

Cimento de baixo impacto ambiental a partir dos resíduos cauliniticos da Amazônia

Environment low-impact cement produced from Amazon kaolin waste

Euler Santos Arruda Junior¹ , Márcio Santos Barata¹ 

¹Universidade Federal do Pará, Instituto de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Arquitetura e Urbanismo, Rua Augusto Corrêa, 01, 66075-110, Belém, PA, Brasil.
e-mail: euler.junior@itec.ufpa.br; marciobarata@ufpa.br

RESUMO

O emprego de adições minerais como substituição parcial do clínquer no cimento Portland tem sido uma das principais estratégias para redução da emissão de CO₂ por parte da indústria mundial do cimento. Contudo, a disponibilidade de escórias de alto forno e cinza volante não supre a demanda. Na Amazônia, as indústrias de beneficiamento de caulim como cobertura para papel já depositaram cerca de 70 milhões de toneladas de resíduos constituídos essencialmente por caulinita extremamente fina. Uma alternativa para a região seria o emprego do cimento Portland com adições minerais de calcário e argila calcinada para a produção de um cimento de baixa emissão de CO₂, o *limestone calcined clay cement* (LC³). O objetivo deste trabalho foi avaliar as propriedades desses cimentos a partir de elevadas incorporações de calcário e do metacaulim proveniente do resíduo calcinado do processamento da mina, o caulim *flint*. Os percentuais avaliados de substituição do clínquer Portland pelas adições minerais foram 45% e 60%. As variáveis investigadas foram a massa específica, a área superficial específica *Blaine*, a água de consistência, os tempos de pega e a resistência à compressão. Os cimentos de metacaulim e calcário apresentaram maior demanda de água e menores de tempos de pega em razão da elevada finura da caulinita. Entretanto, os ganhos de resistência à compressão foram significativos em comparação aos obtidos com os cimentos Portland composto e comum, demonstrando a alta eficiência deste ligante. Os resultados são promissores, mas requerem estudos mais aprofundados, principalmente no que tange à durabilidade e à estabilidade dimensional de concretos e argamassas produzidos a partir destes cimentos.

Palavras-chave: Resíduos Cauliniticos; LC³; Emissão de CO₂; Amazônia; Sustentabilidade.

ABSTRACT

The use of mineral admixtures as a partial replacement of clinker in Portland cement has been one of the main strategies for reducing CO₂ emissions by the global cement industry. However, the availability of ground blast furnace slag and fly ash does not supply the demand. In the Amazon region, the kaolin processing industries as a coating for paper have already deposited around 70 million tons of waste, essentially consisting of extremely fine kaolin. An alternative for the region would be the use of Portland cement with limestone and calcined clay to produce a cement with low CO₂ emission, the *limestone calcined clay cement* (LC³). The objective of this work was to evaluate the properties of these cements from high limestone incorporations and metakaolin from the mine processing waste, the *flint* kaolin. The evaluated percentages of replacement of Portland clinker by mineral admixture were 45% and 60%. The variables investigated were specific mass, Blaine specific surface area, consistency water, setting times and compressive strength. The metakaolin and limestone cements showed higher water demand and shorter setting times due to the high fineness of kaolinite. However, the compressive strength gains were significant compared to ordinary and limestone Portland cements, demonstrating the high efficiency of this binder. The results are promising, but require further studies, especially with regard to the durability and dimensional stability of concrete and mortars produced from these cements.

Keywords: Kaolinitic Waste; LC³; CO₂ Emission; Amazônia; Sustainability.

1. INTRODUÇÃO

Nos países em desenvolvimento, o cimento Portland tem uma participação muito significativa na ampliação da infraestrutura e na construção de habitações uma vez que o concreto é o material mais largamente empregado. A produção do concreto é responsável por cerca de 5 a 8% da emissão de CO₂ mundial, sendo o cimento responsável por 95% deste total [1]. Em 2014, os países emergentes, dentre os quais China, Índia, Rússia, África do Sul e Brasil, foram responsáveis por 81% do total da produção mundial enquanto que os países industrializados, cujo foco é voltado para a manutenção, responderam por apenas 9% [2]. A tendência é que os países em desenvolvimento demandem 2,5 vezes a mais por produtos à base de cimento até 2050 [3], o que fará com que a fabricação de cimento seja responsável por aproximadamente 12 a 23% das emissões globais antropogênicas de CO₂ [4].

Por mais que as emissões de CO₂ diminuam por conta de ações tomadas pelas indústrias cimenteiras como a melhoria na eficiência dos fornos, a modificação dos combustíveis e a substituição do clínquer por cinzas volantes e escórias de alto-forno, estas não serão suficientes para fazer frente ao aumento de produção do cimento. Novas alternativas estão sendo investigadas como os geopolímeros ou o aumento na eficiência dos ligantes [5–7]. Entretanto, são soluções ainda distantes de serem aplicadas em escala industrial.

O aumento do uso de materiais cimentícios e pozolânicos (adições minerais) ainda é uma das melhores alternativas para redução da emissão de CO₂ e do consumo de matéria-prima. Contudo, esta solução esbarra na disponibilidade limitada dos materiais cimentícios. A escória de alto forno representa apenas de 5 a 10% da produção de cimento e a cinza volante cerca de 30%, sendo que há muita variabilidade na qualidade desta, o que faz com que apenas 10% seja aproveitada efetivamente como adição ao cimento [8].

O calcário, apesar de ser abundante e as normas brasileiras permitirem incorporações de até 25% e as normas europeias até 35%, possui limitações quanto ao seu percentual de aplicação, pois substituições superiores a 10% implicam em aumento na porosidade do concreto e das argamassas [9–12]. Quanto ao emprego de argilas calcinadas, além de exigir o uso de combustíveis, sua incorporação não ultrapassa 30%, o que torna seu benefício ambiental menor e questionável. Entretanto, estudos recentes vêm demonstrando que o uso combinado da argila calcinada e do calcário possui grande potencial para ser empregado em percentuais de até 45% de substituição de clínquer no cimento, sem que haja perda nas propriedades mecânicas. Pelo contrário, o cimento com calcário e argila caulínica calcinada, denominado na literatura como LC³ (*calcined clay limestone cement*), apresenta resistências à compressão superiores tanto aos 7 quanto aos 28 dias [13–15]. O carbonato de cálcio presente no calcário reage com os aluminatos da metacaulinita, formando monocarboaluminatos (Mc) e hemicarboaluminatos (Hc) ao invés de monossulfatos, estabilizando a etringita e preenchendo os espaços vazios. Ambos os aspectos contribuem para a durabilidade e o aumento das resistências iniciais e finais [12].

Resultados demonstram que o efeito sinérgico da argila calcinada e do calcário no cimento Portland é muito mais intenso do que se ambos estivessem presentes isoladamente no sistema binário com cimento Portland. No sistema ternário argila calcinada-calcário-cimento Portland, grande parte do hidróxido de cálcio (CH) é consumido, o que torna esse sistema mais vulnerável à carbonatação [16]. Este e outros aspectos da durabilidade estão sendo estudados. Algumas pesquisas mostraram que os produtos com LC³ apresentam boa proteção às armaduras, excelente resistência à penetração de cloretos, boa mitigação da reação álcali-agregado com agregados reativos e bom desempenho frente à presença de sulfatos comparável a outros cimentos com adições minerais [17–21].

Além das vantagens técnicas relacionadas à durabilidade e às propriedades mecânicas, o LC³ atende aos critérios da viabilidade econômica, baixo custo de investimento e disponibilidade fácil de matérias primas, pois emprega os mesmos insumos da produção do cimento: argila e calcário. Por esta razão não requer altos investimentos em equipamentos e o processo de fabricação pode ser mais facilmente adaptado ao sistema de produção existente [22]. Outro aspecto favorável ao novo cimento de mistura ternária é que pode ser produzido a partir a matérias-primas de baixa qualidade, normalmente descartadas nos processos industriais pelo baixo teor do mineral de interesse como, por exemplo, o caulim com reduzidos percentuais de caulinita e os calcários dolomíticos [23].

Por tudo isso, a LC³ foi identificada como a tecnologia mais promissora que pode ajudar a indústria do cimento a atingir suas metas de emissão. Dentro de quase duas décadas das ideias originais que levaram ao seu desenvolvimento, o cimento já está disponível comercialmente em vários países, inclusive países com grande potencial de ampliação de sua infraestrutura, que demandarão consumos de cimento em larga escala. O conhecimento sobre este cimento também aumentou exponencialmente ao mesmo tempo. Tanto os estudos científicos quanto a produção industrial fazem parte do escopo do LC³ Project, que é uma iniciativa de pesquisadores suíços, cubanos e indianos, com o aporte financeiro da Agência Suíça para o Desenvolvimento e Cooperação através de seu Programa Global sobre Mudanças Climáticas (www.lc3.ch).

Outro país que possui grande potencial para a produção deste cimento de baixa emissão de CO₂ é o Brasil por conta da ampla disponibilidade de caulim e calcário. O clima do país, que varia de equatorial úmido a subtropical, favoreceu a formação geológica de grandes depósitos de caulins primários e secundários ao longo de toda a sua extensão territorial. No passado, a engenharia brasileira empregou argilas caulínicas calcinadas na produção de concreto-massa para construção de barragens com intuito de inibir a reação álcali-agregado [24]. Até bem pouco tempo, em regiões onde não havia disponibilidade de escórias e cinzas volantes, como, por exemplo, na Amazônia, cimentos composto (CP II Z) e pozolânico (CP IV) eram fabricados com algo entre 14% e 30% de caulim calcinado e 5% de filer calcário [25]. Entretanto, com a publicação da norma sobre requisitos dos cimentos Portland, a ABNT NBR 16.697 em julho de 2018, hoje é possível fabricar o cimento CP II F com até 25% de incorporação de calcário ao invés dos 10%, o que fez com que praticamente todas as fábricas de cimento deixassem de produzir cimentos compostos e pozolânicos (CP II Z e CP IV) em razão da menor demanda de energia do primeiro.

Nos trabalhos desenvolvidos pelo LC³ Project as argilas calcinadas empregadas na composição dos cimentos LC³ não possuem teor de caulinita superior a 65% por questões econômicas, visto que o metacaulim (MC) custa três vezes o preço do cimento Portland [26]. Entretanto, na Amazônia, a situação é diferente, pois, além de possuir os mais variados tipos de depósitos de caulim, de baixa a elevada concentração de caulinita, com e sem a presença de hidróxidos e óxidos de ferro, são também gerados e depositados resíduos ricos em caulinita oriundos das atividades de mineração e beneficiamento dos caulins secundários como cobertura de papel. Hoje, estes resíduos não possuem nenhum tipo de valor agregado porque são passivos ambientais.

As reservas brasileiras de caulim secundário, cujas características são as mais apropriadas para o uso como cobertura de papel por causa da alta concentração de caulinita com partículas inferiores a 2 µm, estão localizadas na Amazônia, principalmente no Estado do Pará, onde estão instaladas as principais empresas de beneficiamento de caulim do mundo, cabendo destacar a Imerys [27–28]. No processo de lavra do caulim para o beneficiamento, é descartado um material estéril, o caulim tipo *flint* (CF), pelo mesmo não se desmanchar na água e possuir uma coloração bege devido a maior concentração de hidróxidos e óxidos de ferro. O CF é sobreposto ao caulim *soft*, o minério de interesse para o beneficiamento para a indústria de papel. Normalmente, as camadas de CF variam entre 6 a 10 metros enquanto o caulim *soft*, entre 4 a 7 metros. Estima-se a quantidade de CF descartado na lavra seja pouco acima dos 50 milhões de toneladas. O CF é constituído essencialmente por caulinitas extremamente finas, na ordem entre 0,2 a 0,8 µm, cuja cristalinidade varia de maior a menor quantidade de defeitos, dependendo do tipo de jazida e do nível (profundidade) em que a amostra de caulim é extraída. Atualmente, a indústria cimenteira do estado do Pará já emprega o CF para correção do percentual de alumínio na produção do clínquer.

Diante deste panorama, o trabalho teve como objetivo investigar preliminarmente diversas proporções de CF calcinado e calcário, diferentes daquelas que hoje são empregadas no cimento LC³ de modo a alcançar percentuais de incorporação superiores a 50% desta mistura de adições minerais ao cimento Portland. A Amazônia possui os mais variados tipos de depósitos de caulim, de baixa a elevada concentração de caulinita, além de depósitos de resíduos ricos em caulinita. Nesta pesquisa, a investigação foi direcionada para um destes resíduos caulínicos, no caso, o CF.

2. PROGRAMA EXPERIMENTAL

O programa experimental foi dividido em três etapas: caracterização das matérias-primas; produção dos cimentos com adições e a avaliação das propriedades físicas, mineralógicas e mecânicas destes aglomerantes.

2.1. Caracterização das matérias-primas

As matérias-primas empregadas no trabalho foram o CF, calcário e gipsita. O cimento empregado na pesquisa tanto como aglomerante de referência como para a composição dos cimentos LC³ foi o CPI 40, produzido por uma indústria cimenteira do Estado do Pará. O CF foi proveniente dos depósitos do vale médio do Rio Capim, localizados no município de Ipixuna do Pará, região nordeste do Estado do Pará. O calcário e a gipsita estudados foram os mesmos empregados pelas indústrias de cimento da região nordeste do Pará. O primeiro, procedente das ocorrências calcíferas denominadas Formação Pirabas, oriundas de sedimentos terciários marinhos fossilíferos. A gipsita foi proveniente do município de Codó, no Maranhão.

O CF, assim como o calcário e a gipsita, encontrava-se na forma de torrões, com cerca de 18–20% de umidade. Foram submetidos a secagem e moagem prévias para destorroamento em fragmentos menores e subsequente pulverização antes de serem submetidos à caracterização. A secagem dos matérias de partida ocorreu por meio de estufa (modelo Q-317B, marca Quimis) de aquecimento elétrico, à temperatura de 105°C até a atingirem constância de massa. A moagem ocorreu durante uma hora, em moinho de bolas (modelo CT 242,

marca SERVITECH). O jarro do moinho de 10 litros teve 2/3 do volume preenchido, sendo 1/3 por carga de esferas de alta alumina e os outros 1/3 pela amostra a ser moída. O restante foi destinado ao espaço necessário para a mobilidade dos materiais durante a moagem. A carga de material correspondente a 1/3 foi de aproximadamente 1,5 kg. Foram utilizadas bolas de alumina de 10 mm e 30 mm, com a massa de seis quilogramas e três quilogramas, respectivamente.

Para o processo de produção do MC a partir da calcinação e moagem do CF seco, foram pesados 800 g de caulim para cada batelada de calcinação. O procedimento de calcinação consistiu em dispor as amostras em cadinhos de aço inox dentro de uma mufla quando a mesma encontrava-se na temperatura de 800°C. O tempo de permanência de cada amostra na mufla foi de 90 minutos. Decorrido este período, as amostras foram retiradas da mufla e resfriadas naturalmente ao ar, sofrendo um choque térmico. Após o resfriamento, o CF calcinado foi pesado para averiguação do peso final (perda ao fogo), parâmetro de controle para averiguação da eficiência da calcinação. Após a calcinação, o metacaulim foi moído durante três horas, com o mesmo equipamento e procedimento de moagem descrito anteriormente. Após o processamento, a pozolana foi também foi caracterizada química, física e mineralogicamente. A mufla é da marca Quimis, modelo Q-318D, aquecimento elétrico, temperatura máxima de 1200°C com controlador digital.

As características físicas avaliadas foram a massa específica e a distribuição granulométrica das partículas. A massa específica foi determinada de acordo com as prescrições da norma ABNT NBR 16.605 [29], que se baseia na picnometria. À exceção do CP I 40, no qual foi empregado xilol, para os demais materiais de partida (CF, MC e calcário), o ensaio de massa específica foi realizado com água desmineralizada. A distribuição granulométrica das partículas foi determinada por difração a laser. O equipamento empregado foi o granulômetro laser, da marca MARVERN, modelo MASTERSIZER 300. O procedimento consistiu em misturar e deflocular 500 g de amostra em líquido dispersante com aplicação de tratamento ultrassônico por 15 minutos. Os índices de refração e absorção das partículas e do líquido dispersante assim como o tempo de obscuração variaram para grupo de amostra. Para o CF e para o MC, empregou-se água deionizada com 0,01% de ácido poliacrílico (pH 10); no cimento, álcool isopropílico e para o calcário, apenas água deionizada.

A mineralogia foi determinada por difração de raios-X (DRX). As amostras de cimento Portland CP I 40, CF, MC e calcário foram submetidas às análises de DRX pelo método do pó para identificação dos minerais existentes. O equipamento empregado foi o difratômetro de raios-X de feixes divergentes, modelo Empyrean da PANalytical, com goniômetro $\theta - \theta$, tubo de raios-X cerâmico selado de cobre (Cu), foco fino longo de 2.200 W e filtro $k\beta$ de Ni, detector liner (PSD) modelo X'Celerator, com abertura (actuelength) de 2,122° 2 θ e 128 canais. As condições instrumentais utilizadas serão: voltagem de 40 kV e corrente de 35 mA; fendas soller de 0,04° rad (nos feixes incidentes e difratado); faixa de varredura de 9 a 92°; tamanho do passo de 0,01° 2 θ com 20 s de tempo/passo no modo de varredura contínuo; fenda divergente de 1/4° rad e anti-espalhamento de 1/2° rad; tamanho irradiado da amostra de 15 mm; fenda de anti-espalhamento do feixe difratado de 5,0 mm e amostra em movimentação circular com frequência de 1 rotação/s. O tempo total de coleta foi de 10 min. Os difratogramas gerados foram interpretados com auxílio do software X'Pert High Score da PHILIPS.

As análises químicas foram realizadas determinadas por fluorescência de raios-X (FRX), por meio do equipamento Bruker Ranger S2 (fonte Pd – Paládio) para os seguintes óxidos: SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, CaO, MgO, MnO, K₂O, Na₂O, TiO₂ e Pb₂O₅, além da perda ao fogo (PF).

2.2. Produção dos cimentos de metacaulim e calcário

Seis tipos de cimentos de MC e calcário foram produzidos a partir da secagem, beneficiamento, caracterização e mistura das matérias primas (MC, calcário, gipsita e cimento Portland CP I 40). As adições minerais empregadas nas substituições do cimento Portland foram oriundas das combinações do MC proveniente do CF calcinado e moído e do calcário nas proporções 2:1, 1,5:1 e 1:1, respectivamente. Dois percentuais de substituição do cimento Portland CP I 40 pelas adições foram adotados: 45 e 60%. Teores adicionais de gipsita foram incluídos nas composições destes cimentos de modo que todos os LC³ contivessem o mesmo percentual de 5%. As composições dos cimentos são mostradas na Tabela 1. Além dos LC³, foram incluídos no programa experimental dois cimentos de referência: o CP I e o CP II F, ambos de categoria de resistência de 40 MPa. O CP II F 40 é de uso comercial na região, ao passo que o CP I, não.

Vale salientar que a adição mineral na proporção 2:1 se deve aos estudos anteriores que indicam que a mistura com 30% de argila calcinada e 15% de filer calcário é a proporção ideal do ponto de vista estequiométrico para a formação dos monocarboaluminatos [16]. As outras adições minerais, de proporções CF calcinado: calcário de 1,5:1 e 1:1 foram investigadas em razão dos benefícios na redução dos impactos ambientais observados no trabalho de LIMA [30]. Os resultados da pesquisa mostraram que estas misturas apresentaram resistências à compressão superiores ao CP I devido à alta reatividade do MC produzido a partir dos resíduos

Tabela 1: Composição dos cimentos de MC e calcário (LC³).

COMPOSIÇÃO (%)				
TIPO	CLÍNQUER	GIPSITA	CF CALCINADO	CALCÁRIO
LC ³ – 50 2:1	50	5	30	15
LC ³ – 50 1,5:1	50	5	27	18
LC ³ – 50 1:1	50	5	22,5	22,5
LC ³ – 35 2:1	35	5	40	20
LC ³ – 35 1,5:1	35	5	36	24
LC ³ – 35 1:1	35	5	30	30

cauliníticos da Amazônia, em parte devido à alta concentração de caulinita, em parte devido à elevada área superficial específica dos caulins.

2.3 PROPRIEDADES DOS CIMENTOS

2.3.1. Ensaio no cimento anidro

Para os cimentos na condição anidra foram determinadas a área superficial específica *Blaine* (ASE_{Blaine}) e a massa específica, conforme as prescrições das normas ABNT NBR 16.372 [31] e ABNT NBR 16.605 [29], respectivamente.

2.3.2. Ensaio em pastas

Nas pastas foram determinadas a: água de consistência, conforme a norma ABNT NBR 16606 [32] e os tempos de pega inicial e final, realizado de acordo com as prescrições da norma ABNT NBR 16.607 [33]. A determinação da água de consistência normal é um teste de preparação para a determinação dos tempos de pega inicial e final e não prevê a correção da plasticidade da pasta com aditivos redutores de água, mas sim apenas com água.

2.3.3. Resistência à compressão (argamassas)

As resistências à compressão dos cimentos, tanto para os LC³ quanto para os de referência, foram determinadas de acordo com a norma brasileira ABNT NBR 7215 [34]. A avaliação foi realizada em argamassas de cimento e areia padrão brasileira, na proporção 1:3 (em massa) e relação água/cimento de 0,48, para as idades de 1, 3, 7, 28 e 91 dias. De modo a proporcionar condições semelhantes de moldagem, foram empregadas dosagens de aditivo superplastificante a base de policarboxilato (densidade igual a 1,07 kg/dm³ e teor de sólido de 35%) nas argamassas com LC³. Para cada tipo de cimento foram moldados 15 corpos de prova cilíndricos de dimensões 50 x 100 mm, sendo três para cada idade, totalizando 120 corpos de prova nesta análise.

2.3.4. Mineralogia das pastas hidratadas

A mineralogia dos produtos de hidratação e das reações pozolânicas nos cimentos em análise foi realizada em pastas de relação água/aglomerante de 0,40. Foram moldadas três pastas, uma com o cimento CP I, as outras duas com as composições LC³ 50 (2:1) e LC³ 35 (1,5:1). De modo a evitar a carbonatação imediatamente após a moldagem, as pastas foram seladas com filme de polietileno e dispostas em dessecador sob condição de vácuo. Na idade de interesse de 28 dias, as pastas foram removidas do dessecador, fragmentadas rapidamente e a hidratação interrompida por meio da imersão destes fragmentos em álcool isopropanol. Para as análises de DRX, os fragmentos foram então pulverizados. As condições de ensaios e os equipamentos empregados para a análise de DRX foram idênticos ao descrito no item 2.1.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A apresentação e a discussão dos resultados foram divididas em caracterização dos materiais de partida e dos cimentos investigados, associando o desempenho mecânico com suas características físicas e mineralógicas.

3.1. Caracterização dos materiais de partida

3.1.1. Caracterização química e mineralógica

Os difratogramas de raios-X do CF, do calcário, do MC e do CP I 40 são mostrados na Figura 1, respectivamente. Na Tabela 2 são apresentadas as análises químicas por FRX. O espectro de raios-X do CF mostra que o resíduo é constituído essencialmente por uma caulinita de elevado grau de desordem, aspecto evidenciado pelo pico principal da caulinita (001), que se mostra alargado na base. Além disto, o primeiro triplete, situado entre 19,9° e 23,8° 2θ (4,7 a 3,73 Å), é constituído por apenas um pico a 4,45 Å e os outros dois tripletes localizados entre 35° e 40° 2θ (2,55 a 2,24 Å) são formados somente por duas reflexões mal definidas. (Figura 1). Na FRX é possível quantificar o percentual de 97% de caulinita a partir dos valores teóricos de perda de massa e da razão Si/Al. No caso da caulinita são de 13,96 e 1,178 enquanto que no CF a perda ao fogo foi de 13,84% e a razão Si/Al foi de 1,23, muito próximos dos valores teóricos.

O fato do CF ser constituídos basicamente por caulinita de alto grau de defeitos demonstra a excelente qualidade como matéria-prima para a produção da MC de alta reatividade a um custo mais baixo, uma vez que

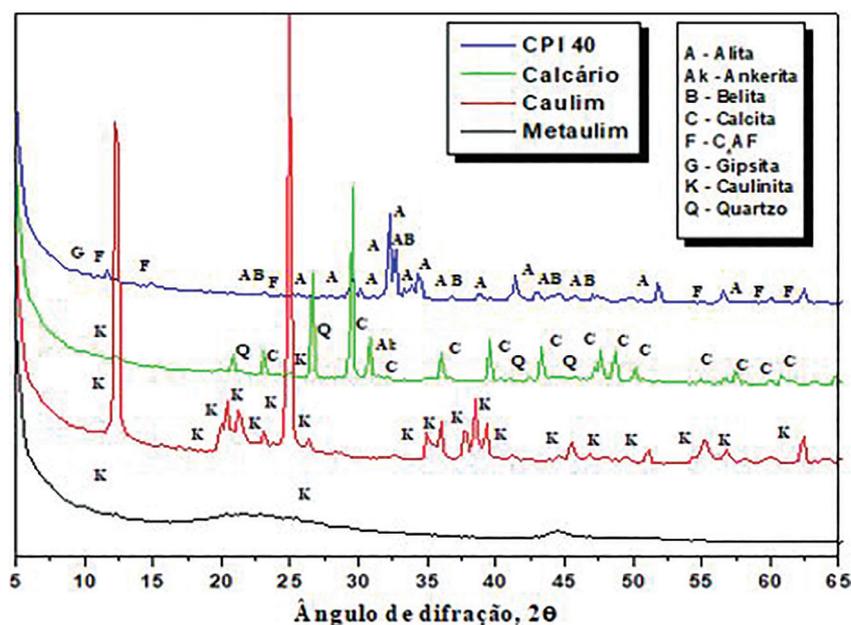


Figura 1: Difratograma de raios-x das matérias primas.

Tabela 2: Análises químicas das matérias primas.

ÓXIDOS	CPI 40	CAULIM (CF)	METACAULIM	CALCÁRIO
MgO (%)	3,76	0,52	0,73	2,00
Al ₂ O ₃ (%)	4,41	37,60	44,77	0,73
SiO ₂ (%)	17,15	46,49	52,74	3,19
P ₂ O ₅ (%)	0,47	–	–	0,58
SO ₃ (%)	4,35	0,35	–	0,44
K ₂ O (%)	0,58	–	–	0,33
CaO (%)	63,70	–	–	50,37
TiO ₂ (%)	0,21	0,54	0,21	0,31
Fe ₂ O ₃ (%)	3,80	0,66	3,79	0,62
Perda ao Fogo (%)	2,26	13,85	0,37	42,26

tende a ser mais reativo que os caulins de baixo grau de defeitos para uma mesma temperatura de queima. A alta concentração de caulinita dos caulins de origem secundária da Amazônia faz com que até mesmos os resíduos sejam materiais de alta qualidade, aspecto esse que irá reduzir os custos de produção e viabilizar o LC³ não somente do ponto de vista econômico, mas ambiental e energético, pois permitirá que menores percentuais de argila calcinada sejam empregados em prol de maiores incorporações de calcário. Situação diferente do que ocorre nos caulins empregados na Índia e em Cuba. Nos trabalhos desenvolvidos nestes países pelo LC³ Project, as argilas calcinadas empregadas na composição dos cimentos LC³ não possuem teor de caulinita calcinada superior a 60% por questões econômicas, visto que o metacaulim com elevada concentração de caulinita custa três vezes o preço do cimento Portland [26].

Com relação ao MC produzido a partir do CF, para as condições de calcinação do caulim apresentadas no item 2.1, houve uma perda ao fogo residual de 0,37%, que equivale a praticamente uma desidroxilação completa da caulinita. O espectro do CF calcinado (Figura 1) mostra duas expressivas bandas de amorfização entre os ângulos 2θ de 10° e 30°, intervalo caracterizado pelas reflexões fortes e agudas da caulinita (Figura 1). As duas bandas de amorfização evidenciam a presença da metacaulinita nos resíduos calcinados. A calcinação foi eficiente, pois praticamente toda a caulinita sofreu desordenamento estrutural, pois não há picos referentes às maiores intensidades do argilomineral.

No caso do calcário, o valor da perda ao fogo de 42,26% é muito próximo do valor teórico da CaCO₃ (44%), o que indica o alto teor de calcita na matéria-prima. A DRX mostra além da calcita, quartzo e ankerita e caulinita em percentual reduzido (Figura 1).

O cimento CP I 40 é constituído por picos referentes aos silicatos de cálcio (C₃S e C₂S), além da gipsita e da fase C₄AF (ferroaluminado de cálcio). Verifica-se também que o CP I 40 está de acordo com os limites de óxido de magnésio (≤6,5) e trióxido de enxofre (≤4,5), estabelecidos pela ABNT NBR 16697 [35].

3.1.2. Caracterização física

A Figura 2 mostra os resultados da distribuição granulométrica das partículas do CF, do calcário, do metacaulim (MC) produzido a partir da queima do CF, moído e não moído e do cimento Portland CP I. Na Tabela 3 são apresentados os valores de massa específica e diâmetro das partículas D_{10%}, D_{50%} e D_{90%}.

Os valores reduzidos de massa específica tanto para o CF quanto para o MC, na ordem de 2,55 e 2,58 g/cm³, indicam que o resíduo caulinitico é constituído basicamente por caulinita, ratificando os resultados encontrados nas análises química e mineralógica. Houve um aumento da massa específica da caulinita quando

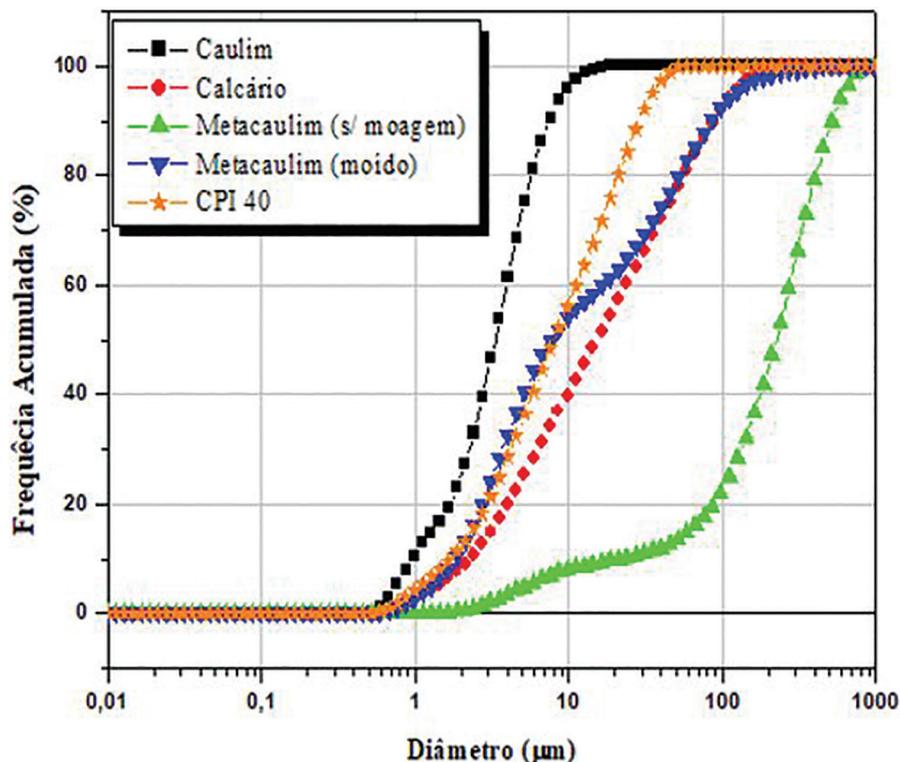


Figura 2: Distribuição granulométrica das partículas das matérias-primas, do MC moído e não moído e do CPI 40.

Tabela 3: Massa específica e Diâmetros referentes a 10%, 50%, 90% do material passante.

ANÁLISE GRANULOMÉTRICA	CALCÁRIO	CAULIM (CF)	MCSEM MOAGEM	MC MOÍDO	CPI 40
Diâmetro a 10% (μm)	2,26	0,958	26,3	1,84	1,06
Diâmetro a 50% (μm)	15,5	3,31	287	7,66	14,82
Diâmetro a 90% (μm)	88,7	7,52	670	85,5	33,44
Massa específica (g/cm^3)	2,75	2,55	2,58	2,58	3,08

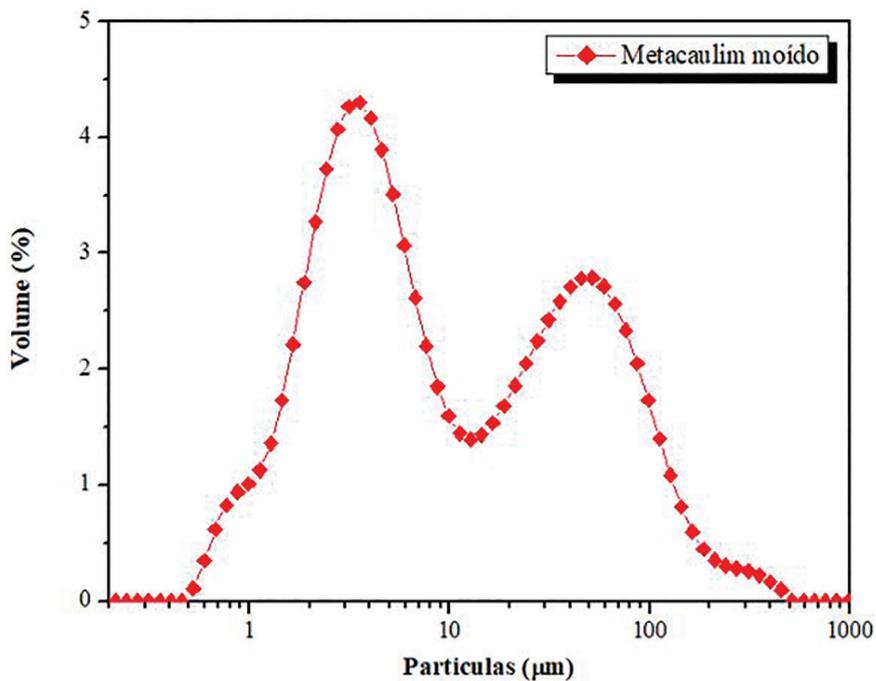


Figura 3: Frequência das partículas do metacaulim moído.

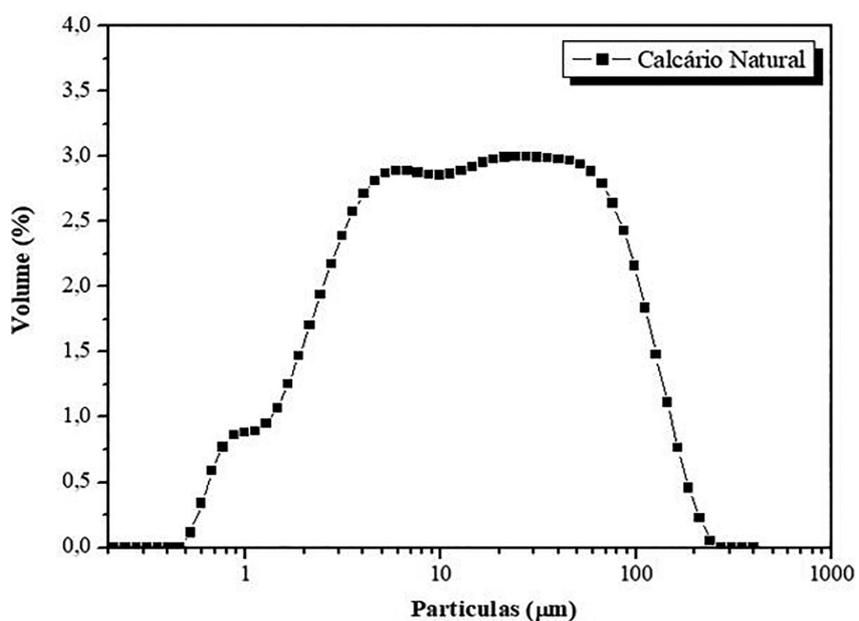


Figura 4: Frequência das partículas do calcário moído.

submetida ao tratamento térmico (MC). Atribui-se este comportamento a um princípio de sinterização das partículas [25, 36], que ocasionou uma alteração substancial na distribuição granulométrica do MC (Figura 2). A sinterização foi responsável por este fenômeno. No MC não moído, o $D_{50\%}$ passou de 3,31 para 287 μm , cerca de 87 vezes em comparação com o CF “in natura”.

A moagem do CF calcinado (MC) é imprescindível para o aproveitamento do material como adição mineral, restabelecendo uma finura adequada para emprego no cimento. O $D_{50\%}$ passou de 287 μm para 7,66 μm , entretanto, ainda se percebeu uma parcela de partículas de granulometria mais grossa quando se avalia o $D_{90\%}$. No CF in natura, 90% do passante é constituído por partículas inferiores a 7,52 μm , ao passo que no CF calcinado e moído (MC) o passante a 90% é constituído de partículas inferiores a 85 μm . Há famílias de grãos com partículas bem distintas (bi-modal), umas mais finas outras mais grossas, como pode ser observado na curva do MC moído (Figura 3).

O calcário apresentou uma granulometria mais grossa que o MC moído e que o cimento CP I 40, com $D_{50\%}$ de 15,5 μm . Outra particularidade do calcário foi a presença de uma granulometria uniforme, com uma distribuição granulométrica restrita (Figura 4), não contínua, o que tende a demandar maior quantidade de água para uma mesma consistência. O cimento Portland CP I 40 apresentou uma distribuição granulométrica uniforme, com $D_{10\%}$, $D_{50\%}$ e $D_{90\%}$ mais próximos entre si, no caso, 1,7 μm , 8,06 μm e 28 μm , respectivamente (Figura 3).

O MC moído nas condições experimentais descritas neste trabalho é um material extremamente fino, que alterará substancialmente a área superficial do LC^3 em relação ao cimento CP I, e, conseqüentemente, a demanda de água e de aditivo superplastificante. Além das características no estado fresco, de acordo com [14, 37–39], a finura das adições pode influenciar também no desempenho mecânico do produto final, principalmente em idades iniciais, em função dos efeitos de nucleação induzidos por essas adições minerais de finura mais elevada. Neste caso, adições minerais finas aceleram a hidratação do C_3S e aumentam o desenvolvimento de resistência nas primeiras idades do cimento.

O MC moído proveniente do CF pode ter sua granulometria controlada (mais grossa) de modo a mitigar os efeitos da maior demanda de água, da maior retração, fluência e calor de hidratação. Deste modo, entende-se que a aglomeração das partículas do CF ao ser calcinado têm um efeito positivo porque permite o ajuste da granulometria final do MC em função das propriedades de interesse, ou seja, do melhor equilíbrio entre as propriedades mecânicas, de durabilidade e estabilidade dimensional. Este aspecto já está sendo investigado em outro projeto de pesquisa.

3.2. Caracterização dos cimentos

3.2.1. Massa específica e $\text{ASE}_{\text{Blaine}}$

A Tabela 4 mostra os resultados de massa específica e de $\text{ASE}_{\text{Blaine}}$ para todos os cimentos, tanto LC^3 quanto os de referência, CP I 40 e CP II F 40. A área superficial específica das adições minerais influenciam diretamente nas propriedades dos cimentos, refletindo no desempenho de concretos e argamassas produzidas, tanto no estado fresco como no estado endurecido.

Os teores de incorporação de 45% e 60% da mistura de MC-calcário propiciaram aos cimentos um aumento demasiado da $\text{ASE}_{\text{Blaine}}$. Quanto maior o teor de incorporação da mistura, maiores as áreas superficiais.

Tabela 4: Massa específica e $\text{ASE}_{\text{Blaine}}$.

AMOSTRA	MASSA ESPECÍFICA (g/cm^3)	ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA BLAINE (cm^2/g)
CP I 40	3,08	3490
CP II F 40	3,02	4830
LC^3 50 2:1	2,86	6210
LC^3 50 1,5:1	2,87	5850
LC^3 50 1:1	2,88	5670
LC^3 35 2:1	2,79	7370
LC^3 35 1,5:1	2,8	6910
LC^3 35 1:1	2,81	6410

Os LC³ 35 apresentaram áreas superficiais entre 6400 e 7300 cm²/g e os LC³ 50, entre 5600 a 6200 cm²/g, todas muito elevadas em relação aos 4800 cm²/g do CP II F 40 e de 3500 cm²/g do CP I 40.

Dentre os LC³ com o mesmo percentual de substituição de clínquer, quanto maior a incorporação de calcário menor a área superficial, comportamento atribuído a maior finura do MC em comparação ao calcário. Os valores foram elevados em razão da presença da MC, cuja finura é maior dentre os demais constituintes dos LC³. Por esta razão, à medida que se reduz o teor de MC na composição ternária do LC³, em prol do aumento do calcário, ocorre uma redução da ASE_{Blaine}. Uma solução para reduzir a ASE_{Blaine} dos cimentos uma solução seria aplicar uma energia de moagem menor ao MC e ao calcário, de modo que alcançassem ASE_{Blaine} próximas a 5000 cm²/g, valor praticado pelas cimenteiras. Contudo, poderiam ocorrer reduções nas resistências iniciais dos concretos e argamassas, mas haveriam ganhos nas propriedades reológicas, maior tempo de retenção de fluxo das misturas frescas cimentícias, maior estabilidade dimensional. Entretanto, estudos específicos e complementares para estes temas são importantes, mas que não foram o escopo deste trabalho.

Em relação à massa específica dos LC³, a mesma se comportou de maneira inversa à área superficial específica dos cimentos. Para valores crescentes de adição, a massa específica dos cimentos diminuiu proporcionalmente, tendo LC³ 50 maiores valores do que LC³ 35, o que era esperado pelo fato das adições terem uma massa específica menor que o clínquer Portland. Já dentro dos grupos LC³ 50 e LC³ 35, quanto maior a adição de filer calcário maior a massa específica (1:1>1,5:1>2:1) e menor a área específica superficial (1:1<1,5:1<2:1). Isso também se deve pelo maior peso específico e maior tamanho médio das partículas do calcário em relação ao metacaulim, respectivamente.

3.2.2. Mineralogia das pastas hidratadas

As Figuras 5 a 8 mostram os difratogramas de raios-x das pastas hidratadas aos 1, 3, 7 e 28 dias dos cimentos LC³ 50 (2:1) e LC³ 35 (1,5:1), onde o primeiro destacasse pela ampla investigação na literatura e o segundo pela maior capacidade de mitigação dos impactos ambientais devido o teor de incorporação de adições e a quantidade de calcário incorporada mantendo as características mecânicas dos cimentos de referência, respectivamente, além do cimento CP I 40. No sistema de referência (CP I 40) constata-se a formação de etringita e portlandita em grande quantidade (pico pronunciado). No sistema LC³ 50, com 30% de MC e 15% de calcário (2:1), constatam-se a formação de etringita (E), portlandita (CH), monocarboaluminato (Mc) e hemicarboaluminato (HC), estes dois últimos oriundos da reação da metacaulina com a calcita. A presença da portlandita é muito menor do que em relação a pasta de CP I 40, devido a reação da MC, principalmente entre o primeiro e o sétimo dia (Figuras 5 a 8). A etringita e o hemicarboaluminato já são formados no primeiro dia de hidratação, ao passo que o monocarboaluminato somente é observado aos 28 dias.

No sistema LC³ 35 (1,5:1), com maiores percentuais de substituição do clínquer pela mistura com 36% de MC e 24% de calcário, novamente se observa a presença de etringita e dos carboaluminatos, novamente com o Mc formado a partir dos 28 dias. Entretanto, não foi detectada a presença do pico da portlandita, totalmente exaurida pelas reações pozolânicas com o MC já no sétimo dia. Isto se traduz em uma baixa alcalinidade, aspecto que pode vir a prejudicar a passivação das armaduras. Em ambas as misturas, as reações do MC com a calcita e a portlandita ocorreram de forma mais intensa entre o primeiro e o sétimo dia, o que explica o rápido desenvolvimento de resistências iniciais, já aos 7 dias, conforme será discutido mais adiante no item que aborda a resistência à compressão dos cimentos.

Nas misturas LC³, independentemente do percentual de substituição, observou-se a rápida formação de HC já nas primeiras idades, ao passo que o Mc só veio a formar-se aos 28 dias. Como a disponibilidade de aluminato é elevada em razão da alta concentração de caulinita no CF, a cinética de reação do Hc é mais rápida na combinação da calcita com a metacaulinita. Como o Mc é mais estável, sua formação é mais progressiva e lenta. Foram também detectadas a presença de quartzo e calcita. Ambas as fases são oriundas da elevada incorporação de calcário na mistura, cerca de 15% (LC³ 50) e 24% (LC³ 35).

3.2.3. Tempo de pega e água de consistência

A Tabela 5 mostra os resultados dos tempos de início e fim de pega. Constata-se uma clara tendência de crescimento na demanda de água quando o teor de adições minerais aumenta nos cimentos, devido ao aumento da ASE_{Blaine} proporcionado pelas adições MC-calcário (Tabela 4). O grupo dos cimentos LC³ 35, com incorporação de 60% da mistura de MC-calcário, apresenta maior demanda de água em relação ao grupo LC³ 50, cujo percentual de substituição de clínquer foi de 45%. Dentro de cada grupo de cimento LC³ houve um ligeiro acréscimo à medida que se aumentava a proporção de calcário em relação a MC, apesar do primeiro ter uma finura menor que o segundo (Tabela 4). Em tese deveria ocorrer o oposto, uma redução na água de consistência à medida que se aumentava o percentual de calcário. Atribui-se este comportamento à distribuição das partículas do calcário,

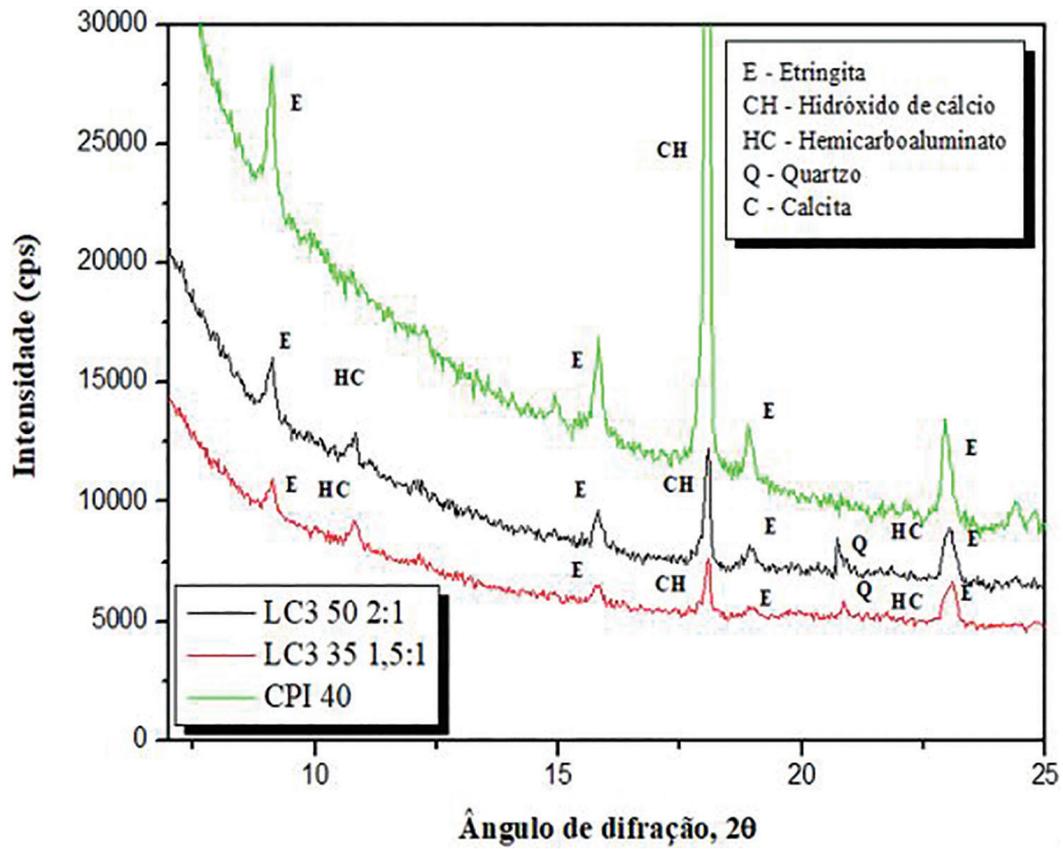


Figura 5: Difratoograma de raios-X pastas hidratadas ao 1 dia.

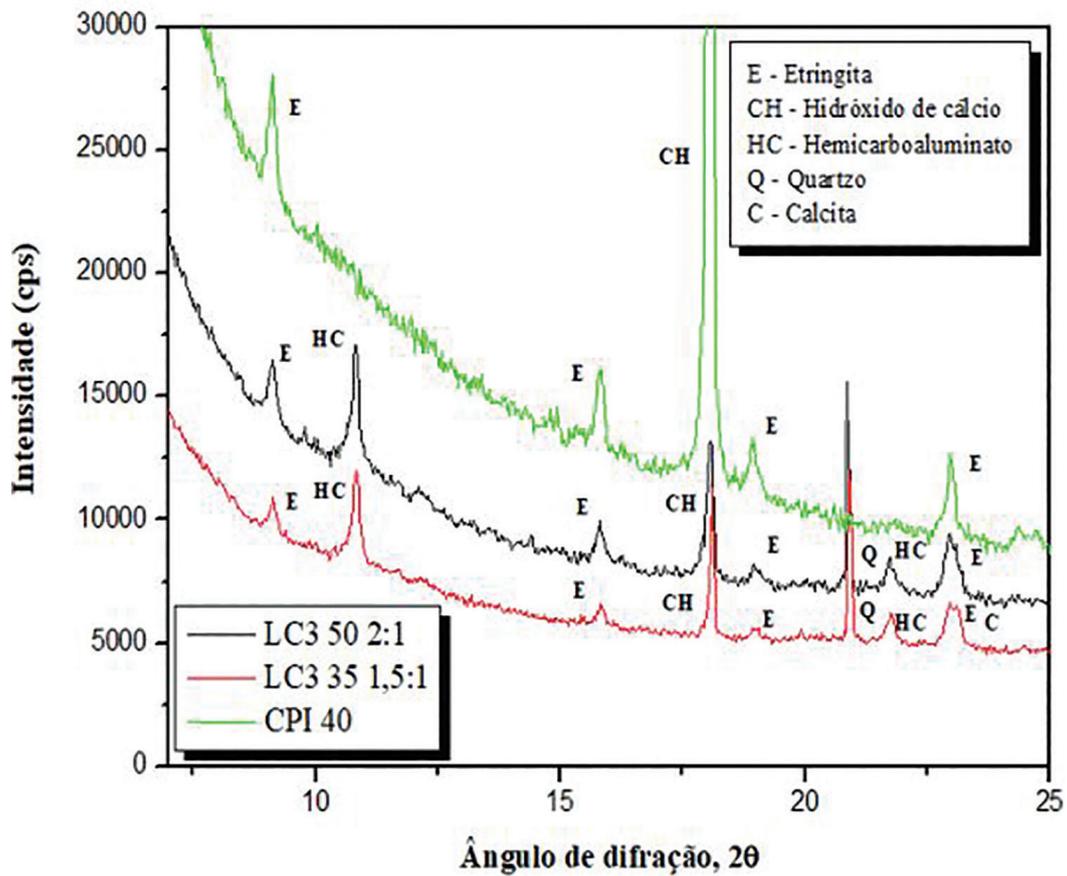


Figura 6: Difratoograma de raios-X pastas hidratadas aos 3 dias.

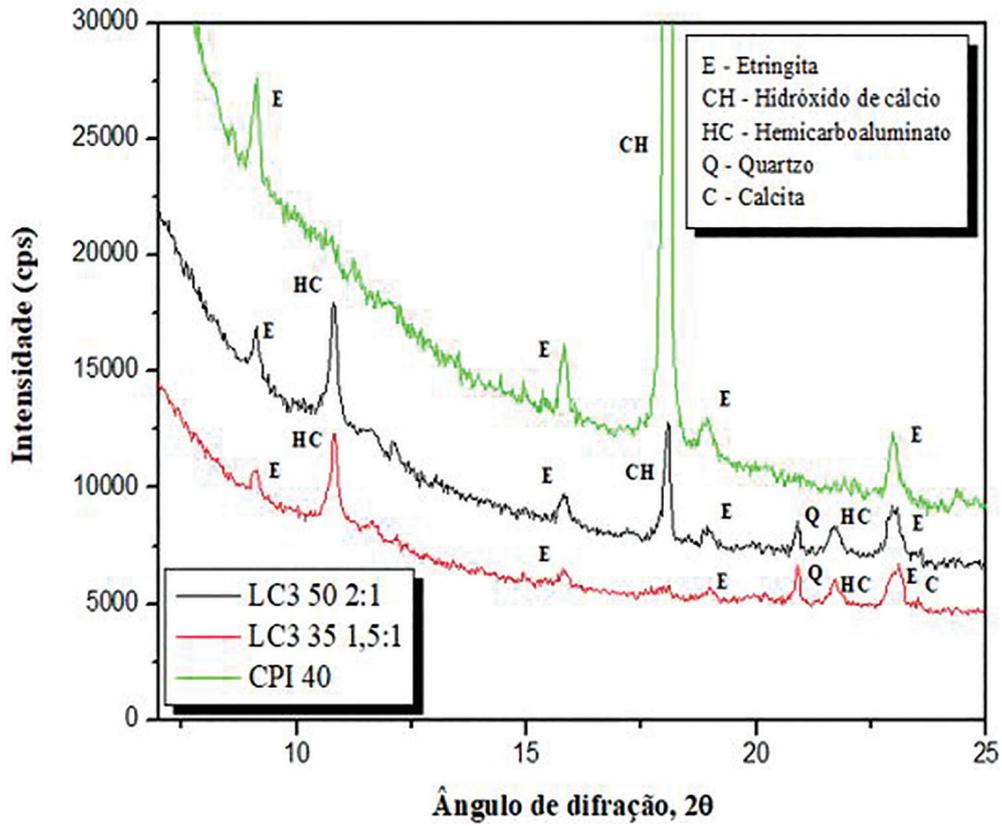


Figura 7: Difratoograma de raios-X pastas hidratadas aos 7 dias.

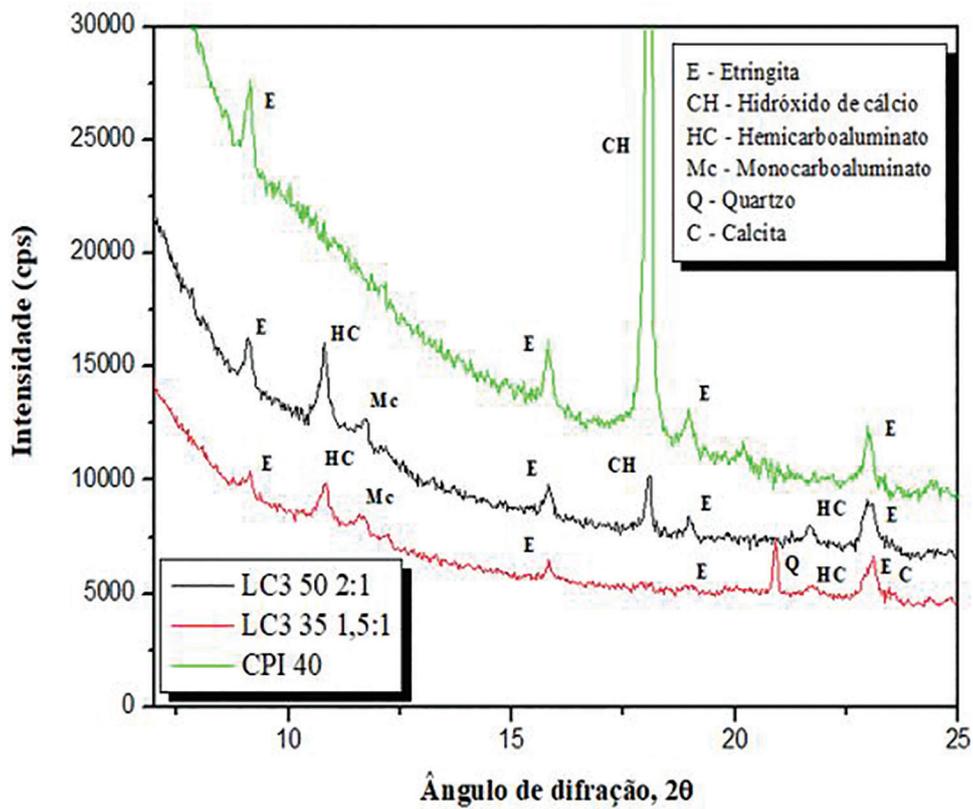


Figura 8: Difratoograma de raios-X pastas hidratadas aos 28 dias.

que está uniforme (Figura 4), ocasionando vazios e prejudicando o entrosamento dos grãos que prejudica o comportamento reológico da pasta, apesar de partículas mais grossas que a MC.

Em relação aos tempos de pega, o principal responsável pela aceleração da hidratação do cimento LC³ foi o MC. Neste caso, a aceleração não se deve a presença de aluminatos na composição, mas sim à finura das partículas do mesmo. O MC através do efeito físico de nucleação promove a aceleração da hidratação do C₃S porque suas partículas atuam como ponto de nucleação para formação de hidratos [40–43]. À medida que o C₃S hidrata, gera C-S-H que absorve sulfatos, antecipando a dissolução do C₃A e a formação de etringita. Como o calcário é ligeiramente mais grosso que o cimento CP I 40, sua incorporação tende a estender o tempo de pega porque não exerce o efeito filer de forma tão pronunciada quanto o MC. Por esta razão que as misturas de LC³ com maior teor de calcário, no caso aquela com proporção 1:1 (MC:calcário), independentemente do teor de substituição do LC³, 45% (LC³ 50) ou 60% (LC³ 35), apresentaram tempos de pega maiores e mais próximos dos cimentos CP I e CP II F, o que é um aspecto positivo, conforme mostrado na Figura 9, dos tempos de pega normalizados em função do CP I. Uma alternativa para os demais LC³, com maior incorporação de MC (2:1 e

Tabela 5: Água de consistência e tempos de pega inicial e final.

AMOSTRA	ÁGUA DE CONSISTÊNCIA NORMAL (%)	TEMPO DE ÍNICIO DE PEGA (min.)	TEMPO DE FIM DE PEGA (min.)
NBR 11578	–	≥60	≤600
CP I 40	27,8	180	240
CP II F 40	32,0	200	255
LC ³ 50 2:1	39,0	110	185
LC ³ 50 1,5:1	39,2	155	210
LC ³ 50 1:1	39,4	195	250
LC ³ 35 2:1	47,8	90	170
LC ³ 35 1,5:1	48,0	125	200
LC ³ 50 1:1	48,2	180	230

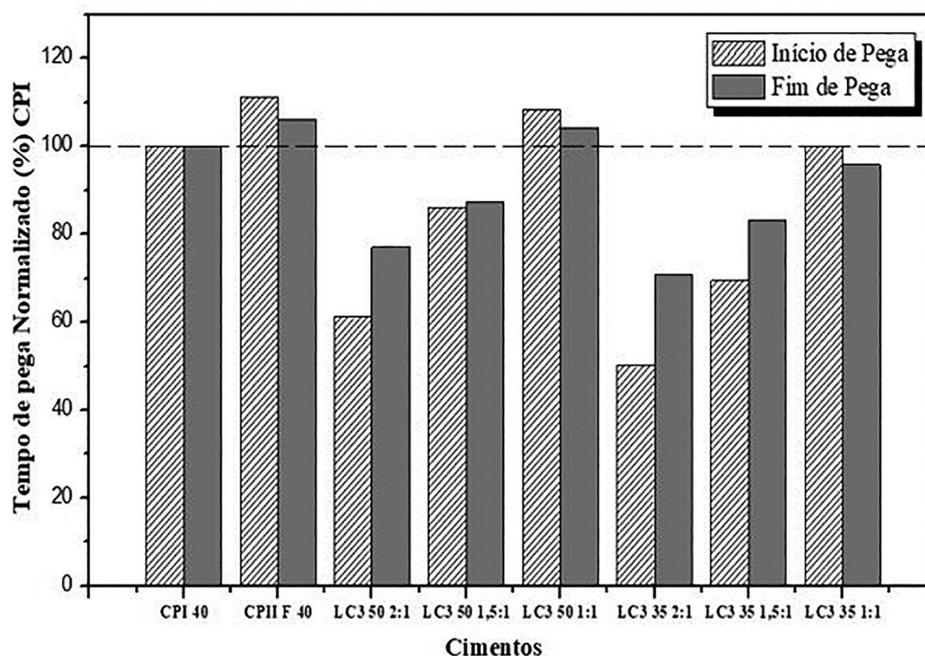


Figura 9: Tempos de início e fim de pega.

1,5:1), seria reduzir a finura das partículas e aumentar o teor de gipsita. Contudo, é necessário avaliar os efeitos deste aumento de gipsita nas propriedades mecânicas do LC³.

A incorporação complementar de gipsita aos LC³, conforme comentado no item 2.2, de modo que contivessem cerca de 5% de gipsita para evitar a sub-sulfatação, surtiu efeito nas pastas com maiores incorporações de calcário, independentemente do percentual de substituição do clínquer, no caso os LC³ 50 (1:1) e LC³ 35 (1:1). Os tempos de pega inicial e final destes cimentos foram próximos dos obtidos com os cimentos referência o comum (CP I) e o composto (CP II F). No caso dos demais cimentos LC³, com maiores percentuais de incorporação de argila calcinada, são necessários estudos mais aprofundados para prolongar os tempos de pega e desse modo viabilizar o emprego em concretos e argamassas.

3.2.4. Demanda de aditivo superplastificante

Castro e Pandolfelli [44] alertam para o aumento considerável da demanda de água em misturas contendo adições minerais e consequente redução de resistência mecânica dos sistemas. Esta afirmação corrobora com os ensaios realizados nesta pesquisa, nos quais, foi identificada uma perda de trabalhabilidade em função da implementação das adições minerais. No entanto, para que não houvesse redução da resistência mecânica das argamassas em função do aumento da relação água/aglomerante, foi necessária a utilização do aditivo superplastificante nas misturas produzidas, para que dessa forma, fosse obtido um espalhamento semelhante aquele atingido pela mistura de referência, conforme estabelece a ABNT NBR 5752 [45], mantendo-se constante a relação água/aglomerante. Na Tabela 6 estão mostrados os percentuais de superplastificante adicionados em cada argamassa produzida e os respectivos espalhamentos.

De acordo com VIZCAÍNO ANDRÉS *et al.* [14], entende-se que a necessidade de aditivo à base de policarboxilato ocorre em função da alta finura e da área superficial específica das adições minerais utilizadas, e também do teor de substituição aplicado em cada mistura. Segundo SENFF [46], quanto menor o diâmetro da partícula, maior será a dosagem de superplastificante para obter uma determinada trabalhabilidade.

Corroborando com as afirmações de VIZCAÍNO ANDRÉS *et al.* [14] e SENFF [46], para as argamassas produzidas neste trabalho, a quantidade de aditivo policarboxilato utilizado teve sua dosagem aumentada à medida que o teor de substituição se tornou maior. Em função da elevada finura e área superficial específica destas adições, a dosagem do aditivo policarboxilato foi excessiva, ultrapassando a incorporação máxima de 1,2% em relação à massa de cimento mais adições, recomendada pelo fabricante do produto. Vale ressaltar que a dosagem elevada do aditivo pode reduzir a resistência inicial das argamassas e de concretos em função do retardo na hidratação do cimento.

Outro aspecto observado foi que à medida que se aumenta a quantidade de filer calcário na mistura de LC³, independentemente do percentual de substituição de clínquer (45% ou 60%), ocorre uma maior demanda de aditivo, apesar deste ter uma finura menor que o MC o que proporcionou aos cimentos com mais filer calcário uma ASE_{Blaine} menor. Assim como foi observado para a água de consistência, a distribuição granulométrica mais uniforme das partículas do calcário não proporcionou bom empacotamento das partículas da mistura, ocasionando vazios e prejudicando o entrosamento dos grãos, o que resultou em uma maior quantidade de aditivo

Tabela 6: Dosagem de aditivo superplastificante e espalhamentos obtidos.

AMOSTRA	ESPALHAMENTO (mm)	ADITIVO SUPERPLASTIFICANTE (%)*
CP I 40	215,00	–
CP II F 40	205,00	–
LC ³ 50 2:1	215,00	1,602
LC ³ 50 1,5:1	205,00	1,683
LC ³ 50 1:1	200,00	1,923
LC ³ 35 2:1	220,00	2,403
LC ³ 35 1,5:1	225,00	2,564
LC ³ 50 1:1	200,00	2,644

* em relação à massa de cimento.

superplastificante necessária para a maior dispersão das partículas. Comportamento semelhante foi observado para cimentos Portland com filer calcário [47].

3.2.5. Resistência à compressão

Os resultados de resistência à compressão das oito argamassas para as idades de 1, 3, 7, 28 e 91 dias das oito argamassas são mostradas na Figura 10. As Figuras 11 e 12 mostram as resistências normalizadas em relação às argamassas com CP I e CP II F, respectivamente.

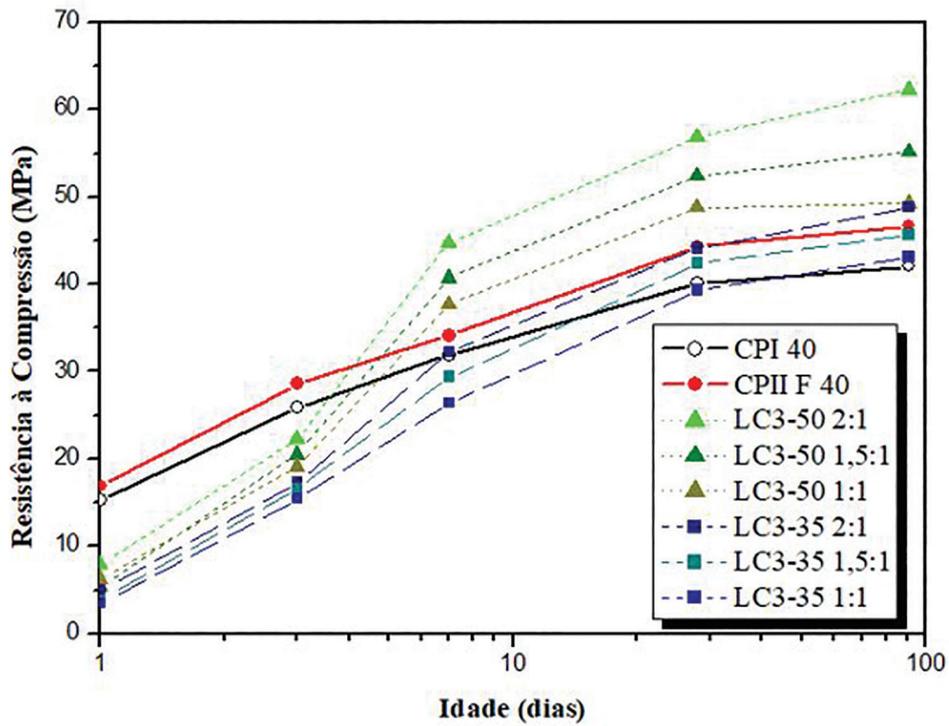


Figura 10: Desenvolvimento de resistência à compressão para diversas idades.

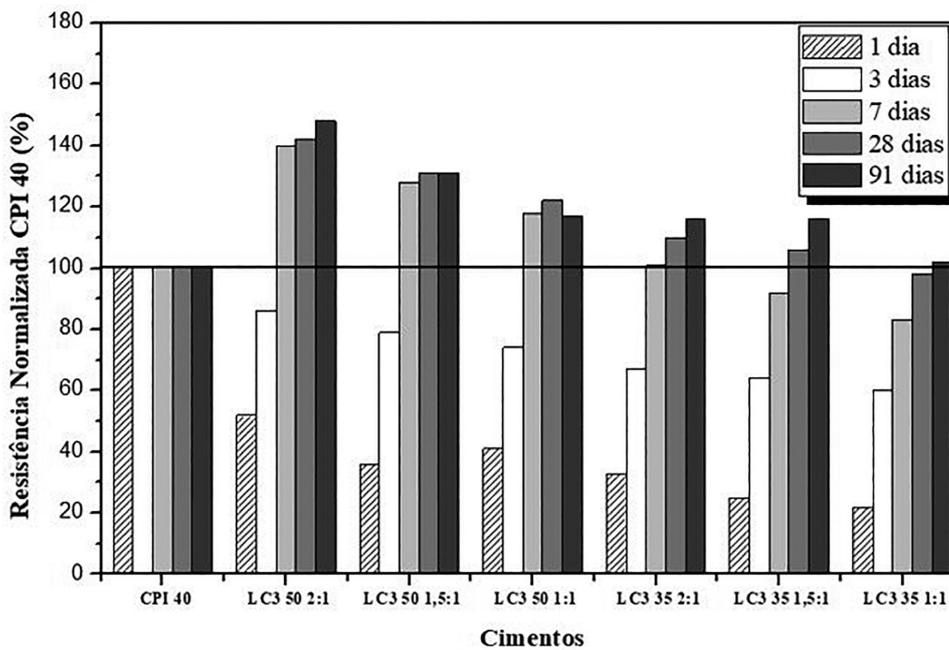


Figura 11: Resistências normalizadas em relação ao CPI 40.

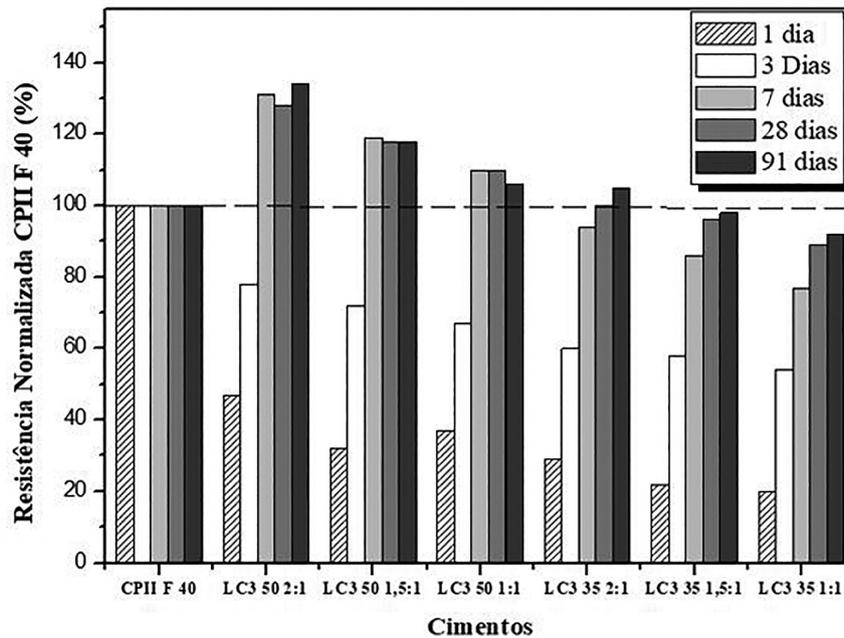


Figura 12: Resistência normalizada em relação ao CP II F 40.

Os cimentos LC³ 50, independentemente da proporção entre MC e calcário, apresentaram resistências superiores aos cimentos referência, o comum (CP I) e composto (CP II F), a partir dos 7 dias de idade. Esta característica é importante para aceitação destes cimentos pelo mercado da Construção Civil, que demanda resistências iniciais elevadas com intuito de aumento na produtividade. Dependendo da proporção entre MC e calcário, a superioridade variou de 18 a 40% em relação ao CP I e de 10 a 31% em comparação ao CP II F. Essas diferenças tiveram um ligeiro aumento em para 91 dias de idade (Figura 10). O LC³ 50 (2:1), como era esperado, foi o que apresentou as maiores resistências à compressão devido à proporção de MC: calcário ser a ideal do ponto de vista estequiométrico para formar monocarboaluminatos e C-A-S-H em maiores quantidades. Entretanto, vale ressaltar o desempenho do LC³ 50 (1:1), com maior quantidade de calcário na mistura (22,5%) e menor percentual de material calcinado tanto de clínquer quanto de MC, também apresentou resistências superiores aos cimentos de referência já aos 7 dias de idade (Figuras 10 a 12). A alta concentração de caulinita (97%) no CF propiciou a produção de uma MC de alta reatividade, fase responsável pela atividade pozolânica das argilas calcinadas, permitindo que incorporações de calcário acima do cálculo estequiométrico ideal não prejudicassem as resistências iniciais e finais, que foram de 38 MPa aos 7 dias e de 49 MPa aos 28 dias, bastante satisfatórias para o emprego no segmento da cadeia da construção que industrializa de produção do concreto e argamassa. Como este segmento representa em termos percentuais cerca de 25 a 30% do mercado da Construção Civil, a substituição do cimento composto com filer calcário pelo LC³ 50 (1:1) poderá contribuir de maneira substancial para redução da pegada de carbono da indústria de cimento.

Os LC³ 35, por apresentarem percentuais elevados de substituição de clínquer (60%), não apresentaram resistências mecânicas iniciais que ultrapasassem às obtidas com os cimentos referência, mas não foram desprezíveis. Aos 7 dias, dependendo da proporção MC:calcário, as $f_{c,7}$ ficaram entre 83 e 101% do $f_{c,28}$ (Figura 10). Cabe citar o LC³ 35 (2:1), que com a proporção estequiométrica ideal entre MC e calcário e 60% de substituição de clínquer, superou já aos 7 dias a do cimento Portland comum (Figura 11) e aos 28 dias igualou o patamar de resistência do CP II F, superando-o aos 91 dias (Figura 12).

Os demais LC³ 35, com proporções MC:calcário inferiores ao ideal estequiométrico (1,5:1 e 1:1), apresentaram aos 28 dias resistências inferiores à do cimento composto CP II F, mas superiores aos 91 dias (Figura 12). Os ganhos de resistências foram mais expressivos para as idades mais avançadas, alcançando entre 39 e 42 MPa aos 28 dias e 43 e 49 MPa aos 91 dias. Estes LC³ 35 poderiam ser perfeitamente empregados no segmento de cimento ensacado, o de autoconstrução ou construção informal, que representa cerca de 70–75% do mercado nacional, destinado à produção de concretos e argamassas em obras e canteiros de pequeno porte, onde geralmente não há conhecimento e equipamentos especializados (autoconstrução), nem controle de variabilidade e otimização de dosagem. Outra característica bastante relevante deste segmento é o emprego de cimento em consumos maiores do que se produzidos em instalações industriais. Enquanto no segmento industrial são empregadas dosagens entre 260 e 320 kg/m³, nas pequenas obras, que representam os maiores volumes, o consumo

médio é de 350 kg/m³ [45]. O emprego do LC³ 35 (1:1) poderia mitigar significativamente as emissões CO₂, visto seu baixo teor de clínquer e o maior percentual de calcário incorporado (30%). Estima-se, com base nos dados fornecidos pelo Sindicato Nacional da Indústria do Cimento no Relatório “RoadMap Tecnológico do Cimento” que esta substituição poderia representar uma mitigação de 43 Mt até 2050 na hipótese de sua aplicação [48].

De modo geral, os cimentos LC³ apresentaram um desenvolvimento rápido de resistência até o sétimo dia. Após isto, houve um crescimento mais lento e progressivo de resistência até os 91 dias (Figura 10). Já nos cimentos Portland comum (CP I) e composto com filer calcário (CP II F), a maior evolução de resistência ocorreu até os 3 dias, sendo mais lento até os 28 dias. E praticamente sem acréscimos significativos aos 91 dias. Nos espectros de raios-X das pastas hidratadas constata-se a reação rápida do MC com a calcita e a portlandita até os 7 dias de idade, com o aumento de intensidade do pico do Hc e a redução e/ou eliminação da portlandita no LC³ 35 (1,5:1) (Figuras 5 a 8). Nos LC³ 50, com 45% de substituição de clínquer, este intenso efeito pozolânico da MC e sua aceleração da hidratação do C₃S se sobrepuseram ao efeito de diluição de cimento. A alta reatividade da metacaulinita, decorrente da elevada concentração de caulinita no CF, foi responsável por esta superação já aos 7 dias de idade. Nos cimentos LC³ 35, com substituição de 60% de clínquer, a alta reatividade da MC não foi suficiente para superar o efeito de diluição do cimento, a ponto de proporcionar resistências iniciais aos 7 dias superiores aos dos cimentos comerciais.

4. CONCLUSÕES

O trabalho teve como objetivo avaliar a viabilidade técnica de novas misturas de cimentos de argila calcinada e calcário a partir do resíduo caulínítico não processado, o caulim *flint*, de modo a alcançar percentuais menores de incorporação de materiais calcinados, com redução de clínquer superior a 50% e relações caulim calcinado/calcário inferiores a 2. O emprego do caulim *flint* com vistas à produção de cimentos de baixo carbono mostrou forte potencial para alcançar as metas estabelecidas à indústria de cimento nacional na mitigação do aquecimento global e, em específico, para a realidade da Amazônia, diante de um cenário de indisponibilidade de adições minerais como a EAF e a CV. A partir dos resultados obtidos nesta pesquisa, destacaram-se as seguintes conclusões:

O caulim *flint* é constituído por alta concentração de caulinita de alto grau de defeitos, com partículas extremamente finas. Ao ser calcinado à 800° C, houve praticamente uma completa desidroxilação da caulinita e uma acentuada aglomeração das partículas. Estes dois aspectos foram considerados positivos em termos de produção do metacaulim. No primeiro caso, houve uma praticamente uma completa desidroxilação da caulinita por causa do alto grau de desordem cristalina do argilomineral, permitindo o aproveitamento máximo da reatividade que a matéria prima tem a proporcionar à pozolana. Quanto à aglomeração excessiva, este aspecto permitirá que a granulometria seja controlada de modo que o metacaulim não apresente finura excessiva como ocorreu no experimento. E com isto, os efeitos negativos decorrentes destas características como maiores demanda de água, retração e fluência sejam reduzidos;

Os cimentos com incorporação de MC-calcário, independentemente da proporção entre si, apresentaram ASE_{Blaine} bastante elevadas. Quanto maior o teor de incorporação da mistura MC-calcário, maiores as áreas superficiais. E quanto menor a proporção MC-calcário, menor a área superficial específica. As novas misturas, com percentuais maiores de calcário em relação ao MC, resultaram em ASE_{Blaine} menores e passíveis de serem empregadas em escala industrial, algo entre 5600 e 6400 cm²/g;

Os cimentos com relações MC-calcário inferiores a 2 apresentaram os maiores valores de água de consistência e de aditivo superplastificante, apesar do calcário ter uma finura menor que o MC. Para os cimentos do grupo LC³ 35, com incorporação de 60% da mistura de MC-calcário, foram observadas demandas de água e de aditivo superplastificante maiores em relação ao grupo LC³ 50, cujo percentual de substituição de clínquer foi de 45%. A maior demanda de água e de aditivo, à medida que seu aumentou o percentual de calcário, foi atribuída à distribuição uniforme de suas partículas, que prejudica a reologia da pasta, apesar das partículas do calcário serem mais grossas que as do MC;

Com relação ao tempo de pega, ambos os grupos de LC³ apresentaram tempos de pega inicial e final inferiores aos CP I e CP II F, mas ainda dentro dos limites normativos. Isto se deve ao efeito de aceleração das reações de hidratação do cimento causadas tanto pelo MC quanto pelo calcário. Entretanto, quanto maior o teor de incorporação destas adições minerais, no caso dos LC³ 35, os tempos de pega foram ainda menores. Nas misturas com relações MC-calcário inferiores a 2, com maior incorporação de calcário, houve uma tendência de extensão dos tempos de pega tanto inicial quanto final porque sua finura é menor que a do MC, com valores mais próximos aos dos cimentos CP I e CP II F, o que foi uma característica positiva das novas misturas;

Nos cimentos LC³ 50 com 45% de substituição de clínquer, independentemente da proporção MC e calcário, tanto as resistências iniciais quanto as finais foram superiores às dos cimentos de referência (CP I e

CP II F). O cimento LC³ 50 (2:1) foi o que apresentou os maiores valores de resistências à compressão a partir dos 7 dias de idade devido a proporção de MC:calcário ser a ideal do ponto de vista estequiométrico para formar monocarboaluminatos e C-A-S-H em maiores quantidades. Entretanto, os desempenhos dos LC³ 50 com relação MC/calcário inferiores a 2 (1,5:1 e 1:1), com maiores quantidades de calcário na mistura e menor percentual de material calcinado tanto de clínquer quanto de MC, também apresentaram resistências superiores aos cimentos de referência já aos 7 dias de idade;

Os cimentos LC³ 35 em razão dos percentuais elevados de substituição de clínquer (60%), não apresentaram resistências mecânicas iniciais que ultrapassassem às obtidas com os cimentos comum e composto, mas não foram desprezíveis. Para o LC³ 35 (2:1), com composição estequiométrica ideal entre MC e calcário, mas com 60% de substituição de clínquer, as resistências à compressão aos 7 dias já foram superiores à do cimento Portland comum aos 28 dias e iguais a do CP II F, superando-os aos 91 dias. Quanto aos demais LC³ 35, com proporções MC:calcário inferiores ao ideal estequiométrico (1,5:1 e 1:1), estes apresentaram aos 28 dias resistências inferiores à do cimento composto CP II F, mas superiores aos 91 dias, alcançando patamares de resistências entre 39 e 49 MPa;

De modo geral, os cimentos LC³ de ambos os grupos estudados apresentaram resistências à compressão muito elevadas, na maioria dos casos, superiores aos cimentos CP I e CP II F. O excelente desempenho em termos de resistência mecânica das novas misturas de LC³ se deve a alta reatividade do MC produzido a partir do caulim *flint*, um resíduo não processado da indústria de mineração do Estado do Pará. As características peculiares do caulim *flint* propiciaram a produção de uma MC de alta reatividade, que possibilitou incorporações de calcário acima do cálculo estequiométrico ideal não prejudicassem as resistências iniciais e finais;

Os resultados obtidos neste trabalho diferem do que é recomendado e pesquisado exaustivamente no âmbito internacional, o que se configura como um aspecto extremamente positivo, pois vislumbra a possibilidade de emprego de maior quantidade de calcário no cimento, menores incorporações de clínquer e de MC, trazendo benefícios relacionados não somente aos aspectos ambientais, como também de investimento em equipamentos, logística, redução na quantidade de combustível e de argila calcinada e, por fim, atenuação dos custos de produção. Entretanto, estudos mais aprofundados sobre a reologia e a finura destes cimentos são necessários, pois neste trabalho foram observadas excessivas demandas de água (água de consistência) e de aditivo superplastificante, além de reduções significativas no tempo de pega para algumas composições. Também são imprescindíveis estudos de sua viabilidade econômica tendo em vista a necessidade de se calcinar a argila e da distância dos depósitos à fábrica de cimento. Devem ser levados em consideração diversos aspectos como a distância e qualidade das matérias primas e, principalmente, a sinergia do emprego destes tipos de cimentos com as diferentes ações relacionadas à eficiência energética e ao emprego de combustíveis fósseis, que podem até inviabilizar, ou colocar restrições de matérias primas, ou até mesmo torná-los menos atrativos.

5. AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal do Pará – UFPA e ao PPGAU Programa de Pós Graduação em Arquitetura e Urbanismo pela infraestrutura e disponibilização dos laboratórios.

6. BIBLIOGRAFIA

- [1] ROBBIE, M.A., “Global CO₂ emissions from cement production, 1928–2018”, *Earth System Science Data*, v. 11, n. 4, pp. 1675–1710, 2019. <https://doi.org/10.5194/essd-2019-152>.
- [2] EUROPEAN CEMENT ASSOCIATION – CEMBUREAU. *Activity Report 2015*, 2016. https://cembureau.eu/media/mjemv25n/2015activityreport_cembureau.pdf.
- [3] TAYLOR, M., TAM, C., GIELEN, D., “Energy efficiency and CO₂ emissions from the global cement industry”, In: *Energy Efficiency and CO₂ Emission Reduction Potentials and Policies in the Cement Industry*. Paris, 2006.
- [4] WORLD BUSINESS COUNCIL FOR SUSTAINABLE DEVELOPMENT, INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. *Cement Technology Roadmap 2009 – Carbon Emissions Reductions up to 2050*, 2009. <https://cement.mineralproducts.org/documents/wbcd-ia-20cement%20roadmap%202009.pdf>.
- [5] MCLELLAN, B.C., WILLIAMS, R.P., LAY, J., *et al.*, “Costs and carbon emissions for geopolymer pastes in comparison to ordinary Portland cement”, *Journal of Cleaner Production*, v. 19, n. 9–10, pp. 1080–1090, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2011.02.010>.
- [6] WASSERMANN, R., KATZ, A., BENTUR, A., “Minimum cement content requirements: a must or a myth?”, *Materials and Structures*, v. 42, n. 7, pp. 973–982, 2009. <https://doi.org/10.1617/s11527-008-9436-0>.
- [7] HABERT, G., LACAILLERIE, J.D.E., ROUSSEL, N., “An environmental evaluation of geopolymer based concrete production”, *Journal of Cleaner Production*, v. 19, n. 11, pp. 1229–1238, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2011.03.012>.

- [8] SNELLINGS, R., “Assessing, understanding and unlocking supplementary cementitious materials”, *RILEM Technical Letters*, v. 1, pp. 50–55, 2016. <https://doi.org/10.21809/rilemtechlett.2016.12>.
- [9] TSIVILIS, S., TSANTILAS, J., KAKALI, G., *et al.*, “The permeability of Portland limestone cement concrete”, *Cement and Concrete Research*, v. 33, n. 9, pp. 1465–1471, 2003.
- [10] MATSCHEI, T., LOTHENBACH, B., GLASSER, F.P., “The role of calcium carbonate in cement hydration”, *Cement and Concrete Research*, v. 37, n. 4, pp. 551–558, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2006.10.013>.
- [11] SCHMIDT, T., LOTHENBACH, B., ROMER, M., *et al.*, “A thermodynamic and experimental study of the conditions of thaumasite formation”, *Cement and Concrete Research*, v. 38, n. 3, pp. 337–349, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.11.003>.
- [12] LOTHENBACH, B., LE SAOUT, G., GALLUCCI, E., *et al.*, “Influence of limestone on the hydration of Portland cements”, *Cement and Concrete Research*, v. 38, n. 6, pp. 848–860, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2008.01.002>.
- [13] SANCHEZ, S.B., FAVIER, A., ROSA, E.R., *et al.*, “Assessing the environmental and economic potential of Limestone Calcined Clay Cement in Cuba”, *Journal of Cleaner Production*, v. 124, pp. 361–369, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.02.125>.
- [14] VIZCAÍNO-ANDRÉS, L.M., SÁNCHEZ-BERRIEL, S., DAMAS-CARRERA, S., *et al.*, “Industrial trial to produce a low clinker, low carbon cement”, *Materials and Construction*, v. 65, n. 317, e045, 2015. <http://dx.doi.org/10.3989/mc.2015.00614>.
- [15] BISHNOI, S., MAITY, S., AMIT, M., *et al.*, “Pilot scale manufacture of limestone Calcined clay cement”, *The Indian experience*, v. 88, n. 6, pp. 22–28, 2014.
- [16] ANTONI, M., ROSSEN, J., MARTIRENA, F., *et al.*, “Cement substitution by a combination of metakaolin and limestone”, *Cement and Concrete Research*, v. 42, n. 12, pp. 1579–1589, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2012.09.006>.
- [17] DHANDAPANI, Y., SANTHANAM, M., “Assessment of pore structure evolution in the limestone calcined clay cementitious system and its implications for performance”, *Cement and Concrete Composites*, v. 84, pp. 36–47, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2017.08.012>.
- [18] BISHNOI, S., EMMANUEL, A.C., HARSHVARDHAN, “Field and laboratory experience on the efficient and durable mixture design of concretes using limestone calcined clay cement”, *Indian Concrete Journal*, v. 94, n. 2, pp. 46–52, 2020.
- [19] YU, J., WU, H.L., LEUNG, C.K.Y., “Feasibility of using ultrahigh-volume limestone-calcined clay blend to develop sustainable medium-strength Engineered Cementitious Composites (ECC)”, *Journal of Cleaner Production*, v. 262, 121343, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121343>.
- [20] DHANDAPANI, Y., SANTHANAM, M., GETTU, R., *et al.*, “Perspectives on blended cementitious systems with calcined clay-limestone combination for sustainable low carbon cement transition”, *Indian Concrete Journal*, v. 94, n. 2, pp. 31–45, 2020.
- [21] MARAGHECHI H., AVET, F., WONG, H., *et al.*, “Performance of Limestone Calcined Clay Cement (LC³) with various kaolinite contents with respect to chloride transport”, *Materials and Structures*, v. 51, n. 5, 125, pp. 1–17, 2018. <https://doi.org/10.1617/s11527-018-1255-3>.
- [22] SCRIVENER, K.L., “Calcined clay limestone cements (LC³)”, *Cement and Concrete Research*, v. 114, pp. 49–56, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.08.017>.
- [23] CANCIO DÍAZ, Y., SÁNCHEZ BERRIEL, S., HEIERLI, U., *et al.*, “Limestone calcined clay cement as a low-carbon solution to meet expanding cement demand in emerging economies”, *Development Engineering*, v. 2, pp. 82–91, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.deveng.2017.06.001>.
- [24] SAAD, M., ANDRADE, W.P., PAULON, V.A., “Properties of mass concrete containing an active pozzolan made from clay”, *Concrete International*, v. 4, n. 7, pp. 59–65, 1982.
- [25] BARATA, M., *Aproveitamento dos resíduos caulínicos das indústrias de beneficiamento de caulim da região amazônica como matéria-prima para fabricação de um material de construção*. Tese (Doutorado em Geologia e Geoquímica), Universidade Federal do Pará, Belém, 2007.
- [26] AVET, F., SCRIVENER, K.L., “Investigation of the calcined kaolinite content on the hydration of Limestone Calcined Clay Cement (LC³)”, *Cement and Concrete Research*, v. 107, pp. 124–135, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.02.016>.
- [27] LOUGH BROUGH, R., “Kaolin producer more upmarket”, *Industrial Minerals*, n. 313, pp. 51–69, 1993.
- [28] KENDALL, A., “Brazil: dancing to a new tone”, *Industrial Minerals*, n. 350, pp. 21–38, 1996.

- [29] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). *Cimento Portland e outros materiais em pó – Determinação da massa específica. NBR 16.605*. Rio de Janeiro: ABNT, 2017.
- [30] LIMA, J.M., *Estudo de aproveitamento do resíduo do beneficiamento de caulim como matéria prima na produção de pozolanas para cimentos compostos e pozolânicos*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil), Universidade Federal do Pará, Belém, 2004.
- [31] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). *Cimento Portland – Determinação da finura pelo método de permeabilidade ao ar (Método de Blaine). NBR 16.372*. Rio de Janeiro: ABNT, 2015.
- [32] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). *Cimento Portland – Determinação da pasta de consistência normal. NBR 16606*. Rio de Janeiro: ABNT, 2018.
- [33] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). *Cimento Portland – Determinação dos tempos de pega. NBR 16607*. Rio de Janeiro: ABNT, 2018.
- [34] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). *Cimento Portland – Determinação da resistência à compressão. NBR 7215*. Rio de Janeiro: ABNT, 2019.
- [35] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). *Cimento Portland – Requisitos. NBR 16697*. Rio de Janeiro: ABNT, 2018.
- [36] BRIDSON, D., DAVIES, T.W., HARRISON, P., “Properties of Flash-Calcined Kaolinite”, *Clays and Clay Minerals*, v. 33, n. 3, p. 258–260, 1985.
- [37] CYR, M., LAWRENCE, P., RINGOT, E., “Mineral admixtures in mortars: quantification of the physical effects of inert materials on short-term hydration”, *Cement and Concrete Research*, v. 35, n. 4, pp. 719–730, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.05.030>.
- [38] DAL MOLIN, D.C.C., “Adições minerais”, In: Isaia, G.C. (org), *Concreto: ciência e tecnologia*. São Paulo: IBRACON, 2011.
- [39] VIZCAÍNO, L.M., MATHIEU, G.A., ADRIAN A.D., *et al.*, “Effect of fineness in clinker-calcined clays-limestone cements”, *Advances in Cement Research*, v. 27, n. 9, pp. 546–556, 2015.
- [40] WILD, S., KHATIB, J.M., JONES, A., “Relative strength, pozzolanic activity and cement hydration in superplasticised metakaolin concrete”, *Cement and Concrete Research*, v. 26, n. 10, p. 1537–1544, 1996. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(96\)00148-2](https://doi.org/10.1016/0008-8846(96)00148-2).
- [41] FRIAS, M., ROJAS, M.S., CABRERA, J., “The effect that the pozzolanic reaction of metakaolin has on the heat evolution in metakaolin-cement mortars”, *Cement and Concrete Research*, v. 30, n. 2, pp. 209–216, 2000. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(99\)00231-8](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(99)00231-8).
- [42] AMBROISE, J., MARTIN-CALLE, S., PÉRA, J., “Pozzolanic behavior of thermally activated kaolin”, In: *International Conference on Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete*, Istanbul, 1992.
- [43] ZUNINO, F., SCRIVENER, K.L., “Assessing the effect of calcite impurities in clay on optimal dehydroxylation parameters for enhanced reactivity”, In: *2nd International Conference on Calcined Clays for Sustainable Concrete*, Havana, 2017.
- [44] CASTRO, A.L., PANDOLFELLI, V.C., “Revisão: Conceitos de dispersão e empacotamento de partículas para a produção de concretos especiais aplicados na construção civil”. *Cerâmica*, v. 55, n. 333, pp. 18–32, 2009. <https://doi.org/10.1590/S0366-69132009000100003>.
- [45] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). *Materiais pozolânicos – Determinação do índice de desempenho com cimento Portland aos 28 dias. NBR 5752*. Rio de Janeiro: ABNT, 2014.
- [46] SENFF, L. *Efeito da adição de micro e nanos sílica no comportamento reológico e propriedades no estado endurecido de argamassas e pastas de cimento*. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009. 183p.
- [47] HAWKINGS, P., TENNIS, P., DETWILER, R., “The Use of Limestone in Portland cement: a State-of-the-Art Review”, Skokie: Portland Cement Association, 2003.
- [48] SINDICATO NACIONAL DAS INDÚSTRIAS DE CIMENTO, *Roadmap tecnológico do cimento: potencial de redução das emissões de carbono da indústria do cimento brasileira até 2050*. Rio de Janeiro: SNIC, 2019. 64 p.