

DÉLIO PORTO FASSONI

**CIMENTOS BELÍTICOS FABRICADOS COM RESÍDUOS
INDUSTRIAIS E SUAS PERSPECTIVAS DE APLICAÇÃO**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2018

**Ficha catalográfica preparada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Câmpus Viçosa**

T

F249c Fassoni, Délio Porto, 1959-
2018 Cimentos belíticos fabricados com resíduos industriais e
suas perspectivas de aplicação / Délio Porto Fassoni. – Viçosa,
MG, 2018.
xiii, 57 f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Orientador: Rita de Cássia Silva Sant Anna Alvarenga.
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa.
Inclui bibliografia.

1. Cimento. 2. Resíduos industriais. 3. Sustentabilidade.
4. Cimento romano. I. Universidade Federal de Viçosa.
Departamento de Engenharia Civil. Programa de Pós-Graduação
em Engenharia Civil. II. Título.


CDD 22. ed. 624.1833

DÉLIO PORTO FASSONI

CIMENTOS BELÍTICOS FABRICADOS COM RESÍDUOS INDUSTRIAIS E SUAS PERSPECTIVAS DE APLICAÇÃO

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

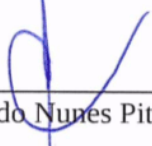
APROVADA: 29 de junho de 2018.



Diogo Silva de Oliveira




Reginaldo Carneiro da Silva



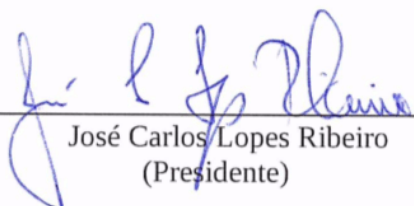
Heraldo Nunes Pitanga



Dalila Campos de Medeiros Fernandes



Leonardo Gonçalves Pedroti
(Coorientador)



José Carlos Lopes Ribeiro
(Presidente)

*Dedico este trabalho aos meus pais,
Deoclydes e Adair e às minhas netas,
Ana e Elisa.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por sua bênção constante e pela sabedoria com que concebeu a criação: “Há minas de onde se tira a prata, há lugares onde se refina o ouro. O ferro é tirado da terra, e das pedras se derrete o cobre. Os mineiros levam luz para debaixo da terra; eles exploram lugares profundos e ali, na escuridão, procuram minérios. Eles abrem os poços das minas. E trabalham na solidão, pendurados e balançando de um lado para outro. Por cima deles, a terra produz trigo e por baixo está toda rasgada e esmigalhada. As suas pedras contêm safiras, e no seu pó se encontra ouro. Os homens cavam as rochas mais duras e cortam as montanhas até o chão. Eles furam túneis nas pedras, com olhos abertos para tudo o que é precioso” (Livro de Jó, capítulo 28, versos 1 a 11).

Agradeço à minha família: pais, esposa, filhos, nora, genro e netas que me incentivaram. Aos demais familiares e amigos, pelo apoio e orações.

À Universidade Federal de Viçosa e ao Departamento de Engenharia Civil. À Professora Dr^a. Rita de Cássia Silva Sant’Anna Alvarenga, primeira incentivadora desta pesquisa. Ao Professor Dr. José Carlos Lopes Ribeiro e ao Professor Dr. Leonardo Gonçalves Pedroti, coorientadores. Aos demais professores do Programa de Pós Graduação em Engenharia Civil.

A José Carlos, técnico do Laboratório de Materiais de Construção (DEC/UFV). Aos estudantes de graduação bolsistas do programa de iniciação científica, Ellison, Beatryz, Victor Sanches, Fernanda pela ajuda na execução dos ensaios. Ao estudante do programa de pós Graduação Gustavo Emílio pela ajuda na execução dos ensaios de DRX.

À Indústria Brennand Cimentos pela realização de análises químicas e ao Anderson, que intermediou os contatos. Às indústrias que forneceram os resíduos para a pesquisa: Cenibra, Decolores e Polita.

*"Milhões de auroras, milhões de entardeceres, milhões de noites e de tardes que acabaram descolorando a fachada, escovando os muros e rebocando tudo com a massa do tempo: aquela pátina velha, preciosa e inimitável que é como o brasão nobiliárquico das edificações antigas e que recuso-me a destruir com uma reforma."
(Adriana Zarri, falando de sua velha casa, em *Un eremo non è un guscio di lumaca.*)*

SUMÁRIO

| | |
|--|-----|
| LISTA DE FIGURAS | vii |
| LISTA DE TABELAS | ix |
| RESUMO | x |
| ABSTRACT | xii |
| INTRODUÇÃO GERAL | 1 |
| 1. CONSIDERAÇÕES INICIAIS | 1 |
| 2. OBJETIVOS | 2 |
| 3. JUSTIFICATIVA | 3 |
| 4. ESTRUTURAÇÃO DO TRABALHO | 3 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 5 |
| CAPÍTULO 1 - OBTENÇÃO DE CIMENTOS BELÍTICOS A PARTIR DE MISTURAS DE LAMA DE GRANITO E DO RESÍDUO GRITS DA INDÚSTRIA DA CELULOSE | 6 |
| 1. INTRODUÇÃO | 6 |
| 2. MATERIAIS E MÉTODOS | 9 |
| 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO | 11 |
| 4. CONCLUSÕES | 18 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 20 |
| CAPÍTULO 2 - FABRICAÇÃO DE CIMENTO ROMANO POR MEIO DA CALCINAÇÃO DE MISTURAS DE LAMAS DE GRANITO E MÁRMORE... | 22 |
| 1. INTRODUÇÃO | 22 |
| 2. MATERIAIS E MÉTODOS | 25 |
| 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO | 27 |
| 4. CONCLUSÕES | 36 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 38 |
| CAPÍTULO 3 - PERSPECTIVAS DO USO DO CIMENTO ROMANO FABRICADO A PARTIR DE LAMAS DE ROCHAS EM ARGAMASSAS PARA OBRAS DE RESTAURO | 40 |
| 1. INTRODUÇÃO | 40 |
| 2. MATERIAIS E MÉTODOS | 44 |
| 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO | 50 |
| 4. CONCLUSÕES | 53 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 55 |
| CONCLUSÕES GERAIS | 56 |

| | |
|---|----|
| 1. CONSIDERAÇÕES FINAIS | 56 |
| 2. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS | 57 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1.1 – Forma dos grãos presentes na lama de granito | 8 |
| Figura 1.2 – Granito e grits secos usados nas misturas | 11 |
| Figura 1.3 – Curvas da análise TG-DTA da lama de granito e do grits | 12 |
| Figura 1.4 – Processo de produção dos cimentos belíticos | 14 |
| Figura 1.5 – Resistência média à compressão dos cimentos belíticos de acordo com a idade | 15 |
| Figura 1.6 – Perfis difratométricos do CB-1 e do CB-2 | 16 |
| Figura 1.7 – Perfil difratométrico do CB-1 hidratado | 17 |
| Figura 1.8 – Perfil difratométrico do CB-2 hidratado | 18 |
| Figura 2.1 – Fachada do edifício Palais Epstein, Vienna (1868-72), com reboco externo em argamassa de cimento Romano sem pintura e ornatos de peças cerâmicas | 23 |
| Figura 2.2 – Exemplos de ornatos moldados em cimento Romano para aplicação em restauro de edificação histórica | 24 |
| Figura 2.3 – Curvas fornecidas pela análise termogravimétrica da lama de granito e da lama de mármore | 28 |
| Figura 2.4 – Resíduos após a secagem das lamas | 29 |
| Figura 2.5 – Amassamento manual da mistura e moldagem dos blocos | 29 |
| Figura 2.6 – Retirada dos blocos do forno e fragmentação do cimento | 30 |
| Figura 2.7 – Perfis difratométricos do CR-1 e do CR-2 | 31 |
| Figura 2.8 – Perfil difratométrico do CR-3 | 32 |
| Figura 2.9 – Curva de variação da resistência média à compressão do cimento Romano com a idade | 33 |
| Figura 2.10 – Perfil difratométrico do CR-1 hidratado | 34 |
| Figura 2.11 – Perfis difratométricos do CR-2 e do CR-3 hidratados | 35 |
| Figura 3.1 – Fachada de edifício restaurada em cimento romano e friso em execução | 41 |
| Figura 3.2 – Argamassas de cal aplicadas em capeamentos de alvenarias e em preenchimento de vazios em parede | 43 |
| Figura 3.3 – Perfis difratométricos dos tipos de cimento Romano utilizados | 45 |
| Figura 3.4 – Montagem do ensaio de flexão de barras de argamassa | 47 |
| Figura 3.5 – Câmara de carbonatação | 48 |
| Figura 3.6 – Fluxograma do funcionamento da câmara de carbonatação | 48 |
| Figura 3.7 – Formas utilizadas na moldagem de corpos de prova e de barras | 49 |
| Figura 3.8 – Verificação da alcalinidade pela coloração do indicador fenolftaleína ... | 50 |

| | |
|---|----|
| Figura 3.9 – Resistência média à compressão de argamassas de cimento Romano ... | 50 |
| Figura 3.10 – Gráfico força deslocamento do ensaio de flexão argamassa | 52 |
| Figura 3.11 – Ensaio de resistência de aderência à tração | 53 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1.1 – Composição química dos resíduos em porcentagem de massa | 11 |
| Tabela 1.2 – Características dos cimentos belíticos obtidos..... | 14 |
| Tabela 2.1 – Composição química dos resíduos em porcentagem de massa..... | 27 |
| Tabela 2.2 – Características dos tipos de cimento Romano obtidos | 32 |
| Tabela 3.1 – Características dos tipos de cimento Romano empregados | 44 |
| Tabela 3.2 – Características dos traços de argamassas empregados..... | 45 |
| Tabela 3.3 – Resistência média à compressão das argamassas..... | 51 |
| Tabela 3.4 – Valores médios de módulo de elasticidade obtidos do ensaio de flexão.. | 52 |
| Tabela 3.5 – Resistência potencial de aderência à tração de ornatos moldados | 53 |

RESUMO

FASSONI, Délio Porto, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, junho de 2018. **Cimentos belíticos fabricados com resíduos industriais e suas perspectivas de aplicação.** Orientadora: Rita de Cássia Silva Sant'Anna Alvarenga. Coorientadores: José Carlos Lopes Ribeiro, Leonardo Gonçalves Pedroti e Carlos Alexandre Braz de Carvalho

O objetivo desta pesquisa foi a produção do cimento belítico a partir da lama de granito, gerada no beneficiamento de rochas ornamentais, e do grits, gerado na indústria da celulose, bem como a produção do cimento Romano (uma variante do cimento belítico) a partir de resíduos da indústria de rochas de granito e mármore. O cimento belítico possui como composto ativo a belita, ou silicato dicálcico, e pode ser produzido pela calcinação de misturas ricas em sílica e cálcio. Ainda não utilizados no Brasil, podem vir a ser uma alternativa de baixo impacto ambiental, pois são produzidos a uma temperatura inferior à do cimento Portland e sua fabricação, a partir de resíduos industriais, contribuirá para reduzir o acúmulo de resíduos em áreas de lançamento e a demanda por jazidas naturais de matéria-prima. Os resíduos foram combinados em duas relações molares de cálcio e silício, e as misturas foram calcinadas em temperaturas de 830°C a 950°C em um forno elétrico. Foram obtidos o Cimento Belítico CB-1 e o Cimento Belítico CB-2, e o Cimento Romano CR-1, Cimento Romano CR-2 e Cimento Romano CR-3. As lamas de granito e mármore e o grits foram submetidas previamente à análise de fluorescência de raio X (FRX) para verificação de sua composição química e à análise termogravimétrica (TG-DTA) para identificação da perda de massa desses resíduos em altas temperaturas. Por meio da análise de Difractometria de Raio X (DRX) constatou-se a presença da belita nos cimentos produzidos e a presença dos silicatos de cálcio hidratados nas pastas endurecidas. Determinaram-se a massa específica, a área específica, o tempo de pega, a expansibilidade, o teor de CaO total e a resistência à compressão em diferentes idades. Os resultados alcançados indicaram que o cimento belítico e o cimento Romano podem ser fabricados nas temperaturas utilizadas. Constatou-se que a relação molar Ca/Si, a temperatura e a condições de exaustão do CO₂ do forno influenciam as características dos cimentos. A partir disso, foram sugeridos ajustes no processo produtivo empregado a fim de aumentar a eficiência da formação da belita. A pesquisa também procurou identificar a possível utilização do cimento Romano, empregado largamente em restauração de edificações na Europa, em argamassas de restauro de edificações

históricas no Brasil. Utilizaram-se uma cal hidratada em pó comercial e dois tipos de cimento Romano previamente fabricados em laboratório a partir de lamas de rocha para o preparo de argamassas que foram submetidas a ensaios para obtenção da resistência à compressão, módulo de elasticidade e resistência de aderência à tração. Para servir de referência, foi utilizada uma argamassa mista no traço 1:2:9, submetida aos mesmos ensaios. A partir dos resultados, foram descritas as possíveis vantagens e limitações do emprego das argamassas de cimento Romano em obras de restauro de edificações históricas.

ABSTRACT

FASSONI, Délio Porto, D.Sc., Federal Universidade Federal de Viçosa, June, 2018. **Belite cements made from industrial waste and their application prospects.** Adviser: Rita de Cássia Silva Sant'Anna Alvarenga. Co-advisers: José Carlos Lopes Ribeiro, Leonardo Gonçalves Pedroti and Carlos Alexandre Braz de Carvalho.

The aim of this research was the production of belite cement from the granite sludge, generated in the processing of ornamental stones and grits in the pulp industry. Also, the production of Roman cement - a variant of belitic cement - from the waste of granite and marble rocks industry. Belite cement has belite (dicalcium silicate) as the active compound and can be produced from the calcination of mixtures rich in silica and calcium. Although not used in Brazil, they can be a feasible alternative with a low environmental impact, because they are produced at a lower temperature than Portland cement, can be produced from industrial waste rich in quartz and calcium carbonate, and also contribute to reduce the accumulation of waste in launch areas, and the demand for natural raw material deposits. Those residues were combined in two molar ratios of calcium and silicon. The mixtures were calcined at temperatures of 830°C to 950°C in an electric oven. Then, the CB-1 and CB-2 Belitic Cement, and the CR-1, CR-2 and the CR-3 Roman Cement were obtained. The granite and marble sludge and the grits were previously submitted to X-ray fluorescence analysis (FRX) to verify their chemical composition. Also, the thermogravimetric analysis (TG-DTA) as performed to identify the mass loss of those residues at high temperatures. The X-ray diffraction (XRD) analysis revealed the presence of belite in the cements produced and the hydrated calcium silicates in the hardened pastes. The specific mass, specific area, draw time, expandability, total CaO content and compressive strength at different ages were determined. The results indicate that belitic cement and Roman cement can be manufactured at those temperatures. It was found that the characteristics of the cements were influenced by the Ca/Si molar ratio, the production temperature and the CO₂ oven exhaust conditions. From that, adjustments were suggested for the employed production process in order to increase the efficiency of belite production. The research also sought to identify the possible use of Roman cement - extensively used in building restoration in Europe - in restoration mortars of historic buildings in Brazil. A hydrated lime mortar and two roman cement mortars were prepared. That roman cement was produced in laboratory from rock slurries. Those mortars were tested in regard to compressive strength, flexural, and adhesion pulling. As a reference, a mixed mortar was used in the

1: 2: 9 trace, submitted to the same tests. From overall results, the possible advantages and limitations of the use of the mortars of Roman cement in restoration works of historical buildings were presented.

INTRODUÇÃO GERAL

1. CONSIDERAÇÕES INICIAIS

Os resíduos industriais podem ser matéria-prima para novos produtos ou materiais, como os cimentos. Esta pesquisa investiga o emprego de três tipos de resíduos industriais como matéria-prima para a fabricação de cimentos belíticos. Dois desses resíduos são originários do polimento de granitos e mármore, produzidos em uma linha de processamento de rochas ornamentais. O terceiro é o grits, oriundo da indústria da celulose.

Os cimentos belíticos são aglomerantes hidráulicos que resultam da calcinação de misturas de calcários e argilas a temperaturas de 850°C até 1200°C e se constituem predominantemente de belita - silicato dicálcico (2Ca SiO_4). Tais temperaturas são inferiores à da obtenção do cimento Portland, fabricado a 1450°C, temperatura necessária para que em sua composição haja predominância da alita, ou silicato tricálcico (3Ca SiO_4). Na indústria do cimento empregam-se as siglas C_2S e C_3S para designar o silicato dicálcico e o silicato tricálcico. O C_3S é o responsável pela maior resistência do cimento nas primeiras idades, enquanto a resistência oferecida pelo C_2S é baixa nas primeiras idades e crescente entre as idades de 28 dias e 90 dias.

O cimento belítico não é um material disponível no mercado brasileiro de materiais de construção e não há registro histórico de sua fabricação e uso no Brasil. Já foi, entretanto, muito divulgado na Europa, tendo sido patenteado na Inglaterra em 1796 com o nome de cimento Romano [1]. Desde a sua invenção foi amplamente empregado em vários países da Europa até as primeiras décadas do século 20, quando veio a ser substituído pelo cimento Portland. Para a sua fabricação empregavam-se fornos semelhantes aos da fabricação de cal, com temperaturas entre 800°C e 1000°C, usando como matéria primas nódulos naturais de concreções septárias de calcário e argila [2, 3]. Os nódulos, abundantes em praias da ilha de Sheppey, Inglaterra, eram coletados nas camadas mais superficiais do terreno e produziam um cimento de coloração marrom ou bege. É também conhecido como cimento natural quando obtido de uma única fonte de minerais, e como cimento belítico artificial, quando fabricado a partir da combinação planejada de mais de uma fonte de minerais. Ambos são aludidos como “prompt natural cement” [4], em correspondência ao fato de possuírem pega rápida. Por causa do seu emprego disseminado nas edificações do século 19, o cimento Romano é usado

atualmente na Europa em obras de restauro de edificações históricas daquele século [1].

Vários tipos de resíduos podem fornecer os minerais necessários para a formação dos cimentos belíticos, mas não foi encontrada na literatura nenhuma menção ao emprego do grits e das lamas de rocha. A presente pesquisa trata da fabricação de cimentos unicamente a partir destes resíduos. Para a sua produção experimental foram usados o resíduo de lama de granito como fonte de sílica e o resíduo de lama de mármore mais grits como fontes de carbonato de cálcio.

O grits é um resíduo da fabricação da celulose, cuja composição básica é o carbonato de cálcio, gerado na proporção estimada de 16,0 kg por tonelada de celulose [5]. Considerando que a produção brasileira de celulose em 2013 foi de quase 15 milhões de toneladas [6] deduz-se que, apenas naquele ano foram produzidas cerca de 240 mil toneladas de grits. Depois de seco, apresenta-se numa granulometria semelhante à de uma areia e é destinado para o uso agrícola, na correção de solos, ou para a indústria do cimento Portland como adição carbonática.

Os resíduos de rocha, por sua vez, resultam do beneficiamento de rochas ornamentais e são gerados nas diversas etapas do corte e polimento, em fragmentos de várias dimensões, muitos dos quais encontram destinação como material granular. A fração fina, que resulta do desdobramento e polimento, passa por decantadores e filtro-prensa e sai na forma de lama. Não são destinados a algum tipo de reciclagem e se acumulam em grandes volumes nos aterros licenciados. Um estudo [7] constatou que a lama do processamento das rochas é um resíduo inerte e, pelo fato de atualmente se empregarem teares com fio diamantado (máquina de corte dos blocos de rocha), são isentos de elementos tóxicos. Estima-se que no Brasil sejam geradas anualmente 240 mil toneladas de resíduo de corte de mármore e granito, sendo que o Estado do Espírito Santo é responsável por 50.000 toneladas por ano [8].

2. OBJETIVOS

O objetivo geral dessa pesquisa é produzir cimentos belíticos empregando apenas resíduos industriais como matéria-prima.

São objetivos específicos:

- i. dosar resíduos em misturas que atendam à formação dos compostos dos cimentos belíticos;
- ii. testar um processo de fabricação de cimentos belíticos em laboratório que contemple as etapas de preparo dos resíduos e das misturas cruas, controle da calcinação em forno elétrico e processamento final do cimento;

- iii. obter cimentos belíticos a partir de misturas de lama de granito com grits e de lama de granito com lama de mármore;
- iv. verificar as influências da temperatura de calcinação, e da relação cálcio - silício das misturas cruas, na resistência mecânica dos cimentos belíticos;
- v. apresentar aplicações de argamassas de cimento Romano, como uma variante do cimento belítico, e identificar perspectivas de uso em obras no Brasil.

3. JUSTIFICATIVA

Do ponto de vista ambiental, as duas principais vantagens do cimento belítico – objeto desta pesquisa – são o uso intensivo dos resíduos industriais como única fonte de matéria-prima, dispensando-se o ingresso a novas jazidas naturais, e a obtenção de um aglomerante hidráulico com menor consumo de energia em relação à produção do cimento Portland. Espera-se que a pesquisa contribua para uma construção civil com menor impacto ambiental.

Para o resíduo grits já existem opções de destinação, seja como adição carbonática na indústria cimenteira, ou como corretivo de solos na agricultura. Mas outras possibilidades de destinação podem viabilizar novas oportunidades de empreendimentos. Por sua vez, os resíduos gerados no beneficiamento de rocha são destinados apenas para aterros de resíduos. Dada a proximidade física das instalações de beneficiamento de granito com as de beneficiamento de mármore, vislumbra-se uma boa oportunidade de condução desses resíduos para o processamento conjunto, voltado para a produção de cimentos belíticos. Os resultados desta pesquisa podem, portanto, dar início a futuros estudos tecnológicos que venham a fundamentar este tipo de arranjo produtivo.

Do ponto de vista da sua utilização, o cimento belítico tem um apelo importante para os serviços de restauração de construções históricas. Pode ser vir a ser uma alternativa de aglomerante para os serviços que exigem comportamento hidráulico e resistência à ação da intempéries, ou aplicações onde as argamassas de cimento Portland, dada a sua maior resistência e rigidez, se mostram inadequadas

4. ESTRUTURA DO TEXTO DA TESE

Este texto está estruturado em capítulos, em formato de artigos, e possui uma introdução geral e uma conclusão geral.

No capítulo 1 apresenta-se a produção de um cimento belítico a partir da combinação de resíduos grits e lama de granito. São discutidos os aspectos da composição da matéria-prima, o processo de calcinação, a formação da belita e as características físicas e químicas do cimento obtido.

O capítulo 2 aborda o cimento belítico na sua variante denominada cimento Romano, cuja tecnologia tem uma história de desenvolvimento e aplicação interessante, mas praticamente ausente na literatura técnica em nosso país. Esta designação para o cimento belítico foi adotada nesse capítulo em vista do fato do mármore ser uma matéria-prima usual na produção do cimento Romano na Europa. Neste capítulo aborda-se a sua fabricação a partir da calcinação de misturas de lama de granito com lama de mármore. Apresentam-se a composição da matéria-prima, o processo de produção e as características físicas e químicas do cimento obtido.

Visando propor aplicações para o cimento Romano obtido, o capítulo 3 trata do seu emprego em argamassas. É possível que o cimento Romano no Brasil tenha um campo promissor na aplicação em obras de restauro de edificações históricas, quando houver necessidade de argamassas hidráulicas. Discutem-se as possíveis vantagens e limitações do emprego do mesmo nessas obras. São realizadas comparações de argamassas de cimento romano com uma argamassa de cal e uma argamassa mista quanto às propriedades de resistência à compressão, módulo de elasticidade e resistência de aderência à tração.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] HUGHES, John J.; VÁLEK, Jan. **Mortars in historic buildings: A review of the conservation, technical and scientific literature**. Edinburgh,, Scotland: Historic Scotland, 2003.
- [2] HUGHES, D. C.; WEBER, J.; KOSLOVSKI, R. Roman Cement for the Production of Conservation Mortars. In: **2 nd Historic Mortars Conference & Rilem TC 203-RHM Repair Mortars for Historic Masonry Final Workshop**, Prague, 22-24.08. 2010.
- [3] MOORE, D. About "Roman" Cement. **Cement Kilns**, 2015. Disponível em: <www.cementkilns.co.uk>. Acesso em: 29 out. 2015.
- [4] CTLV. **Prompt natural cement – the Roman cement of Grenoble**. CTLV – Centre Technique Louis Vicat
- [5] MARTINS, F. M. **Caracterização Química e Mineralógica de Resíduos Sólidos Industriais Minerais do Estado do Paraná. 158 f. Curitiba, 2006**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.
- [6] GUIMARÃES, F. Produção de celulose cresce 7,3% em 2013, diz Bracelpa. **Estadão**. Disponível em < [https://economia.estadao.com.br/noticias/ geral, producao-de-celulose-cresce-7-3-em-2013-diz-bracelpa,176992e](https://economia.estadao.com.br/noticias/geral,producao-de-celulose-cresce-7-3-em-2013-diz-bracelpa,176992e)>. Acessado em: 03 fev. 2014.
- [7] BRAGA, Florindo dos Santos et al. Caracterização ambiental de lamas de beneficiamento de rochas ornamentais. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 15, n. 3, p. 237-244, 2010.
- [8] MOTA, J. D.; OLIVEIRA, D. F.; SOUSA , A. A. P.; TRAJANO , M. F.; SANTIAGO, N. O. Caracterização e avaliação de lama abrasiva proveniente do corte de rochas ornamentais: um estudo comparativo. IN: CONGRESSO QUÍMICO DO BRASIL, 2. 2012, FOZ DO IGUAÇU. **Anais ...** Foz do Iguaçu: Associação Norte-Nordeste de Química, 2012.

CAPÍTULO 1.

OBTENÇÃO DE CIMENTOS BELÍTICOS A PARTIR DE MISTURAS DE LAMA DE GRANITO E DO RESÍDUO GRITS DA INDÚSTRIA DA CELULOSE

Resumo:

O objetivo desta pesquisa foi a produção do cimento belítico a partir da lama de granito, gerada no beneficiamento de rochas ornamentais, e do grits, gerado na indústria da celulose. A lama de granito possui algumas alternativas de destinação já estudadas, mas ainda se acumula em elevadas quantidades em aterros. Por sua vez, o grits tem sido utilizado como adição carbonática na indústria cimenteira, ou como corretivo de solo na produção agrícola. O cimento belítico possui como composto ativo a belita, ou silicato dicálcico e pode ser produzido pela calcinação de misturas ricas em sílica e cálcio. Ele ainda não é utilizado no Brasil. Pode vir a ser uma alternativa de baixo impacto ambiental, pois é produzido a uma temperatura inferior ao do cimento Portland. Sua fabricação a partir de resíduos industriais que contenham quartzo e carbonato de cálcio contribuirá para reduzir o acúmulo de resíduos em áreas de lançamento e a demanda por jazidas naturais de matéria-prima. Por meio da análise de fluorescência de raio X (FRX) obteve-se a composição química dos resíduos. A análise termogravimétrica (TG-DTA) forneceu a informação sobre a perda de massa desses resíduos em altas temperaturas. Os resíduos foram combinados em duas relações molares de cálcio e silício e as misturas foram calcinadas a 950°C em um forno elétrico. Foram obtidos dois tipos de Cimento Belítico, denominados de CB-1 e CB-2, com relação molar Ca/Si de 1,322 e 1,829, respectivamente. A análise de Difractometria de Raio X (DRX) dos cimentos confirmou a presença de belita, além de indicar, pela presença marcante da calcita (carbonato de cálcio), a deficiência do processo de calcinação. A análise DRX de pastas hidratadas dos cimentos, com 18 meses de idade, indicou a formação de silicatos de cálcio hidratados, conforme esperado dos aglomerantes hidráulicos. Determinaram-se a massa específica, a área específica, o tempo de pega, a expansibilidade, o teor de CaO total e a resistência à compressão em diferentes idades. Os resultados alcançados indicaram que o cimento belítico pode ser fabricado na temperatura utilizada. Constatou-se, com referência à relação molar Ca/Si, que a maior disponibilidade de cálcio nas misturas cruas produziu os maiores valores de resistência à compressão nas argamassas em todas as idades. Para aumentar a disponibilidade de belita nos cimentos, e reduzir a presença da calcita, foram sugeridas alterações no processo produtivo.

Palavras chave: cimento belítico, resíduos industriais, lama de granito, grits

1. INTRODUÇÃO

Os cimentos belíticos são produzidos pela calcinação de misturas de calcários e argilas e se constituem predominantemente de belita, ou silicato dicálcico (2Ca SiO_4). A belita, representada pela sigla C_2S , é um mineral que apresenta polimorfismo, e pode aparecer em 5 diferentes formas cristalinas conhecidas como $\gamma\text{-C}_2\text{S}$, $\alpha\text{-C}_2\text{S}$, $\alpha'_\text{L}\text{-C}_2\text{S}$,

$\alpha'_H\text{-C}_2\text{S}$ e $\beta\text{-C}_2\text{S}$ [1] [2]. A forma $\beta\text{-C}_2\text{S}$ é a belita reativa típica dos cimentos. A forma $\alpha\text{-C}_2\text{S}$ é estável apenas em temperatura superior a 1450 °C e se transforma em $\alpha'_H\text{-C}_2\text{S}$ ao se resfriar e esta, por sua vez, torna-se $\alpha'_L\text{-C}_2\text{S}$ quando resfriada abaixo de 1160°C. Por meio do resfriamento lento da $\alpha'_L\text{-C}_2\text{S}$ forma-se a $\gamma\text{-C}_2\text{S}$, que é uma forma inativa e não contribui para a resistência do cimento. Porém, promovendo-se um resfriamento rápido da $\alpha'_L\text{-C}_2\text{S}$ obtém-se a forma $\beta\text{-C}_2\text{S}$, estável à temperatura ambiente [2, 3]. Essas duas formas podem aparecer no material resfriado e ambas são reativas e dão origem a compostos hidratados [4].

Os cimentos belíticos, onde o $\beta\text{-C}_2\text{S}$ é o principal composto, são obtidos a temperaturas entre 800 °C e 1100 °C e relatos de pesquisas indicam que são fabricados com uma relação molar Ca/Si variável de 1,0 a 2,0 [5, 6, 7, 8]. Para condições ideais de de queima em temperaturas acima de 800°C e nos teores de SiO₂ superiores a 0,37, não é esperada a presença de CaO não reagido ao lado da $\alpha'\text{-C}_2\text{S}$ e da $\beta\text{-C}_2\text{S}$ [9]. Neste teor, a relação molar Ca/Si é de 1,82.

Para a maior eficiência do processo de calcinação do calcário é necessário prover o forno com um mecanismo de ar de arraste do dióxido de carbono emitido, pois o aumento da pressão parcial deste gás passa a inviabilizar termodinamicamente a reação, ou provoca aumento importante no tempo de calcinação [10].

Os cimentos belíticos não recebem adição de sulfato de cálcio e a sua pega se dá poucos minutos após o contato com a água. São conhecidos como cimentos de pega rápida. Seu emprego em pastas e argamassas com exigências de maior tempo de trabalho se faz com um retardador da pega. Relatos de pesquisa apontam a adição de ácido cítrico nos teores de 0,2% a 1,0% da massa de cimento [11, 12, 13] para este fim.

No campo das pesquisas que visam reduzir o impacto ambiental na fabricação de aglomerantes hidráulicos, os cimentos belíticos ganham importância na atualidade. Sua produção demanda menor consumo de energia se comparada com a produção do cimento Portland, onde a alita, ou silicato tricálcico (Ca₃SiO₄), o composto mais importante, se forma a partir de 1250 °C. Para a obtenção do cliquer Portland o processo é conduzido até 1450 °C. Considerando-se, ainda, a produção de quantidades molares iguais de belita e alita, os cimentos belíticos também apresentam menor emissão de CO₂ por descarbonatação do calcário (CaCO₃), pois a sua formação demanda menor quantidade de cálcio.

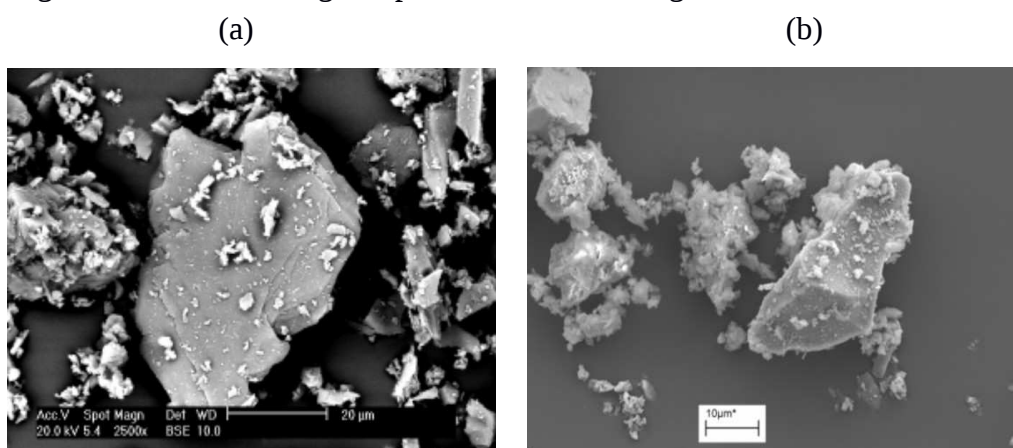
Atualmente existem grandes volumes de resíduos industriais ricos em carbonato de cálcio e sílica depositados em aterros, cuja utilização, na indústria do cimento,

poderia reduzir a demanda por novas jazidas naturais de matéria-prima. Este é outro aspecto importante a se considerar para a produção de aglomerantes de menor impacto ambiental. O foco desta pesquisa é a combinação do resíduo grits com a lama de granito como as únicas matérias-primas para a obtenção de cimentos belíticos.

O grits é um subproduto do processo industrial de obtenção da polpa de celulose, gerado na etapa de caustificação do licor verde. O óxido de cálcio (CaO) é adicionado para reagir com o carbonato de sódio (Na_2CO_3) ali presente. O resultado é um precipitado de carbonato de cálcio (CaCO_3), que é recolhido, transformado novamente em cal e retornado ao processo. O grits é a parte residual desta etapa, gerado na proporção de 16 kg por tonelada de celulose seca [14].

O outro resíduo objeto desta pesquisa é a lama gerada no processamento do granito nas indústrias de rochas ornamentais. É constituído de partículas muito finas, predominantemente de quartzo, recolhidas por via úmida nos processos de corte e polimento das placas de rocha. O volume total deste tipo de resíduos corresponde a 27% do volume da rocha processada e o seu acúmulo em grandes depósitos vem reclamando soluções tecnológicas que possibilitem a sua redução. No Estado do Espírito Santo, que responde por 40% da produção de rochas e 70% da produção de chapas [15] no Brasil, o problema é mais evidente. Na Figura 1.1 apresentam-se duas imagens da forma e do tamanho dos grãos presentes na lama de rocha granítica [16, 17] semelhante à utilizada nesta pesquisa.

Figura 1.1 – Forma dos grãos presentes na lama de granito



Fonte: (a) Pinto Junior [16] e (b) Destefani [17]

Apesar das notícias de vários tipos de pesquisas para dar aplicações tecnológicas das lamas de rochas e do grits [14, 16, 17], novas alternativas ainda precisam ser investigadas para redução do seu acúmulo nos depósitos.

Espera-se que os resultados desta pesquisa apontem para uma nova alternativa de destinação destes resíduos industriais e possam contribuir para a produção de aglomerantes hidráulicos sem os impactos ambientais da exploração de jazidas de argilas e rochas calcárias, com menor consumo de energia e menor emissão de dióxido de carbono.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

O resíduo grits utilizado é proveniente da indústria CENIBRA–Celulose Nipo-Brasileira S.A, situada em Ipatinga (MG), Brasil. A lama de granito é originária do corte e polimento de placas de granito da empresa Decolores Mármore e Granitos, situada em Cachoeiro do Itapemirim (ES), Brasil.

Para caracterização dos resíduos foram realizadas a análise de fluorescência de raio X (FRX) para determinação dos teores de óxidos, a análise termogravimétrica (TG-DTA) para caracterização do seu comportamento durante a calcinação e determinação da perda ao fogo, bem como a determinação da área específica dos resíduos pela norma ABNT NBR 7224:1984 [18]. Os valores das perdas ao fogo apresentados foram calculados com base nas informações do relatório da análise TG-DTA considerando as perdas totais até 950°C.

Visando à uniformidade da mistura crua e ao aumento da interação de suas partículas com as partículas de granito, as amostras de grits foram submetidas à moagem em um moinho de bolas até que todo o material passou na peneira de abertura de 0,075mm.

Foi realizada a dosagem das misturas cruas com dois valores de relação molar Ca/Si visando a identificação da sua influência no comportamento do cimento belítico, fixada a temperatura de calcinação em 950°C. Elegeram-se esses valores acompanhando-se os dados da literatura, que indicaram a relação molar Ca/Si entre 1 e 2. Adotou-se para o Cimento Belítico CB-1 a relação Ca/Si de 1,32 e para o Cimento Belítico CB-2 a relação Ca/Si de 1,82.

No processo de mistura foi adicionada água nos materiais previamente misturados a seco até cerca de 20% de umidade final. Foi feito o amassamento manual até a obtenção de uma massa homogênea e plástica, sem torrões e moldados na forma de prismas de dimensões 11x11x27 (cm) com auxílio de um molde. Antes da calcinação foram secos em estufa a 100°C por 24 horas. O tamanho e a forma dos blocos se

mostraram adequados na operação de arraste deste material para fora do forno em alta temperatura, sem danificar o revestimento do forno.

A calcinação da mistura crua foi realizada em forno elétrico por um período de 120 minutos na temperatura de 950°C. Em seguida, o material retirado do forno a 830°C passou pelo resfriamento rápido com auxílio de ar comprimido e, concomitante, fracionado com auxílio de uma haste metálica. Após resfriado, foi levado para moagem em moinho de bolas por 60 minutos, tempo suficiente para a sua completa redução a pó. A taxa média de resfriamento foi de 70°C por minuto, ou seja, o material alcançou a temperatura de 250°C ou menos em até 10 minutos.

Foram realizadas análises de Difratomia de Raio X (DRX) para comprovação da formação da belita e outros minerais após a calcinação, procurando-se os seguintes minerais:

- belita [4, 19] nas formas de calcio-olivina (γ -C₂S) e de larnita (β -C₂S); por sua vez, a forma α'_L -C₂S pode surgir ainda em baixas temperaturas, mas ela é instável e tende a decair para a forma da larnita [5];
- compostos de cálcio, alumínio e silício [20, 21, 11]: aluminato tricálcico, gehlenita e anorthita;
- compostos associados à presença de β -C₂S [19]: merwinita e melilita;
- compostos que não reagiram durante a calcinação [21] por falta de mobilidade física da misturam ou por ineficiência do processo: óxido de cálcio e quartzo.

A análise de DRX também foi feita em amostras do cimento hidratado com a idade de 18 meses visando confirmar, principalmente, a presença dos silicatos de cálcio hidratados. Foram procurados os seguintes minerais: tobermorita, plombierita, xonotlita, calcita, magnesita, portlandita e quartzo. A análise de DRX foi realizada por meio do difratômetro X'Pert Pro MPD (Panalytical) com radiação Co-K α ($\lambda = 1.789 \text{ \AA}$).

Com os cimentos foram realizados os seguintes ensaios: massa específica pela norma ABNT NBR NM 23:2001 [22], área específica pela norma ABNT NBR 7224:1984 [18] e resistência à compressão pela norma ABNT NBR 7215:1996 [23]. Para a resistência à compressão foram ensaiados 3 exemplares por idade, nas idades de 14, 28, 56 e 91 dias. Foi feita ainda a determinação do teor de CaO total dos cimentos obtidos pela ABNT NBR NM 12:2004 [24].

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A composição química dos resíduos, apresentada na Tabela 1.1, foi obtida da análise de FRX. Observa-se que a lama de granito utilizada é composta principalmente de quartzo, mas contém uma quantidade importante de óxido de alumínio e pequenas quantidades de outros óxidos. Na presença de cálcio, durante a calcinação, o óxido de alumínio contribui para a formação da gehlenita ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$), da anorthita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) e do aluminato tricálcico ($3\text{CaOAl}_2\text{O}_3$). Este último é um composto de grande reatividade com a água e o responsável pela pega do cimento em poucos minutos após a mistura do cimento com a água. O grits, por sua vez, é composto basicamente de óxido de cálcio, na forma de carbonato. Os demais compostos listados na Tabela 1.1 estão em quantidades muito pequenas. Na Figura 1.2 são apresentados os resíduos na forma de pó, após a secagem e o destorroamento.

Tabela 1.1 – Composição química dos resíduos em porcentagem de massa.

| Resíduo | SiO_2 | Fe_2O_3 | Al_2O_3 | TiO_2 | CaO | MgO | SO_3 | K_2O | Na_2O | SrO | Cl |
|---------|----------------|-------------------------|-------------------------|----------------|--------------|--------------|---------------|----------------------|-----------------------|--------------|-------------|
| Granito | 70,86 | 1,1 | 15,12 | – | 1,19 | 0,38 | – | 4,79 | 5,69 | – | 0,177 |
| Grits | 1,67 | 1,07 | 1,18 | 0,12 | 92,35 | 0,64 | 0,74 | 0,17 | 1,48 | 0,38 | 0,11 |

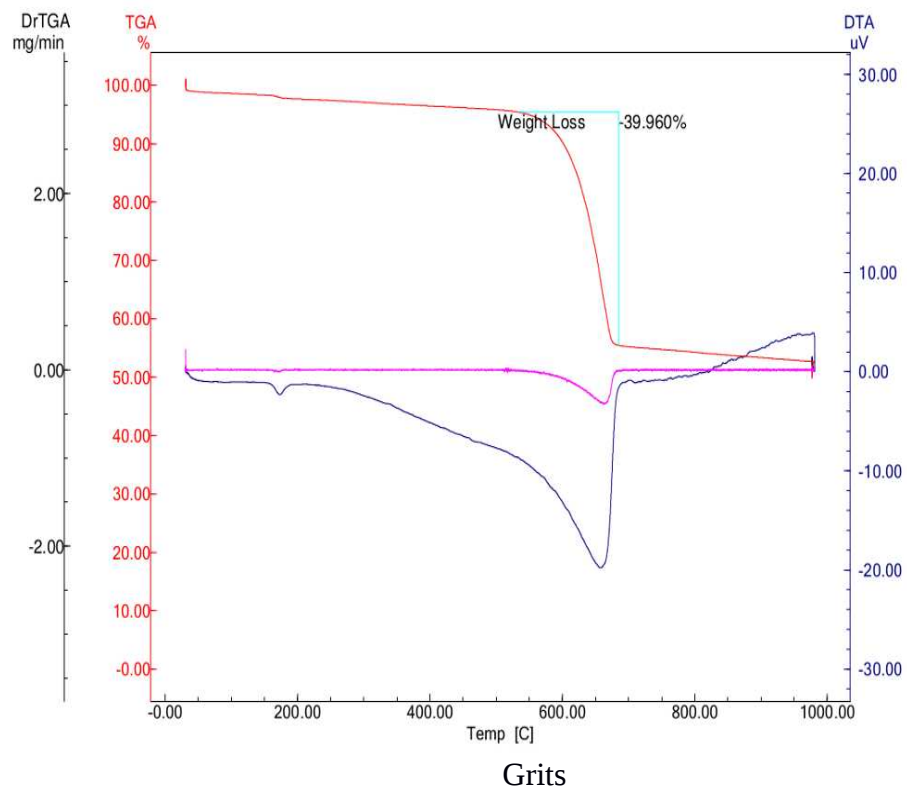
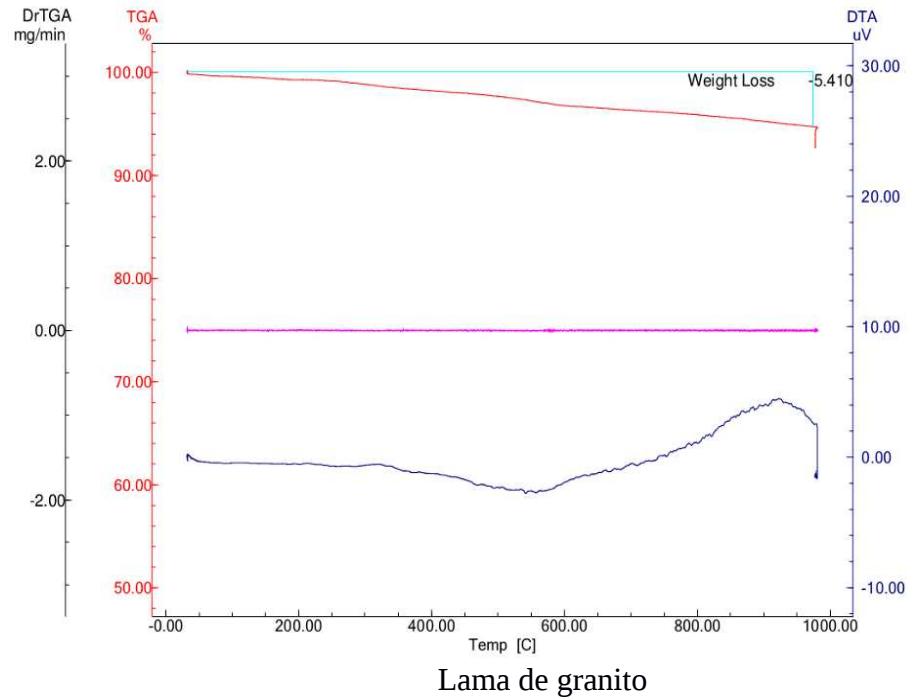
Figura 1.2 – Granito e grits secos usados nas misturas



Na figura 1.3 apresentam-se os diagramas da análise TG-DTA. A curva referente à lama de granito indica uma pequena perda total de massa, resultado da perda de água de constituição e da descarbonatação de pequenas quantidades de carbonato de cálcio e

magnésio. A curva do grits, por sua vez, indicou que esse resíduo apresenta uma perda de massa maior que a lama de granito, sendo uma perda crescente até próximo de 550°C, com pico por volta de 600°C a 650°C, quando o material atinge a completa descarbonatação.

Figura 1.3 – Curvas da análise TG-DTA da lama de granito e do grits



Do relatório da análise TG-DTA foram obtidas as perdas ao fogo de 4,81 % para a lama de granito e 46,66% para o grits, tomadas entre 100°C e 950°C. Os resultados da análise TG-DTA indicam o comportamento típico de materiais ricos em carbonatos em altas temperaturas.

A lama de granito apresentou área específica de 576,45 m²/ kg e o grits de 660,38 m²/kg. A elevada finura destes resíduos é um fator positivo para a interação física entre as partículas, aumentando os pontos de contato onde devem ocorrer as reações químicas esperadas de formação da belita.

Foram preparadas as misturas cruas para a produção de dois tipos de cimento belítico pretendidos. O cálculo da proporção entre os resíduos foi a partir da massa molar do carbonato de cálcio e do óxido de silício, considerando o teor destes compostos nos resíduos e as as perdas ao fogo. Deste modo, foram empregadas as relações (em massa seca) entre granito e grits de 1:1,705 para o CB-1 e de 1: 2,388 para o CB-2. A mistura foi umedecida, homogeneizada por meio de amassamento manual e moldada no formato de blocos prismáticos com auxílio de moldes de madeira. Na Figura 1.4 são apresentadas fotografias do processo de preparação dos blocos, calcinação da mistura no forno elétrico, resfriamento e fragmentação do cimento produzido.

A opção pelo amassamento via úmida teve o objetivo de fazer a melhor interação possível das partículas dos diferentes resíduos. Visualmente a mistura se mostrou muito homogênea, e a movimentação dos prismas, após a secagem, foi feita com facilidade, permitindo agrupá-los no interior do forno de modo a facilitar a sua retirada do forno em alta temperatura. Após o tempo de 120 minutos na temperatura de 950°C os prismas foram retirados do forno e resfriados com um jato de ar comprimido. Eles se quebraram com facilidade sob os golpes da haste metálica, conforme se apresenta no último quadro da figura 1.5. Os pedaços restantes eram friáveis e foram processados por 60 minutos nos moinhos de bola, sendo reduzidos a pó. Todo o processo se repetiu a cada batela, para cada tipo de cimento produzido. Os resultados dos ensaios de caracterização dos cimentos são apresentados na tabela 1.2. Quanto ao ensaio de determinação do tempo de pega, em que se utilizou a metodologia do cimento Portland, os resultados não refletem adequadamente o comportamento dos cimentos belíticos, pois constatou-se, pela prática da produção de argamassas em laboratório, que os cimentos apresentam pega rápida (cerca de 5 a 10 minutos). Para a determinação da resistência à compressão utilizou-se a relação areia/cimento de 2,2 e relação água/cimento de 0,5; tomaram-se as médias de 3 ensaios.

Figura 1.4- Processo de produção dos cimentos belíticos

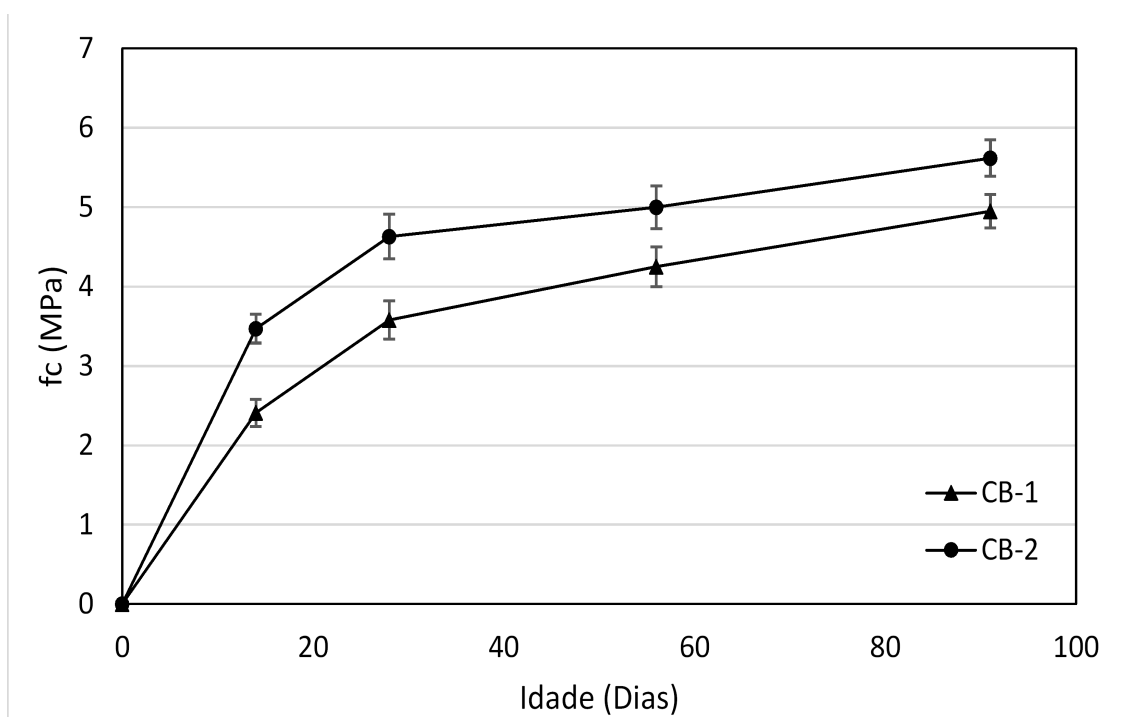


Tabela 1.2 – Características dos cimentos belíticos obtidos

| Característica | CB-1 | CB-2 | |
|--|---------|---------|---------|
| Relação molar Ca/Si | 1,322 | 1,829 | |
| Temperatura de calcinação (°C) | 950 | 950 | |
| Massa específica - ABNT NBR NM:2001 (g/cm ³) | 2,739 | 2,778 | |
| Área específica - ABNT NBR 7224:1984 (m ² /kg) | 495,33 | 530,81 | |
| Tempo de pega - ABNT NBR NM 65:2003 | Início | 74 min | 90 min |
| | Fim | 185 min | 183 min |
| Resistência média à compressão por idade (MPa) ABNT NBR 7215:1996 | 14 dias | 2,41 | 3,47 |
| | 28 dias | 3,58 | 4,63 |
| | 56 dias | 4,25 | 5,00 |
| | 91 dias | 4,95 | 5,62 |

Na Figura 1.5 apresentam-se as curvas de crescimento da resistência média à compressão. Como era esperado – pela natureza da belita – comprovou-se o aumento importante da resistência mecânica após os 28 dias. Para o CB-1, o aumento de resistência após os 28 dias foi de 38% e para o CB-2 foi de 21%. O ganho de resistência até a idade de 14 dias é mais acentuado no CB-2, com valor 44% superior ao do CB-1 nessa idade, mas a diferença absoluta de resistência entre os cimentos é decrescente a partir dos 28 dias.

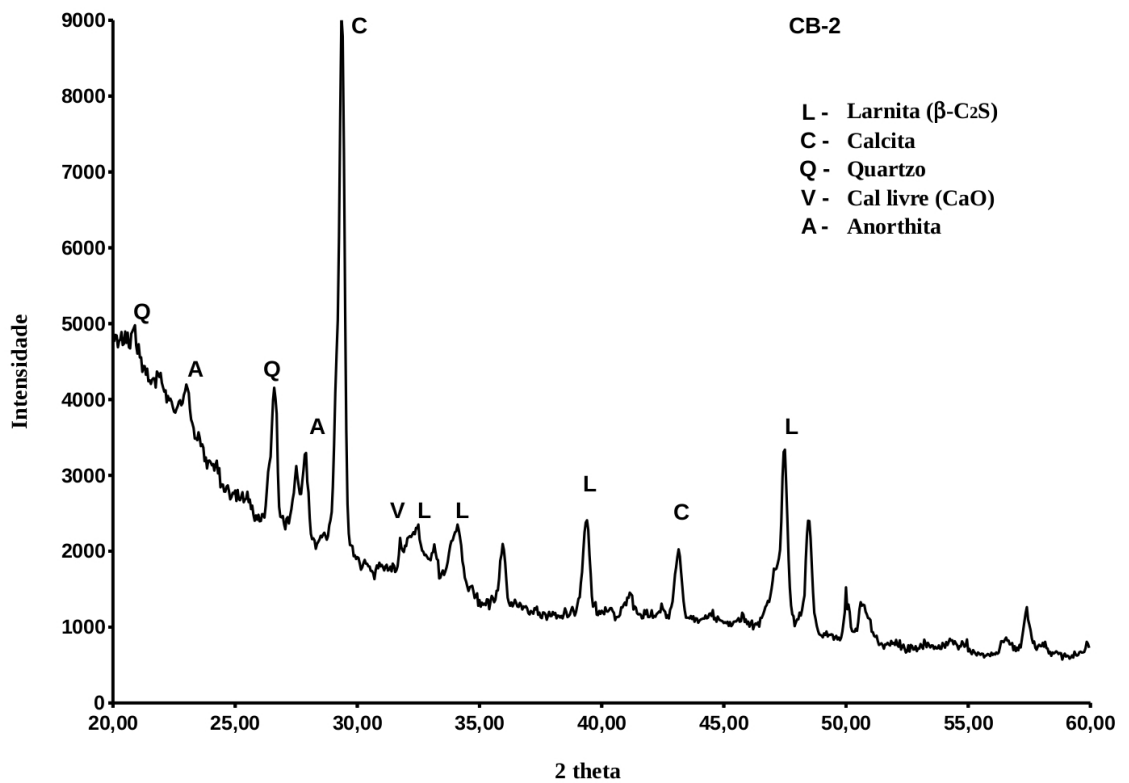
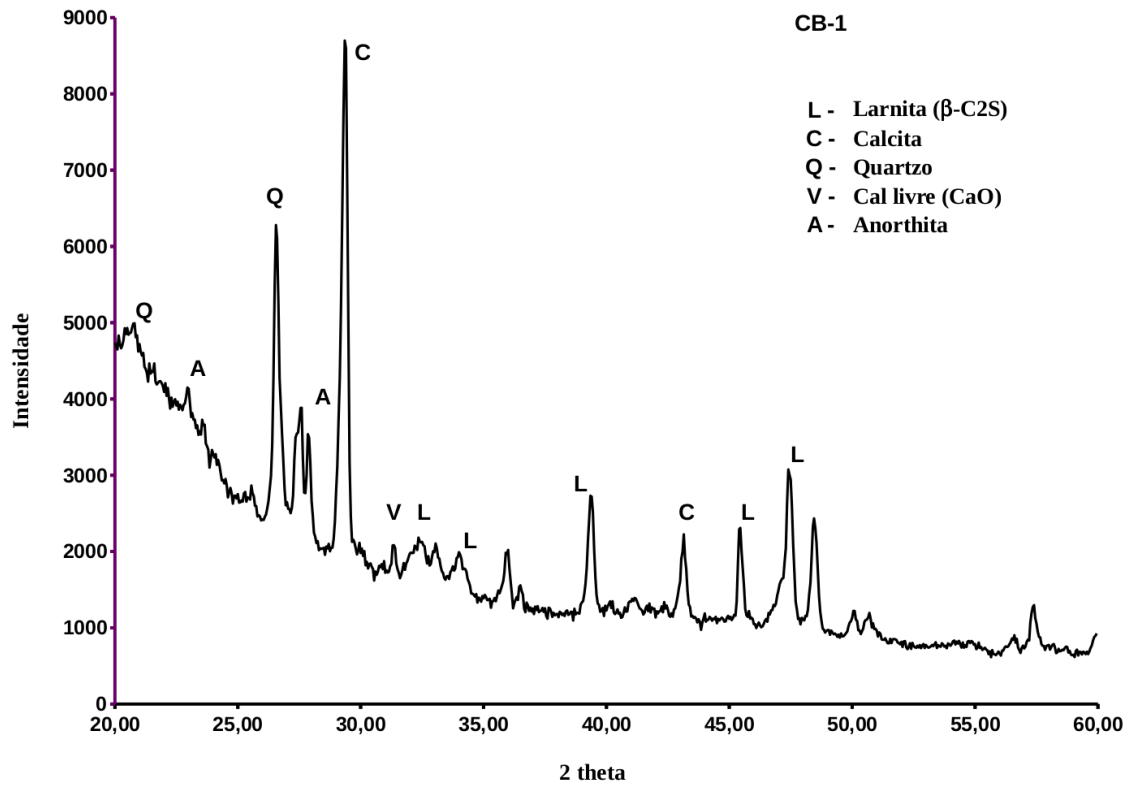
Figura 1.5 – Resistência média à compressão do cimento belítico de acordo com a idade



O resultado da análise de DRX dos cimentos é apresentado na Figura 1.6. Constata-se a semelhança entre os difratogramas e, em ambos os cimentos, a formação da larnita (belita na forma β -C₂S). A sua presença é mais evidenciada no CB-2, coerentemente com o fato deste possuir maior disponibilidade de cálcio (relação Ca/Si de 1,829) e de ter apresentado as maiores valores de resistência mecânica, especialmente aos 14 dias de idade. Significa que, para iguais condições de calcinação, a maior disponibilidade de cálcio no CB-2 resultou em maior formação da belita.

A presença marcante da calcita em ambos significa que, apesar das altas temperaturas utilizadas, houve deficiência do processo de calcinação, o que significa, portanto, que uma quantidade maior de belita poderia ser produzida. Essa deficiência surgiu em virtude do forno elétrico utilizado não dispor de fluxo de gás de arraste para remoção do CO₂.

Figura 1.6 – Perfis difratométricos do CB-1 e do CB-2



O quartzo detectado é devido ao silício não reagido com o cálcio. A anorthita, $\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$, detectada no difratograma foi formada com o alumínio fornecido pelo

granito. A presença do óxido de cálcio (cal livre) é resultado de cálcio não reagido com o silício.

Amostras dos cimentos obtidos na pesquisa foram enviadas ao laboratório químico de uma indústria de cimento Portland para determinação do teor de CaO total. Conforme os resultados informados, o cimento CB-1 possui 47,95% de CaO livre e o CB-2 possui 53,75%. O valor teórico do teor de CaO, calculado com base nos resultados da análise FRX do material cru, corrigido quanto às perdas ao fogo, são 45,9% e 53,5%, respectivamente.

Quanto ao ensaio de expansibilidade, os cimentos apresentaram resultado negativo.

Os resultados da análise de DRX dos cimentos hidratados são apresentados nas Figuras 1.7 e 1.8. As análises foram realizadas em amostras de pastas de cimento endurecidas e com a idade de 18 meses. Constata-se a presença mais marcante dos silicatos de cálcio hidratados (tobermorita, plombierita e xonotlita) no CB-2, o que explica a sua resistência à compressão um pouco superior. No CB-1 a calcita tem uma presença mais marcante, indicando sua contribuição para o crescimento da resistência nas idades acima de 28 dias. Não foram identificados picos associados ao hidróxido de cálcio (portlandita).

Figura 1.7 – Perfil difratométrico do CB-1 hidratado

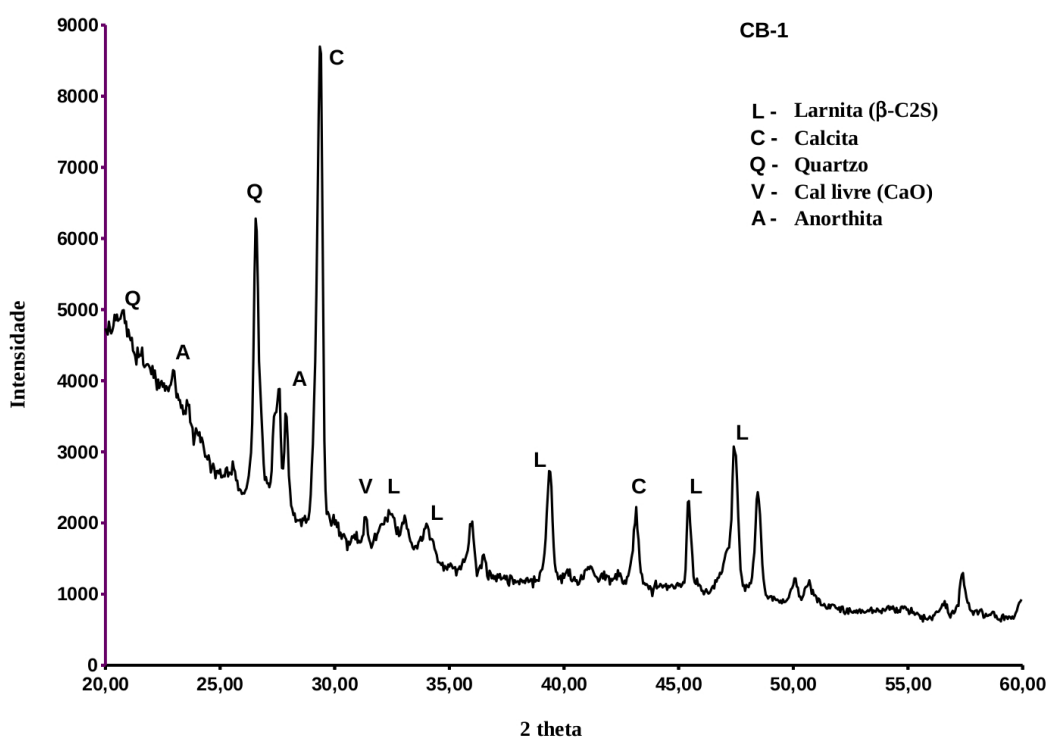
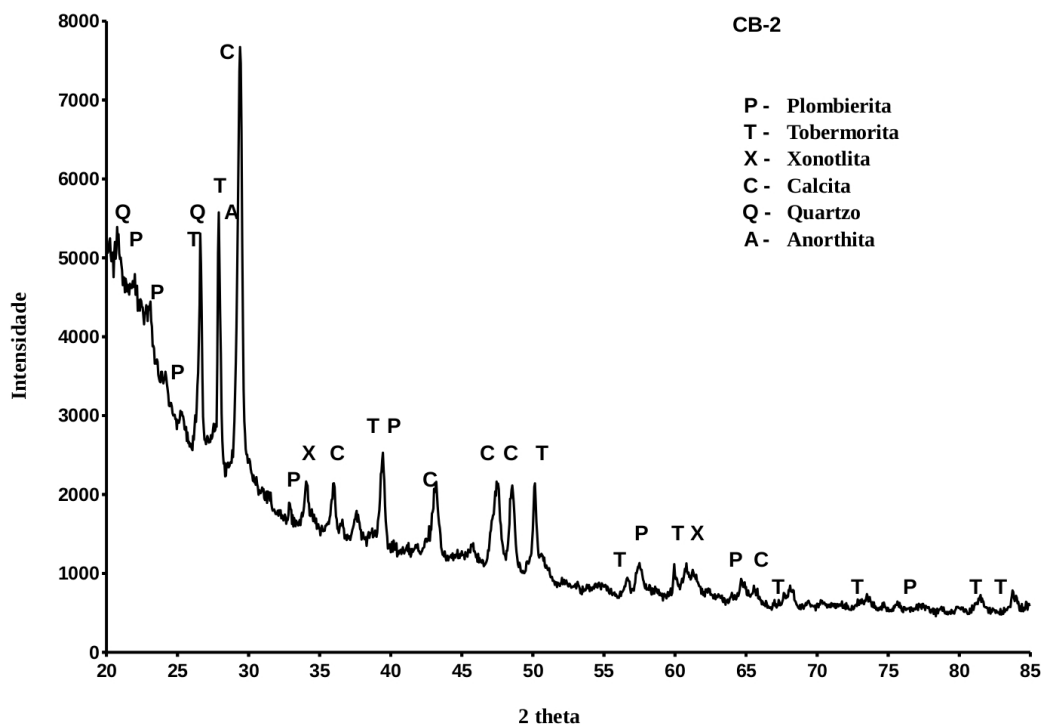


Figura 1.8 – Perfil difratométrico do CB-2 hidratado



4. CONCLUSÕES

O cimento belítico produzido com resíduos industriais, objeto de estudo deste trabalho, é um aglomerante hidráulico com grande potencial de vir a ser produzido com baixo impacto ambiental pois a sua fabricação retira resíduos industriais do meio ambiente, não demanda a abertura de novas jazidas de matéria-prima e, se comparado com o cimento Portland, demanda menor temperatura de produção. Este trabalho descreveu a obtenção de dois tipos de cimento belítico e indicou a viabilidade de sua produção a partir de misturas de lama de granito e grits.

Comprovou-se a formação de belita após a calcinação das misturas e verificou-se que as argamassas produzidas desenvolveram resistência mecânica por meio de reações semelhantes às esperadas para aglomerantes hidráulicos. Dentre as duas opções de relação molar Ca/Si usadas no preparo das misturas cruas – de 1,322 e de 1,829 – a segunda produziu os melhores resultados quanto à resistência mecânica, evidenciando que a maior disponibilidade de cálcio intensificou a formação da belita.

No entanto, o processo produtivo adotado em laboratório não possibilitou a calcinação completa da matéria crua. O principal motivo está no emprego de um forno

estacionário sem mecanismo de ar de arraste do dióxido de carbono emitido. A espessura dos blocos de matéria crua submetidos à calcinação também pode ter contribuído para dificultar a saída do CO₂ do seu interior. Sendo assim, para um maior potencial de formação de belita, mantido o mesmo tipo de forno, sugere-se adotar um tempo maior de calcinação e empregar blocos de matéria crua com dimensões menores ou com formato de placa.

A moldagem dos blocos de matéria crua, realizada em via úmida, facilitou a retirada do material calcinado de dentro do forno em alta temperatura, intervenção necessária para se dar sequência ao resfriamento rápido.

Esta pesquisa abre perspectivas de trabalhos futuros, tais como: testar outras proporções entre os resíduos, aumentar o tempo de calcinação, reduzir o tamanho dos blocos de material cru, dotar o forno com mecanismo de ar de arraste para retirada do CO₂ ou que efetue a troca da atmosfera do forno, investigar alternativas para o processo de calcinação que se assemelhem ao processo industrial de produção de materiais cerâmicos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] MIT Concrete Sustainability Hub. Properties of Polymorphs of Belite. **Research Profile Letter**, January. 2013 .
- [2] TANTAWY, M. A. Low temperature synthesis of belite cement from white sand and lime. **Int J Eng Res Tech**, v. 3, p. 1351, 2014.
- [3] SAKURADA, R. et al. Crystal structure analysis of dicalcium silicates by Ab-initio calculation. IN: CONFERENCE ON OUR WORLD IN CONCRETE AND STRUCTURES, 32., 2007, Singapore. **Proceedings** ... Singapore, 2007. p. 28-29
- [4] MCCONNELL, J. D. C. The hydration of larnite (Ca_2SiO_4) and bredigite (Ca_2SiO_4) and the properties of the resulting gelatinous mineral plombierite. In: **American Mineralogist**. Washington, p. 344-344. 1955.
- [5] FELIPE-SESÉ, M; ELICHE-QUESADA, D. & CORPAS-IGLESIAS, F. A. Obtención de silicatos de calcio empleando como precursores residuos sólidos. Influencia del mezclado de reactivos en fase seca o fase húmeda. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, v. 50, n. 1, p. 41-48, 2011.
- [6] KACIMI, Larbi et al. Synthesis of belite cement clinker of high hydraulic reactivity. **Cement and concrete research**, v. 39, n. 7, p. 559-565, 2009
- [7] BOUZIDI, M. A. et al. Synthesis and Characterization of Belite Cement with High Hydraulic Reactivity and Low Environmental Impact. **Arabian Journal for Science and Engineering**, v. 39, n. 12, p. 8659-8668, 2014.
- [8] GUERRERO, A. et al. Microstructure and mechanical performance of belite cements from high calcium coal fly ash. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 88, n. 7, p. 1845-1853, 2005.
- [9] ZAWAWI, Rodiah et al. **Artificial hydraulic lime mortar obtained by calcining limestone and siliceous waste materials**. 2010. Tese de Doutorado. Heriot-Watt University.
- [10] SOARES, Bruno Daniel. **Estudo da produção de óxido de cálcio por calcinação do calcário: Caracterização dos sólidos, decomposição térmica e otimização paramétrica**. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Uberlândia, Brasil, 2007
- [11] HEIKAL, Mohamed et al. Hydration characteristics of Prompt cement in the presence citric acid as retarder. **Ceramics-Silikáty**, v. 59, n. 1, p. 17-23, 2015.
- [12] KIRULIS, B., et al. Mechanical properties of low temperature hydraulic binders. IN: INTERNATIONAL CONFERENCE - CIVIL ENGINEERING. 13., Latvia, **Proceedings...** Part I - Construction an Materials, 2013.
- [13] TISLOVA, R. **Hydration of natural cements**. Univerzita Pardubice. Fakulta restaurování Polish Academy of Sciences, Cracow, Poland. 2008
- [14] MARTINS, F. M. **Caracterização Química e Mineralógica de Resíduos Sólidos Industriais Minerai do Estado do Paraná. 158 f. Curitiba, 2006**. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.
- [15] BRASIL-SA. A Importância do Brasil no mercado internacional de rochas ornamentais. **Brasil Original Stones**. Disponível em < <http://www.brazilsa.com.br/2013/mobile/bos> >. Acesso em: 15 jun. 2014.
- [16] PINTO JUNIOR , L. A. B. **Fabricação de cimento Portland contendo mistura de escória de aciaria e resíduo de granito**. Dissertação (Mestrado). Instituto Federal do Espírito Santo, Vitória, 2012.
- [17] DESTEFANI, André Zotelle. **Utilização do planejamento experimental na adição do resíduo do beneficiamento de rochas ornamentais para produção de blocos prensados de encaixe**. Dissertação (Mestrado), UENF, Campos dos Goytacazes, 2009.
- [18] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7224: Cimento Portland e outros materiais em pó – Determinação da área específica**. Rio de Janeiro, 1984.10p.
- [19] BRIDGE, T. E. Bredigite, larnite and gamma dicalcium silicates from Marble Canyon. **American Mineralogist**, v. 51, n. 11-1, p. 1766-1774, 1966.

- [20] JADHAV, Rohan; DEBNATH, N. C. Computation of X-ray powder diffractograms of cement components and its application to phase analysis and hydration performance of OPC cement. **Bulletin of Materials Science**, v. 34, n. 5, p. 1137-1150, 2011.
- [21] BARBANE, Inta et al. Investigation of Physical and Chemical Properties of Low-temperature Hydraulic Binder from Latvia's Raw Materials. **Journal of Sustainable Architecture and Civil Engineering**, v. 1, n. 2, p. 35-39, 2013
- [22] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR NM 23**: Cimento Portland e outros materiais em pó - Determinação da massa específica. Rio de Janeiro, 2001.
- [23] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7215**: Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão. Rio de Janeiro, 1996.
- [24] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR NM12**. Cimento Portland- Análise química - Determinação de óxido de cálcio livre:. Rio de Janeiro, 2004.

CAPÍTULO 2

FABRICAÇÃO DE CIMENTO ROMANO POR MEIO DA CALCINAÇÃO DE MISTURAS DE LAMAS DE GRANITO E MÁRMORE

Resumo:

O objetivo desta pesquisa foi a produção do cimento Romano a partir de resíduos da indústria de rochas ornamentais, como uma alternativa de aglomerante hidráulico cuja fabricação contribuiria para reduzir o acúmulo desses resíduos em áreas de lançamento e para diminuir a demanda por jazidas naturais de matéria-prima. O cimento Romano foi amplamente empregado na Europa nas edificações do século 19, depois substituído pelo cimento Portland. Não há registro histórico de sua utilização no Brasil e não há disponibilidade deste produto no mercado nacional da construção civil. A sua fabricação na Europa atualmente é feita a partir de misturas de argilas com calcários e mármore em fornos elétricos, no sistema de bateladas, e empregado principalmente em obras de restauração do patrimônio arquitetônico. Classificado como um cimento belítico, apresenta-se como uma opção de aglomerante hidráulico com menor impacto ambiental, podendo ser produzido em temperaturas entre 800°C e 1000°C. As lamas de granito e mármore foram submetidas à análise de fluorescência de raio X (FRX) para verificação de sua composição química e à análise termogravimétrica (TG-DTA) para identificação da perda de massa desses resíduos em altas temperaturas. Foram preparadas misturas desses resíduos com valores de relação molar Ca/Si de 1,322 e de 1,829. A sua calcinação em temperaturas de 830°C e 950°C resultou em 3 tipos de cimento Romano. Por meio da análise de Difractometria de Raio X (DRX) constatou-se a presença da belita nos cimentos e a presença dos silicatos de cálcio hidratados nas pastas endurecidas. Determinaram-se a massa específica, a área específica, o tempo de pega, a expansibilidade e o teor de CaO total dos cimentos, além da resistência à compressão das argamassas em diferentes idades. Os resultados indicaram que a maior temperatura de calcinação e a menor relação molar Ca/Si resultaram em um cimento Romano com maior resistência à compressão. As análises mostraram um elevado teor de CaO total nos cimentos obtidos em razão das deficiências no processo de calcinação. A pesquisa comprovou a possibilidade da produção do cimento Romano a partir das lamas de granito e mármore e sugeriu ajustes no processo produtivo empregado a fim aumentar a eficiência da formação da belita.

Palavras chave: cimento Romano, lama de granito, lama de mármore

1. INTRODUÇÃO

O cimento Romano foi inventado e patenteado na Inglaterra por James Parker em 1796, que lhe deu este nome em referência à fama de durabilidade das antigas construções do império romano. Foi amplamente utilizado em vários países da Europa no século 19, ao final do qual foi substituído pelo cimento Portland [1]. Era fabricado

pela calcinação de nódulos de concreções septárias contendo calcita (65%) e argilas (30%). Os nódulos, originalmente coletados na superfície das praias da ilha de Sheppey, Inglaterra, eram quebrados, dispostos em camadas intercaladas com carvão em fornos e calcinados entre 800°C e 950°C, resultando em um cimento de coloração variável entre o marrom e o bege, o que fez que muitas de suas aplicações em fachadas dispensassem a pintura. Atualmente é descrito como um tipo de cimento natural.

Especialmente nos revestimentos de fachada, o cimento Romano teve grande importância na construção de edifícios na Europa do século 19. Suas propriedades hidráulicas deram durabilidade aos ornatos, aos frisos e aos estuques moldados nas paredes. Essa prática de ornamentação caiu em desuso com o advento do movimento modernista na arquitetura nas primeiras décadas do século 20. A reintrodução do cimento Romano na Europa no início do presente século foi importante para a conservação e o restauro das edificações daquele século [2]. Sua produção é feita, atualmente, a partir de misturas de argilas com calcários e mármore [1, 3], em fornos elétricos e no sistema de bateladas. Na Figura 2.1 apresenta-se um exemplo de fachada recuperada com partes em cimento Romano [4] e na Figura 2.2, exemplos de moldagem de ornatos para restauração de fachadas [5].

Figura 2.1 – Fachada do edifício Palais Epstein, Vienna (1868-72), com reboco externo em argamassa de cimento Romano sem pintura e ornatos de peças cerâmicas



Fonte: David C. Hughes, Johannes Weber and Roman Kozlowski (2010) [4]

Figura 2.2 – Exemplos de ornatos moldados em cimento Romano para aplicação em restauro de edificação histórica



Fonte: adaptado de Gurtner (2012) [5]

Por pertencer à classe do cimento belítico, o cimento Romano é uma opção de aglomerante hidráulico com menor impacto ambiental. Seu emprego contribui em obras em que se almeja um maior grau de sustentabilidade ambiental.

Possui como composto ativo o silicato dicálcico (Ca_2SiO_4) – belita – produzido a partir da calcinação de misturas de calcários e argilas a temperaturas entre 800°C e 1100°C . A belita reativa típica é a forma $\beta\text{-C}_2\text{S}$, estável em temperatura ambiente quando o material sofre resfriamento rápido iniciado a 800°C [1]. Para a formação da belita é necessário, do ponto de vista teórico, uma mistura de materiais que forneça uma relação Ca/Si de 2,0. No entanto, diversos trabalhos de pesquisa indicam que os cimentos belíticos possuem relação molar Ca/Si variável de 1,0 a 2,0 [6, 7, 8, 9], pois deficiências no processo podem produzir um excedente de calcita e de cal livre.

Resíduos industriais que contenham carbonato de cálcio e sílica em sua composição são uma fonte alternativa de matéria-prima para a produção de aglomerantes hidráulicos. E as lamas de granito e de mármore, originárias das operações de corte e polimento de rochas ornamentais, são resíduos que apresentam esse potencial de emprego como matéria-prima na produção do cimento Romano. São constituídas de partículas muito finas, recolhidas no processo de polimento das rochas por via úmida e enviadas para aterros de disposição de resíduos inertes. O volume de lama corresponde a 27% do volume da rocha processada e o acúmulo dos mesmos em grandes depósitos

vem reclamando soluções tecnológicas que possibilitem a sua redução. No Brasil, esse problema é mais grave no Estado do Espírito Santo, que responde por 40% da produção de rochas e 70% da produção de chapas do país [10]. Além do aspecto ambiental associado aos cimentos belíticos, esta alternativa de uso das lamaz contribui tanto para uma destinação nobre desses resíduos, quanto para a redução da pressão pela abertura de novas jazidas naturais de matéria prima.

Esta pesquisa investiga a produção de cimento Romano pela utilização exclusiva de lamaz de granitos e mármorez como matérias primaz. Por ser fabricado a temperaturas abaixo de 950°C, com menor demanda de temperatura que o cimento Portland, e podendo utilizar resíduos industriaz para os quais não existe opção de reciclagem, o cimento Romano é uma opção de aglomerante hidráulico de baixo impacto ambiental. Espera-se que o resultado deste trabalho possibilite uma nova alternativa de destinação dos resíduos de mármore e granito próxima aos locais onde são gerados.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Foram coletadas amostras de lamaz de granitos e de mármorez originados do corte e do polimento de placas destas rochas, provenientes de empresas situadas em Cachoeiro do Itapemirim (ES), Brasil. Foi feita a caracterização química dos resíduos por meio da análise de fluorescência de raio X (FRX), visando determinar os teores de óxidos, e a análise termogravimétrica (TG-DTA) para caracterização do seu comportamento durante a calcinação e para determinação da perda ao fogo.

Para a produção de 3 tipos de cimento Romano a partir desses resíduos, foram preparadas misturas variando a relação molar Ca/Si e a temperatura de calcinação, de acordo com os seguintes dados:

- Cimento Romano CR-1 com relação Ca/Si de 1,758 e calcinação a 830°C;
- Cimento Romano CR-2 com relação Ca/Si de 1,758 e calcinação a 950°C;
- Cimento Romano CR-3 com relação Ca/Si de 1,341 e calcinação a 950°C.

A temperatura de 830°C foi escolhida para se testar a possibilidade de redução de energia na produção do cimento. Por sua vez, a temperatura de 950°C é adequada para formação da belita sem que ocorra a sinterização da mistura, que se dá em temperaturas mais altas. Os materiais secos foram misturados, acrescidos de água até 20% de umidade e amassados manualmente. O amassamento em via úmida visou aumentar a

interação entre as partículas dos diferentes resíduos. Com o auxílio de uma forma de madeira foram moldados blocos de dimensões 11x11x27 (cm). Após sua secagem em estufa a 100°C por 24 horas, puderam ser manuseados, transportados e organizados no interior de um forno elétrico. O tamanho e a forma dos blocos visaram facilitar a retirada dos mesmos do forno em alta temperatura, operação necessária para se realizar o resfriamento rápido do material calcinado.

A calcinação da mistura crua ocorreu por um período de 120 minutos nas temperaturas planejadas para cada cimento. Na produção dos cimentos CR-2 e CR-3 o forno foi aberto à temperatura de 830°C e o material puxado para fora. No caso do CR-1 essa operação se deu a 800°C. O material retirado foi rapidamente lançado sobre um piso e passou por um processo de fracionamento com uma haste metálica e resfriamento com jatos de ar comprimido. A taxa média de resfriamento foi de 70°C por minuto, ou seja, o material alcançou a temperatura de 250 °C ou menos em até 10 minutos. Para melhor uniformidade, o material foi colocado dentro de um moinho de bolas de aço pelo tempo de uma hora e depois empacotados.

Nos cimentos obtidos foram realizadas análises de Difractometria de Raio X (DRX) para comprovação da formação da belita e outros minerais após a calcinação. Procurou-se a presença dos seguintes minerais:

- belita [11, 12] na forma de calcio-olivina (γ -C₂S) e de larnita (β -C₂S); por sua vez, a forma α'_L -C₂S pode surgir ainda em baixas temperaturas, mas ela é instável e tende a decair para a forma da larnita [6];
- compostos de alumínio, cálcio, magnésio e silício [13, 14, 15]: dolomita, calcita, bredigita gehlenita e anorthita;
- compostos associados à presença de β -C₂S [12]: merwinita e melilita;
- compostos que não reagiram durante a calcinação [14] por falta de mobilidade física da mistura ou por ineficiência do processo : óxido de cálcio, óxido de magnésio (periclase) e quartzo.

Nos cimentos hidratados a análise de DRX foi feita em amostras com a idade de 18 meses visando confirmar, principalmente, a presença dos silicatos de cálcio hidratados. Foram procurados os seguintes minerais: tobermorita, plombierita, xonotlita, calcita, magnesita, portlandita e quartzo. A análise de DRX foi realizado por meio do difratômetro X'Pert Pro MPD (Panalytical) com radiação Co-K α ($\lambda = 1.789 \text{ \AA}$).

Com os cimentos foram realizados os seguintes ensaios: massa específica pela norma ABNT NBR NM 23 2001 [16], área específica pela norma ABNT NBR 7224

1984 [17] e resistência à compressão pela norma ABNT NBR 7215 1996 [18]. Para a resistência à compressão foram ensaiados 3 exemplares por idade, nas idades de 14, 28, 56 e 91 dias. Foi feita ainda a determinação do teor de CaO (total) presente nos cimentos obtidos, segundo a ABNT NBR NM12 2004 [19]. Os cimentos apresentaram resultado negativo no ensaio de expansibilidade.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A composição química dos resíduos, obtida da análise de FRX, é apresentada na tabela 2.1, onde constata-se o predomínio de quartzo na composição da lama de granito e de CaO na composição da lama de mármore.

Tabela 2.1 – Composição química dos resíduos em porcentagem de massa.

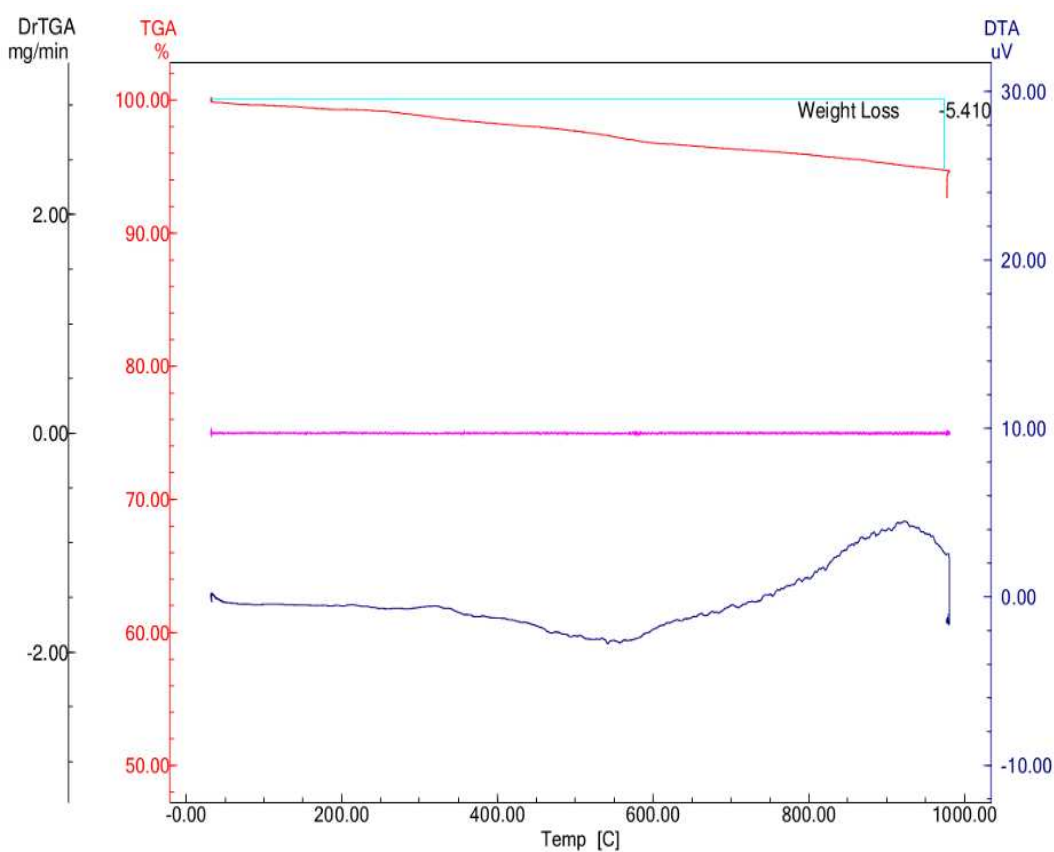
| Resíduo | SiO ₂ | Fe ₂ O ₃ | Al ₂ O ₃ | CaO | MgO | SO ₃ | K ₂ O | Na ₂ O | Cl |
|-----------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|-------|-----------------|------------------|-------------------|-------|
| Lama de granito | 70,86 | 1,1 | 15,12 | 1,19 | 0,38 | – | 4,79 | 5,69 | 0,177 |
| Lama de mármore | 9,03 | 1,61 | 1,19 | 70,56 | 17,03 | 4,79 | 5,69 | 0,18 | 4,81 |

Na Figuras 2.3 apresentam-se os diagramas da análise TG-DTA. A lama de granito apresentou pequena perda total como resultado da perda de água de constituição e de decarbonatação de pequenas quantidades de carbonato de cálcio e magnésio. A lama de mármore, por sua vez, apresentou pequena perda de massa até a temperatura próxima de 600°C e a partir dessa temperatura, um pico de perda de massa devido à calcinação. Do relatório da análise TG-DTA foram obtidas as perdas ao fogo de 4,81 % para o granito e 45,10% para o mármore.

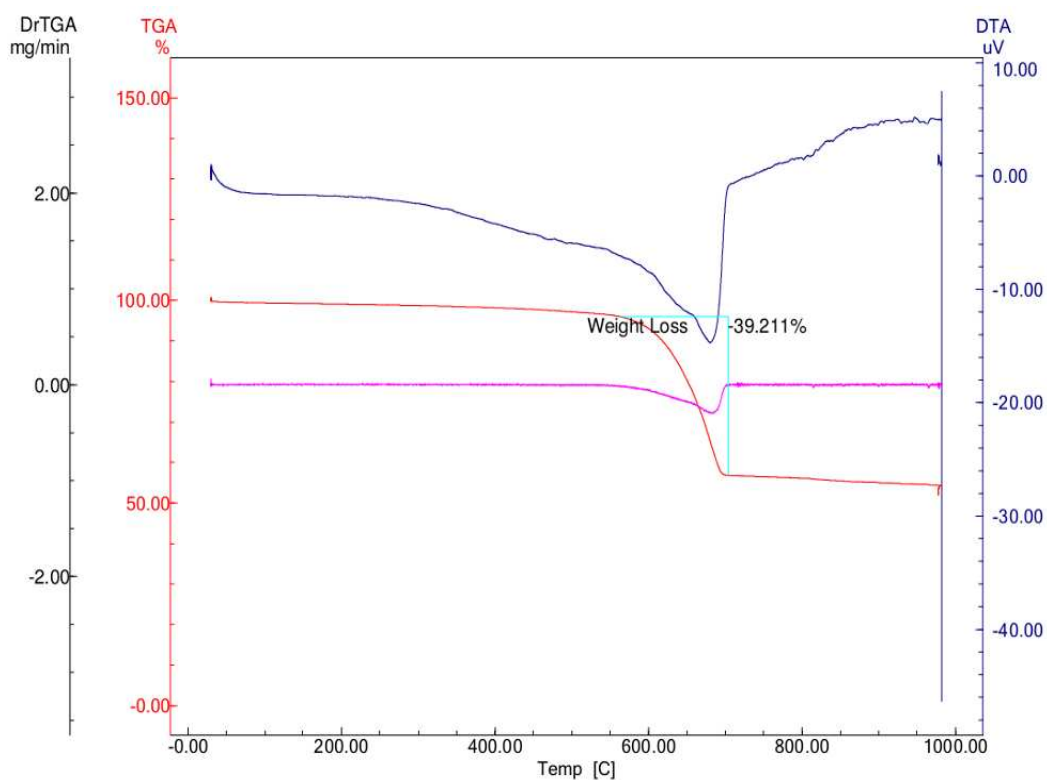
Na figura 2.4 são retratadas amostras do pó da lama de granito e do pó da lama de mármore, após a secagem. A área específica dos resíduos apresentou os seguintes valores: lama de granito: 576,45 m²/kg e lama de mármore: 408,50 m²/kg.

Foram preparadas as misturas cruas para a produção de três tipos de cimento Romano. Considerada a composição química dos resíduos, as perdas ao fogo e as relações Ca/Si desejadas, foram empregadas as relações (em massa seca) entre granito e mármore de 1 : 3,58 para o CR-1 e CR-2 e de 1: 2,56 para o CR-3.

Figura 2.3 – Curvas fornecidas pela análise termogravimétrica da lama de granito e da lama de mármore



Lama de granito



Lama de mármore

Figura 2.4 – Resíduos após a secagem das lamas



Foram preparadas as misturas cruas para a produção de três tipos de cimento Romano. Considerada a composição química dos resíduos, as perdas ao fogo e as relações Ca/Si desejadas, foram empregadas as relações (em massa seca) entre lama de granito e lama de mármore de 1 : 3,58 para o CR-1 e CR-2 e de 1: 2,56 para o CR-3.

Para cada cimento, a mistura foi umedecida, homogeneizada por meio de amassamento manual e moldada no formato de blocos prismáticos com auxílio de moldes de madeira. Visualmente, a mistura se mostrou muito homogênea, e a movimentação dos blocos, após a secagem, foi feita com facilidade, permitindo agrupá-los no interior do forno de modo a facilitar o seu arraste na descarga de cada batelada. Na Figura 2.5 são apresentadas fotografias do amassamento da mistura e moldagem dos blocos.

Figura 2.5 – Amassamento manual da mistura e moldagem dos blocos



Após a calcinação nas temperaturas planejadas, os blocos foram retirados do forno e resfriados com um jato de ar comprimido, enquanto eram quebrados sob golpes de

uma haste metálica. Os grumos de cimento resultantes deste processo se apresentaram friáveis e facilmente reduzidos a pó. Após a sua passagem pelo moinho de bolas, por 60 minutos, o pó de cimento se mostrou uniforme. Na figura 2.6 apresentam-se fotografias do forno e do material resfriado.

Figura 2.6 – Retirada dos blocos do forno e fragmentação do cimento



Os resultados das análises de difratometria de raio X (DRX) e são apresentados na Figura 2.7 e na Figura 2.8. Constatou-se a formação da larnita (belita na forma β - C_2S) em todos os cimentos, com presença mais marcante no CR-3. Neste cimento a relação Ca/Si é menor, indicando que o processo (com forno estacionário e sem fluxo de gás de arraste para remoção do CO_2 .) foi mais eficiente nesta relação molar, pois houve maior disponibilidade de silício nos pontos onde ocorreu a calcinação. É possível que em condições ideais de calcinação essa situação se inverta, sendo mais adequada uma relação Ca/Si mais próxima de 2,0.

A calcita está presente de forma marcante em todos os cimentos produzidos. Sua presença é indicativa da limitação do processo de calcinação, pois apesar da alta temperatura ser adequada, o forno não contou com fluxo de gás de arraste para remoção do CO_2 . Há que se ter em conta, no entanto, que na prática da produção de cimento em forno estacionário sempre haverá alguma ineficiência, seja pela deficiência da calcinação, ou seja pela ausência de contato entre as partículas que fornecem o cálcio e as que fornecem o silício. O aumento da disponibilidade de cálcio poderá resultar em maior teor de calcita e de cal livre no cimento, não apenas de belita.

A presença do óxido de magnésio (periclase) e do óxido de cálcio são resultados da descarbonatação da magnesita e da calcita, respectivamente. A anortita, $Ca(Al_2Si_2O_8)$, e a Gehlenita, $Ca_2Al(AlSi)O_7$, formaram-se pela contribuição do alumínio presente na lama de granito. O quartzo se deve ao silício não reagido com o cálcio.

Figura 2.7 – Perfis difratométricos do CR-1 e do CR-2

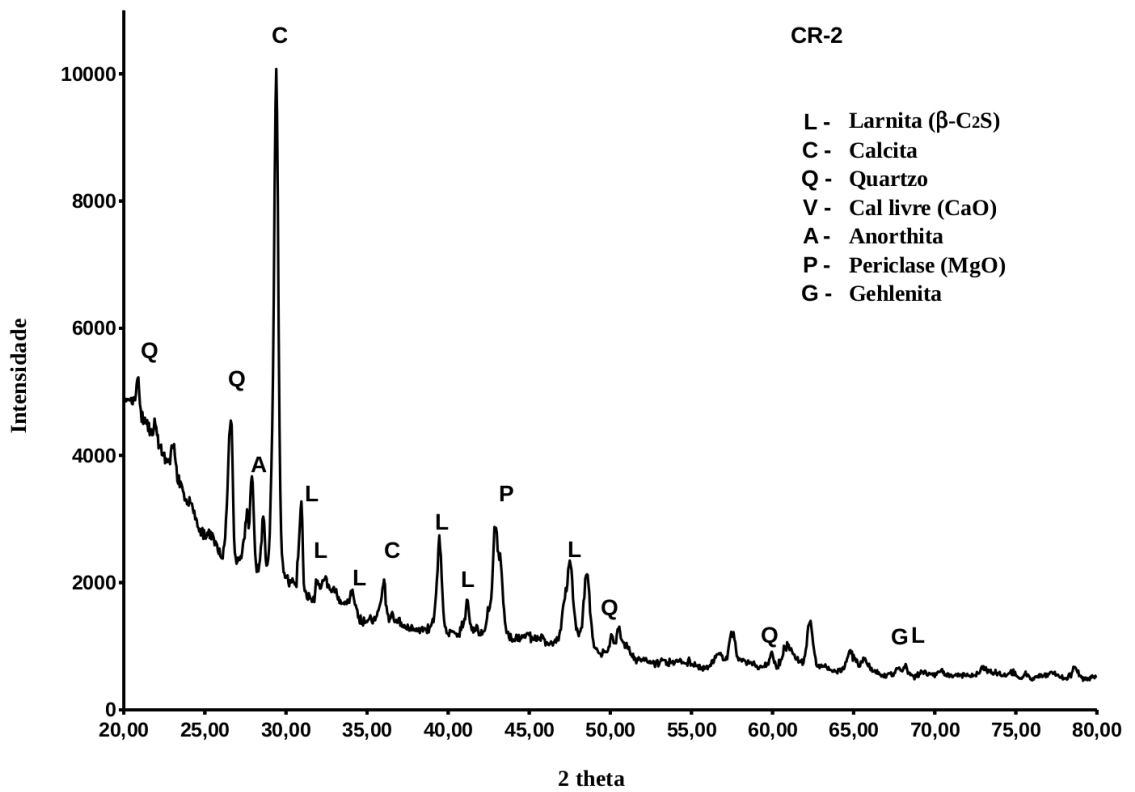
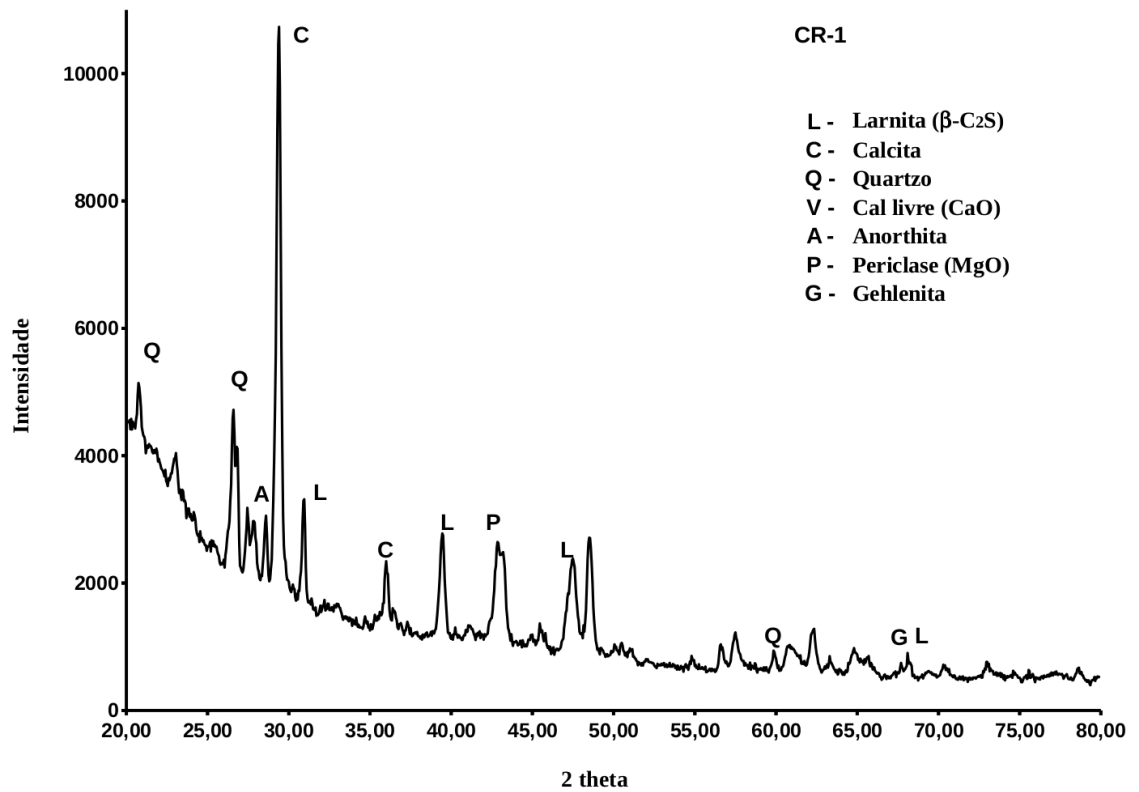
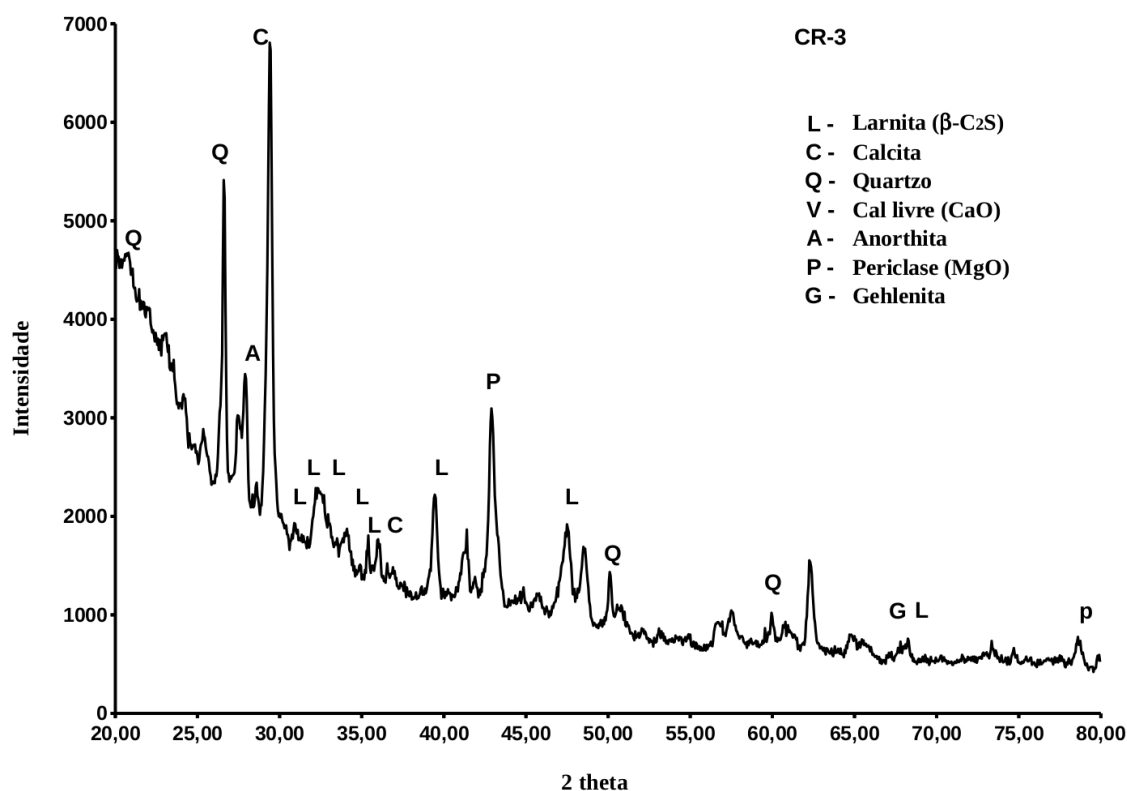


Figura 2.8 – Perfil difratométrico do CR-3



Os resultados dos ensaios de caracterização dos cimentos são apresentados na Tabela 2.2. Com relação à finura dos cimentos, foram encontrados valores próximos aos citados na literatura, que a situam na faixa de 400 a 800 m²/kg [5].

Tabela 2.2 – Características dos tipos de cimento Romano obtidos

| Característica | CR-1 | CR-2 | CR-3 | |
|--|---------|-----------|----------|-----------|
| Relação molar Ca/Si | 1,758 | 1,758 | 1,341 | |
| Temperatura de sinterização | 830°C | 950°C | 950°C | |
| Massa específica - ABNT NBR NM 23 2001 [16] (g/cm ³) | 2,803 | 2,775 | 2,813 | |
| Área específica - ABNT NBR 7224 1984 [17] (m ² /kg) | 740,06 | 778,22 | 778,41 | |
| Tempo de pega - ABNT NBR NM 65 2003 [21] | Início | 8h 15min | 4h 15min | 1h 15 min |
| | Fim | 15h 57min | 15h00min | 4h 55min |
| Resistência média à compressão por idade (MPa) ABNT NBR 7215 1996 [18] | 14 dias | 1,27 | 2,64 | 5,87 |
| | 28 dias | 1,67 | 4,31 | 9,43 |
| | 56 dias | 2,19 | 5,23 | 11,03 |
| | 91 dias | 2,55 | 6,17 | 12,2 |

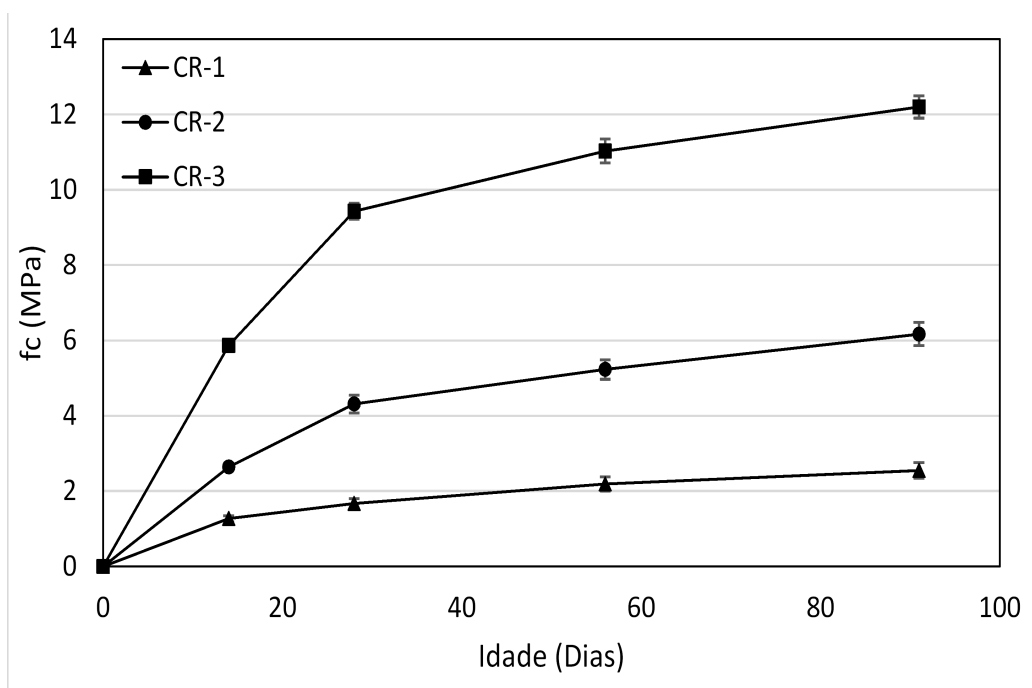
Quanto ao tempo de pega, foram os valores obtidos que não refletem o comportamento do cimento Romano, pois na prática do preparo das argamassas percebeu-se que os cimentos entravam em pega com cerca de 5 minutos após a mistura com água. O tempo de pega precisa ser melhor avaliado por meio outra metodologia, diferente daquela que se utiliza nos ensaios de cimento Portland.

Amostras dos cimentos obtidos foram enviadas ao laboratório químico de uma indústria de cimento Portland para determinação do teor de CaO total. Conforme os resultados informados, o cimento CR-1 possui 44,81% de CaO livre, o CR-2 possui 46,01% e o CR-3 possui 43,88%. O valor teórico para o teor de CaO, calculado com base na análise FRX do material cru, é de 48,18% para o CR-1 e CR-2 e de 42,78% para o CR-3. A diferença é de 4,7% e 2,6% respectivamente.

Na moldagem dos corpos de prova cilíndricos necessários para determinação da resistência à compressão empregou-se a relação areia/cimento de 2,2 e a relação água/cimento de 0,5. Os valores de resistência são as médias de 3 ensaios.

Na Figura 2.9 apresentam-se as curvas de crescimento da resistência média à compressão (a/c 0,61). Verificou-se, em todos os tipos de cimento Romano, um expressivo crescimento da resistência após os 28 dias de idade. Para o CR-3, onde esse aumento foi menor, chegou quase a 30%.

Figura 2.9 – Curvas de variação da resistência média à compressão do cimento Romano com a idade



O que se observa é a grande diferença de comportamento do CR-3 em relação aos demais. Sua resistência aos 91 dias é quase duas vezes superior ao do CR-2. Portanto, é de notar que a relação Ca/Si de 1,34 se mostrou mais eficiente que a de 1,758, indicando, de modo coerente com o resultado do DRX, a importância da maior disponibilidade de silício que de cálcio. O CR-1 ofereceu baixas resistências, indicando que a temperatura de calcinação não foi adequada, ou o tempo de calcinação (120 min) não foi suficiente para dar ao cimento uma boa disponibilidade de belita.

Os resultados da análise de DRX dos cimentos hidratados são apresentados na Figura 2.10 e na Figura 2.11. As análises foram realizadas em amostras de pastas de cimento endurecidas e com a idade de 18 meses. Constatou-se a presença dos silicatos de cálcio hidratados – tobermorita, plombierita e xonotlita – em todos os cimentos, sendo um pouco mais acentuada no CR-3, o que explica a sua resistência à compressão superior. No CR-1 e no CR-2 a calcita tem presença mais marcante, coerentemente com o maior teor de cálcio das misturas. A presença do hidróxido de cálcio (portlandita) indica que as amostras não estavam totalmente carbonatadas.

Figura 2.10 – Perfil difratométrico do CR-1 hidratado

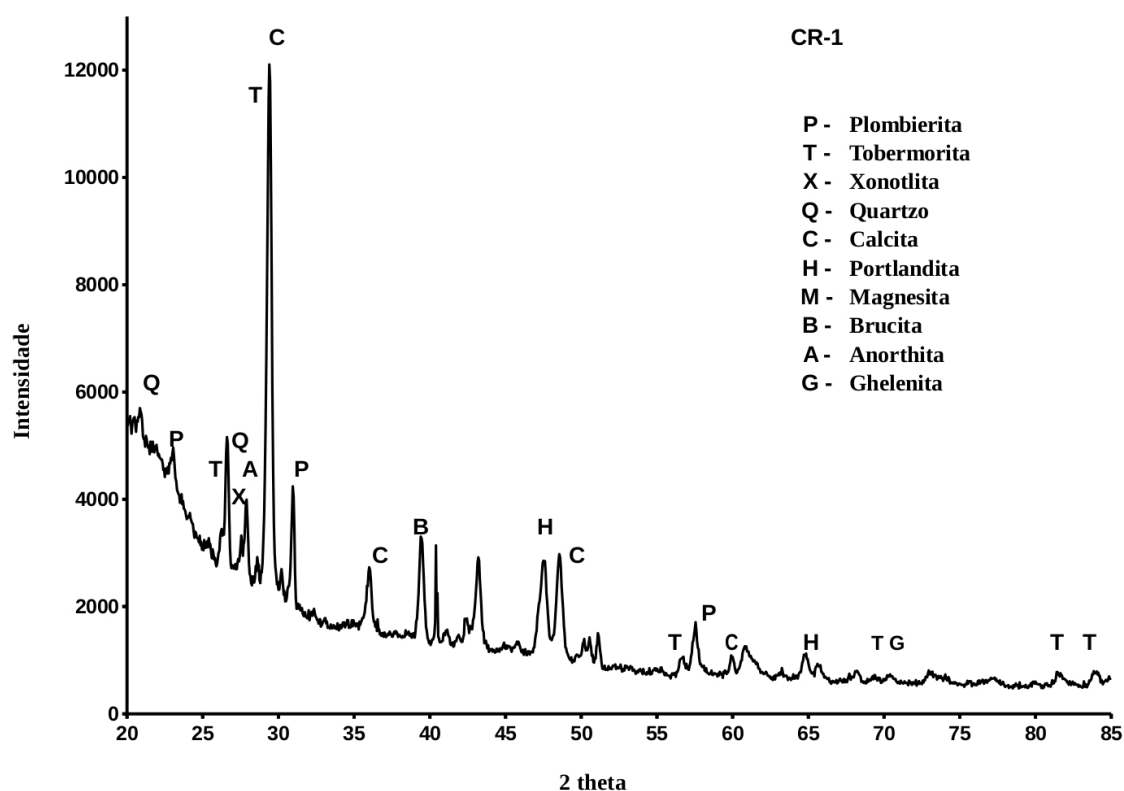
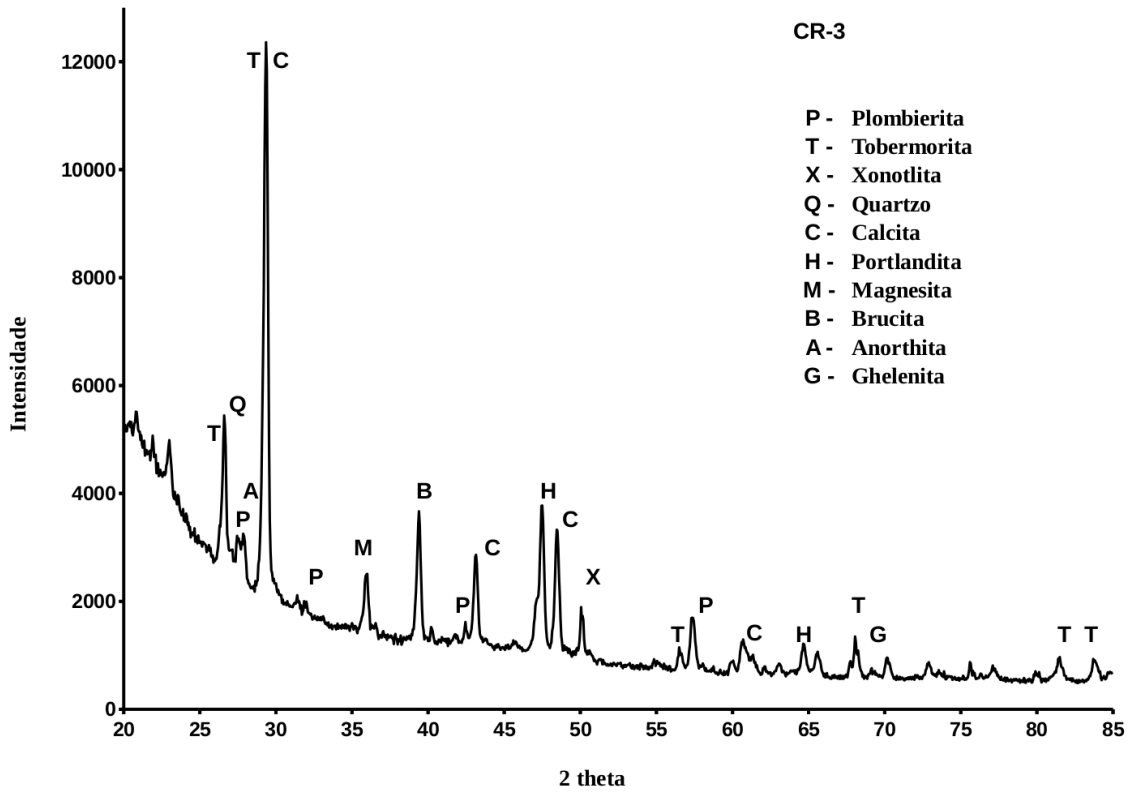
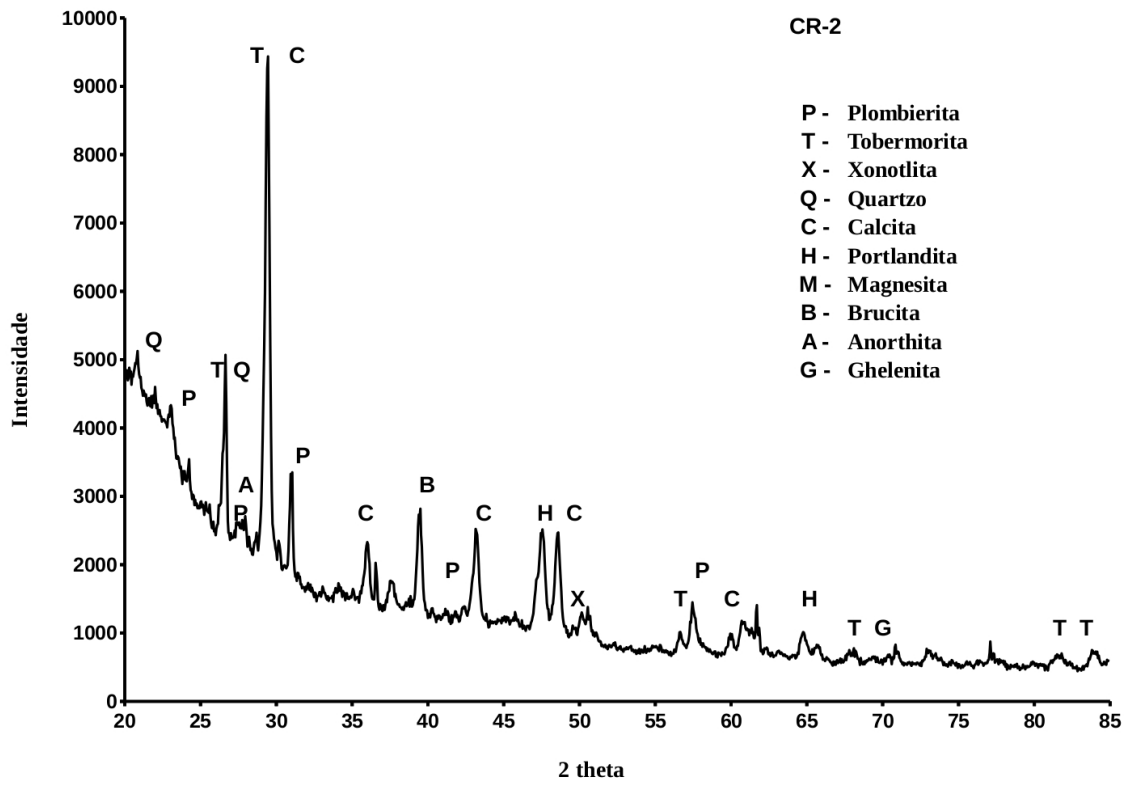


Figura 2.11 – Perfil difratométrico do CR-2 e do CR-3 hidratados



4. CONCLUSÕES

Este trabalho descreveu a obtenção do cimento Romano a partir de resíduos industriais. Sua fabricação tem um potencial de produzir menor impacto ambiental se comparado com aglomerantes tradicionais, pois retira resíduos industriais do meio ambiente, não necessita de matéria-prima de jazidas naturais e demanda menor temperatura.

A pesquisa constatou a viabilidade dos empregos dos resíduos como fontes únicas de matéria-prima para produção do cimento Romano. Foi confirmada a formação da belita após a calcinação das misturas de lamas de granito e mármore e a formação de silicatos de cálcio hidratados na matriz dos cimentos endurecidos. Verificou-se que as argamassas produzidas apresentaram pega e endurecimento de modo coerente com o esperado para aglomerantes hidráulicos.

Verificou-se que o processo produtivo adotado em laboratório não possibilitou a calcinação completa dos resíduos. O principal motivo pode estar no emprego de forno estacionário sem mecanismo de ar de arraste do dióxido de carbono emitido. A espessura dos blocos de matéria crua pode ter contribuído para dificultar a saída do CO₂ do seu interior, dificultando a sua calcinação. Sendo assim, para um maior potencial de formação de belita, mantido o mesmo tipo de forno, sugere-se adotar um tempo maior de calcinação e empregar blocos de matéria crua com dimensões menores ou com formato de placa.

As lamas de granito e mármore possuem elevado grau de finura (avaliado pela área específica), o que aumenta a capacidade de interação física das partículas, contribuindo para a formação da belita. Dentre as duas opções de relação molar Ca/Si usadas no preparo das misturas cruas – de 1,758 e de 1,341 – a segunda produziu o melhor resultado quanto à resistência mecânica, evidenciando que a maior disponibilidade de silício intensificou a formação de belita. Tal resultado foi diferente da expectativa, que se fundamentava no fato de que haveria um elevado grau de calcinação da matéria prima. Quanto à influência da temperatura de calcinação, o cimento Romano produzido a 830°C apresentou resultados de resistência muito inferiores aos produzidos a 950°C. Tal fato pode ser explicado pelo grau de calcinação. Esses resultados sugerem a necessidade de um tempo maior de permanência da matéria-prima no forno, no caso da produção do cimento Romano em temperaturas mais baixas. Assim, é de se esperar que a resistência do cimento Romano produzido a 830°C aumente se houver um tempo maior de calcinação.

A partir desta pesquisa, são abertas novas perspectivas de trabalhos futuro, tais como: testar outras proporções entre os resíduos, aumentar o tempo de calcinação, reduzir o tamanho dos blocos de material cru, empregar um forno com mecanismo de ar de arraste para retirada do CO₂, investigar alternativas de calcinação em processos e equipamentos que se assemelhem ao da indústria de materiais cerâmicos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] HUGHES, D. C. et al. Calcination of Roman cement: A pilot study using cement-stones from Whitby. **Construction and Building Materials**, v. 22, n. 7, p. 1446-1455, 2008.
- [2] BARBANE, Inta; VITINA, Inta; KRAGE, Linda. Low-temperature hydraulic binders for restoration needs. **Rigas Tehniskas Universitates Zinatniskie Raksti**, v. 28, p. 5, 2013.
- [3] WEBER, J. **Final Report Summary - ROCARE (Roman Cements for Architectural Restoration to New High Standards)**. EU Project 226898 ROCARE–Roman cement for architectural restoration to new high standards, 2013.
- [4] HUGHES, D. C.; WEBER, J.; KOSLOVSKI, R. Roman Cement for the Production of Conservation Mortars. In: **2 nd Historic Mortars Conference & Rilem TC 203-RHM Repair Mortars for Historic Masonry Final Workshop**, Prague, 22-24.08. 2010.
- [5] GURTNER, C. et al. **Manual on best practice in the application of Roman cements. Roman cement, past and present. Conservation theory and practice**. Version 2 November 2012. EU Project 226898 FP7-ENV-2008-1 ROCARE–Roman cement for architectural restoration to new high standards. 2012.
- [6] FELIPE SESÉ, M.; ELICHE QUESADA, D.; CORPAS IGLESIAS, F. A. Obtención de silicatos de calcio empleando como precursores residuos sólidos. Influencia del mezclado de reactivos en fase seca o fase húmeda. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, v. 50, n. 1, p. 41-48, 2011.
- [7] KACIMI, Larbi et al. Synthesis of belite cement clinker of high hydraulic reactivity. **Cement and concrete research**, v. 39, n. 7, p. 559-565, 2009.
- [8] BOUZIDI, M. A. et al. Synthesis and Characterization of Belite Cement with High Hydraulic Reactivity and Low Environmental Impact. **Arabian Journal for Science and Engineering**, v. 39, n. 12, p. 8659-8668, 2014.
- [9] GUERRERO, A.; GONI, S. Microstructure and mechanical performance of belite cements from high calcium coal fly ash. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 88, n. 7, p. 1845-1853, 2005.
- [10] BRASIL-SA. A Importância do Brasil no mercado internacional de rochas ornamentais. **Brasil Original Stones**. Disponível em < <http://www.brazilsa.com.br/2013/mobile/bos> >. Acessado em: jun. 2014.
- [11] MCCONNELL, J. D. C. The hydration of larnite (β -Ca₂SiO₄) and bredigite (α -Ca₂SiO₄) and the properties of the resulting gelatinous mineral plombierite. In: **American Mineralogist**. 1015 Eighteenth ST, NW Suite 601, Washington, DC 20036: Mineralogical Soc Amer, 1955. p. 344-344.
- [12] BRIDGE, T. E. Bredigite, larnite and gamma dicalcium silicates from Marble Canyon. **American Mineralogist**, v. 51, n. 11-1, p. 1766-&, 1966.
- [13] JADHAV, Rohan; DEBNATH, N. C. Computation of X-ray powder diffractograms of cement components and its application to phase analysis and hydration performance of OPC cement. **Bulletin of Materials Science**, v. 34, n. 5, p. 1137-1150, 2011.
- [14] BARBANE, Inta et al. Investigation of Physical and Chemical Properties of Low-temperature Hydraulic Binder from Latvia's Raw Materials. **Journal of Sustainable Architecture and Civil Engineering**, v. 1, n. 2, p. 35-39. 2013
- [15] HEIKAL, Mohamed et al. Hydration characteristics of Prompt cement in the presence citric acid as retarder. **Ceramics–Silikáty**, v. 59, n. 1, p. 17-23, 2015.

- [16] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR NM 23**: Cimento Portland e outros materiais em pó - Determinação da massa específica. Rio de Janeiro, 2001.
- [17] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7224**: Cimento Portland e outros materiais em pó – Determinação da área específica. Rio de Janeiro, 1984. 10p.
- [18] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7215**: Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão. Rio de Janeiro, 1996.
- [19] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR NM12**. Cimento Portland - Análise química - Determinação de óxido de cálcio livre:. Rio de Janeiro, 2004.

CAPÍTULO 3

PERSPECTIVAS DO USO DO CIMENTO ROMANO FABRICADO A PARTIR DE LAMAS DE ROCHAS EM ARGAMASSAS PARA OBRAS DE RESTAURO

Resumo:

Esta pesquisa visa identificar a possível utilização do cimento Romano em argamassas de restauro de edificações históricas no Brasil. O cimento Romano é um aglomerante hidráulico que surgiu em 1796 e foi amplamente empregado na Europa no século 19. Trata-se de um tipo de cimento belítico cujo principal emprego na Europa nos dias atuais é em obras de restauro de edifícios históricos, especialmente em fachadas. Não foram encontrados relatos do seu uso, nem da sua disponibilidade no Brasil. Como tradicionalmente empregam-se argamassas de cal para o restauro, foram comparadas argamassas de cimento Romano com argamassas de cal hidratada quanto às características de resistência, aderência à base e à capacidade de acompanhar eventuais movimentações da base onde são aplicadas. Utilizaram-se uma cal hidratada em pó comercial e dois tipos de cimento Romano previamente fabricados em laboratório pela calcinação de misturas de lamas de rochas, resíduos gerados no beneficiamento de rochas ornamentais. Foram preparadas argamassas com os três aglomerantes no mesmo traço 1:1,9 (em volume), submetidas aos ensaios de resistência à compressão, flexão e resistência de aderência à tração. O módulo de elasticidade foi calculado a partir dos ensaios de flexão. Para servir de referência, foi utilizada uma argamassa mista de cimento Portland, cal hidratada e areia lavada no traço 1:2:9, submetida aos mesmos ensaios. Todos os corpos de prova foram tratados em câmara de carbonatação por 5 dias, ao final dos quais não apresentaram sinais de alcalinidade em seu interior. Deste modo, os valores obtidos nos ensaios refletem uma elevada influência do carbonato de cálcio. A partir dos resultados, foram descritas as possíveis vantagens e limitações do emprego das argamassas de cimento Romano em obras de restauro de edificações históricas.

Palavras chave: cimento Romano, argamassas, obras de restauro

1. INTRODUÇÃO

O cimento Romano é um aglomerante hidráulico onde o composto ativo é a belita (silicato dicálcico). Apesar do nome, não é uma invenção dos tempos dos romanos. Foi inventado em 1796 pelo clérigo anglicano James Parker que, percebendo que se tratava de um aglomerante com características superiores aos utilizados na época, patenteou o produto com esse nome em referência à durabilidade das antigas construções romanas. Era fabricado pela calcinação de nódulos de concreções septárias contendo calcita (65%) e argilas (30%) [1]. Os nódulos, originalmente coletados na superfície das praias da ilha de Sheppey, Inglaterra, eram quebrados, dispostos em camadas intercaladas com

carvão em fornos e calcinados entre 800°C e 950°C. O resultado é um cimento de coloração variável entre o marrom e o bege, atualmente descrito como um tipo de cimento natural e pertencente ao grupo do cimento belítico. Produzido em temperaturas abaixo das empregadas na obtenção do cimento Portland, o cimento belítico vem ganhando destaque na atualidade como uma alternativa de cimento de baixo impacto ambiental [2, 3].

Na Europa, há menos de duas décadas, um programa voltado à restauração de edifícios construídos no século 19 levou ao estudo do cimento Romano [4]. Uma parte das aplicações atuais se dá em restauro de fachadas. Em algumas obras deixam-se à mostra variadas combinações de tonalidades das argamassas de cimento Romano, dispensando-se a pintura dos revestimentos. Na figura 3.1 apresentam-se exemplos de restauração onde os revestimentos originais foram feitos com argamassas de cimento Romano [5].

Figura 3.1 – Fachada de edifício restaurada em cimento romano e friso em execução



Fonte: Gutner et al., 2012 [5]

Atualmente o cimento Romano é produzido a partir de misturas de argilas com calcários e mármores em fornos elétricos e no sistema de bateladas [1, 6], onde são calcinados a temperaturas que variam de 800°C a 1000°C. Suas vantagens, do ponto de vista ambiental, estão relacionadas ao menor consumo de energia e à possibilidade de se utilizar, como matérias-primas, resíduos gerados nas indústrias de rochas ornamentais, combinados em proporções adequadas quanto aos teores de silício e cálcio.

As argamassas obtidas com cimento Romano possuem características mecânicas próximas das argamassas mistas e das argamassas de cal, pois a sua composição, baseada exclusivamente no silicato dicálcico (belita ou C_2S), faz dele um cimento de endurecimento lento e de baixa resistência mecânica. Não se espera, portanto, que

venha a substituir o cimento Portland nas situações que necessitam de elevada resistência. Mas é possível explorar o uso do cimento Romano em substituição às argamassas de cal, pois sendo um aglomerante hidráulico, produzirá revestimentos mais resistentes às intempéries. Se as propriedades das suas argamassas forem adequadas à aplicação em revestimentos de fachada, podem oferecer vantagens quanto ao aspecto ambiental e à durabilidade.

As argamassas de cal e areia aludem às construções do passado, mas continuam de uso corrente na construção contemporânea. São de grande importância atual nas obras de restauro do patrimônio arquitetônico. Segundo Kanan [7], as argamassas adequadas para as obras de restauro devem apresentar aparência visual (cor, textura e acabamento superficial) próxima às das argamassas históricas, baixo módulo de deformação para que tenham capacidade de suportar deformações sem fissurar, boa aderência, boa amassadura, porosidade (permeabilidade) e microestrutura adequadas à passagem do vapor d'água do interior das paredes, durabilidade às intempéries, baixo custo de manutenção e bom tempo de manutenção de suas características quando usadas como material de proteção e sacrifício. O uso do cimento Portland em obras de restauro não é recomendável, visto que resulta em argamassas muito resistentes e pouco permeáveis. Não existem avaliações científicas suficientes para a recomendação do cimento em pequenos teores (até 5%) em argamassas à base de cal aérea [7].

De acordo com Hugues e Válek [8], a carbonatação é responsável pelo aumento de resistência das argamassas de cal empregadas em obras de restauro e precisam ser mantidas permeáveis por muito tempo, para continuidade do mecanismo de carbonatação. Por outro lado, esses autores relatam que a permeabilidade permite a penetração de água e a modificação dos carbonatos em bicarbonatos. Como a solubilidade destes é maior, eles são transportados pela umidade para fora da matriz, provocando perda de massa nas argamassas ao longo do tempo.

As argamassas típicas à base de cal aérea empregadas na restauração de obras históricas possuem, segundo Kanan [7], as seguintes finalidades:

- reintegração de partes de alvenarias e de juntas: argamassas de consistência plástica, geralmente no traço de 1:2,5 a 1:3;
- reintegração e preenchimento de vazios em núcleos de parede: argamassas ricas e fluidas, com adição de algum aglomerante hidráulico para promover o endurecimento;
- capeamentos de alvenarias em ruínas, com a função de proteger os topos das alvenarias: utilizam-se argamassas de consistência pastosa, com areia grossa,

aplicadas em camadas e intercaladas com cacos cerâmicos ou pedras em espessura adequada para proteção, sacrifício e redução das infiltrações.

- rebocos de acabamento e estuques decorativos: recomendam-se os traços ricos em cal com areia fina.

Na Figura 3.2 são apresentados exemplos do campo de aplicação de argamassas de cal, em capeamentos de proteção de alvenarias em ruínas e no preenchimento de vazios em núcleos de parede [7].

Dessas considerações depreende-se que o mais importante é que as argamassas ofereçam boa aderência à base e capacidade de acompanhar as deformações da base. Nas situações de presença de umidade, como nas obras históricas, é importante que ofereçam resistência mecânica para suportar os ciclos de variações volumétricas causados pela alternância de molhagem e secagem, além de possuírem permeabilidade ao vapor d'água. Não foi encontrado na literatura um conjunto de parâmetros que permita qualificar argamassas para o uso em restauro de ornatos de fachada. Nem parâmetros quantitativos que permitam julgar se o módulo de deformação de uma argamassa é adequado para um determinado revestimento de fachada.

Figura 3.2 – Argamassas de cal aplicadas em capeamentos de alvenarias e em preenchimento de vazios em parede



Fonte: Kanan (2008) [7]

A presente pesquisa fez uso de dois tipos de cimento Romano fabricados em laboratório para produzir argamassas típicas de revestimento. O objetivo foi verificar o desempenho dessas argamassas quanto aos parâmetros de resistência, aderência e elasticidade, comparando-os com os de uma argamassa de cal usual. E a partir desta análise pretende-se identificar as possíveis vantagens e limitações do emprego do cimento Romano em obras de restauração de edifícios históricos, onde se fizerem

necessários comportamento hidráulico e maior durabilidade às intempéries, como enchimentos, estuques, ornatos e prótese de cantarias.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Foi planejado um estudo comparativo entre argamassas utilizando-se duas argamassas de cimento Romano, uma argamassa de cal e uma argamassa mista, esta última servindo apenas como uma referência para as diferenças entre os valores das características medidas nos ensaios. Todas as argamassas foram colocadas nas mesmas condições de trabalhabilidade, com índice de consistência de 230 ± 5 , e foram avaliadas as propriedades de resistência à compressão e à tração, módulo de elasticidade e resistência de aderência de placas moldadas.

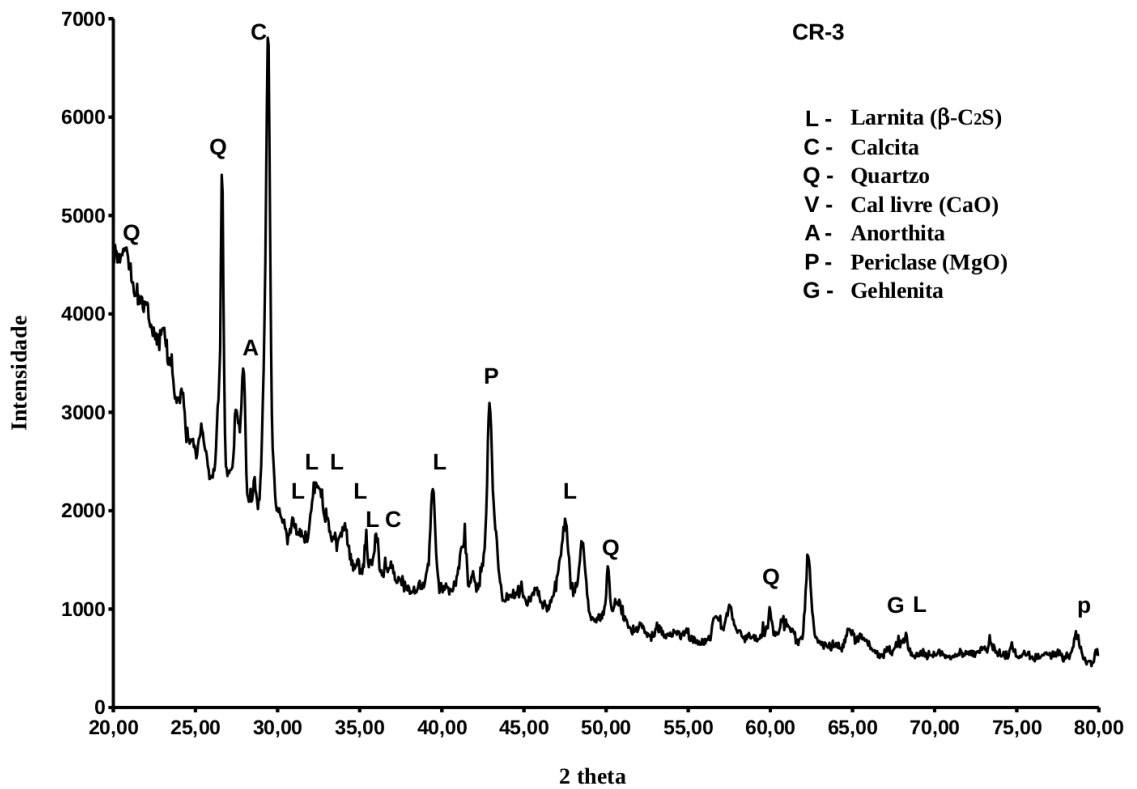
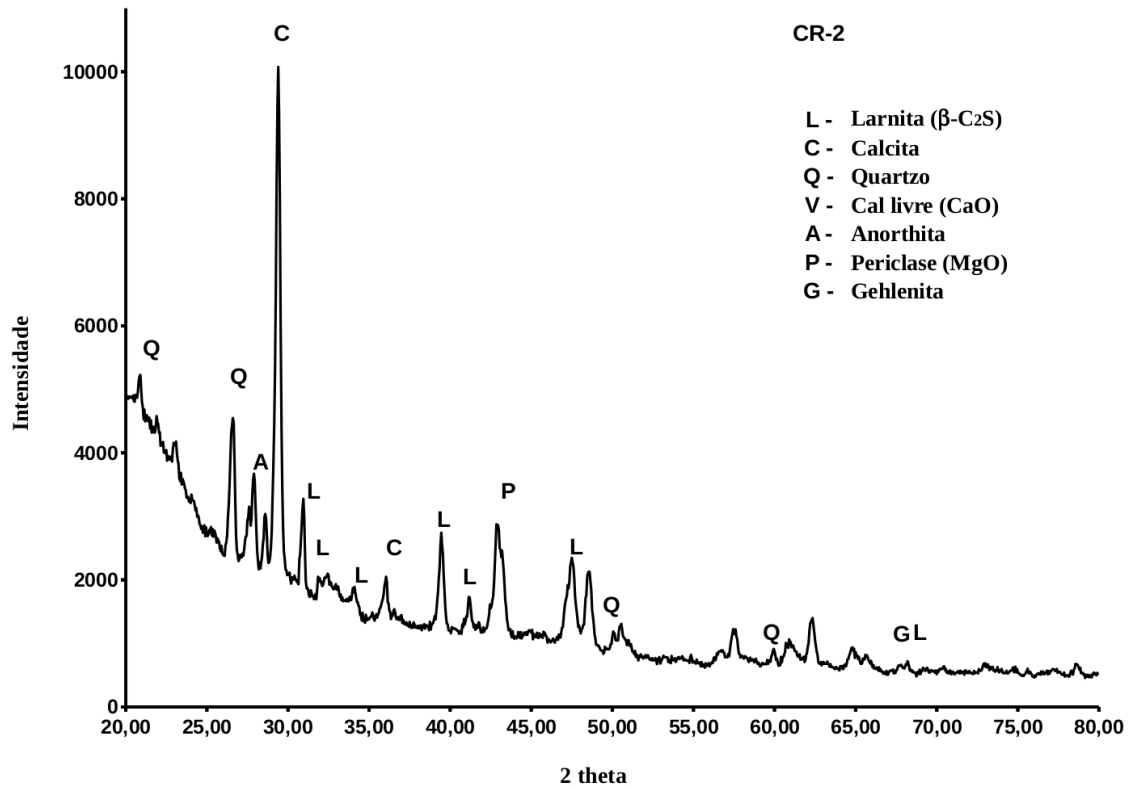
Foram empregados dois tipos de cimento Romano previamente fabricados em laboratório, obtidos da calcinação de mistura de resíduos oriundos do polimento de granitos e mármore como matérias-primas. Na tabela 3.1 apresentam-se algumas características físicas dos mesmos. Tratam-se de cimentos belíticos, onde o mineral ativo e responsável pela resistência mecânica é a belita (β -C₂S), também denominada de larnita. Pelo perfil difratométrico desses cimentos, apresentado na Figura 3.3, o cimento CR-3 evidencia maior presença de belita (larnita) em sua composição, sendo esperado que apresente maior resistência mecânica.

Tabela 3.1- Características dos tipos de cimento Romano empregado

| Característica | CR-2 | CR-3 |
|---|--------|--------|
| Relação molar Ca/Si | 1,758 | 1,341 |
| Temperatura de sinterização | 950°C | 950°C |
| Massa específica - ABNT NBR NM 23 2001 (g/cm ³) [9] | 2,775 | 2,813 |
| Área específica - ABNT NBR 7224 1984 (m ² /kg) [10] | 778,22 | 778,41 |

Além do cimento Romano, foi utilizada uma cal hidratada em pó de uso imediato (produto comercial da marca Ical, tipo CHII) e um cimento Portland de alta resistência inicial (produto comercial da marca Lafarge, tipo CPV). Empregou-se uma areia natural lavada quartzosa disponível na cidade de Viçosa, com massa unitária de 1,435 g/cm³, massa específica de 2,681 g/cm³ e módulo de finura 2,65.

Figura 3.3 – Perfis difratométricos dos tipos de cimento Romano utilizados



Na tabela 3.2 apresentam-se os quatro tipos de argamassas preparadas. Para as argamassas de cimento Romano foi usada a mesma relação areia seca/aglomerante das argamassas de cal, com o objetivo de comparar suas propriedades quando produzidas com o mesmo consumo de material em volume. A argamassa mista (com cimento Portland e cal) foi especificada em um traço usual nas obras de revestimento e adotada para contrastar com as demais e para servir de referência. A quantidade de água foi ajustada para cada uma visando atender uma condição de trabalhabilidade usual de argamassas empregadas em revestimentos de parede (índice de consistência no valor de $230,0 \pm 5$ mm).

Tabela 3.2 – Características dos traços de argamassas empregados

| Característica | Argamassa de CR-3 | Argamassa de CR-2 | Argamassa de cal | Argamassa mista |
|---|-------------------|-------------------|------------------|-----------------|
| Traço em volume, com areia úmida | 1:1,9 | 1:1,9 | 1:1,9 | 1:2:9 |
| Relação areia seca/aglomerante, em volume | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 2,34 |
| Relação areia seca/aglomerante, em massa | 2,55 | 2,55 | 3,90 | 4,58 |
| Relação água/areia seca, em massa | 0,27 | 0,27 | 0,26 | 0,23 |
| Relação água/aglomerante, em massa | 0,61 | 0,61 | 1,00 | 1,00 |

Todas as argamassas foram submetidas aos seguintes ensaios mecânicos:

- ensaios de compressão em corpos de prova prismáticos 4x4x16 (cm) conforme a norma ABNT NBR 13279 2005 [11];
- ensaios de flexão de barras, a três pontos, para determinação do módulo de elasticidade, empregando-se corpos de prova prismáticos 3x2x40 (cm), com medidas de carga e deslocamento até a ruptura;
- ensaios de resistência de aderência à tração de ornatos moldados em argamassas seguindo-se os procedimentos da norma ABNT NBR15258 [12].

Os ensaios de resistência de aderência visaram avaliar o comportamento de ornatos de fachada. Sobre uma placa de substrato padrão foram moldadas placas de formato circular (simulando ornatos), com diâmetro 5,0 cm e espessura de 1,8 cm.

Na figura 3.4 apresenta-se uma fotografia da montagem utilizada no ensaio de flexão das barras de argamassa, com leitura de força e deslocamento.

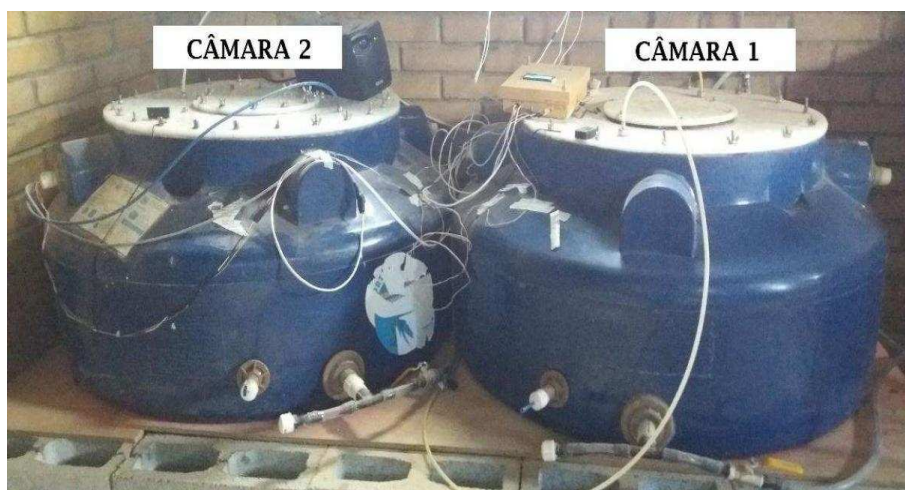
Figura 3.4 – Montagem do ensaio de flexão de barras de argamassa



Os corpos de prova de argamassa de cimento Romano ficaram em câmara de cura úmida (não submersos) por 91 dias. Quanto aos corpos de prova de argamassa de cal, após a moldagem foram curadas ao ar por 10 dias. Os corpos de prova de argamassa mista foram deixados em câmara de cura úmida (não submersos) por 28 dias.

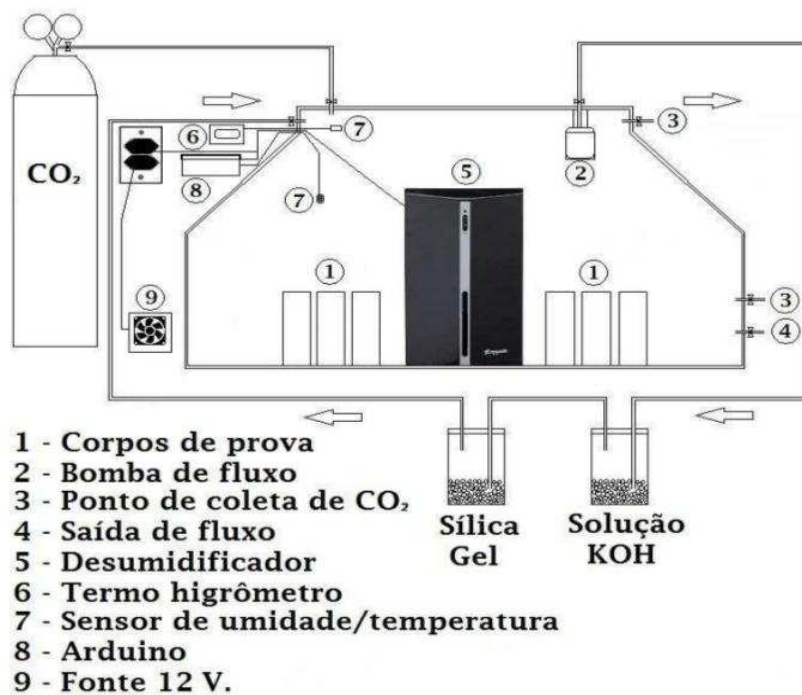
Para dar uma mesma condição de carbonatação das argamassas, os corpos de prova foram colocados no interior de uma câmara de carbonatação na fase final do seu período de cura, durante 5 dias. Este procedimento permitiu obter os resultados dos ensaios na situação de completo potencial das argamassas. Neste período, foi renovada a atmosfera de CO_2 da câmara uma vez ao dia por 15 minutos. Dentro dela, um desumidificador de ar manteve a umidade relativa do ar entre 65% e 85%. Este procedimento permitiu que os resultados dos ensaios mecânicos representem uma situação de completo potencial da ação aglomerante da cal. Nas figuras 3.5 apresenta-se uma foto da câmara de carbonatação utilizada e na 3.6 apresenta-se o fluxograma do funcionamento da câmara [13].

Figura 3.5 – Câmara de carbonatação



Fonte: Martins 2018 [13]

Figura 3.6 – Fluxograma do funcionamento da câmara de carbonatação



Fonte: Martins 2018 [12]

Para caracterização do comportamento do cimento Romano foram realizados ensaios de resistência à compressão em corpos de prova prismáticos de argamassa de CR-2 e CR-3, nas idades de 7 dias, 14 dias, 28 dias, 49 dias, 70 dias e 91 dias. Esse conjunto de corpos de prova não foi colocado na câmara de carbonatação.

Os dois tipos de cimento Romano utilizados não possuem controladores de pega e na prática da produção de argamassas verificou-se que apresentam pega em até 5 minutos a partir do início do amassamento. Por esta razão, o tempo de preparo das argamassas e moldagem dos corpos de prova foi limitado em até 5 minutos e foi possível a moldagem de dois corpos de prova 4x4x16 por vez. O emprego da argamassadeira elétrica foi inviável em virtude das pequenas quantidades produzidas por vez. Assim, optou-se pelo amassamento manual na produção de todos os corpos de prova, com o tempo de mistura e moldagem limitado ao prazo máximo de 5 minutos.

Como as argamassas apresentavam baixa resistência nas idades iniciais, dificultando a sua retirada precoce do corpo de prova de dentro do molde, e havendo uma grande quantidade de corpos de prova a ser moldada, verificou-se a impossibilidade de utilizar os moldes convencionais. Foi adotado um novo sistema de moldes de madeira, mostrado na Figura 3.7, o que permitiu retirar as paredes do molde sem danificar o corpo de prova, com subsequente reutilização do molde. O processo foi útil no caso da argamassa de cal, possibilitando a maior exposição dos corpos de prova ao ar, favorecendo uma carbonatação mais rápida e gerando, em poucos dias, uma superfície resistente que permitiu a sua movimentação.

Figura 3.7 – Formas utilizadas na moldagem de corpos de prova e de barras



3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

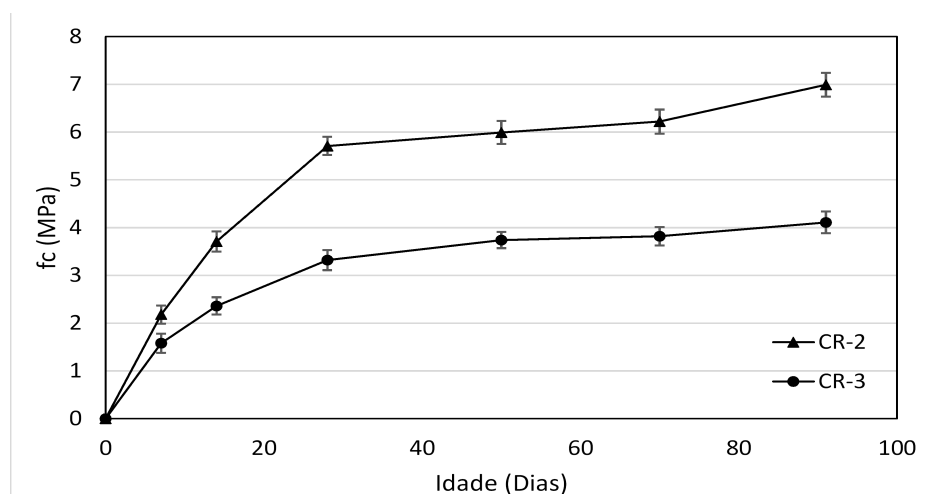
Os corpos de prova tratados na câmara de carbonatação foram completamente carbonatados após o período do 5 dias, tendo sido feito o controle realizado com indicador fenolftaleína. Na Figura 3.8 são mostrados corpos de prova de argamassa de CR-3 com 91 dias de idade, onde é evidenciada a ausência de coloração nos exemplares da esquerda, indicando a baixa alcalinidade, ou elevada carbonatação. Enquanto os que estão à direita a coloração indica elevada alcalinidade, ou baixa carbonatação, apesar da idade.

Figura 3.8 – Verificação da alcalinidade pela coloração do indicador fenolftaleína



Os valores de resistência à compressão das argamassas de cimento Romano são apresentados na figura 3.9. São valores médios de 4 resultados, referentes aos corpos de prova que não passaram pela câmara de carbonatação.

Figura 3.9- Curva de variação da resistência média à compressão de argamassas de cimento Romano com a idade



Percebe-se um importante crescimento da resistência das argamassas de cimento Romano após a idade de 28 dias, de aproximadamente 30%. A diferença entre os cimentos CR-2 e CR-3 é devido à composição química dos mesmos, com maior disponibilidade de belita no CR-3, conforme evidenciado no perfil difratométrico.

Apresentam-se a seguir os ensaios mecânicos realizados visando a comparação entre o comportamento de argamassas de cimento Romano e argamassa de cal. Cabe ressaltar que se tratam de argamassas ensaiadas em iguais condições de potencial de carbonatação, já que a comparação por idade não é possível, visto se tratarem de aglomerantes muito diferentes do ponto de vista químico.

Na Tabela 3.3 apresentam-se os valores de resistência à compressão. Na comparação com a argamassa de cal, as argamassas de cimento Romano apresentam valores de resistência à compressão muito superiores, e tão diferentes dela (em ordem de grandeza) quanto a argamassa mista. Não apresentam, portanto, algum comportamento próximo ao da argamassa de cal no quesito de resistência à compressão.

Tabela 3.3- Resistência média à compressão das argamassas

| Argamassa de CR-3 | Argamassa de CR-2 | Argamassa de cal | Argamassa mista |
|-------------------|-------------------|------------------|-----------------|
| 14,0 MPa | 8,0 MPa | 3,5MPa | 7,6 MPa |

Há que se notar que após sofrerem a completa carbonatação, as argamassas de cimento Romano CR-2 e CR-3 apresentaram, aos 91 dias de idade, o dobro da resistência daquelas que não passaram pela câmara de carbonatação. Verifica-se, deste modo, que os dois tipos de cimento Romano empregados possuem uma boa disponibilidade de hidróxidos carbonatáveis e, conseqüentemente, um grande potencial de aumento da resistência ao longo do tempo se permanecerem permeáveis ao CO₂ e à umidade.

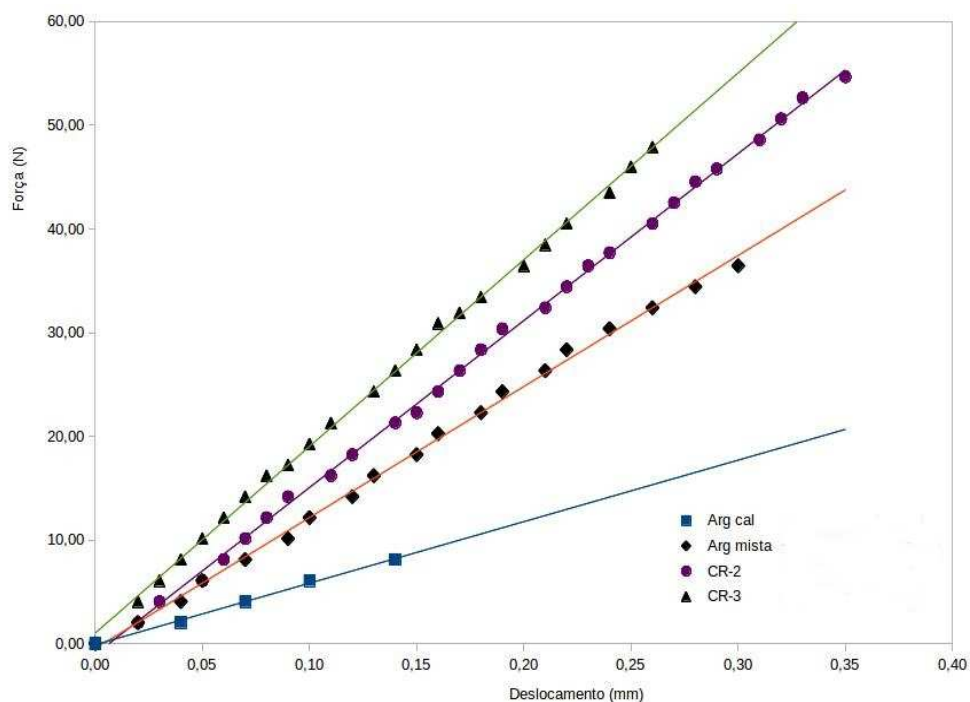
Quanto à determinação do módulo de elasticidade, foram ensaiadas 4 barras de argamassa por tipo de aglomerante, com as peças totalmente carbonatadas. Na Tabela 3.4 são apresentados os valores do módulo de elasticidade calculados com base nos ensaios de flexão, constatada a validade do regime elástico. As argamassas de cimento Romano apresentaram valores de módulo de elasticidade muito superiores às demais, distanciando-se do comportamento das argamassas de cal tanto quanto a argamassa mista.

Tabela 3.4- Valores médios de módulo de elasticidade obtidos do ensaio de flexão

| Argamassa | Módulo de elasticidade médio (MPa) | Desvio padrão (MPa) | Coefic. de variação (%) |
|-------------------|------------------------------------|---------------------|-------------------------|
| Argamassa de CR-3 | 11.752,04 | 550,24 | 4,68 |
| Argamassa de CR-2 | 10.153,61 | 672,98 | 6,63 |
| Argamassa de cal | 3.813,72 | 298,08 | 7,82 |
| Argamassa mista | 7.874,72 | 557,15 | 7,08 |

Na figura 3.10 apresenta-se o gráfico de força x deslocamento para um exemplar de cada tipo de argamassa. Constata-se o comportamento linear de todos os corpos de prova até próximo da ruptura.

Figura 3.10- Gráfico força x deslocamento do ensaio de flexão



Os resultados obtidos indicam a maior capacidade da argamassa de cal em absorver deformações em razão do seu baixo módulo de elasticidade. No entanto, por causa da sua baixa resistência, a deformação máxima alcançada no ensaio de flexão é muito inferior às demais. O seu baixo módulo faz dela uma argamassa recomendável para revestimentos sujeitos a deformações

As outras argamassas conseguem alcançar deformações superiores antes de atingirem a ruptura. Essa capacidade de se deformarem, ainda que desenvolvendo tensões maiores, indica que o seu emprego pode ser também ser adequado para revestimentos sujeitos a deformações, tal como a argamassa de cal.

Quanto aos ensaios de resistência de aderência à tração, os resultados são apresentados na tabela 3.5. Constatou-se a baixa aderência da argamassa de cal e os valores superiores das argamassas de cimento Romano.

Tabela 3.5- Resistência potencial de aderência à tração de ornatos moldados

| Argamassa de CR-3 | Argamassa de CR-2 | Argamassa de cal | Argamassa mista |
|-------------------|-------------------|------------------|-----------------|
| 0,49 MPa | 0,33 MPa | 0,02MPa | 0,14 MPa |

Todas as rupturas ocorreram na interface do substrato com a argamassa (rupturas adesivas).

Por meio destes ensaios avaliou-se a aderência de argamassas moldadas em placas circulares, visando simular a moldagem de ornatos de argamassa em revestimento de fachada. Os corpos de prova para estes ensaios foram moldados sobre placas de substrato padrão de tamanho menor, permitindo a sua entrada na câmara de carbonatação, onde foram totalmente carbonatados. Todos os corpos de prova estavam na mesma condição de carbonatação. Na figura 3.11 são apresentadas algumas amostras do ensaio.

Figura 3.11 – Ensaio de resistência de aderência à tração



4. CONCLUSÕES

A presente pesquisa buscou responder com se situam as propriedades das argamassas de cimento Romano em relação às argamassas de cal com o objetivo de avaliar seu potencial emprego em obras de restauro de edificações históricas.

Os ensaios de resistência à compressão, módulo de elasticidade e resistência de aderência indicaram que as argamassas preparadas com cimento Romano apresentam valores superiores aos obtidos com argamassa de cal e com argamassa mista. Por meio

do ensaio de flexão conclui-se que todas as argamassas possuem capacidade de suportarem deformações antes de sofrerem ruptura. Nesse quesito, as argamassas de cal são indicadas pelo seu baixo módulo de deformação e, as demais, por sua capacidade de suportar tensões produzidas por deformações mais elevadas.

Comparadas com as argamassas de cal, as argamassas de cimento Romano se distanciam muito em todas as características analisadas. A utilização do cimento Romano em obras onde predomina o emprego da argamassa de cal será vantajosa apenas para certos tipos de aplicações, como aquelas onde for necessária uma camada de maior resistência de aderência, ou onde for necessário o emprego de um aglomerante hidráulico. Sendo assim, o cimento Romano pode atender serviços de preenchimento de vazios em núcleos de parede. E pode ser aplicado em argamassas de capeamentos de proteção em alvenarias de edificações históricas, pois por causa da sua maior resistência mecânica é possível inferir que podem oferecer boa resistência às intempéries. Pode ser empregado na confecção de ornatos de argamassa em fachadas, por oferecer boa aderência aos substratos. Entretanto, camadas de revestimento em argamassa de cimento Romano não devem ser combinadas com camadas executadas em argamassa de cal, tendo em vista a grande diferença que apresentam no valor do módulo de elasticidade. Por fim, em razão da sua cor, as argamassas de cimento Romano podem oferecer superfícies que dispensam a aplicação de tintas, melhorando as condições de perda de umidade de paredes, muros e tetos.

Com o uso da câmara de carbonatação constatou-se um grande aumento da resistência à compressão das argamassas de cimento Romano. Isso significa que o cimento obtido possui muita cal livre em sua composição e que o seu emprego produz argamassas com condições de endurecimento semelhante à das argamassas mistas. Estudos futuros podem avaliar melhor as vantagens e desvantagens desse comportamento. Mudanças no processo de fabricação podem ajudar na obtenção de cimento Romano com menor disponibilidade de cal livre.

Algumas características que não foram abordadas nesta pesquisa podem ser objeto de futuros estudos, como a permeabilidade ao ar e à água e o transporte de sais no interior das argamassas de cimento Romano. Deve também ser alvo de estudos a proposição de critérios mais objetivos para se avaliar o módulo de elasticidade das argamassas em diferentes aplicações. Por fim, ao se empregar nessa pesquisa uma câmara de carbonatação para tratamento de corpos de prova, os resultados obtidos despertam a atenção para o usos desse equipamento em procedimentos laboratoriais relativos ao estudo das argamassas de cal.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] HUGHES, D. C. et al. Calcination of Roman cement: A pilot study using cement-stones from Whitby. **Construction and Building Materials**, v. 22, n. 7, p. 1446-1455, 2008.
- [2] BARBANE, I.; VITINA, I.; KRAGE, L.. Low-temperature hydraulic binders for restoration needs. **Rigas Tehniskas Universitates**, v. 28, p. 5, 2013.
- [3] SOMMAIN, D. **Prompt natural cement the Roman cement of Grenoble**. CTLV GROUPE VICAT Liantes Speciaux, Grenoble, 2007.
- [4] LUKASZEWICZ, J; MICHNIEWICZ, I. The possibility of using roman cements as a binder of repair mortars to restore porous stones. In: INTERNATIONAL CONGRESS ON THE DETERIORATION AND CONSERVATION OF STONES, 12., 2012, New York. **Proceedings...712. (II):1-6**. New York, 2012.
- [5] GURTNER, C. et al. **Manual on best practice in the application of Roman cements. Roman cement, past and present. Conservation theory and practice**. Version 2 November 2012. EU Project 226898 FP7-ENV-2008-1 ROCARE–Roman cement for architectural restoration to new high standards. 2012.
- [6] WEBER, J. **Final Report Summary - ROCARE Roman Cements for Architectural Restoration to New High Standards**. EU Project 226898, 2013.
- [7] KANAN, M. I. **Manual de conservação e intervenção em argamassas e revestimentos à base de cal**. Brasília, DF. Iphan - Programa Monumenta, 2008.
- [8] HUGHES, John J.; VÁLEK, Jan. **Mortars in historic buildings: A review of the conservation, technical and scientific literature**. Crown, Edinburgh, 2003.
- [9] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR NM 23**: Cimento Portland e outros materiais em pó - Determinação da massa específica. Rio de Janeiro, 2001.
- [10] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7224**: Cimento Portland e outros materiais em pó – Determinação da área específica. Rio de Janeiro, 1984.10p.
- [11] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13279**: Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos - Determinação da resistência à tração na flexão e à compressão. Rio de Janeiro, 2005
- [12] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15258B**: Argamassa para revestimento de paredes e tetos - Determinação da resistência potencial de aderência à tração. Rio de Janeiro, 2005.
- [13] MARTINS, R. O. G.; ALVARENGA, R.C.S.S.; PEDROTI, L. G.; OLVEIRA, A. F.; MENDES, B.C.; AZEVEDO, A.R.G. Assessment of the durability of grout submitted to accelerated carbonation test . **Construction and Building Materials** V.159, p. 261-268. 2018.

CONCLUSÕES GERAIS

1. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Esta pesquisa investigou a obtenção do cimento belítico a partir de resíduos industriais, cuja produção é de menor impacto ambiental se comparado com o clínquer Portland pelo menor consumo de energia e menor emissão de CO₂. Além disso sua fabricação retira resíduos industriais do meio ambiente e reduz a necessidade de abertura de jazidas naturais de matéria prima.

Seguem abaixo algumas conclusões gerais sobre a produção dos cimentos belíticos, feitas a partir desta pesquisa:

i- Foi constatada a viabilidade da sua produção a partir de misturas de lama de granito e grits e de misturas de lama de granito e lama de mármore.

ii- A resistência dos cimentos produzidos foi influenciada pela relação molar Ca/Si, pela temperatura de calcinação e pelo grau de calcinação.

iii- A estabilidade na belita na forma β -C₂S foi conseguida por meio do procedimento de resfriamento rápido.

iv- A investigação de formas de aumentar o potencial de formação de belita com emprego de um forno estacionário sem exaustão forçada do CO₂ passa, inicialmente, pela redução do tamanho dos blocos de material cru e pelo aumento do tempo de calcinação.

Quanto ao cimento Romano, também um cimento belítico, aglomerante tão amplamente utilizado na Europa no passado, sobre o qual não há menção na literatura técnica nacional, algumas conclusões podem ser feitas quanto à sua aplicação em argamassas para uso em obras de restauro:

i – Sua utilização será vantajosa onde houver necessidade de argamassas de maior resistência de aderência, ou a ação de um aglomerante hidráulico.

ii- As características químicas e mecânicas observadas fazem dele um material recomendável para o preenchimento de vazios em núcleos de parede, para o capeamentos de proteção em alvenarias de edificações históricas e para a moldagem de ornatos de fachadas.

iii- A sua cor característica oferece uma alternativa que dispensa a aplicação de tintas, melhorando as condições de perda de umidade de paredes, muros e tetos.

Espera-se que os resultados desta pesquisa apontem para nova alternativa de destinação destes resíduos industriais e possam contribuir para a produção de

aglomerantes hidráulicos sem os impactos ambientais da exploração de jazidas de argilas e rochas calcárias, com menor consumo de energia e menor emissão de dióxido de carbono.

2. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Esta pesquisa abre perspectivas de trabalhos futuros, tais como: testar outras proporções entre os resíduos, aumentar o tempo de calcinação, reduzir o tamanho dos blocos de material cru, dotar o forno com mecanismo de ar de arraste para retirada do CO₂ ou que efetue a troca da atmosfera do forno, investigar alternativas para o processo de calcinação que se assemelhem ao processo industrial de produção de materiais cerâmicos.

Outros aspectos – relacionados ao uso do cimento Romano - podem ser objeto de futuros estudos, como a permeabilidade ao ar e à água e o transporte de sais no interior das argamassas de cimento Romano. Deve também ser alvo de estudos a proposição de critérios mais objetivos para se avaliar o módulo de elasticidade das argamassas em diferentes aplicações. Por fim, ao se empregar nessa pesquisa uma câmara de carbonatação para tratamento de corpos de prova, os resultados obtidos despertam a atenção sobre novas possibilidades de procedimentos laboratoriais e de estudos sobre as argamassas de cal.

Esta pesquisa deu uma contribuição relativa aos aspectos técnicos do assunto. São necessários estudos mais abrangentes para analisar e propor formas de viabilidade econômica do aproveitamento dos resíduos na fabricação de cimentos.