2020 ENTAC
XVIII Encontro Nacional de Tecnologia do Ambiente Construído
Futuro da Tecnologia do Ambiente Construído e os Desafios Globais
Porto Alegre, 4 a 6 de novembro de 2020

COMPORTAMENTO REOLÓGICO DE CIMENTOS LC³ COM ARGILAS CAULINÍTICAS DO PARÁ[1]

SILVA, Micael Rubens Cardoso da (1); MALACARNE, Camila Salvi (2); KIRCHHEIM, Ana Paula (3)

(1) Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), micaelrubens@gmail.com;
(2) UFRGS, camila.smalacarne@gmail.com
(3) UFRGS, anapaula.k@gmail.com

RESUMO

A utilização de argilas de elevada pureza como material cimentício suplementar é geralmente associada a um aumento na demanda de água da mistura e na diminuição de sua trabalhabilidade. Este estudo teve como objetivo avaliar o comportamento no estado fresco de um cimento ternário LC³ produzido com um resíduo do beneficiamento do caulim, em comparação ao caulim, que possui maior pureza. Foram produzidos três cimentos em laboratório, na proporção de 50% de clínquer Portland, 30% de argila calcinada, 15% de calcário e 5% de gipsita, cuja fração correspondente às argilas foi substituída pelo resíduo, o Lodo de Caulim Calcinado (LCC), por Caulim Calcinado (CC) e por um material inerte (pó de quartzo). Os cimentos foram caracterizados em pasta quanto aos tempos de início e fim de pega, demanda de água, espalhamento e propriedades reológicas. Os resultados demonstraram o elevado potencial do LCC como matéria-prima para produção de cimentos LC³, uma vez que os cimentos produzidos com esse material apresentaram menor demanda de água, menor viscosidade plástica e tensão de escoamento, além de uma maior homogeneidade do que o cimento produzido com o CC.

Palavras-chave: *sustentabilidade, cimentos alternativos, reologia, lodo de caulim.*

ABSTRACT

The use of high purity clays as supplementary cementitious material is generally associated with an increase in the water demand of the mixture and a decrease in its workability. This study aimed to evaluate the fresh properties of a LC³ cement produced with a mining residue from the processing of kaolin, compared to kaolin, which presents higher purity. Three cements were produced in the laboratory, in the proportion of 50% Portland clinker, 30% calcined clay, 15% limestone and 5% gypsum, whose fraction corresponding to the clays was replaced by the residue, the Calcined Kaolin Sludge (CKS), by Calcined Kaolin (CK) and by an inert material (quartz powder). The cements were characterized in paste in order to evaluate the setting times, water demand, mini-slump spread, and rheological properties. The results have demonstrated the high potential of CKS as a raw material for the production of LC³ cements, as the cements produced with this material presented lower water demand, lower plastic viscosity and yield stress, as well as greater homogeneity than the cement produced with CK.

Keywords*: sustainability, alternative cements, rheology, kaolin sludge.*

---

[1] SILVA, M. R. C; MALACARNE, C. S.; KIRCHHEIM, A. P. Propriedades no estado fresco de pastas de cimentos LC³ com argilas do Pará. In: ENCONTRO NACIONAL DE TECNOLOGIA DO AMBIENTE CONSTRUÍDO, 18., 2020, Porto Alegre. **Anais**... Porto Alegre: ANTAC, 2020.

1 INTRODUÇÃO

A região Amazônica dispõe da maior reserva nacional de caulim, com cerca de 90% das reservas totais do país (ANM, 2017). Este material, que possui uma das mais altas purezas mineralógicas do mundo, é formado majoritariamente pelo argilomineral caulinita (DOS SANTOS et al., 2012). Por outro lado, seu processo de beneficiamento produz resíduos de maior granulometria, menor brancura, e que ficam depositados em grandes lagoas de sedimentação, o que gera grandes passivos ambientais no estado do Pará. Apesar desse material ser considerado um resíduo, seu teor de caulinita é ainda bastante elevado (BARATA; ANGÉLICA, 2012).

A abundância de caulinita nesses materiais possibilita seu emprego em diversas aplicações na construção civil como pozolanas para concretos (SOUZA; DAL MOLIN, 2005), precursores para produção de geopolímeros (LONGHI et al. 2016) ou cimentos ternários (ARRUDA et al. 2018). A produção de cimentos ternários de baixo carbono, chamados LC³ (*Limestone Calcined Clay Cement*), nos quais um alto percentual do clínquer Portland (50% ou até mais) é substituído por calcário e argila calcinada (AVET; SCRIVENER, 2018), também pode ser promissora.

Sabe-se, no entanto, que as argilas calcinadas possuem uma elevada área superficial específica, alta reatividade e estrutura morfológica em formato lamelar. Nos cimentos LC³, essas características contribuem para uma alta demanda de água e redução da trabalhabilidade, pois a água adicionada à mistura é parcialmente aprisionada, reduzindo a interação efetiva entre a água e o aglomerante (FAVIER et al. 2018; MUZENDA et al. 2020). Contudo, os estudos referenciados concentraram-se na utilização de fontes argilominerais mais puras. O comportamento no estado fresco de cimentos LC³ com argilas residuais, como o lodo de caulim, ainda necessita de mais avaliações.

Diante disso, o objetivo deste estudo foi contribuir com a valorização de um resíduo disponível em grande quantidade no estado do Pará para a produção de cimentos do tipo LC³. A partir disso, foi feita a avaliação das propriedades no estado fresco de um cimento LC³ produzido com lodo de caulim, com ênfase nos tempos de início e fim de pega, na demanda de água e em parâmetros reológicos e estes resultados comparados a de uma fonte mais pura.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

Duas argilas cauliníticas originárias do estado do Pará foram avaliadas: o caulim *soft* (argila de alta pureza) e o lodo de caulim (resíduo gerado pelo beneficiamento do caulim soft). Conforme estimado por meio da análise termogravimétrica das argilas, segundo método proposto por Avet e Scrivener (2018), o caulim *soft* apresenta um conteúdo de caulinita de 98,45%, e o lodo de caulim 81,50%. A calcinação foi realizada em forno estático com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, com patamar de 1h à 750 °C e posterior choque térmico. Após calcinadas, as argilas foram moídas em moinho planetário de bolas Servitech, modelo CT-242, em jarros de porcelana com capacidade de 1000 ml e rotação de 380 rpm, nos quais foram dispostos 1/3 de material para 2/3 de bolas cerâmicas com 5 mm de diâmetro, em volume.

O clínquer Portland, o sulfato de cálcio (gipsita) e o calcário foram fornecidos por uma indústria parceira. Também foi utilizado um pó de quartzo comercial como fíler inerte para isolar o impacto das argilas nos sistemas LC³. As principais características

das matérias-primas são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Principais características físicas e químicas das matérias-primas

Características	**CP**	**GIP**	**CALC**	**PQ**	**CC**	**LCC**
D_{v90} (μm)	35,20	45,6	18,70	10,20	16,55	16,52
ASE_{BET} (m^2/g)	1,43	13,76	1,02	14,33	13,33	16,16
Massa específica - ABNT NBR 16605:2017 (g/cm^3)	3,08	2,34	2,75	2,71	2,67	2,57
ID* - ABNT NBR 15894:2010(%)	-	-	-	-	105	114
Composição química - FRX (%)						
SiO_2	12,97	0,47	1,08	96,98	53,36	76,66
Al_2O_3	3,45	0,28	0,47	2,22	43,58	30,57
Fe_2O_3	4,88	0,13	0,27	-	0,60	0,93
CaO	70,97	55,83	36,01	-	-	-
MgO	1,79	-	0,21	-	-	-
SO_3	1,90	0,06	40,92	0,34	-	0,44
K_2O	1,97	0,02	0,09	0,10	-	-
P_2O_5	0,098	0,13	-	-	0,13	-
MnO	0,22	-	-	-	-	-
ZnO	0,06	-	-	0,09	-	-
SrO	0,03	0,16	0,09	-	-	-
Na_2O	-	-	-	-	0,33	0,53
TiO_2	-	-	-	0,06	1,51	0,83
ZrO_2	-	-	-	-	-	0,03
CO_2	1,70	42,92	20,86	-	-	-

CP: clínquer Portland, GIP: gipsita, CALC: calcário, PQ: pó de quartzo, CC: caulim calcinado e LCC: lodo de caulim calcinado, ASE_{BET}: Área superficial específica obtida pelo método BET

*Índice de desempenho (ID): o material é considerado pozolânico para ID ≥105%

Fonte: Autores (2020)

2.2 Caracterização dos cimentos

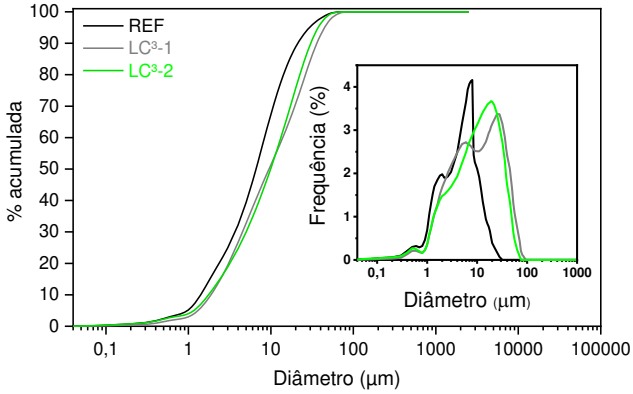
Os cimentos LC³ foram produzidos a partir da mistura dos materiais em pó conforme proporções utilizadas por Antoni *et al.* (2012). A composição dos cimentos e suas principais características físicas são apresentados na Tabela 2 e Figura 2. Foram produzidos três cimentos (REF, LC³-1 e LC³-2), a partir da variação dos 30% da fração correspondente às argilas por pó de quartzo, Caulim Calcinado (CC) e por Lodo de Caulim Calcinado (LCC).

Tabela 2 – Composição e caracterização física dos cimentos anidros

Composição	**REF**	**LC³-1**	**LC³-2**
Clínquer	50%	50%	50%
Pó de Quartzo	30%	-	-
Caulim Calcinado (CC)	-	30%	-
Lodo de Caulim Calcinado (LCC)	-	-	30%
Calcário	15%	15%	15%
Sulfato de cálcio	5%	5%	5%
Características			
D_{v90} (μm)	21,19	36,07	30,49
Área superficial específica - BET (m^2/g)	4,957	7,187	7,838
Massa específica - ABNT NBR 16605:2017 (g/cm^3)	2,89	2,80	2,81
Finura Blaine – ABNT NBR 16372:2015 (cm^2/g)	4870	5240	4990

Fonte: Autores (2020)

Figura 2 - Granulometria dos cimentos



Fonte: Autores (2020)

Os tempos de início e fim de pega foram determinados em pastas de consistência normal de acordo com a NBR 16607 (ABNT, 2018). Para análise do espalhamento das pastas foi realizado o ensaio de mini-*slump*, com três relações água/cimento (a/c): 0,6, 0,7 e 0,8. O procedimento de mistura seguiu o recomendado pela ASTM C1738/C1738M – 18.

Para análise do comportamento reológico das pastas foi utilizada a reometria rotacional em equipamento Brookfield R/S Plus 4SST 115LS, com geometria de cilindros coaxiais. O regime de mistura foi de acordo com ASTM C1738/C1738M – 18. Após 5 min de contato do cimento com a água as amostras foram submetidas a um ensaio de fluxo, onde foi aplicada uma taxa crescente de cisalhamento com aceleração de 0,1 a 50 s^{-1} e desaceleração de 50 a 0,1 s^{-1}, em dois ciclos em sequência, controle logarítmico, 10 passos de aceleração e 9 passos de desaceleração com 0,17 min de intervalo cada. O primeiro ciclo serviu como pré-cisalhamento das pastas, visando promover a melhor dispersão e homogeneização das partículas das misturas. O segundo ciclo foi utilizado para plotar gráficos que relacionam a tensão de cisalhamento (Pa) *versus* taxa de cisalhamento (s^{-1}) (TEIXEIRA et al. 2015). A viscosidade plástica (μ_p) e a tensão de escoamento (τ_0) foram estimadas por regressão linear por meio do modelo de Bingham (FEYS et al. 2017), aplicada à curva de desaceleração.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Pasta de consistência normal e tempos de início e fim de pega

Os resultados de água de consistência normal e dos tempos de início e fim de pega são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Principais características físicas dos cimentos

Características	**REF**	**LC³-1**	**LC³-2**
Água de consistência normal (%)	32,4	41,0	34,8
Início de pega (min)	235	170	215
Fim de pega (min)	340	285	335

Fonte: Autores (2020)

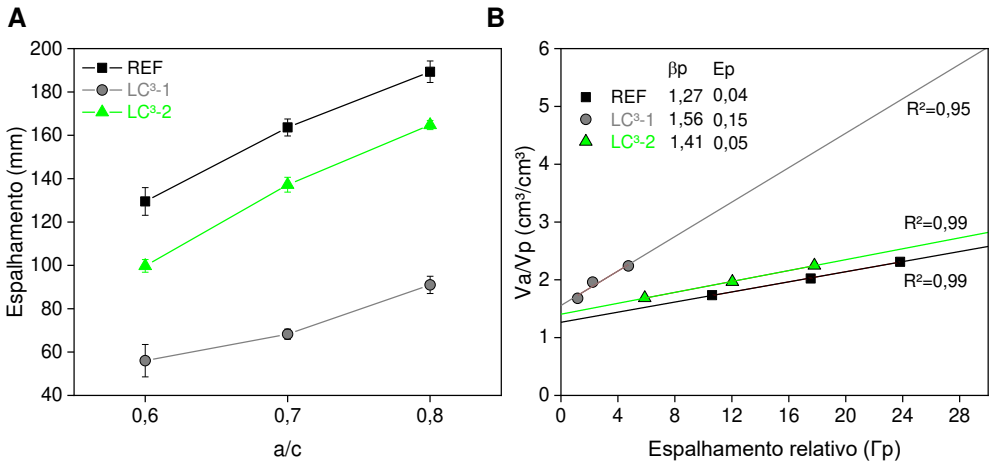
Observa-se, como esperado, um aumento no conteúdo de água de consistência normal para os cimentos LC³ em relação ao REF com pó de quartzo, material esse que apresenta, usualmente, uma menor área superficial específica, partículas cristalinas e um aspecto vítreo de baixa absorção (RAHHAL; TALERO, 2009; DAUKŠYS et al. 2010). Além disso, observa-se uma aceleração dos tempos de pega dos cimentos com argilas.

Comparando os cimentos LC³ entre si, observa-se que a área superficial não é suficiente para explicar a diferença apresentada entre eles. A maior demanda de água (18% superior) e menores tempos de início e fim de pega (20% e 15% inferiores, respectivamente) do cimento LC³-1 podem ser explicados pelo seu maior conteúdo de caulinita. Como observado por Favier et al. (2018), a trabalhabilidade dos cimentos LC é majoritariamente controlada pelo conteúdo de caulinita calcinada das argilas: quanto maior a sua presença, maior a retenção da água de mistura em sua estrutura lamelar e menor a interação efetiva entre a água e o aglomerante. Destaca-se que o cimento com o LCC apresentou resultados bem mais próximos ao REF, tanto no conteúdo de água de consistência normal quanto em relação aos tempos de início e fim de pega.

3.2 Mini-slump e demanda mínima de água

Os resultados de mini-slump são apresentados na Figura 3a. Com estes, também é possível o cálculo do espalhamento relativo (Γp) e demanda de água (Figura 3b), conforme Hunger e Brouwers (2009) e Abrão (2019). As medidas de Γp são plotadas com os respectivos volumes de água/pó (Va/Vp), e realizada uma regressão linear. A interseção da reta com o eixo das ordenadas, indica a demanda mínima de água (βp), ou seja, o máximo de água retida pelas partículas, acima do qual é gerada uma suspensão concentrada. Em relação a inclinação da reta é obtido o coeficiente de deformação Ep, que é entendido como uma medida de sensibilidade do material diante da adição de água. Uma análise estatística ANOVA com teste Tukey de múltiplas comparações foi realizada, demonstrando que as interações espalhamento vs. tipo de cimento e espalhamento vs. relação a/c apresentaram diferenças significativas (P<0,05).

Figura 3. (a) Espalhamento médio, (b)Demanda de água dos cimentos



Fonte: Autores (2020)

Para cada cimento, todos os espalhamentos são diferentes entre si e aumentam à

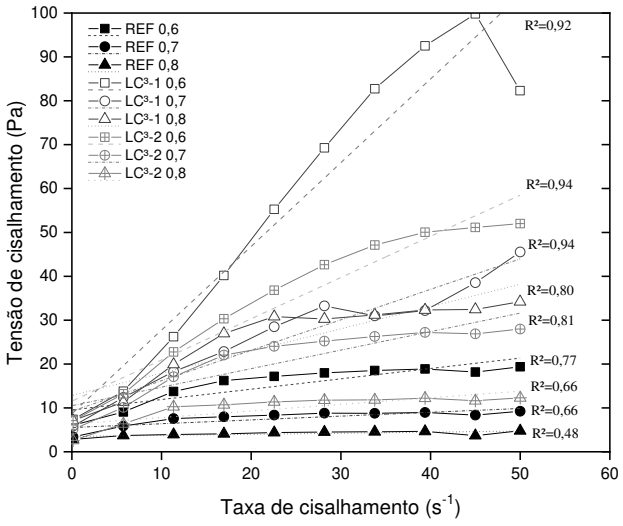
medida que a relação a/c aumenta. Observa-se que o cimento LC³-2 atingiu espalhamentos superiores ao LC³-1 em todas as relações a/c avaliadas, variando de 78% a 101% de aumento, e mais próximos aos valores obtidos pelo REF. Assim como para os resultados de água da pasta de consistência normal e tempos de pega, os resultados indicam uma elevada influência do conteúdo de caulinita. Apesar disso, os resultados obtidos para o LC³-1 estão dentro das faixas de espalhamento para cimentos LC³ encontradas na literatura (MALACARNE, 2019; COSTA, et al., 2020) e para pastas de cimentos Portland do mercado brasileiro (ABRÃO, 2019), com exceção da mistura LC³-1 com a/c igual a 0,6.

Como resultado da demanda mínima de água (βp), os cimentos LC³-1 e LC³-2 promoveram sistemas com βp 23% e 11% superiores ao cimento REF, respectivamente. Em relação a sensibilidade à adição de água, representada pelo coeficiente de inclinação das retas Ep, os cimentos REF e LC³-2 apresentam resultados similares e inferiores ao LC³-1, o que significa que variar a quantidade de água da mistura destes cimentos tem maior efeito sobre o espalhamento do que para o cimento LC³-1.

3.3 Ensaio de fluxo

Os resultados das características reológicas das pastas de cimentos são apresentados na Figura 4 e Tabela 5.

Figura 4: Ensaio de fluxo: segundo ciclo. A) REF; B)LC³-1; C)LC³-2



Fonte: Autores (2020)

Tabela 5 – Principais características reológicas

Cimento	a/c	Viscosidade plástica (Pa.s)	Tensão de escoamento (Pa)	R²	Área de histerese (Pa/s)
REF	0,6	0,27	6,06	0,77	25,41
	0,7	0,09	3,39	0,66	10,24
	0,8	0,02	2,82	0,48	0,94
LC³-1	0,6	1,91	7,36	0,92	1307,94
	0,7	0,69	5,83	0,94	271,73
	0,8	0,51	7,14	0,80	11,37
LC³-2	0,6	0,94	7,10	0,94	46,60
	0,7	0,42	5,10	0,81	48,93

	0,8	0,15	2,57	0,64	35,98

Fonte: Autores (2020)

Os resultados evidenciam a elevada influência das argilas sob as propriedades reológicas dos cimentos: aumento nas tensões de cisalhamento, da viscosidade e uma diminuição da fluidez. VANCE et al. (2013) e MUZENDA et al. (2020) descrevem que o uso de metacaulim provoca o aumento das forças de coesão entre as partículas, o que aumenta a tensão de escoamento e a tixotropia das pastas, dificultando a dispersão da matriz. A elevada tensão de cisalhamento e área de histerese obtida para o LC³-1, para as relações a/c de 0,6 e 0,7, sugerem uma homogeneidade ou quantidade de água insuficientes para promover uma adequada dispersão das partículas sólidas, o que pode ter prejudicado a verificação dos parâmetros reológicos, visto o diferente perfil reológico dos resultados. Como visto no ensaio de mini-slump, estas pastas apresentaram fluidez reduzida. Apesar do LC³-2 apresentar resultados bastante inferiores ao LC³-1, ainda há uma grande diferença entre os resultados apresentados por este e o cimento REF.

4 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste estudo demonstram um grande potencial na utilização do lodo de caulim, material que, apesar de conter um alto conteúdo de caulinita, é considerado um resíduo do processo de beneficiamento do caulim soft, sem valor comercial atribuído. Sua maior trabalhabilidade para uma mesma relação água/cimento e menor demanda de água em relação ao cimento com o caulim soft podem representar uma diminuição de custos também para o consumidor, seja pela diminuição do consumo de cimento ou do uso de aditivos redutores de água.

REFERÊNCIAS

ABNT ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 16605**: Cimento Portland e outros materiais em pó - Determinação da massa específico, Rio de Janeiro, 2017.

_____. **NBR 10520**: Metacaulim para uso com cimento Portland em concreto, argamassa e pasta, Parte 1: Requisitos. Rio de Janeiro, 2010.

_____. **NBR 16372**: Determinação da finura pelo método de permeabilidade ao ar (método de Blaine). Rio de Janeiro, 2015.

_____. **NBR 16607**: Cimento Portland — Determinação dos tempos de pega. Rio de Janeiro, 2018.

ASTM **C1738 / C1738M - 18**. Standard Practice for High-Shear Mixing of Hydraulic Cement Pastes, 2018.

ABRÃO, P. C. R. A.; **O uso de pozolanas como materiais cimentícios suplementares: disponibilidade, reatividade, demanda de água e indicadores ambientais**. 2019. Dissertação de mestrado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, USP, 2019.

AGÊNCIA NACIONAL DE MINERAÇÃO. **Caulim.** Disponível em: http://www.anm.gov.br/dnpm/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/outras-publicacoes-1/6-2-caulim. Acesso em: 15 mai. 2020.

ANTONI, M; ROSSEN, J; MARTIRENA, F; K. SCRIVENER, K. Cement substitution by a combination of metakaolin and limestone. **Cement and Concrete Research**. vol. 42, p. 1579–1589, 2012.

ARRUDA JUNIOR, E. S.; LIMA, J.; BARATA, M. S. Cimentos de baixa emissão de CO2 a partir de misturas de resíduo caulinítico e calcário. **Anais...** Encontro Nacional BETÃO ESTRUTURAL, 2018, Lisboa. resíduo caulinítico, metacaulinita, calcário, adição mineral, cimento de baixa emissão de CO2, 2018.

AVET, F; SCRIVENER, K.; Investigation of the calcined kaolinite content on the hydration of Limestone Calcined Clay Cement (LC3). **Cement and Concrete Research**, v.107, p. 124 – 135, 2018.

BARATA, M. S., ANGÉLICA, R.S.; Caracterização dos resíduos cauliníticos das indústrias de mineração de caulim da amazônia como matéria-prima para produção de pozolanas de alta reatividade. **Cerâmica**. v.58. p. 36-42, 2012.

COSTA, A. R. D. **Hidratação e carbonatação de cimentos ternários (LC³) contendo resíduos de fontes cauliníticas e de argila calcinada.** Dissertação de mestrado, Universidade Federal da Bahia, Salvador, UFBA, 2020.

DAUKŠYS, M; SKRIPKIŪNAS, G; GRINYS, A. Finely Ground Quartz Sand and Plasticizing Admixtures Influence on Rheological Properties of Portland Cement Paste. **Materials Science (Medžiagotyra)**. v.16, Nº. 4, 2010.

DOS SANTOS, E., SCORZELLI, R.B., BERTOLINO, L.C., ALVES, O.C., MUNAYCO, P; Characterization of kaolin from the Capim River region — Brazil. **Applied Clay Science**. vol.55, p.164–167, 2012

FAVIER, A.; ZUNINO, F.; KATRANTZIS, I.; SCRIVENER, K. The Effect of Limestone on the Performance of Ternary Blended Cement LC3: Limestone, Calcined Clays and Cement. In: SCRIVENER, K.; FAVIER, A. (eds). **Calcined Clays for Sustainable Concrete**. vol. 10. Dordrecht: Springer, 2018. p. 170–175.

FEYS, D.; CEPURITIS, R.; JACOBSEN, S.; LESAGE, K.; SECRIERU, E.; YAHIA, A. Measuring rheological properties of cement pastes: most common techniques, procedures and challenges. **RILEM Technical Letter**, v. 2, p. 129-135, 2017.

HUNGER, M.; H.J.H. BROUWERS. Flow analysis of water–powder mixtures: Application to specific surface área and shape fator. **Cement & Concrete Composites**. vol.31, p. 39–59, 2009.

LONGHI, M.A.; RODRÍGUEZ, E.D.; BERNAL, S.A.; PROVIS, J.L.; KIRCHHEIM, A.P.; Valorisation of a kaolin mining waste for the production of geopolymers, **Journal of Cleaner Production**, v. 115, p. 256-272, 2016.

MALACARNE, C. S. **Produção e caracterização de cimentos LC³ a partir de calcários e fontes cauliníticas do Rio Grande do Sul**. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, UFRGS, 2019.

MUZENDA, T. R.; P. HOU, P.; KAWASHIMA, S.; SUI., T.; CHENG, X. The role of limestone and calcined clay on the rheological properties of LC3, **Cement and Concrete Composites**, v.107, 2020.

NADÓLSKIS, Hêndricas. **Comunicação redacional atualizada**. 6. ed. São Paulo: Instituto Brasileiro de Edições Pedagógicas, 1998.

RAHHAL, V; TALERO, R. Calorimetry of Portland cement with silica fume, diatomite and quartz additions. **Construction and Building Material**s, vol. 23, p. 3367–3374, 2009.

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

TEIXEIRA, et al. Estudo do comportamento reológico de pastas cimentícias utilizando reômetro de cisalhamento dinâmico. **Revista IBRACON de estruturas e materiais**. vol.7, ed.6, p. 922-939, 2014.

VANCE, K..; AGUAYO, M.; OEY, T.; SANT, G.; NEITHALATH, N. The rheological properties of ternary binders containing Portland cement, limestone, and metakaolin or fly ash. **Cement and Concrete Composites**. V. 52, p. 196-207, 2013.