

Reuso de cinza de lenha de algaroba como fíler calcário alternativo no desenvolvimento de cimento LC³

(Reuse of algaroba wood ash as an alternative limestone filler in the development of LC³ cement)

G. G. Bezerra^{1*}, M. G. C. de Queiroz², M. A. A. de Oliveira¹, E. P. Marinho¹, N. B. Lima³, A. C. V. da Nóbrega^{1,4}

¹Universidade Federal de Pernambuco, Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil e Ambiental, Campus do Agreste, 55002-970, Caruaru, PE, Brasil

²Fundação Universidade Regional de Blumenau, Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental, Blumenau, SC, Brasil

³Universidade Federal de Pernambuco, Instituto Nacional de Tecnologia de União e Revestimento de Materiais, Recife, PE, Brasil

⁴Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil e Ambiental, Natal, RN, Brasil

Resumo

A incorporação de materiais alternativos em substituição parcial ao clínquer é estudada afim de diminuir a emissão de CO₂ que ocorre na produção do cimento Portland. Analisou-se a influência do uso da cinza de algaroba como fíler alternativo em pastas de cimento LC³. O teor de álcali do sistema foi ajustado lavando a cinza e, assim, reduzindo o teor de potássio. O fíler foi substituído em 0, 25%, 50%, 75% e 100% de cinza lavada e o mesmo para cinza não lavada. A subsulfatação foi corrigida adicionando-se uma porcentagem de gesso extra. O desempenho da pasta foi avaliado pela reologia e resistência à compressão, sustentada pela cinética de hidratação e desenvolvimento microestrutural. A cinza de algaroba é um potencial fíler alternativo para aplicação em LC³. A cinza lavada torna o sistema mais puro, contribuindo na hidratação e desempenho mecânico, entretanto, a cinza natural também traz resultados promissores.

Palavras-chaves: algaroba, cimento de argila calcinada e calcário, fíler calcário, resíduo.

Abstract

The incorporation of alternative materials in partial replacement of clinker is studied to reduce the CO₂ emissions that occur in the production of Portland cement. The influence of using mesquite ash as an alternative filler in LC³ cement pastes was analyzed. The alkali content of the system was adjusted by washing the ash, thus reducing the potassium content. The filler was replaced at 0, 25%, 50%, 75%, and 100% washed ash, and the same for unwashed ash. Subsulfation was corrected by adding an extra gypsum percentage. Paste performance was assessed by rheology and compressive strength, supported by hydration kinetics and microstructural development. Mesquite ash is a potential alternative filler for application in LC³. Washed ash makes the system purer, contributing to hydration and mechanical performance, however, natural ash also brings promising results.

Keywords: algaroba, calcined clay and limestone cement, limestone filler, residue.

INTRODUÇÃO

A indústria da construção civil tem crescido e se tornado um importante setor para a economia mundial. O cimento é o material mais utilizado na construção civil e, de acordo com as projeções, estima-se que em 2050 as indústrias de todo planeta somem cerca de 6 bilhões de toneladas produzidas [1]. Porém, o processo de produção do cimento Portland desperta alguns problemas no âmbito da sustentabilidade e do meio

ambiente, pois apresenta um elevado consumo de energia nas suas fases de produção e taxa considerável de emissão de CO₂, o que torna a indústria cimenteira responsável por cerca de 5% a 8% das emissões de CO₂ do planeta [1, 2]. Nesse cenário, surge o cimento LC³ (*limestone calcined clay cement*), um novo tipo de cimento ternário formado com o uso de argila calcinada e calcário, materiais de baixo custo e abundantes em toda a crosta terrestre [3], que podem substituir o clínquer em até 50% [4]. A combinação da argila calcinada juntamente com o fíler calcário promove ótimas propriedades ao LC³, onde os aluminatos existentes na argila reagem com o carbonato de cálcio do fíler e com o hidróxido de cálcio gerado da hidratação do clínquer, produzindo

*gabryelle.bezerra@ufpe.br

<https://orcid.org/0000-0003-2134-231X>

assim monocarboaluminato de cálcio e hemicarboaluminato de cálcio [5], que preenchem os espaços no sistema, promovendo uma melhoria na resistência mecânica e no sistema de poros [6].

Visto que nesse contexto a sustentabilidade e o meio ambiente são pontos importantes, surge a possibilidade de utilizar a cinza residual de lenha de algaroba (CRLA) em substituição ao fíler calcário. É um resíduo já estudado anteriormente em outras pesquisas, com composição química semelhante ao calcário. A CRLA possui em sua composição carbonato de cálcio (CaCO_3) [7], têm coloração semelhante à do cimento Portland e seus grãos são esféricos com superfície irregular, possuem baixo módulo de finura e baixo teor de óxido de magnésio, por isso é utilizada como fíler no concreto [8]. O fíler calcário é uma adição mineral que possui granulometria semelhante ao do cimento Portland e tem em sua composição, predominantemente, o carbonato de cálcio (CaCO_3) [5]. Pode atuar no empacotamento granulométrico, também como agente de nucleação, acelerando a hidratação dos grãos do cimento [7] e influencia positivamente na microestrutura do sistema cimentício [9].

Por fim, visto que o cimento LC^3 vem mostrando ser uma boa solução mitigadora no impacto ao meio ambiente ocasionado pela produção do cimento, comprovada por meios de trabalhos reportados em literatura [10-13], e que a cinza de algaroba tem efeito fíler e já se mostrou promissora em sistemas cimentícios [7-8, 14], o objetivo dessa pesquisa é substituir o fíler calcário utilizado no LC^3 pela cinza de algaroba e analisar sua viabilidade por meio da caracterização das matérias-primas, estudo das pastas no estado fresco e endurecido e análise microestrutural.

MATERIAIS E MÉTODOS

O clínquer foi obtido em forma de pelotas de uma empresa e seu beneficiamento feito em laboratório, em

função de sua ausência comercial. Foram moídas amostras de clínquer com gesso β (CPI) em moinho rotativo de alta energia (PM-100, Retsch) em ciclos de moagem de 6 min, 12 bolas, 500 rpm, obtendo uma finura Blaine de $3963 \text{ cm}^2/\text{g}$, valor próximo ao encontrado em outro estudo [15]. A cinza residual de lenha de algaroba (CRLA) foi cedida por uma lavanderia de Caruaru-PE, Brasil, que utiliza essa madeira como fonte de energia em sua linha de produção. Foi feito beneficiamento em laboratório, onde houve o peneiramento de toda a cinza na malha nº 200 (0,075 mm), mesma granulometria do fíler calcário. Por possuir um teor de sais solúveis em sua composição maior que o encontrado no fíler calcário, optou-se por fazer uma pré-lavagem a quente no resíduo, seguindo o mesmo processo estabelecido em [14], afim de reduzir esse teor e sua composição ficar equiparada ao fíler; com isso foi possível analisar a cinza lavada e a cinza *in natura* na composição do LC^3 , uma vez que o maior teor alcalino em sistemas com baixo teor de clínquer, como o LC^3 , contribui para melhorar a hidratação precoce [16]. O metacaulim utilizado (Maia Macedo) atingiu no ensaio de Chappelle modificado um índice de atividade pozolânica (IAP) de $965 \text{ mg Ca(OH)}_2/\text{g}$ sendo considerado um material pozolânico de alta reatividade. O superplastificante escolhido foi à base de éter policarboxilato (PCE), pois este tipo é o mais consolidado encontrado na literatura para aplicação em cimentos LC^3 [17, 18].

Para as caracterizações físico-químicas das matérias-primas, foram utilizados os métodos: a) área superficial específica por Blaine, feita em um permeabilímetro, indica o tempo necessário para que determinada quantidade de ar ultrapasse uma camada compactada da amostra em pó; b) granulometria a laser das amostras em pó, realizada em granulômetro (mod. 1090, Cilas) na faixa entre 0,10-500,00 μm ; c) massa específica das matérias-primas em pó, utilizando o frasco volumétrico de Le Chatelier para determinar a massa específica a partir do volume de um

Tabela I - Proporções de misturas (%) dos cimentos estudados.
[Table I - Mixing proportions (%) of the studied cements.]

Mistura	CPI	Gesso β	MK	Fíler calcário	CRLA NW	CRLA W	PCE	a/c
CPI	100	-	-	-	-	-	-	0,45
LC^3 -50-0	53,35	3	29,10	14,55	-	-	1,0	0,45
LC^3 -50-25-W	53,35	3	29,10	10,91	-	3,64	1,0	0,45
LC^3 -50-50-W	53,35	3	29,10	7,28	-	7,28	1,1	0,45
LC^3 -50-75-W	53,35	3	29,10	3,64	-	10,91	1,2	0,45
LC^3 -50-100-W	53,35	3	29,10	-	-	14,55	1,0	0,45
LC^3 -50-25-NW	53,35	3	29,10	10,91	3,64	-	1,1	0,45
LC^3 -50-50-NW	53,35	3	29,10	7,28	7,28	-	1,2	0,45
LC^3 -50-75-NW	53,35	3	29,10	3,64	10,91	-	1,1	0,45
LC^3 -50-100-NW	53,35	3	29,10	-	14,55	-	1,4	0,45

a/c - relação água/cimento.

líquido não reagente (querosene) deslocado ao submergir o material ensaiado; d) espectroscopia por fluorescência de raios X, utilizando um espectrômetro (Primini, Rigaku) com amostras previamente classificadas na malha 200; e) difração de raios X (DRX) utilizando um difratômetro (Miniflex 600, Rigaku) operado com fonte $\text{CuK}\alpha$ a 30 kV e 30 mA, varredura entre 5° e 70° (2θ) na velocidade de $1^\circ/\text{min}$; as amostras foram previamente classificadas na malha 200.

As misturas de LC^3 foram feitas misturando clínquer e gesso com metacaulim, 3% adicional de gesso β , calcário e CRLA (W e NW) de forma proporcional de acordo com cada traço estabelecido. Os traços escolhidos para o estudo estão na Tabela I, onde a terminologia e as composições da mistura final das misturas CPI e LC^3 estão listadas; por exemplo, LC^3 -50-25-W indica um nível de substituição de 50% de clínquer (50) com 30% de metacaulim e 15% de calcário, 25 representa a porcentagem de filer calcário substituído por CRLA e W indica que a CRLA foi lavada para reduzir o teor de potássio; NW indica cinzas não lavadas. O mesmo clínquer foi usado nas misturas CPI e LC^3 . Todas as pastas foram misturadas por 2 min a 12000 rpm no misturador de laboratório. Imediatamente após a mistura, as propriedades do estado fresco foram medidas (*mini-slump test*, reologia) e os corpos de prova foram moldados. *Mini-slump* foi feito para estabelecer as dosagens de superplastificante necessárias para os traços de LC^3 afim de manter diâmetros de fundo semelhantes ao da pasta de referência (CPI). O PCE foi usado em até 1,4% em peso (de massa sólida) em misturas de argila calcinada [12]. Para avaliar a tensão de escoamento das pastas cimentícias LC^3 foi usado um viscosímetro rotacional de cilindro coaxial (35A, Fann) utilizando o intervalo de velocidade de rotação de 100 a 300 rpm, afim de obter limite de escoamento e limite de plasticidade.

Espécimes de $\phi 2,0 \times 5$ cm foram moldados em três camadas vibradas individualmente em uma base retificada; foram moldadas 6 amostras para cada idade (3, 7, 28, 91 e 128 dias) de resistência à compressão; o ensaio foi realizado em uma prensa hidráulica manual de 20 ton (Solotest). Imediatamente após os testes de compressão aos 28 dias, amostras frescas (aproximadamente 2 g) foram extraídas, colocadas em isopropanol para interromper a hidratação, removidas após 7 dias, moídas manualmente ($\phi \leq 75 \mu\text{m}$) e rapidamente submetidas a DRX e termogravimetria (TG) aos 28 dias. O ensaio de TG/DTG (derivada da TG) foi realizado em um analisador térmico (STA 449 F3 Jupiter, Netzsch); o material foi desagregado e ensaiado em pó, com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ e intervalo de temperatura entre 30 e 900°C , utilizando nitrogênio com vazão de 100 mL/min. Porosidade e distribuição do tamanho dos poros foram avaliadas por tomografia computadorizada de raios X aos 28 dias, utilizando um microtomógrafo de raios X (XT H 225 ST, Nikon) com energia do feixe de 120 kV, corrente de 125 μA , tamanho efetivo do pixel de 15 μm , tempo de integração de 500 ms, passo angular de $0,12^\circ$ e filtro de alumínio.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As curvas da distribuição granulométrica dos materiais se encontram na Fig. 1, e os tamanhos de partículas na curva acumulada em 10%, 50% e 90% (D_{10} , D_{50} e D_{90} , respectivamente), a área superficial e os valores de massa específica de todas as matérias-primas estão expostos na Tabela II. Foi possível observar que o metacaulim foi o material mais fino do sistema; isso se deveu ao fato dele ter sido adquirido da indústria na peneira #400. O filer também foi adquirido da indústria, porém na peneira #200. No que diz respeito à cinza residual de lenha de algaroba (CRLA), foi possível concluir que ela atendeu à finura desejada, visto que possui diâmetro médio menor que o filer calcário e possuiu D_{10} , D_{50} , D_{90} e $D_{\text{médio}}$ menor que o clínquer com gesso β (CPI). A partir da curva granulométrica do CPI, verificou-se que o cimento possuiu um $D_{\text{médio}}$ superior quando comparado às adições minerais analisadas. Esses resultados corroboraram os valores obtidos a partir dos ensaios de Blaine, que indicaram uma maior finura de todas as adições minerais em relação ao cimento CPI, exceto o filer e a cinza de algaroba, porém, de acordo com a granulometria a laser, esses dois materiais foram mais finos que o CPI. A partir dos resultados, foi possível perceber que o filer calcário e a cinza de algaroba apresentaram semelhança em sua massa específica, com uma diferença de 6,55%, e também em sua área superficial específica, compreendendo-se que os dois materiais possuíram comportamentos físicos semelhantes. Estudos mostram que o metacaulim possui área superficial maior que a argila calcinada, o que contribui no desenvolvimento das propriedades mecânicas [12] e acelera as reações de hidratação do cimento [19]; em contrapartida, pode exigir mais demanda de superplastificante.

Os resultados da composição química dos materiais estão expostos na Tabela III, onde observa-se que o clínquer utilizado nesse estudo não apresentou alto teor de Al_2O_3 e Fe_2O_3 , assim como os da literatura. Apresentou maiores

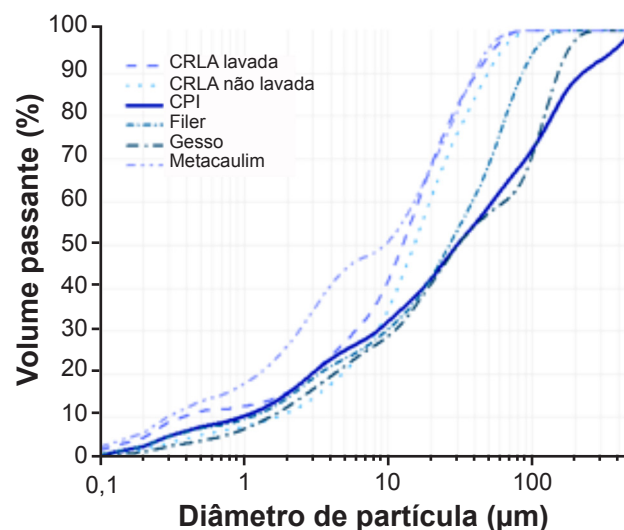


Figura 1: Curvas granulométricas dos materiais.

[Figure 1: Particle size distribution curves of materials.]

Tabela II - Dados de distribuição granulométrica de partículas e características físicas das matérias-primas estudadas.
 [Table II - Particle size distribution data and physical characteristics of the studied raw materials.]

Característica	CPI	Gesso	Metacaulim	Fíler calcário	Cinza lavada	Cinza não lavada
Análise granulométrica						
D_{10} (μm)	0,96	1,52	0,29	1,12	0,38	1,69
D_{50} (μm)	30,02	30,49	9,42	26,55	12,59	15,10
D_{90} (μm)	222,95	150,88	39,43	85,36	41,17	49,19
$D_{\text{médio}}$ (μm)	71,62	43,85	15,89	35,20	16,35	20,03
Massa específica (g/cm^3)	3,18	2,65	2,56	2,75	2,57	2,57
Área superficial específica (cm^2/g)	3963	6984	6953	2955	2393	2393

teores de CaO e SiO₂, componentes essenciais na formação da alita e belita [20]. A redução do clínquer para produção do LC³ demanda uma correção do teor de álcalis no sistema, e a CRLA *in natura* se torna uma alternativa, uma vez que possui um bom teor de potássio em sua composição, além de trazer outros benefícios como a melhora da hidratação precoce [16]. O objetivo de submeter a CRLA a uma pré-lavagem também foi alcançado, uma vez que houve uma redução significativa no teor de sais solúveis tornando a composição química semelhante ao do fíler calcário usualmente utilizado. O metacaulim atendeu a todos os requisitos da norma ABNT NBR 12653 [21]. Na literatura é possível observar que nas características químicas do gesso brasileiro está a presença relevante de CaO e SO₃. Esses teores do gesso utilizado no estudo estão em conformidade e contidos no limite da faixa de valores reportados na literatura: 55,63% SO₃ e 41,05% CaO [8]; 29,93% SO₃ e 66,32% CaO [22]; e 37,3% SO₃ e 37,2% CaO [6]. Quando comparados os dados, os percentuais de compostos químicos não diferiram significativamente.

A Fig. 2 demonstra os difratogramas de raios X das matérias-primas utilizadas. O padrão de DRX do metacaulim apresentou picos de quartzo, muscovita e caulinita. Possui compostos cristalinos semelhantes à argila calcinada [6] e pôde ser observado o halo amorfo indicado pela curva

vermelha na Fig. 2a, que está intimamente relacionado com a pozolanicidade das adições [23]. No difratograma referente ao fíler utilizado observaram-se fases cristalinas, sendo predominante carbonato de cálcio e quartzo, característicos de fíleres calcários calcíticos. A composição encontrada no padrão de DRX da cinza de algaroba foi relacionada com as características de crescimento da planta e à disponibilidade de macronutrientes no solo, como Ca, Si, K e N. A falta de quantidades expressivas de outros tipos de óxidos, como o óxido de cálcio, no difratograma da cinza é promissora para o material, uma vez que estes óxidos provocam expansão após contato com a água, e ocasionariam reações de expansão tardias no sistema [8]. O padrão de DRX do clínquer foi constituído predominantemente por fases cristalinas, com picos referentes aos silicatos de cálcio (C₃S - 3CaO.SiO₂, e C₂S - 2CaO.SiO₂), compostos responsáveis pela resistência do cimento [6], além das fases C₃A (3CaO.Al₂O₃) e C₄AF (4CaO.Al₂O₃.Fe₂O₃). Em relação ao gesso é possível afirmar que o material fornecido pela indústria pode ser utilizado em cimento como fonte de sulfato, pois os picos de maior intensidade foram de gipsita. Outros picos de menor intensidade indicaram a presença de quartzo.

Após a conformação das pastas, foi realizado o ensaio de *mini-slump* afim de definir o teor de superplastificante usado para cada traço do estudo baseado no diâmetro de

Tabela III - Resultados de espectroscopia de fluorescência de raios X dos materiais (% em massa).
 [Table III - Results of X-ray fluorescence spectroscopy of materials (mass %).]

Componente	Clínquer	CPI	Gesso β	Metacaulim	Fíler	Cinza lavada	Cinza não lavada
CaO	67,64	66,29	41,67	0,37	54,07	50,14	52,59
MgO	0,19	0,24	-	0,41	3,29	1,95	1,52
Al ₂ O ₃	4,56	3,99	0,11	32,46	0,38	0,38	0,21
SiO ₂	15,40	14,17	0,32	51,81	3,47	0,57	0,53
SO ₃	2,46	8,16	49,73	0,11	0,03	0,15	0,61
K ₂ O	0,52	0,51	0,05	1,80	0,09	0,54	6,86
Fe ₂ O ₃	4,44	3,92	-	5,48	0,33	0,32	0,26
Outros	0,72	0,55	0,10	1,66	0,37	3,23	3,46
Perda ao fogo	4,07	2,17	8,01	5,90	37,96	42,73	33,96

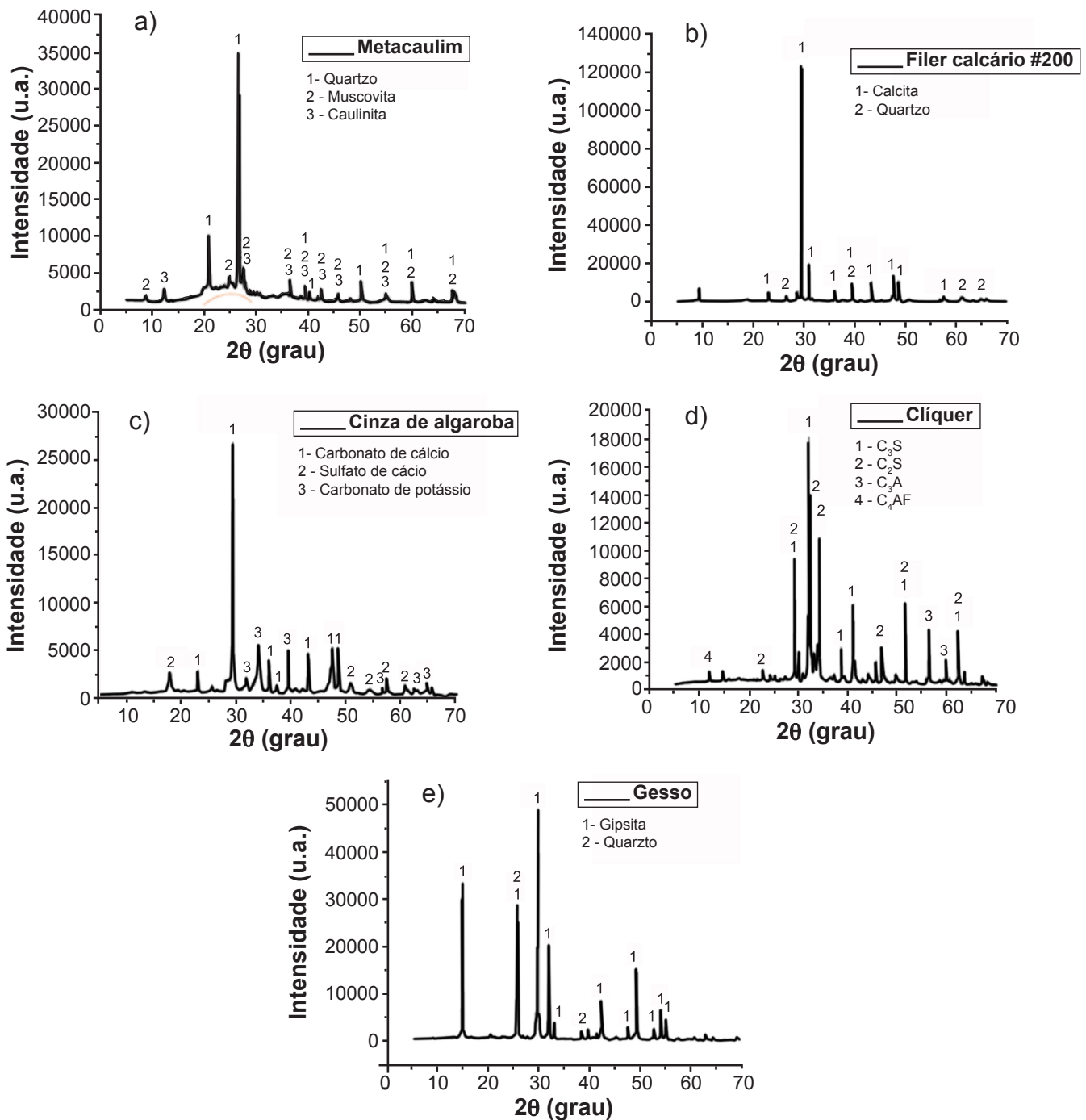


Figura 2: Padrões de DRX das matérias-primas utilizadas.

[Figure 2: XRD patterns of the raw materials used.]

abertura do cimento de referência. Na Fig. 3 é possível ver a quantidade de PCE e a abertura de *mini-slump* obtida em cada traço. O metacaulim utilizado possuiu uma área superficial específica maior que o usual, o que aumentou a demanda de superplastificante. Paralelo a isso, a alta velocidade do misturador e a rápida tixotropia dos cimentos com o uso desse metacaulim foram fatores que contribuíram para uma maior demanda de PCE. Observou-se que para os

traços com cinza lavada os teores variaram de 1,0% a 1,2% e para os traços com cinza não lavada variaram de 1,1% a 1,4%, o que pressupõe que a cinza juntamente com seus sais solúveis se tornam um fator de influência na demanda desse aditivo.

Devido à tixotropia das pastas, durante o ensaio de reologia as pastas adquiriram viscosidade não observada imediatamente após sua conformação. A viscosidade

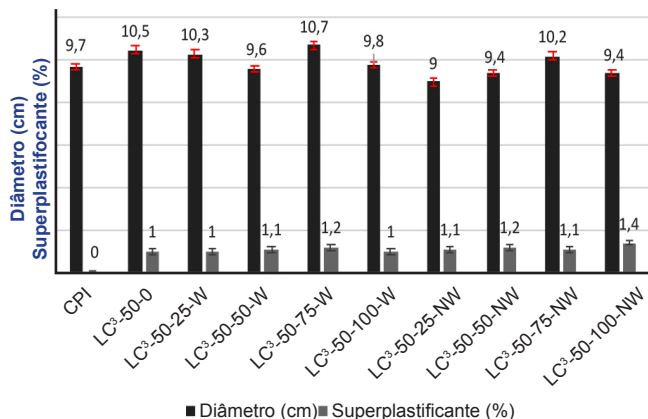


Figura 3: Diâmetro de *mini-slump* e teor de superplastificante dos cimentos.

[Figure 3: *Mini-slump spread diameter and superplasticizer content of cements.*]

plástica e limite de escoamento de todos os tipos de cimento produzidos estão apresentados na Fig. 4. Os valores de viscosidade plástica e limite de escoamento não apresentaram um comportamento bem definido. A reologia das pastas de LC³ diferiu amplamente da pasta de CPI. Com a implementação de materiais cimentícios suplementares (MCS), foi possível ver um aumento de viscosidade plástica e diminuição do limite de escoamento. A presença do metacaulim proporciona um aumento da tensão de escoamento e da viscosidade plástica, enquanto o calcário tem efeito oposto [24]. Através da análise dessas pastas, entendeu-se que a argila calcinada/metacaulim foi o principal fator contribuinte para o aumento da viscosidade plástica e tensão de escoamento. Já o material com efeito filer (calcário ou CRLA), apesar de sua menor proporção, reduz um pouco esses parâmetros [24] e, portanto, pode ajudar a adequar a trabalhabilidade do LC³.

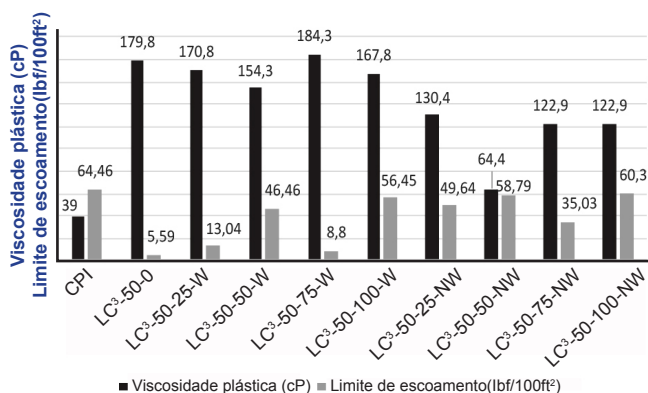


Figura 4: Viscosidade plástica e limite de escoamento dos cimentos.

[Figure 4: *Plastic viscosity and yield stress of cements.*]

Observando os resultados de resistência à compressão na Fig. 5, percebe-se que o CPI não cumpriu os requisitos estabelecidos na norma ABNT NBR 16697 [25], onde aos 3 dias a resistência à compressão deve ser ≥ 8 MPa, aos 7 dias ≥ 15 MPa e aos 28 dias ≥ 25 MPa. Além disso,

aos 7 e 28 dias apresentou resistência menor que todos os cimentos LC³. Alguns fatores podem explicar esse comportamento; o principal é que o CPI utilizado foi produzido laboratorialmente, logo as condições utilizadas diferiram dos padrões de qualidade dos cimentos fabricados pela indústria, como, por exemplo, as condições de moagem, que estão intimamente ligadas com a reatividade do sistema e, conseqüentemente, com a resistência à compressão. Foi identificado um aumento exponencial de resistência do CPI aos 91 dias, o que não foi visto para os outros traços. Esse ganho de resistência pode estar relacionado à atuação da belita, polimorfo estável cuja cinética de reação é mais atuante em idades tardias em relação às outras fases [26]. Isso pode não ser visto nos traços com MCS, pois o metacaulim mais reativo pode inibir a formação da belita nas idades tardias, decorrente da falta de espaço gerada pelo refinamento de poros [27]. Analisando amplamente, perceberam-se melhores resultados desde idades iniciais até as idades tardias dos cimentos com 25% e 75% de substituição de filer calcário por CRLA, para os dois tipos de cinza utilizados. Percebeu-se um ganho de resistência nas idades tardias, que pode ser associado à formação de silicato de cálcio hidratado (C-S-H) secundário, e à formação de compostos carboaluminatos [19, 28], pois são reações que ocorrem de maneira mais enfática em idades mais avançadas. Esse aumento de resistência nesses traços pode ser explicado pelo preenchimento dos vazios da estrutura pelas cinzas nas pastas, que provocam maior compacidade [14]. Os traços com 100% de substituição pela CRLA não apresentaram resultados satisfatórios, e isso pode estar associado à necessidade da presença do calcário nesse sistema, que precisa ser melhor avaliada.

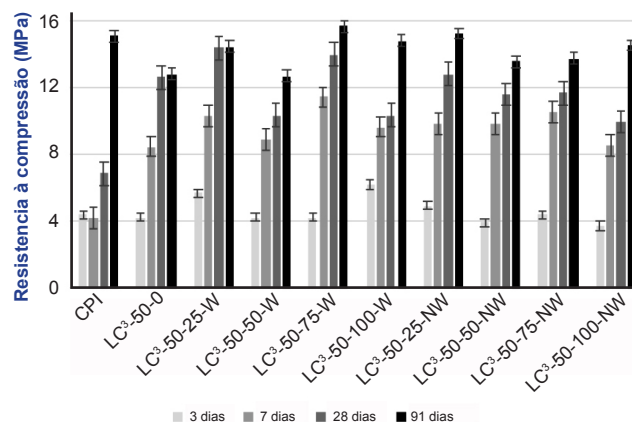


Figura 5: Resistência à compressão aos 3, 7, 28 e 91 dias dos cimentos.

[Figure 5: *Compressive strength at 3, 7, 28, and 91 days of cements.*]

Levantado todos os pontos, percebeu-se que 4 traços se sobressaíram no que tange à resistência à compressão: LC³-50-25-W, LC³-50-75-W, LC³-50-25-NW e LC³-50-75-NW e por isso serão analisados nos demais ensaios, junto com o cimento de referência (CPI) e com o LC³ sem nenhum teor de cinza (LC³-50-0). Os 4 traços citados foram

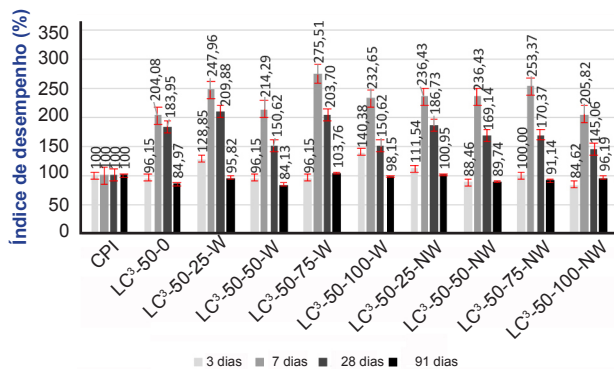


Figura 6: Índice de desempenho da resistência à compressão dos cimentos LC³ com CRLA incorporada.

[Figure 6: Compressive strength performance index of LC³ cements with incorporated CRLA.]

os que obtiveram maiores valores de resistência, mesmo que algumas idades tenham tido resultados de resistência à compressão inferiores aos do cimento padrão, alcançaram índices de desempenho maiores que 91% (Fig. 6), o que são resultados bastante expressivos, tendo em vista o elevado teor de substituição e, conseqüentemente, significativa redução da relação clínquer/cimento.

Com os resultados obtidos no ensaio de resistência à compressão, foram selecionados os traços que apresentaram melhores desempenhos para se analisar o padrão de DRX aos 28 dias. Os difratogramas das amostras estão dispostos na Fig. 7. Observou-se um pico de hemicarboaluminato no CPI, que não foi observado nos outros traços, assim como não foi encontrado na literatura. Em torno desse ângulo foi perceptível sempre a presença de picos de baixa intensidade apenas. Isso pode ter ocorrido em decorrência do envelhecimento do clínquer utilizado para produção do CPI em laboratório e pela presença de produtos previamente hidratados. Outra particularidade do padrão de DRX foi

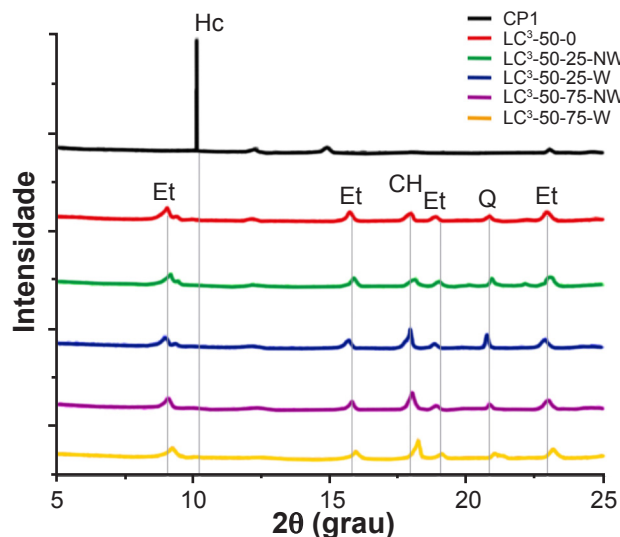


Figura 7: Difratograma de raios X das amostras aos 28 dias (Et - etringita; Hc - hemicarboaluminato; Q - quartzo; CH - portlandita).

[Figure 7: X-ray diffractogram of samples at 28 days (Et - ettringite; Hc - hemicarboaluminato; Q - quartz; CH - portlandite).]

a ausência de pico de portlandita no CPI, que é comum ser encontrado em outros trabalhos [29, 30], e presente em uma baixa intensidade nos outros cimentos. Já os difratogramas dos cimentos LC³ apresentaram fases de hemicarboaluminato e etringita, o primeiro devido à reação entre calcário e alumina fornecida pelo metacaulim e o segundo devido ao calcário reagir com a alumina adicional e evitar a dissolução da etringita para dar a fase amorfa de monossulfato [27]. A presença de monocarboaluminato pode estar imperceptível, pois esse produto de hidratação só aumenta significativamente após 28 dias [10]. Por fim, mesmo com diferença na intensidade de alguns picos e ausência de outros, houve formação de picos de difração que geralmente são encontrados em um LC³. A alta reatividade do metacaulim utilizado não otimizou o sistema na formação de hidratos [4], logo, pode ser usado um menos reativo. E não houve significativas mudanças nos padrões de DRX dos traços que possuíram CRLA em relação ao LC³-50-0; isso se deu pela semelhança na composição química do calcário com a CRLA.

A análise térmica das amostras foi feita observando as curvas de TG e DTG que estão expostas na Figs. 8 e 9, respectivamente. Foram identificados três principais picos de DTG, nas temperaturas de aproximadamente 125, 415 e 750 °C. Os principais produtos de hidratação decompostos a essas temperaturas identificadas com base na literatura foram, respectivamente: o C-S-H e a etringita; a portlandita apenas no CPI, e o carbonato de cálcio [31, 32]. Foi possível observar que as curvas de perda de massa entre os traços de LC³ apresentaram comportamentos semelhantes, mesmo ocorrendo variação do teor de CRLA, entretanto, ao comparar com o CPI notou-se uma diferença significativa. De acordo com Melo et al. [14], misturas com cinza lavada devem apresentar perdas de massa mais bem definidas, o que indica maior pureza do material, porém, não se pôde concluir isso de acordo com as curvas obtidas, visto que todas as curvas seguiram a mesma tendência e a que mais teve perda de

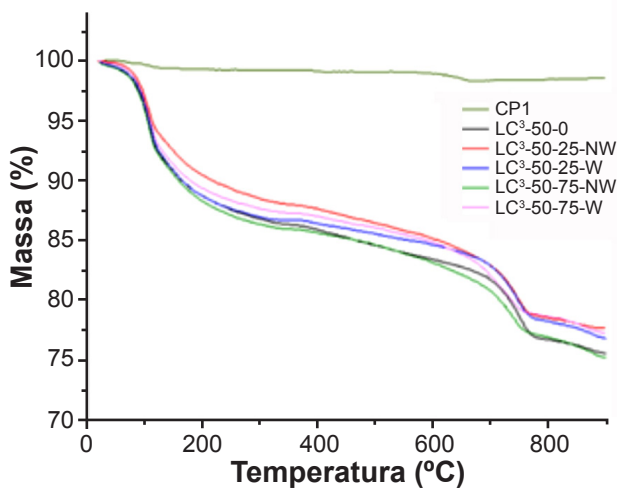


Figura 8: Curvas termogravimétricas (TG) das amostras hidratadas aos 28 dias.

[Figure 8: Thermogravimetric (TG) curves of hydrated samples at 28 days.]

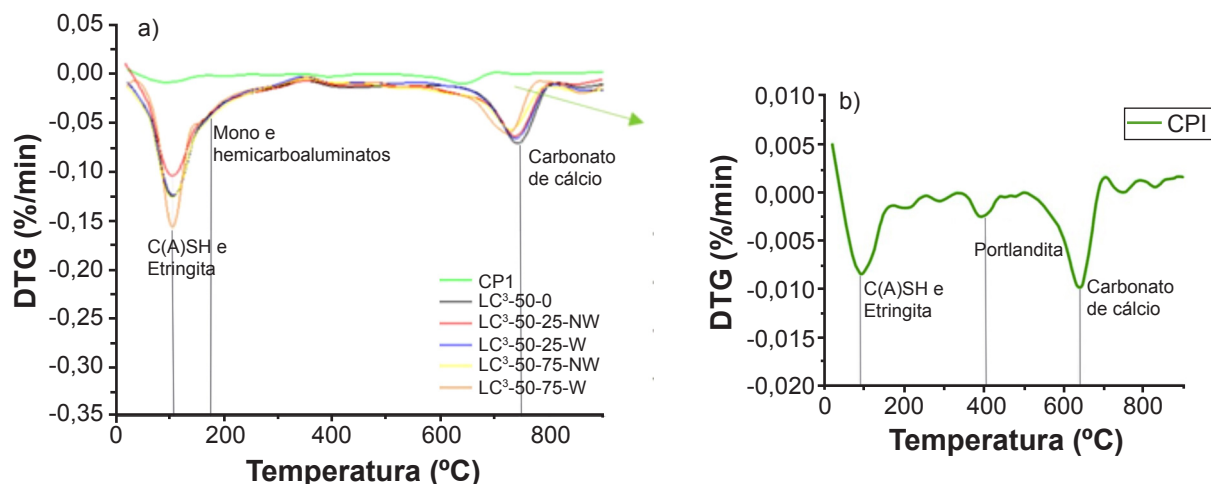


Figura 9: Curvas derivadas de TG (DTG) das amostras hidratadas aos 28 dias.
 [Figure 9: Derivative thermogravimetric (DTG) curves of hydrated samples at 28 days.]

massa foi a do traço que utilizou cinza não lavada (LC³-50-75-NW), o que permitiu concluir que o uso da cinza *in natura* não interferiu negativamente no comportamento quando a amostra foi submetida à uma alta variação de temperatura. Nos traços de LC³ não foram identificados picos de DTG característicos da decomposição da portlandita, o que pode estar relacionado ao gesso extra nos sistemas LC³, uma vez que ele pode combinar com portlandita e alumina reativa de argila calcinada para formar etringita, podendo reduzir ainda mais a portlandita disponível para a reação sinérgica com argila calcinada e calcário [4]. Isso, juntamente com a atividade pozolânica do metacaulim, pode ter reduzido a quantidade de portlandita.

A partir da análise de desempenho mecânico e comportamento microestrutural dos traços propostos, foram selecionadas quatro amostras para a análise por tomografia computadorizada de raios X: duas com substituição parcial de CRLA (LC³-50-75-W e LC³-50-75-NW), visto que essa porcentagem apresentou melhor desempenho que as demais; e duas amostras com substituição total do fíler calcário pela CRLA (LC³-50-100-W e LC³-50-100-NW) afim de observar o empacotamento do sistema sem a presença do fíler comumente usado em sistemas cimentícios. Também foi feito o comparativo com o cimento de referência (CPI) e com o LC³-50-0 sem nenhum teor de CRLA; todas as amostras aos 28 dias (Fig. 10). Sabe-se que o metacaulim e o fíler calcário promovem um refinamento de poros, pois são materiais com uma granulometria mais fina que o clínquer, entretanto, na imagem formada do LC³-50-0 foi possível observar alguns poros, que podem estar associados ao processo de moldagem dos corpos de prova, visto que as dimensões dos mesmos foram muito pequenas e houve dificuldade na sedimentação da pasta, devido ao ganho rápido de viscosidade das pastas. No que diz respeito às pastas com ausência total de fíler calcário, foi possível ver uma presença maior de poros, que também pode estar associada à moldagem dos corpos de prova, mas também corroborou o fato de que a presença do calcário no sistema

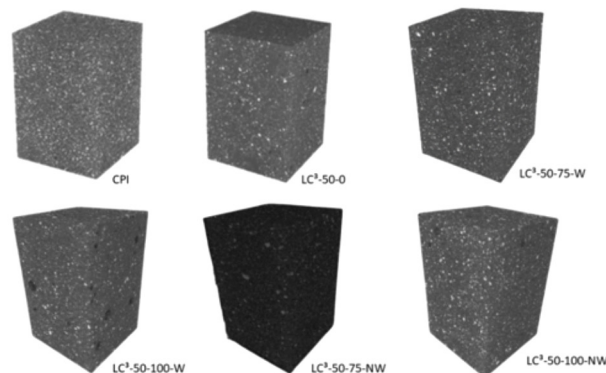


Figura 10: Imagens de tomografia computadorizada de raios X das amostras aos 28 dias.
 [Figure 10: Images of X-ray computed tomography of samples at 28 days.]

foi primordial para contribuir com a homogeneidade, com as reações de hidratação e desempenho mecânico do sistema. Também não se pode descartar que a falha de moagem do CPI pode ter contribuído com a presença de poros nos sistemas LC³.

Observando os traços com 75% de fíler calcário substituído por CRLA, e sendo esses os que obtiveram melhores desempenhos mecânicos em relação às amostras que foram analisadas com o ensaio de tomografia de raios X, foi possível ver uma homogeneidade no sistema e pouca presença de poros, o que demonstrou uma sinergia entre o metacaulim, o calcário e a cinza de algaroba no processo de hidratação. Também se concluiu que essa configuração encontrada aos 28 dias nos sistemas com LC³ já foi determinada nas primeiras idades, visto que esse tipo de cimento atinge seu poro crítico aos 3 dias, que varia de 3 a 5 nm [27]. É necessário um aprofundamento de estudo para compreender a interferência da CRLA no sistema no que diz respeito ao refinamento dos poros ao longo das idades de hidratação, pois não há na literatura informações sobre esse processo.

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos se apresentaram promissores, uma vez que os LC³ (*limestone calcined clay cement*) analisados alcançaram um bom desempenho mecânico comparado ao cimento de referência, assim como seu comportamento microestrutural se mostrou em consonância com a literatura. Após realização do estudo das pastas cimentícias confeccionadas com cinza da lenha de algaroba, em substituição parcial e total do fíler calcário, foi possível concluir que: as características químicas e mineralógicas das matérias-primas utilizadas apresentaram-se semelhantes às utilizadas na produção de LC³ no Brasil e no exterior; houve algumas discrepâncias quanto às características físicas das matérias-primas utilizadas em relação às da literatura, porém, com os devidos ajustes são facilmente corrigidas; com a utilização de um metacaulim mais reativo e com uma maior área superficial, houve uma demanda maior que a esperada de superplastificante; o traço com melhor desempenho mecânico utilizando cinza lavada foi com 75% de substituição (LC³-50-75-W) e o traço com melhor desempenho mecânico utilizando a cinza *in natura* foi com 25% de substituição (LC³-50-25-NW); microestruturalmente, observou-se comportamento semelhante do LC³ com cinza de algaroba em relação à amostra sem cinza (LC³-50-0). Mínimas diferenças de perdas de massa foram observadas nas amostras com cinza lavada e não lavada, assim como seus padrões de difração de raios X apresentaram picos característicos já vistos na literatura, corroborando que mesmo com a presença desse resíduo, o sistema LC³ continua eficaz no tocante a isto.

REFERÊNCIAS

- [1] K. Scrivener, *Indian Concr. J.* **7** (2014) 88.
- [2] I. Raine, *Int. J. Qual. Serv. Sci.* **8** (2016) 3.
- [3] K. Scrivener, F. Avet, H. Maragheci, F. Zunino, J. Ston, W. Hanpongpun, A. Favier, *Green Mater.* **7** (2019) 1.
- [4] S. Krishnan, A. Emmanuel, S. Bishnoi, *Constr. Build. Mater.* **222** (2019) 64.
- [5] A. Parashar, S. Krishnan, S. Bishnoi, in “Calcined clays for sustainable concrete”, K. Scrivener, A. Favier (Eds.), Springer (2015) 419.
- [6] C. Moreira, J. Rego, *Matéria* **25** (2020) e12575.
- [7] J.E.F. Nascimento, A.C.V. Nóbrega, H.C. Ferreira, G.A. Neves, L.N.L. Santana, *Cerâmica* **65**, 373 (2019) 85.
- [8] J. Nascimento, H. Santos, M. Neto, J. Júnior, *Científico* **16** (2016) 34.
- [9] G. Moon, S. Oh, S. Jung, Y. Choi, *Constr. Build. Mater.* **135** (2017) 129.
- [10] M. Antoni, J. Rossen, F. Martirena, K. Scrivener, *Cem. Concr. Res.* **42** (2012) 1579.
- [11] H. Maragheci, F. Avet, H. Wong, H. Kamyab, K. Scrivener, *Mater. Struct.* **51** (2018) 5.
- [12] K. Scrivener, F. Martirena, S. Bishnoi, *Cem. Concr. Res.* **114** (2018) 49.
- [13] S. Ferreira, M. Canut, J. Lund, D. Herfort, *Appl. Clay Sci.* **169** (2019) 81.
- [14] M.C.S. Melo, G.A. Neves, R.R. Menezes, H.C. Ferreira, A.C.V. Nóbrega, E.P. Marinho, *Cerâmica* **64**, 371 (2018) 318.
- [15] Y. Chen, C. Rodrigues, Z. Li, B. Chen, O. Çopuroglu, E. Schlangen, *Cem. Concr. Compos.* **114** (2020) 103708.
- [16] K. Sreejith, S. Abhishek, B. Shashank, J. Mater. Civil Eng. **33** (2021) 4021223.
- [17] Y. Dhandapani, T. Sakthivel, M. Santhanam, R. Gettu, R. Pillai, *Cem. Concr. Res.* **107** (2018) 136.
- [18] P. Yang, Y. Dhandapani, M. Santhanam, N. Neithalath, *Cem. Concr. Res.* **130** (2020) 106010.
- [19] L. Andrés, M. Antoni, A. Diaz, J. Hernández, K. Scrivener, *Adv. Cem. Res.* **27** (2015) 9.
- [20] L. Simão, N.J. Lóh, D. Hotza, F. Raupp-Pereira, J.A. Labrincha, O.R.K. Montedo, *Cerâmica* **64**, 371 (2018) 311.
- [21] ABNT, NBR 12653, “Materiais pozolânicos: requisitos”, Ass. Bras. Normas Técn. (2015).
- [22] A.A. Barbosa, A.V. Ferraz, G.A. Santos, *Cerâmica* **60**, 356 (2014) 501.
- [23] J. Filho, A. Gobbi, E. Pereira, V. Quarcioni, M. Medeiros, *Matéria* **22** (2017) 3.
- [24] T. Muzenda, P. Hou, S. Kawashima, T. Sui, X. Cheng, *Cem. Concr. Compos.* **107** (2020) 103516.
- [25] ABNT, NBR 16697, “Cimento Portland: requisitos”, Ass. Bras. Normas Técn. (2018).
- [26] V. Kocaba, “Development and evaluation of methods to follow microstructural development of cementitious systems including slags”, Dr. Thesis, Ecole Polytechn. Fed. Lausanne (2009).
- [27] F. Avet, K. Scrivener, *Cem. Concr. Res.* **107** (2018) 124.
- [28] V. Bonavetti, V. Rahhal, E. Irassar, *Cem. Concr. Res.* **31** (2001) 6.
- [29] Y. Dhandapani, M. Santhanam, *Cem. Concr. Compos.* **84** (2017) 36.
- [30] C. Rodriguez, J. Tobon, *Constr. Build. Mater.* **251** (2020) 119050.
- [31] B. Lothenbach, P. Durdziński, K. Weerdt, in “A practical guide to microstructural analysis of cementitious materials”, K. Scrivener, R. Snellings, B. Lothenbach (Eds.), chap. 5, CRC Press, Boca Raton (2016).
- [32] S. Bernal, M. Juenger, X. Ke, W. Matthes, B. Lothenbach, N. Belie, J. Provis, *Mater. Struct.* **50** (2017) 1.

(Rec. 07/02/2023, Rev. 26/06/2023, Ac. 06/08/2023)