SBCC 2025
II Simpósio Brasileiro de Ciência do Cimento

Durabilidade em concretos com cimentos LC³: Contribuição ao estudo das frentes de carbonatação com a incorporação de resíduos agro e industriais.

Durability of Concretes with LC³ Cements: Contribution to the Study of Carbonation Fronts with the Incorporation of Agro and Industrial Wastes.

Carlos Eduardo Tino Balestra
Universidade Federal de Alfenas | Poços de Caldas, MG | carlos.balestra@unifal-mg.edu.br

Rafael Matheus Neckel
Universidade Tecnológica Federal do Paraná | Toledo, PR | neckelrfl@gmail.com

Luiz Antonio Sarti Junior
Universidade Federal de Alfenas | Poços de Caldas, MG | luiz.sarti@unifal-mg.edu.br

Jéssica Ferreira Borges
Universidade Federal de Alfenas | Poços de Caldas, MG | jessica.borges@unifal-mg.edu.br

Davidson de Oliveira França Junior
Universidade Federal de Alfenas | Poços de Caldas, MG | davidson.junior@unifal-mg.edu.br

Resumo

A indústria cimenteira contribui com uma parcela de 5 a10 % das emissões globais de CO_2 devido à queima de combustíveis e à descarbonatação do calcário na produção de clínquer. O Limestone Calcined Clay Cement (LC^3), composto por argila calcinada, fíller calcário, clínquer e gipsita, pode reduzir em até 50 % do teor de clínquer, emitindo menos CO_2. Embora as pesquisas neste âmbito tenham avançado na última década, o alto custo da argila calcinada no Brasil motiva a análise de resíduos agroindustriais como substitutos parciais em cimentos LC^3, resultando em misturas quaternárias com potencial pozolânico. Desta maneira, o presente trabalho apresenta uma análise a respeito da incorporação de resíduos agrícolas e industriais (Sílica Ativa, Cinzas volante e do Bagaço de Cana) ao LC^3 no que tange a penetração de CO_2 por meio de ensaios de carbonatação acelerada. Os resultados demonstraram que todos os concretos com LC^3 apresentaram frentes de carbonatação semelhantes às dos concretos executados com o cimento Portland CP II Z 32 testado, sendo que os concretos com a adição de sílica ativa junto ao LC^3 apresentou as menores frentes de carbonatação, demonstrando que o potencial de uso deste material cimentício suplementar nesta vertente da durabilidade.

Palavras-chave: Materiais Cimentícios Suplementares; Concretos; Dióxido de Carbono, Cimento.

ABSTRACT

The cement industry accounts for 5-10 % of global CO_2 emissions due to fuel combustion and limestone decarbonation during clinker production. Limestone Calcined Clay Cement (LC^3), composed of calcined clay, limestone filler, clinker, and gypsum, reduces clinker content by up to 50 %, thereby emitting less CO_2. Although research in this field has advanced over the past decade, the high cost of calcined clay in Brazil has prompted investigations into agro-industrial waste as partial substitutes in LC^3 cements, resulting in quaternary blends with pozzolanic potential. Consequently, this study presents an analysis of the incorporation of agricultural and industrial wastes (Silica Fume, Fly Ash, and Sugarcane Bagasse Ash) into LC^3 concerning CO_2 penetration through accelerated carbonation tests. The results demonstrated that all LC^3 concretes exhibited carbonation depths similar to those of concretes made with the tested CP II Z 32 Portland cement. Notably, the concretes incorporating silica fume along with LC^3 showed the lowest carbonation depths, highlighting the potential of this supplementary cementitious material to enhance durability in this regard

Keywords: Suplementary Cementitious Materials; Concretes; Carbon Dioxide, Cement.

1 INTRODUÇÃO

O processo de fabricação do cimento Portland envolve a produção do clínquer Portland a partir do processo de clinquerização que onde há calcinação da argila e calcário, ou seja, os materiais são triturados até apresentarem dimensões inferiores a 75 µm e levados ao forno com temperatura próxima a 1450 °C. Em seguida, o clínquer, produto desta mistura calcinada, é moído em partículas com dimensões entre 10 µm e 15 µm, sendo então adicionado cerca de 5% de sulfato de cálcio ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) a fim de controlar a taxa de reação do aluminato tricálcico (C_3A) que afeta a pega do cimento (Mehta; Monteiro, 2006). Todavia, a descarbonatação do calcário aliada à combustão necessária para atingir a temperatura de fabricação de clínquer, fazem da indústria cimenteira responsável por 5 % a 10 % das emissões de dióxido de carbono (CO_2) globais, perfazendo um montante próximo a 1 Gt de CO_2 ao ano (Balestra *et al*., 2023). Ademais, estima-se que a produção de 1 tonelada de clínquer gera de 0,8 a 1,2 toneladas de CO_2, a depender do processo de fabricação do clínquer (via úmida ou seca com pré-calcinação), demonstrando que, em média, a relação produção:emissão de CO_2 é 1:1, contribuindo de maneira significativa para o agravamento dos problemas relacionados ao aquecimento global (Monteiro; Miller; Horvath, 2017).

Nesse sentido, o *limestone calcined clay cement* (LC^3), cimento de calcário e argila calcinada em tradução livre, é uma alternativa ao cimento Portland, uma vez que é composto por 50 % de clínquer Portland, 30% de argila calcinada, 15 % de fíller calcário e 5 % de gesso (Scrivener; Laffely; Favier, 2014). A viabilidade do LC^3 se sustenta em três pontos principais: (1) argila e calcário são materiais abundantes na crosta terrestre, permitindo assim suprir as futuras demandas por cimento; (2) a temperatura de calcinação da argila é próxima a metade da temperatura para a produção de clínquer, o que remete a um menor gasto energético pela queima de combustíveis e ainda não envolve a descarbonatação do calcário, reduzindo as emissões de CO_2; (3) a infraestrutura atual de produção do clínquer Portland é semelhante a infraestrutura necessária para a produção de argilas calcinadas, portanto, essa infraestrutura pode ser utilizada neste viés (Sharma *et al*., 2021; Balestra *et al*., 2023).

Embora as pesquisas com o LC^3 (misturas ternárias compostas pelo clínquer, metacaulim e fíler) venham avançando nos últimos anos, considerando o alto custo na obtenção de argilas cauliníticas no Brasil, ainda há necessidade de contribuições quanto a possibilidade de incorporação de resíduos no LC^3 dando origem as misturas quaternárias. Na literatura correlata os trabalhos de Dixit *et al*. (2021), Wang *et al*. (2021a), Rodrigues *et al*. (2022) e Balestra *et al*. (2023) são exemplos que apresentam dados sobre esta incorporação. Sendo assim, este trabalho visa analisar a influência de diferentes resíduos agroindustriais com potencial pozolânico na durabilidade de concretos produzidos com LC^3 por meio de ensaios de carbonatação acelerada, visando a obtenção de um cimento de menor emissão de carbono, contribuindo assim, para a produção de concretos de menor impacto ambiental.

2 Metodologia

Na Tabela 1 são identificadas as proporções, em massa, dos materiais cimentícios suplementares dos traços. Neste ponto, a escolha por utilizar um teor de Materiais Cimentícios Suplementares (MCS) igual a 10% corrobora com a literatura (Dixit *et al*., 2021; Wang *et al*., 2021a; Rodrigues *et al*., 2022). O traço dos concretos foi o mesmo para todos os grupos identificados - 1:2,35:2,85 (cimento: areia: brita zero – em massa). A relação água/cimento foi dosada experimentalmente até que a mistura atingisse o abatimento de 100 mm, sendo obtida uma relação água/cimento (a/c) igual a 0,63 para a produção de um concreto com resistência característica à compressão (f_{ck}) de 25 MPa. Está elevada relação a/c, foi necessária para produzir os concretos com o respectivo abatimento tendo em vista a superfície especifica dos materiais utilizados. O quantitativo total entre argila calcinada e MCS foi mantido em 30 %, preservando uma proporção 2:1 com o teor de fíller calcário.

Tabela 1: Identificação dos traços e porcentagem de MCS em massa

Identificação	Composição (% em massa)					
	Cimento Portland	Metacaulim	Filler Calcário	Silica Ativa	Cinza Volante	Cinza do Bagaço de Cana
CP V ARI 40	100	-	-	-	-	-
CP II Z 32	100	-	-	-	-	-
CP IV 32	100	-	-	-	-	-
LC³	55	30	15	-	-	-
LC³ SA	55	20	15	10	-	-
LC³ CV	55	20	15	-	10	-
LC³ CBC	55	20	15	-	-	10

Para garantir a máxima penetração de CO_2 durante o ensaio de carbonatação acelerada, a saturação dos poros dos corpos de prova de concreto precisava ser próxima a 50 %, como recomendação do Boletim 183 (Comité Eurointernational Du Béton, 1992). Para tanto, após a moldagem e cura por 28 dias dos corpos de prova, estes foram pré-condicionados em temperatura ambiente por 20 dias, de forma a garantir o equilíbrio da umidade interna do concreto, sendo a umidade relativa de 65 ± 5 %, seguindo os procedimentos descritos pela norma ISO 1920-12 (International Organization For Standardization, 2015).

Os corpos de prova foram então cortados ao meio e então colocados numa câmara de carbonatação, em que o ar do interior da câmara foi removido com uma bomba de vácuo por 20 minutos. Após, o CO_2 foi então injetado, mantendo uma pressão constante de 12 Psi por 72 horas de forma a promover a penetração do gás através dos poros do concreto. Depois de 72 horas, os corpos de prova foram removidos da câmara e rompidos por tração por compressão diametral. Uma solução de fenolftaleína foi então pulverizada sobre a superfície recém fraturada do concreto para avaliação das frentes de carbonatação, baseada na mudança de cor do indicador. A espessura carbonatada foi medida com uma régua de metal, sendo analisadas as duas faces de 8 corpos de prova (total de 16 faces), por meio de 3 medidas em cada face. Na Figura 1 é apresentada a câmara de carbonatação utilizada, bem como a pressão interna do sistema indicada no manômetro.

Figura 1: Ensaio de carbonatação acelerada. (a) vista da câmara; (b) Pressão no manômetro; (c) corpos de prova



3 Resultados e Análises

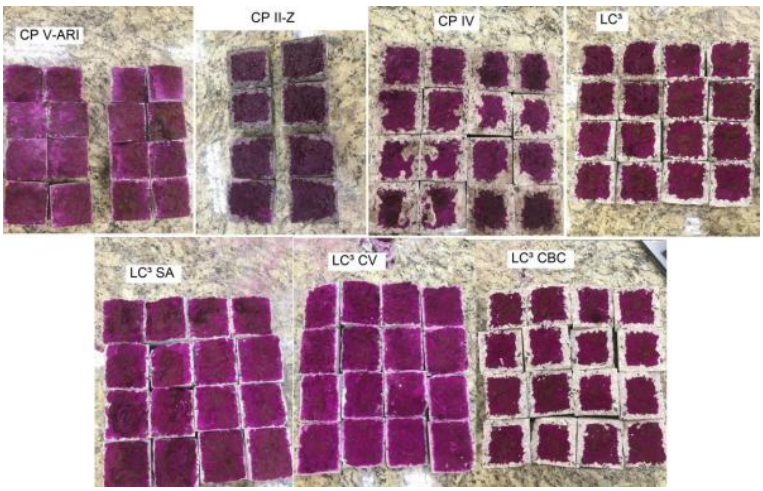
Na Tabela 2 são apresentados os resultados do ensaio de carbonatação acelerada, enquanto na Figura 2 são apresentados os concretos com indicador de pH para medição das frentes de carbonatação. Ressalta-se que a elevada relação a/c, leva a concretos com maior porosidade, o que facilita a penetração do CO_2. Verifica-se que o traço CP V-ARI apresentou a menor frente de carbonatação, com uma média de 0,46 cm, enquanto os maiores valores foram observados para o traço LC³ CBC, com uma média de 1,95 cm. Ao comparar com o traço CP V-ARI, todas os concretos de LC³ apresentaram desempenho inferior, o que pode ser explicado pela baixa disponibilidade de Portlandita, uma vez que de acordo com Sisomphon e Franke (2011) e Maldonado-García *et al*. (2018), em sistemas com substituições de cimento por MCS superiores a 20 % é possível que toda a Portlandita seja consumida pela diminuição do teor de clínquer e pela reação pozolânica, não havendo portanto Portlandita disponível para reagir com o CO_2 que penetra através dos poros do concreto.

Tabela 2: Identificação dos traços e porcentagem de MCS em massa

Penetração média de CO_2 (mm)						
CP V ARI 40	**CP II Z 32**	**CP IV 32**	**LC³**	**LC³ SA**	**LC³ CV**	**LC³ CBC**
0,46 ± 0,20	1,56 ± 0,24	3,10 ± 0,64	1,78 ± 0,28	0,82 ± 0,24	0,84 ± 0,15	1,95 ± 0,24

Dentre os concretos e LC³, o traço com sílica ativa apresentou maior resistência à penetração de CO_2, com média de 0,82 cm, sendo seguido pelo traço com cinza volante, com uma média de 0,84. O traço com a mistura ternária demonstrou uma profundidade de penetração média de 1,78 cm. Essa diminuição nos traços com misturas quaternárias pode estar relacionada com o efeito fíller da sílica ativa, refinando os poros do concreto e melhorando o empacotamento de partículas. Balestra *et al*. (2023) também observaram esta tendência para misturas quaternárias, sendo que o traço contendo sílica ativa apresentou melhores resultados. No caso da presença de cinza volante e da cinza do bagaço de cana, como estas apresentam baixa atividade pozolânica (Verificada por meio do ensaio de Chapelle modificado), há maior disponibilidade de Portlandita para reagir com o CO_2 que penetra, levando a formação de $CaCO_3$ que consequentemente, diminui a porosidade progressivamente do concreto, embora reduza seu pH. Todavia, neste caso, devido a morfologia da cinza volante, a moldagem dos corpos de prova foi facilitada em relação à cinza do bagaço de cana, o que explica seus valores próximos dos obtidos para o concreto com sílica ativa.

Figura 2: Resultados após o ensaio de carbonatação acelerada



4 Conclusões

Este trabalho apresentou os efeitos de diferentes MCS na durabilidade de concretos com LC³. Os principais resultados mostraram que as frentes de carbonatação dos concretos com LC³ foram semelhantes àquela observada para o concreto com CP II Z 32, ao passo que a adição de sílica ativa levou a menor frente de carbonatação junto ao LC³. Além disso, as diferentes frentes de carbonatação observadas no LC³ estão relacionadas as diferentes taxas de atividade pozolânica entre os MCS utilizados, uma vez que há diferenças nos consumos de Portlandita. Por fim, nota-se que a morfologia da SCM utilizada pode ter impactos na compactação do concreto, com influência na penetração de CO_2.

REFERÊNCIAS

BALESTRA, C. E. T.; GARCEZ, L. R.; DA SILVA, L. C.; VEIT, M. T.; JUBANSKI, E.; NAKANO, A. Y.; PIETROBELLI, M. H.; SCHNEIDER, R.; GIL, M. A. R,. 2023. Contribution to low-carbon cement studies: Effects of silica fume, fly ash, sugarcane bagasse ash and acai stone ash incorporation in quaternary blended limestone-calcined clay cement concretes. **Environmental Development**, v. 45, p. 100792.

COMITÉ EURO-INTERNATIONAL DU BÉTON. 1992. **Bulletin D' Information N°183: Durable Concrete Structures**. Lausanne, SW: Thomas Telford, 1992. v. 2

DIXIT, A.; DU, H.; DANG, J.; PANG, S. D. 2021. Quaternary blended limestone-calcined clay cement concrete incorporating fly ash. **Cement and Concrete Composites**, v. 123, p. 104174, out. 2021.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. 2015. ISO 1920-12:2015: Testing of concrete – Part 12: Determination of the carbonation resistance of concrete – Accelerated carbonation method. Switzerland, 11p.

MALDONADO-GARCÍA, M. A.; HERNÁNDEZ-TOLEDO, U. I.; MONTES-GARCÍA, P.; VALDEZ-TAMEZ, P. L. 2018. The influence of untreated sugarcane bagasse ash on the microstructural and mechanical properties of mortars. **Materiales de Construcción**, v. 68, n. 329, p. 148-160

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. (2006) Concrete: Microstructure, Properties, and Materials. 3. ed. New York: McGraw-Hill, 540p.

MONTEIRO, P. J. M.; MILLER, S. A.; HORVATH, A. 2017. Towards sustainable concrete. **Nature Materials**, v. 16, n. 7, p. 698–699.

RODRIGUES, A. L. M. V.; MENDES, A. A. F.; GOMES, V.; BATTAGIN, A. F.; SAADE, M. R. M.; DA SILVA, M. G.. 2022. Environmental and Mechanical Evaluation of Blended Cements With High Mineral Admixture Content. **Frontiers in Materials**, v. 9, p. 1–11.

SCRIVENER, K.; LAFFELY, J. D.; FAVIER, A. 2014. Limestone calcined clay cement. **Cement Plant Environmental Handbook**. 2. ed. Dorking: Tradeship Publications, p. 159–161.

SHARMA, M. et al. 2021 Limestone calcined clay cement and concrete: A state-of-the-art review. **Cement and Concrete Research**, v. 149, p. 106564.

SISOMPHON, K.; FRANKE, L. 2011. Evaluation of calcium hydroxide contents in pozzolanic cement pastes by a chemical extraction method. **Construction and Building Materials**, v. 25, n. 1, p. 190–194.

WANG, H.; HOU, P.; LI, Q.; ADU-AMANKWAH, S.; CHEN, H; XIE, N.; ZHAO, P.; HUANG, Y.; WANG, S.; CHENG, X. 2021. Synergistic effects of supplementary cementitious materials in limestone and calcined clay-replaced slag cement. **Construction and Building Materials**, v. 282, p. 122648.