

Incorporação de lamas provenientes do corte de rochas ornamentais em materiais cimentícios.

OTHON Moreira^{1a}, RAPHAELE Malheiro^{1b}, CARLOS Jesus^{1c},
AIRES Camões^{1d} e M.J. Ribeiro^{2e}.

1: CTAC - Centro de Território, Ambiente e Construção, Universidade do Minho
Campus de Azurém, 4800-058, Guimarães, Portugal

2: UIDM – Materials Research and Development Center, Polytechnic Institute of Viana do
Castelo - Rua da Escola Industrial e Comercial de Nun'Álvares, 4900-347,
Viana do Castelo, Portugal

E-mail: ^aothonmoreira@gmail.com, ^braphamalheiro@gmail.com, ^ccjesus@civil.uminho.pt,
^daires@civil.uminho.pt, ^eribeiro@estg.ipvc.pt

Palavras-chave: Lamas, basalto, materiais cimentícios, sustentabilidade, economia circular.

Resumo. O desenvolvimento da economia mundial impulsiona a procura por cimento e os desafios ambientais associados à sua fabricação continuam a preocupar os investigadores. O setor de cimento é o terceiro maior consumidor industrial de energia e o segundo maior emissor industrial de CO₂. Neste sentido, algumas medidas têm sido implementadas. Para além da redução da relação clínquer/cimento através da maior utilização de cimentos compostos, a redução do consumo de cimento através da utilização de Materiais Cimentícios Suplementares em substituição parcial do cimento é uma estratégia eficiente e atual. A utilização de resíduos industriais como, por exemplo, as lamas provenientes do corte de rochas ornamentais, tem sido uma aposta que favorece, também, o desenvolvimento da economia circular. Neste sentido, foi desenvolvida uma pesquisa experimental com o objetivo principal de avaliar o comportamento de argamassas cuja composição utiliza lamas provenientes do corte de rochas ornamentais produzidas em Portugal, nomeadamente, travertino (calcário), gabro e granada. A inclusão do basalto também foi avaliada. Foram estudadas propriedades das argamassas no estado fresco e endurecido após 28 e 90 dias de cura. O índice de atividade pozolânica também foi determinado. Os resultados sugerem um desempenho satisfatório das argamassas com lamas e basalto face às argamassas de referência. Assim, as lamas estudadas, além de promoverem a economia circular, têm potencial para se apresentar como substituto parcial do cimento na produção de materiais cimentícios com utilizações específicas.

Introdução. Temas como aquecimento global, escassez de energia, extinção de recursos naturais, deposição adequada de resíduos e economia circular tornaram-se um assunto quotidiano, fruto das constantes notícias dos efeitos vivenciados atualmente como: temperaturas extremas, desastres naturais, poluição, pandemias, extinção de espécimes, dentre outros.

A União Europeia visando mudar este cenário estipulou metas conjuntas, em diversas frentes de trabalho. Entre as mais importantes cita-se a procura pela neutralidade carbónica e a redução dos consumos energéticos. Neste contexto, a indústria do cimento passou a ser objeto de muitas investigações, pois é considerada um dos alvos prioritários.

O betão é um dos produtos mais consumidos no planeta. São cerca de 14 bilhões de metros cúbicos utilizados a cada ano, sendo que este número deve crescer entre 12 a 23% até 2050 [1]. A emissão de gases de efeito estufa do setor é tão grande que se fosse considerada como um país, seria o terceiro mais poluente, atrás apenas da China e dos Estados Unidos. A produção de cimento, ligante base do betão, gera cerca de 7% das emissões globais de CO₂ [2]. Este percentual supera em três vezes o volume produzido por todo o tráfego aéreo do planeta. Para cada tonelada de cimento fabricada são lançados exatamente o mesmo volume de CO₂ na atmosfera [2]. Os

números são tão expressivos que qualquer ação que possa vir a apresentar melhorias neste processo, mesmo que pequenas, permitirá ganhos enormes, pois os efeitos serão potencializados devido ao seu elevado uso.

Passados longos anos após os primeiros registros de seu uso, ainda não se desenvolveu um substituto à altura para o cimento. Sendo assim, é necessário assumir uma postura de torná-lo mais ecológico, reduzindo ao máximo os seus impactos ao meio ambiente. A indústria do cimento reduziu o CO₂ em 19,2% por tonelada de cimento desde 1990 [1]. Alterações no processo produtivo têm produzido redução no consumo de energia. O uso de aditivos minerais na produção de cimento vem crescendo ano a ano. A quota de clínquer de cimento reduziu de 85% em 2003 para 77% em 2010, estimando-se que possa chegar, na Europa, a 71% em 2050 [3,45,46]. O consumo de energia durante a produção de cimentos com aditivos é muito menor do que no caso da produção de cimento Portland CEM I [4]. Investigações atuais têm procurado encontrar substituições parciais do cimento, tentando não só reduzir o consumo de matéria prima nobre, como também possibilitando a inserção de resíduos no processo, alguns inclusive já consolidados.

Em Portugal, utilizava-se as cinzas volantes oriundas da geração de energia a partir da queima do carvão, porém as centrais a carvão foram encerradas, no âmbito das medidas implementadas para atingir a meta da neutralidade carbônica, e com isto surgiu a necessidade de encontrar, de maneira célere, um substituto para elas. Em 2011, 3,6 bilhões de toneladas de cimento foram produzidas em todo o mundo [5], com previsão de que este número chegue a 5,8 bilhões de toneladas até 2050 [6]. As cinzas volantes e as escórias apresentam mundialmente produções anuais na ordem de 1 bilhão de toneladas e 360 milhões de toneladas, respectivamente [6,7]. Porém, não se pode assumir que esta produção seja suficiente e garanta volumes necessários. A decisão por uma redução das emissões de CO₂ tende a afetar esta produção e deve-se considerar também questões logísticas quanto ao local onde se produz o resíduo e as fábricas de cimento. É preciso haver uma análise minuciosa neste processo, com uma perspectiva de ciclo de vida, pois os ganhos gerados com a introdução do resíduo podem ser facilmente perdidos no transporte da matéria prima. A questão é complexa, pois a solução deve ter em conta não só os requisitos técnicos, como também fatores que possam afetar a cadeia de produção e que permita alcançar os efeitos desejados.

Na literatura, a utilização de resíduos de rochas ornamentais em compósitos cimentícios tem sido objeto de alguns estudos: o resíduo do polimento de granito foi utilizado na fabricação de betão, resultando em melhor empacotamento de partículas, redução de porosidade e ganho de resistência, com teor ótimo de 20%, de acordo com M.A. Alves [8]; nos estudos de A.A. Aliabdo et al. [9] verificou-se a manutenção e melhora das propriedades mecânicas dos betões produzidos com a adição de pó de mármore; M. Sardinha et al. [10] e H.S.Arel [11] pesquisaram o comportamento mecânico do betão com substituição parcial do cimento, observando bons resultados para níveis de substituição de 10%; [12] avaliou as propriedades pozolânicas de resíduos do beneficiamento de rochas ornamentais após tratamento térmico a 1200 °C, observando um aumento significativo da resistência mecânica, principalmente para os betões com adição de 10%.

Tendo estes conceitos como base, fez-se este estudo na tentativa de obter um material com características semelhantes, que fosse abundante, barato, com disponibilidade local, que permitisse agregar valor a um resíduo e que não alterasse de maneira relevante as propriedades do betão. Para tal testaram-se alguns resíduos da exploração de pedras ornamentais, nomeadamente lamas de travertino (calcário), granada, gabros (rochas ígneas) e basalto, analisando o comportamento de pastas produzidas com a substituição, em volume, de 25% do ligante (cimento) comparadas a uma pasta convencional. Pretende-se analisar o impacto na resistência à compressão relativamente à pasta de referência e verificar a pozolanicidade destas lamas.

Origem dos materiais. As lamas utilizadas são um resíduo gerado durante a extração e processamento de pedras ornamentais, usadas na construção. Esses resíduos, após a secagem tornam-se um pó, que representa um alto risco ambiental. A poeira libertada na atmosfera

contribuiu significativamente para a acumulação e dispersão nociva de sólidos finos no ar, água e solo [13].

A composição química e mineral da lama é a mesma do leito rochoso de onde tem origem, com a ressalva de que o resíduo gerado pode ser contaminado durante o processo de sua extração e/ou tratamento de acordo com o método utilizado. O seu uso em betão e argamassa ocorre principalmente como aditivos inertes e o seu efeito positivo em algumas propriedades das argamassas e betões está relacionado principalmente com o efeito de filler (material fino de enchimento), que resulta no adensamento da estrutura da matriz cimentícia e, assim, na melhoria dos parâmetros mecânicos e na durabilidade. No entanto, nem todas as lamas oriundas do processamento de agregados minerais são totalmente inertes [2]. No entanto, alguns estudos demonstram efeitos pozolânicos nas lamas de calcário [14] e basalto [15,16].

Globalmente, a indústria de rochas ornamentais processa cerca de 68 milhões de toneladas de rocha por ano. A produção mundial é dominada por: China, Itália, Índia, Portugal, Brasil, Turquia, EUA, Grécia, França e África do Sul, todos com produção superior a um milhão de toneladas por ano [17]. O processo produtivo usa água para arrefecer e lubrificar as máquinas de serrar e polir. Este tipo de extração e preparação da pedra resulta na produção de cerca de 20 a 30% de resíduos na forma de lama [18-23]. Algumas investigações indicam que até 58% da rocha extraída é desperdiçada, dos quais 18% são resíduos (lama) resultantes do polimento [24]. O mais importante não é precisar as percentagens deste desperdício, mas sim observar que o volume é bastante significativo e que, independentemente do processo explorativo, o resíduo produzido é extremamente danoso para o ambiente. A lama é armazenada em tanques para decantação e em seguida é depositada em aterro, gerando a redução da permeabilidade do solo, afetando não só o nível do lençol freático como também a fertilidade do solo [25,26]. Por outro lado, após a secagem desta lama, parte do material dissipa-se através de um pó, extremamente fino, contaminando também o ar.

A indústria de exploração de pedras trabalha com uma grande diversidade de rochas. A escolha das pedras deste estudo deveu-se ao facto de serem materiais com grande presença nacional e pelo fato de não haver um uso corrente para o resíduo produzido no processo de exploração.

Caracterização Física dos Materiais

Granulometria Laser. Diversos estudos têm sido feitos utilizando-se métodos para melhorar a condição do material através da calcinação ou redução do tamanho das partículas. Sob a ótica de uma análise de ciclo de vida, evitou-se ao máximo estas ações para não haver incremento de gastos energéticos no processo de reintrodução destes resíduos. Os resíduos foram utilizados nos ensaios no estado “in natura”, ou seja, conforme vieram das empresas de processamento. O material foi seco em estufa (a 105°C) para garantir que a relação água / ligante não fosse afetada por eventual água residual incorporada. O material apresentava-se em forma de pequenos pedriscos (pedras miúdas) que eram facilmente convertidos em pó, conforme se pode observar na figura 1. Para garantir que pequenos grânulos fossem dispersos, eles passaram por uma mistura prévia de 30 segundos, em água da própria amassadura.



Figura 1. Lamas após a secagem (pó de rocha).

Apenas o basalto passou por um processo de moagem, devido ao fato de se apresentar originalmente em forma de pedras (não era pó como os demais). Este material, foi processado

primeiramente no britador de mandíbulas, através de dois ciclos sucessivos de britagem, e depois passou por 35 ciclos de moagem, de 15 minutos cada, em moinho de bolas (Los Angeles), com 20 esferas de ferro fundido (massa igual a 8,408 kg), conforme descrito na NP EN 1097-2 [27], até que fosse possível aferir a sua granulometria dentro da mesma faixa dos demais (80% de passagem), através da peneiração a 63 μm .

A solução adotada para a determinação da curva granulométrica foi o método de difração a laser, através do equipamento Malvern – Mastersizer 3000. Desta forma foi possível obter valores mais precisos e detalhados. Analisando o gráfico da figura 2, pode-se afirmar que as lamas apresentam uma granulometria semelhante à do cimento utilizado, ou seja, um tamanho de partícula da mesma ordem de grandeza.

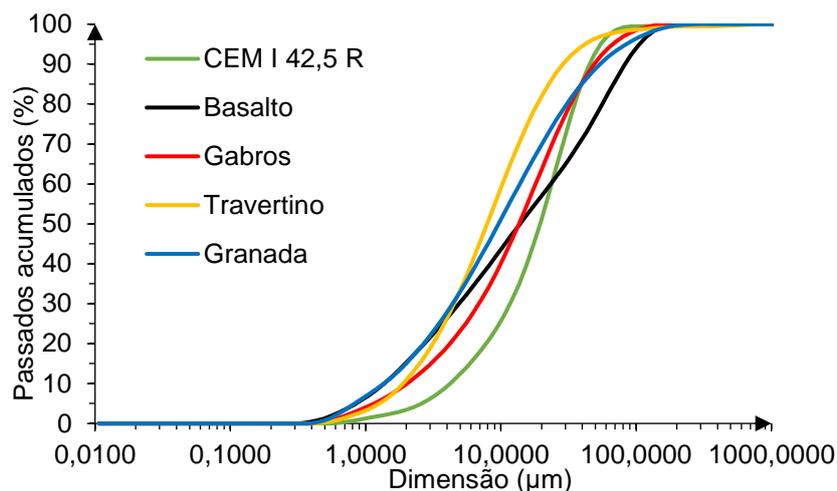


Figura 2. Curva granulométrica dos materiais estudados.

Nos diâmetros característicos, apresentados na tabela 1, pode-se notar que os valores de D10 de todas as lamas ficaram ligeiramente abaixo, porém na mesma ordem de grandeza daqueles apresentados pelo cimento utilizado. Em relação ao D50 e ao D90, nota-se que as lamas apresentam grãos característicos menores que os do cimento, sendo o travertino (calcário) o material que apresenta a maior diferença, principalmente na faixa dos grãos maiores (D90). De um modo geral, as lamas possuem grãos ligeiramente mais finos que os do cimento utilizado.

Tabela 1. Diâmetros característicos dos materiais em estudo.

Material	D10	D50	D90
CEM I 42.5 R	3.53	24.00	109.00
Travertino	2.89	11.40	36.40
Gabros	2.22	15.00	52.50
Granada	1.48	10.10	59.90
Basalto	1.48	15.40	94.70

A granulometria do resíduo pode variar de acordo com o processo de beneficiamento da rocha. Para evitar a influência deste fator procurou-se utilizar materiais oriundos da mesma fonte de extração, embora no caso específico do basalto, houvesse a necessidade de moer posteriormente o material.

Superfície específica / Massa Volúmica. Em virtude de diversos estudos já terem demonstrado a importância da finura do material na determinação de seus efeitos pozolânicos, determinou-se a superfície específica de Blaine (NP EN 196-6) [28] e a massa volúmica (EN 1097-6) [29] do cimento e das lamas, cujos resultados podem ser vistos na tabela 2.

Tabela 2. Massa Volúmica e Superfície Específica dos materiais em estudo.

Material	Massa Volumica				Superfície Específica		
	Massa da amostra (g)	V1	V2	ρ (cm ³ /g)	Se (cm ² /g)	Desvio Padrão	Coef. Variação
CEM I 42.5 R	65.07	0.45	20.90	3.182	4026	-	-
Travertino	53.06	0.60	19.65	2.785	8665	545.86	6.30%
Gabros	55.04	0.45	20.20	2.787	5946	181.45	3.05%
Granada	58.89	0.75	20.05	3.051	7816	388.61	4.97%
Basalto	65.02	0.35	21.80	3.031	5164	105.36	2.04%

Os resultados apresentados na Tabela 2 confirmam que as lamas são muito finas, da mesma ordem de grandeza da do cimento, mas porém mais finas, sendo dotados de uma maior superfície específica.

Composição química dos materiais. A composição química da lama, obtida por FRX (Hitachi – EA1000VX), tem uma influência significativa na sua reação no compósito de cimento. Na tabela 3, pode-se notar que no travertino o componente predominante foi o óxido de cálcio (82,51%). O gabros possui um alto teor de sílica (66,93%). Já o granada apresenta óxido de cálcio (39,67%), ferro (21,10%) e sílica (30,65%) como principais componentes. Em relação ao basalto o componente predominante é a sílica. (54,38%).

Tabela 3. Composição Química dos materiais em estudo.

Resíduos	Elementos químicos (%)													
	CaO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MnO	MgO	SO ₃	TiO ₂	K ₂ O	S	Na ₂ O	Na ₂ O _{eq}	PF	RI
CEM I 42,5 R	62,77	3,06	20,25	4,43	-	2,01	3,11	-	0,76	-	0,25	0,75	2,74	1,23
Travertino	82,51	1,11	13,23	2,01	0,02	-	-	0,10	0,57	0,37	-	-	-	-
Gabros	6,10	6,85	66,93	16,32	0,11	-	-	0,46	2,92	0,26	-	-	-	-
Granada	39,67	21,10	30,65	4,77	0,58	-	-	2,22	0,62	0,33	-	-	-	-
Basalto	9,05	14,93	54,38	15,63	0,29	-	-	3,05	1,75	-	-	-	-	-

Procedimentos e ensaios.

Dosagem. Para determinar a massa de resíduo (substituição) a utilizar na amassadura respectiva, primeiro calculou-se o volume de cimento a substituir (VC) e, depois, foi determinada a massa de resíduo correspondente que ocupava esse mesmo volume (VC), para cada material correspondente, levando-se em consideração a massa volúmica de cada um dos materiais, conforme tabela 4.

Isto foi feito mantendo-se a mesma quantidade de areia e água e substituindo 25% do ligante (volume de cimento) por quatro tipos diferentes de lamas (travertino, gabros, granada e basalto). A relação água / ligante foi mantida em 0,50. Usou-se areia fina, natural e síliciosa com diâmetro máximo de 500 μ m, módulo de finura 2,10 e densidade de 2620 kg/m³.

Partindo de uma mistura de referência com o traço 1:1, composta por: cimento Portland CEM I 42,5R, areia fina monogranular e água, estabeleceu-se a composição conforme se indica na tabela 4.

Foram moldados provetes de 20 x 20 x 20 mm, para serem ensaiados à compressão, 5 amostras por idade, aos 7, 28 e 90 dias.

Tabela 4. Identificação e composição das argamassas.

Material / Mistura	Componentes em (kg/m ³)			
	Cimento	Areia	Água	Resíduo
CEM I 42.5R	835.38	835.38	417.69	-
Travertino	626.52	835.38	417.69	187.39
Gabros	626.52	835.38	417.69	187.48
Granada	626.52	835.38	417.69	205.27
Basalto	626.52	835.38	417.69	203.94

Amassadura. Utilizando-se uma balança, com precisão de 0,01g, e misturadora mecânica, efetuou-se para cada composição a pesagem dos materiais e a posterior homogeneização das misturas conforme se indica em seguida:

- Para a mistura de referência, começou-se por combinar a areia com o cimento. Depois adicionou-se a água;
- Para as restantes misturas, começou-se por dispersar as lamas (pedriscos) na água e só depois se juntou o cimento e a areia

Trabalhabilidade. A trabalhabilidade e a consistência são importantes propriedades dos materiais cimentícios. A demanda de água e a trabalhabilidade dependem em grande parte da área superficial específica dos componentes da mistura. Entretanto, A.M. Neville [30] observou que a trabalhabilidade não depende simplesmente da superfície específica do material; partículas de agregado menores que 150 µm não requerem humedecimento tão elevado quanto no caso de grãos grossos. A influência da área superficial específica de grão fino na trabalhabilidade da mistura de material cimentício não é, no entanto, definida com precisão [30]. A elevação da quantidade de material de grão fino na massa de cimento altera as suas propriedades reológicas, afetando a trabalhabilidade. A substituição do cimento por um material de mais fino contribui para o aumento do consumo de água, que está relacionada com o aumento da área superficial específica do grão. No entanto, o aumento da área superficial específica nem sempre leva ao aumento do consumo de água. A adição de cinzas volantes à mistura de material cimentício pode reduzir a necessidade de água para a mesma trabalhabilidade em 5 a 15%, o que está relacionado ao formato dos grãos das cinzas volantes [30]. A forma esférica e a superfície lisa dos grãos das cinzas volantes produzem o efeito "rolamento de esferas". Este fenómeno contribui para a redução do atrito interpartículas e, deste modo, para melhorar a trabalhabilidade.

Alguns autores [31,32] demonstraram que a adição de lamas, em substituição ao cimento, em alguns casos melhora as propriedades reológicas das argamassas e das misturas de betão e tem um efeito positivo na interação física. Devido ao tamanho de grão muito pequeno, ocorre um aumento na densidade de empacotamento, reduzindo o volume de vazios. Isto ocorre porque a alta densidade de empacotamento de partículas faz com que menos água fique presa entre os grãos e, portanto, mais água esteja disponível para hidratar os grãos.

Após a amassadura das misturas, efetuou-se para cada uma delas o ensaio de espalhamento, utilizando a mesa de espalhamento conforme a EN 1015-3 [33]. Os resultados obtidos encontram-se na figura 3.

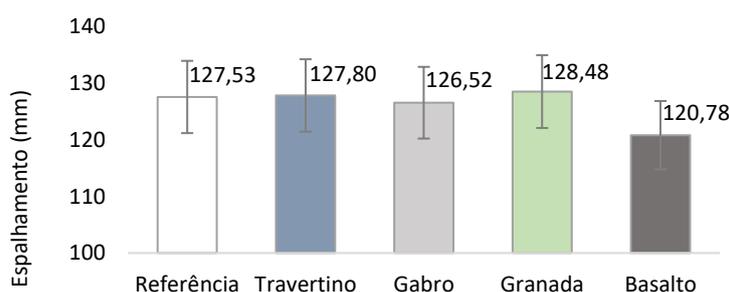


Figura 3. Resultado do ensaio de espalhamento dos materiais.

Nos ensaios realizados percebe-se que não houve perdas ou ganhos significativos com a introdução dos materiais utilizados. Aquele que apresentou uma melhor condição em comparação à referência foi a granada, que ficou em torno de 1% acima. Já o basalto apresentou um valor abaixo do valor de referência, na ordem de 5%. Porém, as percentagens estão dentro de uma faixa aceitável, não chegando, portanto, a comprometer a trabalhabilidade da mistura.

Moldagem e cura dos provetes. Utilizando moldes cúbicos de 20mm de aresta, fizeram-se 15 provetes de cada uma das argamassas. Encheram-se os moldes com o auxílio de colher pequena, realizando o enchimento por camadas, para minimizar a presença de vazios. Colocou-

se os moldes na mesa de espalhamento para compactar (15 pancadas) e retirar o excesso de ar. A superfície foi então regularizada com o auxílio de uma espátula.

Após o preenchimento dos moldes com as misturas, estes foram cobertos com filme de plástico e armazenados em câmara húmida ($18 \pm 2^\circ\text{C}$, $93 \pm 2\%$ HR) durante 48 horas. Em seguida, os provetes de argamassa foram retirados dos moldes e colocados num tanque com água. Após os diferentes períodos de cura, aos 7, 28 e 90 dias, o ensaio de resistência à compressão foi realizado de acordo com a NP EN 196-1 [34].

Apresentação e discussão dos resultados

Resistência à compressão. Uma hora antes do início dos ensaios, em cada uma das idades, os provetes foram retirados da água e secos em estufa (105°C). Após a secagem os provetes foram numerados, pesados em balança de precisão e tiveram as suas dimensões aferidas com paquímetro. Para a compressão foi utilizado prensa hidráulica Loyd com capacidade para 50 kN e os resultados obtidos constam na tabela 5 e são graficamente apresentados na figura 4.

Tabela 5. Resistência à compressão das composições estudadas.

Mistura	Tempo de cura (d)	Densidad e (kg/m ³)	Desvio Padrão (kg/m ³)	Coeficiente de variação (%)	Tensão de rotura á compressão (MPa)	Desvio Padrão (MPa)	Coeficiente de variação (%)
Referência CEM I 42.5	7	2041.43	10.34	0.51%	29.76	1.51	5.08%
	28	2061.87	12.01	0.58%	40.39	3.55	8.80%
	90	2071.83	27.94	1.35%	50.99	0.94	1.85%
Travertino	7	1991.92	14.39	0.72%	23.17	1.92	8.29%
	28	2075.75	9.85	0.47%	26.36	1.70	6.45%
	90	1993.02	35.66	1.79%	29.63	2.66	8.99%
Gabros	7	1949.36	25.61	1.31%	15.25	0.97	6.36%
	28	2009.45	23.95	1.19%	26.38	1.77	6.70%
	90	1992.96	25.86	1.30%	27.39	1.96	7.17%
Granada	7	1966.76	13.89	0.71%	16.88	0.98	5.78%
	28	2001.43	20.05	1.00%	21.82	1.71	7.85%
	90	1972.67	18.71	0.95%	24.31	1.48	6.11%
Basalto	7	2100.98	28.45	1.35%	23.20	1.48	6.37%
	28	2164.99	9.40	0.43%	31.19	2.13	6.84%
	90	1987.34	14.49	0.73%	44.98	1.94	4.31%

De acordo com a figura 4, em geral existe uma tendência de redução nos valores de resistência à compressão para as argamassas com incorporação de lamas provenientes de rochas ornamentais, independentemente da idade, quando em comparação com a argamassa de referência. O material que apresentou a maior redução (na ordem de 50%) foi a granada. Em relação ao basalto, apesar de haver também uma redução, nota-se uma evolução ao longo do tempo, apresentando valores mais próximos à referência (88% aos 90 dias), o que pode ser considerado bastante promissor, confirmando deste modo os resultados apresentados na literatura atual.

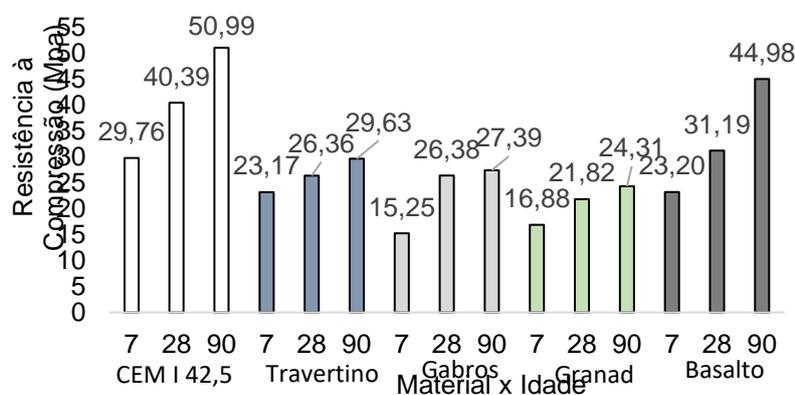


Figura 4. Evolução da resistência à compressão das composições estudadas.

A substituição parcial do cimento por lamas (pó de pedra) geralmente resulta na deterioração dos parâmetros de resistência da argamassa, fruto do menor teor de cimento. A incorporação de novos materiais na mistura altera o processo de hidratação do cimento, através de interações físicas e/ou químicas. A reação química está principalmente relacionada às suas propriedades pozzolânicas. Aditivos pozzolânicos ativos são normalmente dissolvidos nas zonas porosas de elevada alcalinidade da pasta de cimento, libertando íons siliciosos na fase líquida (H_3SiO_4)- [4,35]. Esses íons reagem em solução com íons de cálcio para produzir uma fase CSH, tanto nos poros da pasta como também na superfície das partículas do aditivo.

Investigações disponíveis indicam alguma atividade pozzolânica de algumas lamas (calcário e basalto) [36-38]. No entanto, na maioria dos casos, o impacto da lama na hidratação do cimento está relacionado principalmente com a sua interação física, fruto de fenômenos sobrepostos: aumento da relação água / ligante efetiva e o preenchimento dos poros por partículas duras e de alta resistência mineral.

No caso do basalto, a influência na taxa de hidratação do cimento não parece estar relacionada apenas com o efeito físico, mas também químico. Uma grande área de pó de basalto pode facilitar a cristalização dos produtos de hidratação do cimento, o que contribui para o aumento do grau de hidratação. M.E.I. Saraya [38] observou que o efeito da adição do basalto de grão fino na hidratação do cimento pode ser dividido em duas etapas. No primeiro estágio o basalto atua como um enchimento e o seu efeito na hidratação inicial do cimento está relacionado com a interação física, o que é consistente com os resultados de trabalhos de outros autores sobre o efeito de vários aditivos cristalinos de granulometria fina, na hidratação do cimento [39,40]. A segunda etapa consiste em reações minerais mais lentas no agregado, com os íons em solução na pasta de cimento. Alguns minerais encontrados no basalto reagem mais facilmente com os íons maioritariamente presentes nas zonas porosas do betão (argamassa), para formar uma fase de silicato de cálcio hidratado (C-S-H) amorfa ou microcristalina e uma fase intermédia de silicato aluminato de cálcio hidratado (C-A-S-H) [38].

A substituição parcial do cimento por um material com granulometria mais fina e maior área superficial específica do que o cimento leva ao aumento do número de sítios de nucleação dos produtos de hidratação. Como os hidratos podem ser cristalizados não apenas nas partículas de cimento, mas também na superfície do grão da lama, a taxa e o grau de hidratação das fases do clínquer são aumentados. Isso resulta numa quantidade adicional de fase CSH, menor porosidade da matriz de cimento e, portanto, maior resistência da pasta, especialmente no início do período de hidratação [32].

Atividade pozzolânica (NP 450-1). A pozzolanicidade de um material, ou a sua capacidade de consumir hidróxido de cálcio (portlandite, CH) e formar silicato de cálcio hidratado (C-S-H), é determinante para conferir condições a este material como substituto do cimento. Existem vários métodos em uso para medir a pozzolanicidade de um material. Tendo como referência a NP 450-1 [41], determinou-se o índice de atividade para cada uma das misturas (nas devidas idades), conforme se apresenta na tabela 6.

Tabela 6. Índice de atividade dos materiais por idade.

Mistura		Tempo de cura (d)	Índice de atividade (%)
Travertino	25%	7	78%
		28	65%
		90	58%
Gabros	25%	7	51%
		28	65%
		90	54%
Granada	25%	7	57%
		28	54%
		90	48%
Basalto	25%	7	78%
		28	77%
		90	88%



A NP 450-1 [41] estabelece que o índice de atividade deve ser superior a 75% aos 28 dias, e 85% aos 90 dias. Estabelece, ainda, um limite inferior de 70% para 28 dias e 80% para 90 dias. Conforme se pode notar nos dados da tabela 6, o único material que atendeu aos requisitos normativos foi o basalto, indicando que este material tem contribuído positivo na mistura, mesmo apresentando alguma redução no que diz respeito à resistência à compressão. Os restantes materiais ficaram bastante abaixo dos mínimos requeridos pela norma, o que permite afirmar que nas condições em que foram utilizados, sem qualquer tratamento prévio (“in natura” desde a origem) tendem a não possuir atividade pozzolânica significativa e o seu uso na mistura pode ser definido como inerte, com redução considerável no desempenho mecânico devido a alteração no processo de hidratação da pasta, uma consequência das alterações na relação efetiva água / ligante.

Análise termogravimétrica (ATG). O ensaio de termogravimetria tem sido utilizado cada vez mais para a determinação da atividade pozzolânica dos materiais. A avaliação das regiões de variação de massa e energia em função da temperatura permite identificar as reações de desidratação do material. A perda de massa na temperatura em que a portlandite se decompõe, na faixa de 450-550°C [42], permite confirmar a ocorrência da reação pozzolânica.

Se um material pozzolânico é adicionado na pasta, ocorre consumo de parte do Ca(OH)_2 pelas reações pozzolânicas durante a cura. Então, o teor de Ca(OH)_2 detectado na ATG da pasta com pozzolana é menor do que em uma pasta de cimento sem adições. Ou seja, quanto maior a pozzolanicidade do material, menor será o teor de Ca(OH)_2 detectado na ATG [43].

Tabela 7. Percentagem de Portlandite por material, relativamente à referência.

Material	TGA - % Portlandita							
	Simples = CaOH / Massa Inicial		Residual = CaOH / Massa 500°C		Normalizado = Residual / 0.75		% em relação à Referência	
	28 Dias	90 Dias	28 Dias	90 Dias	28 Dias	90 Dias	28 Dias	90 Dias
Referência	11.85%	11.73%	15.68%	15.08%	15.68%	15.08%	-	-
Travertino	8.83%	9.35%	11.24%	11.33%	14.98%	15.11%	95.56%	100.18%
Gabros	9.75%	8.99%	12.35%	10.77%	16.46%	14.35%	104.99%	95.19%
Granada	9.76%	9.19%	12.49%	11.14%	16.66%	14.86%	106.23%	98.54%
Basalto	9.10%	9.91%	11.65%	12.32%	15.53%	16.42%	99.05%	108.91%

Na hidratação do cimento, alguns produtos podem ser detetados pelo método das curvas de ATG e DTG (diferencial da ATG). Nomeadamente o gesso não reagido na faixa de temperatura entre 140-170 °C, o gel do C-S-H a temperaturas abaixo de 150°C, etringita em temperaturas de 120-130°C, hidróxido de cálcio na faixa de 450-550°C, e carbonato de cálcio a 750-850 °C [42,44].

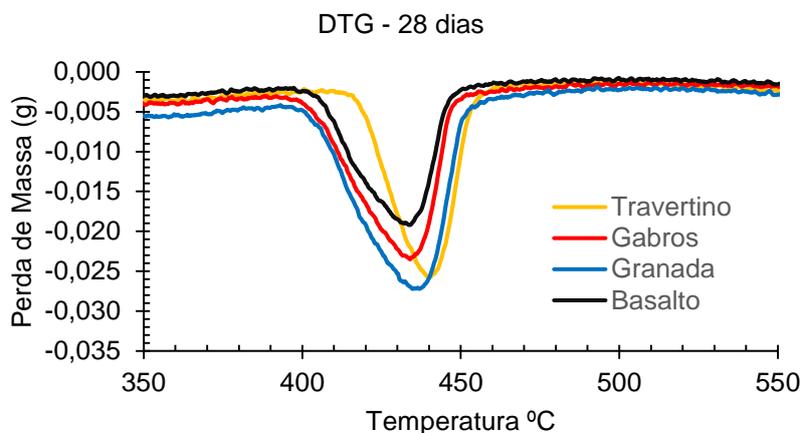


Figura 5. Gráfico da DTG dos materiais aos 28 dias, na zona de decomposição do CH.

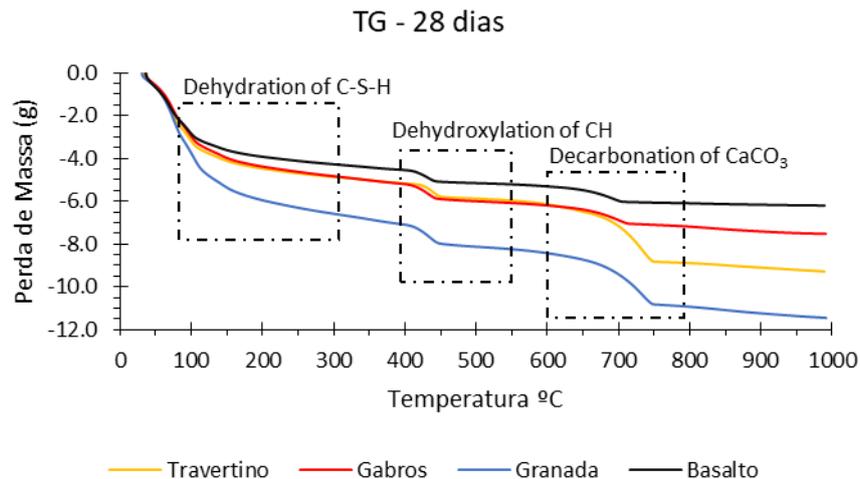


Figura 6. Gráfico da ATG dos materiais estudados, aos 28 dias.

Conforme se pode notar nas figuras 5 e 6, o basalto foi o material que apresentou melhor desempenho, ou seja, evidenciou uma menor perda de massa com o aumento da temperatura.

Quando se analisa a evolução das percentagens de portlandite normalizada, devido à percentagem de 25% de substituição (tabela 7), nota-se, porém, que não houve grandes variações em relação à pasta de referência, pois as percentagens variaram entre 95,19% e 108,91%, estando numa faixa semelhante às ocorridas nas amostras dos ensaios à compressão (coeficiente de variação). Aos 28 dias, travertino (calcário) e o basalto apresentaram índices praticamente iguais ao da pasta sem incorporações, enquanto que gabros e granada apresentaram pequena variação positiva na ordem de 5%, o que pode indicar que o efeito físico destes materiais, provavelmente, permitiu uma melhor hidratação do cimento nas primeiras idades. Aos 90 dias, ocorreu uma ligeira inversão nesta tendência. O travertino (calcário) permanece praticamente igual à referência, enquanto que o basalto se mostrou ligeiramente superior, aproximadamente 9% maior. Já quanto aos gabros e à granada apresentaram índices ligeiramente inferiores, não chegando a 5% de redução.

Os resultados demonstraram que o efeito físico das incorporações afetou a formação da portlandita nas pastas. As variações das percentagens de portlandite identificadas, após normalização, foram muito pequenas, o que nos leva a crer que não existiu atividade pozolânica significativa. Apesar disto, os resultados são promissores e indicam a necessidade de ampliar os estudos em relação à incorporação do basalto.

Conclusões. De um modo geral houve diminuição acentuada da resistência à compressão nas argamassas com incorporação dos resíduos em estudo, exceto no caso do basalto, cuja redução foi menos intensa, mas ainda assim relevante.

Esse resultado deve-se à presença do material inerte, como substituto do cimento, alterando o processo de hidratação do cimento e com influência direta na razão água/ligante efetiva.

O basalto indicou ser um material interessante, requerendo, no entanto, estudos mais detalhados sobre seu uso, incluindo os seus efeitos a longo prazo (durabilidade). Segundo a NP 450-1 [41] o mesmo atinge os requisitos para ser considerado um material pozolânico. No entanto, tendo em consideração as análises termogravimétricas este fato não foi evidenciado de forma muito relevante, pois após a normalização a percentagem de portlandite ficou muito próxima da referência.

Referências

- [1] Global Cement and Concrete Association (GCCA) - <https://gccassociation.org/>, acesso em 15 de agosto de 2022
- [2] Madalena Dobiszewska, Waste Materials Used in Making Mortar and Concrete, *Journal of Materials Education* Vol.39 (5-6): 133-156 (2017)
- [3] M.C.G. Juenger and R. Siddique, Recent advances in understanding the role of supplementary cementitious materials in concrete, *Cem. Concr. Res.* 78, 71 (2015).
- [4] W. Kurdowski, *Cement and Concrete Chemistry*, Springer, London, 2014, p. 676
- [5] Cembereau, The European Cement Association Activity Report, 2011.
- [6] K. Scrivener, Issues in sustainability in cements and concrete, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 91 (2012) 47–50.
- [7] V.M.Malhotra, Reducing CO2 emissions—the role of fly ash and other supplementary cementitious materials, *Concr. Int.* 28 (2006) 42–45.
- [8] M. S. Alves. Estudo das características e da viabilidade do uso de resíduos gerados no polimento de rochas graníticas como adição em concretos, Dissertação Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.
- [9] A.A. Aliabdo, A.M. Elmoaty, E.M. Auda, Re-Use of Waste Marble Dust in the Production of Cement and Concrete, *Constr. Build. Mater.* 50 201, pp. 28–41, 2014.
- [10] M. Sardinha, J. Brito, R. Rodrigues. Durability properties of structural concrete containing very fine aggregates of marble sludge, *Constr. Build. Mater.* 119, pp. 45-52, 2016.
- [11] H.S. Arel. Recyclability of waste marble in concrete production, *J. Cleaner Prod.* 131, pp. 179-188, 2016.
- [12] Shm Mittri, Mk Degen, GL Vieira, JS Vazzoler e LHCH Rodrigues. Avaliação da atividade pozolânica de resíduos de rochas ornamentais após tratamento térmico e seu efeito nas propriedades mecânicas de concretos. *Revista IBRACON de Estruturas e Materiais*, 2018 vol. 11 • nº 6
- [13] K. Vardhan, S. Goyal, R. Siddique and M. Singh, Mechanical properties and microstructural analysis of cement mortar incorporating marble powder as partial replacement of cement, *Constr. Build. Mater.* 96, 615 (2015).
- [14] M. Heikal M., H. El-Didamony and M.S. Morsy, Limestone-filled pozzolanic cement, *Cem. Concr. Res.* 30, 1827 (2000).
- [15] C. Yüksel, A. Mardani-Aghabaglou, A. Beglarigle, H. Yazici, K. Ramyar and O. Andic-Cakir, Influence of water/powder ratio and powder type on alkali-silica reactivity and transport properties of self-consolidating concrete, *Mater. Struct.* 49, 289 (2016).
- [16] M.A. Abdelaziz, S. Abd El-Aleem and W.M. Menshawy, Effect of fine minerale in local quarry dust of limestone and basalt on the properties of Portland cement paste and mortars, *Int. J. Eng. Res. Techn.* 3, 1038 (2014).
- [17] N. Almeida, F. Branco, J. de Brito and J.R. Santos, High-performance concrete with recycled stone slurry, *Cem. Concr. Res.* 37, 210 (2007).
- [18] A. Aliabdo, A.M. Elmoaty and E.M. Auda, Re-use of waste marble dust in the production of cement and concrete, *Constr. Build. Mater.* 50, 28 (2014).
- [19] H.Y. Aruntas, M. Gürü, M. Day and I. Tekin, Utilization of waste marble dust as an additive in cement production, *Mater. Des.* 31, 4039 (2010).
- [20] E. Bacarji, R.D. Toledo Filho, E.A.B. Koenders, E.P. Figueiredo and J.L.M.P. Lopes, Sustainability perspective of marble and granite residues as concrete fillers, *Constr. Build. Mater.* 45, 1 (2013)
- [21] H. Binici, H. Kaplan and S. Yilmaz, Influence of marble and limestone dusts as additives on some mechanical properties of concrete, *Sci. Res. Essay* 2, 372 (2007).
- [22] B. Demirel, The effects of waste marble dust applying as a fine sand on the mechanical properties of concrete, *Cement Wapno Beton* 5, 259 (2010).
- [23] M. Gesoglu, E. Guneyisi, M.E. Kocabag, V. Bayram and K. Mermerdas, Fresh and hardened characteristics of self compacting concrete made with combined use of marble powder, limestone filler, and fly ash, *Constr. Build. Mater.* 37, 160 (2012).

- [24] Rana A, Kalla P, Verma H K and Mohnot J K 2016 *Journal of Cleaner Production* 135 pp 312– 331
- [25] K. Vardhan, S. Goyal, R. Siddique and M. Singh, Mechanical properties and microstructural analysis of cement mortar incorporating marble powder as partial replacement of cement, *Constr. Build. Mater.* 96, 615 (2015).
- [26] A. Rana, P. Kalla, H.K. Verma and J.K. Mohnot, Recycling of dimensional stone waste in concrete: A review, *J. Cleaner Prod.* 135, 312 (2016).
- [27] NP EN 1097-2, 2002, Ensaios das propriedades mecânicas e físicas dos agregados, Parte 2: métodos para a determinação da resistência à fragmentação, Lisboa: Instituto Português da Qualidade.
- [28] NP EN 196-6, 2019, Métodos de ensaio de cimentos - Parte 6: determinação da finura, Lisboa: Instituto Português da Qualidade.
- [29] NP EN 1097-6, 2004, Ensaios das propriedades mecânicas e físicas dos agregados – Parte 6: determinação da massa volúmica e da absorção de água, Lisboa: Instituto Português da Qualidade.
- [30] A.M. Neville, *Properties of Concrete*, Longmans, Harlow, Essex 1995
- [31] M. Nehdi, S. Mindess and P.C. Aitcin, Rheology of high-performance concrete: effect of ultrafine particles, *Cem. Concr. Res.* 28(5), 687 (1998).
- [32] Y. Knop, A. Peled and R. Cohen, Influences of limestone particle size distributions and contents on blended cement properties, *Constr. Build. Mater.* 71, 26 (2014).
- [33] EN 1015-3:2001/A2:2007 - Methods of test for mortar for masonry - Part 3: Determination of consistence of fresh mortar (by flow table)
- [34] NP EN 196-1, 2017, Métodos de ensaio de cimentos - Parte 1: determinação das resistências mecânicas, Lisboa: Instituto Português da Qualidade.
- [35] H. Uchikawa, Effect of blending components on hydration and structure formation, *8th IC CC Rio de Janeiro* 1, 250 (1986).
- [36] L. Laibao, Y. Yunsheng, Z. Wenhua, Z. Zhiyong and Z. Lihua, Investigating the influence of basalt as mineral admixture on hydration and microstructure formation mechanism of cement, *Constr. Build. Mater.* 28, 434 (2013).
- [37] I. Soroka and N. Setter, The effect of fillers on strength of cement mortars, *Cem. Concr. Res.* 7, 449 (1977)
- [38] M.E.I. Saraya, Study physico-chemical properties of blended cements containing fixed amounts of silica fume, blast furnace slag, basalt and limestone, a comparative study, *Constr. Build. Mater.* 72, 104 (2014).
- [39] E. Berodier, *Impact of the supplementary cementitious materials on the kinetics and microstructural development of cement hydration*, Ph.D. Thesis, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Lausanne 2015, p. 156
- [40] E. Berodier and K. Scrivener, Understanding the filler effect on the nucleation and growth of C-S-H, *J. Am. Ceram. Soc.* 97, 3764 (2014).
- [41] NP EN 450-1, 2006, cinzas volantes para betão - Parte 1: definição, especificações e critérios de conformidade, Lisboa: Instituto Português da Qualidade.
- [42] Rêgo, J. H. S. As cinzas de casca de arroz (CCAs) amorfa e cristalina como adição mineral ao cimento—aspectos de microestrutura das pastas. 2004. Tese de Doutorado. Tese de Doutorado. Faculdade de Tecnologia. UNB. Brasília, 2004, 274p.
- [43] Costa, L. M. Influência da pozolanicidade na ativação alcalina. 2020. Dissertação (Mestrado em Engenharia) Curso de Mestrado em Engenharia Civil, Universidade Federal de Minas Gerais.
- [44] Ramachandram, V. S. Thermal analysis. In: *Handbook of Analytical Techniques in Concrete Science and Technology. J. Building Material series.* 2001. Pg. 127-173.
- [45] International Energy Agency – Cement Roadmaps 2009 – www.iea.org/roadmaps, acesso em 15 de agosto de 2022
- [46] M. Schneider, M. Romer, M. Tschudin, H. Bolioc, Sustainable cement production present and future, *Cem. Concr. Res.* 41 (2011) 642–650.