	Divinópolis
	Sideral – Siderúrgica Álamo Ltda.	Divinópolis
	Siderúrgica São Luiz Ltda.	Divinópolis
	Siderúrgica Valinho S/A	Divinópolis
	Sinduminas (Carmense)	Divinópolis
	TMG Siderurgia S/A	Divinópolis
	Unisider – União Siderúrgica	Divinópolis
	Usival	Governador Valadares
	Sosicomec	Itabira
	VDL Siderurgia Ltda.	Itabirito
	Siderurgia Piratininga	Itaguara
	Siderurgia São Sebastião de	Itatiaiuçu
	Farguminas	Itaúna
	Minasgusa Ltda.	Itaúna
	Siderúna Ind. e Com. Ltda.	Itaúna
	Siderurgia Santo Antônio Ltda.	Itaúna
	Cia. Siderúrgica Lagoa da Prata	Lagoa da Prata
	Siderúrgica Maravilhas Ind. e	Maravilhas
	Cosimat – Siderúrgica Matozinhos	Matozinhos
	Gafanhoto	Nova Serrana
	RVR Siderurgia Harma Ltda.	Prudente de Moraes
	Citygusa Siderurgia Ltda.	Pedro Leopoldo

Tabela C 3 – Continuação da tabela anterior

Pará	Daterra (Grupo REVEMAR)	Marabá
	Ferro Gusa Carajás	Marabá
	Ibérica - Sid. Ibérica do Pará	Marabá
	Maragusa (Grupo LEOLAR)	Marabá
	Sidepar Sid. Do Pará S/A	Marabá
	Sidenorte	Marabá
	Simara - Sid. Marabá S/A	Marabá
	Terra Metais Ltda.	Marabá
	Usimar - Usina Sid. Marabá	Marabá
Paraná	Gerdau	Terra Roxa
Pernambuco	Gerdau	Recife
Rio de Janeiro	Arcelomital	Barra Mansa
	Arcelomital	Resende
	Gerdau	Itaguaí
	Ternium	Itaguaí
	CSN	volta redonda
	CSN	Porto Real
Rio Grande do Sul	Gerdau	Charqueadas
	Gerdau	Sapucaia do Sul
São Paulo	Gerdau	Pindamonhangaba
	Gerdau	Mogi das Cruzes
	Arcelomital	Piracicaba
	Usiminas	Cubatão
	Gerdau	Araçariguama

Tabela C 4 – Polos geradores de escória de cobre no Brasil em 2013.

Estado	Empresa	Município
Bahia	Caraíba Metais	Jaguarari

Tabela C 5 – Polos geradores de escória de manganês no Brasil em 2013.

Estado	Empresa	Município
Bahia	Vale Manganês	Simões Filho
Mato Grosso do Sul	Vale Manganês SA	Corumbá
Minas Gerais	Vale Manganês SA	Ouro Preto
	Vale Manganês SA	Barbacena
	Cia Brasileira de Ferro Ligas	Rio Casca
	Eletroligas	São Gotardo
	Granha	Lafaiete
Pará	Sociedade Brasileira de Ferro Ligas	Marabá
São Paulo	Maringá AS	Itaberá

Tabela C 5 – Polos geradores de escória de níquel no Brasil em 2013.

Estado	Empresa	Município
Pará	Mineração Onça Puma	Ourilândia do Norte
Goiás	Anglo American do Brasi	Niquelândia

Tabela C 6 – Polos geradores de cinza volante no Brasil em 2013.

Estado	Empresa	Município
Ceara	Porto do Pecém I	Pecém
	Porto do Pecém II	Pecém
Maranhão	Porto do Itaqui	São Luiz
	Alumar	São Luiz
Pará	Alunorte	Barcarena
Paraná	Figueira	Ibati
Rio Grande do Sul	Presidente Medici	Candiota
	Candiota III	Candiota
Santa Catarina	Jorge Lacerda A	Capivari de Baixo
	Jorge Lacerda B	Capivari de Baixo
	Jorge Lacerda C	Capivari de Baixo

Tabela C 7 – Polos geradores de diatomita no Brasil em 2013.

Estado	Empresa	Município
Bahia	A	Vitória da Conquista
	B	Mucugê
	C	Ibicoara
	D	Morro do Chapéu

Tabela C 8 – Polos geradores resíduos de caulim no Brasil em 2013.

Estado	Empresa	Município
Amapá	Caulim da Amazônia S.A. - CADAM	Vitória do Jari
Minas Gerais	Caolim Azzi Ltda.	Mar de Espanha
Pará	Imerys Rio Capim Caulim - IRCC	Ipixuna do Pará
	Pará Pigmentos S.A. - PPSA	Munguba
Rio Grande do Sul	Olivério A. Ribeiro & Cia. Ltda.	Pântano grande
Santa Catarina	Colorminas - Colorífico e Mineração S.A.	Içara
São Paulo	Empresa de Mineração Horii Ltda.	Mogi das Cruzes

ANEXO D – DIFRATOGRAMA DOS CIMENTOS ANIDROS

Tabela D 1 – Resultados obtidos na análise da composição mineralógica dos materiais

Fases		Cód. Referência	Fórmula química	REF	11MS	12AS	25AS	16DE	49DE	50FA
Alita	Monoclinica	96-154-0705	O30 Ca18 Si6	28.5	17.6	28.2	11.3	15.5	19.0	25.5
	Triclinica	96-901-6126	Ca54 Si18 O90	32.3	23.5	22.7	30.4	28.1	12.0	0.0
Belita	Monoclinica	96-901-2793	Ca8 Si4 O16	8.4	10.0	6.3	6.7	6.5	5.3	5.9
	Ortorrômbico	96-231-0676	O16 Si4 Ca8	4.9	8.2	6.9	4.1	8.1	0.0	1.1
Gipsita	CaSO4	96-101-0982	Ca4 S4 O24 2H2O	0.0	2.4	2.1	0.7	0.7	4.3	1.6
	Bassanita	96-901-5437	Ca12 S12 O55.20 H14.40	3.5	1.5	1.3	2.7	0.0	0.0	0.0
	Anidrita	96-901-2208	Ca6 S6 O24	0.0	0.0	0.6	1.2	3.1	0.0	0.0
C3A	Ortorrômbico	96-901-4309	Ca34 Na4 Al24 O72	4.3	4.9	3.7	3.0	3.3	2.9	3.3
	Cúbico	96-810-3596	O144 Na5 Ca69.48 Al48	3.9	0.0	1.0	1.8	1.1	2.4	1.1
Ferrita		96-900-3347	Ca8 Fe5.35 Al2.65 O20	8.0	6.8	7.7	3.7	5.2	3.1	5.1
Periclasio		96-900-0501	Mg4 O4	0.0	3.1	1.5	1.9	4.8	1.9	5.9
Fases do clínquer e gipsita			Total	93.8	78.1	81.8	67.5	76.5	50.9	49.4
Quatzo		96-101-1177	Si6 O6	0.0	1.5	0.0	0.0	1.6	7.9	11.2
Mulita		96-901-0160	Al4.56 Si1.44 O9.72	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	10.1
Caulinita		96-900-9235	Al2 Si2 O9 H4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	5.2	0.0
Amorfo				0.0	9.2	12.0	25.0	11.5	32.3	29.0
Fases das pozolanas			Total	0.0	10.7	12.0	25.0	13.1	45.4	50.3
Calcita		96-901-6707	Ca6 C6 O18	6.0	9.1	5.4	6.1	8.0	0.0	0.0
Calcita		Análise termogravimétrica		4.9	10.9	6.1	6.8	7.4	0.0	0.0
Indicadores estatísticos			Rwp	9.2	12.2	12.0	14.1	13.1	11.6	9.7
			GOF	2.1	3.1	3.0	3.6	3.3	3.1	2.6

Figura D 1 – Difratoograma do cimento CPV anidro com o padrão interno LiF

Figura D 2 – Difratoograma do cimento 12AS anidro com o padrão interno LiF

Figura D 3 – Difratoograma do cimento 11MS anidro com o padrão interno LiF

Figura D 4 – Difratoograma do cimento 16DE anidro com o padrão interno LiF

Figura D 5 – Difratoograma do cimento 25AS anidro com o padrão interno LiF

Figura D 6 – Difratoograma do cimento 49DE anidro com o padrão interno LiF

Figura D 7 – Difratoograma do cimento 50FA anidro com o padrão interno LiF