



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CAMPUS FLORIANÓPOLIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL

Artur Spat Ruviano

Desenvolvimento de cimentos brancos LC³ com elevados percentuais de argila calcinada e fíler calcário: Mecanismos de hidratação e avaliação ambiental

Florianópolis
2024

Artur Spat Ruviaro

Desenvolvimento de cimentos brancos LC³ com elevados percentuais de argila calcinada e fíler calcário: Mecanismos de hidratação e avaliação ambiental

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial à obtenção do grau de Doutor em Engenharia Civil.

Orientador: Prof. Dr. Fernando Pelisser

Florianópolis

2024

Ruviaro, Artur Spat

Desenvolvimento de cimentos brancos LC³ com elevados percentuais de argila calcinada e filer calcário: Mecanismos de hidratação e avaliação ambiental / Artur Spat Ruviaro ; orientador, Fernando Pelisser, 2024. 158 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Florianópolis, 2024.

Inclui referências.

1. Engenharia Civil. 2. Cimento Portland branco. 3. Argila calcinada. 4. Otimização de sulfatos. 5. Análise ambiental. I. Pelisser, Fernando. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. III. Título.

Artur Spat Ruviano

Desenvolvimento de cimentos brancos LC³ com elevados percentuais de argila calcinada e fíler calcário: Mecanismos de hidratação e avaliação ambiental

O presente trabalho em nível de Doutorado foi avaliado e aprovado, em 7 de junho de 2024, pela banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof.(a) Ana Paula Kirchheim, Dr.(a)
Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)

Prof. Marcelo Henrique Farias de Melo, Dr.
Universidade Federal do Paraná (UFPR)

Prof. Philippe Jean Paul Gleize, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC)

Certificamos que esta é a versão original e final do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de Doutor em Engenharia Civil.

Prof.(a) Fernanda Marchiori, Dr.(a)
Coordenação do Programa de Pós-Graduação

Prof. Fernando Pelisser, Dr.
Orientador

Florianópolis, 2024

Dedico esse trabalho aos meus pais.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, imensamente aos meus pais (Dona Marinês e Seu Ariovaldo), aqueles que dedicaram suas vidas, abdicaram de seus sonhos e nunca mediram esforços, mesmo diante das dificuldades impostas pelas circunstâncias da vida para que eu e minhas duas irmãs realizássemos nossos sonhos. Aos meus pais, pessoas simples e humildes que muitas vezes questionados pela sociedade por fazerem “muito por nós” nunca se abateram, e sempre confiaram em seus propósitos. Agradeço também, as minhas duas irmãs (Ariane e Raiana) que sempre torceram e me apoiaram, em todas minhas escolhas, me auxiliaram no que foi preciso e sempre estiveram ao meu lado. Grato por sempre acreditarem e confiarem em mim, sempre me inspirei e inspirarei em vocês. Vocês são o que tenho de mais valioso, minha família. Obrigado por todo o apoio e dedicação a mim prestados ao longo desses 30 anos. Àqueles que acompanharam de perto, sabem que meus pais fizeram o impossível acontecer. Eu amo vocês!

Ao Matheus André Agnoletto, meu parceiro de vida, por dividir tantos momentos incríveis, por sempre me acolher e entender nos momentos mais difíceis, principalmente, na reta final do doutorado. Você conquistou o seu lugar na minha vida. Obrigado por toda paciência e compreensão de sempre. Eu amo você!

Ao meu orientador Professor Fernando Pelisser, pela parceria e por todo conhecimento dividido ao longo desses quase sete anos que estamos trabalhando juntos na UFSC. Grato por aceitar me orientar no mestrado e no doutorado e sempre me incentivar a buscar uma ampla formação. Agradeço liberdade e independência para o desenvolvimento do programa experimental, não apenas do mestrado e doutorado, como de pesquisas paralelas que ampliaram meus conhecimentos. Por fim, agradeço todo o suporte e recursos necessários para o desenvolvimento das pesquisas e o apoio na reta final do doutorado.

Quero dedicar este parágrafo para minha colega, amiga e irmã, Laura Silvestro, que tive o privilégio de conhecer durante o doutorado na UFSC, que levarei para a vida! Agradeço toda a parceria e pelos momentos incríveis que tivemos a

oportunidade de vivenciarmos. Obrigado por todos ensinamentos e paciência a mim dedicados durante todos esses anos e no desenvolvimento do doutorado. Você fez e faz toda diferença na minha vida pessoal e profissional. Se você não tivesse me abraçado, certamente, não teria chegado até aqui. Te amo!

Às minhas amigas, por toda parceria e apoio, Geannina Lima pelas inúmeras sessões de terapia (kkk) e Alamanda Araújo por me auxiliar no experimental na reta final do doutorado, prestando todo seu apoio. Aos meus amigos e colegas, Lucas Onghero e Madeleing Taborda, pelas trocas de experiências durante o período de NANOTEC.

Agradeço ao meu colega José Andrade Neto por me auxiliar na etapa de otimização de sulfatos e na compreensão dos resultados do DRX in situ. Ao Henrique Almeida pela amizade e parceria no desenvolvimento de inúmeros trabalhos. Agradeço ambos, pelas trocas de experiências no desenvolvimento de pesquisas complementares.

Ao Professor Philippe Jean Paul Gleize por sempre se disponibilizar a participar de minhas bancas de qualificação e defesa de mestrado e doutorado, somando quatro participações. Ainda, agradeço por estar à frente do Laboratório de Aplicações de Nanotecnologia em Construção Civil (NANOTEC – UFSC) proporcionando aos alunos uma excelente estrutura e condições para o desenvolvimento de pesquisas acadêmicas.

À professora Ana Paula Kirchheim por aceitar o convite para participar como parecerista tanto no exame de qualificação quanto na defesa do meu doutorado. Agradeço imensamente pelo seu empenho na aquisição do clínquer branco junto a uma cimenteira internacional, pela doação da gipsita e pelo constante apoio fornecido ao longo do desenvolvimento da pesquisa.

Ao professor Deivis Luis Marinoski (LabEEE - UFSC) pela realização dos ensaios de reflectância.

Ao professor Marcelo Henrique Farias de Medeiros, por aceitar o convite de participação da minha defesa de doutorado.

Ao Professor Erich Martinez por aceitar o convite de participação no exame de qualificação do doutorado e por viabilizar o transporte internacional do clíiquer.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil (PPGEC-UFSC) pela oportunidade.

Ao Laboratório de Materiais (LABMAT – UFSC) e à técnica Patrícia Prates pela realização da microscopia eletrônica de varredura.

Ao Laboratório de Difração de Raios-X (LDRX – UFSC) e ao Professor Carlos Eduardo Maduro de Campos pela realização das análises de DRX. Ao meu colega Rafael Sakata por me auxiliar na interpretação e quantificações das análises de DRX, pelo apoio e pela paciência.

Ao Centro Regional para o Desenvolvimento Tecnológico e Inovação - CRTI (UFG) pela realização das análises termogravimétricas.

À Esmalglass do Brasil pela doação do caulim.

Por fim, à CAPES, CNPq e FAPESC pelo apoio financeiro.

RESUMO

A indústria cimenteira é responsável por aproximadamente 9% das emissões globais de gases de efeito estufa. Assim, muitas alternativas estão sendo exploradas para mitigar os impactos ambientais relacionados a produção do cimento. Atualmente, uma alternativa promissora é a produção de cimentos ternários à base de argilas calcinadas e filer calcário (*Limestone Calcined Clay Cement – LC³*). A tecnologia LC³ é amplamente investigada para clínqueres cinzas; por outro lado, poucas alternativas têm sido empregadas para redução do fator de clínquer em cimentos brancos. Dessa forma, o presente trabalho produziu cimentos LC³ brancos (*White Limestone Calcined Clay Cement – WLC³*) a partir de clínquer e cimento Portland brancos. Os percentuais máximos de substituição de clínquer ou cimento por argila calcinada – metacaulim (MK) – e filer calcário (FC) foram, respectivamente, de 0-20% e de 0-40% em massa. As análises consistiram na compreensão e otimização de sulfatos em cimentos WLC³, através de calorimetria isotérmica, quantificação das fases hidratadas por DRX in situ, durante as primeiras 72 horas de hidratação, investigação da cinética de hidratação de cimentos WLC³ produzidos com cimento Portland branco, ensaios reológicos e termogravimétricos, porosidade por adsorção e dessorção de nitrogênio, resistência à compressão, análise cromática e por fim, análise de custos e das emissões equivalentes de dióxido de carbono. Através dos ensaios de DRX in situ e calorimetria isotérmica foi verificada que a incorporação de MK e FC retardou a dissolução da gipsita e a depleção do sulfato, reduzindo a demanda de sulfato do clínquer Portland branco. Isso difere do comportamento observado em clínquer Portland cinza, possivelmente devido a hidratação acelerada do C₃A observada em clínquer branco. As propriedades reológicas foram governadas pelo percentual de MK (elevada área superficial), aumentando a tensão de escoamento dinâmica. A viscosidade foi fortemente influenciada pela densidade do número de partículas e pela fração volumétrica dos sólidos (menor massa específica do MK e FC). À incorporação de calcário resultou no refinamento dos poros, com uma redução significativa do volume acumulado, provavelmente provocada pelo empacotamento das partículas e pela estabilização da etringita, promovendo a formação de hemi e monocarboaluminato. O refinamento se intensificou devido a atividade pozolânica do MK por meio da reação com o hidróxido de cálcio e formação de C-(A)-S-H. Devido à alta reatividade do MK, praticamente, toda a portlandita produzida foi consumida, se esgotando em ~60 horas confirmado por DRX in situ para composição com 60% de substituição, influenciando na porosidade do gel, e conseqüentemente na resistência. O desenvolvimento da resistência à compressão, para elevados percentuais de substituição, foi comprometido pela exaustão da portlandita nos sistemas. Para o percentual máximo de substituição, 60% em massa (MK+FC), foi possível a redução dos índices de emissões de CO₂ (~43%) e índices de resistência-preço (~19%) em relação as composições de controle. Por fim, este estudo destaca a viabilidade técnica, econômica e ambiental dos cimentos brancos produzidos a partir da incorporação de elevados percentuais de argila calcinada e filer calcário para produção de cimentos brancos, abrindo oportunidades para o desenvolvimento de materiais de construção mais sustentáveis.

Palavras-chave: cimento Portland branco; argila calcinada; análise ambiental.

ABSTRACT

The cement industry accounts for approximately 9% of global greenhouse gas emissions. Thus, many alternatives are being explored to mitigate the environmental impacts related to cement production. Currently, a promising alternative is the production of ternary cements based on calcined clays and limestone filler (Limestone Calcined Clay Cement – LC³). LC³ technology is widely investigated for grey clinkers; however, few alternatives have been used to reduce the clinker factor in white cements. Thus, the present work produced white LC³ cements (White Limestone Calcined Clay Cement – WLC³) from white clinker and Portland cement. The maximum percentages of replacement of clinker or cement by calcined clay – metakaolin (MK) – and limestone filler (LF) were, respectively, 0-20% and 0-40% by weight. The analyses consisted of understanding and optimizing sulfates in WLC³ cements through isothermal calorimetry, quantification of hydrated phases by in situ XRD during the first 72 hours of hydration, investigation of the hydration kinetics of WLC³ cements produced with white Portland cement, rheological and thermogravimetric tests, porosity by nitrogen adsorption and desorption, compressive strength, chromatic analysis and finally, analysis of costs and equivalent carbon dioxide emissions. Through in situ XRD and isothermal calorimetry tests, it was verified that the incorporation of MK and FC delayed the dissolution of gypsum and sulfate depletion, reducing the sulfate demand of white Portland clinker. This differs from the behavior observed in grey Portland clinker, possibly due to the accelerated hydration of C₃A observed in white clinker. The rheological properties were governed by the percentage of MK (high surface area), increasing the dynamic yield stress. Viscosity was strongly influenced by particle number density and solids volume fraction (lower specific mass of MK and LF). Incorporating limestone resulted in pore refinement, with a significant reduction in accumulated volume, probably caused by particle packing and ettringite stabilization, promoting the formation of hemi and monocarboaluminate. Refinement was intensified due to the pozzolanic activity of MK through reaction with calcium hydroxide and the formation of C-(A)-S-H. Due to the high reactivity of MK, practically all portlandite produced was consumed and exhausted in ~60 hours, confirmed by in situ XRD for composition with 60% substitution, influencing gel porosity and, consequently, strength. Compressive strength development for high substitution percentages was compromised by the exhaustion of portlandite in the systems. For the maximum substitution percentage, 60% by mass (MK+LF), it was possible to reduce CO₂ emission rates (~43%) and resistance-price rates (~19%) about the control compositions. Finally, this study highlights the technical, economic, and environmental viability of white cement produced from the incorporation of high percentages of calcined clay and limestone filler to produce white cement, opening opportunities for developing more sustainable construction materials.

Keywords: white Portland cement; calcined clay; environmental analysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Curva típica de evolução de calor.....	34
Figura 2 - Curva de calorimetria do cimento Portland.	35
Figura 3 - Diferentes estágios no tratamento térmico de minerais argilosos.....	37
Figura 4 - Curvas de fluxo de calor de sistemas LC ³ com argilas com diferentes percentuais de caulinita, sem gipsita adicional incorporada ao sistema.	39
Figura 5 - Resultados de DRX <i>in-situ</i> mostrando o conteúdo das fases principais que participam da reação durante as primeiras 48 h de hidratação para LC ³ -50-MK95.	41
Figura 6 - Diagrama do mecanismo proposto por Zunino e Scrivener (2019) para LC ³ envolvendo a adsorção de sulfato do C-S-H durante o período de aceleração. Montagem de fase esperada (parte superior) e perfil de fluxo de calor (parte inferior).....	42
Figura 7 - Variação da tensão de escoamento estático com o tempo de repouso, a) comparação do efeito combinado da argila calcinada e fíler calcário (b) 80% em peso de substituição e (c) 65% em peso de substituição de clínquer.....	44
Figura 8 - (a) Tensão de escoamento dinâmica e b) viscosidade plástica ao longo do tempo.	44
Figura 9 - Impacto do teor de caulinita na resistência da argamassa para misturas com 50% de clínquer moído, 30% de argila calcinada, 15% de calcário e 5% de gipsita.	46
Figura 10 - Padrões de DRX para OPC, MK30, LS15 e MK-B45 em 1, 7, 28 e 90 dias.	47
Figura 11 - Fases hidratadas no sistema CaO – Al ₂ O ₃ –SiO ₂	48
Figura 12 - Resistência à compressão das misturas normalizada para a resistência da mistura referência em 1, 7, 28 e 90 dias.	49
Figura 13 - Refinamento de poros para diferentes argilas com diferentes teores de caulinita. LC ³ -50 e relação a/agl. 0,4. Porosidade total <i>versus</i> pressão aplicada medida por MIP em sistemas OPC e LC ³ após 1 (a) e 28 (b) dias de hidratação.	50
Figura 14 - Porosidade total <i>versus</i> pressão aplicada medida por MIP em sistemas CP e LC ³ com argilas com diferentes teores de caulinita após 1 (a), 2 (b), 3 (c) e 7 (d) dias de hidratação.	51
Figura 15 - Mudança nos tamanhos dos poros dos sistemas OPC e LC ³ em até 28 dias.....	52

Figura 16 - Curva de fluxo de calor do PC destacando os principais eventos de hidratação durante as primeiras 24 horas.	54
Figura 17 - Curvas de fluxo de calor de pastas C ₃ S-C ₃ A subsulfatadas e adequadamente sulfatadas.	55
Figura 18 - Curvas de fluxo de calor de LC ³ (MK95) com diferentes quantidades de adições de gipsita.	56
Figura 19 - Efeito do teor da gipsita na relação a/agl. necessária para consistência normal.	58
Figura 20 - Efeito do conteúdo de gipsita nos tempos de pega.	59
Figura 21 - Volume intruído (a) e distribuição do tamanho dos poros (b) realizados na MIP e resistência à compressão (c) aos 90 dias de hidratação.	60
Figura 22 - Efeito do conteúdo de gipsita na resistência à compressão.	61
Figura 23 – Fluxograma do programa experimental.	65
Figura 24 – Clínquer Portland branco in natura (a) e durante o processo de britagem (b).	67
Figura 25 – Análise termogravimétrica do caulim.	69
Figura 26 – Análise termogravimétrica do fíler calcário.	70
Figura 27 – Granulometria a laser dos materiais beneficiados utilizados.	71
Figura 28 – Análise termogravimétrica do cimento branco.	72
Figura 29 – Padrão de DRX cimento branco e quantificação realizada no software TOPAS v.5.	74
Figura 30 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos materiais utilizados: CK (a), CB (b), MK (c e d), FC (e) e gipsita (f). A região em amarelo corresponde a área de realização do EDS.	75
Figura 31 – Determinação do tempo de depleção do sulfato através da derivada do fluxo de calor.	77
Figura 32 – Metodologia empregada para preparação e análise das amostras de porosidade por adsorção de nitrogênio.	80
Figura 33 – Exemplo de determinação do diâmetro crítico de entrada de poro para as idades de 7 e 28 dias, a partir das curvas de distribuição do tamanho de poros.	81
Figura 34 – Amostras em pó: (a) porta-amostra e (b) amostra preparada.	83
Figura 35 – Resultado do teste de reatividade R ³ para o caulim in natura e calcinado em diferentes temperaturas.	86

Figura 36 – Ensaio de reometria rotacional, (a) rotina de ensaio ao longo do tempo e (b) ampliação das 4 etapas na escala logarítmica.	87
Figura 37 – Ensaio de índice de brancura, (a) molde utilizado e (b) exemplo de amostra preparada.	89
Figura 38 – Curva de reflectância espectral do cimento Portland branco utilizado. ..	90
Figura 39 – Dinâmica das curvas de fluxo de calor (a) e calor acumulado (b) (por grama de materiais anidros) para composição de REF-CK com diferentes níveis de SO ₃ . ..	94
Figura 40 – Dinâmica das curvas de fluxo de calor (a) e calor acumulado (b) (por grama de materiais anidros) para composição de L15-CK com diferentes níveis de SO ₃ . ..	94
Figura 41 – Dinâmica das curvas de fluxo de calor (a) e calor acumulado (b) (por grama de materiais anidros) para composição de MK30-CK com diferentes níveis de SO ₃	95
Figura 42 – Dinâmica das curvas de fluxo de calor (a) e calor acumulado (b) (por grama de materiais anidros) para composição de MK20L10-CK com diferentes níveis de SO ₃	95
Figura 43 – Dinâmica das curvas de fluxo de calor (a) e calor acumulado (b) (por grama de materiais anidros) para composição de MK30L15-CK com diferentes níveis de SO ₃	96
Figura 44 – Dinâmica das curvas de fluxo de calor (a) e calor cumulativo (b) (por grama de materiais anidros) para composição de MK40L20-CK com diferentes níveis de SO ₃	96
Figura 45 – Derivada das curvas de fluxo de calor das pastas com 2,0% de SO ₃ (a) e pastas com 1,5% ou 2,5% (indicado) de SO ₃ (b).	99
Figura 46 – Quantificação de fases hidratadas através de ensaios de DRX <i>in situ</i> para a composição REF-CK com 2,0% SO ₃	101
Figura 47 – Quantificação de fases hidratadas através de ensaios de DRX <i>in situ</i> para a composição L15-CK com 2,0% SO ₃	102
Figura 48 – Quantificação de fases hidratadas através de ensaios de DRX <i>in situ</i> para a composição MK30-CK com 2,0% SO ₃	102
Figura 49 – Quantificação de fases hidratadas através de ensaios de DRX <i>in situ</i> para a composição MK20L10-CK com 2,0% SO ₃	103
Figura 50 – Quantificação de fases hidratadas através de ensaios de DRX <i>in situ</i> para a composição MK30L15-CK com 2,0% SO ₃	103

Figura 51 – Quantificação de fases hidratadas através de ensaios de DRX in situ para a composição MK40L20-CK com 2,0% SO ₃	104
Figura 52 – Curvas de fluxo de calor e calor acumulado para as composições com CB com teor de sulfatos totais fixos de 2,37%.	105
Figura 53 – Derivada das curvas de fluxo de calor com teor de SO ₃ fixo em 2,37% nas primeiras 24 horas de hidratação.	105
Figura 54 – Resultados dos ensaios de calorimetria isotérmica para as composições com CB sem adição de sulfatos.	107
Figura 55 – Derivada das curvas de fluxo de calor com teor de SO ₃ variável nas primeiras 24 horas de hidratação.	107
Figura 56 – Curvas de calor total acumulado para teores de sulfatos variáveis.....	108
Figura 57 – Comportamento reológico tensão de cisalhamento <i>versus</i> taxa de cisalhamento ao longo do tempo para as composições (a) REF-CK e (b) MK40L20-CB.	109
Figura 58 – Comportamento reológico viscosidade <i>versus</i> taxa de cisalhamento ao longo do tempo para as composições (a) REF-CK e (b) MK40L20-CB.	110
Figura 59 – Tensão de escoamento dinâmica para os primeiros 10 minutos de investigação.	111
Figura 60 – Dinâmica e correlação da viscosidade ao longo do tempo para as composições da ETAPA1.....	112
Figura 61 – Dinâmica e correlação da viscosidade ao longo do tempo para as composições da ETAPA 2.....	113
Figura 62 – Distribuição do tamanho e volume acumulado dos poros para as idades 7 e 28 dias de hidratação para REF-CK, L15-CK e MK30-CK.	114
Figura 63 – Distribuição do tamanho e volume acumulado dos poros para as idades 7 e 28 dias de hidratação para MK20L10-CK, MK30L15-CK e MK40L20-CK.....	115
Figura 64 – Distribuição do tamanho e volume acumulado dos poros para as idades 7 e 28 dias de hidratação para as composições produzidas com cimento Portland branco (ETAPA 2).	116
Figura 65 – Comparação dos resultados de porosidade acumulada para as composições REF-CB e MK30-CB para as idades de 7 e 28 dias.....	119

Figura 66 – TG e DTG para as pastas de cimento REF-CK, MK30-CK e MK30L15-CK de 7 a 28 dias de hidratação (Et: Etringita, AFm: monossulfato ou hemi e monocarbonatos, CH: hidróxido de cálcio).....	121
Figura 67 – TG e DTG para as pastas de cimento L15-CK, MK20L10-CK e MK40L20-CK de 7 a 28 dias de hidratação (Et: Etringita, AFm:monossulfato ou hemi e monocarbonatos, CH: hidróxido de cálcio).....	122
Figura 68 – TG e DTG para as pastas de cimento REF-CB, L15-CB e MK30-CB aos 7 e 28 dias de hidratação (Et: Etringita, AFm:monossulfato ou hemi e monocarbonatos, CH: hidróxido de cálcio).	123
Figura 69 – TG e DTG para as pastas de cimento MK30L15-CB e MK40L20-CB aos 7 a 28 dias de hidratação (Et: Etringita, AFm: monossulfato ou hemi e monocarbonatos, CH: hidróxido de cálcio).	124
Figura 70 – Água quimicamente ligada (g/100g de anidros) para 7 e 28 dias de hidratação.....	125
Figura 71 – Conteúdo de Portlandita (g/100g de anidros) para 7 e 28 dias de hidratação.....	127
Figura 72 – Conteúdo de Portlandita (g/100g de cimento anidro) para 7 e 28 dias de hidratação.....	127
Figura 73 – Resultado de resistências à compressão para as composições da ETAPA 1.	128
Figura 74 – Resultado de resistências à compressão para as composições da ETAPA 2.	129
Figura 75 – Resultado de índice de brancura para as matérias-primas.	134
Figura 76 – Resultado de índice de brancura para as composições investigadas. .	135
Figura 77 – Resultado do Índice de CO ₂ para as composições investigadas.	136
Figura 78 – Custos totais (materiais+taxação de carbono) para produção de 1m ³ de pasta.	138
Figura 79 – Resultado do Índice Custo-Resistência para as composições investigadas.	138

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Designação normalizada, sigla e classe do cimento Portland.....	28
Tabela 2 – Limites de composição do cimento Portland (porcentagem em massa)..	28
Tabela 3 – Requisitos químicos, físicos e mecânicos dos cimentos Portland brancos.	29
Tabela 4 – Diferenças no percentual das fases de cimentos brancos e cinza e um clínquer Portland cinza.	33
Tabela 5 - Misturas desenvolvidas para avaliar a sinergia entre o fíler calcário e o metacaulim (% em massa).	47
Tabela 6 – Composições investigadas no planejamento experimental. Percentuais em massa.	66
Tabela 7 – Propriedades químicas e físicas dos materiais empregados.....	72
Tabela 8 – Quantificação das fases minerais dos materiais por <i>Rietveld</i>	73
Tabela 9 – Principais ensaios e técnicas utilizados.....	76
Tabela 10 – Proporções dos materiais para realização do teste R ³	85
Tabela 11 – Fatores de conversão de CO ₂ e preço de mercado para os materiais utilizados.	91
Tabela 12 – Consumo de materiais para produção de 1 metro cúbico de pasta.	92
Tabela 13 – Composições investigadas no planejamento experimental. Percentuais em massa.....	99
Tabela 14 – Resultados de diâmetro crítico de entrada de poro para 7 e 28 dias e refinamento da porosidade de 7 para 28 dias.	119
Tabela 15 – Percentuais de C ₃ S e C ₂ S para as composições da ETAPA 2. Percentuais em massa.....	131
Tabela 16 – Sumarização dos principais resultados obtidos através da termogravimetria, porosidade por adsorção e dessorção de nitrogênio e resistência à compressão.....	133

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

\$	Trióxido de enxofre, SO ₃ e/ou fontes de sulfato
A	Alumina, Al ₂ O ₃
a/agl.	Relação água/aglomerante
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AFm	Monossulfato na ausência de carbonatos ou hemi e monocarbonatos
Al ₂ Si ₂ O ₇	Metacaulinita
Ap	Pico dos aluminatos
BET	<i>Brunauer, Emmett, Teller</i>
C	Óxido de cálcio, CaO
C ₂ S	Silicato dicálcico, 2CaO.SiO ₂
C ₃ A	Aluminato tricálcico, 3CaO.Al ₂ O ₃
C ₃ S	Silicato tricálcico, 3CaO.SiO ₂
C ₄ AF	Aluminoferrita de tetracálcio, 4CaO.Al ₂ O ₃ .Fe ₂ O ₃
C ₄ ASH ₁₂	Monossulfoaluminato, 3CaO.Al ₂ O ₃ .CaSO ₄ .12H ₂ O
C ₆ AS ₃ H ₃₂	Etringita, 3CaO.Al ₂ O ₃ .3CaSO ₄ .32H ₂ O
CH	Hidróxido de cálcio, Ca(OH) ₂ , Portlandita
CK	Clínquer Portland branco
CP	Cimento Portland
CPB	Cimento Portland branco, nas composições, CB
C-S-H	Silicato de cálcio hidratado, CaO-SiO ₂ -H ₂ O
CSH ₂	Gipsita (sulfato de cálcio di-hidratado) Ca ₂ .SO ₄ .2H ₂ O
DFT	<i>Density Functional Theory</i>
DRX	Difração de raios-X
DS	Depleção dos sulfatos
EDS	Análise de Dispersão de Elétrons
F	Óxido férrico, Fe ₂ O ₃
FC	Fíler calcário, nas composições, L
FRX	Fluorescência de raios-X
H	Água, H ₂ O
Hc	Hemicarbonatos
IC	Índice de emissão de carbono

ICR	Índice Custo-Resistência
LC ³	<i>Limestone Calcined Clay Cement</i>
Mc	Monocarbonatos
MCS	Material cimentício suplementar
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MIP	<i>Mercury intrusion porosimetry</i> , porosimetria por intrusão de mercúrio
MK	Metacaulim
PSD	Distribuição do tamanho de partículas
S	Sílica, SiO ₂
SP	Aditivos superplastificantes
Sp	Pico dos silicatos
TG	Análise termogravimétrica
WLC ³	<i>White Limestone Calcined Clay Cement</i>
ZB	<i>Zero background</i>

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA	22
1.1	OBJETIVOS	25
1.1.1	Objetivo geral	25
1.1.2	Objetivos específicos	26
1.2	ESTRUTURA DO TRABALHO	26
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	27
2.1	CIMENTO PORTLAND	27
2.1.1	Produção de clínquer Portland branco	30
2.1.2	Compostos anidros e cinética de hidratação	32
2.2	CIMENTOS TERNÁRIOS	36
2.2.1	Argilas calcinadas e fileres calcários	37
2.2.2	Produtos formados e cinética de hidratação	38
2.2.3	Propriedades reológicas	42
2.2.4	Porosidade e resistência à compressão	45
2.3	OTIMIZAÇÃO DE SULFATOS	52
2.3.1	Efeitos dos sulfatos na hidratação do cimento Portland	53
2.3.2	Efeitos dos sulfatos na hidratação de cimentos LC ³	55
2.3.3	Efeitos dos sulfatos nas propriedades reológicas de materiais cimentícios	57
2.3.4	Efeitos dos sulfatos na porosidade e propriedades mecânicas de materiais cimentícios	59
2.4	SÍNTESE DA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	63
3	MATERIAIS E MÉTODOS	64
3.1	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL – DEFINIÇÃO DAS COMPOSIÇÕES	65

3.2 SELEÇÃO, BENEFICIAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

66

3.2.1	Clínquer Portland branco	67
3.2.2	Cimento Portland branco.....	67
3.2.3	Argila caulinítica.....	68
3.2.4	Fíler calcário	69
3.2.5	Gipsita natural	70
3.2.6	Água	70
3.2.7	Síntese dos principais resultados de caracterização dos materiais	70
3.3	MÉTODOS	76
3.3.1	ETAPA1: Otimização de sulfatos com clínquer Portland	76
3.3.2	Preparação das pastas	78
3.3.3	Preparação das amostras para análises microestruturais	78
3.3.4	Granulometria por difração a laser	78
3.3.5	Moagem das matérias primas	78
3.3.6	Espectroscopia de fluorescência de Raios-X (FRX).....	79
3.3.7	Área superficial específica e porosidade	79
3.3.8	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	81
3.3.9	Análise termogravimétrica (TG)	81
3.3.10	Difração de Raios-X (DRX).....	83
3.3.11	Ensaio de reatividade da argila caulinítica.....	85
3.3.12	Calorimetria isotérmica.....	86
3.3.13	Reometria rotacional	87
3.3.14	Resistência à compressão.....	88
3.3.15	Índice de brancura.....	89
3.3.16	Análises de custos e ambiental	90

4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	93
4.1	ETAPA 1.....	93
4.1.1	Otimização de sulfatos	93
4.1.2	DRX <i>in-situ</i>	100
4.2	ETAPA 2.....	104
4.3	ENSAIOS ETAPA 1 E 2.....	108
4.3.1	Ensaio reológico.....	108
4.3.2	Porosidade por adsorção e dessorção de nitrogênio.....	113
4.3.3	Análises termogravimétricas	120
4.3.4	Resistência à compressão	128
4.4	ANÁLISES COMPLEMENTARES	133
4.4.1	Análise cromática.....	133
4.4.2	Análises de custos e ambiental	135
5	CONCLUSÕES	139
6	SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS	141
	REFERÊNCIAS.....	142

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

A produção de cimento é responsável pela emissão de 5 a 9% do total de dióxido de carbono (CO₂) liberado mundialmente (REIS *et al.*, 2021; SHAH *et al.*, 2022; SHARMA *et al.*, 2021a). Dessa forma, a alternativa mais viável para a redução dos gases de efeito estufa (GEE) gerados na produção de cimento é a redução do teor de clínquer que, conseqüentemente, reduz o gasto energético e evita a decomposição do calcário. A substituição parcial do cimento Portland (CP) por materiais cimentícios suplementares (MCSs) é considerada uma das estratégias mais eficazes e conhecidas para reduzir a emissão de CO₂ sem comprometer a qualidade e o desempenho do cimento dentro dos padrões industriais (JUENGER; SNELLINGS; BERNAL, 2019; PACEWSKA; WILIŃSKA, 2020).

Com a escassez dos MCSs convencionais, as argilas juntamente com o calcário são os materiais mais abundantes na crosta terrestre. Estimativas apontam, que para o ritmo atual de consumo, as reservas de argila e calcário supririam a demanda por mais de 1 milhão de anos, mantendo o ritmo atual de consumo (BIERNACKI *et al.*, 2017; SCRIVENER, K. L.; JOHN; GARTNER, 2018). No Brasil, as reservas de argilas caulínicas de alta pureza (caulim) e outras argilas naturais são estimadas em 4.144 e 5.949 Mt (ANUÁRIO MINERAL BRASILEIRO, 2010). Sua ampla disponibilidade em quase todo o território brasileiro e extensa distribuição de fábricas de cimento no Brasil tornam as argilas recursos essenciais na crescente produção de cimentos com menor impacto ambiental (MALACARNE *et al.*, 2021).

O primeiro trabalho que utilizou uma combinação de argila calcinada (10% em massa) e cimento Portland calcário (15% de CaCO₃ em massa) foi desenvolvido em 2009 por Skaropoulou *et al.* (2009). O estudo não é especificamente focado em LC³, investigando a inclusão de 10% em peso de metacaulim, entre outros MCSs, como aditivo em argamassas de cimento Portland calcário para mitigar a formação de taumasita. Seguindo, foi depositada em 2009 e publicada em 2010, a patente europeia (EP2253600A1), pertence à Aalborg Portland A/S, relacionada a produção de cimentos LC³ (*Limestone Calcined Clay Cement*). Porém, segundo Mañosa *et al.* (2024), a publicação que pode ser considerada a origem científica do LC³, é o estudo desenvolvido por Antoni *et al.* (2012), em 2012, em que quando parte do CP foi substituído por uma combinação de argila calcinada e filer calcário, ocorreu uma

sinergia entre os dois MCSs com as fases do cimento, resultando em melhor desempenho em comparação com o uso isolado do CP, sendo atualmente o estudo mais citado na área de sistemas LC³ (MAÑOSA et al., 2024).

Diante dos bons resultados apresentados por Antoni et al. (2012), houve um aumento expressivo no interesse por cimentos LC³, sendo possível elevados percentuais de substituição de clínquer sem redução das propriedades mecânicas. Atualmente a tecnologia LC³ é considerada a alternativa mais promissora para redução das emissões de CO₂ atreladas a indústria do cimento (SHARMA et al., 2021b). Yu et al. (YU, J. et al., 2021) mencionam que composições LC³ podem reduzir a energia incorporada em até 40% e emissões de CO₂ em até 60%, em comparação às composições compostas apenas por CP.

Basicamente, são produzidos dois tipos de clínqueres Portland, o cinza e o branco, dando origem respectivamente a cimentos cinzas e brancos. Com a ampla aplicação de concreto decorativo na engenharia de construção, a demanda global por cimento Portland branco (CPB) está aumentando (JANG; KANG; SO, 2014; ZHANG, A. et al., 2019). Atualmente, só a produção chinesa de CPB atingiu 9 milhões de toneladas/ano (LI et al., 2021). Estima-se que a produção até final de 2024 seja de 24 milhões de toneladas (Mordor Intelligence, 2024).

A grande dificuldade de incorporar materiais alternativos em cimentos brancos, é a coloração dos materiais, a cor é considerada a propriedade mais importante e a mais difícil de ser alcançada/mantida durante todo o processo produtivo. As matérias-primas e o processo para produção de clínquer Portland branco são muito rigorosos. O elemento mais indesejado nas matérias-primas para clínquer branco é o ferro. Percentuais superiores 0,5% de ferro no caulim ou no calcário, podem afetar a coloração do clínquer (SIM et al., 2020). Dessa forma, são necessárias matérias-primas de alta qualidade para a fabricação de CPB que estão cada vez mais escassas. Assim, o principal desafio para os produtores de cimento branco é a escassez de matérias-primas para produção de clínquer com qualidade. Alcançar o índice de brancura necessário para o CPB é desafiador, no entanto, verifica-se que materiais cimentícios suplementares de coloração clara, como a argila caulínica e o calcário pode ser interessante do ponto de vista econômico-ambiental. Logo a produção de LC³ branco, permitindo elevados percentuais de substituição, com materiais amplamente disponíveis se mostra uma alternativa promissora.

Até onde se tem conhecimento, há dois trabalhos publicados com investigação em cimentos brancos a partir de cimento Portland, metacaulim e fíler calcário. O primeiro estudo avaliou apenas a cinética de hidratação das principais fases formadas para as composições analisadas em modelos termodinâmicos, utilizando dados de espectroscopia de ressonância magnética nuclear (KUNTHER; DAI; SKIBSTED, 2016). Os autores investigaram dois tipos de cimentos Portland brancos com teores máximos de substituição de CPB por MK e FC de no máximo 35% em massa. O segundo, publicado recentemente, avaliou as propriedades no estado fresco (abatimento do tronco de cone), resistência à compressão, calorimetria isotérmica, DRX, termogravimetria, microscopia eletrônica de varredura, porosidade por intrusão de mercúrio e por fim avaliação da brancura de concretos brancos LC³ (XIA *et al.*, 2024a). O teor mínimo de CPB foi de apenas 75% e os percentuais máximos de substituição (MK+FC) foram de 25% em massa. Mais detalhes desse estudo são mencionados na discussão de resultados.

Por outro lado, em muitas aplicações, resistências inferiores às do CP são aceitáveis, abrindo novas oportunidades para desenvolver formulações adequadas de LC³ com teores de clínquer abaixo de 50%. Em países como o Chile, onde o cimento pozolânico é utilizado desde a década de 1960, as indústrias de cimento e concreto se adaptaram aos níveis de desempenho oferecidos pelos tipos de cimento disponíveis no mercado (SUN; ZUNINO; SCRIVENER, 2024). Estatísticas mostram que o consumo de cimento de 32,5 MPa, na China, representou 55% da quota de mercado em 2020, e espera-se que este número permaneça elevado por muito tempo (GAO; DONG; ZHENG, 2019; ZHANG, W. *et al.*, 2024).

Em sistemas LC³, os aluminossilicatos amorfos (Al₂Si₂O₇), formados durante a calcinação de argilas cauliníticas, reagem com o hidróxido de cálcio (portlandita) para formar hidratos de silicato de cálcio e alumínio (C-(A)-S-H). Quando o calcário é adicionado, além da reação pozolânica comum da argila calcinada e do efeito fíler do calcário, uma reação sinérgica é criada em que o calcário pode reagir com a fase aluminato da argila calcinada e portlandita para formar hemi ou mono-carboaluminato no sistema (ANTONI *et al.*, 2012; AVET; SCRIVENER, 2018). Este efeito é benéfico para refinar a porosidade e densificar a microestrutura do sistema (DHANDAPANI; SANTHANAM, 2017), o que contribui ainda mais para o

desenvolvimento da resistência ao mesmo tempo que permite uma maior substituição de cimento (DHANDAPANI et al., 2018; ZUNINO; MARTIRENA; SCRIVENER, 2021).

Um fator crítico na produção de LC³ é a elevada proporção de alumina reativa nas argilas, o que, segundo (ANTONI et al., 2012), necessita de dosagem cuidadosa de sulfatos nas composições desse cimento. Andrade Neto, De La Torre e Kirchheim (2021) relatam que o sulfato de cálcio é utilizado para regular a hidratação do C₃A, evitando o fenômeno de endurecimento rápido (falsa pega) e prolongando a fluidez e trabalhabilidade das misturas. A quantidade de sulfato de cálcio adicionada determina o momento do início da hidratação do C₃A e deve ser suficiente para retardar esta reação até após o pico principal da hidratação do C₃S. Se adicionado em excesso, o desempenho mecânico fica comprometido, bem como a durabilidade, devido à possibilidade de formação de etringita tardia, principalmente em cimentos expostos a altas temperaturas de cura. O nível ideal de sulfatos é influenciado por vários fatores, como as características do clínquer e do sulfato de cálcio, a presença de materiais cimentícios suplementares como argilas, o uso de aditivos, a relação água/aglomerante, as condições de cura e o tempo decorrido no processo de hidratação (ANDRADE NETO; DE LA TORRE; KIRCHHEIM, 2021).

O presente estudo visa produzir cimentos LC³ brancos com altos teores de argila calcinada e fíler calcário, investigando seu comportamento reológico, as fases formadas durante a hidratação e suas propriedades mecânicas e microestruturais. O objetivo é desenvolver cimentos ternários brancos com baixo teor de clínquer, propriedades mecânicas satisfatórias e redução das emissões de gases de efeito estufa, promovendo a sustentabilidade na produção de cimentos.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

O objetivo geral dessa pesquisa consiste em investigar a produção de cimentos ternários brancos à base de clínquer ou cimento Portland branco, com elevados percentuais de incorporação de argila calcinada e fíler calcário.

1.1.2 Objetivos específicos

Como objetivos específicos da pesquisa, tem-se:

- Determinação do teor ótimo de sulfatos e avaliação da cinética de hidratação através de DRX *in situ* para os cimentos produzidos com clínquer Portland branco.
- Avaliar a influência dos materiais cimentícios suplementares nas propriedades reológicas, cinética de hidratação, resistência mecânica e microestrutura das pastas de LC³ branco.
- Realizar análise de custo e avaliação ambiental dos cimentos desenvolvidos, contribuindo para sustentabilidade da indústria da construção.

1.2 ESTRUTURA DO TRABALHO

Esta pesquisa é composta por quatro capítulos. No primeiro capítulo são apresentadas a introdução e justificativa deste estudo, assim como seus objetivos. Nos capítulos dois, três e quatro são apresentados o embasamento teórico necessário para o desenvolvimento da pesquisa, que engloba conhecimentos sobre a influência da incorporação de argilas calcinadas, fileres calcários e sulfatos em matrizes de cimento Portland, assim como a influência desses para o desenvolvimento de cimentos ternários. Desta forma, o capítulo dois de revisão de literatura abrangerá os seguintes tópicos: 1) Cimento Portland; 2) Cimentos ternários à base de argilas calcinadas e fíler calcário; e 3) Otimização de sulfatos. O terceiro capítulo descreve os métodos e materiais utilizados para atingir os objetivos propostos. O quarto capítulo, contempla a apresentação e discussão dos resultados. O quinto as conclusões e o sexto sugestões para pesquisas futuras. O sétimo e último capítulo apresenta as referências.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 CIMENTO PORTLAND

Em 1824, Joseph Aspdin patenteou o denominado cimento Portland que consistia na calcinação de uma massa de calcário e argila que posteriormente eram moídos. Em 1877, para a produção de cimento branco, utilizava-se uma mistura de 75 partes de giz cuidadosamente lavado e 25 partes de caulim lavado, que posteriormente eram calcinados e moídos. Poderia ser utilizado sozinho, ou com uma pequena porcentagem de gipsita, formando um excelente cimento hidráulico (WHITE CEMENT, 1877). Destaca-se, registros do cimento branco 53 anos após a patente do cimento Portland. Ainda, em 1877 já tinham conhecimento da incorporação do sulfato no cimento.

A matéria-prima para a produção do cimento Portland comum é o clínquer (>90%) que é produzido a partir da calcinação de uma mistura de calcário e argila, materiais abundantes e baratos, praticamente, em todos os lugares. Após a calcinação, o clínquer é finamente moído e uma fração de 3-5% de gipsita é adicionada para formar o cimento Portland simples (SCRIVENER; JOHN; GARTNER, 2018).

O clínquer é o principal constituinte dos diferentes tipos de cimento. De acordo com a NBR16697 (ABNT, 2018), os cimentos brasileiros são classificados de acordo com os materiais cimentícios suplementares que o constituem, bem como os percentuais de substituição. Os cimentos Portland brasileiros são designados por seu tipo que correspondem a adições minerais e propriedades especiais. São identificados por suas siglas, seguidas de sua classe de resistência, acrescidas dos sufixos RS e BC, quando aplicáveis, conforme Tabela 1. RS e BC representam respectivamente, resistente a sulfatos e baixo calor de hidratação. O cimento Portland branco é representado pela sigla CPB que pode ser estrutural ou não estrutural.

Tabela 1 – Designação normalizada, sigla e classe do cimento Portland.

Designação normalizada (tipo)	Subtipo	Sigla	Classe de resistência	Sufixo
Cimento Portland comum	Sem adição	CP I	25, 32 ou 40	RS ou BC
	Com adição	CP I-S		
Cimento Portland composto	Com escória granulada de alto-forno	CP II-E		
	Com material carbonático	CP II-F		
	Com material pozolânico	CP II-Z		
Cimento Portland de alto-forno		CP III		
Cimento Portland pozolânico		CP IV		
Cimento Portland de alta resistência inicial		CP V	ARI	
Cimento Portland Branco	Estrutural	CPB	25, 32 ou 40	
	Não estrutural	CPB	-	-

Fonte: NBR 16697 (ABNT, 2018).

Os limites máximos e mínimos admissíveis na composição de cada tipo de cimento são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Limites de composição do cimento Portland (porcentagem em massa).

Sigla	Clínquer + sulfatos de cálcio	Escória granulada de alto-forno	Material pozolânico	Material carbonático
CP I	95 – 100		0 - 5	
CP I-S	90 - 94	0	0	6 -10
CP II-E	51 – 94	6 - 34	0	0 - 15
CP II-F	71 – 94	0	6 – 14	0 - 15
CP II-Z	75 – 89	0	0	11 – 25
CP III	25 – 65	35 – 75	0	0 – 10
CP IV	45 – 85	0	15 - 50	0 - 10
CP V	90 – 100	0	0	0 - 10
CPB - Estrutural	75 -100	-	-	0 – 25
CPB – Não estrutural	50 - 74	-	-	26 – 50

Fonte: NBR 16697 (ABNT, 2018).

A referida norma especifica requisitos químicos e físicos para os respectivos tipos de cimentos. Aqui, destaca-se apenas os requisitos para a produção de cimento branco que é o objetivo principal desse trabalho, mais especificamente os cimentos

brancos estruturais. Na Tabela 3, são apresentados os requisitos químicos e físicos para os cimentos Portland brancos.

Tabela 3 – Requisitos químicos, físicos e mecânicos dos cimentos Portland brancos.

Requisitos químicos (%)								
Sigla	Resíduo insolúvel (RI)	Perda ao fogo (PF)	Óxido de magnésio (MgO)			Trióxido de enxofre (SO ₃)		
CPB Estrutural	≤ 3,5	≤ 12,0	≤ 6,5			≤ 4,5		
CPB Não estrutural	≤ 7,0	≤ 27,0	≤ 10,0			≤ 4,5		
Requisitos físicos e mecânicos								
Sigla	Class e	Resíduo na peneira 45µm (%)	Tempo de início de pega (min)	Resistência à compressão (MPa)			Expansibilidade de a quente (mm)	Índice de brancura
				3 dias	7 dias	28 dias		
CPB Estrutural	25	≤ 12,0	≥ 60	≥ 8,0	≥ 15,0	≥ 25,0	≤ 5,0	≥ 78
	32			≥ 10,0	≥ 20,0	≥ 32,0		
	40			≥ 15,0	≥ 25,0	≥ 40,0		
CPB Não estrutural	-			≥ 5,0	≥ 7,0	≥ 10,0		≥ 82

Fonte: NBR 16697 (ABNT, 2018).

Com base nos dados apresentados, os cimentos brancos estruturais, podem ter até 25% de material carbonático, por isso a perda ao fogo para esses cimentos é mais elevada, devido a descarbonatação desses compostos. A norma ainda destaca que o material carbonático utilizado como adição desse, ter no mínimo 75% de carbonato de cálcio. O óxido de magnésio também é limitado para evitar a coloração indesejada do cimento. Por fim, para ser considerado cimento branco estrutural o índice de brancura do cimento analisado, deve ser maior ou igual a 78%, determinado de acordo com a NBR NM 3 (ABNT, 2000). A norma indiana IS 8042 (BIS, 2015), estabelece um índice de brancura não menor que 70%, por um método semelhante ao método brasileiro, considerando a refletância do material. Já a norma coreana KS L 5204 (2017), especifica um índice de alvura superior a 89%, porém esse é determinado pelo método de Hunter de acordo com a norma coreana KS L 5113

(2018), não podendo ser comparados com os valores obtidos com a norma brasileira NBR NM 3 (ABNT, 2000). Subasi e Emiroglu, (2015), destacam uma alvura mínima de 85% para que os cimentos brancos tenham boa coloração final.

2.1.1 Produção de clínquer Portland branco

O cimento branco é um produto de elevado valor agregado. Devido às suas excelentes propriedades estéticas, decorativas e de ligação hidráulica, é cada vez mais usado para a produção de concreto estrutural e arquitetônico. Materiais a base de cimento branco são empregados em telhados, painéis pré-moldados, obras de arte (pontes e viadutos, por exemplo), esculturas, monumentos, restauração de sítios arqueológicos, em piscinas e tem sido muito utilizado em pavimentos de túneis rodoviários, reduzindo acidentes, devido sua alta capacidade de refletância.

A produção de cimento branco é pequena quando relacionada a quantidade produzida de cimento cinza. Em 2015, a produção total anual de cimento (cinza + branco) foi de 4,6 bilhões de toneladas (SCRIVENER; JOHN; GARTNER, 2018). Atualmente, somente a China produz anualmente 9 milhões de toneladas por ano de cimento branco (LI *et al.*, 2021). O Egito também é um grande produtor de cimento branco, com uma produção anual superior a 2,69 milhões de toneladas (GLOBAL CEMENT, 2015). O Brasil encerrou sua produção de clínquer Portland branco em 2008, e atualmente importa o produto para comercialização no mercado nacional. Algumas empresas importam o cimento branco ensacado para revender e outras trazem o clínquer e finalizam a moagem e ensacamento em fábrica. Em 2020, o mercado mundial de cimento branco movimentou 5,55 bilhões de dólares, as expectativas para 2025 são de 7,2 bilhões de dólares (IMARC, 2021)

O processo de produção do cimento branco é semelhante ao cimento cinza, porém os materiais são consideravelmente diferentes. Para o cimento cinza são utilizados calcário e argilas, mais heterogêneos, não necessitando de um controle rígido da coloração e qualidade. Para produção de clínquer branco, a argila é substituída, geralmente, por caulim. Tanto o caulim quanto o calcário devem ter elevada brancura. A maior seletividade das matérias-primas e as maiores complexidades de produção envolvidas tornam-no muito caro em comparação com o

cimento cinza (IMARC, 2021), os preços de mercado dos cimentos brancos são três a cinco vezes o preço do cimento Portland comum cinza (SIM et al., 2020).

A cor deste tipo de cimento é a sua propriedade mais importante. O índice de brancura ou o grau de alvura é cuidadosamente controlado na produção de cimento branco. Para tanto, do teor de Fe_2O_3 deve ser rigorosamente controlado. Dessa forma, são selecionadas para produção matérias-primas que possuem teores muito baixos de Fe_2O_3 , geralmente menores que 0,5% em massa (SIM et al., 2020). Além disso, outros elementos como manganês, o cromo e o titânio devem ser evitados para evitar a coloração indesejada. Alguns autores recomendam que o conteúdo de Fe_2O_3 no calcário deve ser inferior a 0,1%, e o conteúdo de Fe_2O_3 nas matérias-primas de silício-alumina (por exemplo, caulim) deve ser inferior a 0,2% (LI et al., 2021).

A falta de óxido de ferro nas matérias-primas, dificulta a fundição do clínquer branco, necessitando temperaturas mais elevadas em relação ao clínquer cinza (geralmente com 1 a 3% de Fe_2O_3) (VÁZQUEZ-ACOSTA *et al.*, 2012). Em média, a temperatura de sinterização do clínquer branco é de aproximadamente 1600 °C e para o clínquer cinza, aproximadamente 1450 °C (OLIVEIRA *et al.*, 2019). A falta de ferro na formulação da mistura bruta de clínquer branco significa que a quantidade de líquido formada na zona de queima do forno de cimento branco é pequena. O efeito da falta de líquido é frequentemente neutralizado pela adição de um mineralizador, geralmente contendo flúor, como fluorita (CaF_2). Isso, em combinação com a adição simultânea de sulfato (CaSO_4), adicionado à mistura bruta ou fornecido por combustível, determina a formação de fases não encontradas no cimento Portland regular. A adição conjunta desses minerais, reduz a temperatura na qual a alita se forma em cerca de 200°C abaixo da temperatura de clinquerização. Além disso, a combinação de aditivos aumenta a formação de alita com o benefício adicional de minimizar o teor de CaO livre. Fluorita é o aditivo mais comum para produção de clínquer branco (COLETTA; CLARK, 2015; PUERTAS *et al.*, 1996). Tipos especiais de combustíveis, como óleo ou gás natural, em vez de carvão são usados na fabricação de cimento branco para garantir a brancura (KHATER *et al.*, 2021).

Em média, a energia para produzir clínquer cinza em fornos a seco com pré-aquecedor está na faixa de 750–900 kcal/kg. Considerando um teor de Fe_2O_3 menor que 0,5% em massa, a demanda energética para produção do clínquer branco varia

de 1400 e 1800 kcal/kg (VÁZQUEZ-ACOSTA *et al.*, 2012). A produção de uma tonelada de cimento cinza consome, respectivamente, cerca de 3-5 GJ e 90-150 kWh de energia térmica e eletricidade. Para produção de clínquer branco, pode chegar a 5-6,5 GJ por tonelada (KHATER *et al.*, 2021).

A produção de clínquer branco requer um processo de branqueamento especial que não é necessário na produção de clínquer cinza, o que garante e aumenta a brancura do clínquer, geralmente, o método mais utilizado é o resfriamento rápido do clínquer, realizado em atmosfera com ausência de oxigênio, ou com água, ou com solventes orgânicos (VÁZQUEZ-ACOSTA *et al.*, 2012). Posteriormente, é moído em moinhos especiais que não afetam a coloração final do produto, como por exemplo, moinhos com esferas em cerâmica branca.

Dessa forma, o elevado valor comercial do cimento branco está atrelado a três fatores principais: i) utilização de matérias-primas nobres, ii) elevado gasto energético e iii) processo de branqueamento (resfriamento) que demanda mais energia e insumos, conseqüentemente, maiores as emissões de dióxido relacionadas ao processo de produção, quando comparadas com o cimento Portland cinza.

2.1.2 Compostos anidros e cinética de hidratação

A reação química que acontece entre as matérias primas utilizadas (argila e calcário) no forno, gera quatro compostos básicos do cimento Portland: aluminato tricálcico (C₃A), ferro aluminato tetracálcico (C₄AF), silicato dicálcico (C₂S) e o silicato tricálcico (C₃S). As quantidades variam, respectivamente, entre: 6 a 12%, 6 a 8%, 15 a 30% e 45 a 60% (MEHTA; MONTEIRO, 2014). A quantidade das fases, para cimentos cinzas e brancos, são diferentes, devido as baixas concentrações de óxido de ferro nas matérias-primas (<0,5% em massa) para fabricação do clínquer Portland branco, resultem na ausência ou pequenas quantidades de C₄AF. A Tabela 4 apresenta a quantificação das principais fases de dois cimentos brancos e um cinza e um clínquer cinza.

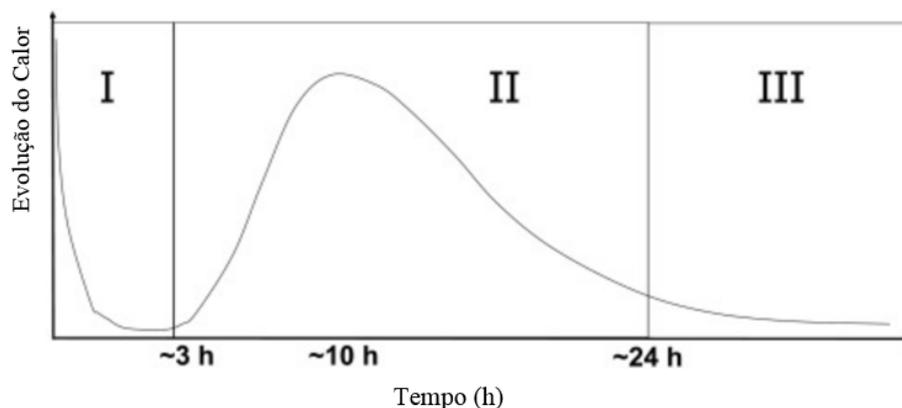
Tabela 4 – Diferenças no percentual das fases de cimentos brancos e cinza e um clínquer Portland cinza.

Conteúdo de fase (% em massa)	Cimento cinza	Cimento branco	Clínquer cinza	Cimento branco
C ₃ S	64,6	65,7	71,1	67
C ₂ S	5,5	23,6	6,2	20
C ₃ A	7,2	5,3	6,6	3,6
C ₄ AF	13,8	-	12,9	-
Referências	(AVET; SCRIVENER, 2020)	(BRIKI <i>et al.</i> , 2021)		(BÉRODIER; MULLER; SCRIVENER, 2020)

A hidratação do cimento Portland é, basicamente, a soma das reações de vários compostos individuais do cimento que ocorrem simultaneamente, quando este entra em contato com a água. Com a adição da água, os compostos do cimento começam a se hidratar, formando novos compostos: silicatos de cálcio hidratados (C-S-H) e hidróxidos de cálcio (CH). Conseqüentemente resultam em produtos com características de pega e endurecimento responsáveis por alterações na estrutura da matéria, variações de energia (calor liberado) e velocidade da reação. Assim, as alterações nas reações de hidratação do cimento são observadas nos primeiros instantes da mistura com a água (MEHTA; MONTEIRO, 2014).

De acordo com Scrivener *et al.* (2019) e Scrivener, Juilland e Monteiro (2015), os mecanismos que governam a hidratação do silicato de cálcio são geralmente discutidos em termos da curva de evolução do calor que é dividida em três períodos principais: I - até o final do período de indução; II – pico principal de hidratação; III - hidratação após o pico principal. Os três períodos são mostrados na Figura 1 em uma curva de evolução do calor.

Figura 1 - Curva típica de evolução de calor.



Fonte: Scrivener, *et al.* (2019).

Período I (~ 3h): a taxa de hidratação inicialmente rápida diminui nos primeiros minutos para permanecer em uma taxa baixa. Nos primeiros minutos da hidratação, acontece o que é conhecido como período de molhagem, no qual ocorre uma grande liberação de energia pela combinação da molhagem exotérmica dos grãos e da dissolução/precipitação dos primeiros compostos da hidratação. Na sequência, ocorre o período de indução, que é caracterizado pela baixa taxa de reações químicas e calor liberado (KUMAR; BISHNOI; SCRIVENER, 2012). Quanto aos mecanismos que governam o período de indução, a teoria geoquímica da dissolução é a mais aceita atualmente. A teoria geoquímica, na qual a taxa de dissolução é simplesmente dependente da subsaturação da solução em relação à fase de dissolução. O CH não precipita durante o período de indução e as concentrações na solução aumentam até que seja atingida uma supersaturação crítica (SCRIVENER, *et al.*, 2019).

Período II (~ 3-24 h): No final do período de indução, o C–S–H e a Portlandita começam precipitar rapidamente. Ocorre o chamado período de aceleração, na qual a taxa de calor aumenta durante várias horas, até atingir um valor máximo (KUMAR; BISHNOI; SCRIVENER, 2012). Esse período está relacionado à nucleação e crescimento heterogêneos de C-S-H na superfície da alita e em outros minerais (BULLARD *et al.*, 2011).

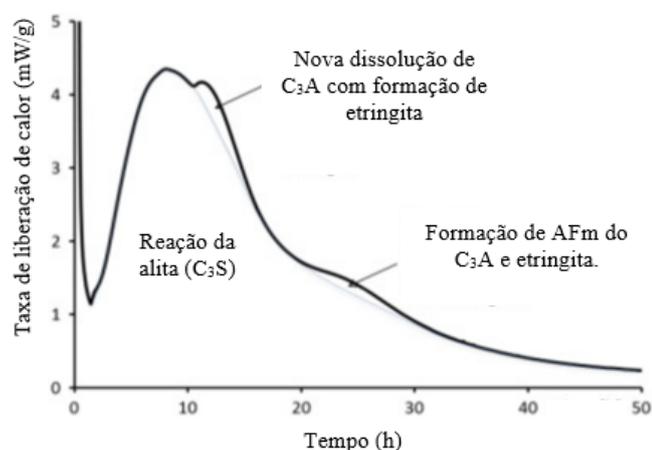
Período III (após 24h): 75% da resistência pode se desenvolver durante esse período. Segundo Berodier e Scrivener (2015), de 1 a 6 dias, a quantidade de hidratação parece ser determinada principalmente pela relação água/cimento ou pelo

espaço disponível para os hidratos de cimento. Após cerca de 6 dias, todos os sistemas parecem ter cinética muito semelhante. Em idades posteriores, a hipótese de preenchimento de espaço foi levantada como o principal mecanismo. Existem duas maneiras (não exclusivas) pelas quais a falta de espaço pode limitar a hidratação, considerando que os hidratos precipitam da solução e, portanto, só podem crescer em espaços cheios de água. O volume de água disponível para a precipitação está esgotado ou os poros restantes cheios de água são menores e um tamanho de poro crítico para a precipitação (SCRIVENER; JUILLAND; MONTEIRO, 2015).

Em sistemas contendo a fase aluminato, a inibição precoce da reação de C_3A na presença de gipsita não pôde ser atribuída diretamente à presença de um revestimento superficial de etringita. Um mecanismo mais provável para a desaceleração da reação da fase aluminato é a absorção de íons sulfato nos locais de dissolução reativa (SCRIVENER, *et al.*, 2019).

A Figura 2 apresenta o perfil de uma curva de calorimetria do cimento Portland. São identificados três diferentes picos de liberação de calor. O primeiro corresponde à reação do C_3S e formação de C-S-H e hidróxido de cálcio. O segundo corresponde à nova dissolução do C_3A e formação de etringita, depois da exaustão da gipsita. O terceiro e último pico, corresponde à conversão da etringita (AFt) em monossulfato (AFm). Após o esgotamento do sulfato, a concentração de íons aluminato aumenta devido à nova dissolução do C_3A e C_4AF . A etringita torna-se instável e gradualmente é convertida em monossulfato, fase esta mais estável (SCRIVENER; JUILLAND; MONTEIRO, 2015).

Figura 2 - Curva de calorimetria do cimento Portland.



Fonte: Adaptado de Bullard *et al.* (2011).

2.2 CIMENTOS TERNÁRIOS

A substituição parcial do MCSs permite a redução do impacto ambiental da produção de cimento sem reduzir a facilidade de uso e versatilidade do cimento. A maioria dos cimentos produzidos nos países, são compostos com MCSs, como a cinza volante, a escória de alto forno e o fíler calcário. Infelizmente, os suprimentos dos MCSs mais amplamente usados (escória e cinzas volantes) são limitados a cerca de 20% da produção de cimento, e os materiais mais adequados já são usados como materiais cimentícios (SCRIVENER *et al.*, 2019). Dessa forma, devido a ampla disponibilidade, as argilas e o calcário, são materiais que já estão sendo utilizados para produção de cimentos ternários. Devido a sinergia entre o clínquer, argila calcinada e calcário, percentuais mais altos de substituição são possíveis com os sistemas LC³, identificado como a tecnologia mais promissora – considerando os materiais constituintes - para a redução das emissões de CO₂ relacionadas a indústria do cimento.

Durante a ativação térmica de argilas cruas, tem-se a formação de metacaulim que garante a reatividade de argilas caulínicas calcinadas. O metacaulim reage como material pozolânico, com a portlandita, água e sulfato para formar as fases do C-A-S-H, etringita e monosulfoaluminato (SILVA, A. S. *et al.*, 2014). Quando o calcário é adicionado ao cimento Portland, a calcita reage com o C₃A do clínquer para formar fases hemi e monocarboaluminato. A formação de carboaluminato evita a conversão de etringita em monossulfato resultando em uma microestrutura densa, o que permite maior substituição de clínquer no LC³, sem comprometer o desempenho mecânico.

A composição comumente utilizada para o LC³ com clínquer cinza são 50, 30, 15 e 5% de clínquer, argila calcinada, fíler calcário e gipsita, respectivamente. Segundo Shubhangi *et al.* (2020), alguns fatores como a composição do clínquer, o conteúdo de caulinita, a pureza do calcário, a proporção de argila calcinada para calcário e o conteúdo de gipsita são parâmetros que podem ser variados ao decidir a composição da mistura de cimentos ternários. Os autores destacam que é um desafio determinar a composição de mistura ideal para um conjunto específico de matérias-primas, uma vez que essas reações sinérgicas são vitais para o desenvolvimento da microestrutura em sistemas LC³.

2.1.1 Argilas calcinadas e fíleres calcários

Geralmente argilas se tornam reativas por meio da ativação térmica, com valores mais pronunciados na faixa de temperatura 700-800 °C (CASSAGNABÈRE *et al.*, 2013), abaixo das temperaturas de cristalização (SKIBSTED; SNELLINGS, 2019). A Figura 3 mostra a seqüência de transformação térmica para uma argila natural. O metacaulim (MK), $Al_2Si_2O_7$, é obtido através da calcinação da argila caulinítica. Argilas com uma proporção significativa de caulinita provaram ser altamente pozolânicas se calcinadas entre cerca de 700 e 850 °C (FERNANDEZ; MARTIRENA; SCRIVENER, 2011). A maior reatividade das argilas cauliníticas tem sido atribuída à fácil remoção das moléculas de água de sua estrutura em comparação com a ilita e a montmorilonita. A remoção dessa água quebra a estrutura cristalina da argila, tornando-a passível de dissolução em condições alcalinas. Essa água é geralmente removida pelo aquecimento da argila a temperaturas acima de 700 °C e abaixo de 900 °C para evitar a sinterização e recristalização, respectivamente (FERNANDEZ; MARTIRENA; SCRIVENER, 2011; SHARMA *et al.*, 2021b).

No diagrama apresentado na Figura 3, observa-se que o tratamento térmico às baixas temperaturas resulta na desidratação pela remoção de água entre as camadas. Após, há um processo progressivo de desidroxilação, com a remoção dos grupos hidroxila, e o colapso das camadas, formando uma estrutura amorfa.

Figura 3 - Diferentes estágios no tratamento térmico de minerais argilosos.



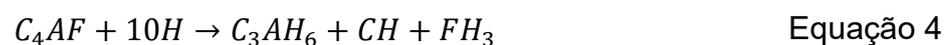
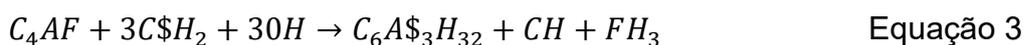
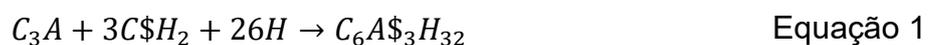
Fonte: Skibsted e Snellings (2019).

O fíler calcário é um material de substituição do cimento com baixo preço, alta disponibilidade e baixo consumo de energia durante sua moagem (dispensa tratamento térmico), conforme reportado por Scrivener et al. (2019). Ainda, seu uso possibilita o ajuste da distribuição granulométrica de componentes cimentícios para melhorar a trabalhabilidade e aumento da resistência em idades precoces. Ademais, Zajac *et al.* (2014), destacam a importância do calcário em promover a hidratação do clínquer ao fornecer uma superfície adequada para nucleação de hidratos (efeito fíler) e contribuir para reações de hidratação na presença de aluminatos.

Ouyang *et al.* (2017), comparando a afinidade das superfícies de cimento Portland comum, pó de quartzo finamente moído e calcário em relação à nucleação de C-S-H, também descrevem uma densidade maior de núcleos C-S-H gerada na superfície do calcário após um curto período de hidratação. O calcário tem uma relação mais forte para os íons Ca^{2+} do que o pó de quartzo e cimento Portland comum. Os íons de Ca^{2+} são adsorvidos à superfície da calcita por mecanismos doadores-receptores e sua baixa mobilidade facilita a supersaturação da solução e, como consequência, forma inúmeros núcleos estáveis, seguido pelo crescimento de C-S-H em partículas macroscópicas. Este efeito também foi observado por Oey *et al.* (2013).

2.1.2 Produtos formados e cinética de hidratação

Shubhangi et al. (2020), relatam de forma objetiva as reações em um sistema LC³. Para melhor compreender os mecanismos que governam as reações, são apresentadas na sequência cinco equações principais.

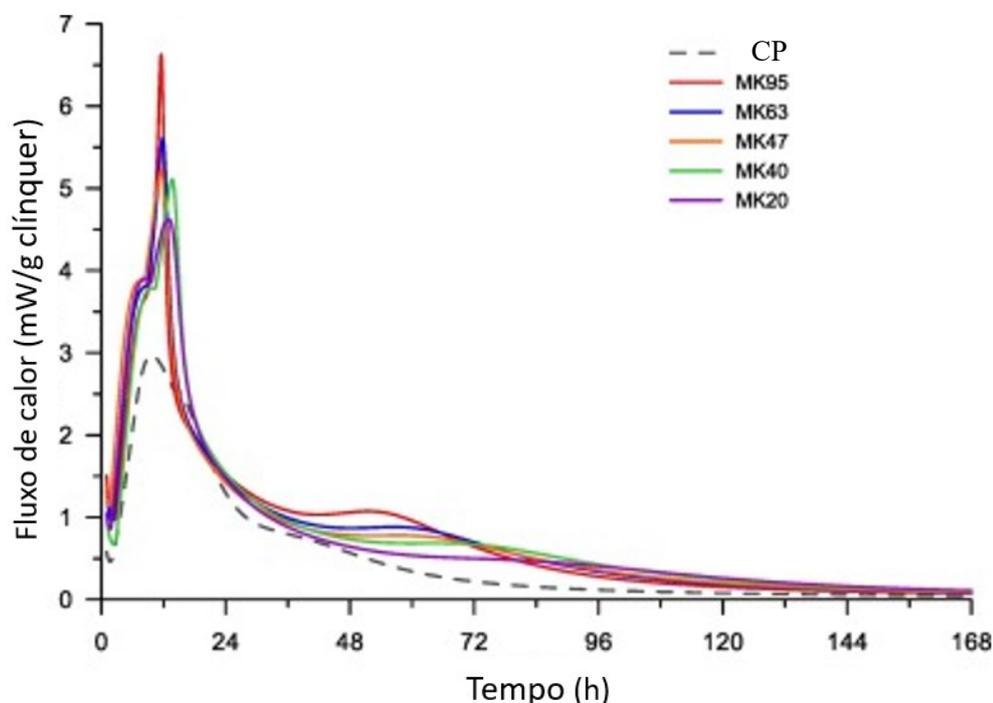


Os autores relatam que, a fase de aluminato reage com o gipsita para formar etringita (Equação 1). Qualquer aluminato remanescente irá reagir com água para

formar hidrogarnet (C_3AH_6) como um produto intermediário antes de se converter em uma fase de carboaluminato (Equação 2). Segundo Krishnan, Emmanuel e Bishnoi (2019), observaram que geralmente o aluminato do clínquer é suficiente para consumir completamente a gipsita presente nos diferentes sistemas (os teores inclusos de sulfato é inferior ao necessário para formar o máximo de etringita), inclusive em LC³. No entanto, se o aluminato for totalmente consumido antes que a gipsita esteja totalmente exaurida, o sulfato restante reagirá com a ferrita (caso contenha) para produzir etringita adicional, hidróxido ferroso e portlandita (Equação 3). A ferrita restante, então, reagirá com a água (Equação 4). Por fim, a conversão do hidrogarnet em fases de carboaluminato é, portanto, modelada na Equação 5. A transformação de hidrogarnet em carboaluminatos cessa quando o CH ou carbonato de cálcio ($C\bar{C}$) forem exauridos (SHUBHANGI et al., 2020).

Na Figura 4 é possível observar curvas calorimétricas típicas de um sistema LC³ com argilas com diferentes teores de caulinita (sem adição extra de gipsita) e de uma mistura de referência com 100% cimento Portland comum (CP).

Figura 4 - Curvas de fluxo de calor de sistemas LC³ com argilas com diferentes percentuais de caulinita, sem gipsita adicional incorporada ao sistema.



Fonte: Zunino e Scrivener (2021).

Com os resultados obtidos, apresentados na Figura 4, Zunino e Scrivener (2021) relatam que o primeiro pico (C_3S) ocorre após o final do período de indução; está associado a uma rápida dissolução do C_3S e precipitação de C-(A)-S-H. O sulfato será absorvido neste C-A-(S)-H. A etringita também continua a se formar lentamente durante esse período. O pico de alita das misturas LC³ é intensificado em comparação com CP devido ao efeito fíler do calcário e do metacaulim, conforme reportado por Antoni et al. (2012). Conseqüentemente, os teores de sulfato em LC³ devem ser ajustados de modo que o pico dos aluminatos ocorra após o pico dos silicatos, quando o sulfato se esgota. O segundo pico corresponde à rápida dissolução do C_3A e precipitação da etringita a partir da dessorção do sulfato do C-(A)-S-H (QUENNOZ; SCRIVENER, 2013). Ainda, um terceiro pico de hidratação é observado nos sistemas LC³, entre 48 e 72 horas de hidratação. Este terceiro pico de hidratação é significativamente maior do que o observado em CP após o pico de aluminato, que normalmente está associado à formação de fases de AFm.

A ocorrência precoce do pico de aluminato tem sido associada ao menor desenvolvimento de resistência em longo prazo, portanto, é desejável ajustar a quantidade de sulfato de modo que esse pico ocorra pelo menos 1 h após o pico de silicato. No item 2.3, a influência dos sulfatos em sistemas LC³ será aprofundada.

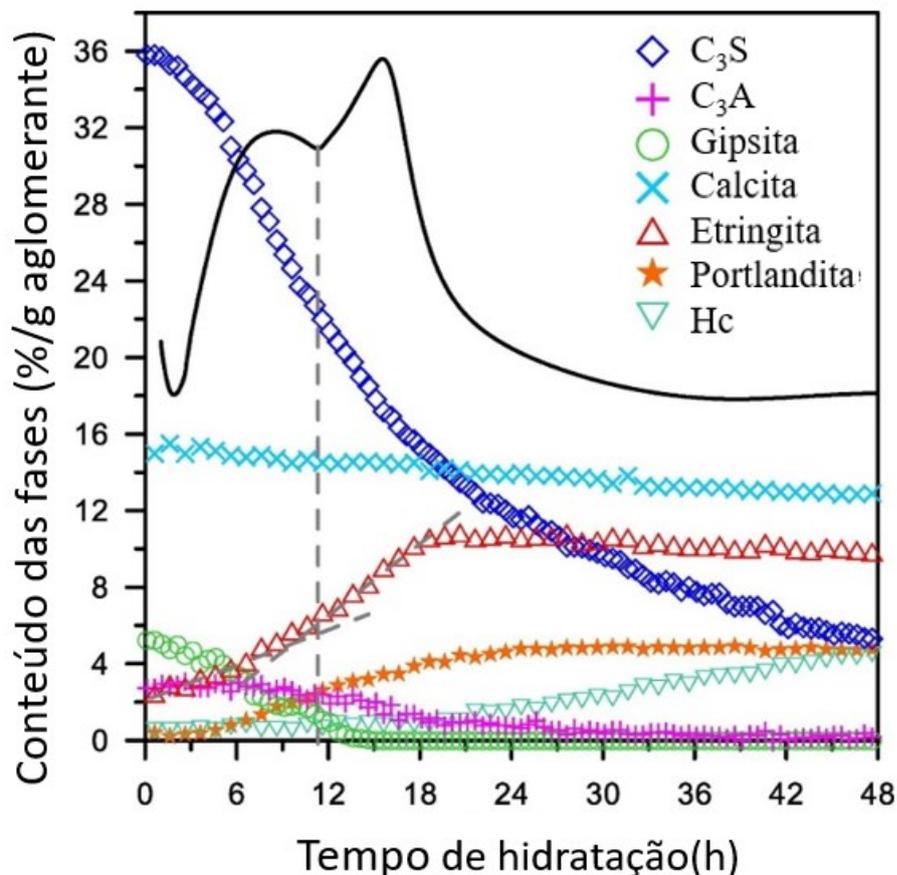
Em todos os sistemas LC³, há aceleração e intensificação do pico silicato (ver Figura 4) devido ao aumento da taxa de cisalhamento entre as partículas e a superfície proporcionada pela adição de calcário e metacaulim conforme verificado por Berodier e Scrivener (2014). Zunino e Scrivener (2019), relatam que os efeitos dos MCSs no pico dos aluminatos são explicados principalmente pela área superficial do material, ao invés de sua composição química (teor de alumínio), considerando que o efeito fíler influencia a hidratação, acelerando a hidratação do C_3S e, conseqüentemente, a taxa de precipitação de C-S-H pode estar relacionado à aceleração do pico de aluminato (BERODIER; SCRIVENER, 2014).

Zunino e Scrivener (2019) relacionaram os resultados de DRX *in-situ* com os resultados de curvas calorimétricas para sistemas LC³, conforme Figura 5. A linha sólida indica a curva de fluxo de calor e a linha tracejada indica o início do pico dos aluminatos. Os autores, com base nos resultados apresentados nesta figura, relataram que a fase principal formada durante o pico de aluminato é etringita, que foi detectada desde o início da reação. Avet e Scrivener (2018), observaram que

a quantidade de metacaulim não influencia o teor de etringita em sistemas LC³, sendo determinada pelo teor de sulfato adicionado. Por fim, após atingir a quantidade máxima de etringita, forma-se hemicarboaluminato (Hc). A influência dos carboaluminatos na resistência à compressão e porosidade são apresentados no item 2.1.4.

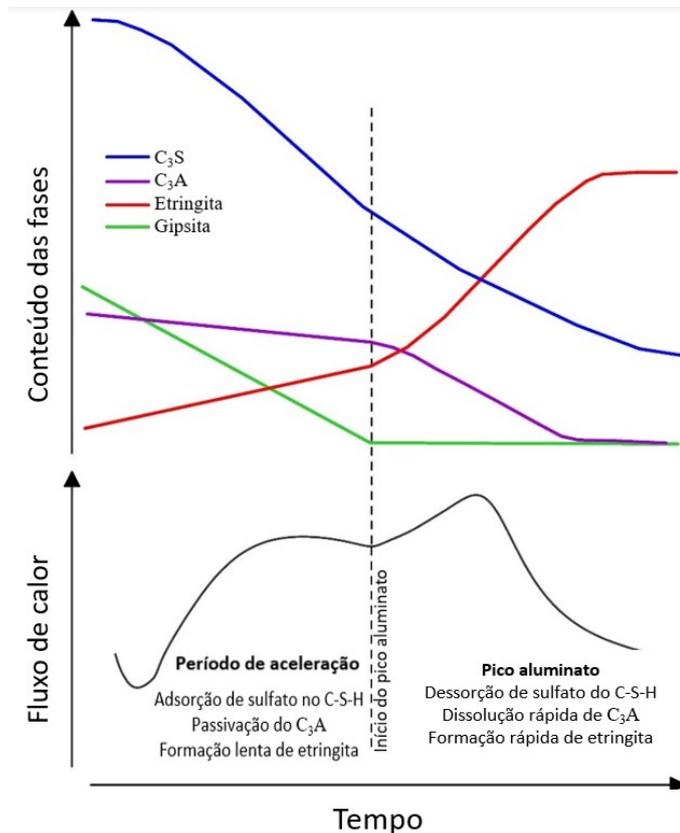
Por fim, Zunino e Scrivener (2019) apresentaram esquematicamente os mecanismos por trás do balanço de sulfato em cimentos LC³, considerando a contribuição do efeito fíler e a adsorção do sulfato no C-S-H. O diagrama proposto é apresentado na Figura 6.

Figura 5 - Resultados de DRX *in-situ* mostrando o conteúdo das fases principais que participam da reação durante as primeiras 48 h de hidratação para LC³-50-MK95.



Fonte: Zunino e Scrivener (2019).

Figura 6 - Diagrama do mecanismo proposto por Zunino e Scrivener (2019) para LC³ envolvendo a adsorção de sulfato do C-S-H durante o período de aceleração. Montagem de fase esperada (parte superior) e perfil de fluxo de calor (parte inferior).



Fonte: Zunino e Scrivener (2019).

2.1.3 Propriedades reológicas

Segundo Cassagnabère et al. (2013), a adição de argilas calcinadas aumenta muito a demanda de água devido à alta finura (causada pela estrutura em forma de folha) e distribuição granulométrica uniforme. Da mesma forma, estas propriedades reduzem a trabalhabilidade de misturas cimentícias, conforme reportado por Santos et al. (2017), limitando a quantidade máxima de substituição. Por outro lado, Krishnan e Bishnoi (2020), relataram que há muitos trabalhos que observaram a redução na demanda de água e melhor comportamento reológico, em cimentos com incorporação de fíler calcário. Dessa forma, os autores acreditam que calcário e argila são a combinação perfeita para produção de cimentos ternários com altos níveis de substituição de clínquer.

Muzenda *et al.* (2020), avaliaram a influência da argila calcinada (Cc) e fíler calcário (L) nas propriedades reológicas de misturas binárias (efeito isolado da Cc e L) e misturas ternárias (efeito combinado dos materiais). O teor de gipsita foi fixado em 5%. As proporções de argila calcinada para calcário foi de 2:1. A relação a/agl. foi de 0,45 e não foi utilizado aditivo superplastificante. Ao analisarem os resultados de tensão de escoamento estática (τ_0) nos tempos de repouso (2, 30 e 60 min), conforme mostrado na Figura 7, os autores reportaram que ocorreu expressivo aumento (+15x) na tensão de escoamento estática da REF para C50/Cc30/ L15¹, com a τ_0 de C50/CC30/L15.

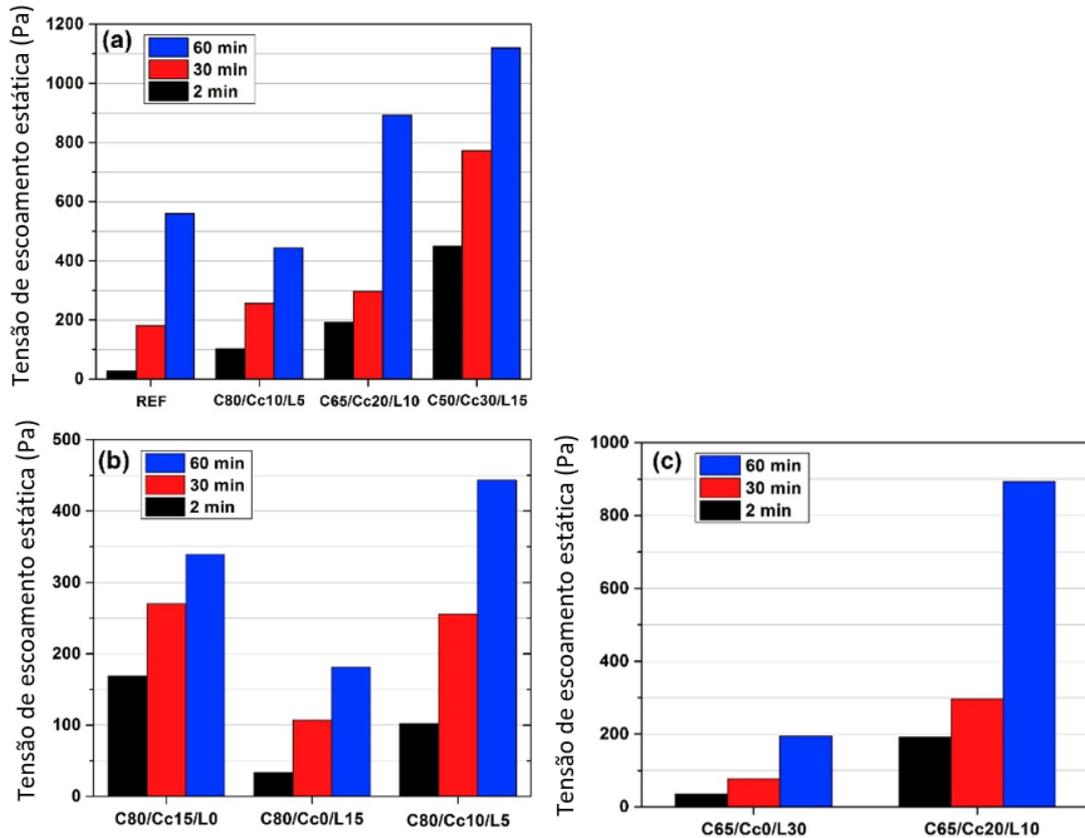
A τ_0 aumentou com o tempo de repouso para todas as amostras, mas em taxas diferentes, o que reflete os diferentes mecanismos de funcionamento de cada sistema. Segundo os autores, esse comportamento se deve a alguns fatores:

- a) o aumento de substituição de clínquer pela argila calcinada e calcário (menos reativos em relação ao clínquer) para amostras LC³ resulta em um efeito de diluição que leva a um aumento de τ_0 relativamente menor com o tempo de repouso em comparação com à REF.
- b) o efeito combinado da argila calcinada e do fíler calcário na hidratação do cimento é diferente e substituí a cinética de hidratação quando os MCSs são empregados separadamente. Os autores ressaltam ainda que o calcário também afeta moderadamente o aumento da τ_0 ao longo do tempo devido aos processos de dissolução-precipitação que levam à formação de ligações entre os grãos.
- c) diferença nas formas das partículas do calcário e da argila calcinada. O calcário tem uma forma mais esférica que favorece a rolagem das partículas na pasta (redução do atrito) e, portanto, aumenta a fluidez, enquanto a argila calcinada tem uma estrutura em camadas que contribui para sua alta demanda de água.

Dessa forma, os autores concluíram que o calcário reduz significativamente a τ_0 , enquanto a argila calcinada tem um efeito oposto.

¹ Em Cx Ccy Lz, as letras x, y e z representam, respectivamente, o percentual de clínquer, argila calcinada e fíler calcário.

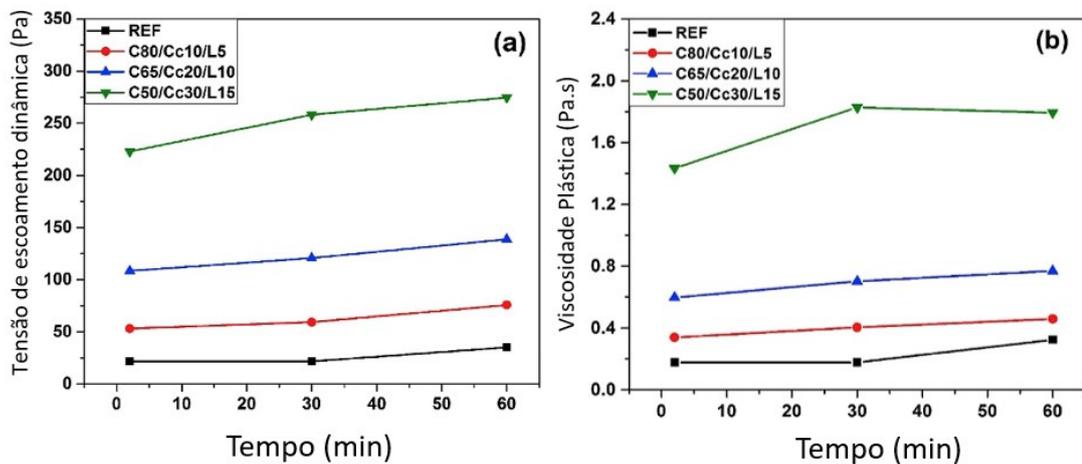
Figura 7 - Variação da tensão de escoamento estático com o tempo de repouso, a) comparação do efeito combinado da argila calcinada e filer calcário (b) 80% em peso de substituição e (c) 65% em peso de substituição de clínquer.



Fonte: Muzenda *et al.* (2020).

Os autores também avaliaram a tensão de escoamento dinâmica (TED) e a viscosidade plástica (VP), conforme mostrado na Figura 8.

Figura 8 - (a) Tensão de escoamento dinâmica e b) viscosidade plástica ao longo do tempo.



Fonte: Muzenda *et al.* (2020).

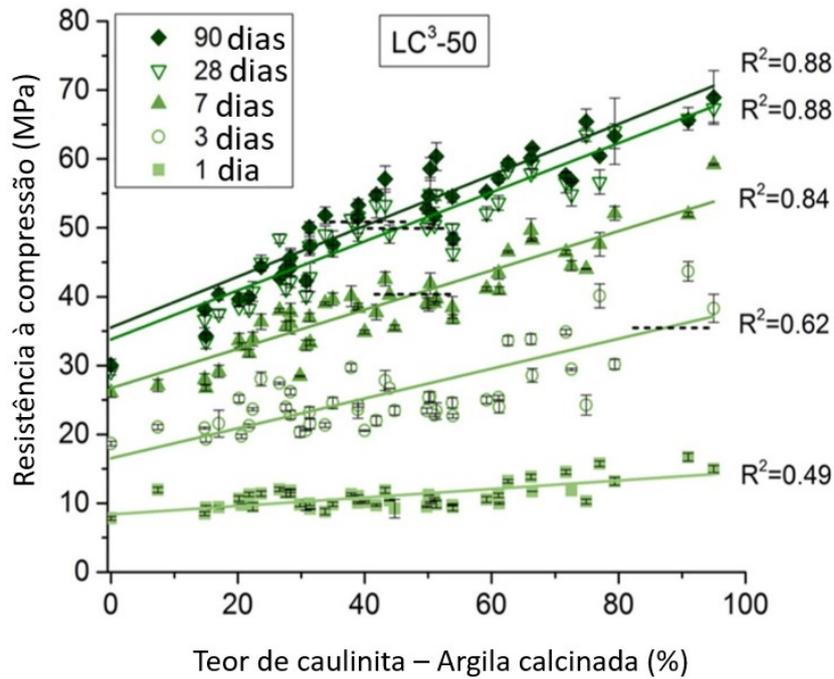
Os resultados apresentados na Figura 8 mostram que a TED e a VP aumentam com o aumento do conteúdo de MCSs e ao longo do tempo. Os autores relatam que as argilas são bem conhecidas por atuarem como modificadores de viscosidade para aumentar a força de floculação, portanto, espera-se que um aumento no teor de argila calcinada aumente tanto o TED quanto a VP. Em sistemas LC³, embora o calcário possa atuar como um enchimento para aumentar a viscosidade em certos níveis de substituição, basicamente, as argilas calcinadas governam tanto a TED como a VP.

2.1.4 Porosidade e resistência à compressão

O uso de materiais cimentícios suplementares é conhecido por influenciar o processo de reação desde a idade precoce e, portanto, altera o desenvolvimento da microestrutura. O efeito pode variar dependendo da taxa de dissolução e da quantidade dos materiais de substituição (HAHA; DE WEERDT; LOTHENBACH, 2010).

Scrivener, et al. (2018), relatam que estudos tem mostrado que um teor de caulinita de apenas 40% em uma mistura de LC³-50 é suficiente para fornecer propriedades mecânicas comparáveis ao cimento Portland comum aos 7 dias. Os autores mostraram um estudo realizado com 46 argilas que continham diferentes teores de caulinita, para argamassas moldadas com a/agl. 0,5 e proporção de areia para cimento igual a 3. Os resultados são apresentados na Figura 9. Segundo os autores, materiais secundários presentes nas argilas como quartzo, outros minerais de argila e óxidos de ferro não tem muito impacto na resistência à compressão.

Figura 9 - Impacto do teor de caulinita na resistência da argamassa para misturas com 50% de clínquer moído, 30% de argila calcinada, 15% de calcário e 5% de gipsita.



Fonte: Scrivener et al. (2018).

Antoni *et al.* (2012), relataram que durante a hidratação do cimento, a fase de metacaulim reage com portlandita, água e/ou sulfatos para formar C-(A)-S-H, etringita, AFm-monossulfoaluminato e/ou estratlingita. Avet *et al.* (2016), também concluíram que quando o clínquer é substituído por uma combinação de argila calcinada e calcário, o calcário pode reagir com o aluminato adicional fornecido pelo metacaulim e portlandita para formar hemi e monocarboaluminatos (AVET *et al.*, 2016).

Antoni *et al.* (2012), produziram duas misturas com 30% e 15% de substituição de clínquer por argila calcinada e fíler calcário (misturas binárias), respectivamente, para avaliação dos efeitos individuais de cada material. Ainda, uma mistura de referência com CP (OPC) e uma ternária contendo 30% e 15% de argila calcinada e clínquer respectivamente para avaliação da interação desses dois materiais na matriz cimentícia, conforme apresentado na Tabela 5. Outras misturas também foram produzidas, mas não serão aqui abordadas.

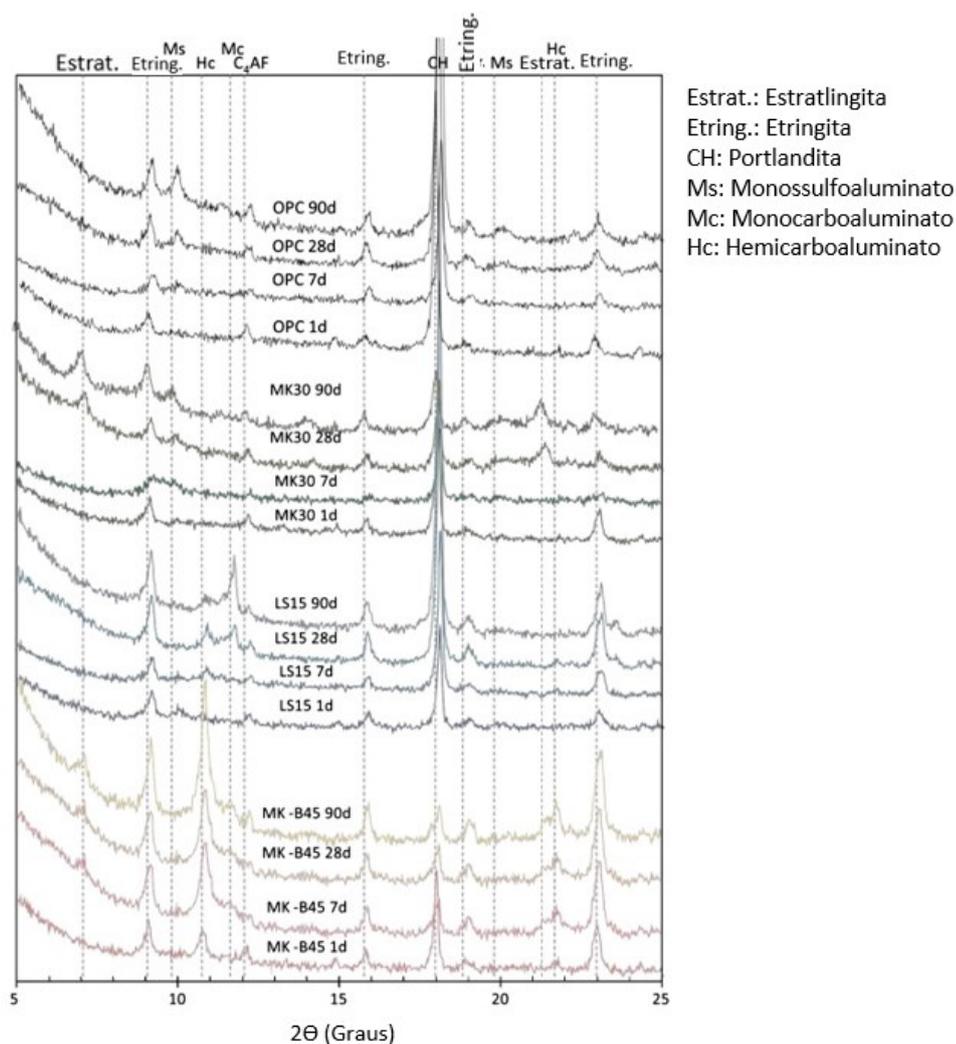
Tabela 5 - Misturas desenvolvidas para avaliar a sinergia entre o fíler calcário e o metacaulim (% em massa).

	Cimento+gipsita	Calcário	Metacaulim	a/agl.
OPC	100	-	-	0,5
LS15	85	15	-	0,5
MK30	70	-	30	0,5
MK-B45	55	15	30	0,5

Fonte: Adaptado de Antoni et al. (2012).

Os resultados da análise de DRX e de resistência a compressão, para as composições apresentadas na Tabela 5 são apresentados nas Figura 10 e Figura 12, respectivamente,

Figura 10 - Padrões de DRX para OPC, MK30, LS15 e MK-B45 em 1, 7, 28 e 90 dias.

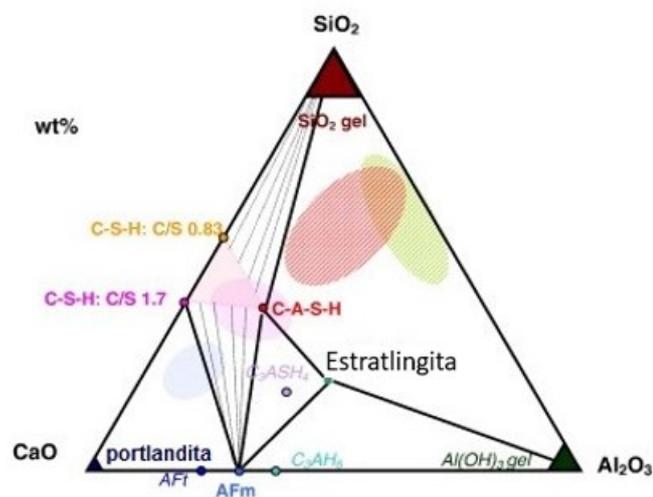


Fonte: Antoni et al. (2012).

Em análise a Figura 10, é possível observar que enquanto o REF forma etringita (Etring.) e monossulfoaluminato (Ms) hidratado, a adição de MK leva à formação de estratlingita (Estrat.) e redução do pico da portlandita (CH). Com a adição de calcário em ambos os sistemas LS15 e MK-B45, a formação de hemicarboaluminato (Hc) e posteriormente monocarboaluminato (Mc) são observados. Ainda, os resultados das análises de DRX mostram que o carbonato de cálcio reage com os aluminatos no metacaulim, formando quantidades significativas de hemicarboaluminato e, em menor extensão, monocarboaluminato a partir de 1 dia.

A formação/detecção de estratlingita é considerada um indicador chave nesses sistemas, uma vez que a ocorrência de estratlingita representa o cruzamento de um limite de fase no diagrama de fase ternário (ver Figura 11), que coincide, teoricamente, com o esgotamento da portlandita.

Figura 11 - Fases hidratadas no sistema $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$.

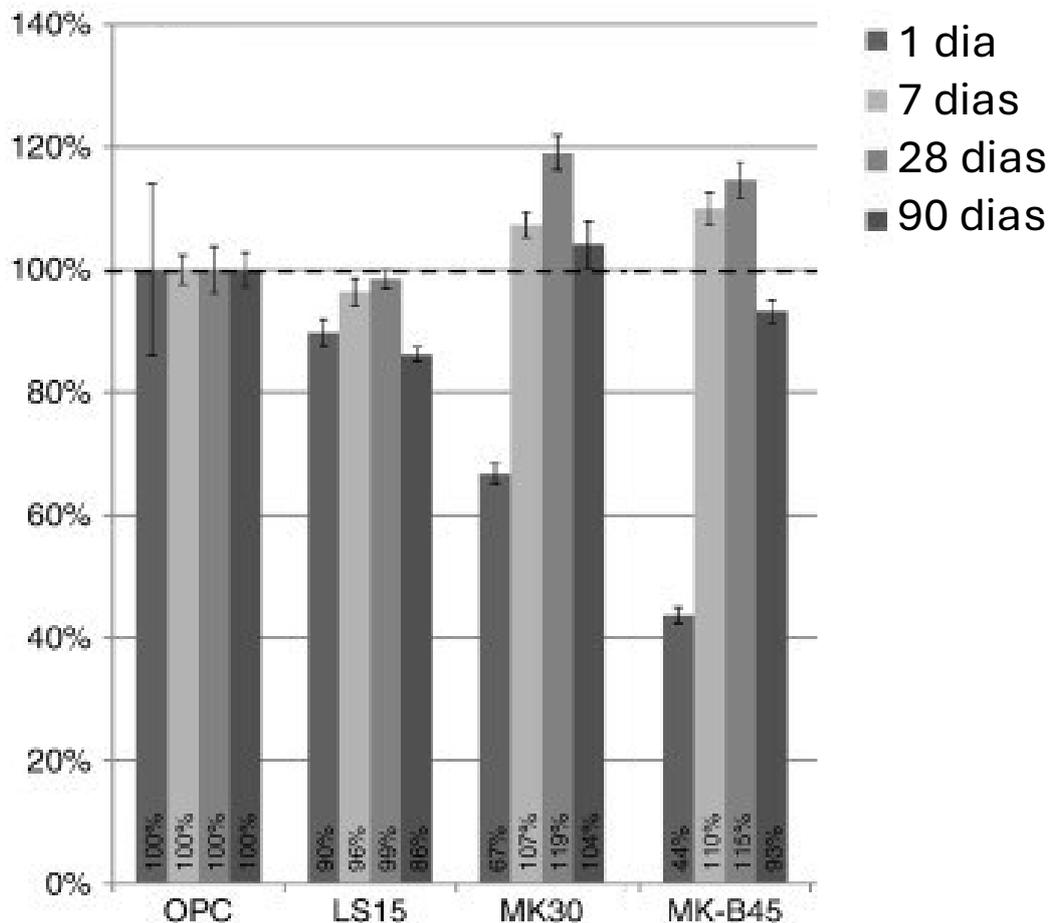


Fonte: Lothenbach, Scrivener e Hooton (2011).

Na Figura 12, são apresentados os resultados de resistência à compressão para as misturas realizadas em argamassas, normalizadas para a mistura REF. Para a LS15, tem uma pequena queda com 1 dia, e posteriormente, parcialmente se recupera devido a formação de Hc e Mc (em menor quantidade se compararmos com MK-B45 – ver Figura 10). É possível observar que nas primeiras idades, a resistência à compressão das misturas com MK são inferiores a mistura de referência, principalmente na MK-B45 que possui o maior percentual de substituição. Porém, a partir aos 7 dias, as misturas superam a REF, devido a combinação da formação

expressiva de Hc e Mc e da atividade pozolânica do MK que consome o CH (Figura 10) para formação de novos hidratos, aumentando a resistência com o tempo.

Figura 12 - Resistência à compressão das misturas normalizada para a resistência da mistura referência em 1, 7, 28 e 90 dias.

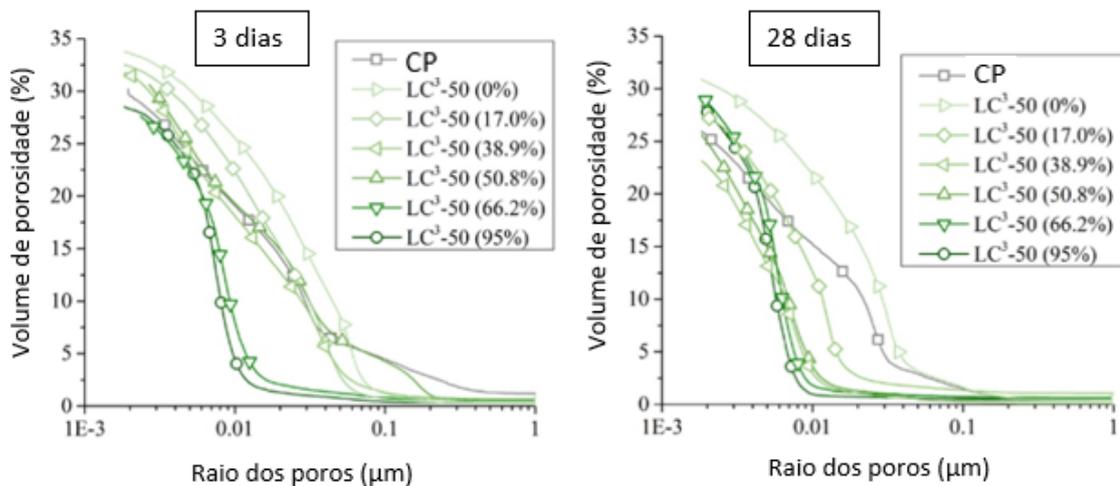


Fonte: Adaptado de Antoni *et al.* (2012).

As fases presentes nos cimentos LC³ são as mesmas que as presentes nos cimentos combinados atualmente amplamente utilizados na prática. No entanto, existe um grau muito alto de refinamento dos poros. O limiar de poro observado no ensaio de porosimetria de intrusão de mercúrio (MIP) indica o tamanho dos poros conectados através do material. Segundo Scrivener *et al.* (2018a) a cinética de refinamento dos poros depende do conteúdo original de caulinita da argila calcinada. Com base nos resultados apresentados Figura 13, os autores relatam que em misturas LC³-50, argilas calcinadas com um alto teor de caulinita (maior que 65%) dão um raio de poro crítico cerca de 10 nm já em 3 dias. Aos 28 dias argilas calcinadas com um teor de caulinita de até 40% fornecem uma estrutura de poros bem

refinada. Realmente, analisando a Figura 13, aos 28 dias, todas as pastas de cimento produzidas com argilas calcinadas têm uma estrutura de poros mais refinada que as pastas feitas com cimento Portland comum, mesmo aquelas argilas com baixo teor de caulinita.

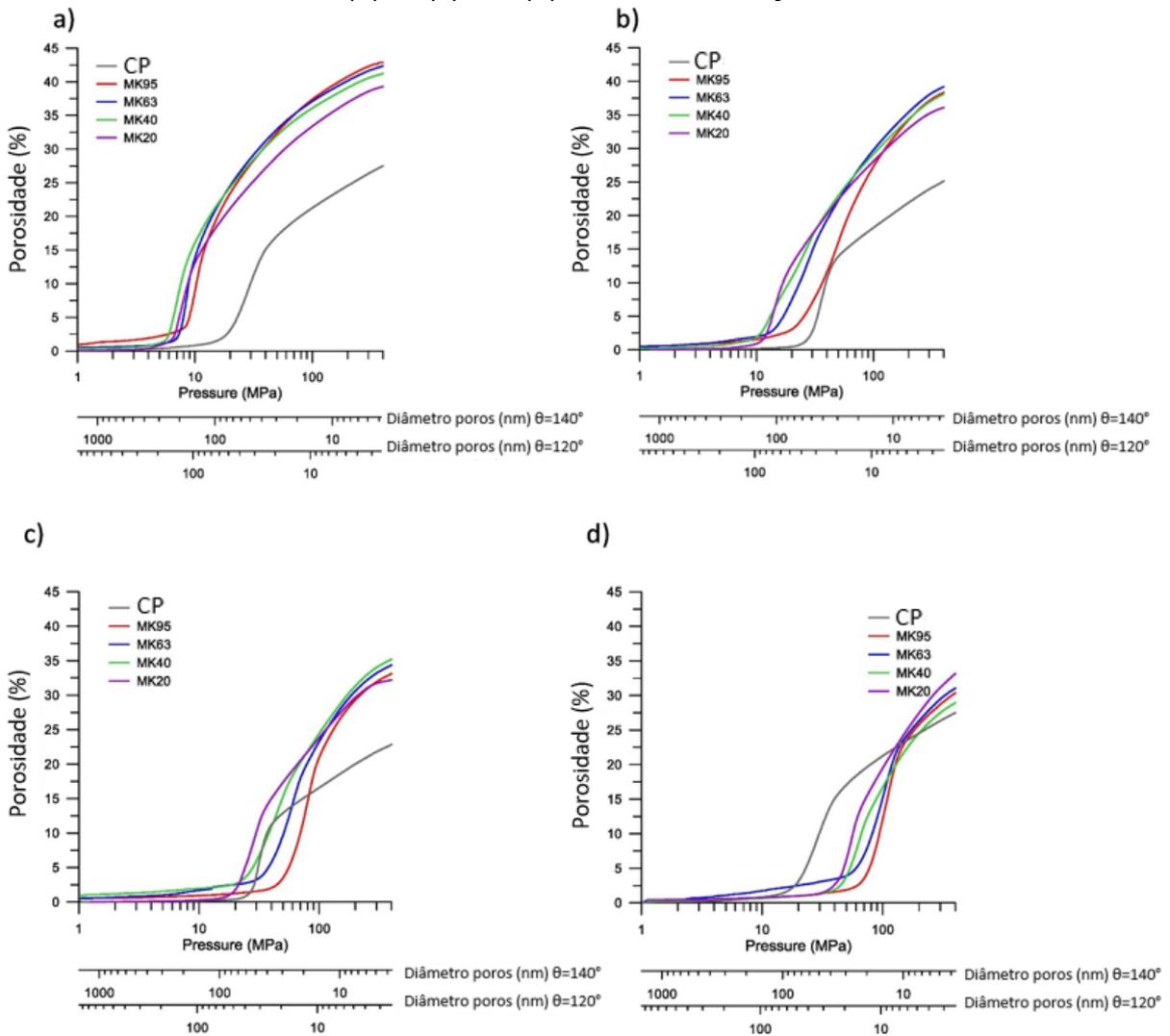
Figura 13 - Refinamento de poros para diferentes argilas com diferentes teores de caulinita. LC³-50 e relação a/agl. 0,4. Porosidade total versus pressão aplicada medida por MIP em sistemas OPC e LC³ após 1 (a) e 28 (b) dias de hidratação.



Fonte: Scrivener *et al.* (2018a).

Zunino e Scrivener (2021) também avaliaram a porosidade para sistemas LC³ com argilas com diferentes teores de caulinita. Os resultados são apresentados na Figura 14. Os autores observaram que em 1 dia, o tamanho crítico de entrada de poro de todos os sistemas LC³ é semelhante e significativamente maior do que CP. Aos 2 dias, a entrada de poro crítico do sistema MK95 foi significativamente reduzida, devido a uma formação anterior de Hc e Mc neste sistema. Aos 7 dias todos os sistemas exibem um tamanho de entrada de poro crítico menor em comparação com OPC. O refinamento do MK95 é marginal entre 3 e 7 dias, enquanto os outros sistemas evoluem significativamente.

Figura 14 - Porosidade total versus pressão aplicada medida por MIP em sistemas CP e LC³ com argilas com diferentes teores de caulinita após 1 (a), 2 (b), 3 (c) e 7 (d) dias de hidratação.



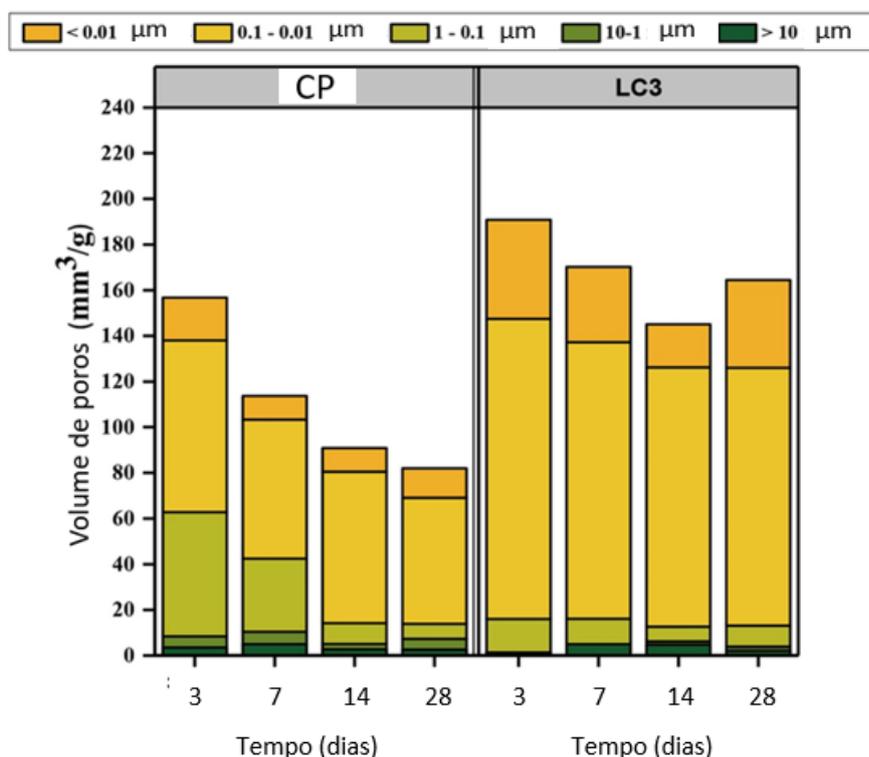
Fonte: Zunino e Scrivener (2021).

Com base nos resultados apresentados na Figura 15, os autores relataram que o volume total de poros diminui com o período de hidratação devido à diminuição contínua do espaço dos poros com a hidratação. A redução da porosidade total acessível deve-se à densificação da microestrutura. O mecanismo de densificação teve um efeito mais significativo na estrutura dos poros com a adição de MCSs, pois a maior parte da reação do clínquer ocorreu principalmente nas primeiras idades, e a presença da argila pozolânica levou a uma redução do espaço dos poros levando a uma queda na conectividade entre os espaços dos poros. Os resultados mostram que após quase 7 dias, a redução no tamanho de poro crítico é sustentada, indicando que a argila calcinada começa a

alterar a microestrutura, devido a atividade pozolânica, uma vez que portlandita é disponibilizado a partir da hidratação do clínquer.

Por fim, os autores concluíram que o sistema LC³ mostrou uma: i) maior redução no tamanho de poro crítico em uma idade precoce e ii) maior volume total de poro intruído, em relação ao CP, devido as melhores características de hidratação do sistema LC³, principalmente, relacionadas a maior formação de Hc e Mc.

Figura 15 - Mudança nos tamanhos dos poros dos sistemas OPC e LC³ em até 28 dias.



Fonte: Adaptado de Zunino e Scrivener (2021).

2.3 OTIMIZAÇÃO DE SULFATOS

O sulfato de cálcio é adicionado ao clínquer, durante a moagem, para controlar a reação da fase aluminato. Esta adição é geralmente referida como gipsita que é um mineral de sulfato transparente ou translúcido composto de sulfato de cálcio, encontrado e extraído principalmente de depósitos sedimentares. A forma usual de gipsita na natureza é dihidrato ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), mais raramente anidrita (CaSO_4), mas hemihidrato ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$) é extremamente incomum devido ao seu caráter instável (MOHAMMED; SAFIULLAH, 2018). Andrade Neto, De La Torre e Kirchheim

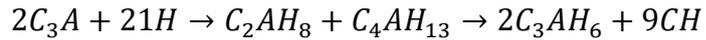
(2021), relatam que o sulfato de cálcio é adicionado para controlar a hidratação do C_3A , para evitar a pega instantânea e prolongar o período em que as misturas apresentam fluidez e trabalhabilidade. No momento em que o sulfato da solução é esgotado, começa a hidratação do C_3A . A quantidade de sulfato necessária deve ser suficiente para atrasar a hidratação do C_3A até após o pico principal de hidratação (C_3S). Caso contrário, a hidratação do C_3S é prejudicada, reduzindo o desempenho mecânico em idades precoces. Por fim, os autores destacam, que se muito sulfato de cálcio for adicionado, o desempenho mecânico é prejudicado. Além disso, o aumento do teor de sulfato, acima do teor ideal, pode levar a problemas de durabilidade devido à formação de etringita tardia, principalmente em cimentos submetidos a altas temperaturas de cura.

Os cimentos de argila calcinada e calcário são uma das alternativas promissoras para cimentos sustentáveis de alto desempenho. O LC^3 incorpora quantidades significativas de metacaulim, uma fase reativa de aluminossilicato. Foi observado que o LC^3 requer uma quantidade maior de gipsita em relação ao CP para obter a maior resistência à compressão nas primeiras 24 horas. Caso não seja realizado o ajuste de sulfatos, o pico do aluminato pode ocorrer antes do pico da alita, que conseqüentemente torna-se menor e mais largo. Aumentando a quantidade de gipsita o pico de aluminato é deslocado para tempos posteriores, recuperando o pico C_3S (ZUNINO; SCRIVENER, 2019).

2.3.1 Efeitos dos sulfatos na hidratação do cimento Portland

A gipsita é um componente indispensável na fabricação de cimento, sendo utilizado principalmente para regular o tempo de pega do cimento e evitar a pega instantânea, devido à alta reatividade do aluminato tricálcico (C_3A) com a água. Sem gipsita no cimento, ele pode se dissolver rapidamente em água levando a uma fase intermediária de hidratos de aluminato de cálcio hexagonal (C_2AH_8 , C_4AH_{19} e C_4AH_{13}) que se transforma em uma fase mais estável, *Hidrogarnet* (C_3AH_6), de acordo com as Equações Equação 6 Equação 7 (MOHAMMED; SAFIULLAH, 2018). As reações com a influência do sulfato são apresentadas no item 2.1.2.

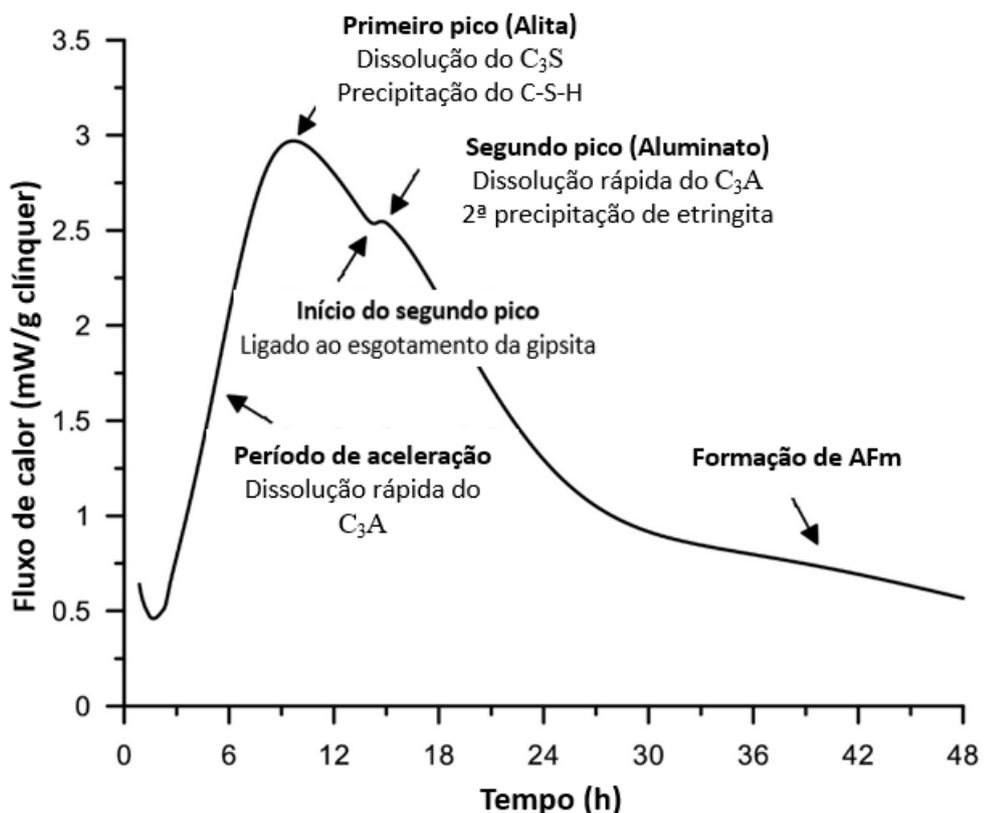




Equação 7

Zunino e Scrivener (2019b), apresentaram uma curva calorimétrica para explicar os principais eventos da hidratação do cimento nas primeiras 24 horas, conforme a Figura 16. Resumidamente, os principais eventos cinéticos relacionados às reações da alita e aluminato são destacados. O C₃S se dissolve rapidamente durante o período de aceleração da reação da alita. Paralelamente, durante o pico da alita, a etringita é precipitada continuamente e, conseqüentemente, o teor de gipsita diminui. Além disso, o sulfato é adsorvido no C-S-H, conforme reportado por Quennoz e Scrivener (2013). No momento em que o sulfato é esgotado do sistema, há um aumento na inclinação da evolução do calor. Isso leva ao segundo pico (C₃A), que está ligado a uma formação acelerada de etringita durante este período (segunda formação de etringita), associado a uma taxa mais alta de dissolução de C₃A.

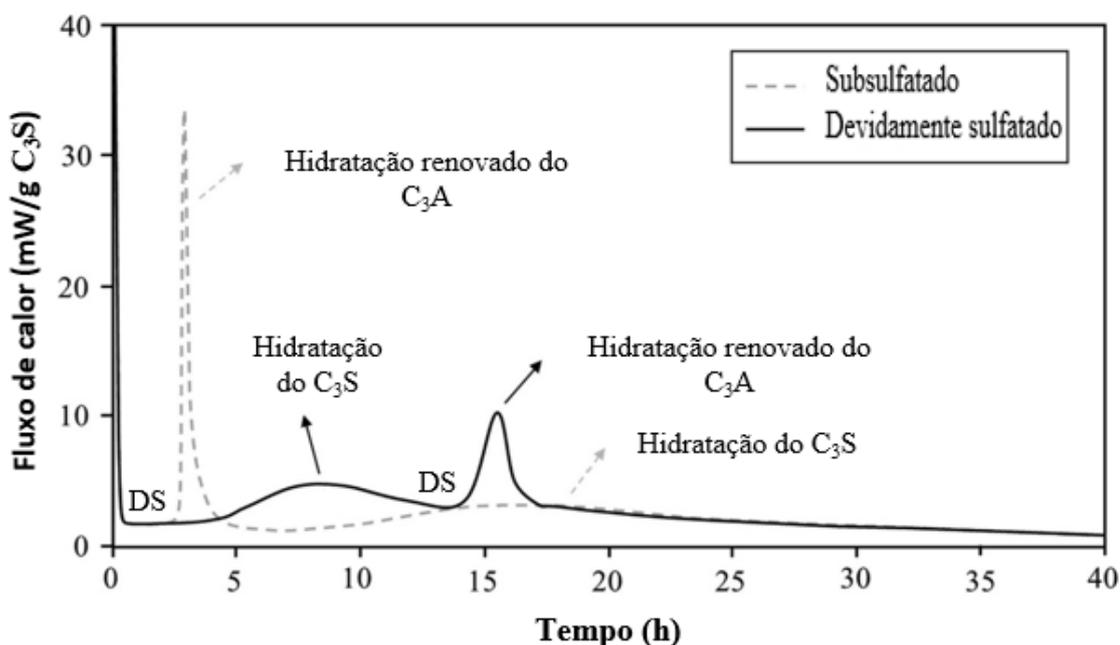
Figura 16 - Curva de fluxo de calor do PC destacando os principais eventos de hidratação durante as primeiras 24 horas.



Fonte: Adaptado de Zunino e Scrivener (2019b).

A Figura 17, apresenta as curvas de fluxo de calor de misturas de C_3S - C_3A (92–8% em massa, respectivamente) puras subsulfatadas e adequadamente sulfatadas. O ponto DS corresponde ao ponto de depleção do sulfato, levando a uma nova dissolução C_3A com uma nova e rápida formação de etringita, seguida pelo início da formação das fases AFm (SCRIVENER *et al.*, 2019).

Figura 17 - Curvas de fluxo de calor de pastas C_3S - C_3A subsulfatadas e adequadamente sulfatadas.



Fonte: Adaptado de: Andrade Neto, De La Torre, Kirchheim (2021) e Quennoz e Scrivener (2013).

2.3.2 Efeitos dos sulfatos na hidratação de cimentos LC^3

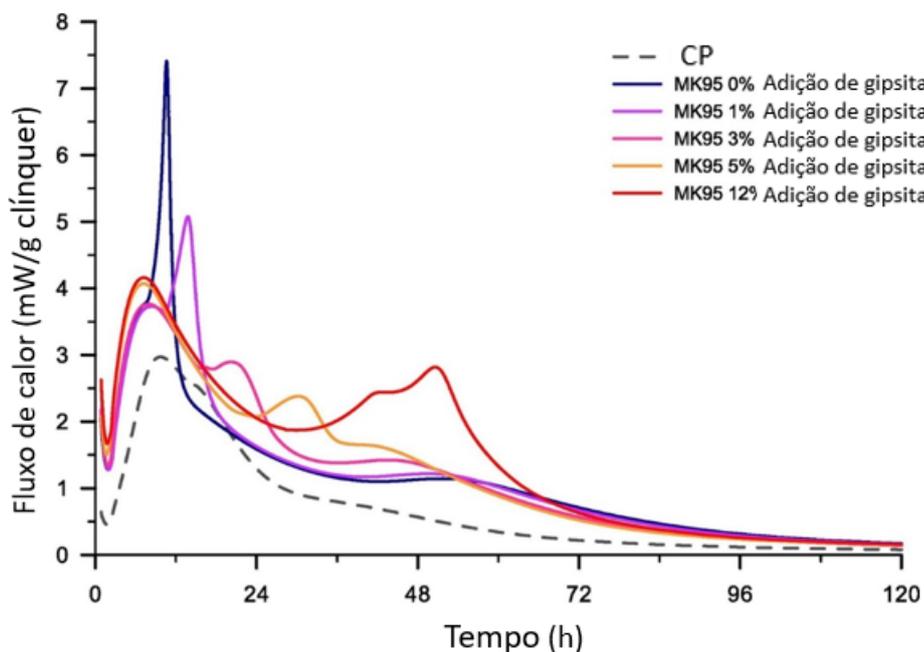
Além de metacaulim e calcário, uma quantidade adicional de gipsita é normalmente necessária para atingir o equilíbrio adequado de sulfato e desempenho máximo em LC^3 . De acordo com Zunino e Scrivener (2021), o sulfato adicional compensa a aceleração do pico de aluminato devido ao efeito fíler do metacaulim e do calcário. Essa contribuição de preenchimento acelera a reação da alita, formando mais C-S-H no qual o sulfato é adsorvido (QUENNOZ; SCRIVENER, 2013), levando a uma depleção mais rápida do sulfato, deslocando o pico aluminato para a esquerda. Os níveis de adição de sulfato necessários podem ser verificados

por calorimetria isotérmica, onde o pico aluminato deve ocorrer significativamente após o pico silicato.

De acordo com Antoni et al., (2012), o uso de argilas calcinadas com grande área superficial modifica significativamente a reatividade das fases dos aluminatos. Quanto mais altos os níveis de metacaulim na mistura, mais intenso e precoce é o pico aluminato correspondente à depleção do sulfato.

Zunino e Scrivener (2021), estudaram a influência do teor de sulfato em sistemas LC³, com adições de gipsita de 0 a 12% em massa de ligante. As curvas de fluxo de calor desses sistemas são mostradas na Figura 18. Os autores relatam que conforme o conteúdo de sulfato aumenta, o início do pico dos aluminatos desloca para a direita e se torna mais largo. O terceiro pico de hidratação, associado à reação do metacaulim e do calcário, é realçado e ligeiramente deslocado para a esquerda com o aumento da adição de gipsita. Com teores de 5 e 12% de gipsita adicionado, o segundo e o terceiro picos parecem se sobrepor parcialmente.

Figura 18 - Curvas de fluxo de calor de LC³ (MK95) com diferentes quantidades de adições de gipsita.



Fonte: Zunino e Scrivener (2021).

Os autores realizaram a análise de DRX para as misturas apresentadas na Figura 18, para observar possíveis alterações na formação das fases devido à adição de maiores quantidades de sulfato. A quantificação de fase foi obtida pelo refinamento

de *Rietveld* para etringita, Hc + Mc e conteúdos de CH. Com base nos resultados obtidos, eles observaram que a quantidade de etringita aumenta constantemente com o aumento do conteúdo de gipsita do sistema. Isso indica que a alumina do metacaulim participa da formação de etringita adicional até que a gipsita se esgote, pois as quantidades estão bem acima do potencial de formação de alumina apenas a partir do C₃A. Além disso, o teor de etringita se aproxima dos valores esperados, assumindo que todo o sulfato disponível é consumido na precipitação da etringita. O aumento no conteúdo de etringita é acompanhado por uma diminuição no conteúdo de Hc + Mc (ZUNINO; SCRIVENER, 2021).

A maior demanda por sulfatos em sistemas LC³ foi explicado em Andrade Neto, De La Torre e Kirchheim (2021). Primeiramente, quando os MCSs substituem uma parte do clínquer, a hidratação do C₃S é acelerada devido ao maior espaço disponível para os hidratos das fases do clínquer se formarem e aderirem à superfície das partículas dos MCSs, que atuam como locais para precipitação e crescimento heterogêneos de hidratos. Assim, quanto mais C-S-H é formado, mais sulfato é adsorvido, aumentando a demanda de sulfato por clínquer. Os autores reportaram que outros fatores também influenciam no aumento da demanda de sulfatos:

- a) MCSs com áreas de superfície maiores têm uma demanda maior de sulfato, devido ao aumento da hidratação do C₃S, com o aumento do teor de MCS.
- b) O teor de alumínio dos MCSs também pode influenciar a demanda de sulfato. MCSs com maiores teores de alumínio, aumenta a quantidade de etringita formada, o que aumenta o consumo de sulfato e antecipa o esgotamento do sulfato.

2.3.3 Efeitos dos sulfatos nas propriedades reológicas de materiais cimentícios

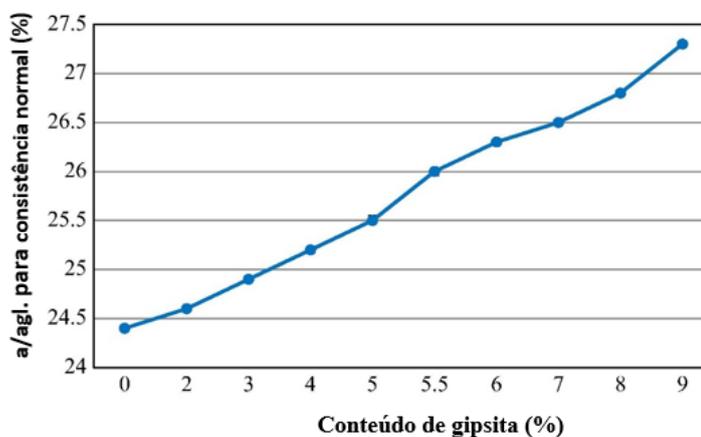
A influência do sulfato nas propriedades no estado fresco e reológicas de materiais a base de cimento Portland foram pouco exploradas. No trabalho de revisão realizado por Andrade Neto, De La Torre e Kirchheim (2021) foram encontrados apenas três trabalhos e o programa experimental dessas pesquisas são triviais. Dessa forma, há lacunas no entendimento da influência dos sulfatos nas propriedades no

estado fresco de materiais a base de cimento Portland, reiterando a importância do trabalho desenvolvido nesta pesquisa.

De maneira geral, o aumento do teor de sulfato no cimento resultou no aumento da demanda de água, da viscosidade e a tensão de escoamento das pastas das misturas de cimento. Segundo Mohammed e Safiullah (2018), sendo a gipsita mais macia que o clínquer, quando são moídos juntos, geralmente, apresentam maior área superficial demandando mais água. Ademais, com maiores teores de sulfato, mais etringita é formada. Devido ao seu formato prismático e elevada área superficial, acaba tendo influência na viscosidade da pasta de cimento (GARCÍA-MATÉ *et al.*, 2015).

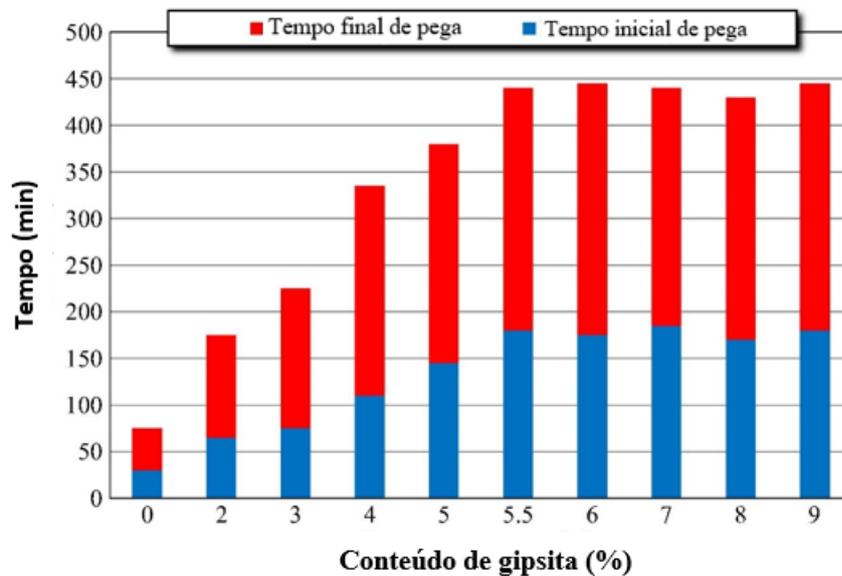
Nas Figuras Figura 19 e Figura 20, são apresentados os resultados encontrados na pesquisa de Mohammed e Safiullah (2018). Os autores produziram pastas de cimento Portland comum. Analisando as Figuras 19 e 20, observa-se grande influência do sulfato na demanda de água para atingir a consistência normal da pasta e nos tempos de pega. Os principais fatores responsáveis por esse comportamento foram a maior área superficial do cimento com o aumento do teor de gipsita, maior formação de etringita e intensificação da hidratação. A partir de 5,5%, o efeito nos tempos de pega não é muito afetado, dessa forma, os autores relatam que o teor de gipsita para o cimento utilizado por eles, não deve exceder o percentual de 5,5%, evitando assim a possibilidade de formação de etringita tardia, prejudicial para a durabilidade da matriz. Já a demanda de água aumentou constantemente, devido a crescente área superficial do cimento, com o aumento do teor de adição de gipsita.

Figura 19 - Efeito do teor da gipsita na relação a/agl. necessária para consistência normal.



Fonte: Adaptado de Mohammed e Safiullah (2018).

Figura 20 - Efeito do conteúdo de gipsita nos tempos de pega.



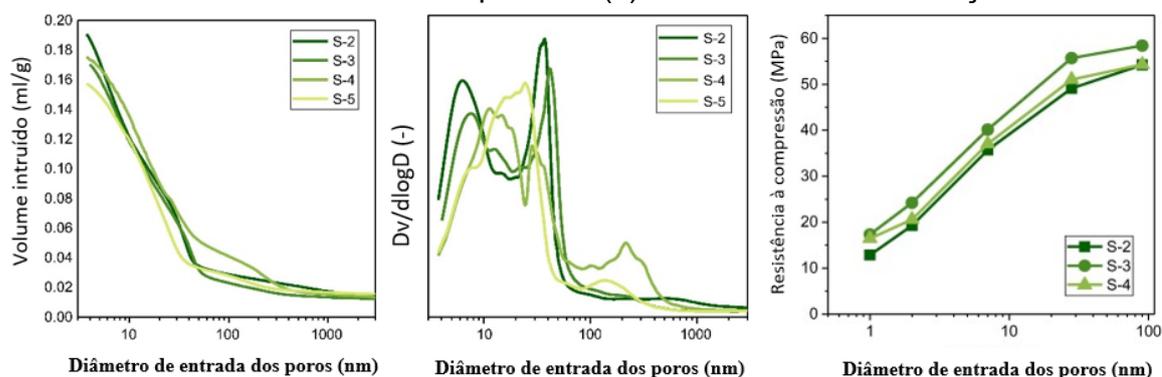
Fonte: Adaptado de Mohammed e Safiullah (2018).

2.3.4 Efeitos dos sulfatos na porosidade e propriedades mecânicas de materiais cimentícios

A resistência à compressão dos materiais cimentícios depende principalmente do volume da porosidade. A modelagem termodinâmica sugere que o aumento do teor de sulfato de cálcio no cimento aumenta o volume total de hidratos, aumentando o teor de etringita. Isso leva à redução da porosidade e, portanto, resultando em uma resistência maior. Este fenômeno pode explicar bem o aumento inicial da resistência até o teor ideal de sulfato (ZAJAC *et al.*, 2018).

Zajac *et al.* (2018), avaliaram a influência do sulfato na porosidade e resistência mecânica de cimentos ternários contendo 50% de cimento Portland comum, 40% de escória e 10% de fíler calcário. O cimento portland já continha 1,7% em peso de anidrita. Os percentuais totais de sulfato foram ajustados para percentuais de 2, 3, 4 e 5% em massa (já somados os 1,7% do cimento). Os resultados obtidos são apresentados na Figura 21.

Figura 21 - Volume intruído (a) e distribuição do tamanho dos poros (b) realizados na MIP e resistência à compressão (c) aos 90 dias de hidratação.



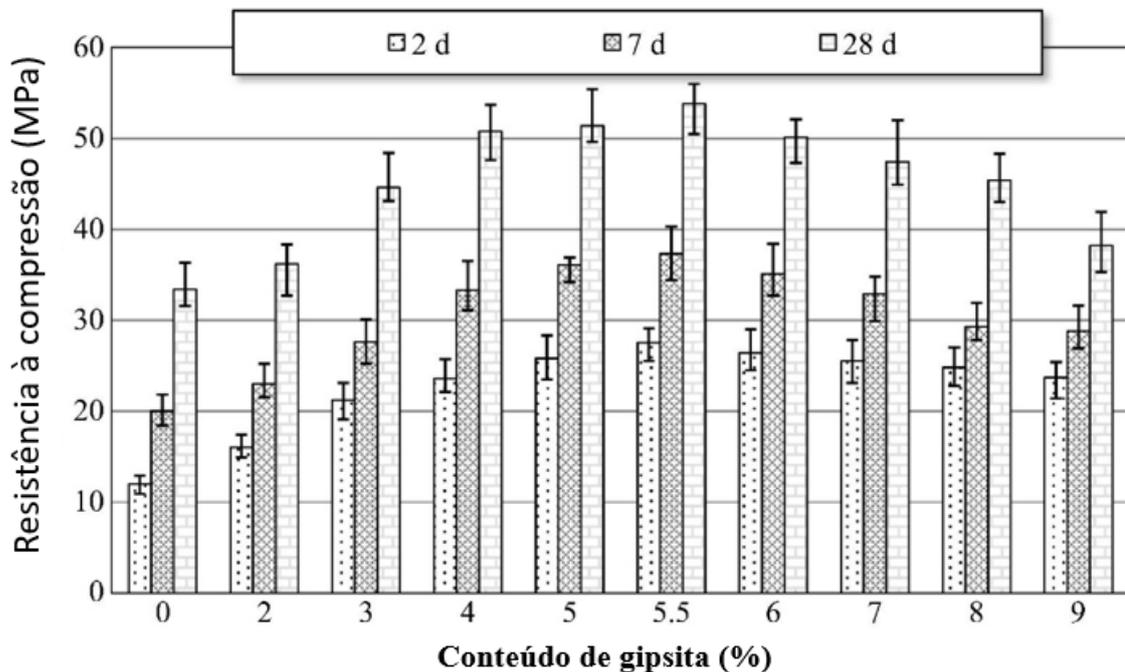
Fonte: Adaptado de Zajac *et al.* (2018).

Os autores observaram diferenças significativas na distribuição da porosidade entre as amostras investigadas. Com teores de sulfato mais baixos, o volume dos poros finos acessíveis ao mercúrio (na faixa de 4 a ~10 nm) é maior. Segundo Muller e Scrivener (2017), geralmente, esse fato pode ser associado com a fase C-S-H, ou seja, a porosidade do gel. O aumento do conteúdo de sulfato também resulta em um aumento da porosidade na faixa de 10 nm-50 nm que está associada à porosidade capilar (PINSON *et al.*, 2015). Zajac *et al.* (2018), explicam que o aumento da porosidade capilar pode ser explicado pelo desenvolvimento de produtos de hidratação mais densos à medida que o teor de sulfato aumenta. O volume total de poro acessível ao mercúrio indica uma diminuição da porosidade com o aumento do teor de sulfato.

Quanto aos resultados de resistência à compressão (Figura 21), as amostras contendo 3% de SO_3 apresentaram desempenho superior. As amostras com o menor e o maior teor de sulfato são caracterizadas por desempenhos inferiores, indicando que para o sistema investigado o nível ótimo de sulfato está próximo a 3% de SO_3 . A justificativa será apresentada nos próximos parágrafos.

Mohammed e Safiullah (2018), estudaram a influência do sulfato nas propriedades frescas e endurecidas de misturas a base de cimento Portland comum. Para os resultados de resistência à compressão apresentados na Figura 22, os autores moldaram argamassas com relação 1:3 (aglomerante:areia) e relação a/agl. 0,5.

Figura 22 - Efeito do conteúdo de gipsita na resistência à compressão.



Fonte: Mohammed e Safiullah (2018).

Os autores relatam que a gipsita: i) melhora a dissolução de alita e belita, ii) acelera a reação de hidratação desses componentes gerando C-S-H e CH e tem iii) efeito benéfico na quantidade de C-S-H formada, resultando em melhorias na resistência à compressão até o teor ótimo de gipsita.

Com base nos resultados apresentados na Figura 22, os autores relatam que a gipsita favoreceu uma melhor produção de hidratos geradores de propriedades de ligação que levaram ao aumento da resistência à compressão com aumento do teor de gipsita até 5,5%. A diminuição da resistência além do nível de 5,5% de gipsita confirma que há um teor ótimo acima do qual a resistência diminui gradualmente. Na presença de gipsita, a taxa de dissolução do C₃S aumenta principalmente em idade precoce, portanto, a precipitação dos produtos de hidratação será favorecida. Ainda, acrescentaram que utilizando a quantidade adequada de gipsita melhora a qualidade do C-S-H, enquanto o excesso de gipsita resulta em um gel inferior com uma relação cálcio/sílica maior, o que diminui a resistência à compressão.

Quanto a influência do sulfato nas propriedades mecânicas e na porosidade, Andrade Neto, De La Torre e Kirchheim (2021), relatam que o teor ótimo de sulfato, tem como resultado maior resistência à compressão e menor porosidade. Eles observaram que em sistemas subsulfatados, a hidratação do C₃S é inerente, impactando fortemente a porosidade e a resistência, principalmente nos primeiros

dias. Ainda, adicionar mais sulfato de cálcio aumenta a razão $\text{SO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ no cimento, resultando em relativamente mais etringita e menos monossulfato.

Zajac *et al.* (2018), observaram que a etringita tem um volume maior em comparação com o monossulfato. Assim, conforme o volume de sólidos aumenta, ele modifica a distribuição da porosidade, diminui a porosidade total e aumenta a resistência mecânica. Quanto maior for o teor de sulfato, maiores serão os volumes de sólidos - até o teor ótimo de sulfato -, menor será a porosidade e maior será a resistência (ANDRADE NETO; DE LA TORRE; KIRCHHEIM, 2021).

2.4 SÍNTESE DA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Através da revisão, foi possível obter as proporções de cada constituinte para produção de cimentos ternários LC³. As referidas proporções de 50:30:15:5 (clínque:argila calcinada: fíler calcário:gipsita) amplamente utilizadas em LC³ são para clínqueres cinzas, mas serviram de base para as composições desenvolvidas neste projeto de pesquisa para clínquer e cimento Portland branco. Foram compreendidos os principais mecanismos envolvidos na produção de materiais cimentícios à base de argila calcinada e fíler calcário, bem como a influência deles nas propriedades no estado fresco e endurecido. Basicamente, as propriedades no estado fresco são afetadas devido a elevada área superficial das argilas calcinadas. No estado endurecido, nas idades iniciais predominam o efeito fíler da argila calcinada e do fíler calcário, enquanto em idades posteriores o efeito pozolânico das argilas, bem como a formação expressiva de carboaluminatos (hemi e mono) refinam os poros da matriz aumentando a resistência à compressão.

Quanto a influência do sulfato em misturas cimentícias, o aumento do teor de sulfato de cálcio aumenta o volume total de hidratos, aumentando o teor de etringita. Isso leva à redução da porosidade e, portanto, deve resultar em uma resistência maior. Este fenômeno pode explicar bem o aumento inicial da resistência mecânica até o teor ideal de sulfato. Foi possível esclarecer os motivos envolvidos na maior demanda de sulfatos em cimentos ternários.

Ao final da revisão, foi possível observar algumas lacunas no conhecimento. A maioria delas estão relacionadas a influência de sulfatos nas propriedades reológicas de cimentos comuns e ternários. Outra questão é a carência de trabalhos com dados e estudos relacionados aos cimentos brancos. O presente trabalho contribuiu para sanar parte dessas questões reológicas, de otimização de sulfato, cinética de hidratação e microestrutura pouco investigadas até o momento.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo contém a descrição dos materiais e métodos que foram utilizados no desenvolvimento deste trabalho, o qual, conforme apresentado na Figura 23, é caracterizado por quatro fases principais. O desenvolvimento experimental foi dividido em duas etapas, descritas a seguir. O item 3.2 está relacionado aos materiais e descreve as matérias-primas e as respectivas técnicas de caracterização. No item (3.3 Métodos) são apresentados métodos utilizados. Basicamente a pesquisa proposta foi dividida em 2 etapas:

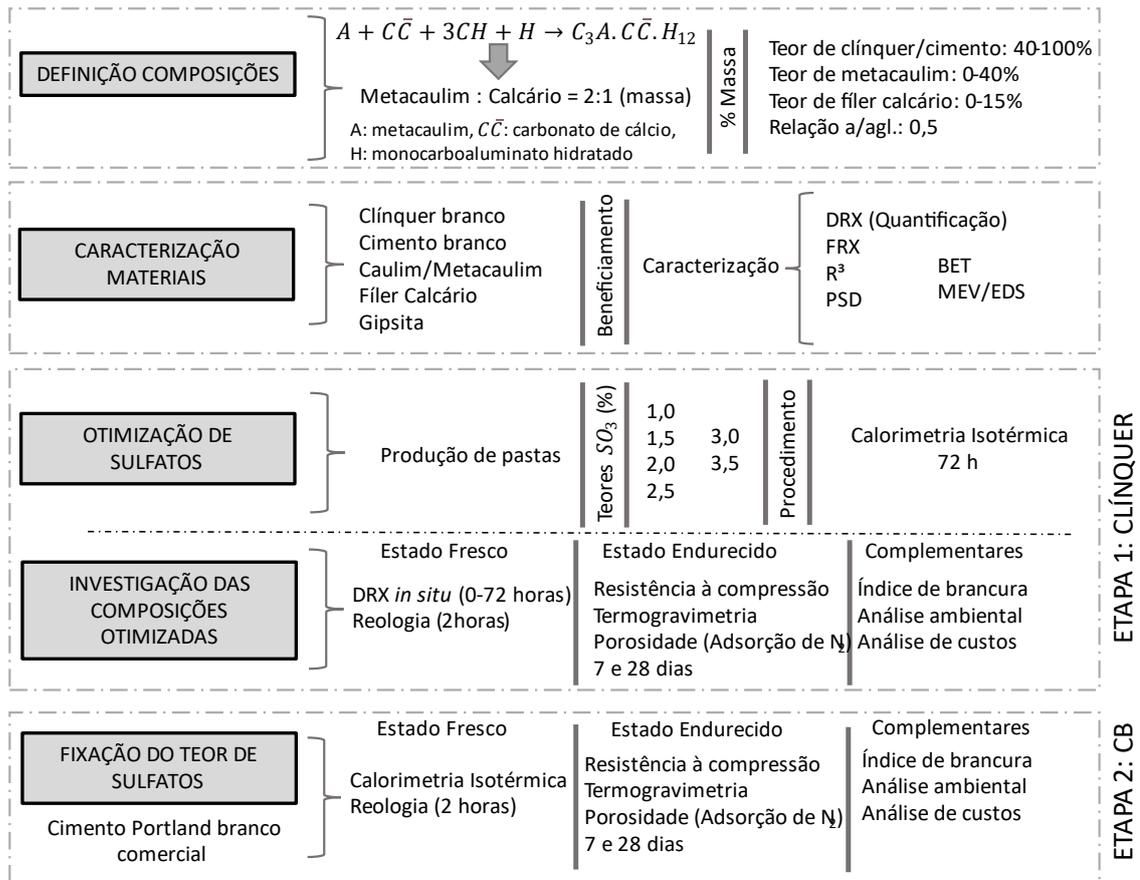
ETAPA 1 – Produção de cimentos LC³ a partir de clínquer Portland branco.

Nesta etapa, a utilização de clínquer permitiu controlar os teores de sulfato nas composições, possibilitando realizar a otimização de sulfatos nas composições e compreender os impactos na cinética de hidratação. A otimização de sulfatos foi realizada através de ensaios de calorimetria isotérmica. Após a determinação do teor ótimo de sulfato, os mecanismos de hidratação em cimentos LC³ brancos foram avaliados através do ensaio de DRX *in situ* que permitiu quantificar as fases hidratadas nas primeiras 72 horas de hidratação. Na sequência foram realizados ensaios reológicos (até 2h), termogravimétricos (7 e 28 dias), de resistência à compressão (7e 28 dias), porosidade por adsorção de nitrogênio e análises de custo e ambiental. Por fim, foi realizada a análise cromática dos cimentos através o índice de brancura.

ETAPA 2 – Produção de cimentos LC³ a partir de cimento Portland branco.

Nesta etapa, como foi utilizado um cimento comercial, após determinado o teor de SO₃ do mesmo, este foi mantido constante para as demais composições. A correção foi feita com gipsita natural, utilizada na ETAPA 1. Na sequência, as composições foram submetidas aos ensaios de calorimetria isotérmica, reológicos, termogravimetria, porosidade por adsorção de nitrogênio, resistência à compressão, índice de brancura e análises de custo e ambiental.

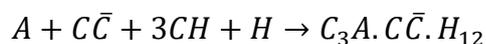
Figura 23 – Fluxograma do programa experimental



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

3.1 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL – DEFINIÇÃO DAS COMPOSIÇÕES

O fator de clínquer/cimento, o conteúdo de caulinita, a pureza do calcário, a proporção de argila calcinada para calcário e o conteúdo de gipsita são alguns dos parâmetros que podem ser variados na formulação de cimentos ternários. A relação de argila calcinada:filer calcário já está consolidada na literatura, a qual parte da formação estequiométrica do monocarboaluminato hidratado (Mc). Para tanto, é considerado que 1 mol de metacaulim (A) reage com 1 mol de carbonato de cálcio ($C\bar{C}$) na presença de íons de cálcio em excesso em solução aquosa para originar 1 mol de monocarboaluminato hidratado (H), de acordo com a Equação 8. Isso corresponde a uma adição com uma proporção em massa de 2:1 metacaulim:calcário.



Equação 8

O teor de clínquer foi variado, conseqüentemente alterando os percentuais de metacaulim e calcário, mantendo a relação 2:1 em massa de argila calcinada:calcário. O teor de sulfato para cada mistura foi ajustado de acordo com a ETAPA 1. Foi utilizada relação água/aglomerante de 0,5. Optou-se por não utilizar aditivo químico, pois influenciaria na cinética de hidratação das misturas, sendo uma variável adicional nos sistemas. Ainda, segundo DALAS *et al.* (2015), o uso de aditivos superplastificantes (SP) pode influenciar na formação de etringita durante as primeiras horas de hidratação. Dessa forma, como será realizado DRX *in situ*, não foi empregado SP.

Dessa forma, as composições que foram avaliadas nesse estudo são apresentadas na Tabela 6. Nas composições, foram adotadas as nomenclaturas: clínquer branco (CK), cimento branco (CB), metacaulim (MK) e fíler calcário (L). Como um dos objetivos do estudo é maximizar a redução do teor de clínquer, para ETAPA 2, a composição MK20L10, não foi reproduzida para o cimento branco comercial.

Tabela 6 – Composições investigadas no planejamento experimental.

Percentuais em massa.

Composições	Clínquer + Sulfato (%)	MK(%)	FC (%)	Água (%)	Teor de SO ₃ (%)
ETAPA 1					
REF-CK	100	-	-	50	1,0 - 3,5
L15-CK	85	-	15	50	1,0 - 3,5
MK30-CK	70	30	-	50	1,0 - 3,5
MK20L10-CK	70	20	10	50	1,0 - 3,5
MK30L15-CK	55	30	15	50	1,0 - 3,5
MK40L20-CK	40	40	20	50	1,0 - 3,5
ETAPA 2					
REF-CB	100	-	-	50	2,37
L15-CB	85	-	15	50	2,37
MK30-CB	70	30	-	50	2,37
MK30L15-CB	55	30	15	50	2,37
MK40L20-CB	40	40	20	50	2,37

Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

3.2 SELEÇÃO, BENEFICIAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Para realização da pesquisa, foram utilizados os seguintes materiais: um clínquer branco, um cimento branco, uma argila caulínica branca calcinada, um fíler calcário predominantemente calcítico e uma gipsita natural como fonte de sulfato.

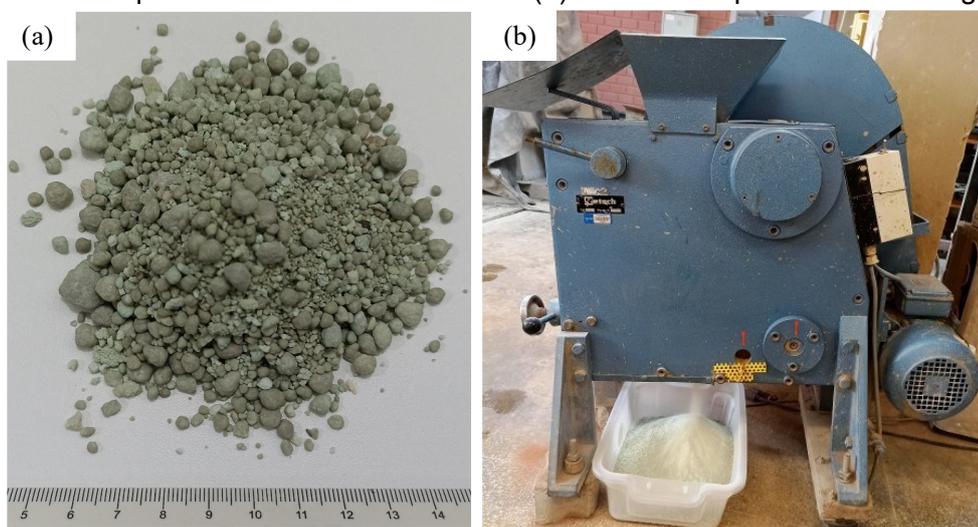
Para seleção da argila, do fíler calcário e da gipsita, o critério adotado foi a composição química e a alvura dos materiais para não influenciem na coloração do produto final. Dessa forma, os materiais passaram por um controle rigoroso de caracterização antes de sua utilização. Os materiais e métodos de caracterização são apresentados nos itens 3.2 e 3.3, respectivamente.

Para cumprir os objetivos propostos no programa experimental, os materiais utilizados são e descritos nos itens 3.2.1 a 3.2.6.

3.2.1 Clínquer Portland branco

O clínquer Portland branco foi fornecido por uma cimenteira internacional, foi adquirido em nódulos (Figura 24-a), ou seja, não foi submetido à etapa de moagem. Para sua utilização, o clínquer foi britado (Figura 24-b) em britador de mandíbulas (RETSH, BB2) e posteriormente moído em moinho de esferas de aço (AMEF, AMBI 480 X 400) até atingir a granulometria desejada.

Figura 24 – Clínquer Portland branco in natura (a) e durante o processo de britagem (b).



3.2.2 Cimento Portland branco

Foi adquirido um cimento Portland branco comercial (CPB) produzido pela *Royal El Minya Cement*, classificado como CEM I 52,5N. O cimento é composto basicamente por clínquer Portland branco, reduzido teor de material carbonático (~5%

em massa) e fonte de sulfato. O baixo teor de MCSs foi o critério determinante para escolha.

3.2.3 Argila caulínica

Foi utilizada uma argila caulínica (caulim) com elevada brancura e pureza. O caulim foi fornecido pela empresa Esmalglass do Brasil. Conforme reportado por Fernandez, Martirena e Scrivener, (2011), argilas caulínicas são consideradas mais adequadas para a produção LC³ devido à maior pozolanicidade em comparação com argilas ilíticas e montmorilonitas. O teor de caulinita foi determinado pela análise termogravimétrica considerando que desidroxilação desse composto ocorre entre 400 ° C e 650 ° C (SCRIVENER *et al.*, 2018c). O teor de caulinita é obtido através da Equação 9. O resultado obtido é de 84,32 %, bem próximo do resultado encontrado pela quantificação das fases por Rietveld, apresentado na Tabela 8, igual a 79,35%.

$$\text{Caulinita} = \text{WL}_{\text{caulinita}} \times \frac{m_{\text{caulinita}}}{2 \cdot m_{\text{H}_2\text{O}}} \quad \text{Equação 9}$$

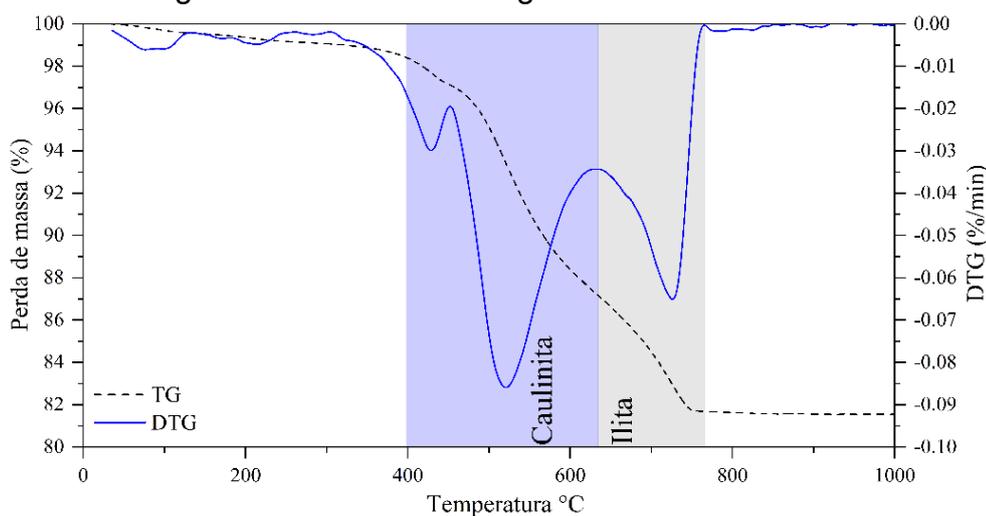
Onde:

Caulinita – teor em massa de caulinita;

$m_{\text{caulinita}}$ – massa molar da caulinita (258,16 g/mol);

$m_{\text{H}_2\text{O}}$ – massa molar da água (18 g/mol).

Figura 25 – Análise termogravimétrica do caulim.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

3.2.4 Filer calcário

Foi utilizado um filer calcário de elevada brancura. O filer foi adquirido da empresa Redelease. Foi realizado o ajuste granulométrico do filer em moinho planetário (Pulverisette 6, Fritsch). O teor de CaCO_3 foi determinado pela análise termogravimétrica (Figura 26), considerando que a perda de massa desse composto ocorre entre 600 °C e 800 °C (SCRIVENER; SNELLINGS; LOTHENBACH, 2018). O valor de 75 % de CaCO_3 foi obtido através da Equação 10, sendo próximo ao valor encontrado pela quantificação de Rietveld, igual a 74,89%.

$$\text{CaCO}_3 = WL_{\text{CaCO}_3} \times \frac{m_{\text{CaCO}_3}}{m_{\text{CO}_2}} \quad \text{Equação 10}$$

Onde:

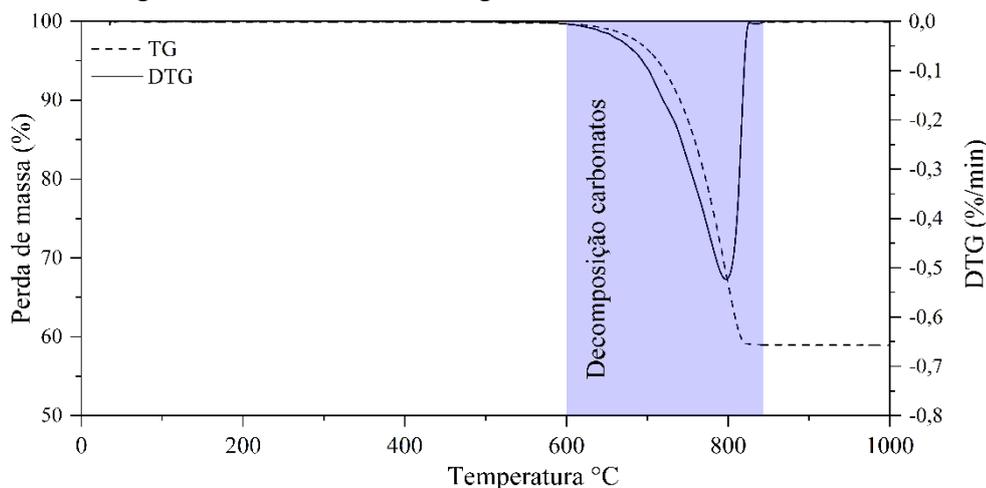
CaCO_3 – Percentual de carbonato de cálcio (%);

WL_{CaCO_3} – Perda de massa do carbonato de cálcio;

m_{CaCO_3} – Massa molar do carbonato de cálcio (100 g/mol);

m_{CO_2} – Massa molar do dióxido de carbono (44 g/mol).

Figura 26 – Análise termogravimétrica do fíler calcário.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

3.2.5 Gipsita natural

Foi utilizado uma gipsita natural com elevada brancura e pureza. A gipsita foi fornecida por uma indústria de cimento nacional. Primeiramente a gipsita foi britada em britador de mandíbulas (RETSH, BB2) e posteriormente moída em moinho de esferas de aço (AMEF, AMBI 480 X 400), em velocidade lenta (para não aquecer) até atingir a granulometria desejada

3.2.6 Água

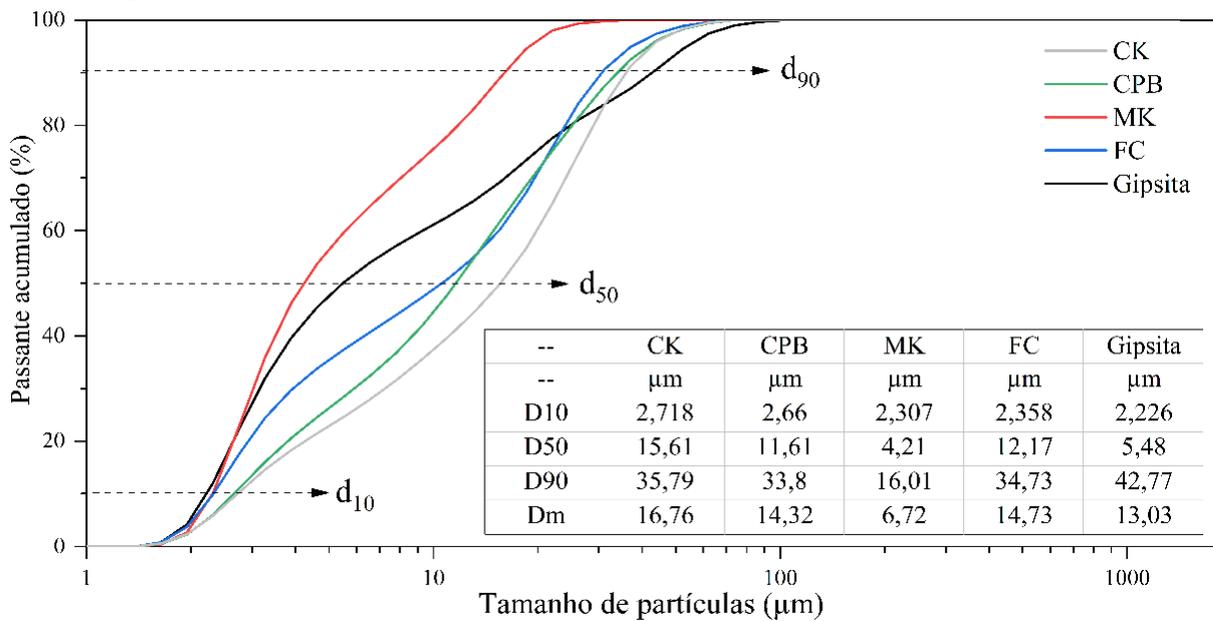
A água utilizada na pesquisa, para realização de toda a investigação experimental foi fornecida pela empresa local de saneamento. Inicialmente, a água foi deionizada num deionizador (QUIMIS®, Q341-22) e posteriormente destilada (Spencer®). Optou-se pela purificação da água, para que íons e impurezas presentes na água não interferissem nos resultados dos ensaios realizados.

3.2.7 Síntese dos principais resultados de caracterização dos materiais

A distribuição granulométrica (PSD) e a composição química dos materiais após o beneficiamento são apresentadas na Figura 27 e Tabela 7, respectivamente. Na Tabela 8 são apresentados os resultados de quantificação das fases minerais dos materiais por *Rietveld*. Na Figura 29 é apresentado o padrão de DRX do cimento branco comercial. Na Figura 30 são exibidas as imagens de microscopia eletrônica de

varredura (MEV), sendo possível observar a morfologia e tamanho das partículas, bem como a quantificação dos elementos químicos através da Análise de Dispersão de Elétrons (EDS). Esses resultados de caracterização, ajudaram a elucidar/justificar os resultados encontrados no estado fresco e endurecido das pastas cimento produzidas.

Figura 27 – Granulometria a laser dos materiais beneficiados utilizados.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

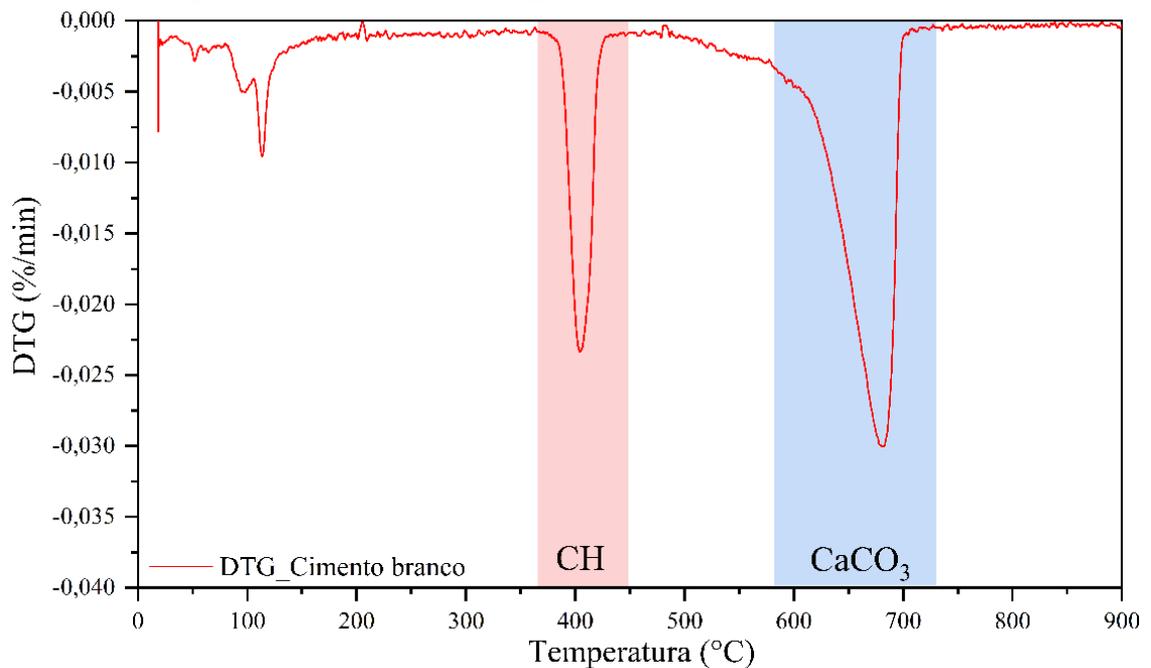
A partir da análise termogravimétrica do cimento branco apresentada na Figura 28, é possível calcular os percentuais de hidróxido de cálcio (através da Equação 12) e de carbonato de cálcio (através da Equação 10). Os resultados foram de 2,04% de CH e 3,68% de CaCO₃ (em massa) valores próximos aos encontrados através da quantificação de Rietveld (ver Tabela 8).

Tabela 7 – Propriedades químicas e físicas dos materiais empregados.

Propriedades	Clínquer	Cimento	MK	FC	Gipsita
<i>Composição química (%)</i>					
CaO	69,70	68,48	0,15	48,89	32,71
SiO ₂	24,54	22,83	52,07	3,63	0,89
Al ₂ O ₃	4,29	2,82	42,47	0,08	-
K ₂ O	0,04	-	0,80	-	0,15
Fe ₂ O ₃	0,24	0,15	0,52	-	0,13
MgO	0,39	0,25	0,28	6,33	-
SrO	0,04	-	-	-	0,12
CuO	-	-	-	-	0,01
P ₂ O ₅	0,05	-	-	0,09	-
SrO	0,04	-	-	-	0,12
TiO ₂	0,10	0,12	-	-	-
Cr ₂ O ₃	0,01	-	-	-	-
Mn ₂ O ₃	0,01	-	-	-	-
ZrO ₂	0,02	-	-	-	-
SO ₃	0,13	2,37	-	-	44,95
Perda ao fogo	0,42	2,98	3,70	40,89	21,04
<i>Propriedades físicas</i>					
Massa específica (g/cm ³)	3,15	3,14	2,45	2,62	2,32
Área superficial - BET (m ² /g)	1,45	1,34	8,58	2,11	3,21

Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Figura 28 – Análise termogravimétrica do cimento branco.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

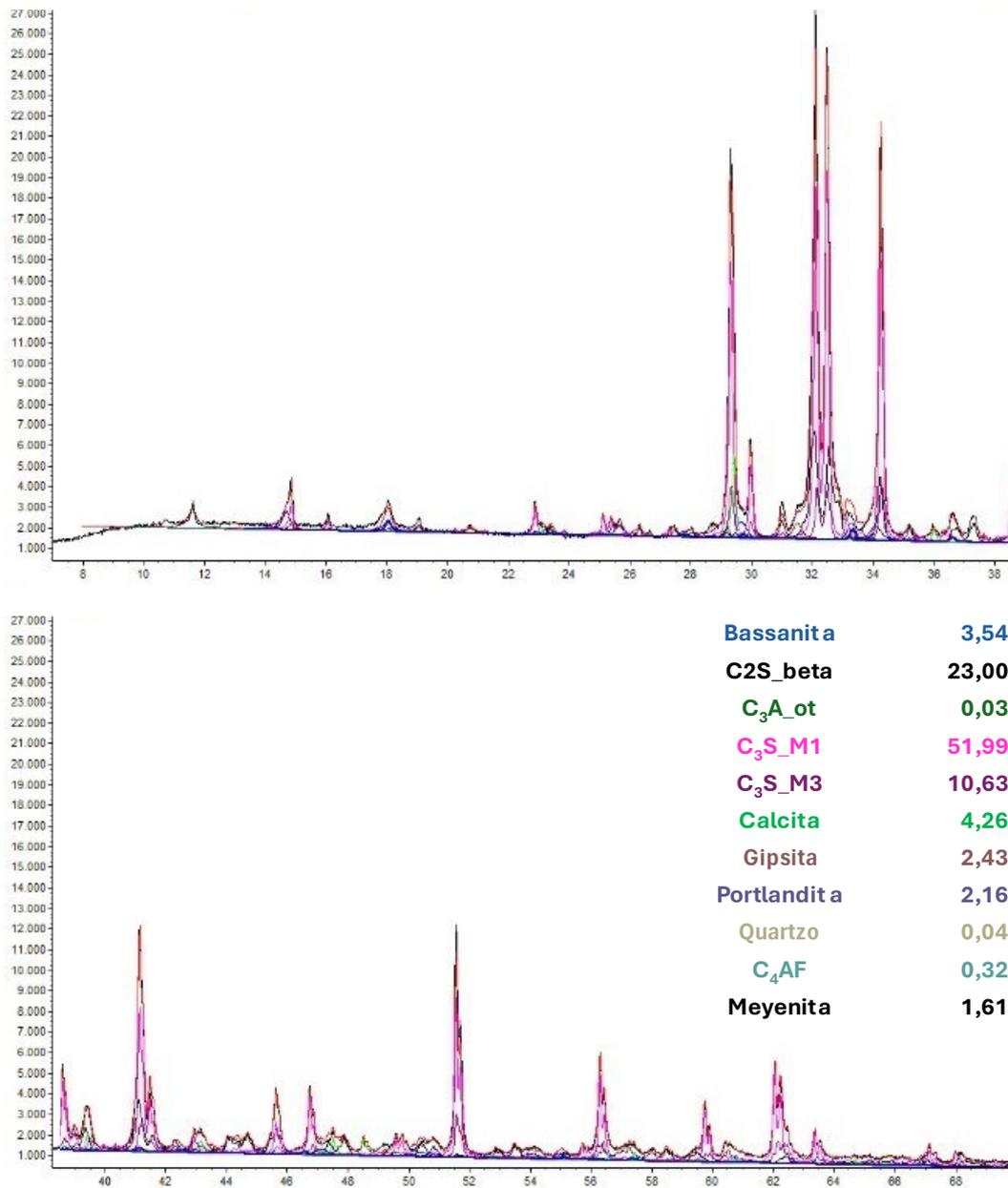
Tabela 8 – Quantificação das fases minerais dos materiais por *Rietveld*.

Fases	Clínquer	Cimento	MK	FC	Gipsita
Massa (%)					
C ₃ S_M1	41,67	51,99	-	-	-
C ₃ S_M3	8,81	10,63	-	-	-
C ₂ S_beta	23,64	23,00	-	-	-
C ₃ A_cub	6,46	-	-	-	-
C ₃ A_ort	-	0,03	-	-	-
Mayenita ²	-	1,61	-	-	-
C ₃ S_T3	19,26	-	-	-	-
Portlandita	-	2,16	-	-	-
C ₄ AF	-	0,32	-	-	-
Quartzo	0,16	0,04	1,84	0,68	0,39
Calcita	-	4,26	-	74,89	-
Dolomita	-	-	-	24,44	-
Ilita	-	-	5,66	-	-
Caulinita	-	-	0,76	-	-
Bassanita	-	3,54	-	-	-
Anidrita	-	-	-	-	0,63
Gipsita	-	2,43	-	-	98,98

Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

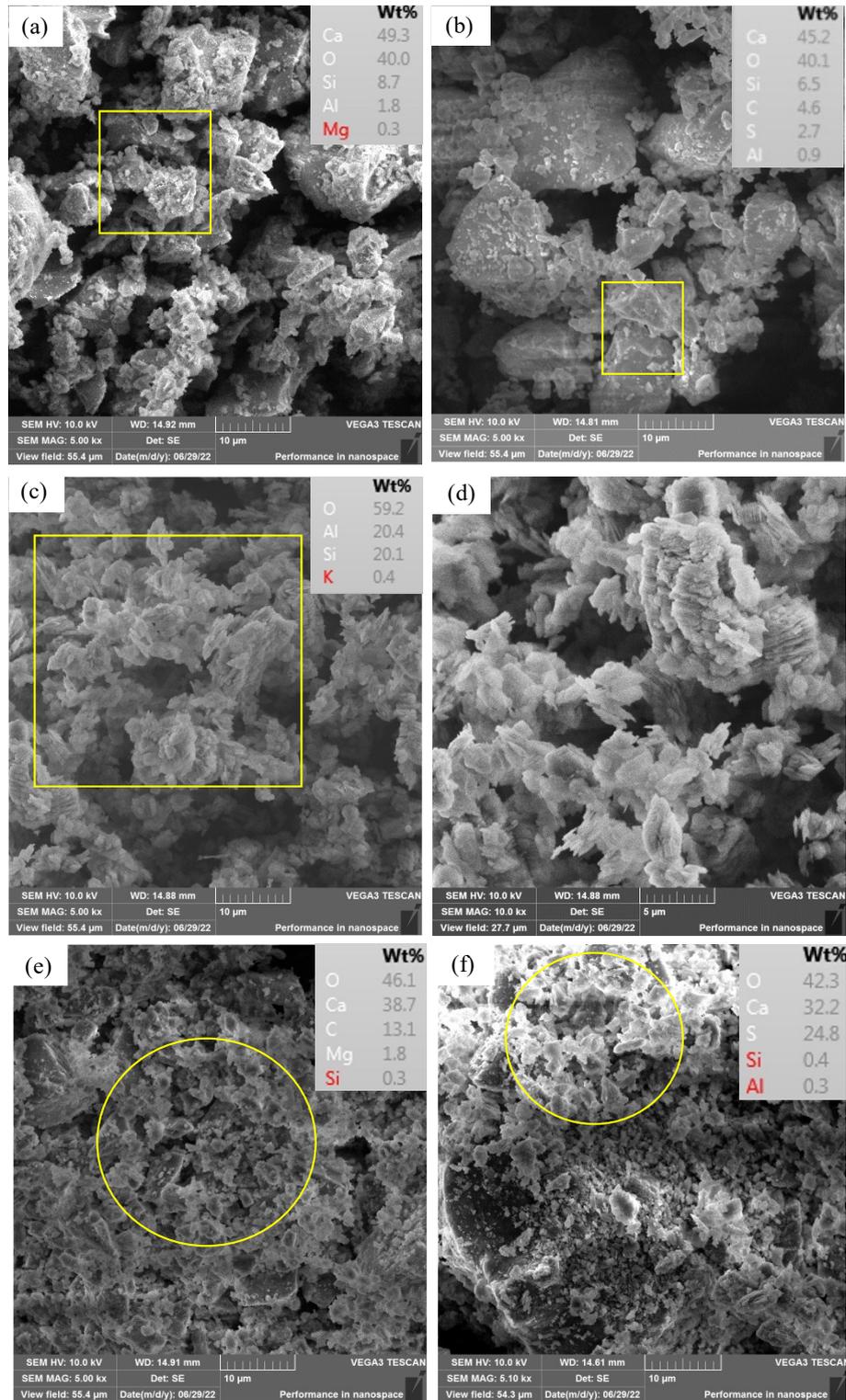
² MAYENITA: fórmula química Ca₁₂Al₁₄O₃₃. Na química do cimento C₁₂A₁₄.

Figura 29 – Padrão de DRX cimento branco e quantificação realizada no software TOPAS v.5.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Figura 30 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos materiais utilizados: CK (a), CB (b), MK (c e d), FC (e) e gipsita (f). A região em amarelo corresponde a área de realização do EDS.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

3.3 MÉTODOS

Foram avaliadas as propriedades no estado fresco e endurecido, bem como a caracterização microestrutural dos cimentos. Nesta etapa, foi possível a caracterização completa das misturas produzidas, influência de cada componente nas propriedades e por fim, os teores de materiais que ocasionaram as melhores propriedades mecânicas e microestruturais.

Os ensaios e práticas descritos na Tabela 9, permitiram (i) beneficiamento dos materiais, (ii) ampla e minuciosa investigação sobre os efeitos dos materiais incorporados nas matrizes cimentícias produzidas.

Tabela 9 – Principais ensaios e técnicas utilizados.

Técnicas e ensaios	Equipamento	Laboratório
Britagem (britador de mandíbulas)	Retsh, BB2	LMCC/UFSC
Granulometria por difração a laser	Microtrac, S3500	Nanotec/UFSC
Moagem (moinho de esferas de aço)	AMEF, AMBI 480 X 400	LMCC/UFSC
Calcinação do caulim	KK260, Linn Elektro Therm GmbH	LMCC/UFSC
Espectroscopia de fluorescência de Raios-X (FRX)	Shimadzu, EDX-7000	Valores/UFSC
Área superficial específica e nano porosidade	NOVAtouch LX ²	Nanotec/UFSC
Microscopia eletrônica de varredura	Tescan, VEGA 3	LCME/UFSC
Análise termogravimétrica	Netzsch, STA 449 F3 JUPITER	Nanotec/UFSC
Difração de Raios-X (DRX)	PANalytical, X'Pert Pro	LDRX/UFSC
Calorimetria Isotérmica	TAM Air, Thermometric AB	Nanotec/UFSC
Reometria Rotacional	Thermo Scientific, Haake Mars III	Nanotec/UFSC
Resistência à compressão	Instron, 5569	Nanotec/UFSC
Índice de brancura	UV-VIS, Lambda 1050	CB3E/UFSC

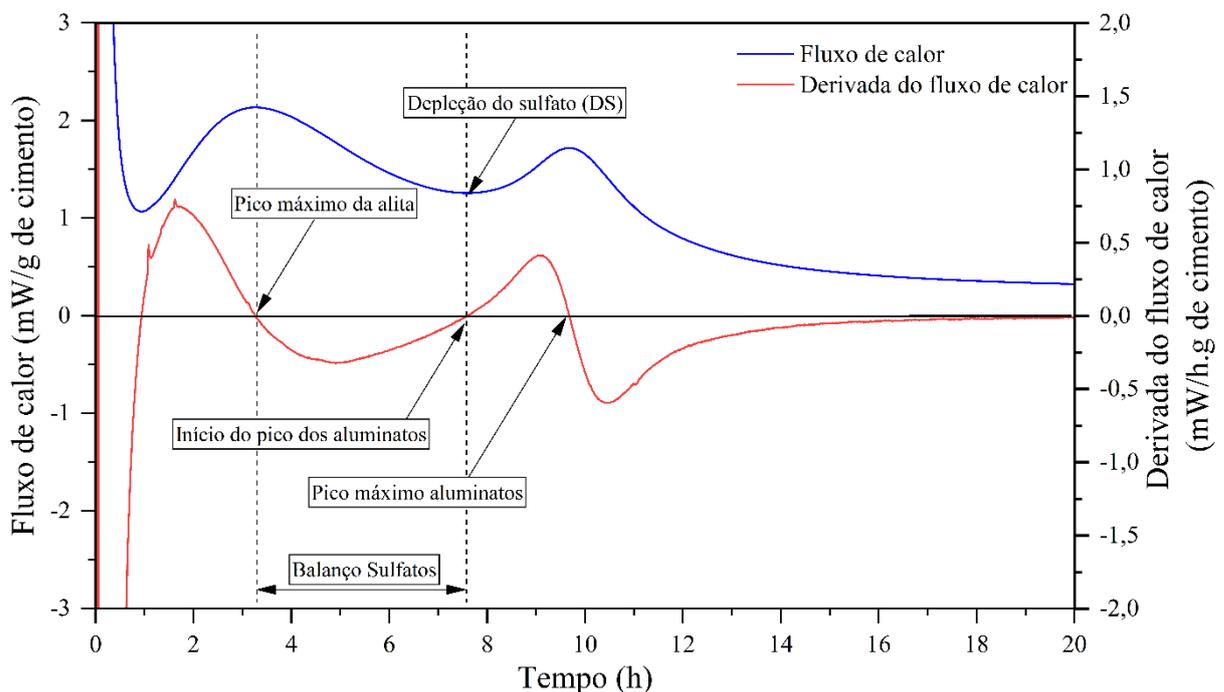
Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

3.3.1 ETAPA1: Otimização de sulfatos com clínquer Portland

Nesta etapa as composições apresentadas na Tabela 6 para ETAPA 1, tiveram os teores de sulfatos ajustados. A ajuste foi realizado através de calorimetria isotérmica em que as curvas do fluxo de calor foram analisadas para garantir a separação dos picos dos aluminatos e silicatos. Analisando uma curva de fluxo de

calor típica de cimentos Portland, após o pico do silicato, ocorre uma desaceleração até que todo o sulfato seja consumido, levando a "depleção do sulfato" (DS) (ANDRADE NETO, J. da S.; DE LA TORRE; KIRCHHEIM, 2021). Através da derivada da curva de fluxo de calor é possível determinar o momento exato da DS, pico do fluxo de calor da alita, início de pico de aluminato (coincide com DS) e pico máximo do aluminato (CANBEK *et al.*, 2022), como pode ser observado na Figura 31.

Figura 31 – Determinação do tempo de depleção do sulfato através da derivada do fluxo de calor.



Fonte: Adaptado de CANBEK *et al.* (2022).

A norma C563 (ASTM, 2018) recomenda para cada composição 6 teores de sulfatos totais, dessa forma, os teores adotados foram: 1,0%, 1,5%, 2,0%, 2,5%, 3,0%, 3,5%. Através de ensaios preliminares, observou-se que os cimentos brancos demandam quantidades menores de sulfatos em relação aos cimentos cinzas, por isso os teores iniciaram com apenas 1,0% de SO_3 . As 6 amostras foram submetidas ao ensaio de calorimetria, conforme item 3.3.12, durante 72 horas. Os resultados foram normalizados por grama de material anidro.

3.3.2 Preparação das pastas

Para a produção das pastas, foi utilizado o seguinte procedimento de mistura: i) os materiais anidros foram previamente homogeneizados; em seguida, ii) os materiais secos foram colocados no misturador e a água foi adicionada; finalmente, iii) a mistura mecânica foi realizada a 2.000 rpm por 2 minutos.

3.3.3 Preparação das amostras para análises microestruturais

Para os ensaios de termogravimetria, a hidratação foi interrompida em tempos de 7 e 28 dias. Para tanto, uma fração da amostra foi triturada em um almofariz de ágata e o pó moído foi misturado com 50 ml de álcool isopropílico para cada 1g de pasta, usando um agitador magnético, por aproximadamente 1 hora, conforme recomendações de (KUNTHER; DAI; SKIBSTED, 2016). Após, as amostras foram filtradas à baixo vácuo (remover o excesso de álcool) em malha 15 μm (filtro de papel), e posteriormente foram secas em estufa a 40 °C por 10 minutos e mantidas em temperatura ambiente sob baixo vácuo (evitar a carbonatação) contendo gel de sílica. O material analisado, foi o passante em peneira 45 μm (#325).

3.3.4 Granulometria por difração a laser

A distribuição do tamanho de partículas (PSD) dos materiais anidros foi obtida através do Analisador de Tamanho de Partículas a laser da Microtrac, modelo S3500, que opera por via seca. Esse ensaio foi fundamental para determinar o tempo de moagem dos materiais empregados.

3.3.5 Moagem das matérias primas

Para que os materiais tenham a granulometria desejada, foi necessário realizar o processo de moagem. Os equipamentos utilizados foram um britador de mandíbulas (Retsh, BB2), um moinho de bolas com eixo horizontal (AMEF, AMBI 480 X 400) e outro planetário (Fritsch, Pulverisette 6).

3.3.6 Espectroscopia de fluorescência de Raios-X (FRX)

A análise de espectroscopia de fluorescência de raios-X foi realizada no equipamento da marca Shimadzu, modelo EDX-7000. Com essa análise, foi possível identificar e quantificar os óxidos presentes nos materiais anidros utilizados.

3.3.7 Área superficial específica e porosidade

Os ensaios de área superficial específica e de determinação da porosidade foram realizados no equipamento da *Quantachome Instruments*, modelo NOVAtouch LX². A degaseificação (preparo da amostra) foi realizada a 40 °C, por 3 horas, para não degradação da gipsita nas matérias-primas e da etringita nas pastas hidratadas.

3.3.7.1 Área superficial específica

A determinação da área superficial foi realizada nos materiais anidros utilizados na pesquisa. Essa propriedade é de suma importância uma vez que tem influência direta nas propriedades da pasta, como por exemplo, comportamento reológico, cinética de hidratação e demanda de água. Destaca-se que os argilominerais possuem área superficial muito elevada, devida ao formato lamelar, sendo imprescindível este ensaio. O método de determinação que foi utilizado é o BET (*Brunauer, Emmett, Teller*).

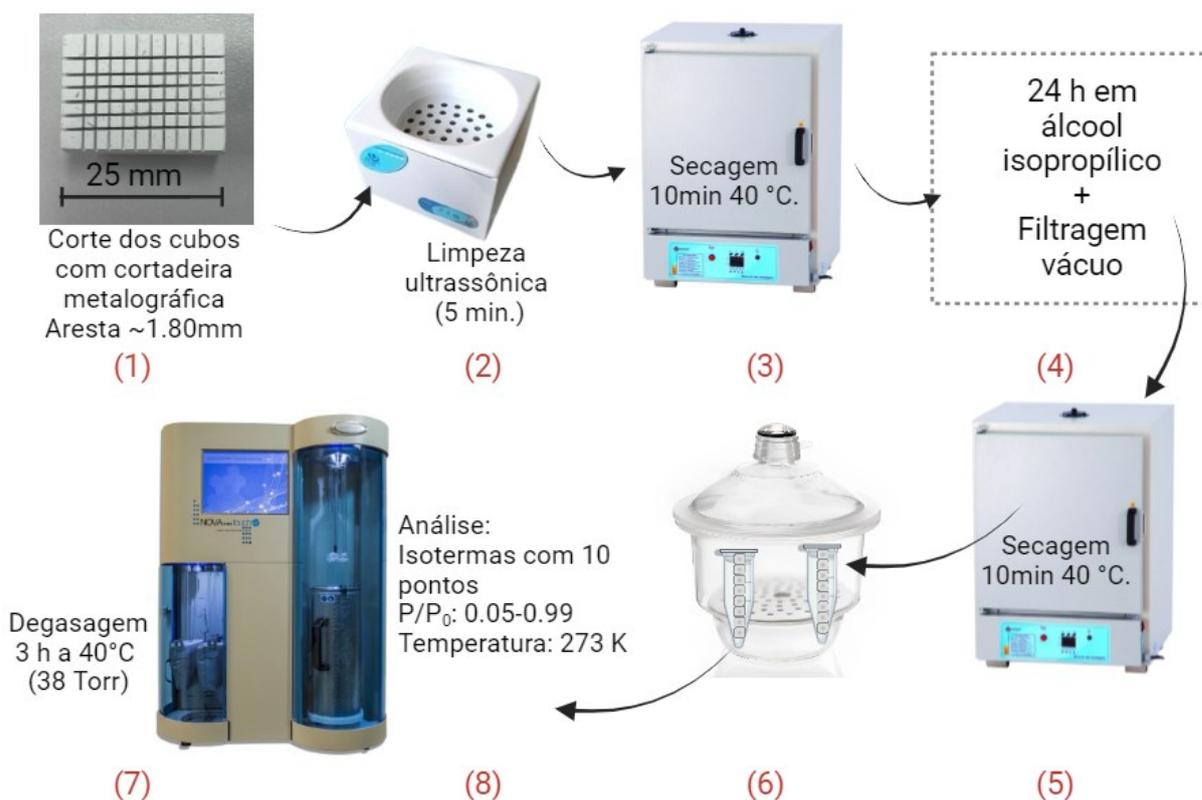
3.3.7.2 Porosidade por adsorção de nitrogênio

Geralmente, a porosidade por adsorção de nitrogênio é executada em amostras em pó. Porém, ao triturar a amostra, toda a estrutura da matriz é danificada. Dessa forma, foi adotada a metodologia semelhante a utilizada no estudo de RUVIARO *et al.* (2023). Assim, foram cortados cubos com ~1,8 mm de aresta com auxílio de uma cortadeira metalográfica, foram analisados 10 cubos extraídos da parte interna do corpo de prova. Posteriormente foram lavados em banho ultrassônico por 5 min e secos em estufa por 10 minutos. Após, foram submersos em álcool isopropílico por 24 horas para interromper as reações de hidratação. Após, foram filtrados à baixo

vácuo (remover o excesso de álcool) em malha 15 μm (filtro de papel), e posteriormente foram secos em estufa a 40 °C por 10 minutos e mantidas em temperatura ambiente sob baixo vácuo (evitar a carbonatação) contendo gel de sílica, até a idade de ensaio. O processo é demonstrado na Figura 32.

Nas idades de 7 e 28 dias, as amostras passaram pelo processo de degasagem a 40 °C durante 3 horas. Este processo é executado dentro de células de vidro no equipamento de adsorção de nitrogênio. Após a degasagem, a amostra é analisada em célula de vidro, submersas em nitrogênio líquido. O equipamento tem capacidade de preparar 4 e analisar 2 amostras concomitantemente.

Figura 32 – Metodologia empregada para preparação e análise das amostras de porosidade por adsorção de nitrogênio.



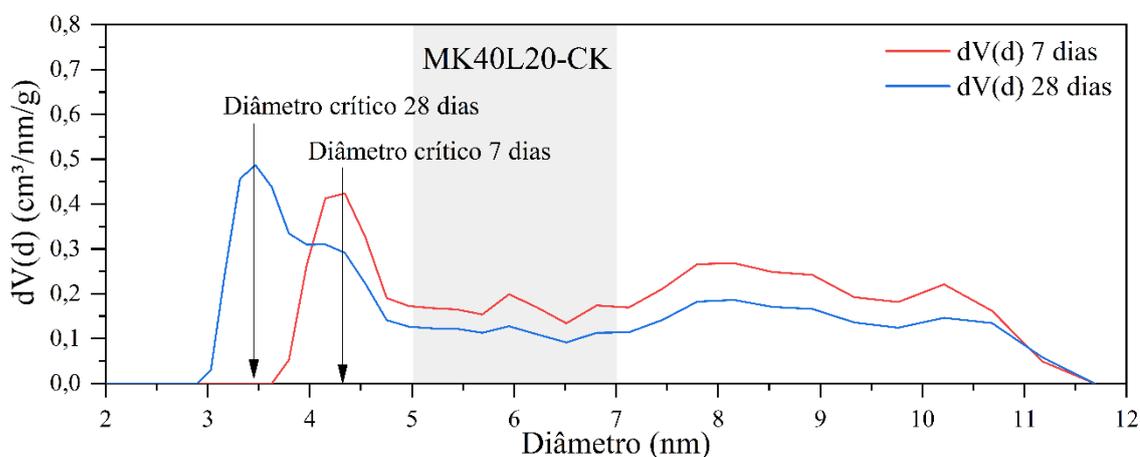
Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

A determinação da porosidade, foi realizada através da análise das isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio, totalizando 20 pontos (10 para adsorção e 10 para dessorção). O método utilizado para determinação da porosidade é o DFT (*Density Functional Theory*), que permite o cálculo da distribuição e tamanho de poros,

através das curvas de adsorção e dessorção. O *software* do equipamento possui esse método integrado permitindo a determinação da distribuição e tamanho dos poros.

A determinação do diâmetro crítico de entrada de poro, foi determinado com Avet e Scrivener (2018), como sendo o diâmetro do poro que apresenta a maior intensidade na curva de distribuição do tamanho de poros, conforme ilustrado na Figura 33.

Figura 33 – Exemplo de determinação do diâmetro crítico de entrada de poro para as idades de 7 e 28 dias, a partir das curvas de distribuição do tamanho de poros.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

3.3.8 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O ensaio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Análise de Dispersão de Elétrons (EDS) permitiram, respectivamente, analisar a morfologia das partículas e a quantificação dos elementos químicos que compõem as matérias-primas. As amostras foram fixadas com fita dupla face de carbono e cobertas com camada de ouro. As análises de MEV e EDS foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura da marca TESCAN, modelo VEGA 3. Os resultados são apresentados na Figura 30.

3.3.9 Análise termogravimétrica (TG)

A análise termogravimétrica das pastas de cimento e dos materiais foram realizadas no equipamento STA 449 F3 JUPITER da NETZSCH, com uma taxa de

aquecimento de 10°C/min e um fluxo de N₂ de 50 ml/min até uma temperatura de 1000°C.

A partir dos resultados da termogravimétricos para as pastas hidratadas, foi possível calcular os teores de água quimicamente ligada (AQL) e portlandita (CH), em gramas por 100 gramas de material anidro, conforme Equação 11 e Equação 12 (SCRIVENER; SNELLINGS; LOTHENBACH, 2018). Além disso, para eliminar o efeito de diluição, a quantidade de portlandita foi determinada em gramas por 100 gramas de cimento (CP) anidro, conforme representado na Equação 13 (SCRIVENER; SNELLINGS; LOTHENBACH, 2018).

$$\text{AQL} \frac{\text{g}}{100\text{g}} \text{ de anidro} = \frac{m_{40^\circ\text{C}} - m_{550^\circ\text{C}}}{m_{600^\circ\text{C}}} \quad \text{Equação 11}$$

$$\text{Portlandita} \frac{\text{g}}{100\text{g}} \text{ de anidro} = \frac{W_{\text{L}_{\text{Ca}(\text{OH})_2}} \cdot \frac{m_{\text{Ca}(\text{OH})_2}}{m_{\text{H}_2\text{O}}}}{m_{600^\circ\text{C}}} \quad \text{Equação 12}$$

$$\text{Portlandita} \frac{\text{g}}{100\text{g}} \text{ de CP anidro} = \frac{W_{\text{L}_{\text{Ca}(\text{OH})_2}} \cdot \frac{m_{\text{Ca}(\text{OH})_2}}{m_{\text{H}_2\text{O}}}}{m_{600^\circ\text{C}} \cdot \% \text{PC}} \quad \text{Equação 13}$$

Onde:

$W_{\text{L}_{\text{Ca}(\text{OH})_2}}$ – Perda de massa devido à decomposição da portlandita determinada pela integração do pico DTG localizado na faixa de temperatura de ~400 e ~500 °C, usando o método tangencial (SCRIVENER; SNELLINGS; LOTHENBACH, 2018);

$m_{40^\circ\text{C}}$ – Massa a temperatura de 40 C°;

$m_{550^\circ\text{C}}$ – Massa a temperatura de 550 C°;

$m_{600^\circ\text{C}}$ – Massa a temperatura de 600 C°;

$m_{\text{Ca}(\text{OH})_2}$ – Massa molar do hidróxido de cálcio (74 g/mol);

$m_{\text{H}_2\text{O}}$ – Massa molar da água (18 g/mol);

%PC – Porcentagem de cimento Portland na mistura anidra.

3.3.10 Difração de Raios-X (DRX)

Os testes de DRX foram conduzidos usando um difratômetro X'Pert Pro (PANalytical) equipado com um detector X'Celerator, operando a 45 kV e 40 mA com radiação $\text{CuK}\alpha$ e comprimento de onda de 1,5418 Å. A técnica de DRX possibilita, através do método de Rietveld, quantificar as fases mineralógicas presentes em uma amostra (RIETVELD, 1969; RIETVELD, 2014).

3.3.10.1 Amostras em pó

Análise de DRX em amostras em pó foi realizado para as matérias-primas utilizadas na pesquisa. A faixa de varredura, tamanho do passo e tempo de contagem foram, respectivamente, $5\text{--}70^\circ 2\theta$, $0,0167^\circ 2\theta$ e 24,765 s. As amostras foram giradas horizontalmente a duas revoluções por segundo. Foi utilizado porta-amostras a zero *background* (ZB), possuindo uma cavidade de 15 mm de diâmetro e 0,2 mm de profundidade. Na Figura 34-a apresenta o porta-amostra utilizado para as amostras em pó e na Figura 34-b, uma amostra preparada pronta para ser analisada.

Figura 34 – Amostras em pó: (a) porta-amostra e (b) amostra preparada.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

3.3.10.2 Amostras *in-situ*

Os ensaios *in-situ* foram realizados em pastas frescas dos cimentos produzidos na ETAPA 1 (clínquer), preparadas conforme o item 3.3.2, porém a mistura mecânica foi substituída pela mistura manual, mantendo o tempo de 2 min. As amostras foram colocadas no porta-amostra de 27 mm de diâmetro e 2,4 mm de altura e cobertas com filme de poliamida Kapton® para evitar carbonatação e perda de

água. A faixa de varredura, tamanho do passo e tempo de contagem foram, respectivamente, $7-55^\circ 2\theta$, $0,0167^\circ 2\theta$ e 24,765 s. As amostras foram giradas horizontalmente a duas revoluções por segundo. As medições foram registradas por aproximadamente, 72 horas a 22°C . As medições iniciaram cerca de 30 min após o primeiro contato entre o cimento e a água. Cada varredura levou cerca de 10 minutos. Procedimento semelhante foi adotado em outros trabalhos (DE MATOS et al., 2021; DE MATOS et al., 2020). Foram analisadas 6 amostras, divididas em duas bateladas, três amostras foram ensaiadas simultaneamente, com o uso de um braço robótico, fornecendo um padrão de DRX para cada amostra a cada 30 minutos.

Essa análise permitiu identificar e quantificar os compostos formados nas primeiras horas de hidratação e correlacionar tais resultados com o ensaio de calorimetria isotérmica e reologia.

3.3.10.3 Análise quantitativa de fases Rietveld

A análise quantitativa de fases Rietveld foi conduzida usando o software TOPAS v.5 (Bruker) e os arquivos de dados da ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*) e da AMCSD (*American Mineralogist Crystal Structure Database*). Para as amostras em pó, a quantidade absoluta das fases foi determinada através do método do padrão interno, adicionando 20% em massa de corundum ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). Para as amostras *in-situ*, as quantidades absolutas foram determinadas utilizando o método do padrão externo proposto por Jansen *et al.* (2011), em que foram utilizados os resultados dos ensaios de FRX (análise química) dos materiais (ver Tabela 7) Utilizando o padrão externo, a quantificação (fração de peso absoluto de cada fase) é realizada pela comparação dos fatores de escala da amostra, com um padrão externo ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) bem caracterizado, em condições idênticas de ensaio. Para as amostras em pó, foi preparada uma amostra de corundum no porta-amostra de 15 mm (ZB) e para as pastas *in-situ*, o corundum foi coberto por Kapton no porta amostra de 27 mm.

3.3.11 Ensaio de reatividade da argila caulínica

Para avaliação da reatividade da argila e escolha da temperatura ideal de calcinação, foi realizado o *Rapid, Relevant and Reliable (R³) test*. O teste R³ foi proposto por Avet *et al.* (2016), permite a avaliação de reatividade de materiais cimentícios através do ensaio de calorimetria isotérmica bem como a interação entre o material pozolânico (neste caso, metacaulim) e o fíler calcário. Basicamente, uma mistura é produzida com relação água/anidros elevada ($a/anidros = 1,2$), que possibilita a avaliação de misturas ternárias. Para simular as condições reais em que os materiais serão empregados, são adicionados sulfato de potássio (K₂SO₄) e hidróxidos de cálcio (CH) e potássio (KOH). As proporções são apresentadas na Tabela 10. A processo de mistura segue o item 3.3.2 e o ensaio de calorimetria segue item 3.3.12, porém com tempo de análise de 144 horas (7 dias) a temperatura de 20°C.

Tabela 10 – Proporções dos materiais para realização do teste R³.

Sistema	Argila (g)	CH (g)	Carbonato de cálcio (g)	K ₂ SO ₄ (g)	KOH (g)	H ₂ O (g)
Ternário (LC ³)	11,11	33,33	5,56	1,31	0,28	60

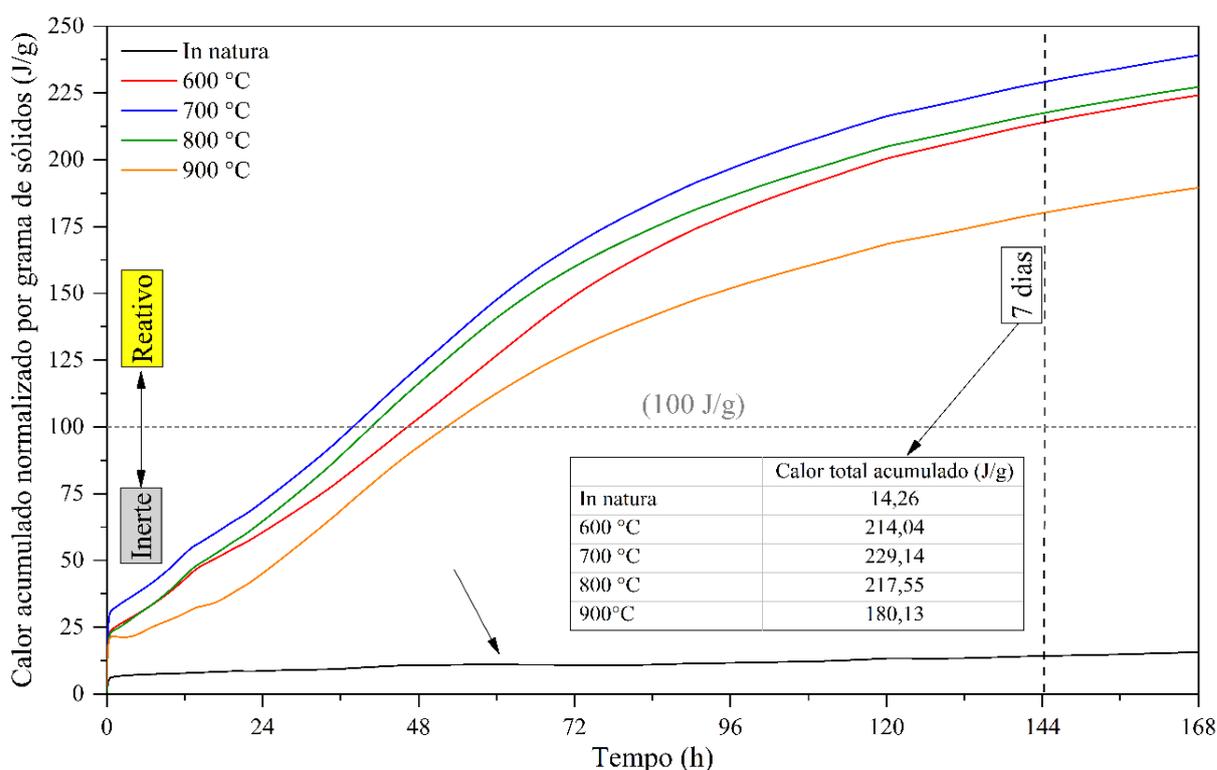
Fonte: (AVET *et al.*, 2016)

O ensaio consiste em analisar a liberação de calor acumulado das amostras. Quanto maior o calor acumulado, melhores serão as propriedades mecânicas. O teste permite analisar diferentes argilas, antes e após o processo de calcinação e avaliar diferentes temperaturas de calcinação, bem como o efeito sinérgico das argilas com os fileres calcários. Para este estudo, o teste foi realizado na argila *in natura* (caulim) e calcinada nas temperaturas de 600, 700, 800 e 900 °C durante 1h em mufla estática (KK260, Linn Elektro Therm GmbH) com taxa de aquecimento de 10 °C/min. A escolha das temperaturas está associada a desidroxilação da caulinita que acontece, aproximadamente, a 600 °C (SCRIVENER; SNELLINGS; LOTHENBACH, 2018). Os resultados do teste R³ são apresentados na Figura 35.

Em análise aos resultados da Figura 35, observa-se que a temperatura que apresentou a maior reatividade, foi a de 700 °C. Para materiais com calor total acumulado inferior a 100 J/g, são considerados inertes, no caso o caulim *in natura*.

Acima deste valor, o material é considerado reativo, no caso o caulim calcinado nas diferentes temperaturas (SNELLINGS; SURANENI; SKIBSTED, 2023). À medida que a temperatura de calcinação aumenta para 600 °C e 700 °C, a reatividade do metacaulim aumenta. A partir de 800 °C, a reatividade do MK vai reduzindo, possivelmente pelo início da cristalização da argila calcinada (SKIBSTED; SNELLINGS, 2019). Dessa forma, a temperatura ideal de calcinação é 700 °C.

Figura 35 – Resultado do teste de reatividade R^3 para o caulim in natura e calcinado em diferentes temperaturas.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

3.3.12 Calorimetria isotérmica

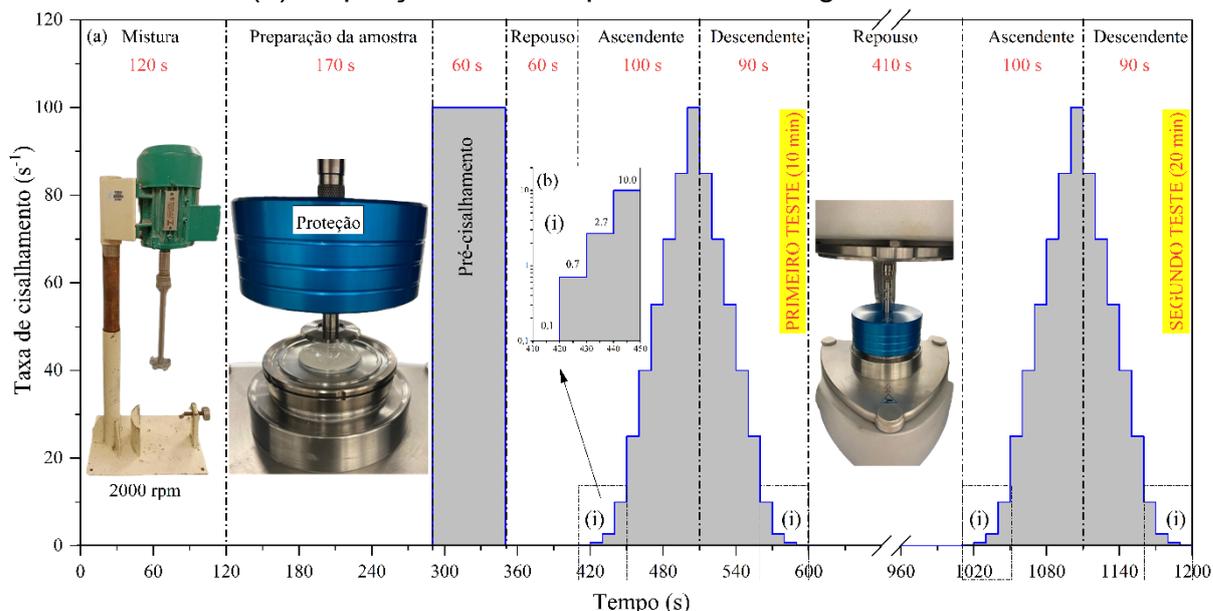
Para avaliar a cinética de hidratação dos cimentos produzidos, foi realizado o ensaio de calorimetria isotérmica. O equipamento que foi utilizado é o calorímetro de condução isotérmica Thermometric AB da TAM Air (TA Instruments). A liberação de calor foi registrada durante 72 horas, a uma temperatura de 23 °C. Os dados obtidos foram normalizados em relação à massa de componentes anidros das pastas, diferentemente do recomendado pela norma ASTM C1679 (ASTM, 2017) que

recomenda a normalização pela massa de cimento. Esse critério foi adotado devido aos grandes percentuais de substituição de cimento em sistemas ternários.

3.3.13 Reometria rotacional

O ensaio de reometria rotacional foi realizado em um reômetro de placas paralelas, da marca Thermo Scientific, modelo Haake Mars III, com torque máximo de 200 N.m e velocidade de rotação máxima de 1500 rpm. Foi utilizada geometria de placa paralela de 35 mm de diâmetro e superfície ranhurada para evitar deslizamento da amostra. Os testes foram realizados a $23 \pm 0,1$ °C com *gap* de 1.000 mm. O monitoramento do comportamento reológico foi realizado durante 2 horas, sendo uma leitura a cada 10 min totalizando 12 curvas de fluxo. A rotina de testes é mostrada na Figura 36, em que o primeiro teste ocorre após 10 minutos do contato da água com os anidros e o segundo teste (entre 600 e 120 segundos) se repete até o décimo segundo teste. As curvas de fluxo foram obtidas aumentando a taxa de cisalhamento de 0,1 para 100 s^{-1} em 10 etapas (4 em escala logarítmica (Figura 36-b) e 6 em escala linear) e, posteriormente, diminuindo-o de 100 para 0,1 s^{-1} no mesmo número de etapas.

Figura 36 – Ensaio de reometria rotacional, (a) rotina de ensaio ao longo do tempo e (b) ampliação das 4 etapas na escala logarítmica.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Para a determinação da tensão de escoamento dinâmica, os dados da porção decrescente da curva de fluxo foram ajustados pelo modelo de *Herschel-Bulkley*, de acordo com a Equação 14. A viscosidade plástica equivalente (μ_{eq}), foi calculada de acordo com a Equação 15, proposta por DE LARRARD et al. (1996), que é determinada pela inclinação da reta do ajuste linear.

$$\tau = \tau_0 + K \cdot \dot{\gamma}^n \quad \text{Equação 14}$$

$$\mu_{eq} = \frac{3K}{n+2} \cdot (\dot{\gamma}_{max})^{n-1} \quad \text{Equação 15}$$

Onde:

τ – Tensão cisalhante (Pa);

τ_0 – Tensão de escoamento (Pa);

$\dot{\gamma}$ – Taxa de cisalhamento (s^{-1});

K – Índice de consistência;

n – Índice pseudoplástico;

$\dot{\gamma}_{max}$ – Taxa de cisalhamento máxima aplicada (s^{-1});

μ_{eq} – Viscosidade plástica equivalente (Pa.s).

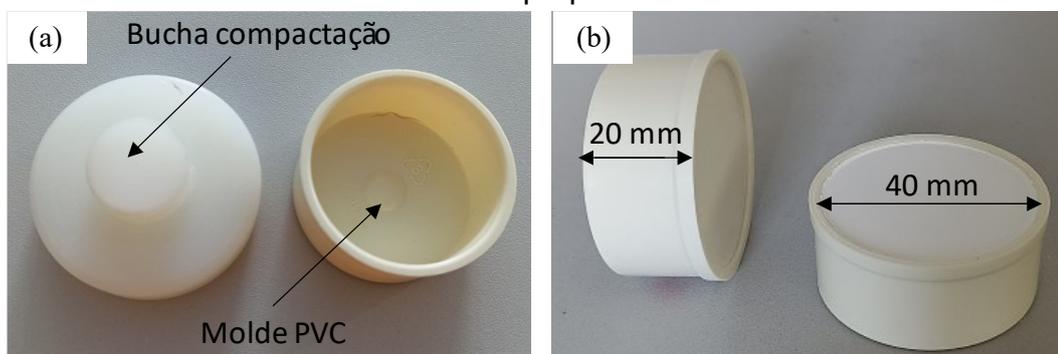
3.3.14 Resistência à compressão

A resistência à compressão axial foi avaliada nas idades de 7 e 28 dias. Foram moldados, em recipientes plásticos, 4 corpos de prova cilíndricos ($\emptyset 19 \times 25 \text{mm}$) para cada idade e mistura analisada. Após 24 horas da moldagem, os corpos de prova foram desmoldados e retificados em cortadeira metalográfica de baixa rotação, da marca Bluehler, provida de disco de corte diamantado e mantidas em cura submersa em água até a data do ensaio. Posteriormente foram ensaiadas em uma prensa universal Instron, modelo 5569, conforme procedimento estabelecido pela NBR 7215 (ABNT, 2011). A aferição do equipamento foi realizada em 16 de julho de 2021, por uma empresa autorizada pelo INMETRO (Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia).

3.3.15 Índice de brancura

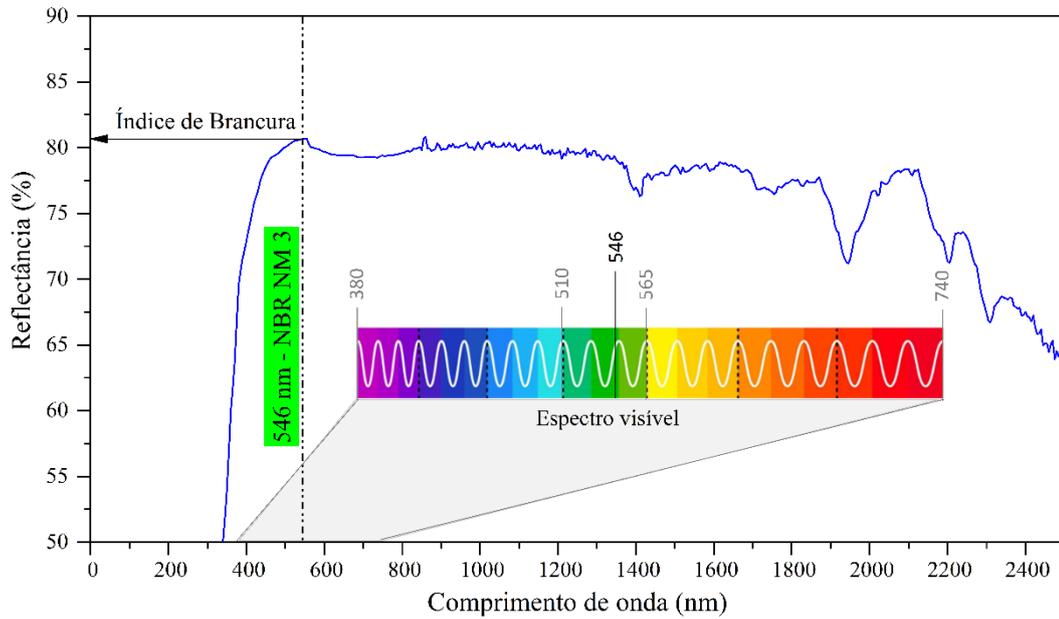
Os cimentos produzidos e as matérias-primas foram submetidos ao ensaio de determinação do índice de brancura de acordo com a NBR NM 3 (ABNT, 2000). Para cada amostra, o material em pó foi colocado em um molde plástico (PVC) cilíndrico ($\varnothing 40 \times 20 \text{ mm}$) e prensado (300 kg durante 20 segundos) com o auxílio de presa manual, conforme Figura 37. Após a amostra foi levada ao reflectômetro provido de um filtro verde ($\lambda = 546 \text{ nm}$), determinando-se diretamente a reflectância luminosa. Para ser considerado branco, de acordo com a NBR 16697 (ABNT, 2018), o índice de brancura deve ser $\geq 78\%$. O equipamento utilizado foi um Espectrofotômetro UV-VIS, Lambda 1050 (Perkin Elmer). Na Figura 38, é apresentada a curva de refletância espectral obtida para a amostra de cimento Portland branco utilizado na pesquisa. Observa-se que a norma define como índice de brancura, o pico da curva de refletância.

Figura 37 – Ensaio de índice de brancura, (a) molde utilizado e (b) exemplo de amostra preparada.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Figura 38 – Curva de reflectância espectral do cimento Portland branco utilizado.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

3.3.16 Análises de custos e ambiental

Para a análise das emissões equivalentes de CO₂ (CO_{2eq}), foi realizada uma análise simplificada, já utilizada em outros estudos (LONG *et al.*, 2019, 2022; MENDER *et al.*, 2023; RUVIARO *et al.*, 2021, 2022a, 2022b, 2023; SCOLARO *et al.*, 2022; SILVESTRO *et al.*, 2023; SUN; ZUNINO; SCRIVENER, 2024), na qual são considerados os fatores e processos que têm maior impacto nas emissões de CO₂, neste caso as emissões de CO_{2eq} relacionadas a produção e beneficiamento das matérias-primas. A Tabela 11 apresenta os valores considerados de CO_{2eq} por kg de material utilizado na produção das pastas de cimento. As emissões associadas à água por serem muito baixas, foram desconsideradas (MADDALENA; ROBERTS; HAMILTON, 2018; REFFOLD *et al.*, 2008). Para calcular as emissões de CO_{2eq} totais de cada composição, multiplicou-se as CO_{2eq} de cada material (Tabela 11) pelas respectivas quantidades para produzir 1 m³ de pasta (Tabela 12). Por fim, foi determinado o índice de emissão de carbono (IC), que é a razão entre as CO_{2eq} totais e a resistência à compressão das composições em uma determinada idade, conforme proposto por Daminieli *et al.* (2010).

Para investigar o custo final dos cimentos produzidos, foi realizada uma análise de custos simplificada, considerado o preço das matérias-primas junto aos

principais fornecedores no mercado nacional (ver Tabela 11). Foram desconsiderados, o preço da água por ser baixo e o da gipsita pelos baixos percentuais de incorporação (inferiores a 4%). O preço final para produção de 1 m³ de pasta, é dado pela multiplicação do preço/kg de cada material (Tabela 11) pelas respectivas quantidades de cada material (Tabela 12). Ainda, foram considerados as taxas de carbonos no preço final. Para cada 1 tonelada de CO₂, de acordo com a taxaço do mercado internacional de carbono, são cobrados US\$ 37,52 dólares (OBSERVATÓRIO DE BIOECONOMIA, 2024). Foi considerado US\$ 1,00 dólar igual a R\$ 5,12 reais. O valor final da taxaço, corresponde à quantidade total de CO_{2eq} para cada composição (em toneladas) multiplicado pelo valor de mercado, R\$ 192,10 reais. Por fim, foi proposto e realizado o Índice Custo-Resistência (ICR) que é dado pela relação entre o custo total para produção de 1m³ de pasta pela resistência à compressão em uma determinada idade. O ICR, dado em [(R\$/m³ de pasta)/MPa], permite comparar o custo para produção de 1MPa de resistência à compressão, de diferentes tipos de matrizes compostas por diferentes tipos de cimentos. Quando menor o ICR, mais economicamente eficiente é a matriz.

Tabela 11 – Fatores de conversão de CO₂ e preço de mercado para os materiais utilizados.

Materiais	Preço de mercado (R\$/kg)	Fatores de conversão para cálculo das emissões de CO ₂ (kgCO _{2eq} ./kg)	
		kg de CO ₂ /kg	Referência
Clínquer/cimento brancos	3,00	1,090	(DAHANNI <i>et al.</i> , 2024; EPD FOR WHITE PORTLAND CEMENT CEM I 52.5 N, CEM I 52.5 R, 2022)
Metacaulim	1,58	0,127	(PILLAI <i>et al.</i> , 2019)
Fíler calcário	0,93	0,002	
Gipsita	0,00	0,000	

Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Tabela 12 – Consumo de materiais para produção de 1 metro cúbico de pasta.

Composições	Kg/m³ de pasta				
	Clínquer/cimento	Gipsita	MK	FC	Água
ETAPA 1					
REF-CK	1165,51	50,74	0,00	0,00	608,13
L15-CK	971,10	50,68	0,00	180,31	601,05
MK30-CK	773,87	50,14	353,15	0,00	588,58
MK20L10-CK	776,29	50,29	236,17	118,08	590,42
MK30L15-CK	590,06	50,08	349,17	174,58	581,94
MK40L20-CK	409,10	49,87	458,97	229,48	573,71
ETAPA 2					
REF-CB	1221,79	0,00	0,00	0,00	610,89
L15-CB	1015,46	10,01	0,00	180,97	603,22
MK30-CB	806,48	19,71	354,08	0,00	590,14
MK30L15-CB	612,12	29,15	349,78	174,89	582,97
MK40L20-CB	421,02	38,36	459,37	229,69	574,22

Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados os resultados relativos ao programa experimental desenvolvido nesse estudo. Os resultados estão divididos em quatro tópicos principais. O primeiro está relacionado aos resultados exclusivos para ETAPA 1 (clínquer Portland branco) em que as composições foram investigadas quanto a otimização de sulfatos e determinação da quantificação das fases formadas nas primeiras 72 horas de hidratação, através dos ensaios de DRX *in situ*. O segundo tópico explora a cinética de hidratação, através da calorimetria isotérmica, para as composições da ETAPA 2, apenas com cimento Portland branco. Na sequência, terceiro tópico, apresenta os ensaios realizados para as ETAPAS 1 e 2, em que foram realizados os ensaios reológicos, porosidade por adsorção e dessorção de nitrogênio, termogravimetria e resistência à compressão. Por fim, a quarto tópico, está relacionado as análises complementares: (i) avaliação cromática e (ii) análises de custos e (iii) ambientais.

4.1 ETAPA 1.

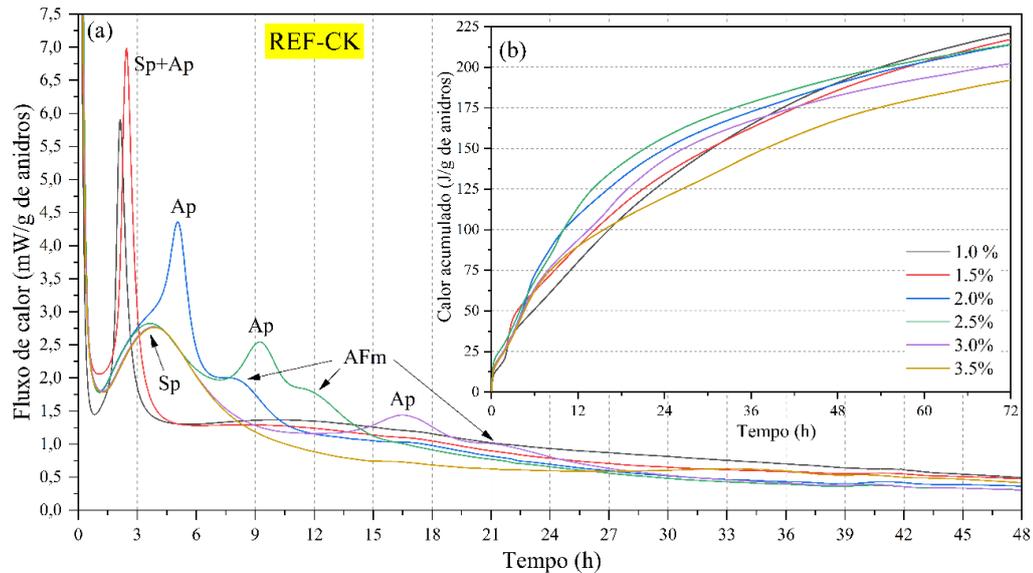
4.1.1 Otimização de sulfatos

As Figura 39, Figura 40, Figura 41, Figura 42, Figura 43, Figura 44 apresentam as curvas de fluxo de calor e de calor acumulado das pastas de cimento com diferentes teores de SO_3 ao longo das primeiras 72 horas de hidratação. Nos gráficos estão indicados os picos dos silicatos (Sp), os picos dos aluminatos (Ap) e os picos relacionados à formação das fases AFm (monossulfato, ausência de carbonatos ou hemi e monocarbonatos).

Analisando as curvas de fluxo de calor, pode-se notar que para os menores teores de SO_3 (1,0 e 1,5% para o REF, e 1,0% para os demais cimentos) os cimentos são subsulfatados, ou seja, a depleção do sulfato (DS) ocorre antes do pico principal de hidratação do silicato, levando a um pico prematuro do aluminato (caracterizado por um pico agudo e intenso) e retardando a hidratação do silicato. Ao aumentar a quantidade de SO_3 nas misturas, a depleção do sulfato é retardada, juntamente com a ocorrência do pico aluminato. Para a mistura REF com 2,0% de SO_3 e para L15-CK, MK30-CK, MK20L10-CK e MK30L15-CK com 1,5% de SO_3 , o Ap ocorre

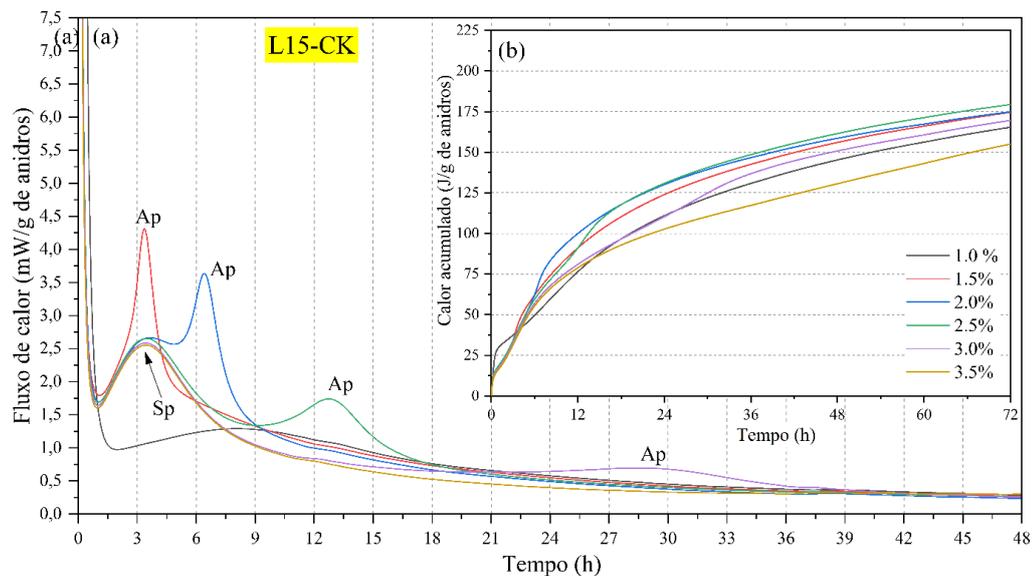
simultaneamente ao Sp, indicando leve subsulfatação. Para maiores teores de sulfato, o Ap ocorre poucas horas após o Sp, indicando sulfatação adequada.

Figura 39 – Dinâmica das curvas de fluxo de calor (a) e calor acumulado (b) (por grama de materiais anidros) para composição de REF-CK com diferentes níveis de SO_3 .



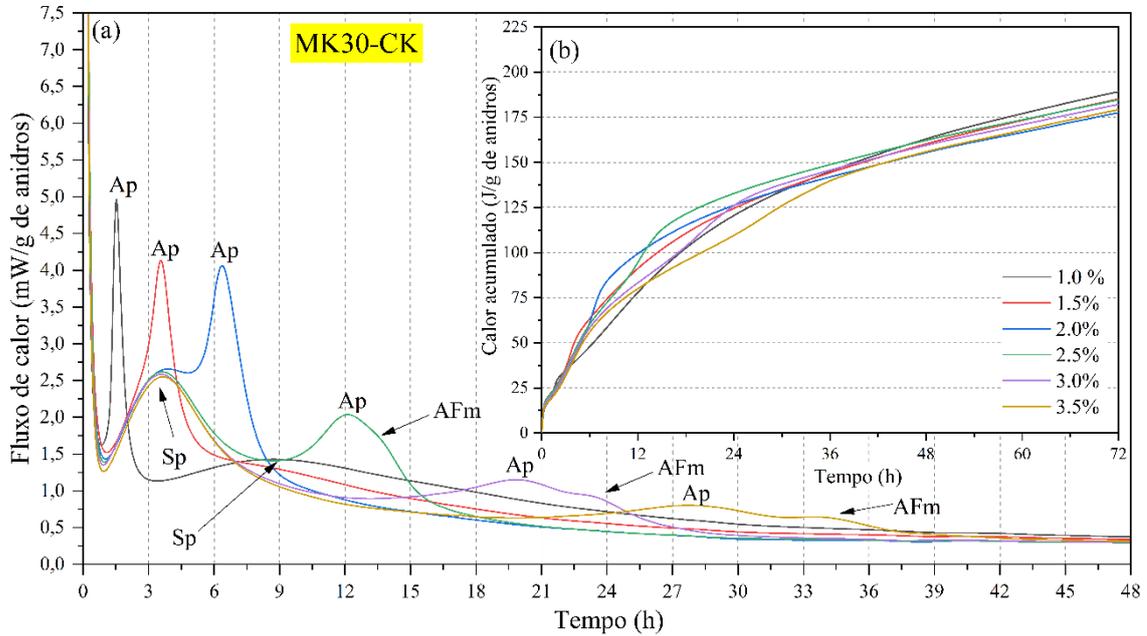
Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Figura 40 – Dinâmica das curvas de fluxo de calor (a) e calor acumulado (b) (por grama de materiais anidros) para composição de L15-CK com diferentes níveis de SO_3 .



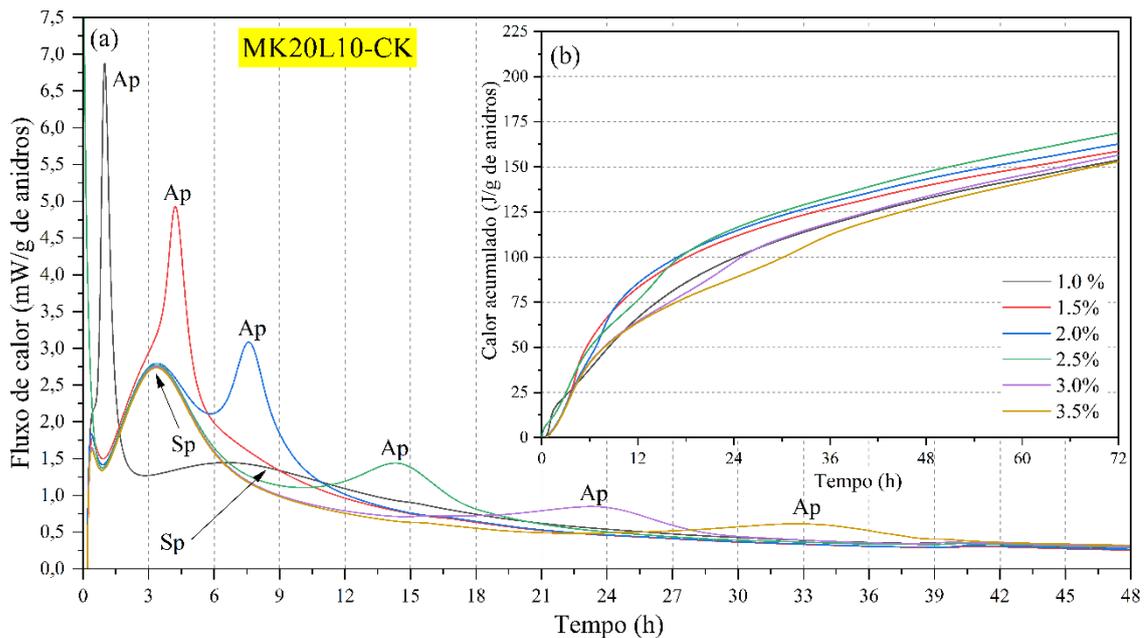
Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Figura 41 – Dinâmica das curvas de fluxo de calor (a) e calor acumulado (b) (por grama de materiais anidros) para composição de MK30-CK com diferentes níveis de SO_3 .



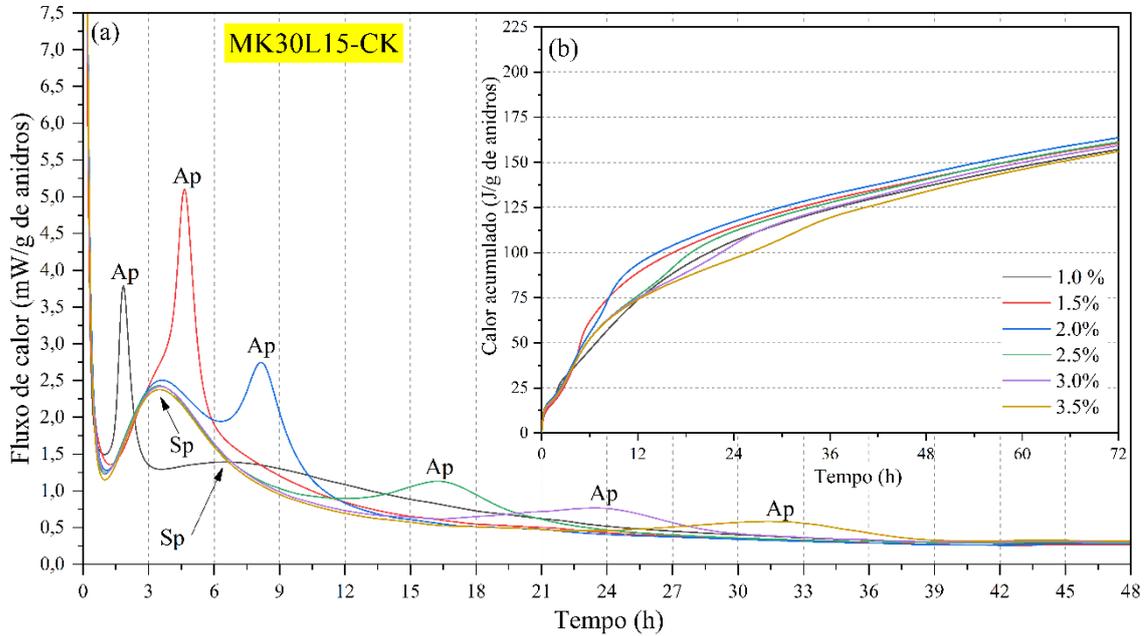
Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Figura 42 – Dinâmica das curvas de fluxo de calor (a) e calor acumulado (b) (por grama de materiais anidros) para composição de MK20L10-CK com diferentes níveis de SO_3 .



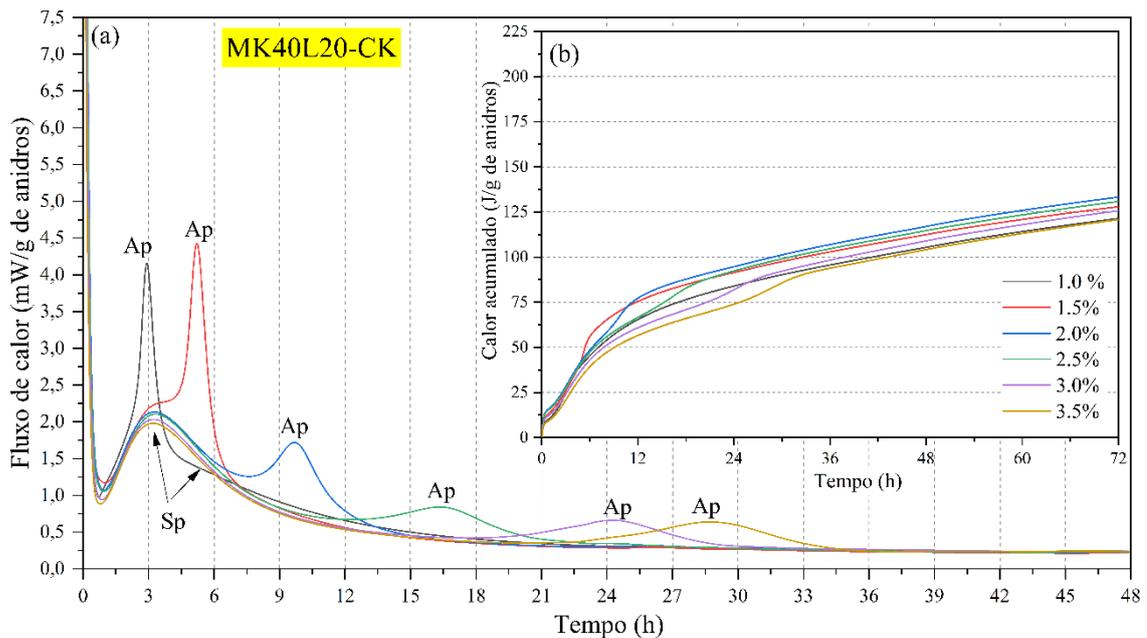
Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Figura 43 – Dinâmica das curvas de fluxo de calor (a) e calor acumulado (b) (por grama de materiais anidros) para composição de MK30L15-CK com diferentes níveis de SO₃.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Figura 44 – Dinâmica das curvas de fluxo de calor (a) e calor cumulativo (b) (por grama de materiais anidros) para composição de MK40L20-CK com diferentes níveis de SO₃.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Comparativamente, o clínquer Portland branco apresenta o pico aluminato notavelmente intenso em comparação ao observado normalmente para CP (ANDRADE NETO; DE LA TORRE; KIRCHHEIM, 2021) sugerindo reação rápida do C₃A. Conforme apresentado na Tabela 1, o teor de C₃A do clínquer Portland branco aqui utilizado está dentro da faixa normal para CP (5,37%), sendo este na forma cristalina cúbica. Assim, a quantidade de C₃A não pode explicar totalmente a intensidade aumentada do Ap. O pico aluminato intenso também é observado em sistemas C₃S-C₃A puros (ANDRADE NETO *et al.*, 2022a; QUENNOZ; SCRIVENER, 2013). Portanto, uma hipótese para este comportamento está relacionada à disponibilidade da superfície do C₃A em contato com a água. Como o clínquer Portland branco não possui C₄AF, a fase intersticial do clínquer é composta principalmente por C₃A, aumentando sua superfície em contato com a água durante a hidratação e acelerando sua reação. No entanto, esta hipótese requer uma investigação mais aprofundada.

Vale ressaltar que a inclusão de MK e FC reduziu a demanda de sulfato, evidenciada pelo momento da ocorrência do Ap em níveis semelhantes de SO₃. Esta tendência diverge do comportamento típico observado nos cimentos LC³ produzidos com clínquer Portland cinza. Nesses cimentos, a inclusão de MK e FC normalmente leva a um aumento na demanda de sulfato (ANDRADE NETO; DE LA TORRE; KIRCHHEIM, 2021; PY *et al.*, 2024) muitas vezes associado à sua elevada finura e efeito de diluição. Esses fatores promovem a formação de C-S-H, o que acelera a adsorção de SO₃ pelo C-S-H e a depleção do sulfato (PY *et al.*, 2024). Alguns autores (ANTONI *et al.*, 2012; AVET; SCRIVENER, 2018) também associam a maior demanda de sulfato em sistemas LC³ ao teor extra de alumina, o que aumentaria o teor de etringita, acelerando o consumo de sulfato, embora isso permaneça sujeito a debate (ANDRADE NETO; DE LA TORRE; KIRCHHEIM, 2021; ZUNINO; SCRIVENER, 2019, 2022a).

Esta discrepância entre CP e CPB pode ser atribuída à reação mais rápida e intensa do C₃A no CPB, evidenciada pelo intenso Ap. Ao substituir uma parte do clínquer por MK e FC, menos C₃A fica disponível no sistema. Embora o efeito do MK e do FC possa ser pronunciado no CP, no CPB a redução do teor de clínquer parece impactar mais significativamente, e a demanda de sulfato é então reduzida. Estas observações alinham-se bem com o aumento do Ap observado no CP após

incorporação de MK e FC, contrastando com a intensidade relativamente consistente no CPB, independentemente da presença de MK e FC. No entanto, esta hipótese também precisa de mais investigação.

A ASTM C563 (2018) define o teor ótimo de sulfato como aquele que resulta no maior calor liberado após 72 horas, o que indicaria as misturas com 1,0% SO₃ para REF-CK, 2,5% SO₃ para L15-CK, 1,0% SO₃ para MK30-CK, 2,5% SO₃ para o MK20L10-CK, 2,0% SO₃ para o MK30L15-CK e 2,0% SO₃ para o MK40L20-CK como aqueles com conteúdo ideal de SO₃. Porém, analisando as curvas de fluxo de calor do REF e MK30, pode-se notar que as supostas misturas ótimas de SO₃ são extremamente subsulfatadas, e o teor ótimo deve estar entre 2,0 e 2,5% para ambos os cimentos. Estes resultados indicam que para o cimento Portland branco o método de análise do calor cumulativo para determinação do teor ótimo de sulfato não é adequado. Tendência semelhante foi observada ao analisar LC³ com cimentos de clínquer Portland cinza (PY *et al.*, 2024). Isto provavelmente se deve à alta liberação de calor durante a hidratação do aluminato nestes cimentos quando comparado ao CP.

Outra abordagem para determinar o teor ideal de sulfato é através da análise da derivada das curvas de fluxo de calor, conforme item 3.3.1 da metodologia. O teor ótimo de SO₃ seria aquele em que a depleção de sulfato, e conseqüentemente a ocorrência do Ap, ocorre algumas horas depois do pico do silicato (Sp) (ANDRADE NETO; DE LA TORRE; KIRCHHEIM, 2021; C563, 2018). A depleção do sulfato marca o início do Ap. Assim, identificar o momento exato de esgotamento do sulfato corresponde à quando a derivada da curva de fluxo de calor chega a zero (SILVA, M. R. C. Da *et al.*, 2024). A Figura 45 ilustra a derivada das curvas de fluxo de calor para pastas selecionadas. É perceptível que quando a depleção do sulfato/Ap ocorre antes ou simultaneamente com Sp, indicando misturas subsulfatadas, a derivada da curva de fluxo de calor não atinge zero pós-Sp. Assim, estas derivadas das curvas de fluxo de calor oferecem um método alternativo para determinar o teor ideal de sulfato.

Para análises posteriores, optou-se por manter o nível de sulfato para todas as pastas. Assim, foi escolhido um teor de SO₃ de 2,0%, pois resultou em sulfatação adequada para todas as pastas, exceto a pasta REF, que apresentou leve subsulfatação. No entanto, não se espera que este pequeno desvio tenha impacto significativo nas propriedades. Na Tabela 13 são apresentados os quantitativos dos

constituintes para as composições da ETAPA 1 para as demais investigações analisadas.

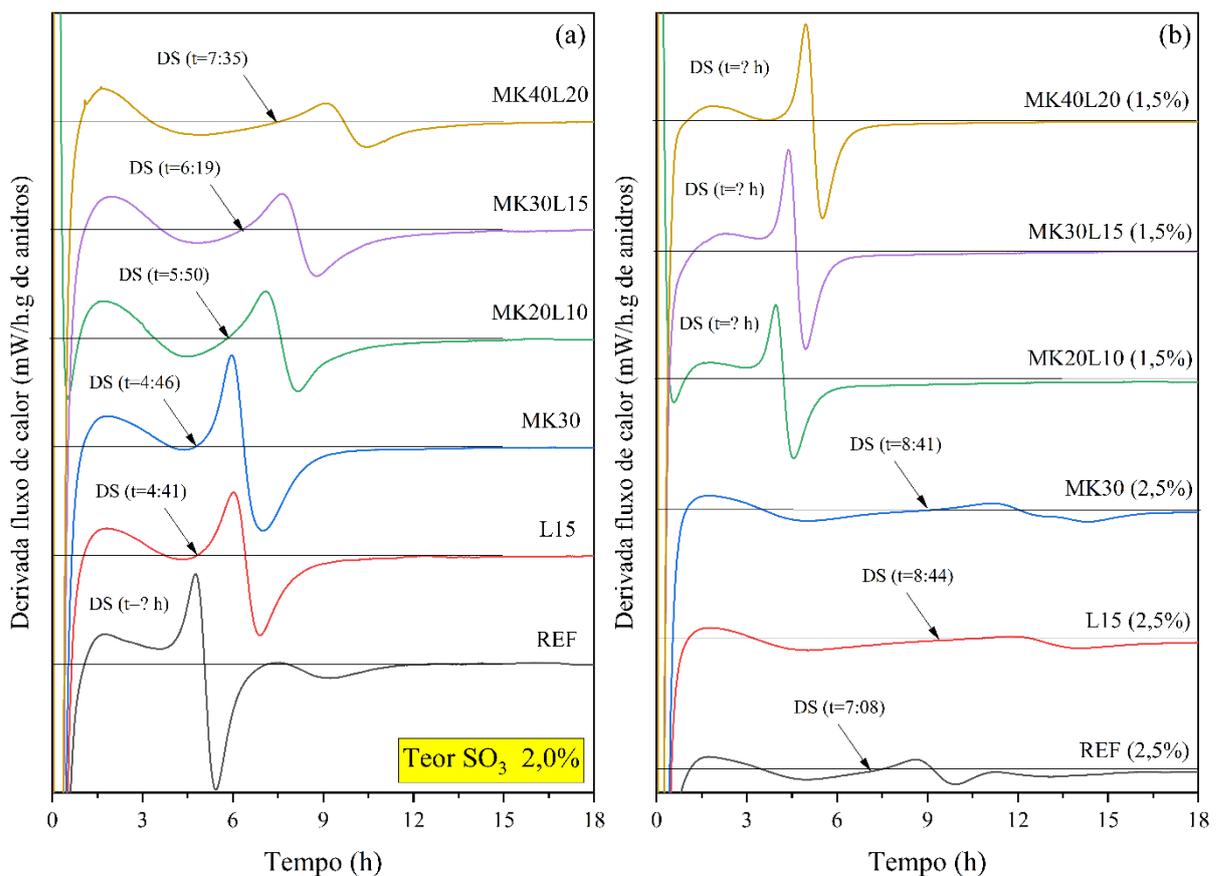
Tabela 13 – Composições investigadas no planejamento experimental.

Percentuais em massa.

Composições	Clínquer (%)	Gipsita (%)	MK (%)	FC (%)	Água (%)	Teor de SO ₃ (%)
ETAPA 1						
REF-CK	95,83	4,17	-	-	50	2,0
L15-CK	80,78	4,22	-	15	50	2,0
MK30-CK	65,74	4,26	30	-	50	2,0
MK20L10-CK	65,74	4,26	20	10	50	2,0
MK30L15-CK	50,70	4,30	30	15	50	2,0
MK40L20-CK	35,65	4,35	40	20	50	2,0

Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Figura 45 – Derivada das curvas de fluxo de calor das pastas com 2,0% de SO₃ (a) e pastas com 1,5% ou 2,5% (indicado) de SO₃ (b).



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

4.1.2 DRX *in-situ*

As Figura 46, Figura 47, Figura 48, Figura 49, Figura 50 e Figura 51 apresentam a quantificação de fases das pastas com 2,0% de SO₃ obtidas por DRX *in situ* durante as 72 horas iniciais de hidratação pelo método de Rietveld. Uma tendência consistente é observada em todas as pastas, alinhando-se com resultados de estudos anteriores (ANDRADE NETO; DE LA TORRE; KIRCHHEIM, 2021; DE MATOS *et al.*, 2022; DE MATOS *et al.*, 2022): inicialmente, o C₃S sofre um processo lento dissolução durante o período de indução, que acelera em torno de 3 horas (final do período de indução). Enquanto isso, após uma dissolução inicial (antes da primeira medição), o conteúdo de C₃A permanece constante até algumas horas após o esgotamento do sulfato, após gradualmente começa a se dissolver novamente. Isto reafirma que o Ap é de fato atribuível à hidratação renovada do C₃A. A gipsita começa a se dissolver desde o início e o Ap, determinado pela calorimetria, ocorre poucas horas depois do consumo completo da gipsita detectado pelo DRX *in situ*. As fases AFm - monossulfato, para as pastas sem FC (REF-CK e MK30-CK), e hemicarbonato para as pastas com FC - começam a se formar após a depleção do sulfato e concomitantemente com a nova dissolução do C₃A. A etringita tem formação rápida nas primeiras horas, atingindo seu pico poucas horas após o esgotamento do sulfato. Seu conteúdo diminui nas pastas REF-CK e MK30-CK nas horas subsequentes, enquanto nas pastas contendo fíler calcário permanece relativamente constante.

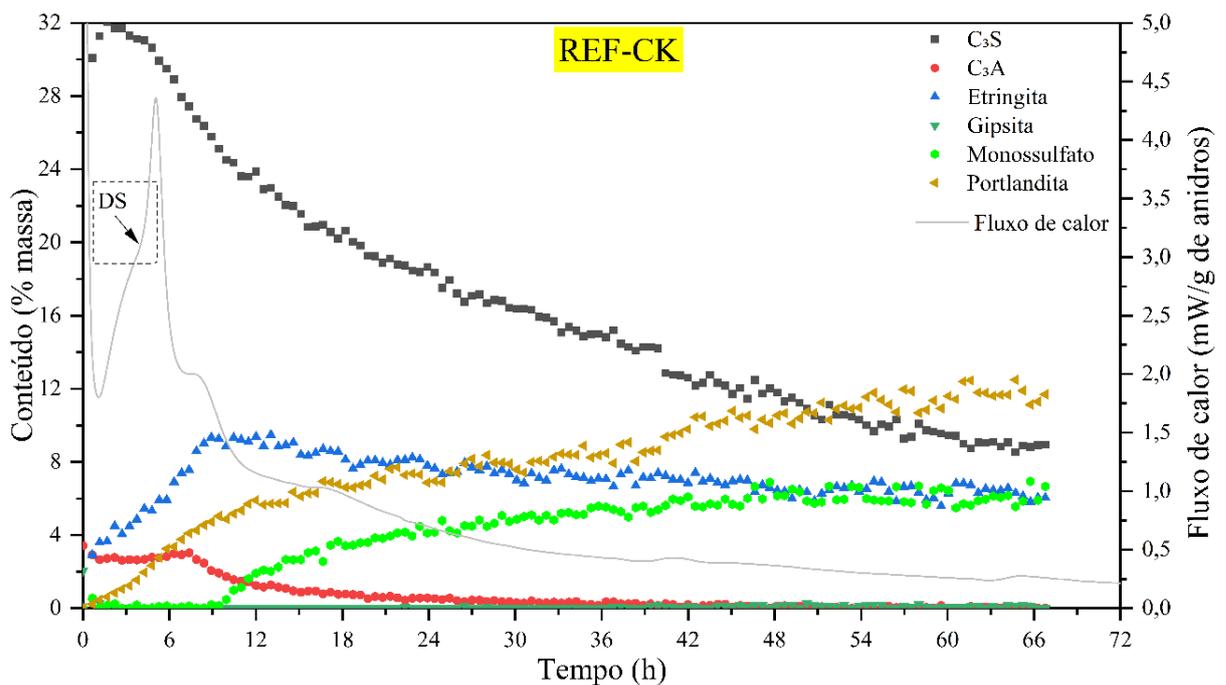
Após a calorimetria isotérmica, a análise de DRX *in-situ* revelou que o consumo de gipsita ocorre mais rapidamente na pasta de referência, mas é retardado quando MK e FC são incorporados, com o consumo diminuindo ainda mais à medida que a incorporação desses materiais aumenta. Este comportamento contrasta com a observação típica para pastas LC³ com clínquer Portland cinza (ANDRADE NETO; DE LA TORRE; KIRCHHEIM, 2021; DE MATOS, *et al.*, 2022) e pode ser atribuído à hidratação mais rápida e intensa do C₃A no CPB, conforme discutido em Seção 3.1.

Analisando a formação das fases do MK40L20-CK, é evidente um teor de portlandita significativamente menor em comparação com a pasta de referência. Essa redução pode ser atribuída tanto ao menor teor de clínquer quanto à reação pozolânica do MK. Esta última torna-se evidente através da diminuição do teor de portlandita após 24 horas, com consumo completo observado em 66-72 horas. O início

precoce da reação pozolânica por MK também foi observado por Matos, *et al.* (2022), Maier *et al.* (2022) e Zunino e Scrivener (2021).

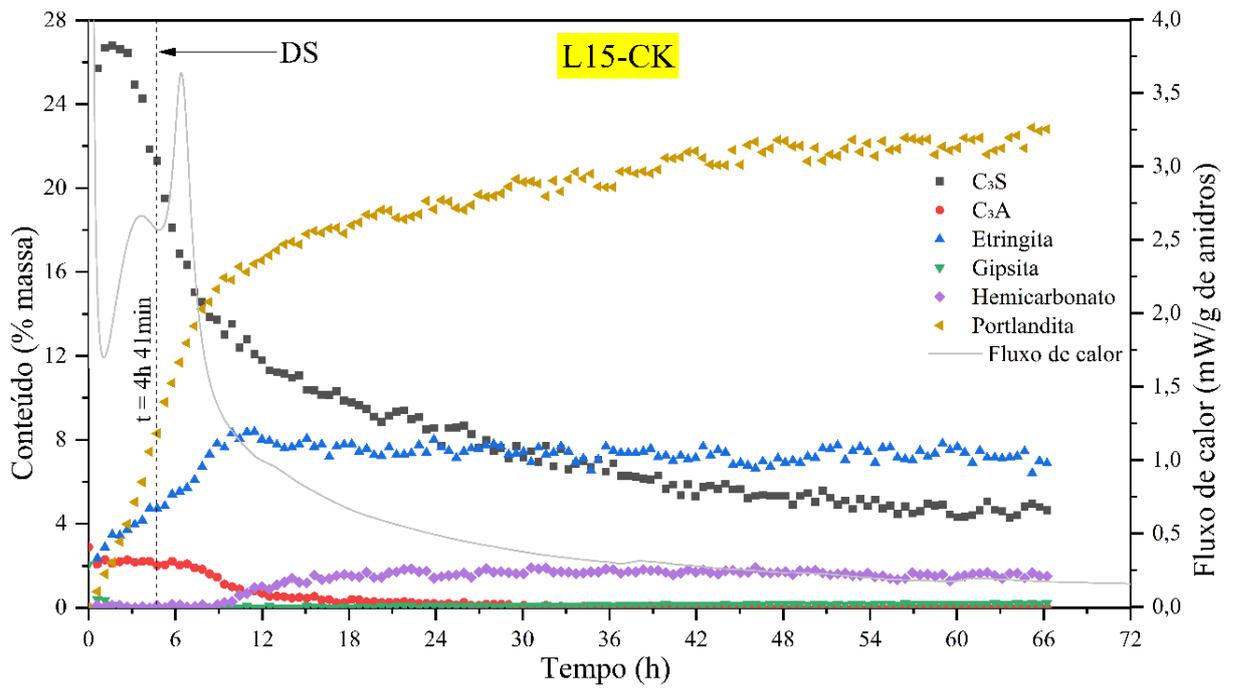
Embora a reação pozolânica promova o refinamento da porosidade e melhore as propriedades mecânicas formando C-(A)-S-H, o consumo completo de portlandita pode representar preocupações de durabilidade (ANDRADE; BUJÁK, 2013). No concreto armado com aço, o alto pH da matriz cimentícia, principalmente devido à portlandita, protege o vergalhão da corrosão. Conseqüentemente, a exaustão total da portlandita pode acelerar o progresso da carbonatação, potencialmente desencadeando a corrosão prematura do aço no concreto e restringindo assim a utilidade destes cimentos. Mais investigações sobre a durabilidade desses cimentos são necessárias.

Figura 46 – Quantificação de fases hidratadas através de ensaios de DRX *in situ* para a composição REF-CK com 2,0% SO₃.



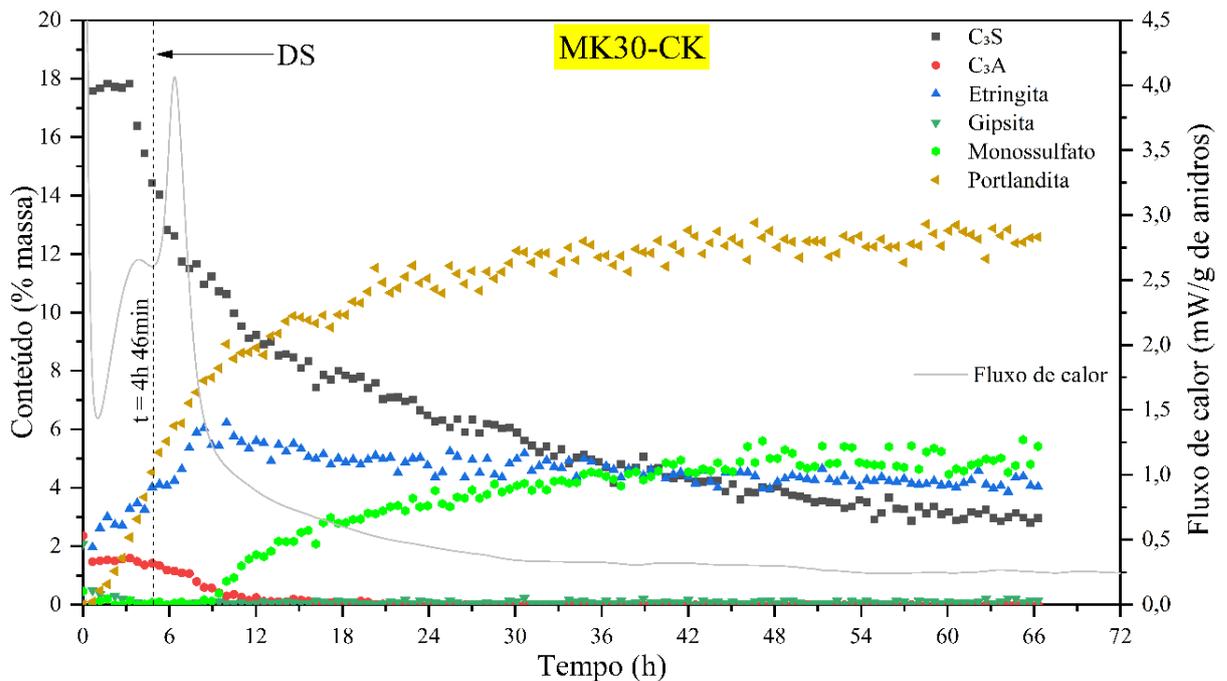
Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Figura 47 – Quantificação de fases hidratadas através de ensaios de DRX *in situ* para a composição L15-CK com 2,0% SO₃.



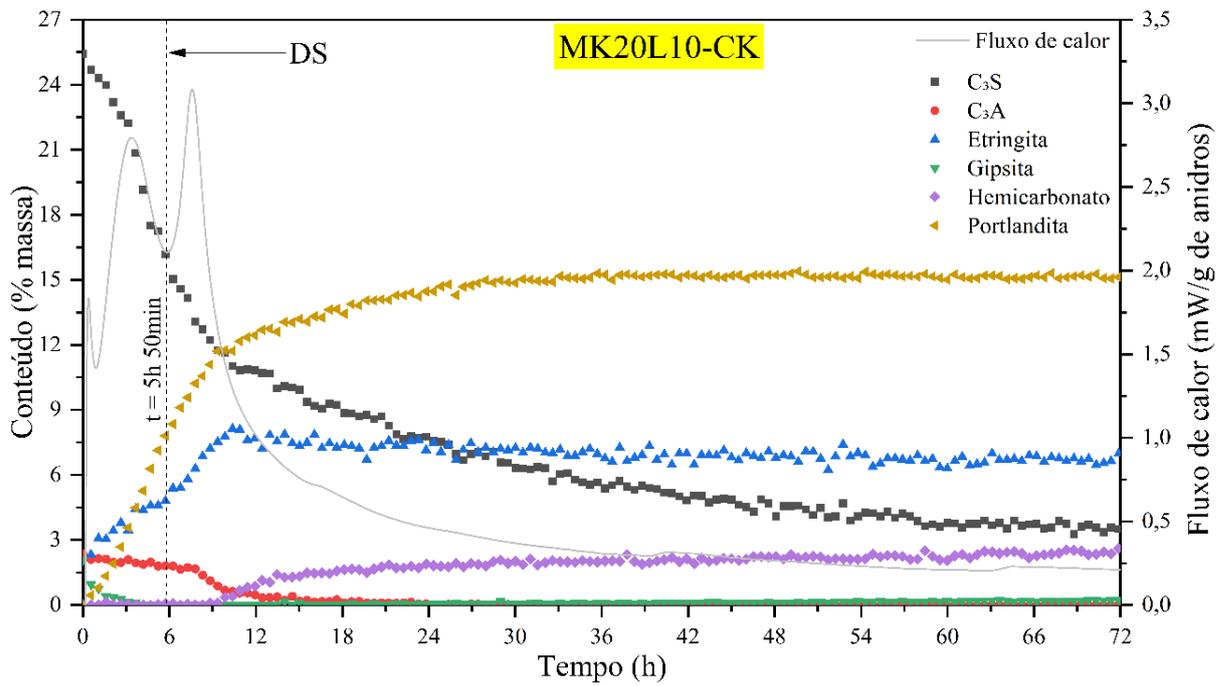
Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Figura 48 – Quantificação de fases hidratadas através de ensaios de DRX *in situ* para a composição MK30-CK com 2,0% SO₃.



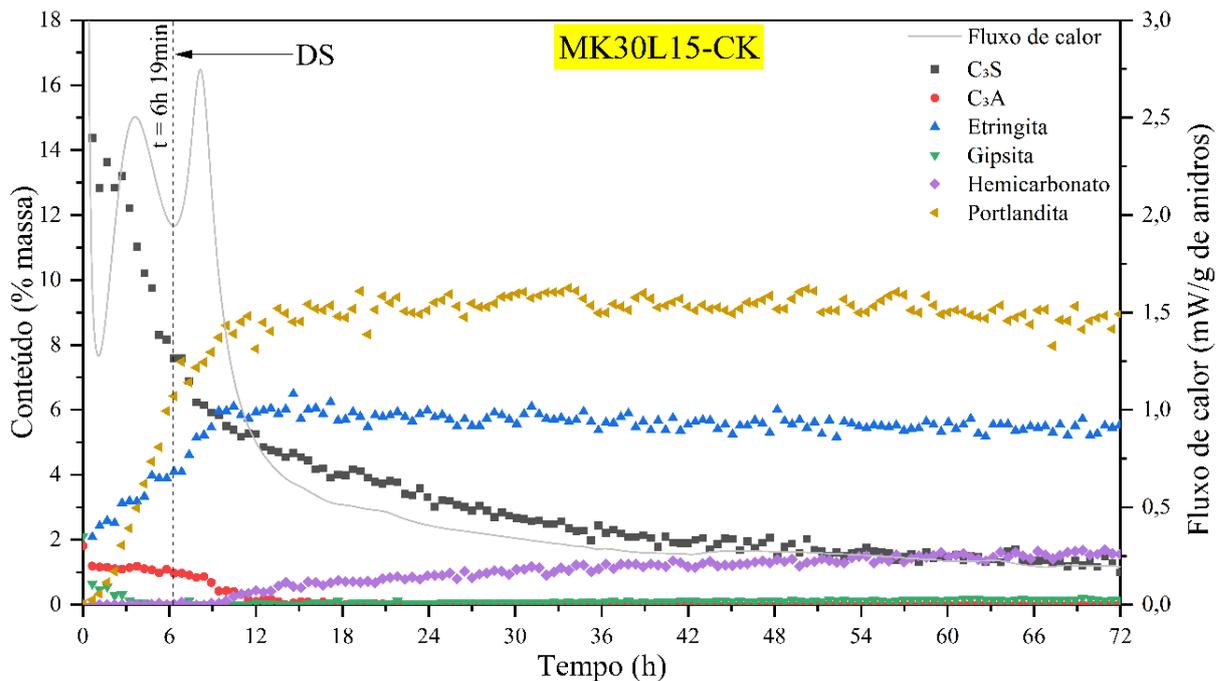
Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Figura 49 – Quantificação de fases hidratadas através de ensaios de DRX *in situ* para a composição MK20L10-CK com 2,0% SO₃.



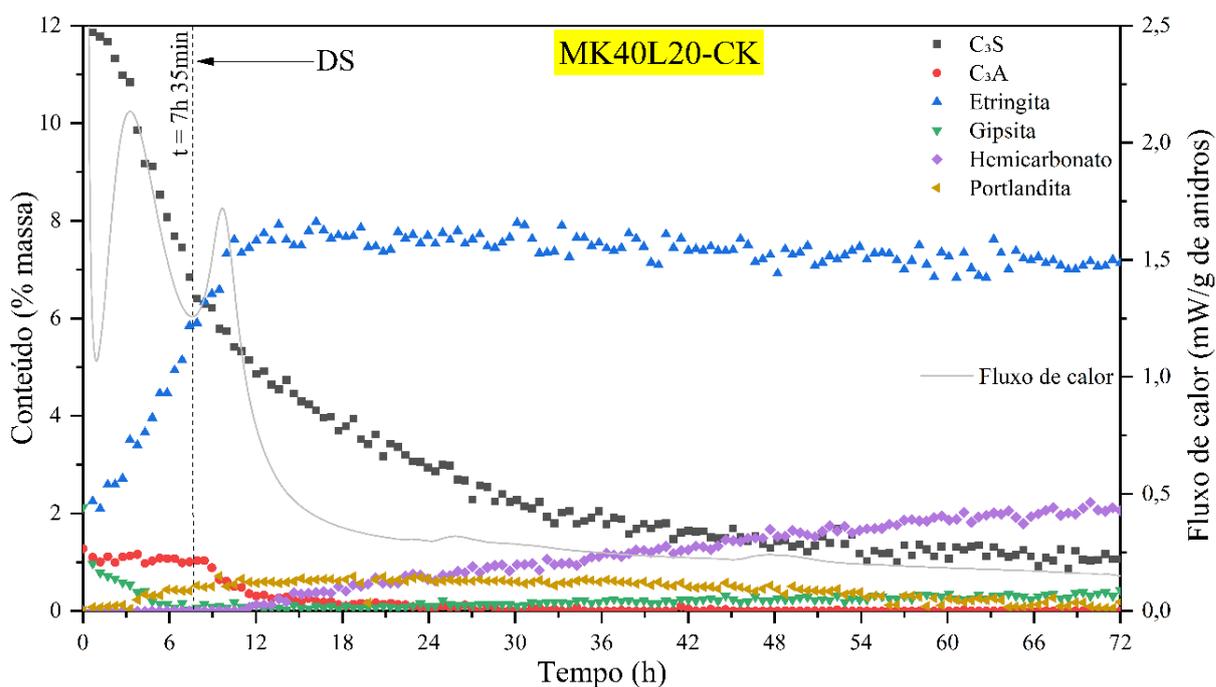
Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Figura 50 – Quantificação de fases hidratadas através de ensaios de DRX *in situ* para a composição MK30L15-CK com 2,0% SO₃.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Figura 51 – Quantificação de fases hidratadas através de ensaios de DRX in situ para a composição MK40L20-CK com 2,0% SO₃.

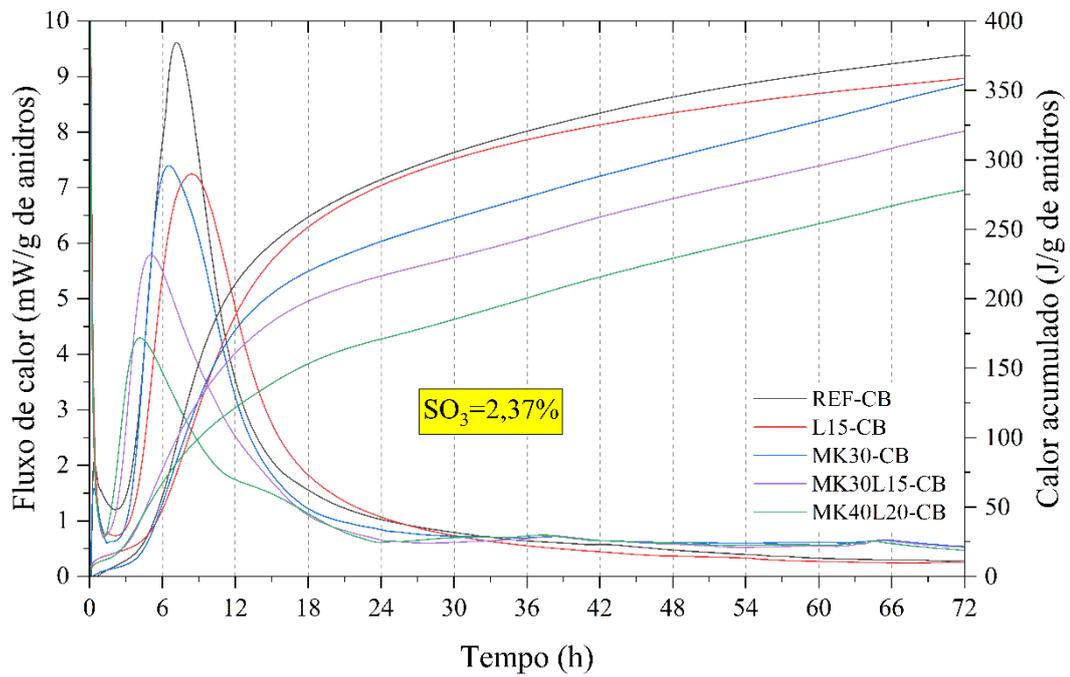


Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

4.2 ETAPA 2

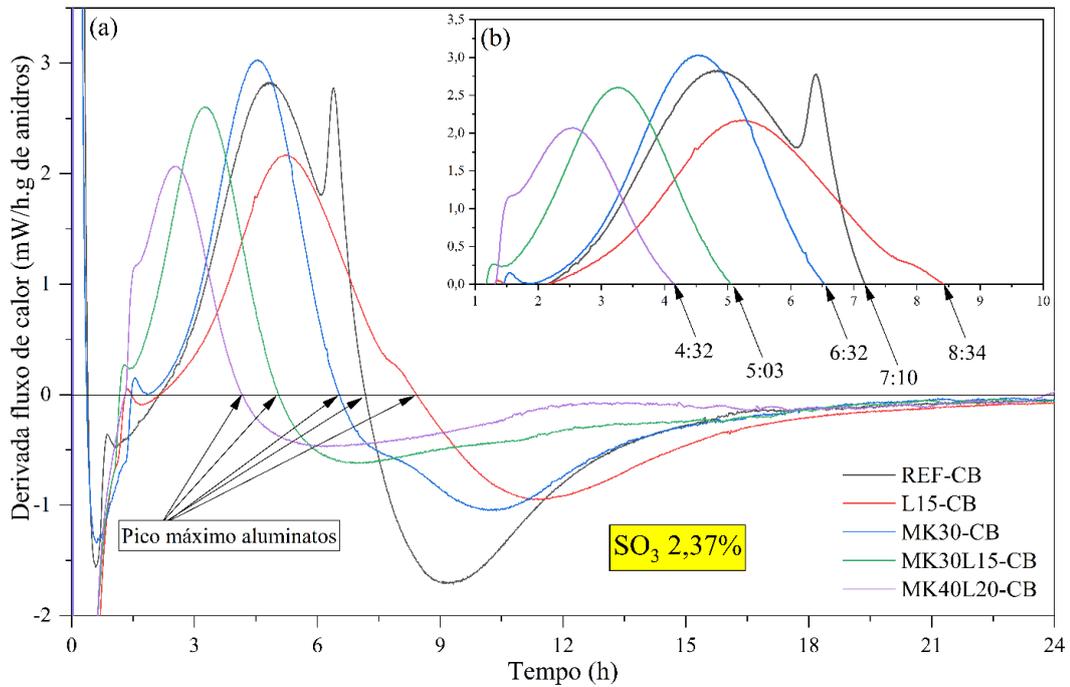
Na Figura 52 são apresentadas as curvas de fluxo de calor e calor acumulado para as composições da ETAPA 2, com teor de sulfato fixo de 2,37% (balanço realizado considerando o teor de SO₃ de cada constituinte corrigidos com a adição de gipsita), por 72 horas. Em uma primeira análise, as curvas de fluxo de calor apresentam comportamento típico encontrados para as composições REF-CK e L15-CK com 3,5% de SO₃ (supersulfatadas), em que não há distinção dos picos Sp e Ap, podendo este último nem ocorrer ou ocorrer tardiamente (ANDRADE NETO; DE LA TORRE; KIRCHHEIM, 2021). Após realizar a derivada das curvas de fluxo de calor, apresentada na Figura 53, identifica-se a separação dos picos principais apenas para a composição REF, em grau insignificante. Dessa forma, analisando a composição mineralógica do CB, ele apresenta quantidade pequena de aluminatos (0,03% de C₃A + 1,60 de mayenita), por isso o pico aluminato é pouco expressivo. Substituindo parte do cimento por MCSs, a quantidade de aluminatos se dilui, reduzindo a intensidade do pico, fazendo com que este nem ocorra.

Figura 52 – Curvas de fluxo de calor e calor acumulado para as composições com CB com teor de sulfatos totais fixos de 2,37%.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Figura 53 – Derivada das curvas de fluxo de calor com teor de SO_3 fixo em 2,37% nas primeiras 24 horas de hidratação.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

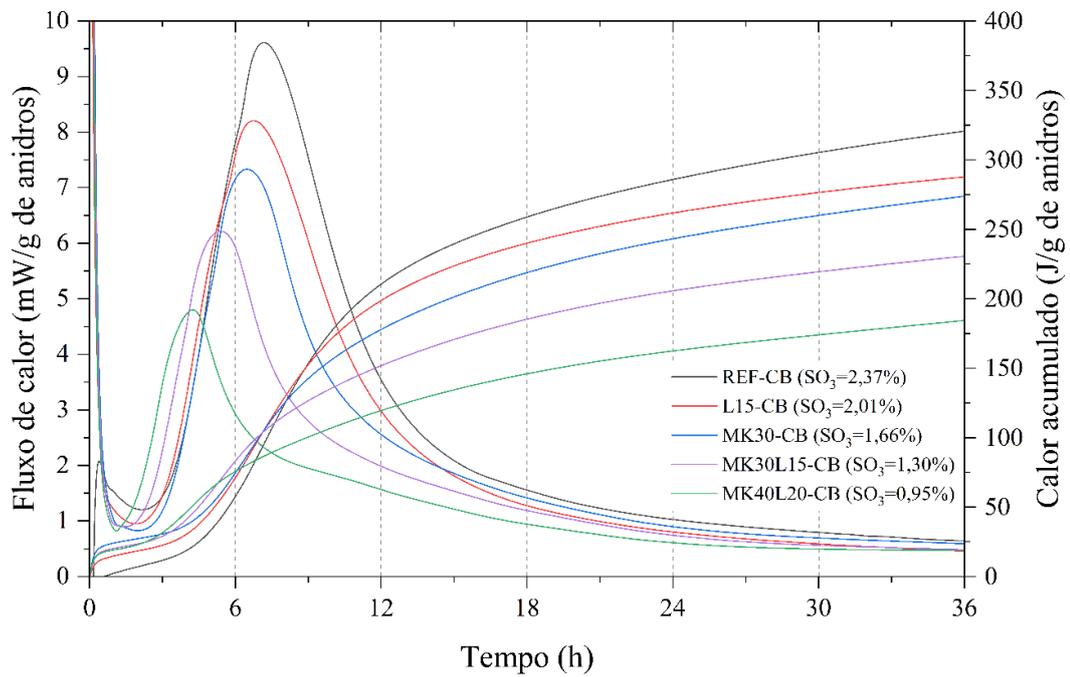
Para investigar melhor este comportamento, as composições foram reproduzidas sem adição/fixação do teor de sulfatos, ficando as composições sujeitas apenas ao teor de SO₃ proveniente do CB. As análises foram realizadas para as primeiras 36 horas e os resultados são apresentados na Figura 54. Mesmo com a diluição do teor de sulfatos, as curvas apresentaram comportamento semelhante às anteriores. Derivando as curvas de fluxo de calor, Figura 55, observa-se o pico dos aluminatos em todas as composições, exceto na MK40L20, a qual apresenta o menor teor total de sulfato e maior diluição dos aluminatos.

Ainda, através da derivada das curvas de calor, é possível identificar o instante em que o pico máximo dos aluminatos ocorre. Os pontos são indicados nas Figura 53 e Figura 55. Sendo o sulfato adicionado para retardar a reação dos aluminatos (mesmo estes presentes em menor quantidade no CB em relação ao CK branco), realmente ao observar as Figura 53b e Figura 55b, com teores maiores de sulfatos, o pico máximo dos aluminatos é retardado, para todas as composições, sendo mais expressivo para as composições com fíler calcário (efeito de diluição, material inerte), exceto para MK30-CB, possivelmente pelo efeito de fíler somados a elevada área superficial em relação ao CB, intensificando as reações de hidratação, exigindo um teor maior de sulfatos (ANDRADE NETO *et al.*, 2022a) – que nesse caso está disponível no sistema.

Na Figura 56 é possível acompanhar as curvas de fluxo de calor durante as primeiras 24 horas e as curvas de calor acumulado para primeiras 36 horas de hidratação para diferentes teores de sulfatos das composições da ETAPA 2. Com o aumento do teor de sulfato, ocorre um aumento e alargamento do pico principal de hidratação e aumento do calor total acumulado, corroborando com os resultados encontrados por Zunino e Scrivener (2020).

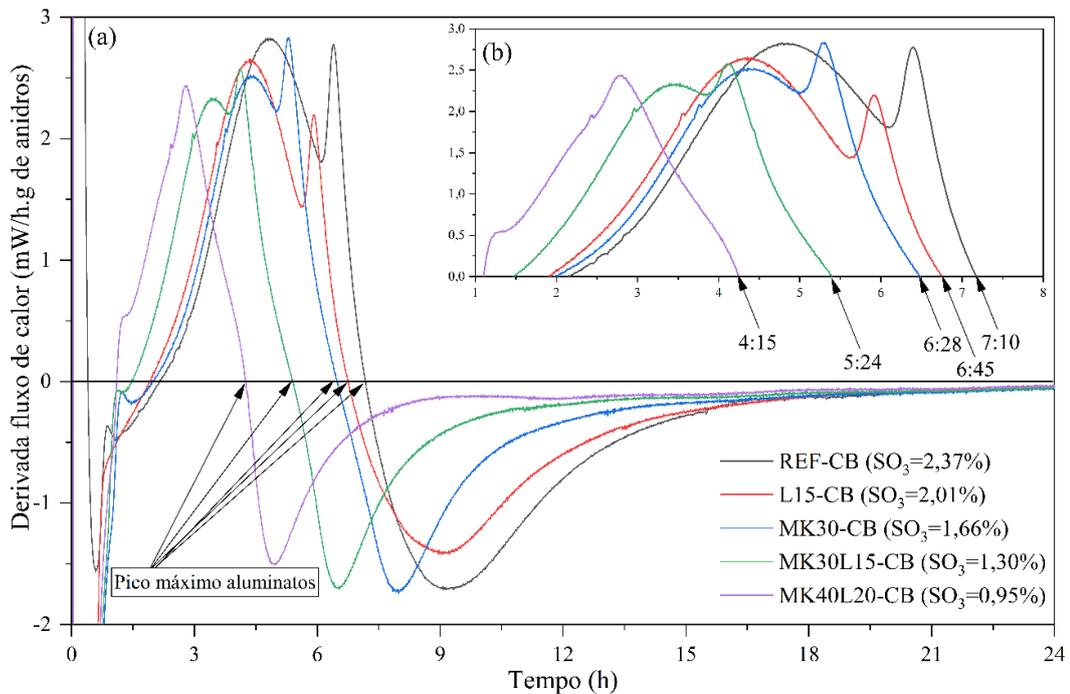
Ainda, o sulfato presente no CB, em maior parte, é proveniente da bassanita (quantificação de *Rietveld* – Tabela 8 – 2,43% de gipsita e 3,54% de bassanita). A dissolução da bassanita é diferente da gipsita em matrizes de cimento Portland, podendo ter impactado as curvas de fluxo de calor. Mais investigações sobre a dissolução da bassanita em CB são necessárias.

Figura 54 – Resultados dos ensaios de calorimetria isotérmica para as composições com CB sem adição de sulfatos.



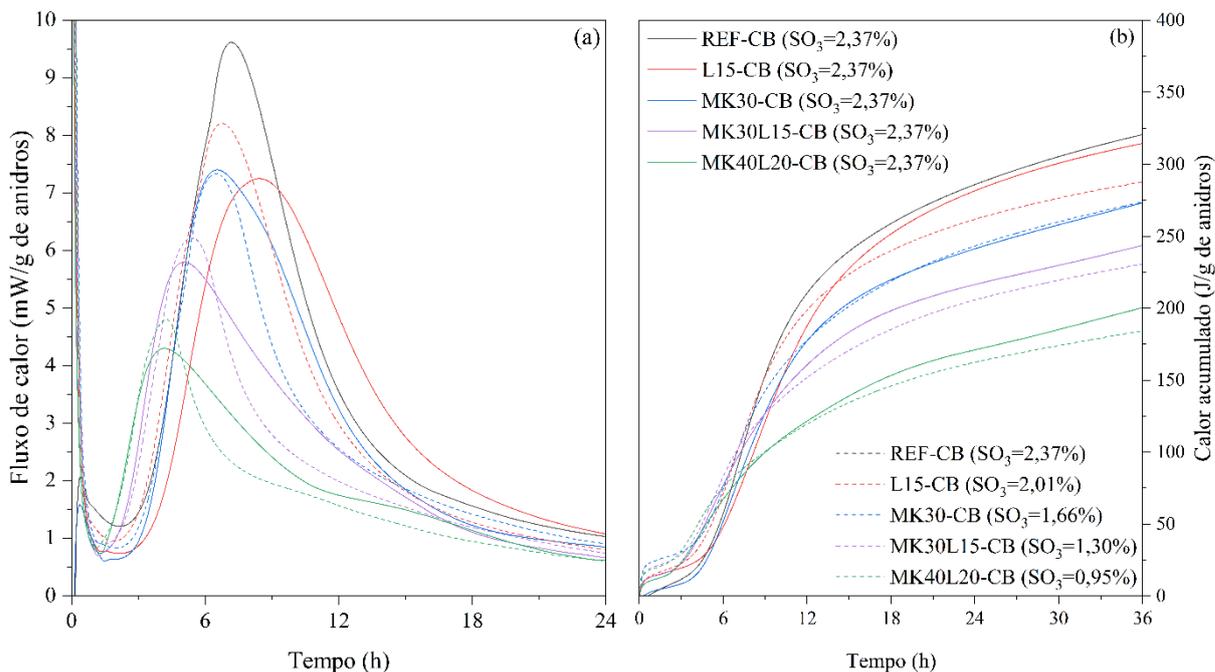
Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Figura 55 – Derivada das curvas de fluxo de calor com teor de SO_3 variável nas primeiras 24 horas de hidratação.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Figura 56 – Curvas de calor total acumulado para teores de sulfatos variáveis.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

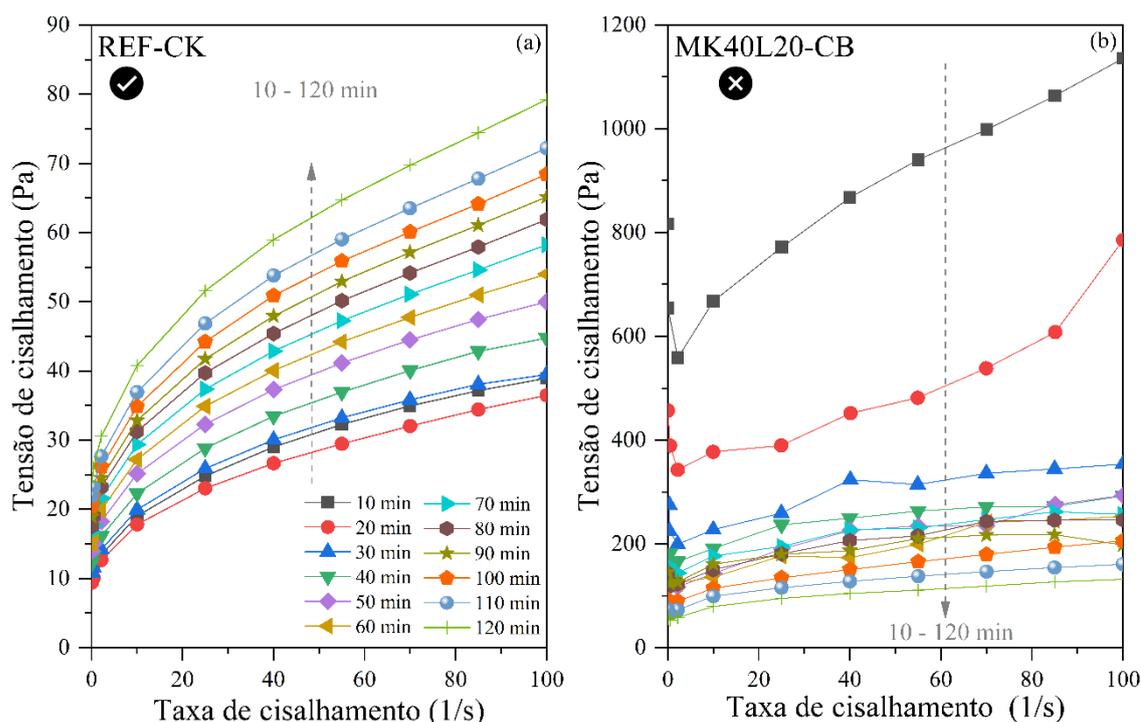
4.3 ENSAIOS ETAPA 1 E 2.

4.3.1 Ensaios reológicos

Para exemplificar o comportamento reológico dos sistemas WLC³, nas Figura 57 e Figura 58 são apresentados as curvas de fluxo e viscosidade da pastas REF-CK e MK40L20-CB nos primeiros 120 minutos de hidratação. O sistema REF-CK não apresentou aumentos significativos nos valores de tensão de cisalhamento (Figura 57a) e viscosidade (Figura 58a) entre as medições realizadas entre 10 min e 120 min, com crescimento progressivo de ambos os valores ao longo do tempo. Por outro lado, ao analisar as curvas de fluxo do sistema MK40L20-CB, após o primeiro teste (10 min) estas se apresentam desestruturadas e com queda brusca da tensão de cisalhamento ao logo do tempo, indicando enrijecimento da pasta (pela absorção de água pelo MK, devido a área superficial elevada) perdendo aderência/contato entre a pasta e a geometria. Assim, em algumas composições, não foi possível completar o monitoramento por 120 minutos, como por exemplo, as composições MK40L20, apenas foi possível durante os 10 primeiros minutos. Em estudos futuros, deve ser

empregado aditivos superplastificantes, para verificação completa e por tempos mais longos.

Figura 57 – Comportamento reológico tensão de cisalhamento *versus* taxa de cisalhamento ao longo do tempo para as composições (a) REF-CK e (b) MK40L20-CB.

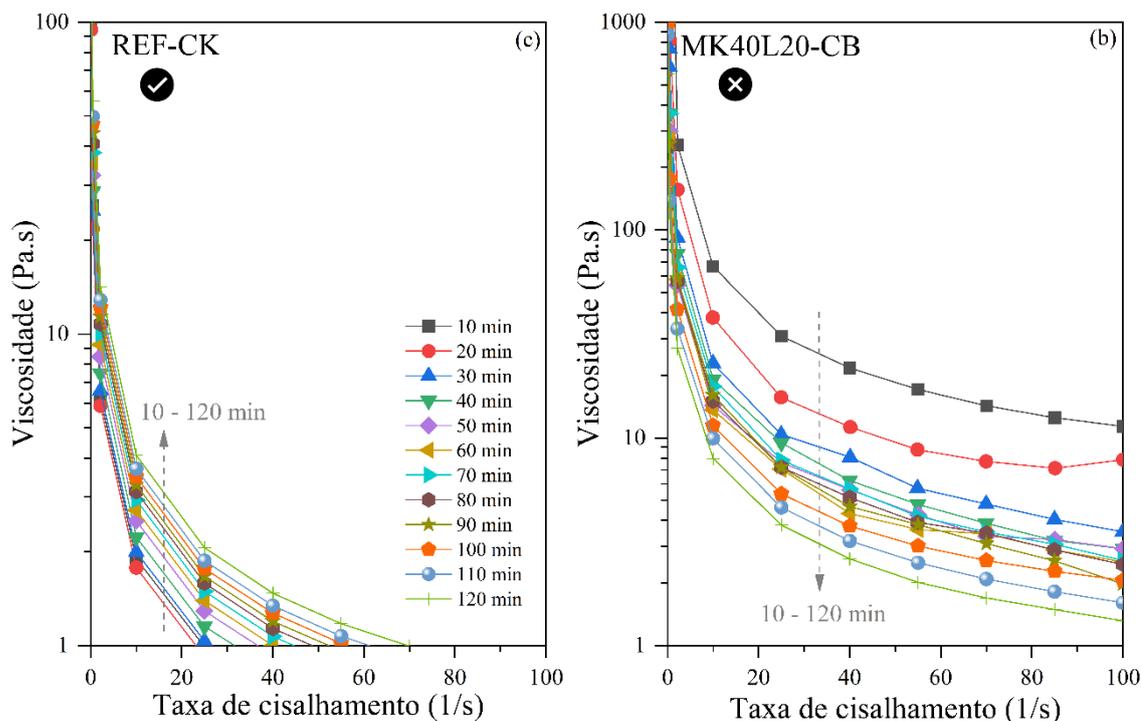


Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

O aumento progressivo da viscosidade com o aumento dos percentuais de substituição em sistemas LC³ podem ser atribuídas à característica do MK como a alta área superficial específica, que aumentam a floculação dos sistemas (SILVESTRO *et al.*, 2024; SPOSITO *et al.*, 2021; SPOSITO; BEUNTNER; THIENEL, 2020, 2021). Outro aspecto que deve ser considerado é que o MK possui menor densidade, em relação ao PC, o que resulta em maior volume de material já que a substituição do CP pelo MK foi realizada em massa. Segundo Navarrete *et al.* (2022), o efeito de materiais cimentícios suplementares na viscosidade de materiais cimentícios é melhor explicado pela densidade do número de partículas e pela fração volumétrica de sólidos do que pela área superficial específica das partículas. Esse comportamento já foi mencionado em pesquisas anteriores, para substituição de CP por MCSs em massa,

principalmente, para elevados percentuais de substituição (RUVIARO *et al.*, 2021, 2023; SCOLARO *et al.*, 2022; RUVIARO *et al.*, 2023).

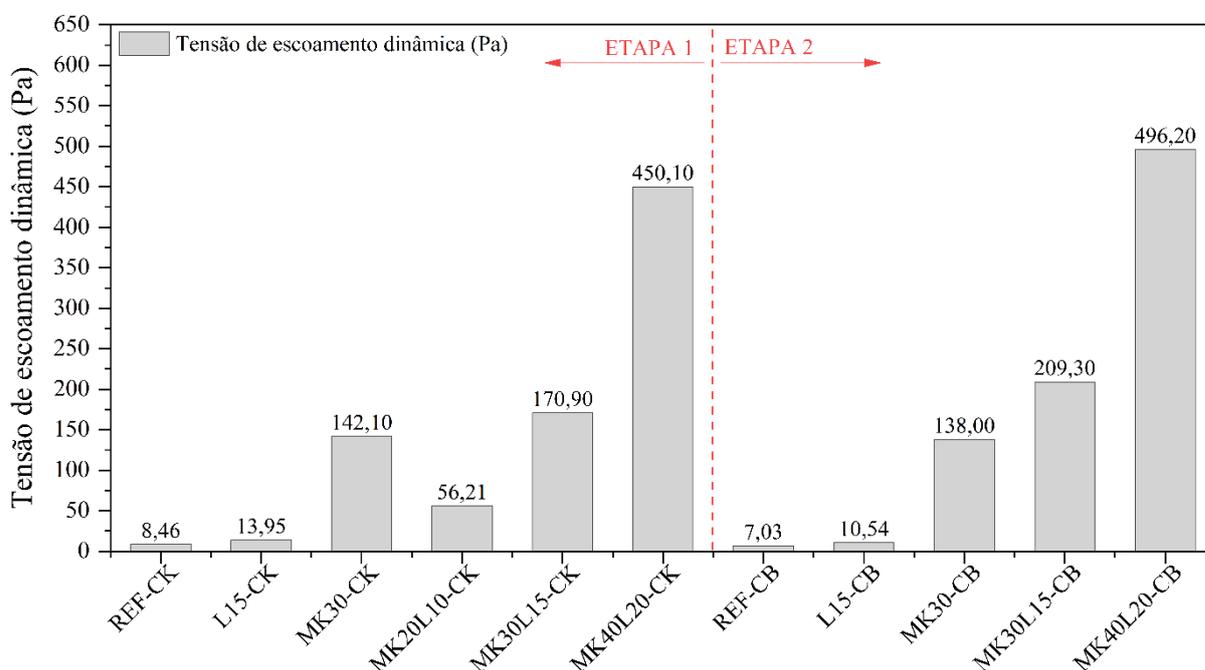
Figura 58 – Comportamento reológico viscosidade *versus* taxa de cisalhamento ao longo do tempo para as composições (a) REF-CK e (b) MK40L20-CB.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

O aumento progressivo da viscosidade com o aumento dos percentuais de substituição em sistemas LC³ podem ser atribuídas à característica do MK como a alta área superficial específica, que aumentam a floculação dos sistemas (SILVESTRO *et al.*, 2024; SPOSITO *et al.*, 2021; SPOSITO; BEUNTNER; THIENEL, 2020, 2021). Outro aspecto que deve ser considerado é que o MK possui menor densidade, em relação ao PC, o que resulta em maior volume de material já que a substituição do CP pelo MK foi realizada em massa. Segundo Navarrete *et al.* (2022), o efeito de materiais cimentícios suplementares na viscosidade de materiais cimentícios é melhor explicado pela densidade do número de partículas e pela fração volumétrica de sólidos do que pela área superficial específica das partículas. Esse comportamento já foi mencionado em pesquisas anteriores, para substituição de CP por MCSs em massa, principalmente, para elevados percentuais de substituição (RUVIARO *et al.*, 2021, 2023; SCOLARO *et al.*, 2022; RUVIARO *et al.*, 2023).

Figura 59 – Tensão de escoamento dinâmica para os primeiros 10 minutos de investigação.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Comparando as composições com CK e CB, mesmo o CK ($1,45 \text{ m}^2/\text{g}$) possuindo área superficial mais elevada que o CB ($1,34 \text{ m}^2/\text{g}$), a viscosidade ao longo do tempo para as composições com CB é maior em relação ao CK. De acordo com a composição mineralógica do cimento branco, a presença elevada de bassanita ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$), pode resultar no enrijecimento prematuro da pasta conhecido como “falsa pega”, nos primeiros minutos devido à sua reidratação e formação de gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (CHUNG *et al.*, 2017; MOTA *et al.*, 2020), causando aumento da tensão de escoamento (Figura 59) e da viscosidade (Figura 60 e Figura 61).

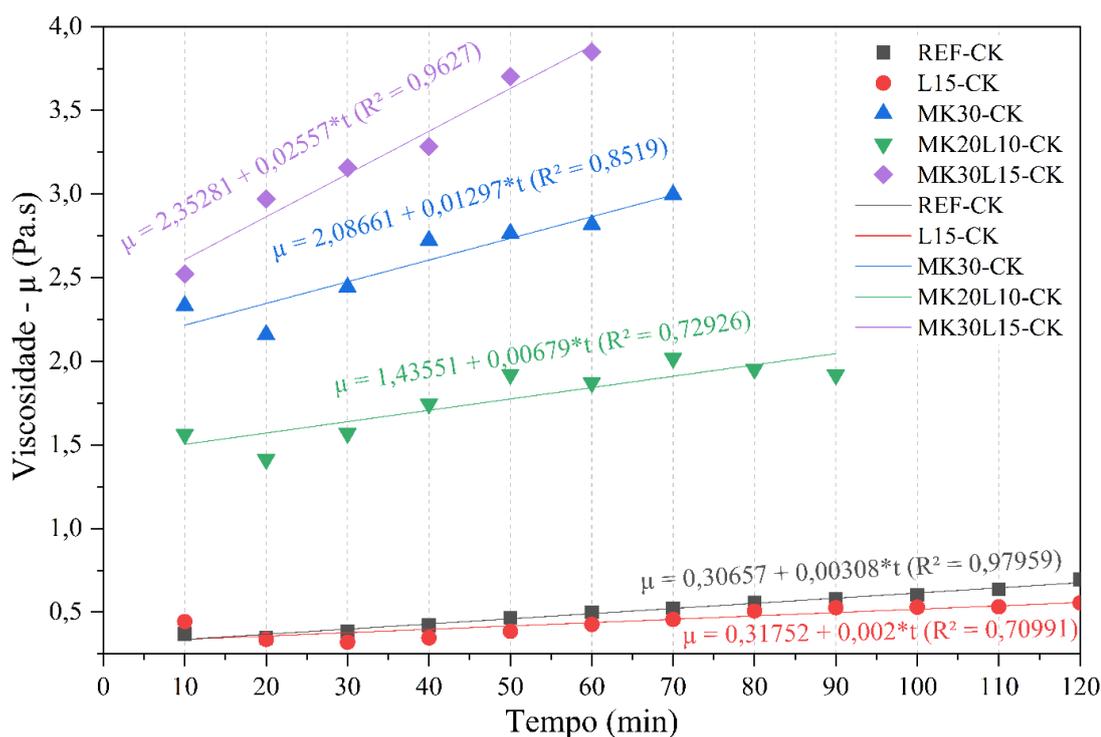
Esse comportamento também foi reportado por Mbasha, Haldenwang e Masalova (2020). Os autores relatam que composição do sulfato de cálcio adicionado, também influencia a reologia da pasta de cimento. Por exemplo, o uso de hemihidrato, que tem maior solubilidade que a gipsita, aumenta a quantidade de sulfato na solução e pode modificar a morfologia da etringita de haste esférica ou atarracada para etringita alongada. De acordo com os autores, esta alteração na morfologia da etringita é responsável pelo aumento da tensão de escoamento e da viscosidade das pastas de cimento. Além disso, devido a elevada reatividade do MK, principalmente para as composições com elevados percentuais de substituição em sistemas LC^3 ,

podem exibir uma forte formação inicial de etringita (JAKOB *et al.*, 2019; SPOSITO *et al.*, 2021).

Segundo Chung *et al.* (2017), a mistura adicional pode superar esse enrijecimento prematuro e o desenvolvimento subsequente da resistência não é muito prejudicado. Durante o ensaio de reologia ao longo do tempo, os cristais de gipsita podem ter sido fragmentados pela geometria ranhurada entre as sucessivas leituras. De fato, a viscosidade teve uma redução de 10 para 20 min, na maioria das composições analisadas, aumentando progressivamente com o tempo.

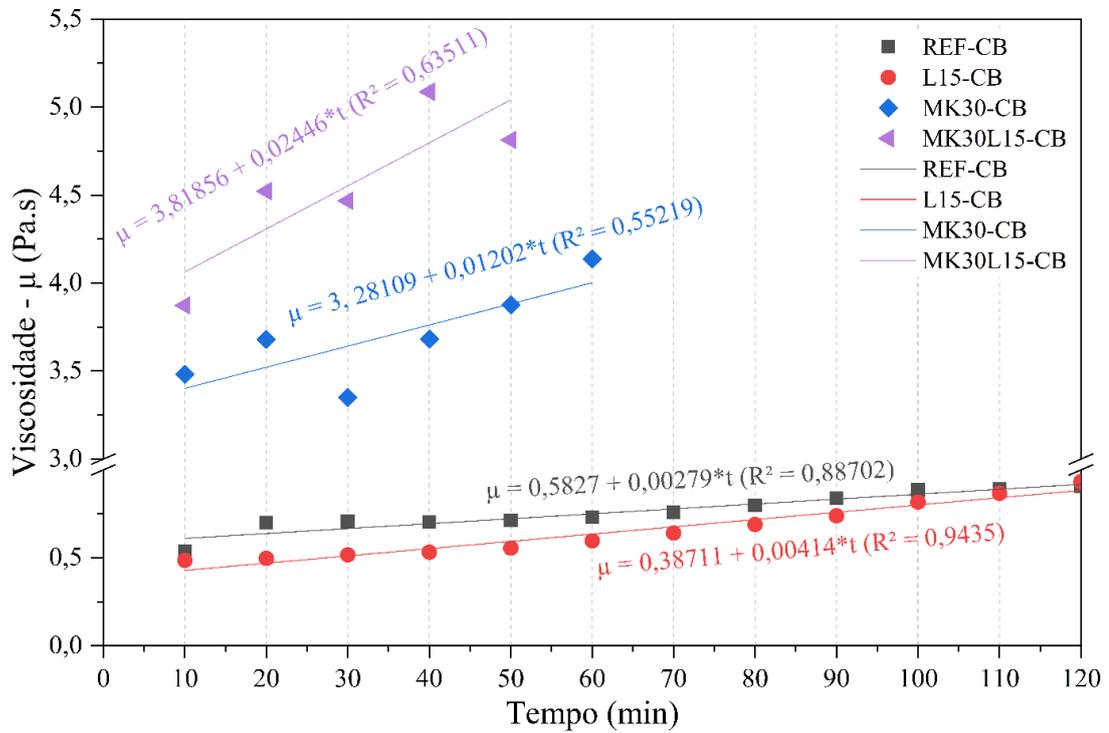
Dessa forma, para sistemas WLC³, as argilas dominam as propriedades no estado fresco, acompanhando o comportamento de sistemas LC³ tradicionais. O FC, conforme observado, teve pouca influência na tensão estática e na viscosidade.

Figura 60 – Dinâmica e correlação da viscosidade ao longo do tempo para as composições da ETAPA1.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Figura 61 – Dinâmica e correlação da viscosidade ao longo do tempo para as composições da ETAPA 2.

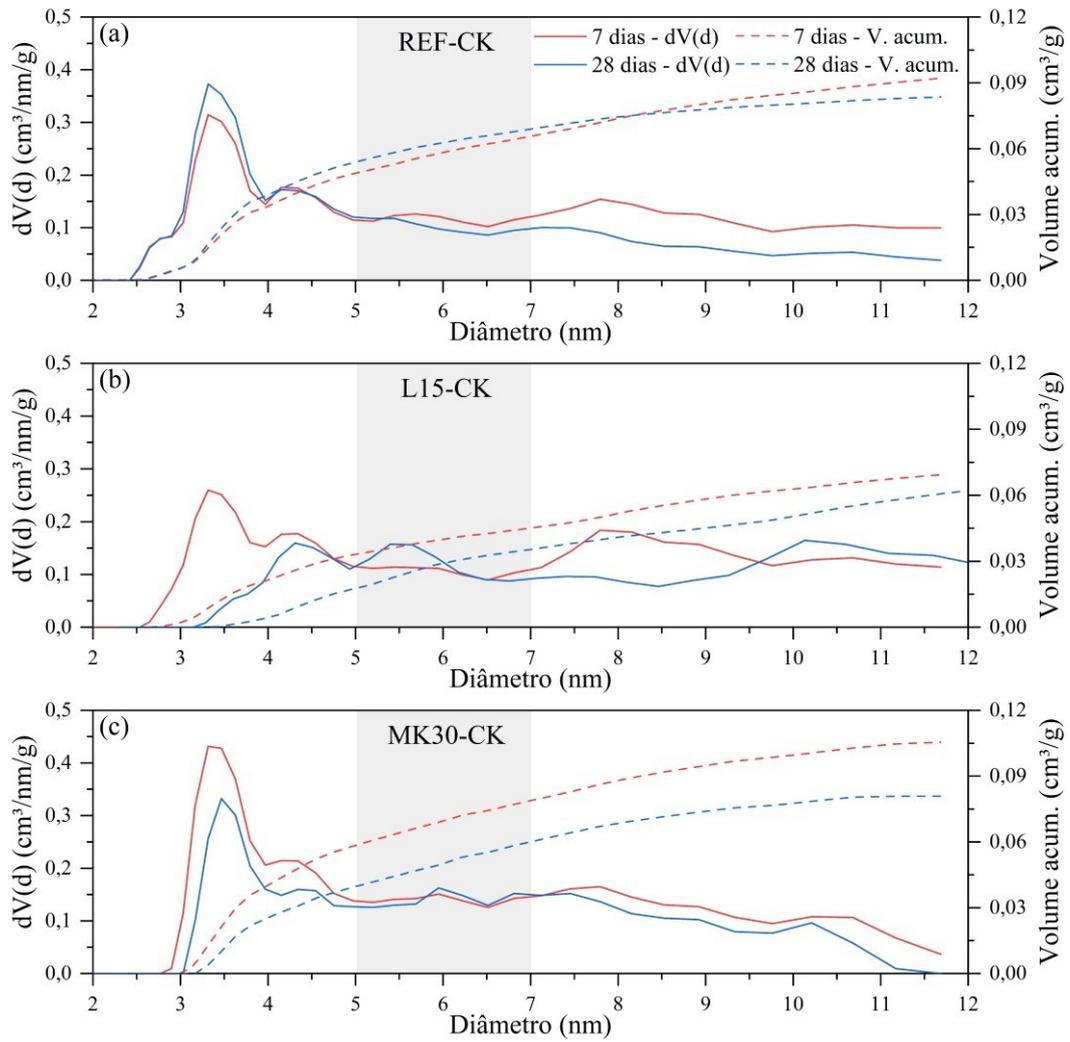


Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

4.3.2 Porosidade por adsorção e dessorção de nitrogênio

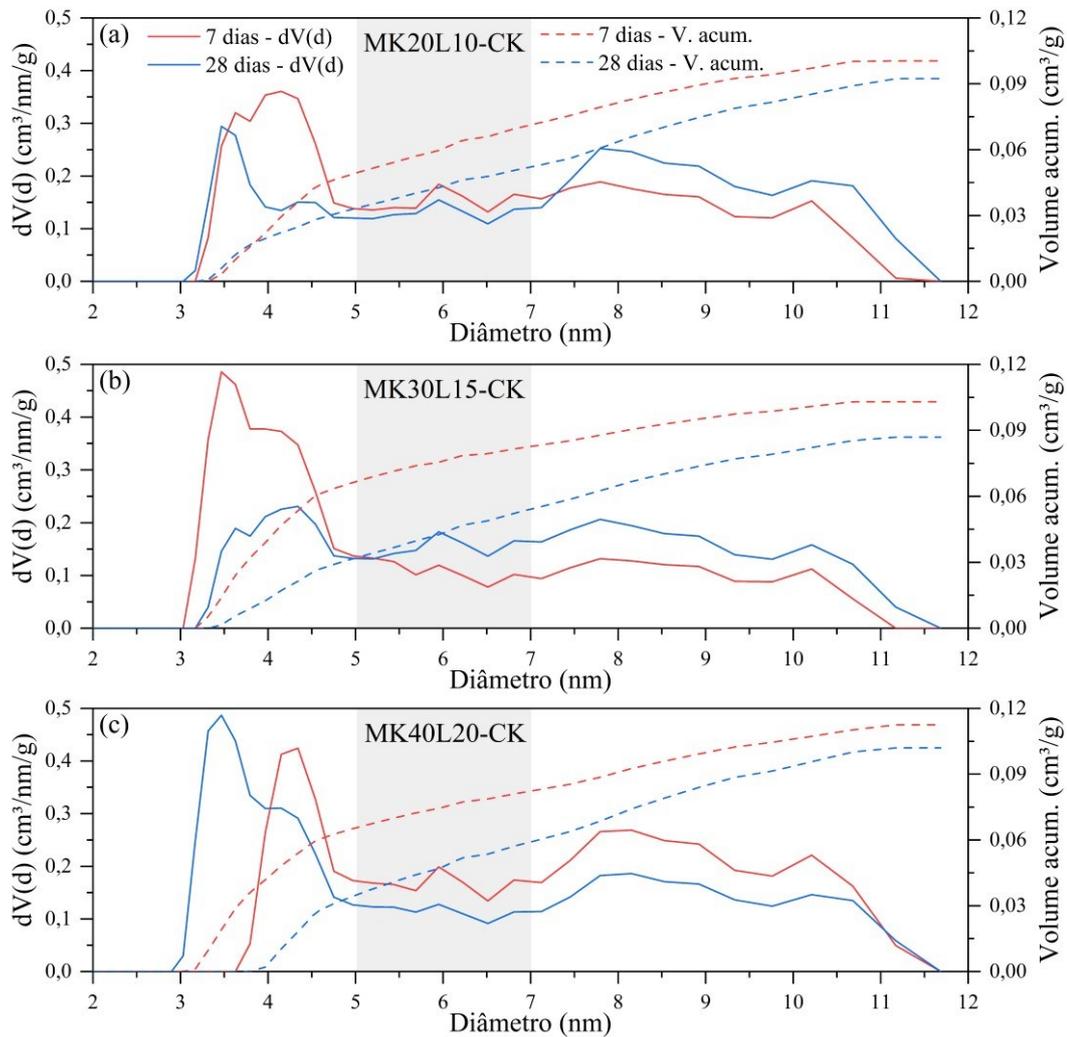
As Figuras Figura 62, Figura 63, Figura 64 apresentam a distribuição dos tamanhos dos poros e o volume dos poros acumulado para os cimentos nas idades de 7 e 28 dias. Nota-se que os poros estão distribuídos majoritariamente entre 2,5 nm e 12 nm, com maior concentração entre 2,5 nm e 5 nm, que de acordo com Pipilikaki e Beazi-Katsioti (2009), são classificados como poros capilares pequenos.

Figura 62 – Distribuição do tamanho e volume acumulado dos poros para as idades 7 e 28 dias de hidratação para REF-CK, L15-CK e MK30-CK.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

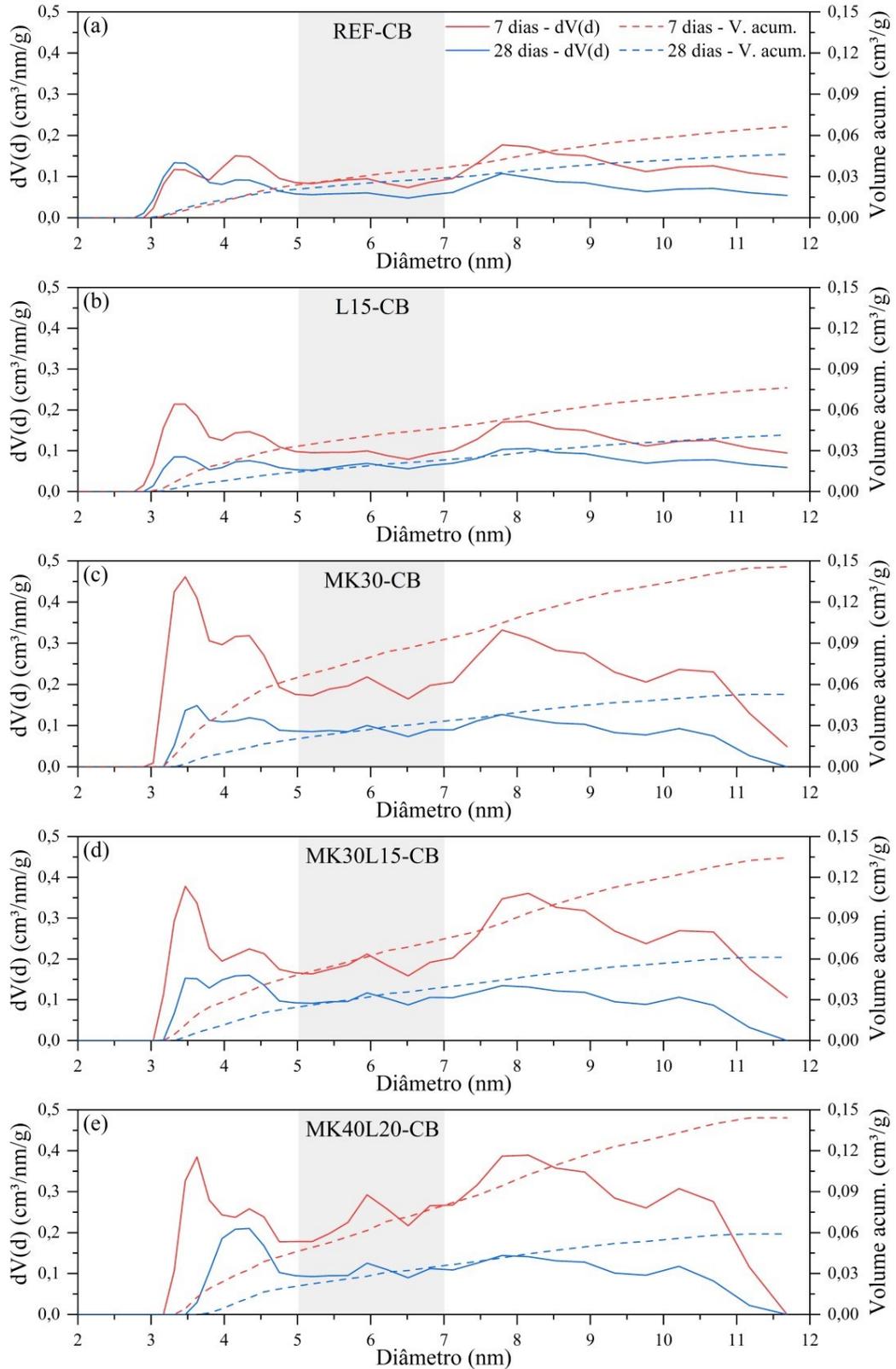
Figura 63 – Distribuição do tamanho e volume acumulado dos poros para as idades 7 e 28 dias de hidratação para MK20L10-CK, MK30L15-CK e MK40L20-CK.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Ao avaliar separadamente a distribuição do tamanho dos poros para os cimentos REFs (Figura 62a e Figura 64a), nota-se que as pastas exibem um menor volume de poros de maiores dimensões, situados entre 7 nm e 12 nm. Além disso, ocorre uma redução do volume de poros acumulados entre os períodos de 7 e 28 dias. Essa redução é esperada devido à densificação da microestrutura da matriz, causada pela formação de produtos durante a hidratação ao longo do tempo.

Figura 64 – Distribuição do tamanho e volume acumulado dos poros para as idades 7 e 28 dias de hidratação para as composições produzidas com cimento Portland branco (ETAPA 2).



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

As Figura 62b e Figura 64b apresentam os resultados para os cimentos produzidos com 15% de calcário (L15). Observa-se uma homogeneidade na distribuição do tamanho de poros para todas as idades. Além disso, a incorporação do calcário promoveu reduções significativas nos poros distribuídos entre 2,5 nm e 5 nm em relação à REF. Pipilikaki e Beazi-Katsioti (2009), explicam que esse comportamento pode estar associado ao efeito de empacotamento das partículas promovido pelo calcário, no qual as partículas mais finas preenchem parcialmente os poros das pastas de cimento, promovendo uma distribuição mais uniforme.

De acordo com Lothenbach *et al.* (2008), também pode ocorrer a reação do calcário, estabilizando a etringita e promovendo a formação de hemi e monocarboaluminato, o que também proporcionará um maior volume de produtos hidratados e o refinamento dos poros da matriz. Scrivener *et al.* (2018), destacam que o refinamento dos poros é vantajoso em relação à durabilidade dos concretos produzidos com LC³. Por exemplo, em relação à penetração de cloretos, o coeficiente de difusão pode ser significativamente reduzido. Por outro lado, a homogeneidade geométrica dos poros deve ser tratada com cautela, pois implica que espécies químicas podem se transportar facilmente pela matriz.

Para os cimentos produzidos com a substituição de 30% de clínquer/cimento por metacaulim (Figura 62c e Figura 64c) é evidenciado o efeito da idade na redução dos poros em toda a extensão avaliada. O volume acumulado de poros aos 28 dias foi consideravelmente superior ao de L15 e discretamente inferior ao de REF (quando comparado isoladamente os as composições da ETAPA 1 com as da ETAPA 2). Este resultado indica que a redução de 30% de um material altamente reativo, o clínquer/cimento, é compensada pela ação química e física (efeito filler) proporcionada pelo metacaulim. Entretanto, a distribuição dos tamanhos dos poros aos 28 dias pode não ser definitiva, pois, de acordo com Tironi, Scian e Irassar (2017), a reação dos componentes amorfos do metacaulim com a portlandita, formando C-(A)-S-H, não é instantânea, ou seja, pode ocorrer um refinamento de poros em idades mais avançadas. Convergindo com estes resultados, Nguyen *et al.* (2022) constataram a redução da porosidade total de cimentos LC³ até a idade de 90 dias.

Na Figura 63a são apresentados os resultados para pasta MK20L10-CK, em que o clínquer também foi substituído por 30% de MCSs (20% MK+10%FC), observou-se um aumento da porosidade acumulada aos 28 dias em relação à REF.

De fato, em contraste com MK30, onde 10% do metacaulim foi substituído por um material pouco reativo, esse aumento ocorreu. Também foi observado um aumento da porosidade acumulada aos 28 dias para as composições MK30L15 e MK40L20 (Figura 63b, Figura 63c, Figura 64d, Figura 64e). Nessas pastas, a substituição do clínquer por metacaulim e calcário foi mais eficaz (45% e 60%, respectivamente), levando à redução de componentes como o C_3S e dos produtos formados, como a portlandita e o C-S-H (conforme resultados de água quimicamente ligada e teor de portlandita através dos ensaios termogravimétricos). Para essas pastas, mesmo em idades superiores a 28 dias, a redução significativa da portlandita é um obstáculo para as reações pozolânicas com o metacaulim e para o refinamento dos poros da matriz.

Nas Figura 73 e Figura 74, são apresentados os resultados da resistência à compressão das pastas avaliadas. Observa-se inicialmente que os resultados da distribuição do tamanho dos poros diferem dos resultados de resistência à compressão, uma vez que a matriz L15, com um menor volume acumulado de poros, não se mostra como a mais resistente. Realmente, Yu e Ye (2013) indicam que apenas os poros capilares de grandes dimensões (com tamanhos entre 50 nm e 1 μm) influenciam na resistência e na permeabilidade do concreto.

Na Tabela 14, são apresentados os diâmetros de poro crítico para as composições aos 7 e 28 dias, e a redução na porosidade total da matriz de 7 para 28 dias de hidratação. Ao analisar os resultados, é possível observar que os diâmetros críticos de entrada de poro não tiveram grandes variações entre as composições e em diferentes idades (~3-5 nm). De acordo com Avet e Scrivener (2018), diâmetros entre 6-10 nm são diâmetros críticos em que não há mais espaço para formação dos produtos hidratados, em que, a porosidade não é mais refinada. Porém, para poros maiores ao intervalo mencionado, a porosidade continua sendo refinada. Verificando os percentuais de redução da porosidade total acumulada de 7 para 28 dias, apresentado na Tabela 14, as composições que tiveram o melhor refinamento foram as MK30, em relação as composições de REF, o refinamento foi ~2,0-2,5x maior durante o período analisado. A critério de comparação, a REF-CB e a MK30-CB, foram plotadas na Figura 65 (observa-se uma intensificação da porosidade acumulada a partir de ~7,5 nm, devido ao maior espaço disponível para formação dos hidratos). De maneira geral, as composições com clínquer branco (ETAPA 1), tiveram refinamento inferior (de 7 para 28 dias) em relação as composições com cimento branco (ETAPA

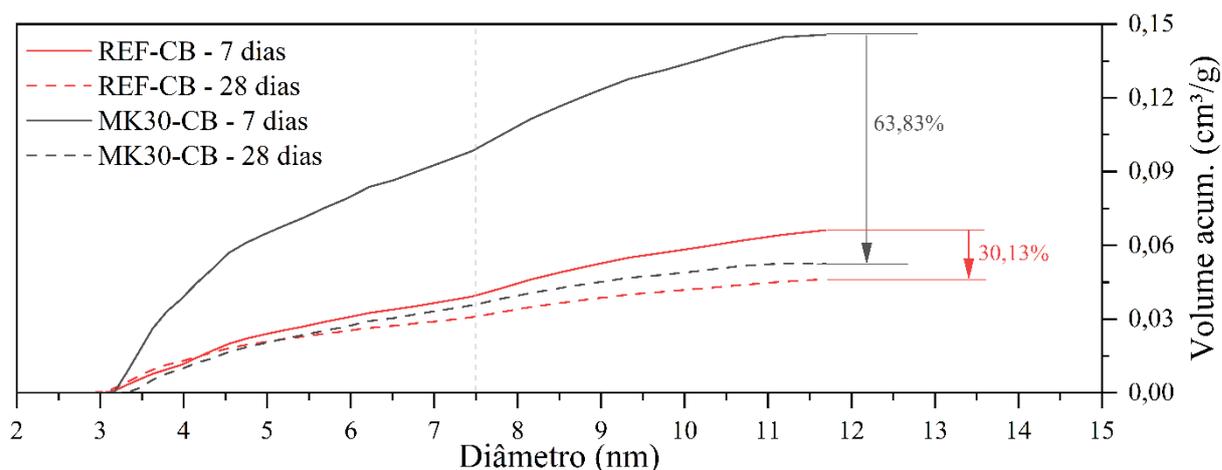
2). Possivelmente, esse comportamento pode estar associado a maior concentração e rápida reatividade do C₃A nas composições da ETAPA 1 (verificada pelas análises de DRX *in situ*), fazendo com que parte desse refinamento ocorresse anteriormente aos 7 dias, com menor redução no intervalo de 7 para 28 dias.

Tabela 14 – Resultados de diâmetro crítico de entrada de poro para 7 e 28 dias e refinamento da porosidade de 7 para 28 dias.

Composições	Diâmetro poro crítico 7 dias (nm)	Diâmetro poro crítico 28 dias (nm)	Redução da porosidade total acumulada de 7 para 28 dias (%)
ETAPA 1			
REF-CK	3,31	3,31	9,27
L15-CK	3,31	4,31	9,42
MK30-CK	3,31	3,47	23,37
MK20L10-CK	4,15	3,47	8,07
MK30L15-CK	3,47	4,34	15,65
MK40L20-CK	4,34	3,47	9,36
ETAPA 2			
REF-CB	4,15	3,15	30,13
L15-CB	3,46	3,46	45,53
MK30-CB	3,47	3,62	63,83
MK30L15-CB	3,47	3,47	54,56
MK40L20-CB	3,62	4,15	59,08

Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Figura 65 – Comparação dos resultados de porosidade acumulada para as composições REF-CB e MK30-CB para as idades de 7 e 28 dias.



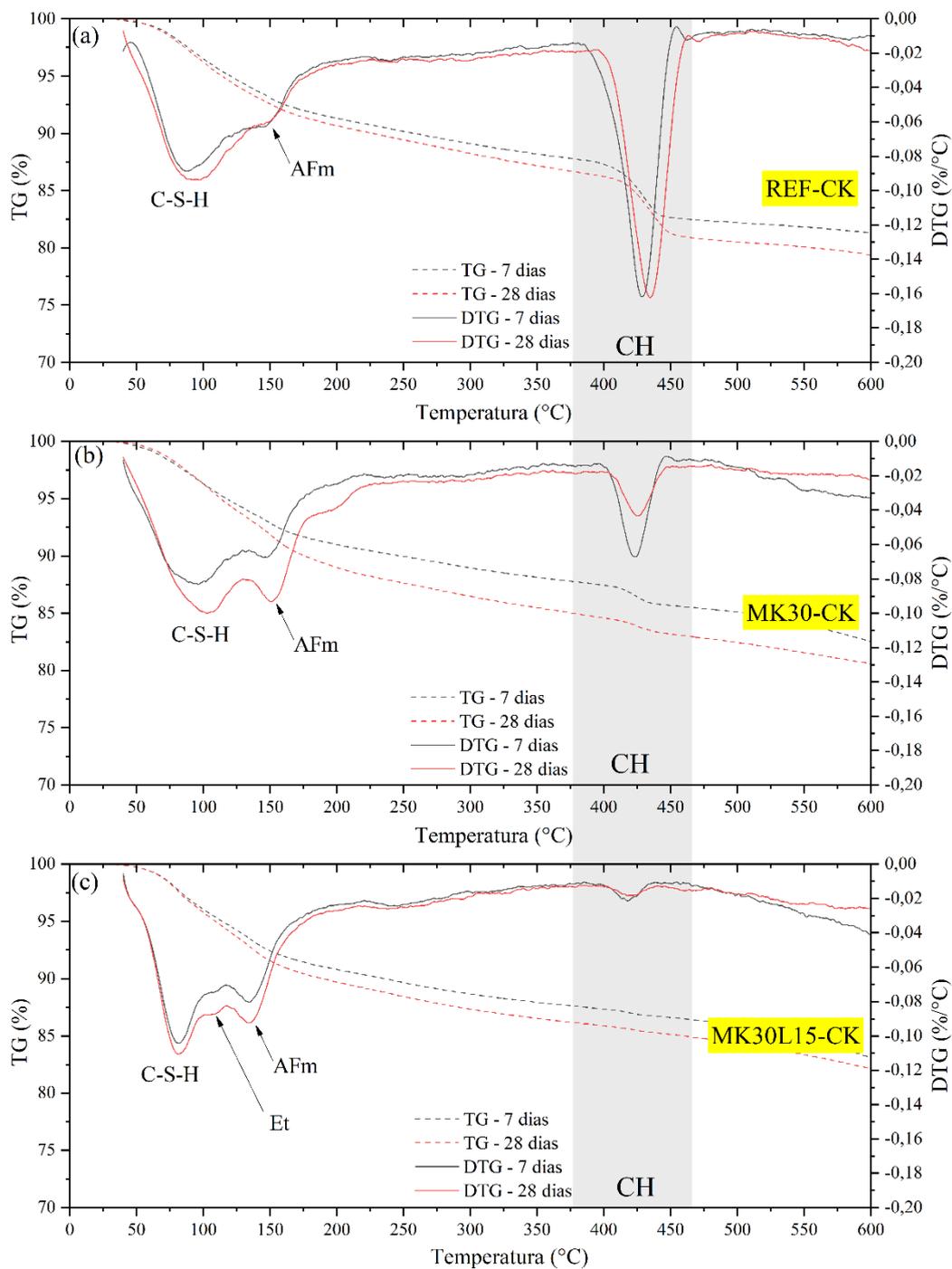
Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

4.3.3 Análises termogravimétricas

As curvas dos ensaios de termogravimetria (TG e DTG) para as pastas de 7 e 28 dias de hidratação são apresentados nas Figura 66, Figura 67, Figura 68 e Figura 69. A partir da DTG, pode-se observar os picos relacionados ao C-S-H (50–500 °C, com pico em ≈ 70 °C), etringita (≈ 100 °C), fases AFm (≈ 150 °C) e portlandita (400 – 500 °C) (SCRIVENER, Karen; SNELLINGS; LOTHENBACH, 2018). Para melhor visualização, os dados termogravimétricos foram apresentados até 600 °C, excluindo os picos relacionados a decomposição dos carbonatos de cálcio (600–750 °C), que não foram aqui mencionados. Nas composições REF-CK e MK-30 a fase AFm formada é o monossulfato, pela ausência de carbonato de cálcio e nas demais composições formação de hemi e monocarbonatos.

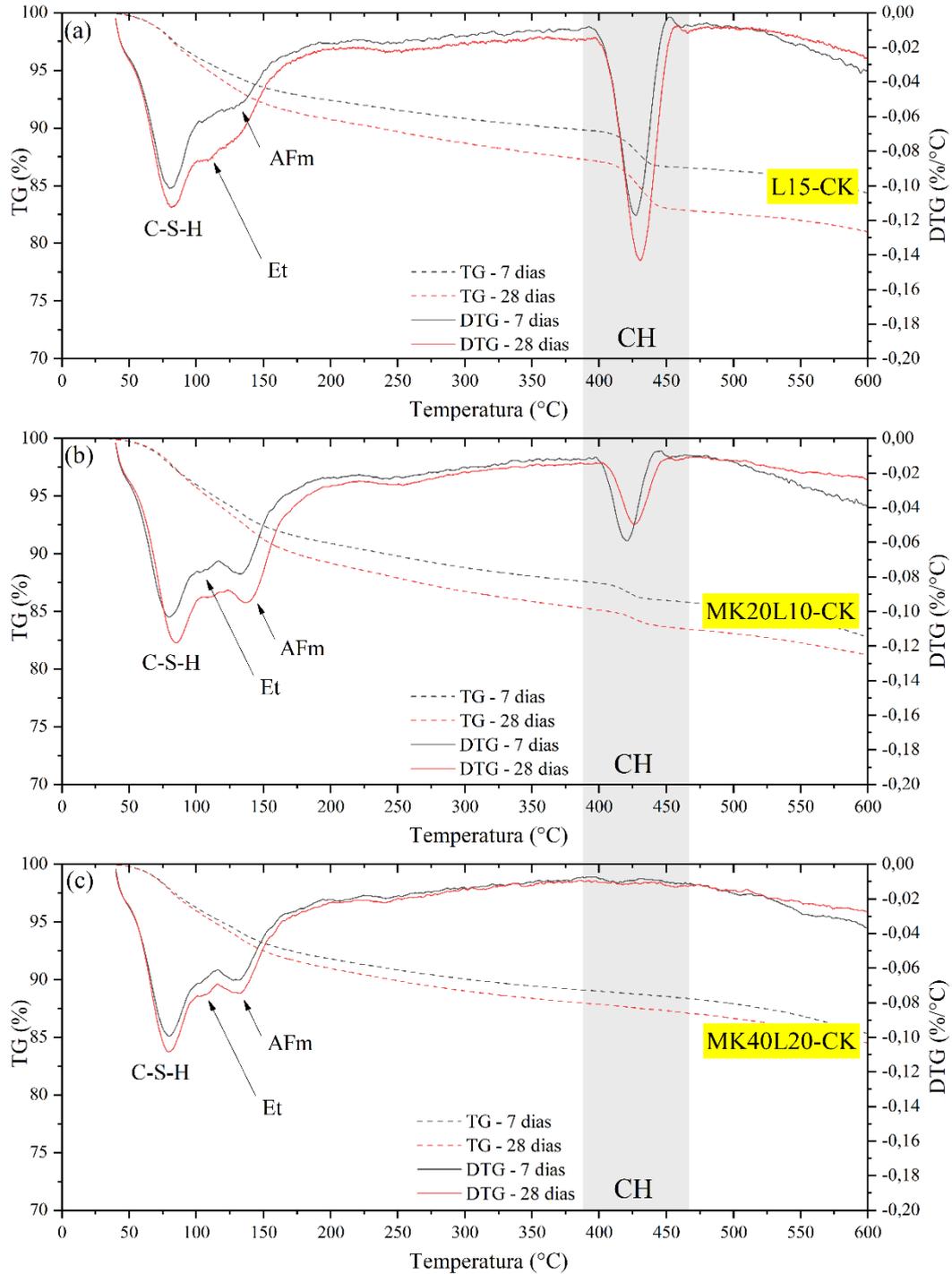
Em 7 dias são observados picos relacionados à decomposição térmica das fases AFm se intensificando aos 28 dias, indicando uma formação progressiva destas fases com o progresso da hidratação. Este resultado está de acordo com a calorimetria para os sistemas com CK, que mostrou a depleção de sulfato e consequentemente o início da formação das fases AFm.

Figura 66 – TG e DTG para as pastas de cimento REF-CK, MK30-CK e MK30L15-CK de 7 a 28 dias de hidratação (Et: Etringita, AFm: monossulfato ou hemi e monocarbonatos, CH: hidróxido de cálcio).



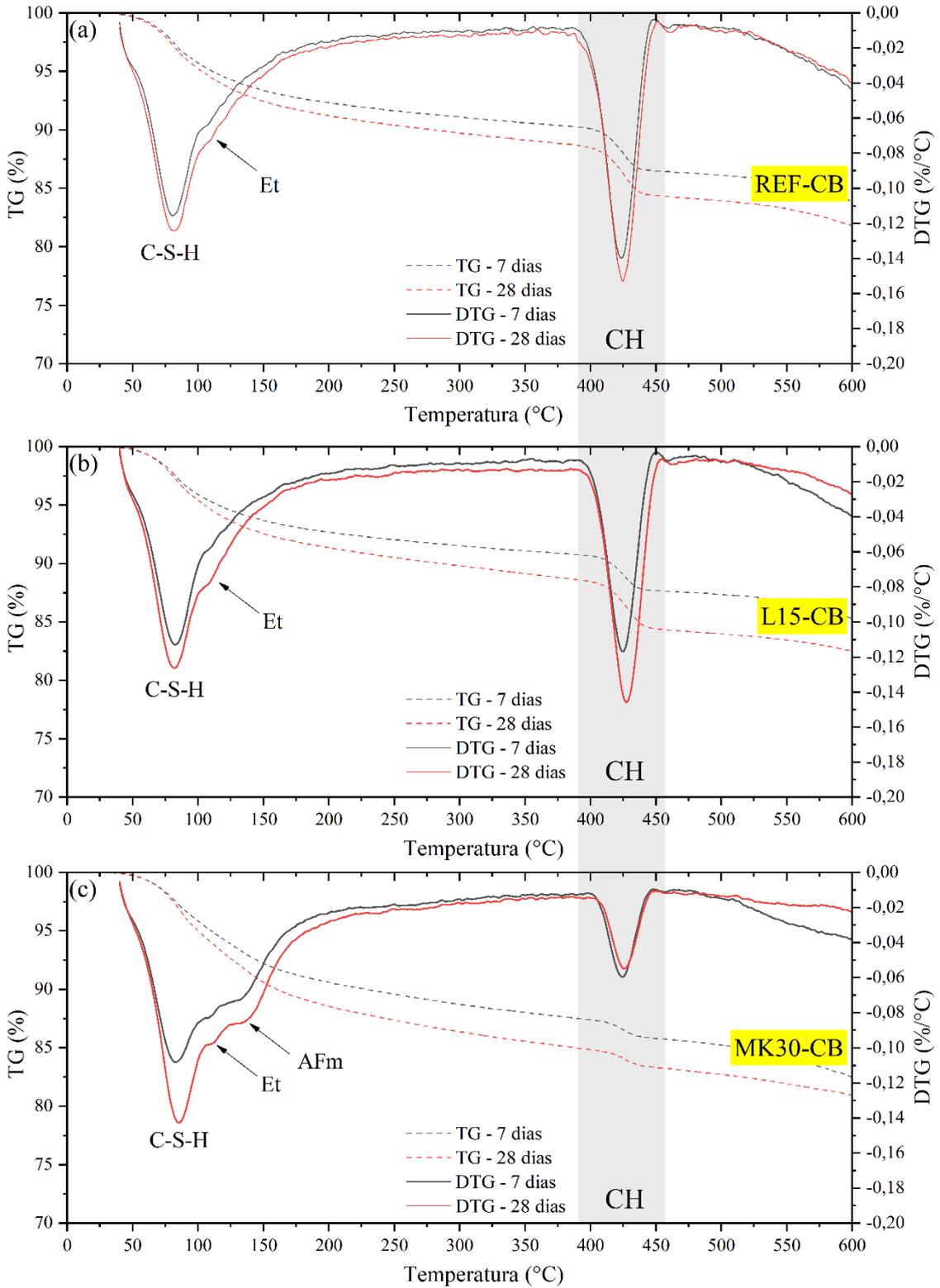
Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Figura 67 – TG e DTG para as pastas de cimento L15-CK, MK20L10-CK e MK40L20-CK de 7 a 28 dias de hidratação (Et: Etringita, AFm:monossulfato ou hemi e monocarbonatos, CH: hidróxido de cálcio).



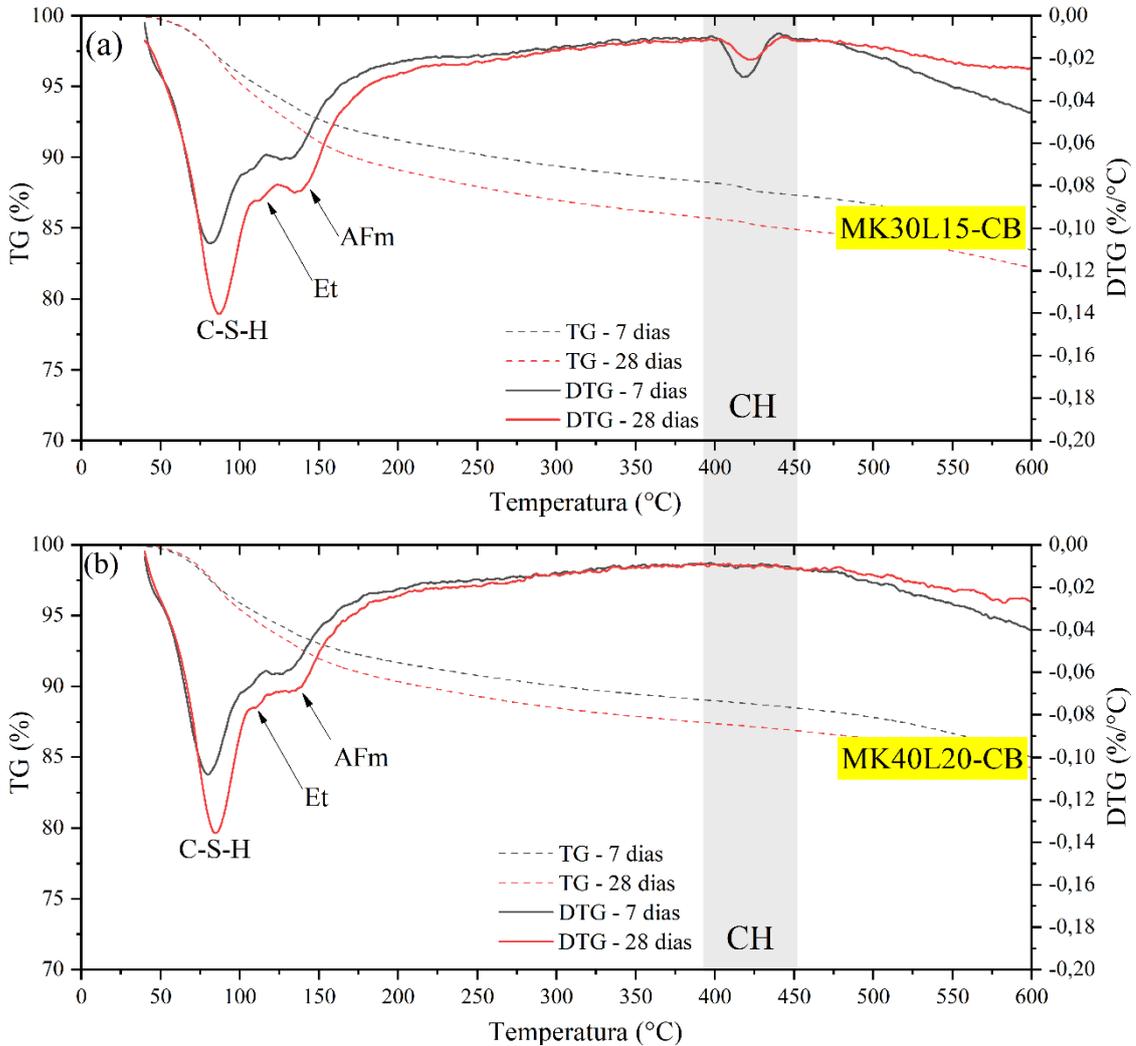
Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Figura 68 – TG e DTG para as pastas de cimento REF-CB, L15-CB e MK30-CB aos 7 e 28 dias de hidratação (Et: Etringita, AFm:monossulfato ou hemi e monocarbonatos, CH: hidróxido de cálcio).



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Figura 69 – TG e DTG para as pastas de cimento MK30L15-CB e MK40L20-CB aos 7 a 28 dias de hidratação (Et: Etringita, AFm: monossulfato ou hemi monocarbonatos, CH: hidróxido de cálcio).



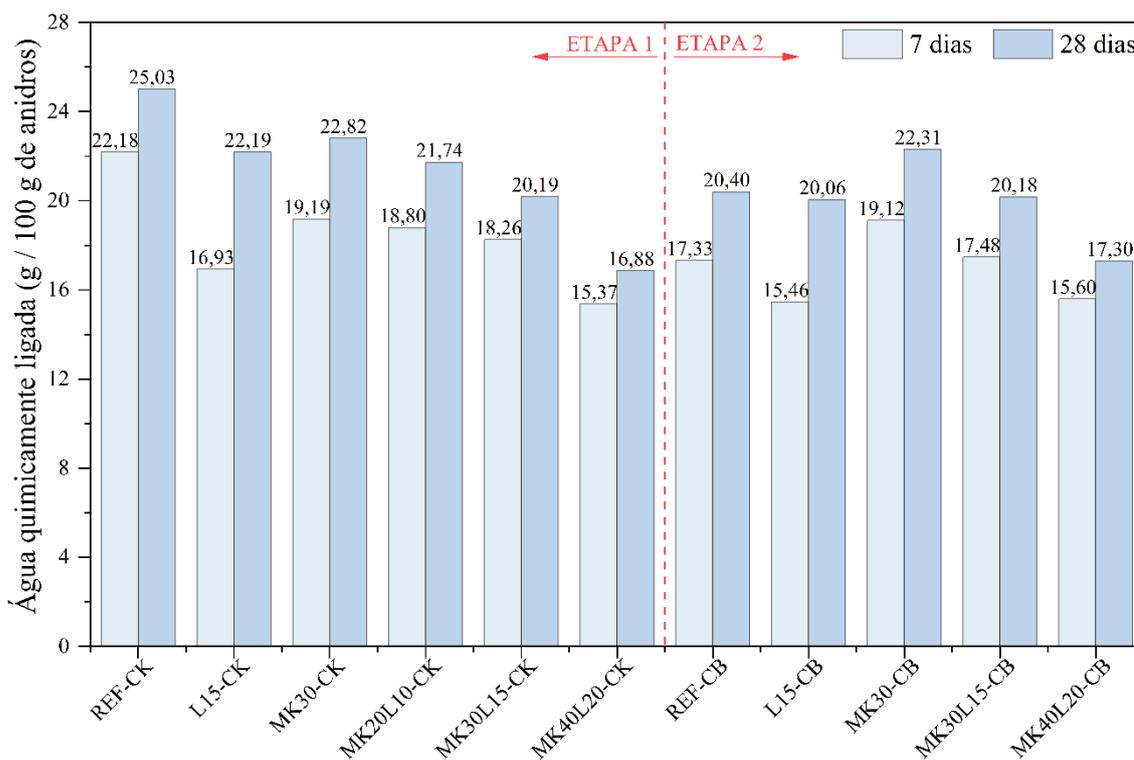
Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Na Figura 70, são apresentados os resultados de água quimicamente ligada (AQL) para as composições da ETAPA 1 e 2 para os 7 e 28 dias de hidratação. O teor de AQL aumenta com o avanço das reações de hidratação de 7 para 28, corroborando com os resultados de resistência à compressão. Quanto maior o teor o AQL maior a quantidade de hidratos formados, consequentemente, maiores as resistências à compressão. As maiores diferenças de 7 para 28 dias, são para as composições L15, em que se tem o efeito de diluição ocasionado pelo filler calcário, inerte, posteriormente, elevando os teores de AQL com a hidratação das demais fases do clínquer. Destaque, aos 28 dias, para as composições MK30, que apresentaram

percentuais de AQL semelhantes à REF no caso do CK, e superiores – mesmo a 7 dias – para o CB, possivelmente devido à alta reatividade do metacaulim.

Adicionalmente, se compararmos os resultados de porosidade por adsorção de nitrogênio, observa-se uma frequência maior de poros menores (até 5 nm) em sistemas WLC³ em relação as composições REF ou L15. Avet e Scrivener (2018), realizaram uma investigação detalhada na porosidade em sistemas LC³, em que a desaceleração da hidratação do clínquer está relacionada com um refinamento significativo da conectividade dos poros. Ainda destacam, que quanto maior o teor de caulinita da argila calcinada, mais rápido esse limite de refinamento é atingido, corroborando com os resultados aqui encontrados. Por fim, os autores também mencionam que a formação de carboaluminatos é limitada após atingir este limite de refinamento. Como consequência, a reação contínua do metacaulim impacta a formação do C-(A)-S-H, afetando principalmente a porosidade do gel, podendo desacelerar a precipitação de produtos de hidratação e subsequentemente retardar o aumento no teor de água ligada para as composições WL³. Comportamento semelhante foi reportado por Silva *et al.* (2024) e por Briki *et al.* (2021).

Figura 70 – Água quimicamente ligada (g/100g de anidros) para 7 e 28 dias de hidratação.



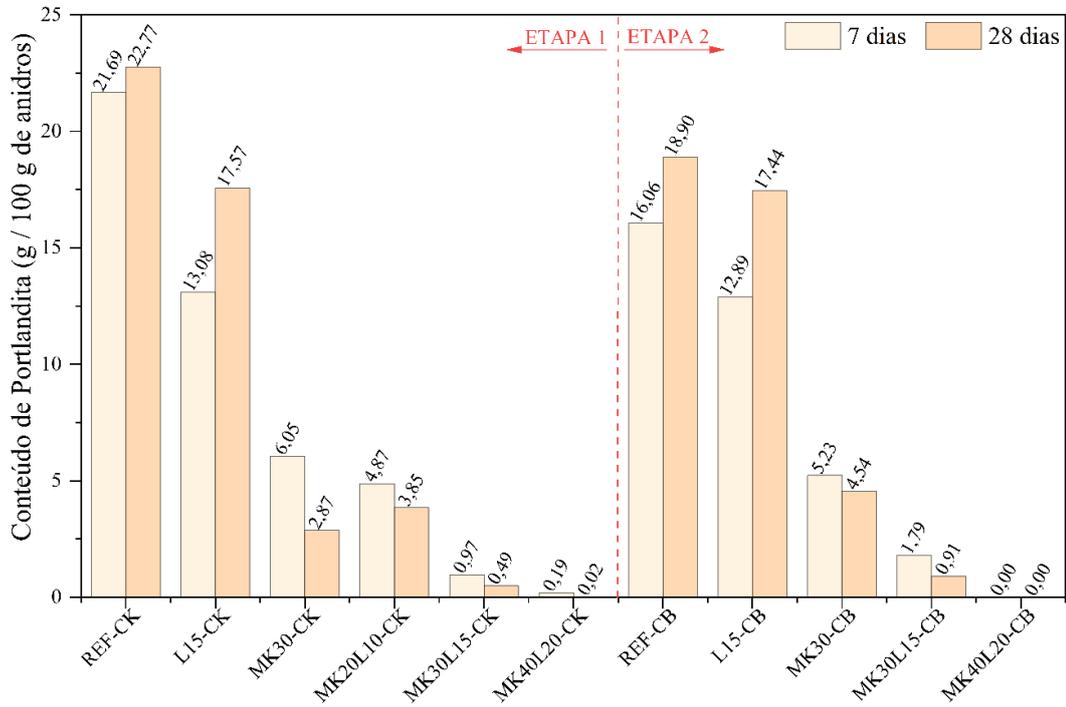
Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

A Figura 71, apresenta o teor de portlandita em g/100 g de material anidro para as idades de 7 e 28 dias de hidratação. Para elevados percentuais de substituição de CK/CB por MK e FC, ocorre a redução parcial da portlandita pelo efeito de diluição, ou seja, uma quantidade menor de portlandita é formada pela menor quantidade de CK/CB. Para excluir esse efeito, os resultados foram normalizados por g/100 g de CK/CB anidro (Figura 72).

Para as composições com MK, observa-se redução progressiva do teor de portlandita devido as reações pozolânicas do MK. Tanto para o CK, quanto para o CB, conforme observado na Figura 72, os teores são inferiores a 1,0 %. Conforme apresentado anteriormente, nas análises de DRX *in situ*, para composição MK40L20-CK o pico máximo de CH disponível foi inferior a 1,0% e se esgotou completamente em ~60 horas de hidratação, praticamente toda a portlandita gerada era consumida imediatamente pelas reações pozolânicas do MK. Paralelamente, a composição MK30L15-CK, ao final das 72h o teor de portlandita era de apenas ~8%, comprovando a elevada reatividade do MK, verificada através do teste R³, mostrado anteriormente.

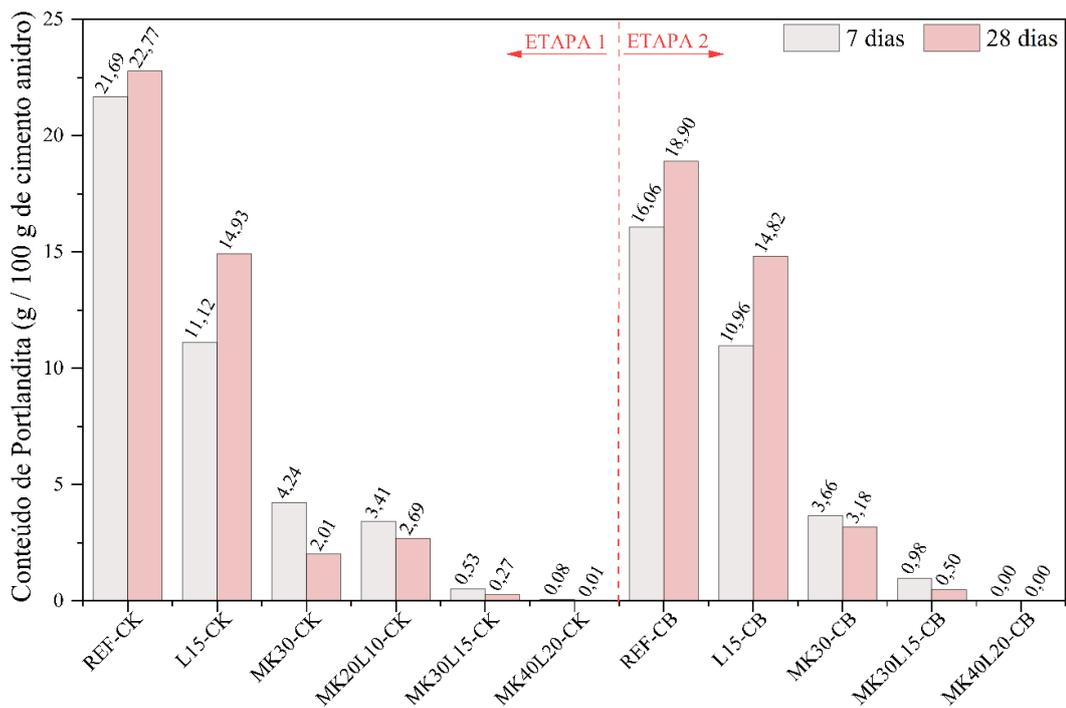
Ainda, considerando o elevado teor de sulfato do CB (2,37%), conforme reportado por Silva *et al.* (2024) e Andrade Neto *et al.* (2022a), o aumento do teor de sulfatos aumenta a precipitação de etringita que também consome íons de cálcio, reduzindo o teor de portlandita.

Figura 71 – Conteúdo de Portlandita (g/100g de anidros) para 7 e 28 dias de hidratação.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Figura 72 – Conteúdo de Portlandita (g/100g de cimento anidro) para 7 e 28 dias de hidratação.

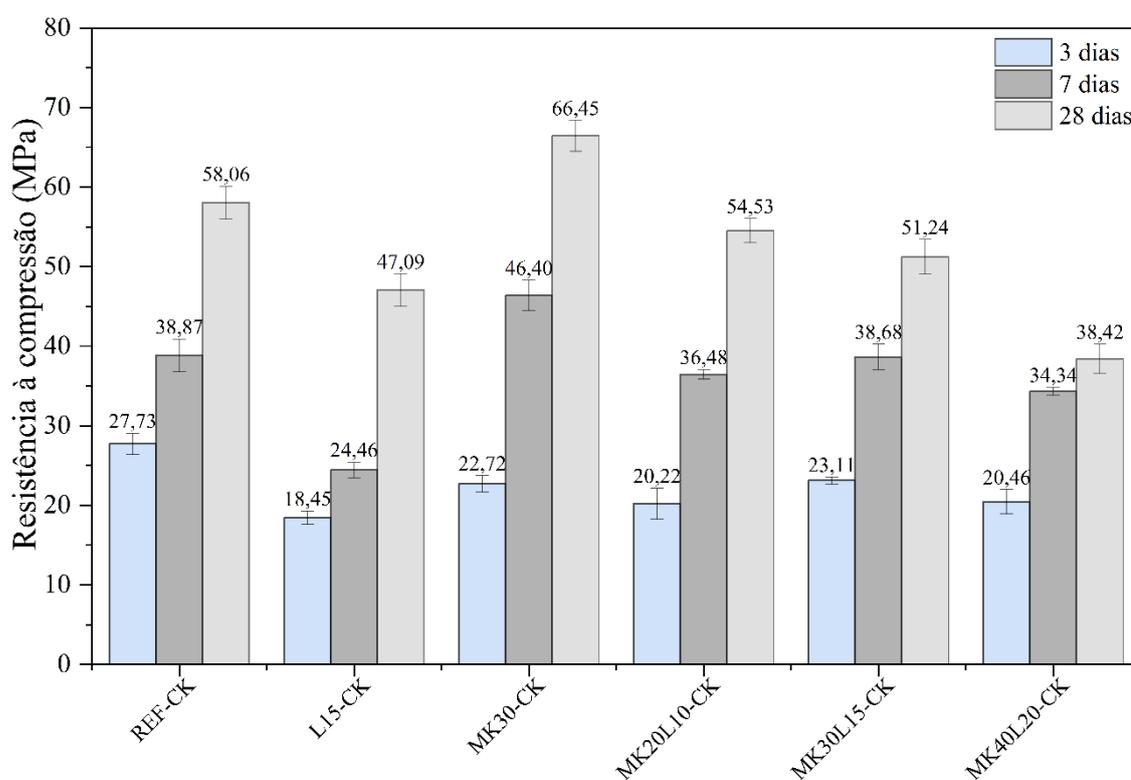


Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

4.3.4 Resistência à compressão

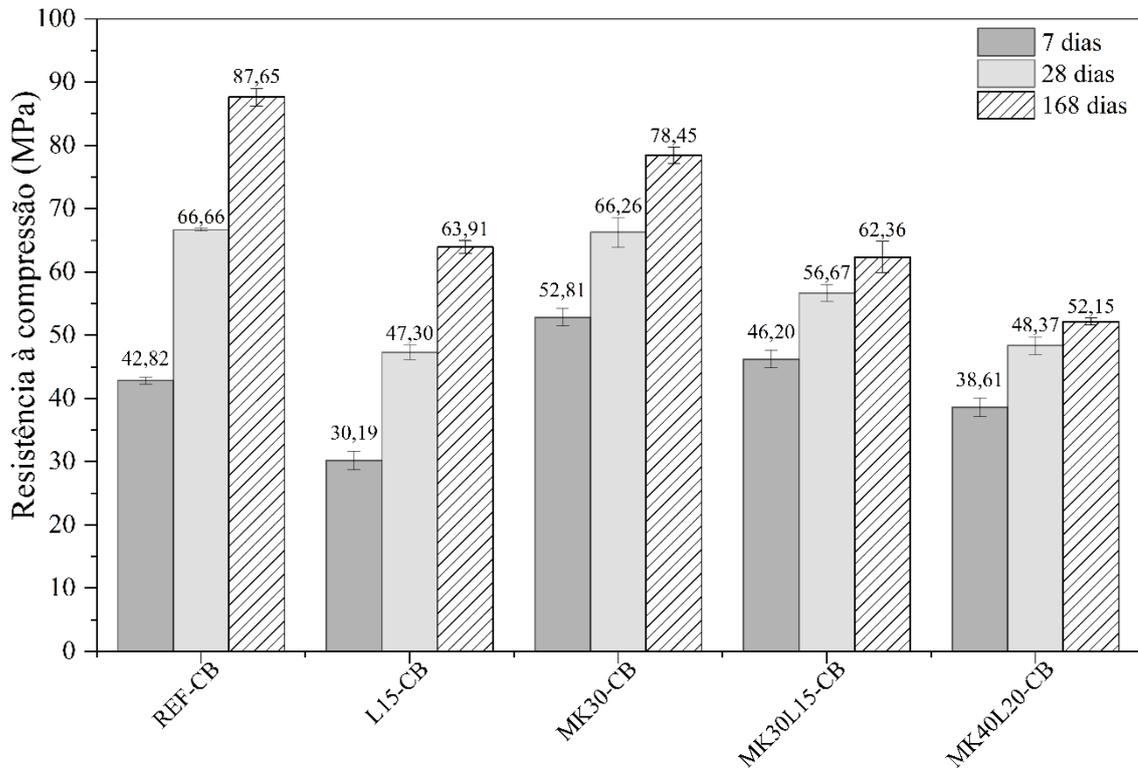
As Figura 73 e Figura 74 exibem os resultados da resistência à compressão das pastas avaliadas. O cimento L15-CK, produzido com 15% de calcário, demonstrou uma resistência inferior à REF de 33%, 17% e 19% para 3, 7 e 28 dias, respectivamente. Esse resultado era esperado, visto que, embora o calcário possa ter um efeito físico de compactação e promover reações químicas com o aumento da etringita, Lothenbach *et al.* (2008) ressaltam que substituições de clínquer e de seus componentes reativos pelo calcário, em proporções superiores a 10%, resultam em reduções significativas nas reações de hidratação e nas propriedades físicas e mecânicas da matriz cimentícia. Os resultados para o CPB acompanham a mesma tendência do CK, para a composição L15-CB.

Figura 73 – Resultado de resistências à compressão para as composições da ETAPA 1.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Figura 74 – Resultado de resistências à compressão para as composições da ETAPA 2.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Para o MK30-CK, embora a resistência aos 3 dias seja menor que a da REF-CK (18%), houve um aumento de 19% aos 7 dias e de 14% aos 28 dias, também em comparação com a REF-CK. Isso provavelmente está associado às reações dos componentes amorfos do metacaulim com a portlandita, promovendo a formação de C-(A)-S-H e aluminatos hidratados. As pastas MK20L10-CK e MK30L15-CK apresentam valores de resistência próximos aos da REF-CK, com uma discreta redução em todas as idades. Nestas pastas, embora a substituição do clínquer pelo calcário possa levar à redução da resistência, como observado em L15-CK, o metacaulim pode estar promovendo o efeito oposto, com a formação de produtos de hidratação e a densificação da matriz, conforme observado em MK30-CK. Como as reações catalisadas pelo metacaulim continuam ocorrendo além dos 28 dias (ou até que houver CH disponível no sistema), a resistência dessas pastas pode alcançar o desempenho da REF-CK em idades posteriores.

Em contraste com os outros cimentos avaliados, a evolução da resistência da pasta MK40L20-CK entre as idades de 7 e 28 dias foi de apenas 12%. No entanto,

esses resultados convergem com os resultados de análise termogravimétrica, onde a substituição de 60% do clínquer por metacaulim e calcário resultou na redução da portlandita e, conseqüentemente, na diminuição da formação de C-S-H e do C-(A)-S-H durante as reações com os componentes amorfos do metacaulim. Provavelmente, também não ocorrerá um aumento significativo da resistência para idades superiores a 28 dias, já que não haverá produtos suficientes oriundos do clínquer para reagir com os componentes reativos do metacaulim. Realmente, de 28 para 168 dias, a resistência à compressão para a composição MK40L20-CB passou de 48,37 para 52,15 MPa, aumento de apenas 7,8%, em contrapartida a REF-CB, aumentou 31,5% no mesmo intervalo.

Porém, em sistemas LC³ com baixo teor de clínquer, uma quantidade muito menor de CH é produzida devido ao menor teor de clínquer (ANTONI et al., 2012), o que limitará a reação pozolânica do metacaulim. Embora tenha sido demonstrado que a falta de CH não limita a reação do metacaulim em sistemas LC³ com até 50% de substituição (ZUNINO; SCRIVENER, 2022b). Entretanto, em misturas com fatores de clínquer mais baixos (SUN; ZUNINO; SCRIVENER, 2024) a reação MK é limitada pela disponibilidade de CH. Sendo assim, os autores relataram que a adição de CH às misturas melhorou efetivamente a reação do metacaulim e promoveu a formação de carboaluminatos, o que melhorou significativamente a resistência à compressão de 7 para 90 dias. Ruan et al. (2022), também investigaram a microestrutura e a resistência à compressão do LC³ com níveis de substituição de argila calcinada e calcário de 50 a 80% em massa, e os resultados indicam que 70% em peso é possivelmente o nível máximo de substituição. Os autores também atribuem esses resultados à escassa disponibilidade de portlandita gerada a partir da hidratação do cimento, o que limita a reação pozolânica da argila calcinada. Na Tabela 15, é apresentado, a partir da composição mineralógica do CK e do CB (ver Tabela 8), os percentuais em massa de C₃S e C₂S disponíveis para regirem nas composições e os percentuais da evolução da resistência à compressão de 28 para 168 dias. Os percentuais foram calculados de acordo com a fração CK/CB para cada composição.

Tabela 15 – Percentuais de C₃S e C₂S para as composições da ETAPA 2.

Percentuais em massa.

Composições	% em massa		Evolução de resistência à compressão de 28 para 168 dias (%)
	C ₃ S (%)	C ₂ S (%)	
ETAPA 2			
REF-CB	62,62	23,00	23,94
L15-CB	52,21	19,18	25,99
MK30-CB	41,81	15,36	15,54
MK30L15-CK	31,61	12,08	9,12
MK40L20-CK	21,14	8,08	7,25

Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Seguindo a abordagem anterior, em cimentos Portland a hidratação do C₂S é tardia, contribuindo pouco para o desenvolvimento das propriedades antes de 28 dias (SCRIVENER *et al.*, 2023). Kocaba (2009) relatam que a reação da belita é praticamente desprezível antes dos 10 dias de hidratação. Segundo Barret e Bertrandie (1986), a falta de reação do C₂S está relacionada ao fato de que a solução está saturada em relação a esta fase durante o período de reação rápida do C₃S, portanto não há força motriz para a reação. Na presença de argila calcinada, esta inibição da belita é exacerbada. Conforme mostrado por Chitvoranund (2021) a presença de argila calcinada (MK) suprimiu completamente a hidratação da belita durante o período de 90 dias em que as amostras foram analisadas, provavelmente, isso ocorre, pois a hidratação da alite é concluída mais cedo. Esses fenômenos abordados podem ser limitantes para os sistemas WLC³, aqui investigados. Assim, além desses sistemas possuírem menos C₂S (ver Tabela 15), devido aos elevados percentuais de substituição, a reação do C₂S é inibida na presença do MK, não produzindo CH – mesmo que em menor quantidade (4x menos em relação ao C₃S (SCRIVENER *et al.*, 2023)) – que poderia reagir com o MK, melhorando o desenvolvimento da resistência em idades posteriores.

Xia *et al.* (2024), mostraram que concretos brancos produzidos com 10% de calcário, 15% de argila e 75% de CPB alcançaram maiores resistências que os concretos produzidos apenas com cimento CPB. De acordo com estes autores, o calcário foi utilizado como matriz de nucleação do gel C-S-H, potencializando a formação deste componente. E de forma secundária, também correram a reações entre a sílica e alumina amorfa do metacaulim com o hidróxido de cálcio, produzindo

C-(A)-S-H. Resistências inferiores ao cimento sem substituição foram observadas para os cimentos produzidos com 20 % de calcário, análogo aos resultados identificados neste trabalho.

Por fim, estatísticas mostram que o consumo de cimento de baixa resistência (32,5 MPa) representou 55% da quota de mercado em 2020, e espera-se que este número permaneça elevado por muito tempo (GAO; DONG; ZHENG, 2019; ZHANG, W. *et al.*, 2024). Analisando os resultados das Figura 73 e Figura 74 todas os cimentos WLC³ atingiram resistências superiores a 32,5 MPa aos 7 dias, mesmo com apenas 40% de cimento (clínquer + sulfatos), podendo suprir a demanda do mercado.

Na Tabela 16, são apresentados e correlacionados os principais resultados para as idades de 7 e 28 dias para todas as composições investigadas. Os resultados são apresentados em percentuais de acréscimos ou decréscimos considerando o período de 7 para 28 dias de hidratação. Embora, conforme reportado anteriormente, as composições com elevados percentuais de MK, já apresentassem baixos teores de CH aos 7 dias, nota-se redução expressiva no intervalo de 7 para 28 dias, podendo atingir reduções de até ~87% no caso para MK40L20-CK. À medida que o CH foi consumido pela atividade pozolânica, novos hidratos são formados, a porosidade reduzida e a resistência à compressão são melhoradas. Para a MK40L20-CB aos 7 dias, a Portlandita já tinha sido consumida completamente. Essa exaustão do CH limitou o desenvolvimento das reações de hidratação, consequentemente, a resistência mecânica. Ao comparar as composições da ETAPA 2, à medida que a porosidade reduz, a resistência à compressão aumenta gradativamente. Da mesma forma, os percentuais de AQL, corroboram com os resultados de resistência à compressão, indicando progresso nas reações de hidratação com a formação de hidratados. De maneira geral, as composições MK30-CK e MK30-CB apresentaram melhor desempenho mecânico e maior formação de hidratos (AQL). Porém, conforme apresentado no tópico 4.4.2, quando levamos em consideração as emissões equivalentes por unidade de resistência (IC), devido aos maiores percentuais de substituição de cimento branco por MCSs, as composições MK40L20, acabam sendo mais ecoeficientes frente às composições MK30. Maiores detalhes são mencionados na sequência.

Tabela 16 – Sumarização dos principais resultados obtidos através da termogravimetria, porosidade por adsorção e dessorção de nitrogênio e resistência à compressão.

Composições	Evolução de 7 para 28 dias de hidratação (%)			
	Conteúdo AQL	Conteúdo CH ³	Porosidade total acumulada	Resistência à compressão
ETAPA 1				
REF-CK	↑11,35	↑4,76	↓9,27	↑33,06
L15-CK	↑23,70	↑25,52	↓9,42	↑48,05
MK30-CK	↑15,90	↓52,63	↓23,37	↑30,18
MK20L10-CK	↑13,51	↓21,01	↓8,07	↑33,11
MK30L15-CK	↑9,58	↓49,20	↓15,65	↑24,53
MK40L20-CK	↑8,90	↓87,06	↓9,36	↑10,62
ETAPA 2				
REF-CB	↑15,08	↑15,01	↓30,13	↑35,77
L15-CB	↑22,93	↑26,09	↓45,53	↑36,18
MK30-CB	↑14,31	↓13,10	↓63,83	↑20,30
MK30L15-CB	↑13,37	↓49,32	↓54,56	↑18,48
MK40L20-CB	↑9,86	0,00 ⁴	↓59,08	↑20,18

Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

4.4 ANÁLISES COMPLEMENTARES

4.4.1 Análise cromática

Na Figura 75, são apresentados os resultados de índice de brancura (IB) para as matérias-primas. Analisando, o calcário apresenta o maior IB, seguido pelo MK e por último o clínquer (beneficiado). Dessa forma, para produção de cimentos WLC³ a substituição de clínquer e cimento por MK e calcário melhora as propriedades cromáticas dos WLC³. Os resultados de IB para as composições, são apresentados na Figura 76, bem como os limites normativos da NBR 16697 (2018) para classificação de cimentos brancos em estruturais (IB ≥ 78%) ou não estruturais (IB ≥ 82%). À medida que os percentuais de clínquer ou cimento são substituídos por MK e calcário, o IB vai aumentando, sendo máximo para as composições WLC³. No Brasil, as composições REF-CK, L15-CK, MK30-CK não poderiam ser comercializadas como cimento branco no quesito IB.

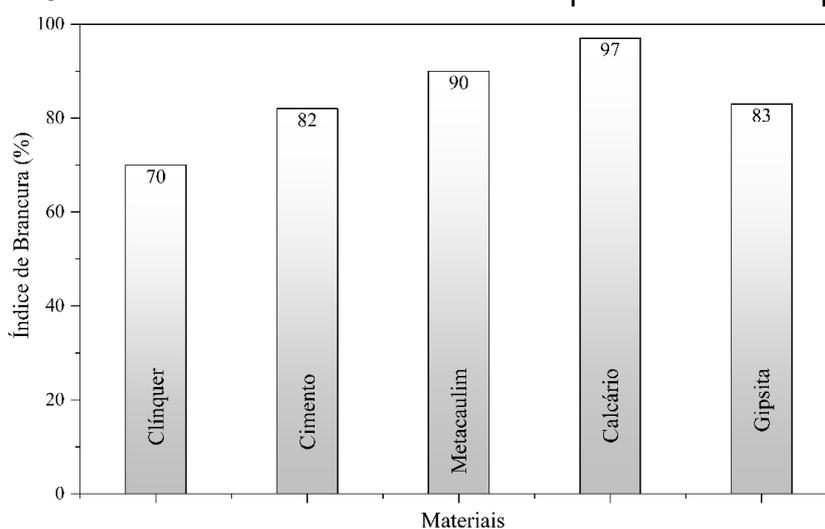
Xia *et al.* (2024), investigaram a brancura através do método de Hunter (*Hunter Whiteness (HW)*) de argamassas hidratadas aos 3 e 28 dias contendo CPB,

³ Conteúdo de Portlandita (g/100g de cimento anidro)

⁴ Ausente já aos 7 dias.

15% de MK (fixo) e o teor de CaCO_3 variando de 0 a 20% em massa. À medida que o CPB era substituído por CaCO_3 a HW aumentou até 10%, com reduções mínimas para 15% e 20%. Os autores não mencionam, mas uma possível justificativa para essa redução pode estar relacionada a redução de CH (elevada brancura) (i) pela redução do CPB e pelo (ii) consumo do CH pela atividade pozolânica do MK, resultando na redução da brancura mesmo aumentando o teor de CaCO_3 . Na seção 4.3.3 pode-se notar a quantidade de portlandita formada aos 28 dias, por exemplo, pode ser de até ~23% para REF-CK e de 0,02% para MK40L20-CK.

Figura 75 – Resultado de índice de brancura para as matérias-primas.

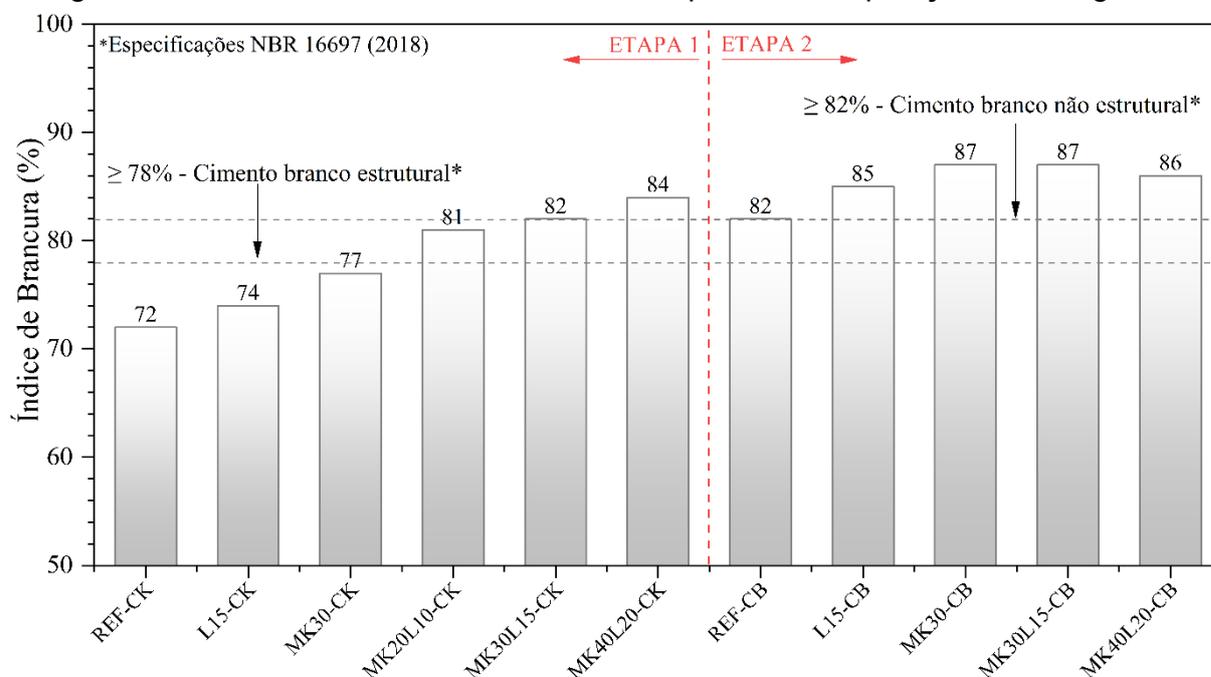


Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Comparando as composições MK30-CB, MK30L15-CB e MK40L20-CB, mesmo aumentando o teor de FC, o IB se mantém praticamente constante. Possivelmente, dois fatores podem estar relacionados a esse fenômeno (i) as partículas de MK (granulometria menor e uniforme – ver Figura 27) envolvem as partículas dos demais materiais (durante a homogeneização dos anidros), bloqueando a refletância do fíler calcário e (ii) devido ao formato das partículas do MK (ver MEV, Figura 30) serem lamelares, no momento da compactação da amostra, podem ter se orientado preferencialmente. Realmente, analisando as composições com elevados percentuais de MK, o IB dessas composições é próximo do IB do MK, especialmente nas composições com CB. Nas composições com clínquer, o efeito é menos pronunciado devido à baixa refletância do clínquer e distribuição do tamanho de partículas ser menor em relação ao CB, podendo as partículas do CK cobrir as do FC.

Dessa forma, o IB não pode ser previsível de acordo com o IB individual de cada constituinte, devendo todas as formulações serem testadas.

Figura 76 – Resultado de índice de brancura para as composições investigadas.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

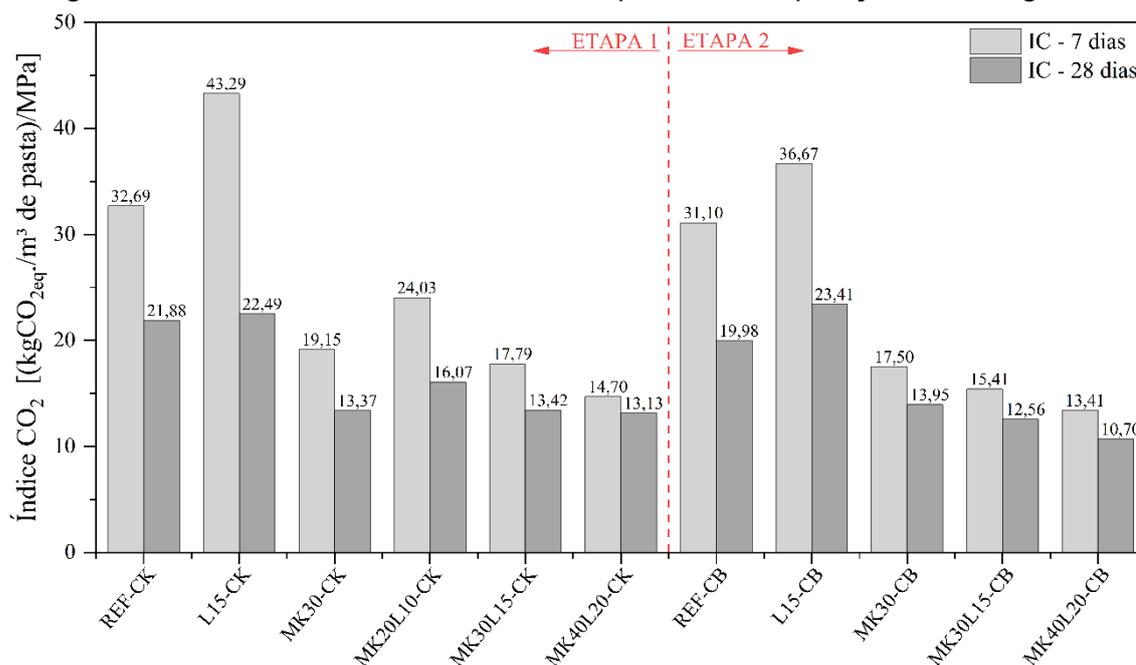
Dessa forma, compreendendo as dificuldades atreladas a produção de clínquer branco, principalmente para atingir elevada brancura (matérias-primas nobres, combustíveis para calcinação que não alterem a coloração e processo de resfriamento adequado) e ainda assim não obterem bons resultados, como o clínquer Portland branco aqui utilizado. Assim, o desenvolvimento de WLC³ possibilita a utilização e/ou reutilização de clínqueres com baixo IB que poderiam ser descartados ou comercializados como clínquer cinza (↓ preço), sendo transformados em cimentos brancos tecnicamente aceitos pelo mercado e altamente rentáveis.

4.4.2 Análises de custos e ambiental

Na Figura 77 são apresentados os resultados do índice de emissões de CO₂ (IC) das composições analisadas. Quanto menores os valores de IC, mais ecoeficiente é a matriz cimentícia. Os valores de IC são elevados, pois foram calculados para as pastas, quando as matrizes forem utilizadas para produção de argamassas e concretos, os valores serão reduzidos, já que os concretos são compostos por ~30%

de pasta (MEHTA; MONTEIRO, 2014). Todos os cimentos produzidos, para idade de 28 dias, apresentaram IC inferiores as composições REFs de cada etapa (exceto para às L15), sendo mais ecológicas na emissão de CO₂ por unidade de resistência produzida.

Figura 77 – Resultado do Índice de CO₂ para as composições investigadas.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Com o avanço das reações de hidratação, conseqüentemente, aumento da resistência, o IC reduz progressivamente, bem como, a partir dos 7 dias, quando as reações pozolânicas se intensificam nas composições com até 30% de MK. Para as composições com elevados percentuais de MK e FC (MK40L20), o IC não reduz significativamente de 7 para 28 dias, pela redução da atividade pozolânica causada pela ausência de CH no sistema (redução do cimento/clínquer + consumo pelo MK). O IC decresce à medida que aumenta o percentual de MCSs, sendo mínimo para as composições com 60% de substituição, sendo as mais ecoeficientes.

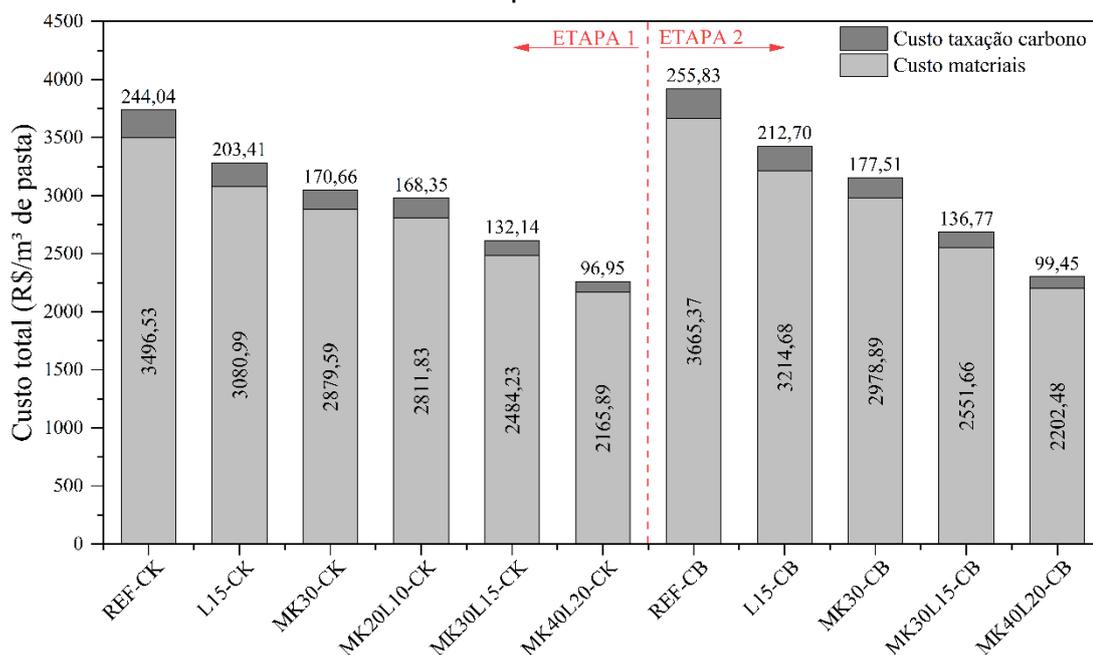
Sun, Zunino e Scrivener (2024), avaliaram as emissões de CO₂ equivalente em argamassas produzidas com cimentos LC³ cinzas, com elevados percentuais de substituição (teores de clínquer de 50, 35 e 25%, relação 2:1 argila para calcário, em massa). Os autores reportaram reduções de ~47%, ~49% e ~47% no IC, em relação à REF, para as composições com 50, 35 e 25% de clínquer, respectivamente,

corroborando com os resultados deste estudo que foram de ~38%, ~43%, para as composições com 50 e 35% de clínquer, respectivamente. Sun, Zunino e Scrivener (2024), sugerem que pode haver um limite inferior para o teor de clínquer nos sistemas LC³, abaixo do qual o desempenho é insuficiente. Isso destaca a necessidade de explorar e desenvolver formulações LC³ com até 25% de clínquer para aplicações onde resistências mais baixas são aceitáveis ou desejáveis.

Os resultados dos custos relacionados aos materiais e a taxação pelas emissões de CO₂, para as composições investigadas, são apresentados na Figura 77. Os custos relacionados aos materiais somam a maior parcela dos custos totais. À medida que o percentual de CK/CB são substituídos por MCSs, os custos de produção diminuem, sendo máximos para as composições MK40L20-CK e MK40L20-CB, com reduções de ~40 e ~41% em relação a REF, respectivamente. Como as emissões de CO₂, são menores para as composições contendo MCSs, os custos com a taxação de carbono acompanham essa tendência, sendo mínimos (~2,5 vezes menor que a REF) para as composições WLC³ com os maiores percentuais de substituição (MK40L20).

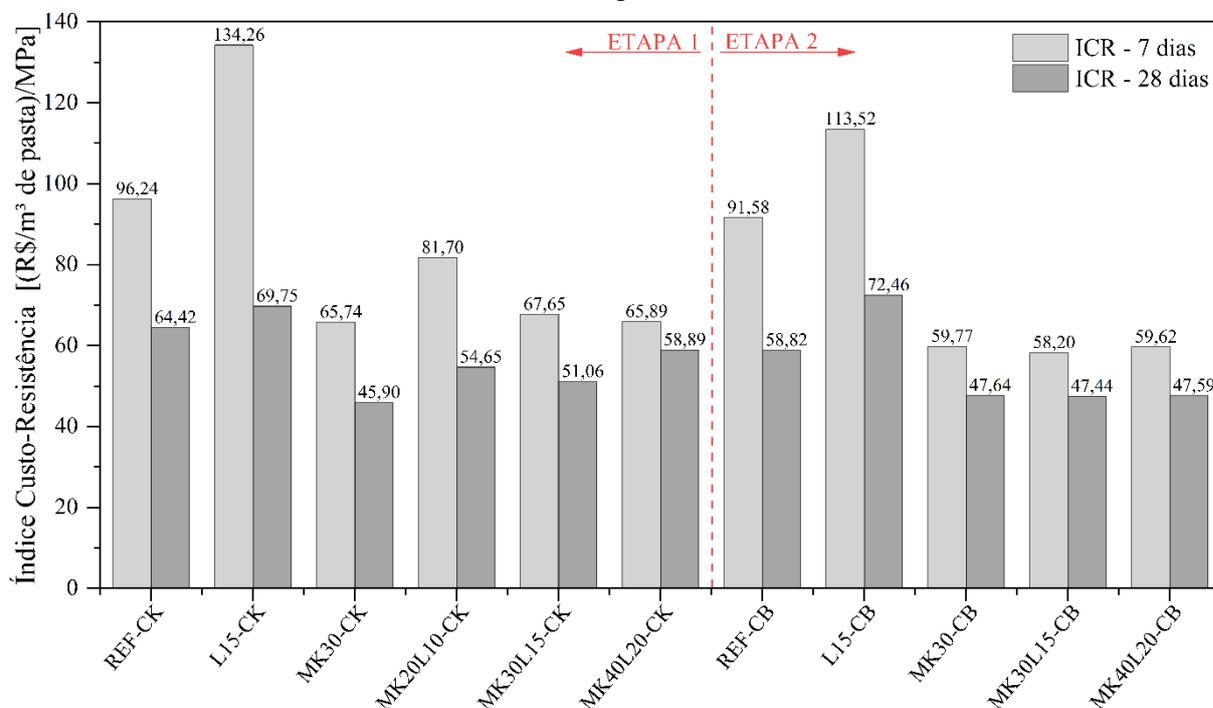
Na Figura 79 são apresentados os resultados do índice custo-resistência (ICR) para as idades de 7 e 28 dias das composições analisadas. Os resultados de ICR se alinham com os resultados do IC, considerando que ambos levam em consideração a resistência à compressão das matrizes. Da mesma forma, quanto menor o ICR mais economicamente eficiente é a matriz e os valores serão inferiores quando aplicados em argamassas e concretos. Todas as composições produzidas, para idade de 28 dias, apresentaram ICR inferiores à composição REF (exceto L15), sendo mais economicamente eficientes no custo (R\$) por unidade de resistência produzida (MPa). As composições com menores ICR, são respectivamente, para a ETAPA 1 e 2, MK30-CK e MK30L15-CB, com reduções de ~29% e ~19% em relação a REF para os 28 dias de hidratação.

Figura 78 – Custos totais (materiais+taxação de carbono) para produção de 1m³ de pasta.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Figura 79 – Resultado do Índice Custo-Resistência para as composições investigadas.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

5 CONCLUSÕES

Neste estudo foram produzidos cimentos brancos a partir clínquer (CK) e cimento Portland brancos (CB), combinados com argila calcinada (MK) e filler calcário (FC), com diferentes proporções. Com base nos resultados encontrados, podem-se tirar as seguintes conclusões:

- A incorporação e aumento dos teores de MK e FC retardam a dissolução da gipsita, retardando a depleção do sulfato e o pico aluminato. Isto indicou que a incorporação de MK e FC reduziu a demanda de sulfato do clínquer Portland branco, ao contrário do normalmente observado para o clínquer Portland cinza. Esta discrepância com o clínquer Portland cinza pode ser atribuída à hidratação acelerada do C₃A observada no CK.

- A viscosidade nos sistemas WLC³ aumentou progressivamente com o aumento dos percentuais de substituição e ao longo do tempo. Este fenômeno pode ser atribuído a dois fatores principais: (i) a alta área superficial específica do MK, que promoveu a floculação desses sistemas, e (ii) a densidade do número de partículas e a fração volumétrica de sólidos, uma vez que as substituições foram realizadas em massa. No caso do CB, outro fator que pode ter contribuído para os incrementos na viscosidade foi a presença de hemidrato, que possui maior solubilidade em relação à gipsita.

- A análise da distribuição do tamanho dos poros evidenciou padrões distintos de evolução ao longo do tempo. A incorporação de calcário resultou no refinamento dos poros, com uma redução significativa no volume acumulado de poros, provocada pelo empacotamento das partículas e pela estabilização da etringita e formação de hemi e monocarboaluminato. Por outro lado, os componentes reativos do metacaulim promoveram o refinamento dos poros por meio da reação com o hidróxido de cálcio e formação de C-(A)-S-H. Porém, quando o clínquer é substituído em elevadas proporções, estas reações podem ser limitadas.

- De acordo com os resultados de resistência à compressão, constatou-se que enquanto a substituição do clínquer por FC, componente de baixa reatividade, provocou redução da resistência à compressão. Já a substituição por MK promoveu a produção de compostos secundários, como o C-(A)-S-H, gerando resistências similares ou superiores à REF. Análogo ao comportamento da distribuição de tamanho

dos poros, elevadas substituições do clínquer podem ser uma barreira para a densificação da matriz e para a manutenção ou incremento da resistência.

- O progresso da hidratação das pastas de cimento ao longo do tempo, especialmente entre 7 e 28 dias, é evidenciado pela análise termogravimétrica e pela quantificação da água quimicamente ligada (AQL). A formação progressiva de fases como C-S-H, etringita, e fases AFm indica a evolução das reações químicas no material. A presença de metacaulim (MK) demonstrou uma reatividade significativa, reduzindo o teor de portlandita e influenciando na porosidade do gel, e consequentemente na resistência.

- A incorporação de MK e FC em composições WLC³ melhora as propriedades cromáticas, aumentando o índice de brancura (IB), proporcionando benefícios adicionais, como a possibilidade de aproveitamento de clínqueres com baixo IB. Ainda, as composições WLC³ aqui desenvolvidas, atendem aos padrões normativos nacionais para classificação de cimentos brancos.

- A redução das emissões de CO₂ e dos custos de produção é observada à medida que o percentual de substituição aumenta, sendo as composições com 60% de substituição as mais eficientes nesse aspecto. Além disso, os resultados sugerem que a utilização de cimentos WLC³ com até 60% MCSs pode ser viável em aplicações que demandam resistências mais baixas.

Por fim, esse estudo destaca a viabilidade técnica, econômica e ambiental dos cimentos brancos produzidos a partir de argila calcinada e fíler calcário, abrindo oportunidades para o desenvolvimento de materiais de construção mais sustentáveis. Essas conclusões fornecem *insights* importantes para a compreensão do comportamento de sistemas WLC³, destacando a influência dos materiais cimentícios suplementares e o progresso das reações de hidratação do cimento Portland branco.

6 SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

Após a realização deste trabalho, alguns aspectos são elencados para a investigação e desenvolvimento de pesquisa futuras, sendo estes:

- Avaliar a influência e compatibilidade de aditivos superplastificantes em sistemas WLC³, bem como na otimização de sulfatos.
- Avaliar a influência da adição de portlandita na microestrutura e propriedades mecânicas de sistemas WLC³, ampliando a redução do clínquer para percentuais inferiores a 35% em massa.
- Avaliar incorporação de nanomateriais brancos (por exemplo, nanosílica) para melhorar as propriedades mecânicas em idades iniciais.
- Desenvolver sistemas quaternários, com substituição do MK por resíduos agroindustriais claros para promover redução extra nas emissões de CO₂.
- Investigar a influência do consumo da portlandita pela atividade pozolânica do MK na coloração final de cimentos LC³.
- Avaliação das propriedades de durabilidade de cimentos WLC³.
- Desenvolvimento de cimentos WLC³ híbridos com ativação alcalina, buscando promover resistências maiores em idade precoce.

Por fim, é saliente que numerosas sugestões delineadas terão um impacto na cinética de hidratação, resultando, portanto, na necessidade de investigar a otimização de sulfatos para esses sistemas emergentes. Para análises subsequentes, é imprescindível considerar que algumas das propostas apresentadas podem acarretar efeitos adversos tanto em termos de custo quanto ambientais, requerendo, assim, uma avaliação meticulosa e individualizada em cada situação.

REFERÊNCIAS

ANDRADE, Carmen; BUJÁK, Renata. Effects of some mineral additions to Portland cement on reinforcement corrosion. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 53, p. 59–67, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.CEMCONRES.2013.06.004>

ANDRADE NETO, José da Silva; DE LA TORRE, Angeles G.; KIRCHHEIM, Ana Paula. Effects of sulfates on the hydration of Portland cement – A review. **Construction and Building Materials**, [s. l.], v. 279, p. 122428, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2021.122428>

ANDRADE NETO, José S. *et al.* Hydration and interactions between pure and doped C3S and C3A in the presence of different calcium sulfates. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 159, p. 106893, 2022a. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.CEMCONRES.2022.106893>

ANDRADE NETO, José S. *et al.* Hydration of C3S and Al-doped C3S in the presence of gypsum. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 152, p. 106686, 2022b. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.CEMCONRES.2021.106686>

ANTONI, M. *et al.* Cement substitution by a combination of metakaolin and limestone. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 42, n. 12, p. 1579–1589, 2012.

ANUÁRIO MINERAL BRASILEIRO 2010 — AGÊNCIA NACIONAL DE MINERAÇÃO. [S. l.], [s. d.]. Disponível em: <https://www.gov.br/anm/pt-br/centrais-de-conteudo/dnpm/paginas/anuario-mineral/anuario-mineral-brasileiro-2010>. Acesso em: 12 jan. 2024.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 16697: Cimento Portland – Requisitos**. [S. l.: s. n.], 2018a.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 16697:Cimento Portland — Requisitos. [s. l.], 2018b.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7215: Cimento Portland — Determinação da resistência à compressão de corpos de prova cilíndricos**. [S. l.: s. n.], 2011.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR NM 3: Cimento Portland branco - Determinação da brancura**. [S. l.: s. n.], 2000.

AVET, François *et al.* Development of a new rapid, relevant and reliable (R3)

test method to evaluate the pozzolanic reactivity of calcined kaolinitic clays. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 85, p. 1–11, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.CEMCONRES.2016.02.015>

AVET, François; SCRIVENER, Karen. Effect of temperature on the water content of C-A-S-H in plain Portland and blended cements. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 136, p. 106124, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.CEMCONRES.2020.106124>

AVET, François; SCRIVENER, Karen. Investigation of the calcined kaolinite content on the hydration of Limestone Calcined Clay Cement (LC3). **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 107, n. February, p. 124–135, 2018.

BARRET, Pierre; BERTRANDIE, Danielle. Fundamental hydration kinetic features of the major cement constituents: Ca_3SiO_5 and $\beta\text{Ca}_2\text{SiO}_4$. **Journal de Chimie Physique**, [s. l.], v. 83, p. 765–775, 1986. Disponível em: <https://doi.org/10.1051/JCP/1986830765>. Acesso em: 14 maio 2024.

BÉRODIER, Elise M.J.; MULLER, Arnaud C.A.; SCRIVENER, Karen L. Effect of sulfate on C-S-H at early age. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 138, p. 106248, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.CEMCONRES.2020.106248>

BERODIER, E.; SCRIVENER, K. Evolution of pore structure in blended systems. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 73, p. 25–35, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.CEMCONRES.2015.02.025>

BERODIER, E.; SCRIVENER, K. Understanding the filler effect on the nucleation and growth of C-S-H. **Journal of the American Ceramic Society**, [s. l.], v. 97, n. 12, p. 3764–3773, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1111/jace.13177>

BIERNACKI, Joseph J. *et al.* Cements in the 21 st century: Challenges, perspectives, and opportunities. **Journal of the American Ceramic Society**, [s. l.], v. 100, n. 7, p. 2746–2773, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1111/jace.14948>

BIS IS 8042 : 2015 WHITE PORTLAND CEMENT - SPECIFICATION. [S. l.], [s. d.]. Disponível em: https://infostore.saiglobal.com/en-us/standards/bis-is-8042-2015-178528_saig_bis_bis_432302/. Acesso em: 29 nov. 2021.

BRIKI, Yosra *et al.* Understanding of the factors slowing down metakaolin reaction in limestone calcined clay cement (LC3) at late ages. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 146, p. 106477, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.CEMCONRES.2021.106477>

BULLARD, Jeffrey W. *et al.* Mechanisms of cement hydration. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 41, n. 12, p. 1208–1223, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.CEMCONRES.2010.09.011>

C563, ASTM. C563 Standard Guide for Approximation of Optimum SO 3 in Hydraulic Cement. **ASTM International**, [s. l.], p. 1–6, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1520/C0563-20.2>

CANBEK, Oğulcan *et al.* Predicting the rheology of limestone calcined clay cements (LC3): Linking composition and hydration kinetics to yield stress through Machine Learning. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 160, p. 106925, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.CEMCONRES.2022.106925>

CASSAGNABÈRE, F. *et al.* Impact of metakaolin characteristics on the rheological properties of mortar in the fresh state. **Cement and Concrete Composites**, [s. l.], v. 37, n. 1, p. 95–107, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.CEMCONCOMP.2012.12.001>

CHITVORANUND, Natechanok. Stability of hydrate assemblages and properties of cementitious systems with higher alumina content. [s. l.], p. 1–186, 2021.

CHUNG, Chul-Woo *et al.* Using ultrasonic wave reflection to monitor false set of cement paste. [s. l.], 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2017.08.010>. Acesso em: 19 abr. 2024.

COLETTA, Fabio; CLARK, Michael. The key to white cement. [s. l.], 2015. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/323235784_The_key_to_white_cement

DAHANNI, H. *et al.* Life cycle assessment of cement: Are existing data and models relevant to assess the cement industry's climate change mitigation strategies? A literature review. **Construction and Building Materials**, [s. l.], v. 411, p. 134415, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2023.134415>

DALAS, Florent *et al.* Modification of the rate of formation and surface area of ettringite by polycarboxylate ether superplasticizers during early C3A–CaSO4 hydration. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 69, p. 105–113, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.CEMCONRES.2014.12.007>

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

DANUCEM SLOVENSKO A.S, EPD FOR WHITE PORTLAND CEMENT CEM I 52.5 N, CEM I 52.5 R, (2022). [s. l.], [s. d.]. Disponível em: <https://environdec.com/library/epd6349>. Acesso em: 13 mar. 2024.

DE LARRARD, F.; FERRARIS, C. F.; SEDRAN, T. Fresh concrete: A Herschel-Bulkley material. **Materials and Structures/Materiaux et Constructions**, [s. l.], v. 31, n. 211, p. 494–498, 1996. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/bf02480474>

DE MATOS, P. R. *et al.* Effect of superplasticizer addition time and metakaolin source on the early-age hydration of limestone calcined clay cement (LC3). **Materials and Structures/Materiaux et Constructions**, [s. l.], v. 55, n. 8, p. 1–17, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1617/S11527-022-02049-W/FIGURES/9>. Acesso em: 22 abr. 2024.

DE MATOS, Paulo R. *et al.* In-situ laboratory X-ray diffraction applied to assess cement hydration. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 162, p. 106988, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2022.106988>

DE MATOS, Paulo R. *et al.* Utilization of ceramic tile demolition waste as supplementary cementitious material: An early-age investigation. **Journal of Building Engineering**, [s. l.], v. 38, p. 102187, 2021.

DE MATOS, Paulo Ricardo *et al.* Comparison between methods for determining the yield stress of cement pastes. **Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering**, [s. l.], v. 42, n. 1, p. 1–13, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s40430-019-2111-2>

DHANDAPANI, Yuvaraj *et al.* Mechanical properties and durability performance of concretes with Limestone Calcined Clay Cement (LC3). **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 107, p. 136–151, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.CEMCONRES.2018.02.005>

DHANDAPANI, Yuvaraj; SANTHANAM, Manu. Assessment of pore structure evolution in the limestone calcined clay cementitious system and its implications for performance. **Cement and Concrete Composites**, [s. l.], v. 84, p. 36–47, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.CEMCONCOMP.2017.08.012>

FERNANDEZ, Rodrigo; MARTIRENA, Fernando; SCRIVENER, Karen L. The origin of the pozzolanic activity of calcined clay minerals: A comparison between kaolinite, illite and montmorillonite. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 41, n.

1, p. 113–122, 2011.

GAO, C.; DONG, J.; ZHENG, Jiawei. Prof. Jiawei Zheng: staying diligent and committed to your first ambitions. **Frontiers of Oral and Maxillofacial Medicine**, [s. l.], v. 1, n. 0, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.21037/FOMM.2019.08.03/COIF>. Acesso em: 12 jan. 2024.

GARCÍA-MATÉ, Marta *et al.* Effect of calcium sulfate source on the hydration of calcium sulfoaluminate eco-cement. **Cement and Concrete Composites**, [s. l.], v. 55, p. 53–61, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.CEMCONCOMP.2014.08.003>

GLOBAL WHITE CEMENT MARKET TO REACH US\$ 7.2 BILLION BY 2025. [S. l.], [s. d.]. Disponível em: <https://www.imarcgroup.com/global-white-cement-market>. Acesso em: 20 out. 2021.

GUNAY, S *et al.* Influence of calcium sulphate on hydration and mechanical strength of tricalcium silicate. **13th International Congress on the Chemistry of Cement.**, [s. l.], p. 1–7, 2011.

HAHA, M. Ben; DE WEERDT, K.; LOTHENBACH, B. Quantification of the degree of reaction of fly ash. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 40, n. 11, p. 1620–1629, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.CEMCONRES.2010.07.004>

JAKOB, Cordula *et al.* Relating ettringite formation and rheological changes during the initial cement hydration: A comparative study applying XRD analysis, rheological measurements and modeling. **Materials**, [s. l.], v. 12, n. 18, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/ma12182957>

JANG, Hong seok; KANG, Hye seon; SO, Seung young. Color expression characteristics and physical properties of colored mortar using ground granulated blast furnace slag and White Portland Cement. **KSCE Journal of Civil Engineering**, [s. l.], v. 18, n. 4, p. 1125–1132, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/S12205-014-0452-Z/METRICS>. Acesso em: 12 jan. 2024.

JANSEN, Daniel *et al.* A remastered external standard method applied to the quantification of early OPC hydration. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 41, n. 6, p. 602–608, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.CEMCONRES.2011.03.004>

JUENGER, Maria C.G.; SNELLINGS, Ruben; BERNAL, Susan A.

Supplementary cementitious materials: New sources, characterization, and performance insights. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 122, p. 257–273, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.CEMCONRES.2019.05.008>

KHATER, A.M. *et al.* Power generation in white cement plants from waste heat recovery using steam-organic combined Rankin cycle. **Case Studies in Chemical and Environmental Engineering**, [s. l.], p. 100138, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.CSCEE.2021.100138>. Acesso em: 4 out. 2021.

KOCABA, Vanessa. Development and evaluation of methods to follow microstructural development of cementitious systems including slags. [s. l.], 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.5075/EPFL-THESIS-4523>. Acesso em: 14 maio 2024.

KRISHNAN, Sreejith; BISHNOI, Shashank. A numerical approach for designing composite cements with calcined clay and limestone. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 138, p. 106232, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.CEMCONRES.2020.106232>

KRISHNAN, Sreejith; EMMANUEL, Arun C.; BISHNOI, Shashank. Hydration and phase assemblage of ternary cements with calcined clay and limestone. **Construction and Building Materials**, [s. l.], v. 222, p. 64–72, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2019.06.123>

KS L 5113. **TESTING METHOD FOR WHITENESS OF WHITE PORTLAND CEMENT**. [S. l.: s. n.], 2018. Disponível em: <https://standard.go.kr/KSCI/standardIntro/getStandardSearchView.do>. Acesso em: 29 nov. 2021.

KS L 5204. **White Portland cement**. [S. l.: s. n.], 2017. Disponível em: <https://standard.go.kr/KSCI/standardIntro/getStandardSearchView.do?pageIndex=1&pageUnit=10&ksNo=KSL5204&tmprKsNo=KSL5204&reformNo=19&menuId=919&toPMenuId=502&upperMenuId=503>. Acesso em: 29 nov. 2021.

KUMAR, Aditya; BISHNOI, Shashank; SCRIVENER, Karen L. Modelling early age hydration kinetics of alite. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 42, n. 7, p. 903–918, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.CEMCONRES.2012.03.003>

KUNTHER, Wolfgang; DAI, Zhuo; SKIBSTED, Jørgen. Thermodynamic modeling of hydrated white Portland cement–metakaolin–limestone blends utilizing hydration kinetics from ²⁹Si MAS NMR spectroscopy. **Cement and Concrete**

Research, [s. l.], v. 86, p. 29–41, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.CEMCONRES.2016.04.012>

LI, Jinzhen *et al.* Effect of ZnO on the whiteness of white Portland cement clinker. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 143, p. 106372, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.CEMCONRES.2021.106372>

LONG, Wu Jian *et al.* Design, dynamic performance and ecological efficiency of fiber-reinforced mortars with different binder systems: Ordinary Portland cement, limestone calcined clay cement and alkali-activated slag. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 337, p. 130478, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2022.130478>

LONG, Wu Jian *et al.* Effective use of ground waste expanded perlite as green supplementary cementitious material in eco-friendly alkali activated slag composites. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 213, p. 406–414, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2018.12.118>

LOTHENBACH, Barbara *et al.* Influence of limestone on the hydration of Portland cements. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 38, n. 6, p. 848–860, 2008.

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

MADDALENA, Riccardo; ROBERTS, Jennifer J.; HAMILTON, Andrea. Can Portland cement be replaced by low-carbon alternative materials? A study on the thermal properties and carbon emissions of innovative cements. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 186, p. 933–942, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.02.138>

MAIER, Matthias *et al.* Particle characteristics of calcined clays and limestone and their impact on early hydration and sulfate demand of blended cement. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 154, n. August 2021, p. 106736, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2022.106736>

MAÑOSA, Jofre *et al.* Research evolution of limestone calcined clay cement (LC3), a promising low-carbon binder – A comprehensive overview. **Heliyon**, [s. l.], v. 10, n. 3, p. e25117, 2024. Disponível em:

<https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e25117>. Acesso em: 27 abr. 2024.

MBASHA, Willy; HALDENWANG, Rainer; MASALOVA, Irina. The influence of sulfate availability on rheology of fresh cement paste. **Applied Rheology**, [s. l.], v. 30, n. 1, p. 54–63, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1515/ARH-2020-0106/MACHINEREADABLECITATION/RIS>. Acesso em: 19 abr. 2024.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. **Concrete: Microstructures, Properties, and Materials**. McGraw-Hill: [s. n.], 2014.

MENGER, Manuela H. *et al.* Utilizing porcelain tile polishing residue in eco-efficient high-strength geopolymers with steel microfibers. **Structures**, [s. l.], v. 58, p. 105630, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.ISTRUC.2023.105630>

MOHAMMED, Siline; SAFIULLAH, Omary. Optimization of the SO₃ content of an Algerian Portland cement: Study on the effect of various amounts of gypsum on cement properties. **Construction and Building Materials**, [s. l.], v. 164, p. 362–370, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2017.12.218>

MOTA, R. M. *et al.* Effects of storage temperature and time on false setting behavior of CPI-S Portland cement. **Cerâmica**, [s. l.], v. 66, n. 379, p. 321–329, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/0366-69132020663792842>. Acesso em: 19 abr. 2024.

MULLER, A. C.A.; SCRIVENER, K. L. A reassessment of mercury intrusion porosimetry by comparison with ¹H NMR relaxometry. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 100, p. 350–360, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.CEMCONRES.2017.05.024>

MUZENDA, Tafadzwa Ronald *et al.* The role of limestone and calcined clay on the rheological properties of LC3. **Cement and Concrete Composites**, [s. l.], v. 107, p. 103516, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.CEMCONCOMP.2020.103516>

NAVARRETE, Ivan *et al.* Effect of supplementary cementitious materials on viscosity of cement-based pastes. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 151, n. February 2021, p. 106635, 2022.

NAZÁRIO SANTOS, Fabiano *et al.* Rheological study of cement paste with metakaolin and/or limestone filler using Mixture Design of Experiments. **Construction and Building Materials**, [s. l.], v. 143, p. 92–103, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2017.03.001>

NGUYEN, Quang Dieu *et al.* Autogenous and total shrinkage of limestone calcined clay cement (LC3) concretes. **Construction and Building Materials**, [s. l.], v. 314, p. 125720, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2021.125720>

OBSERVATÓRIO DE BIOECONOMIA. **Precificação de Carbono**. [S. l.], [s. d.]. Disponível em: <https://app.powerbi.com/view?r=eyJrljoiNTZkNjc0NTAtYTVjMi00OTc1LWJhZTETYWQxY2M0YzdjMGM0liwidCI6ImRINGNIMThjLTUyMTQtdNDA2OS04MTg4LTFiOGZiNDJIM2NjZSJ9&pageName=ReportSection8563bbab36110c9ec008>. Acesso em: 20 mar. 2024.

OEY, Tandr  *et al.* The Filler Effect: The Influence of Filler Content and Surface Area on Cementitious Reaction Rates. **Journal of the American Ceramic Society**, [s. l.], v. 96, n. 6, p. 1978–1990, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1111/JACE.12264>. Acesso em: 13 out. 2021.

OLIVEIRA, F. A.Costa *et al.* Portland cement clinker production using concentrated solar energy – A proof-of-concept approach. **Solar Energy**, [s. l.], v. 183, p. 677–688, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.SOLENER.2019.03.064>

OUYANG, Xiaowei *et al.* Insights into the mechanisms of nucleation and growth of C–S–H on fillers. **Materials and Structures 2017 50:5**, [s. l.], v. 50, n. 5, p. 1–13, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1617/S11527-017-1082-Y>. Acesso em: 13 out. 2021.

P. KUMAR MEHTA, Ph.D.; PAULO J. M. MONTEIRO, Ph.D. Concrete: Microstructure, Properties, and Materials, Fourth Edition. **Concrete: Microstructure, Properties, and Materials, Fourth Edition**, [s. l.], 2014.

PACEWSKA, Barbara; WILIŃSKA, Iwona. Usage of supplementary cementitious materials: advantages and limitations: Part I. C–S–H, C–A–S–H and other products formed in different binding mixtures. **Volume 142, Issue 1, Pages 371 - 393**, [s. l.], v. 142, n. 1, p. 371–393, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10973-020-09907-1>

PILLAI, Radhakrishna G. *et al.* Service life and life cycle assessment of reinforced concrete systems with limestone calcined clay cement (LC3). **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 118, p. 111–119, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.CEMCONRES.2018.11.019>

PINSON, Matthew B. *et al.* Hysteresis from Multiscale Porosity: Modeling Water Sorption and Shrinkage in Cement Paste. **Physical Review Applied**, [s. l.], v. 3, n. 6, p. 064009, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1103/PHYSREVAPPLIED.3.064009>. Acesso em: 17 out. 2021.

PIPILIKAKI, P.; BEAZI-KATSIOTI, M. The assessment of porosity and pore size distribution of limestone Portland cement pastes. **Construction and Building Materials**, [s. l.], v. 23, n. 5, p. 1966–1970, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2008.08.028>

PUERTAS, F. *et al.* Influence of sand nature on burnability of white cement RAW mixes made using CaF₂ and CaSO₄ fluxing/mineralizer pair. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 26, n. 9, p. 1361–1367, 1996. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(96\)00120-2](https://doi.org/10.1016/0008-8846(96)00120-2)

PY, L. G. *et al.* Evaluation of ultrafine calcined clays on LC3 cements on the sulfate requirement, water demand and strength development. **Materials and Structures/Materiaux et Constructions**, [s. l.], v. 57, n. 1, p. 1–16, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1617/S11527-023-02288-5/FIGURES/8>. Acesso em: 22 abr. 2024.

QUENNOZ, Alexandra; SCRIVENER, Karen L. Interactions between alite and C3A-gypsum hydrations in model cements. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 44, p. 46–54, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.CEMCONRES.2012.10.018>

REFFOLD, E.; *et al.* **Greenhouse gas emissions of water supply and demand management options**. [S. l.: s. n.], 2008.

REIS, Daniel Costa *et al.* Potential CO₂ reduction and uptake due to industrialization and efficient cement use in Brazil by 2050. **Journal of Industrial Ecology**, [s. l.], v. 25, n. 2, p. 344–358, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1111/jiec.13130>

RIETVELD, H M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of Applied Crystallography**, [s. l.], v. 2, n. 2, p. 65–71, 1969. Disponível em: <https://doi.org/10.1107/S0021889869006558>

RIETVELD, Hugo M. The Rietveld method. **Physica Scripta**, [s. l.], v. 89, n. 9, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1088/0031-8949/89/9/098002>

RUAN, Yunxing *et al.* Microstructure and mechanical properties of sustainable

cementitious materials with ultra-high substitution level of calcined clay and limestone powder. **Construction and Building Materials**, [s. l.], v. 314, p. 125416, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2021.125416>

RUVIARO, A.S. *et al.* Valorization of oat husk ash in metakaolin-based geopolymer pastes. **Construction and Building Materials**, [s. l.], v. 367, 2023a. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.130341>

RUVIARO, Artur Spat *et al.* Characterization and investigation of the use of oat husk ash as supplementary cementitious material as partial replacement of Portland cement: Analysis of fresh and hardened properties and environmental assessment. **Construction and Building Materials**, [s. l.], v. 363, n. November 2022, p. (In press), 2022a. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.129762>

RUVIARO, Artur Spat *et al.* Characterization and investigation of the use of oat husk ash as supplementary cementitious material as partial replacement of Portland cement: Analysis of fresh and hardened properties and environmental assessment. **Construction and Building Materials**, [s. l.], v. 363, p. 129762, 2023b. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2022.129762>

RUVIARO, Artur Spat *et al.* Long-term effect of recycled aggregate on microstructure, mechanical properties, and CO₂ sequestration of rendering mortars. **Construction and Building Materials**, [s. l.], v. 321, p. 126357, 2022b. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2022.126357>

RUVIARO, Artur Spat *et al.* Use of calcined water treatment plant sludge for sustainable cementitious composites production. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 327, p. 129484, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.129484>. Acesso em: 29 out. 2021.

RUVIARO, Artur Spat *et al.* Valorization of oat husk ash in metakaolin-based geopolymer pastes. **Construction and Building Materials**, [s. l.], v. 367, n. September 2022, p. 130341, 2023c. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.130341>

SALVI MALACARNE, Camila *et al.* Environmental and technical assessment to support sustainable strategies for limestone calcined clay cement production in Brazil. **Construction and Building Materials**, [s. l.], v. 310, p. 125261, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2021.125261>. Acesso em:

28 out. 2021.

SCOLARO, Taylana Piccinini *et al.* Effect of Ornamental Stone Waste Incorporation on the Rheology, Hydration, Microstructure, and CO₂ Emissions of Ordinary Portland Cement. **Materials**, [s. l.], v. 15, n. 2, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/ma15020401>

SCRIVENER, K. *et al.* Advances in understanding cement hydration mechanisms. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 124, p. 105823, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.CEMCONRES.2019.105823>

SCRIVENER, Karen L. *et al.* Advances in hydration and thermodynamics of cementitious systems. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 174, p. 107332, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.CEMCONRES.2023.107332>

SCRIVENER, Karen L.; JOHN, Vanderley M.; GARTNER, Ellis M. Eco-efficient cements: Potential economically viable solutions for a low-CO₂ cement-based materials industry. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 114, p. 2–26, 2018.

SCRIVENER, Karen L.; JUILLAND, Patrick; MONTEIRO, Paulo J.M. Advances in understanding hydration of Portland cement. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 78, p. 38–56, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.05.025>

SCRIVENER, Karen *et al.* Calcined clay limestone cements (LC3). **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 114, p. 49–56, 2018a. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.08.017>

SCRIVENER, Karen *et al.* Calcined clay limestone cements (LC3). **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 114, p. 49–56, 2018b. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.CEMCONRES.2017.08.017>

SCRIVENER, Karen *et al.* **Impacting factors and properties of limestone calcined clay cements (LC3)**. [S. l.: s. n.], 2018c. ISSN 20491239.v. 7 Disponível em: <https://doi.org/10.1680/jgrma.18.00029>. Acesso em: 29 set. 2021.

SCRIVENER, Karen; SNELLINGS, Ruben; LOTHENBACH, Barbara. **A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials**. [S. l.: s. n.], 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1201/b19074>

SHAH, Izhar Hussain *et al.* Cement substitution with secondary materials can reduce annual global CO₂ emissions by up to 1.3 gigatons. **Nature Communications** **2022** **13:1**, [s. l.], v. 13, n. 1, p. 1–11, 2022. Disponível em:

<https://doi.org/10.1038/s41467-022-33289-7>. Acesso em: 6 dez. 2022.

SHARMA, Meenakshi *et al.* Limestone calcined clay cement and concrete: A state-of-the-art review. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 149, p. 106564, 2021a. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.CEMCONRES.2021.106564>

SHARMA, Meenakshi *et al.* Limestone calcined clay cement and concrete: A state-of-the-art review. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 149, p. 106564, 2021b. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.CEMCONRES.2021.106564>. Acesso em: 16 ago. 2021.

SHUBHANGI, De *et al.* Fractionation and characterization of lignin from waste rice straw: Biomass surface chemical composition analysis. **International Journal of Biological Macromolecules**, [s. l.], v. 145, p. 795–803, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.10.068>

SILVA, A. Santos *et al.* Long-term behavior of lime–metakaolin pastes at ambient temperature and humid curing condition. **Applied Clay Science**, [s. l.], v. 88–89, p. 49–55, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.CLAY.2013.12.016>

SILVA, Micael Rubens Cardoso da *et al.* Exploring sulfate optimization techniques in Limestone Calcined Clay Cements (LC3): limitations and insights. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 175, p. 107375, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.CEMCONRES.2023.107375>

SILVESTRO, Laura *et al.* Rheological behavior, hydration, and mechanical properties of LC3 systems with the incorporation of functionalized multi-walled carbon nanotubes. **Revista IBRACON de Estruturas e Materiais**, [s. l.], v. 17, n. 1, p. 1–15, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/s1983-41952024000100006>

SILVESTRO, Laura *et al.* Use of biomass wood ash to produce sustainable geopolymeric pastes. **Construction and Building Materials**, [s. l.], v. 370, p. 130641, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2023.130641>

SIM, Sungwon *et al.* Development of a clinker-free white binder of one-part CaO-activated GGBFS with TiO₂ addition. **Construction and Building Materials**, [s. l.], v. 248, p. 118705, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2020.118705>

SKAROPOULOU, A. *et al.* Thaumassite form of sulfate attack in limestone cement mortars: A study on long term efficiency of mineral admixtures. **Construction and Building Materials**, [s. l.], v. 23, n. 6, p. 2338–2345, 2009. Disponível em:

<https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2008.11.004>

SKIBSTED, Jørgen; SNELLINGS, Ruben. Reactivity of supplementary cementitious materials (SCMs) in cement blends. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 124, p. 105799, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.CEMCONRES.2019.105799>

SNELLINGS, Ruben; SURANENI, Prannoy; SKIBSTED, Jørgen. Future and emerging supplementary cementitious materials. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 171, p. 107199, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.CEMCONRES.2023.107199>

SPAT RUVIARO, Artur *et al.* Eco-efficient cement production: Investigating water treatment plant sludge and eggshell filler use in LC3 systems. **Construction and Building Materials**, [s. l.], v. 394, p. 132300, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2023.132300>. Acesso em: 1 jul. 2023.

SPOSITO, Ricarda *et al.* Evaluation of zeta potential of calcined clays and time-dependent flowability of blended cements with customized polycarboxylate-based superplasticizers. **Construction and Building Materials**, [s. l.], v. 308, n. September, p. 125061, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.125061>

SPOSITO, Ricarda; BEUNTNER, Nancy; THIENEL, Karl Christian. **Characteristics of components in calcined clays and their influence on the efficiency of superplasticizers**. [S. l.: s. n.], 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2020.103594>

SPOSITO, Ricarda; BEUNTNER, Nancy; THIENEL, Karl Christian. Rheology, setting and hydration of calcined clay blended cements in interaction with PCE-based superplasticisers. **Magazine of Concrete Research**, [s. l.], v. 73, n. 15, p. 785–797, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1680/jmacr.19.00488>

SUBAŞI, Azime; EMIROĞLU, Mehmet. Effect of metakaolin substitution on physical, mechanical and hydration process of White Portland cement. **Construction and Building Materials**, [s. l.], v. 95, p. 257–268, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2015.07.125>

SUN, Jinfeng; ZUNINO, Franco; SCRIVENER, Karen. Hydration and phase assemblage of limestone calcined clay cements (LC3) with clinker content below 50 %. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 177, p. 107417, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.CEMCONRES.2023.107417>. Acesso em: 6 jan. 2024.

TAMANHO DO MERCADO CIMENTO BRANCO, PARTICIPAÇÃO E CRESCIMENTO DA INDÚSTRIA - FABRICANTES E EMPRESAS. [S. l.], [s. d.]. Disponível em: <https://www.mordorintelligence.com/pt/industry-reports/white-cement-market>. Acesso em: 12 jan. 2024.

TIRONI, Alejandra; SCIAN, Alberto N.; IRASSAR, Edgardo F. Blended Cements with Limestone Filler and Kaolinitic Calcined Clay: Filler and Pozzolanic Effects. **Journal of Materials in Civil Engineering**, [s. l.], v. 29, n. 9, p. 04017116, 2017. Disponível em: [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0001965](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0001965). Acesso em: 16 abr. 2024.

VÁZQUEZ-ACOSTA, Francisco *et al.* Influence of iron content on the color of the C3A–Fe₂O₃ system synthesized under different conditions of temperature, atmosphere and cooling. **Ceramics International**, [s. l.], v. 38, n. 4, p. 3261–3272, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2011.12.032>

WHITE CEMENT. **Journal of the Franklin Institute**, [s. l.], v. 103, n. 6, p. 369, 1877. Disponível em: [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0016-0032\(77\)90809-2](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0016-0032(77)90809-2)

WHITE CEMENT REVIEW. [S. l.], [s. d.]. Disponível em: <https://www.globalcement.com/magazine/articles/890-white-cement-review>. Acesso em: 20 out. 2021.

XIA, Jing liang *et al.* Synergistic enhancement of industrial grade heavy calcium carbonate, metakaolin, and white Portland cement in white concrete: Performance and microstructure. **Construction and Building Materials**, [s. l.], v. 425, p. 136114, 2024a. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2024.136114>

XIA, Jing liang *et al.* Synergistic enhancement of industrial grade heavy calcium carbonate, metakaolin, and white Portland cement in white concrete: Performance and microstructure. **Construction and Building Materials**, [s. l.], v. 425, p. 136114, 2024b. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2024.136114>. Acesso em: 15 abr. 2024.

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

YU, Zhuqing; YE, Guang. The pore structure of cement paste blended with fly ash. **Construction and Building Materials**, [s. l.], v. 45, p. 30–35, 2013. Disponível

em: <https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2013.04.012>

ZAJAC, Maciej *et al.* Effect of sulfate content on the porosity distribution and resulting performance of composite cements. **Construction and Building Materials**, [s. l.], v. 186, p. 912–919, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2018.07.247>

ZAJAC, Maciej *et al.* Influence of limestone and anhydrite on the hydration of Portland cements. **Cement and Concrete Composites**, [s. l.], v. 46, p. 99–108, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.CEMCONCOMP.2013.11.007>

ZHANG, Ai *et al.* Comparative study on the effects of nano-SiO₂, nano-Fe₂O₃ and nano-NiO on hydration and microscopic properties of white cement. **Construction and Building Materials**, [s. l.], v. 228, p. 116767, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2019.116767>

ZHANG, Wenguang *et al.* Investigating the potential of the limestone calcined clay cement with cement content below 50 wt%: Hydration properties and environmental impact analysis. **Construction and Building Materials**, [s. l.], v. 411, p. 134264, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2023.134264>

ZUNINO, Franco; MARTIRENA, Fernando; SCRIVENER, Karen. Limestone calcined clay cements (lc3). **Volume 118, Issue 3, Pages 49 - 60**, [s. l.], v. 118, n. 3, p. 49–60, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.14359/51730422>

ZUNINO, Franco; SCRIVENER, Karen. Factors influencing the sulfate balance in pure phase C₃S/C₃A systems. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 133, p. 106085, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.CEMCONRES.2020.106085>

ZUNINO, Franco; SCRIVENER, Karen. Insights on the role of alumina content and the filler effect on the sulfate requirement of PC and blended cements. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 160, p. 106929, 2022a. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.CEMCONRES.2022.106929>

ZUNINO, Franco; SCRIVENER, Karen. Microstructural developments of limestone calcined clay cement (LC₃) pastes after long-term (3 years) hydration. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 153, p. 106693, 2022b. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.CEMCONRES.2021.106693>

ZUNINO, Franco; SCRIVENER, Karen. The influence of the filler effect on the sulfate requirement of blended cements. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v.

126, n. September, p. 105918, 2019.

ZUNINO, Franco; SCRIVENER, Karen. The reaction between metakaolin and limestone and its effect in porosity refinement and mechanical properties. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 140, p. 106307, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.CEMCONRES.2020.106307>