

CENTRO UNIVERSITÁRIO SENAI CIMATEC
Programa de Pós-Graduação em Gestão e Tecnologia Industrial

LUARA BATALHA VIEIRA

**AVALIAÇÃO DO USO DE RESÍDUO DE MÁRMORE BEGE
BAHIA COMO SUBSTITUTO DO CALCÁRIO NA
PRODUÇÃO DE CLÍNQUER E COMO MATERIAL
CARBONÁTICO PARA CIMENTO PORTLAND**

Salvador

2022

LUARA BATALHA VIEIRA

**AVALIAÇÃO DO USO DE RESÍDUO DE MÁRMORE BEGE
BAHIA COMO SUBSTITUTO DO CALCÁRIO NA
PRODUÇÃO DE CLÍNQUER E COMO MATERIAL
CARBONÁTICO PARA CIMENTO PORTLAND**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Gestão e Tecnologia Industrial do Centro Universitário SENAI CIMATEC como requisito parcial para a obtenção do título de Doutora em Gestão e Tecnologia Industrial.

Orientadora: Prof^ª Dr^ª Josiane Dantas Viana Barbosa

Coorientadora: Prof^ª. Dr^ª. Larissa da Silva Paes Cardoso

Coorientador: Prof. Dr. Cleber Marcos Ribeiro Dias

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca do Centro Universitário SENAI CIMATEC

V657a Vieira, Luara Batalha

Avaliação do uso de resíduo de mármore bege Bahia como substituto do calcário na produção de clínquer e como material carbonático para cimento portland / Luara Batalha Vieira – Salvador, 2022.

123 f. : il. color.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Josiane Dantas Viana Barbosa.

Coorientadores: Prof^ª. Dr^ª. Larissa da Silva Paes Cardoso, Prof. Dr. Cleber Marcos Ribeiro Dias.

Tese (Doutorado em Gestão e Tecnologia Industrial) – Programa de Pós-Graduação, Centro Universitário SENAI CIMATEC, Salvador, 2022.

Inclui referências.

1. Cimento portland. 2. Clínquer. 3. Filer calcário – RMBB. 4. Mineralogia. 5. Rochas ornamentais. I. Centro Universitário SENAI CIMATEC. II. Barbosa, Josiane Dantas Viana. III. Cardoso, Larissa da Silva Paes. IV. Dias, Cleber Marcos Ribeiro. V. Título.

CDD 679

CENTRO UNIVERSITÁRIO SENAI CIMATEC**Doutorado em Gestão e Tecnologia Industrial**

A Banca Examinadora, constituída pelos professores abaixo listados, aprova a Defesa de Doutorado, intitulada “**Avaliação técnica do uso do resíduo do mármore Bege Bahia como substituto do calcário na produção de cimento Portland**” apresentada no dia 18 de novembro de 2022, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Título de Doutora em Gestão e Tecnologia Industrial.

Assinado eletronicamente por:
Josiane Dantas Viana
CPF: ***.515.704-**
Data: 25/11/2022 10:43:29 -03:00

Orientadora:

Prof.^a Dr.^a Josiane Dantas Viana Barbosa
SENAI CIMATEC

Assinado eletronicamente por:
Larissa da Silva Paes Cardoso
CPF: ***.232.935-**
Data: 22/11/2022 16:40:03 -03:00

Coorientadora:

Prof.^a Dr.^a Larissa da Silva Paes Cardoso
SENAI CIMATEC

Assinado eletronicamente por:
Cleber Marcos Ribeiro Dias
CPF: ***.210.225-**
Data: 28/11/2022 11:11:26 -03:00

Coorientador:

Prof. Dr. Cleber Marcos Ribeiro Dias
UFBA

Assinado eletronicamente por:
Joyce Batista Azevedo
CPF: ***.178.424-**
Data: 29/11/2022 10:11:34 -03:00

Membro Interno:

Prof.^a Dra. Joyce Batista Azevedo
SENAI CIMATEC

Assinado eletronicamente por:
Edna dos Santos Almeida
CPF: ***.903.998-**
Data: 22/11/2022 13:37:44 -03:00

Membro Interno:

Prof.^a Dra. Edna dos Santos Almeida
SENAI CIMATEC

Assinado eletronicamente por:
Fernanda Nepomuceno Costa
CPF: ***.485.075-**
Data: 22/11/2022 22:03:09 -03:00

Membro Externo:

Prof.^a Dra. Fernanda Nepomuceno Costa
UFRB

Assinado eletronicamente por:
JUAREZ HOPPE FILHO
CPF: ***.879.090-**
Data: 07/12/2022 14:28:58 -03:00

Membro Externo:

Prof. Dr. Juarez Hoppe Filho
UFOB

*Dedico este trabalho a todas que não
desistiram ao ouvir “isso não é coisa de
mulher”
Wyrð bið ful aræd.*

AGRADECIMENTOS

A conclusão de um doutorado, principalmente o período de escrita da tese, exige resiliência e uma dedicação que apenas quem passou pelo processo compreende completamente. Contudo, fora do meio acadêmico é preciso ter um grupo de pessoas que, de uma maneira ou de outra, representa o apoio, a razão ou o objetivo em se iniciar uma jornada tão fatigante. Então, agradeço:

Aos meus pais, Tarita e Miguel, e ao meu irmão, Rodrigo, não só pelo apoio incondicional, mas também pelo exemplo de resiliência e de que os estudos são o caminho para crescer.

Ao meu marido, Adriano, pela paciência, pela compressão, por tentar aliviar a minha mente e por ter pausado a vida no Brasil para que eu pudesse realizar parte da pesquisa no exterior.

À minha orientadora, Dra. Josiane Dantas, e aos meus coorientadores, Dr. Cléber Dias e Dra. Larissa Cardoso, pelos ensinamentos, pelas orientações e por terem se feito presentes mesmo durante uma combinação de pandemia e fuso horário.

Ao Centro Universitário SENAI CIMATEC por ter acreditado e investido em mim e por ter me dado a oportunidade e meios de ser uma profissional melhor e mais capacitada.

À equipe de Construção Civil do SENAI CIMATEC, principalmente Carlos Bomfim, Bruna Mariani, Flávio Neves, Bruna Bitencourt e Giulia Ghirardi, por ter feito dessa pesquisa um desafio coletivo.

Aos membros do Laboratório de Caracterização de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande-PB (UFCG) e do Laboratório de Materiais Cerâmicos da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) pela parceria na realização de ensaios e da clinquerização.

À José da Silva Andrade Neto pela colaboração e troca de conhecimento.

Aos membros das bancas de projeto de tese, qualificação e defesa de tese, Dra. Edna Almeida, Dra. Fernanda Costa, Dra. Ingrid Winkler, Dra. Joyce Azevedo e Dr. Juarez Hoppe Filho, pela participação e contribuição nessa pesquisa.

To Dr. Mirian Velay for having me in her research group and for hosting me for a year at Purdue University.

To Dr. Vito Francioso for the welcome and the hours of knowledge sharing.

À Reveste Bege, na pessoa de Gian Biglia, pela doação e liberação do uso de dados do resíduo de mármore Bege Bahia.

À empresa produtora de cimento pela doação das matérias primas.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) pela bolsa concedida para realização do doutorado sanduíche na Universidade de Purdue (Estados Unidos) - Código de Financiamento 001.

RESUMO

O processo de produção das rochas ornamentais gera como subproduto resíduos que são depositados no meio ambiente, criando um passivo ambiental, como é o caso do resíduo mármore Bege Bahia (RMBB), encontrado na região de Ouroilândia, no estado da Bahia. Já a construção civil é uma indústria que, além de gerar resíduos, participa da extração de recursos naturais para obter sua matéria-prima. Como exemplo, pode-se citar a produção de cimento, cuja principal matéria-prima é o calcário, que possui composição química e mineralógica e características físicas e térmicas similares ao RMBB. Apesar da existência de pesquisas sobre o uso de resíduos de mármore na produção de cimento, em nenhuma delas foi utilizado RMBB, nem considerada a substituição simultânea do calcário na produção do clínquer de cimento Portland e como fíler. Nesse contexto, o objetivo dessa pesquisa foi desenvolver utilizando RMBB. Para tanto, foi executado um programa experimental que teve início com a caracterização do RMBB e dos demais materiais utilizados, seguido do desenvolvimento das formulações dos cimentos. Na primeira etapa, as matérias-primas, calcário, argila, escória de cobre, sulfato de cálcio hidratado e RMBB, tiveram suas propriedades químicas, físicas, mineralógicas, térmicas e ambientais determinadas. Na segunda etapa, foram avaliados os efeitos da incorporação de RMBB na produção de clínquer, em substituição ao calcário. Para tanto, foram produzidos clínqueres em que 37%, 49%, 77% ou 80% da massa total da farinha era de RMBB. Após análises mineralógicas, foram escolhidos os clínqueres com 77% e 80% de RMBB na composição da farinha para o uso na etapa seguinte, por apresentarem composições mineralógicas mais próximas à do clínquer comercial. Na terceira etapa foram analisadas as propriedades dos cimentos produzidos com os clínqueres desenvolvidos, 25% de material carbonático (fíler calcário ou RMBB) e 4,47% de sulfato de cálcio hidratado. Os resultados foram comparados com o cimento de referência (clínquer industrial e mesma porcentagem de material carbonático e sulfato de cálcio hidratado). Os resultados apontaram que o RMBB possui características físicas, químicas, térmicas e mineralógicas muito semelhantes ao do calcário que substituiu, fazendo com que não fossem registradas alterações significativas nem na hidratação nem no desempenho do cimento, quando comparados ao de referência. Portanto, o RMBB se mostra como um potencial substituto do calcário na produção do cimento, o que contribui para a diminuição da extração de recursos naturais e para uma destinação ambientalmente adequada de resíduos da indústria de Bege Bahia.

Palavras-chave: Resíduo de mármore Bege Bahia; Clínquer; Cimento Portland; Fíler calcário.

ABSTRACT

Evaluation of the use of Bege Bahia marble waste as a limestone substitute in the production of clinker and as a carbonate material for Portland cement

The production process of ornamental stones generates as a by-product a significant amount of waste that is deposited in the environment, creating a great environmental liability. That is the case of the waste of Bege Bahia marble, found in the region of Ouro-lândia, Bahia. Civil construction is an industry that generates waste and extracts natural resources to obtain its raw material. One example is the production of cement, whose main raw material is limestone, which has properties similar to Bege Bahia marble. Despite the existence of research on the use of marble waste in cement production, none of them used Bege Bahia marble. They also did not consider the simultaneous replacement of limestone in the production of clinker and in the production of cement itself, as a filler. Therefore, the goal of this research was to develop cement using Bege Bahia marble powder (BBMP). An experimental program was carried out, starting with the characterization of the BBMP and the materials used, followed by the development of cement formulations. In the first stage of the experimental program, the raw materials, limestone, clay, copper slag, calcium sulfate and BBMP had their chemical, physical, mineralogical, thermal, and environmental properties determined. In the second stage, it was defined the amount of BBMP, as a limestone replacement, into clinker production. Clinkers produced had 37%, 49%, 77% or 80% of the mass of BBMP. After mineralogical analyses, clinkers with 77% and 80% of BBMP were chosen for use in the next stage as they presented the quantities of minerals closest to the industrial commercial clinker. In the last stage, the properties of cements produced with the developed clinkers, 4.47% of calcium sulfate and 25% of carbonate material (limestone filler or BBMP) were analyzed. The results were compared to the reference cement (industrial clinker and the same quantities of calcium sulfate and carbonate material). The results showed that the BBMP has physical, chemical, thermal and mineralogical characteristics very similar to the limestone it replaced. BBMP caused no significant changes in the hydration or in the mechanical performance of the cement, when compared with the reference. Therefore, it is believed that the BBMP is a proper substitute for limestone, which contributes to the decrease in the extraction of natural resources and to definition of a destination for the waste of the Bege Bahia marble industry.

Keywords: Bege Bahia marble waste; Clinker; Portland cement; Limestone filler.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Blocos remanescentes de mármore Bege Bahia em Ourolândia-BA.....	18
Figura 2 – Resíduo de mármore Bege Bahia da fase de beneficiamento primário (Ourolândia-BA).	18
Figura 3 – Municípios onde ocorrem a exploração do mármore Bege Bahia.	19
Figura 4 – Pranchas verticais de mármore Bege Bahia sendo cortadas em blocos, em Ourolândia-BA.	28
Figura 5 – Bloco de mármore Bege Bahia descartado devido às machas escuras que indicam concentração de minerais (Ourolândia-BA).	29
Figura 6 – Serragem de bloco de mármore Bege Bahia com o uso de lâminas diamantadas (Ourolândia-BA).....	29
Figura 7 – Armazenamento da lama proveniente da serragem dos blocos de mármore Bege Bahia em Ourolândia-BA.	30
Figura 8 – Resumo simplificado da exploração do mármore Bege Bahia em Ourolândia-BA.	31
Figura 9 – Resumo simplificado da fabricação do cimento.	39
Figura 10 – Estoque de resíduo fino de mármore Bege Bahia.	52
Figura 11 – Calcário (a), argila (b) e escória de cobre (c) utilizados na produção dos clínqueres.	53
Figura 12 – Planejamento experimental.	54
Figura 13 – Ensaio de caracterização das matérias-primas (Etapa 01).....	55
Figura 14 – Amostra de cimento anidro preparada para execução de análise química na Purdue University.	56
Figura 15 – Frasco Le Chatelier utilizado na determinação da massa específica do RMBB, do calcário e dos cimentos anidros.	59
Figura 16 – Fases da Etapa 02.....	61
Figura 17 – Bombona, vedada com papel filme e tampa, utilizada para homogeneização das matérias-primas para a produção dos clínqueres.	62
Figura 18 – Peletes produzidos laboratorialmente (a) antes da secagem, (b) depois da secagem.	63
Figura 19 – Processo de resfriamento dos cadinhos de AZS contendo os clínqueres experimentais (a) retirada do cadinho do forno, (b) colocação em refratário para resfriamento em temperatura ambiente, (c) clínqueres resfriados.....	64

Figura 20 – Fases da Etapa 03.	65
Figura 21 – Painela com agulhas Le Chatelier utilizadas para verificar a expansibilidade a quente dos cimentos produzidos.	67
Figura 22 – Formas adaptados para a moldagem das pastas de cimento experimental.	68
Figura 23 – Corpos de prova das pastas de cimentos experimentais.	69
Figura 24 – Ensaio de resistência à compressão dos corpos de prova de pasta cimentícia.	70
Figura 25 – Difratoformas de raios X obtidos para as matérias-primas.	73
Figura 26 – Termogravimetria do calcário e do RMBB: Termogramas (TG) e Curvas termogravimétricas derivadas (DTG).	76
Figura 27 – Termogravimetria da argila: Termograma (TG) e Curva termogravimétrica derivada (DTG).	77
Figura 28 – Termogravimetria do sulfato de cálcio hidratado: Termograma (TG) e Curva termogravimétrica derivada (DTG).	78
Figura 29 – Curva de calorimetria exploratória diferencial (DSC) do sulfato de cálcio hidratado.	79
Figura 30 – Curva granulométrica das matérias-primas. (a) distribuição discreta, (b) distribuição acumulada.	80
Figura 31 – Peletes dos quatro traços propostos de clínquer com uso de RMBB como substituto do calcário.	85
Figura 32 – Difratoformas de raios X obtidos para os clínqueres com RMBB e o para o clínquer industrial.	85
Figura 33 – Confecção de peletes dos traços BB80-C00 e BB77-C03 para posterior produção de cimento.	89
Figura 34 – Curvas granulométricas dos cimentos (a) distribuição acumulada (b) distribuição discreta.	92
Figura 35 – Fluxo de calor das pastas de cimento nas primeiras 80 horas.	95
Figura 36 – Fluxo de calor das pastas de cimento nas primeiras 25 horas.	96
Figura 37 – Resistência média à compressão dos cimentos produzidos.	98
Figura 38 – Difratoformas de raios X obtidos para as pastas de cimento.	100
Figura 39 – Termograma (TG) e Curvas termogravimétricas derivadas (DTG) das pastas de cimento com clínquer BB77-C03.	102
Figura 40 – Termograma (TG) e Curvas termogravimétricas derivadas (DTG) das pastas de cimento com clínquer BB80-C00.	103

Figura 41 – Termograma (TG) e Curvas termogravimétricas derivadas (DTG) das pastas de cimento com clínquer CLIN-IND 104

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Definições relacionadas a rochas ornamentais de acordo com a NBR 15012 (2013) e com a ASTM C119 (2019).	26
Tabela 2 – Produção e consumo mensal de cimento, de 2018 à 2021, no Brasil (1000 t).	32
Tabela 3 – Proporção dos compostos químicos da farinha de clínquer.....	33
Tabela 4 – Módulos Químicos: função, equação e valores usuais.	34
Tabela 5 – Equações de Bogue.....	35
Tabela 6 – Principais reações que ocorrem durante a queima da farinha para produção de clínquer.	36
Tabela 7 – Principais minerais do clínquer Portland.....	37
Tabela 8 – Nomenclatura e utilizações dos cimentos Portland.	42
Tabela 9 – Limites de composição do cimento Portland (porcentagem em massa).....	43
Tabela 10 – Requisitos químicos, físicos e mecânicos dos cimentos experimentais desenvolvidos nesta pesquisa.	44
Tabela 11 – Composição química das matérias-primas em óxidos.....	71
Tabela 12 – Quantificação das fases cristalinas das matérias-primas.	74
Tabela 13 – Resumo dos eventos térmicos registrados na TG/DTG das matérias-primas.....	78
Tabela 14 – Massa específica, área superficial BET e D ₅₀ das matérias-primas.....	81
Tabela 15 – Resultados dos parâmetros para o ensaio de lixiviação do RMBB.	82
Tabela 16 – Resultados dos parâmetros para o ensaio de solubilização do RMBB.	82
Tabela 17 – Composição das farinhas de clínquer e parâmetros esperados.....	84
Tabela 18 – Quantificação das fases cristalinas dos clínqueres experimentais com RMBB e do industrial doado por cimenteira (%).	86
Tabela 19 – Nomenclatura e composição (em massa) dos cimentos produzidos.....	90
Tabela 20 – Composição química dos cimentos experimentais com fíler calcário e com RMBB.	91
Tabela 21 – Massa específica, área superficial específica, índice de finura e D ₅₀ dos cimentos experimentais.....	93
Tabela 22 – Expansibilidade dos cimentos experimentais após 5 h de ensaio.....	94
Tabela 23 – Resumo dos eventos térmicos registrados na TG/DTG dos cimentos experimentais	104

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

a/c - relação água/cimento

ABCP - Associação Brasileira de Cimento Portland

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas

AFm - Monossulfoaluminato de cálcio hidratado e/ou monocarboaluminato de cálcio

AFt - Fase ferro-trissulfoaluminato de cálcio hidratado (etringita)

ASTM - *American Society for Testing and Material*

BBMP - Bege Bahia *marble powder*

BB37-C48 - Clínquer experimental com 37% de resíduo de mármore Bege Bahia e 48% de calcário, em massa

BB49-C35 - Clínquer experimental com 49% de resíduo de mármore Bege Bahia e 35% de calcário, em massa

BB77-C03 - Clínquer experimental com 77% de resíduo de mármore Bege Bahia e 3% de calcário, em massa

BB77-C03-BB - Cimento produzido com o clínquer experimental BB77-C03 e RMBB como material carbonático

BB77-C03-FC - Cimento produzido com o clínquer experimental BB77-C03 e fíler calcário

BB80-C00 - Clínquer experimental com 80% de resíduo de mármore Bege Bahia e 0% de calcário, em massa

BB80-C00-BB - Cimento produzido com o clínquer experimental BB80-C00 e RMBB como material carbonático

BB80-C00-FC - Cimento produzido com o clínquer experimental BB80-C00 e fíler calcário

BET - Brunauer, Emmett e Teller

C₂S - Belita

C₃A - Aluminato tricálcico

C₃S - Alita

C₄AF - Ferrita

C_{EX} - Custos extras, por tonelada, por conta do uso de RMBB

CH - Hidróxido de cálcio (portlandita)

CLIN-IND - Clínquer industrial

CLIN-IND-BB - Cimento produzido com o clínquer industrial CLIN-IND e RMBB como material carbonático

CLIN-IND-FC - Cimento produzido com o clínquer industrial CLIN-IND e fíler calcário

COD - *Crystallography Open Database*

COP26 - *UN Climate Change Conference of the Parties*

CP I - Cimento Portland Comum sem adição

CP II-E - Cimento Portland Composto com escória granulada de alto-forno

CP II-F - Cimento Portland Composto com material carbonático

CP III - Cimento Portland de Alto Forno

CP II-Z - Cimento Portland Composto com material pozolânico

CP I-S - Cimento Portland Comum com adição

CP IV - Cimento Portland Pozolânico

CP V ARI - Cimento Portland de Alta Resistência Inicial

CPB - Cimento Portland Branco

C-S-H - Silicato de cálcio hidratado

DRX - Difração de raios X

DSC - Calorimetria exploratória diferencial

DTG - Termogravimetria derivada

EDS - Energia dispersiva de raios X

FRX - Fluorescência de raios X

FSC - Fator de Saturação da Cal

G - *Goodness of fit*

ICDD - *International Centre for Diffraction Data*

IEA - *International Energy Agency*

IFC - *International Finance Corporation*

LEMC - Laboratório de Ensaios de Materiais de Construção

MA - Módulo de Alumina

MC - Módulo da Cal

MH - Módulo Hidráulico

MS - Módulo de Sílica

ODS - Objetivos de Desenvolvimento Sustentável

P_{BB} - Preço, por tonelada, de aquisição do RMBB

P_C - Preço, por tonelada, de aquisição do calcário

PDF-4 - *Phase Identification & Qualification*

PF - Perda ao fogo

RMBB - Resíduo de mármore Bege Bahia

R_{exp} - *Expected R fator*

R_{wp} - *Weighted profile R fator*

SNIC - Sindicato Nacional da Indústria do Cimento

T_{BB} - Preço para transportar uma tonelada de RMBB, por km

T_c - Preço para transportar uma tonelada de calcário, por km

TG - Termogravimetria

UFCG - Universidade Federal de Campina Grande

UFSCar - Universidade Federal de São Carlos

WBCSD - *World Business Council for Sustainable Development*

χ^2 - Chi quadrado

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	17
1.1. OBJETIVOS.....	24
1.1.1. <i>Objetivo Geral</i>	24
1.1.2. <i>Objetivos Específicos</i>	24
1.2. ORGANIZAÇÃO DO DOCUMENTO	24
2. REVISÃO DA LITERATURA	26
2.1. ROCHAS ORNAMENTAIS	26
2.1.1. <i>Lavra</i>	27
2.1.2. <i>Beneficiamento primário</i>	29
2.1.3. <i>Beneficiamento final</i>	30
2.2. PRODUÇÃO DO CIMENTO.....	31
2.2.1. <i>Extração e preparação das matérias-primas</i>	32
2.2.2. <i>Produção do clínquer</i>	33
2.2.3. <i>Moagem e ensacamento do cimento</i>	38
2.2.4. <i>Hidratação do cimento Portland</i>	39
2.2.5. <i>Tipos de cimento Portland</i>	42
2.3. PROPOSTAS DE USO DO RESÍDUO EM PÓ DE MÁRMORE EM PRODUTOS DE MATRIZ CIMENTÍCIA.....	44
2.3.1. <i>Clínquer com resíduo de mármore</i>	44
2.3.2. <i>Cimento com resíduo de mármore</i>	46
2.3.3. <i>Argamassa com resíduo de mármore</i>	48
2.3.4. <i>Concreto com resíduo de mármore</i>	49
3. MATERIAIS E MÉTODOS	52
3.1. MATERIAIS	52
3.1.1. <i>Matérias-primas</i>	52
3.1.2. <i>Água</i>	54
3.1.3. <i>Clínquer</i>	54
3.2. MÉTODOS	54
3.2.1. <i>Etapa 01 – Caracterização dos insumos</i>	55
3.2.2. <i>Etapa 02 – Desenvolvimento dos clínqueres</i>	61
3.2.3. <i>Etapa 03 – Produção e análise dos cimentos</i>	65
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	71

4.1.	ETAPA 01 – CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS	71
4.1.1.	<i>Caracterização química (FRX) e perda ao fogo (PF)</i>	71
4.1.2.	<i>Caracterização mineralógica (DRX)</i>	73
4.1.3.	<i>Análises térmicas (TG/DTG e DSC)</i>	75
4.1.4.	<i>Massa específica, área superficial específica e distribuição granulométrica</i>	79
4.1.5.	<i>Classificação ambiental</i>	81
4.2.	ETAPA 02 – DESENVOLVIMENTO DOS CLÍNQUERES.....	83
4.2.1.	<i>Dosagem das farinhas</i>	83
4.2.2.	<i>Produção dos clínqueres</i>	84
4.3.	ETAPA 03.....	89
4.3.1.	<i>Caracterização dos cimentos</i>	90
4.3.2.	<i>Análise dos produtos hidratados</i>	99
5.	CONCLUSÕES FINAIS	105
5.1.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	106
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	108
	PRODUÇÃO TÉCNICA E CIENTÍFICA	120
	PRODUÇÕES RELACIONADAS	120

1. INTRODUÇÃO

A construção civil é um dos maiores consumidores de resíduos provenientes de outras indústrias, contribuindo com a mitigação dos efeitos negativos do depósito desses materiais no meio ambiente. A diversidade do uso das matérias-primas para a produção de materiais utilizados na construção civil permite que uma grande quantidade de estudos seja desenvolvida sobre o tema (MATTA *et al.*, 2013; REHMAN; AHMAD; RASHID, 2020; VIEIRA *et al.*, 2021). Neste contexto, pesquisas sobre a incorporação de resíduos no cimento, na argamassa e no concreto são constantemente realizadas. Um dos resíduos promissores para esta finalidade é o gerado no setor de rochas ornamentais, devido ao grande volume e impacto dos resíduos originados nesta indústria.

Dados apontam que, no primeiro semestre de 2022, o Brasil exportou 1,08 milhão de toneladas de rochas ornamentais, sendo a Bahia o 4º estado de maior exportação no país em faturamento, tendo atingido quase U\$ 9,1 milhões nesse período. Esses indicadores representam uma melhora no mercado de rochas ornamentais, com um aumento de 10,9% no faturamento das exportações quando comparado com o mesmo período de 2021 (CHIODI FILHO, 2022).

Em estudo conduzido por Alyamac, Ghafari e Ince (2017), em que foi realizado um levantamento de dados e pesquisas sobre o uso de rochas ornamentais, é apresentada a informação de que 70% dos blocos de mármore extraídos, como os apresentados na Figura 1, se transformam em resíduo devido ao seu descarte baseado em parâmetros não científicos, tema tratado posteriormente. Já os estudos realizados por Rodrigues, Brito e Sardinha (2015) indicam que este desperdício alcança entre 80% e 90% do volume total do bloco, corroborando a necessidade de que haja uma destinação adequada para este material. Além dos remanescentes graúdos, há também a geração de lama abrasiva que, após seca, libera um pó fino inorgânico, como o visto na Figura 2, aumentando o passivo ambiental mundial (SOUZA; PINHEIRO; HOLANDA, 2013). Segundo Campos *et al.* (2013), anualmente são gerados 1,5 milhão de toneladas de pó de rocha e 1,0 milhão de toneladas de resíduos grossos somente nas etapas de beneficiamento no Brasil.

Figura 1 – Blocos remanescentes de mármore Bege Bahia em Ourolândia-BA.



Fonte: autoria própria.

Figura 2 – Resíduo de mármore Bege Bahia da fase de beneficiamento primário (Ourolândia-BA).



Fonte: autoria própria.

No Brasil, um dos mármorees que mais se destaca é o mármore Bege Bahia, também conhecido como travertino, uma variação da rocha calcária, que possui, como o nome indica, coloração bege, além de pequenos grãos de quartzo e aspecto brechóide – quando a rocha é composta por fragmentos aglutinados (MAGALHÃES, 2008). Segundo Vasconcelos *et al.* (2009), o mármore Bege Bahia é encontrado nos municípios de Campo Formoso, Mirangaba, Umburanas, Jacobina e Ourolândia (Bahia), onde a maior parte da exploração ocorre. Magalhães (2009) cita ainda as cidades de Juazeiro e Itaguaçu da Bahia e reforça que no

município de Ourolândia ocorre 90% da exploração do mármore Bege Bahia. Os municípios onde ocorre a extração do mármore Bege Bahia se encontram sinalizados na Figura 3.

Figura 3 – Municípios onde ocorrem a exploração do mármore Bege Bahia.



Fonte: autoria própria.

Um levantamento realizado pelo Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial (2019) indica que o montante de resíduo graúdo (blocos) de mármore Bege Bahia depositado na região de Ourolândia, Bahia, chegava a um pouco mais de 12,5 milhões de toneladas em 2019. Já o resíduo fino acumulado alcançava em torno de 13,4 mil toneladas no mesmo período. O mesmo estudo aponta que, por mês, são extraídas, aproximadamente, 46,7 mil toneladas de mármore Bege Bahia em Ourolândia, sendo que deste volume, 32,7 mil toneladas (70%) se tornam resíduo graúdo (bloco) e 3.500 toneladas se tornam resíduo fino (pó).

O resíduo fino, se devidamente tratado e com composição química compatível, poderia ser utilizado como matéria-prima da indústria do cimento, substituindo parcialmente ou completamente o calcário (MARTÍNEZ-MARTÍNEZ *et al.*, 2020). Se viável, esta ação auxiliaria na mitigação do consumo do calcário, que corresponde a cerca de 90% da matéria-prima para produção do cimento, cuja extração impacta no relevo, no solo e, algumas vezes, nas bacias hidrográficas e ecossistemas da região de onde é extraído (CONFEDERAÇÃO NACIONAL DA INDÚSTRIA, 2017).

É importante considerar a grande quantidade de cimento consumida no mundo e, conseqüentemente, a de calcário. Dados disponibilizados pelo Sindicato Nacional da Indústria

do Cimento (SNIC) mostram uma produção brasileira de um pouco mais de 65,5 milhões de toneladas de cimento em 2021. A Bahia é o 14º maior produtor de cimento no país e 6º da região nordeste, tendo sido responsável pela produção de 1,24 milhões de toneladas no mesmo período (SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DO CIMENTO, 2021c). Com isso, é possível deduzir que o consumo anual de calcário é bastante significativo. Portanto, é interessante associar a necessidade de uma indústria, com a geração de resíduos, de outra potencial consumidora deste material como insumo, promovendo a economia circular.

Estudos mostram que o uso de “Resíduos como Recurso” é um dos processos circulares mais utilizados na construção civil, por ser o mais fácil de ser adotado e por requerer baixo investimento tecnológico, regulamentações e agentes na cadeia produtiva (GUERRA *et al.*, 2021). A utilização do RMBB na produção de cimento se enquadra exatamente nessa categoria e a viabilidade financeira precisa também ser considerada, pois as decisões sobre a aplicação de estratégias circulares são tomadas devido à possibilidade de redução de custos (DURAN; LENIHAN; O’REGAN, 2006).

Para a análise econômica utilizou-se uma adaptação de um modelo focado no aproveitamento de resíduos da própria construção civil (DURAN; LENIHAN; O’REGAN, 2006). De forma geral, são considerados os quatro tópicos a seguir para avaliação econômica:

- Decisão sobre para onde destinar o resíduo: este tópico não se aplica a esta proposta porque o RMBB já está disposto nos locais de extração.

- Inclusão de tributos: depende das políticas públicas do uso de matérias-primas e resíduos. Este tópico também foi desconsiderado porque no momento não há tributos neste sentido.

- Utilização de subsídios: este tópico também depende de políticas públicas e não foram encontrados registros sobre a existência desses subsídios.

- Decisão sobre qual material utilizar, se natural ou resíduo: este é o único fator proposto por Duran, Lenihan e O'Regan (2006) que foi considerado, pois o RMBB só pode ser utilizado se seu custo for inferior ao do calcário.

Portanto, a decisão sobre qual material usar pode ser resumida pela Equação (1)

$$P_C + T_C > C_{EX} + P_{BB} + T_{BB} \quad \text{Eq. 1}$$

sendo:

P_C : preço, por tonelada, do calcário recém extraído

T_C : preço para transportar uma tonelada de calcário, por km. As fábricas de produção de cimento são construídas perto ou mesmo adjacentes a depósitos de calcário. Por isso, pode-se supor que o custo de transporte do calcário é irrelevante quando comparado ao custo de

extração dele, que é realizado pela própria cimenteira. Então, esse parâmetro será excluído da equação.

C_{EX} : custos extras, por tonelada, por conta do uso do resíduo. Este item será desconsiderado devido à similaridade nas propriedades do calcário e do resíduo de mármore.

P_{BB} : preço, por tonelada, da aquisição do RMBB

T_{BB} : preço para transportar uma tonelada de RMBB, por km.

Portanto, a Eq. 1 se torna:

$$P_C > P_{BB} + T_{BB} \quad \text{Eq. 2}$$

A partir da Eq. 2 percebe-se que só será economicamente viável utilizar RMBB como substituto do calcário se a soma do seu valor de aquisição e seu frete for inferior ao custo de extração do calcário. Ao se considerar valores fixos para T_{BB} e P_C , ambos baseados em pesquisas de valores do mercado local, a distância entre a fábrica de cimento e a pedreira e o P_{BB} serão os fatores preponderantes para a viabilidade em questão.

O Gráfico 1a apresenta diferentes situações em função do valor do P_{BB} e da distância entre fábricas. A partir dos dados apresentados, é possível inferir que se $P_{BB} = P_C$, não há viabilidade econômica na substituição do calcário pelo RMBB, visto que existirá o T_{BB} , portanto, um custo superior ao atual. Contudo, caso $P_{BB} = 0$, a distância entre fábricas pode ser de até 176,5 km, tornando o uso do resíduo uma possibilidade economicamente interessante. Isto é corroborado pelo Gráfico 1b, que identifica a quilometragem máxima para quando P_{BB} varia entre zero e o P_C e mostra que quanto maior o custo de aquisição do RMBB, menor deve ser a distância entre fábricas.

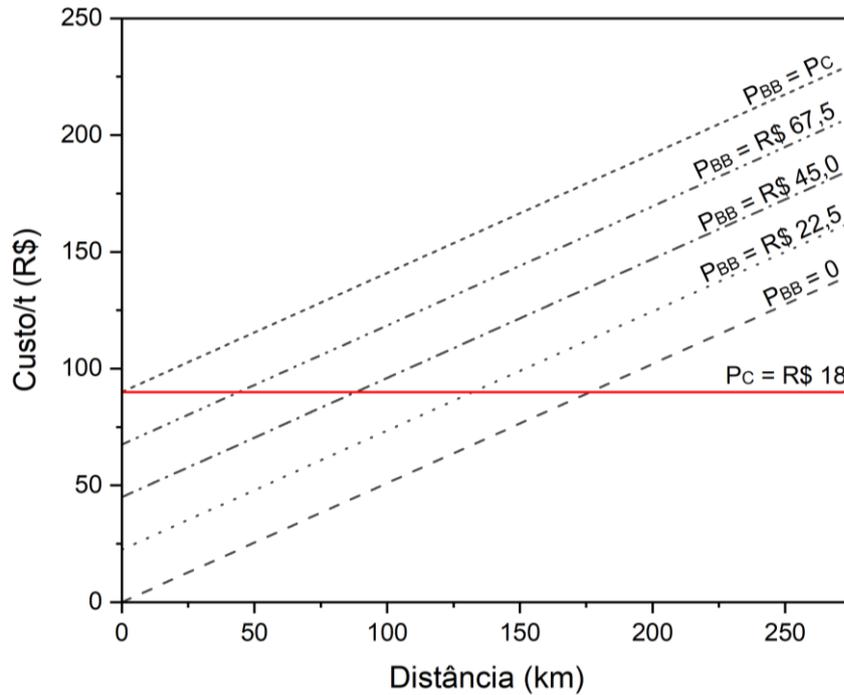
A indústria de cimento mais próxima da região de exploração do RMBB se encontra em Campo Formoso, distante 174 km de Ourolândia, o município com maior volume de extração de calcário, conforme sinalizado na Figura 3. Isto implica que uma tonelada de resíduo pode ser vendida por até R\$ 1,26 para que a substituição do calcário pelo RMBB seja economicamente viável.

A cimenteira em questão consome 99.698,66¹ toneladas de calcário por mês, somente na produção de clínquer, volume superior ao de RMBB produzido mensalmente pelas empresas de Ourolândia (SERVIÇO NACIONAL DE APRENDIZAGEM INDUSTRIAL, 2019), considerando os resíduos graúdos e os miúdos (pó). Contudo, somente o passivo de RMBB registrado em 2019 (12.543.999,2 toneladas) seria suficiente para suprir as demandas da

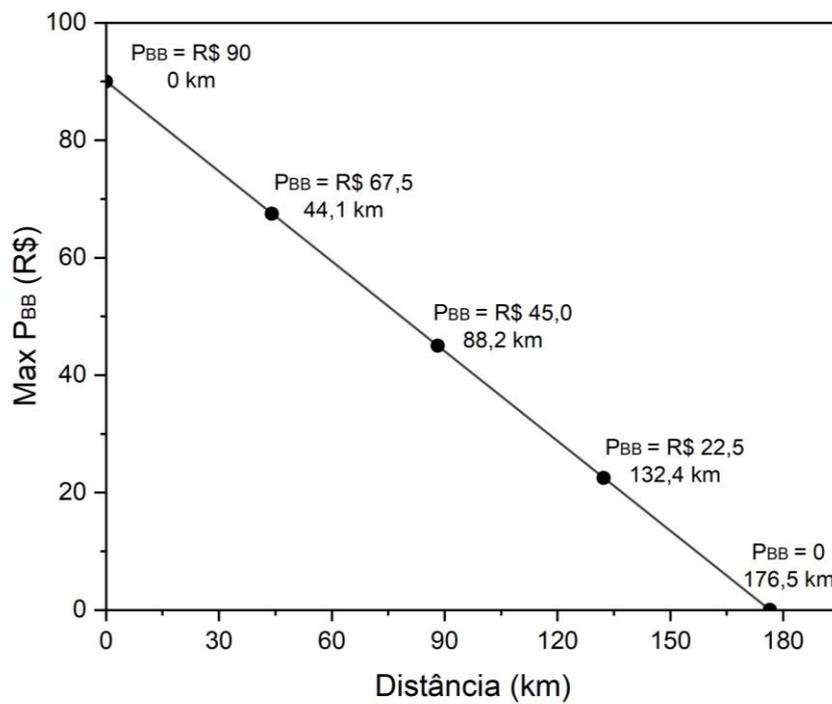
¹ Informações fornecidas pela cimenteira em 2022

cimenteira por quase 9 anos, tanto na produção de clínquer (1.196.384 t/ano), quanto no uso de material carbonático (215.909 t/ano) (SENAI, 2019).

Gráfico 1 – Relação entre o custo de aquisição de RMBB e distância percorrida entre fábricas (a) Distância x custo/t de resíduo; (b) Distância x preço máximo de aquisição do resíduo de mármore



(a)



(b)

Fonte: autoria própria.

O uso de RMBB na produção de cimento também é uma proposta que está em concordância com os últimos debates sobre sustentabilidade. Em 2021 ocorreu a *UN Climate Change Conference of the Parties (COP26)*, uma conferência mundial que teve como finalidade discutir as mudanças climáticas e promover ações para limitar o aumento da temperatura global. Como pontos de discussão estavam, também, a diminuição de emissões e a proteção aos habitats naturais. Esta pesquisa auxiliaria no atendimento da última questão, visto que a substituição de calcário pelo RMBB implica na redução da extração do calcário e consequente preservação do ecossistema rochoso (*UN CLIMATE CHANGE CONFERENCE, 2021*).

Outro alinhamento importante é com os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS), que fazem parte da Agenda 2030 para o Desenvolvimento Sustentável. A utilização de resíduo de uma indústria (rochas ornamentais) em outra (cimentícia) atenderia aos objetivos 9 (“Construir infraestruturas resilientes, promover a industrialização inclusiva e sustentável e fomentar a inovação”), 11 (Tornar as cidades e os assentamentos humanos inclusivos, seguros, resilientes e sustentáveis”), 12 (“Assegurar padrões de produção e de consumo sustentáveis”) e 13 (“Ação contra a mudança global do clima), visto que é uma forma de adotar processos mais limpos em ambas as indústrias e gerir de forma sustentável os resíduos existentes e futuros (BRASIL, [S.d.]).

O uso de RMBB na fabricação de cimento também adere aos preceitos da Política Nacional de Resíduos Sólidos, instituída na Lei nº 12.305 de 2010, que possui como um dos seus objetivos a “não geração, redução, reutilização, reciclagem e tratamento dos resíduos sólidos, bem como disposição final ambientalmente adequada dos rejeitos” (BRASIL, 2010, Art. 6). Portanto, reutilizar o RMBB em outro processo (fabricação de cimento) visando uma destinação ambientalmente adequada.

E, por fim, também em alinhamento com a COP26, ODSs e Política Nacional de Resíduos Sólidos está o *Roadmap Tecnológico do Cimento*, documento produzido pela indústria cimentícia com a colaboração de acadêmicos de centros de pesquisas, da *International Energy Agency (IEA)*, do *World Business Council for Sustainable Development (WBCSD)* e do *International Finance Corporation (IFC)*. A importância do documento se dá pelo fato de que ele propõe alternativas para a diminuição da emissão de CO₂ pela indústria do cimento até 2050. Entre as principais diretrizes está a elaboração e revisão de normas para permitir um maior teor de adição, incluindo o fíler calcário, e uma redução do teor de clínquer nos cimentos, o que reduziria 122 kg CO₂/t de cimento, de 2020 a 2050, 69% do total previsto (SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DO CIMENTO; ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND, 2019).

Na literatura há pesquisas que abordam a incorporação de resíduos de serragem de mármore e granitos em cimentos como alternativa para substituir parte do calcário (matéria-prima) ou como adição (OLIVEIRA *et al.*, 2019; VIEIRA *et al.*, 2021). Contudo, não foram encontrados estudos que tratem especificamente da incorporação, no cimento, do RMBB, que forma um dos maiores volumes de remanescentes na Bahia, e é uma das rochas mais consumidas no país, como relatam o Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial (2019) e Spínola *et al.* (2004). Além disso, não foram identificados estudos em que os resíduos de mármore fossem utilizados, simultaneamente, na produção do clínquer e como material carbonático.

Devido ao exposto, esta pesquisa busca propor formas de utilizar o resíduo em pó da exploração do mármore Bege Bahia, que é exclusivo do estado da Bahia, na fabricação de cimento, auxiliando com a mitigação dos efeitos ambientais das duas indústrias, contribuindo assim para uma economia circular.

1.1. Objetivos

1.1.1. Objetivo Geral

O objetivo geral é desenvolver cimentos utilizando resíduo (pó) de mármore Bege Bahia (RMBB) como substituto do calcário.

1.1.2. Objetivos Específicos

Como objetivos específicos tem-se:

- Avaliar a influência de diferentes teores de RMBB como substituto do calcário na composição mineralógica dos clínqueres;
- Analisar as propriedades dos cimentos produzidos com os clínqueres desenvolvidos e com o uso do fíler calcário como material carbonático;
- Avaliar as propriedades dos cimentos produzidos com os clínqueres desenvolvidos e com o uso do RMBB como material carbonático;

1.2. Organização do Documento

Este documento está dividido em cinco capítulos. O Capítulo 1 diz respeito à introdução ao tema e aos objetivos da pesquisa realizada. No Capítulo 2 se encontra a revisão bibliográfica, em que são explicadas as definições, características e metodologias para extração das rochas

ornamentais. Neste capítulo também estão as informações sobre a fabricação do cimento Portland, além de pesquisas em que resíduo de mármore foi utilizado na confecção de produtos à base de cimento.

O Capítulo 3 apresenta os materiais e os métodos utilizados nessa pesquisa, assim como explicações de como as matérias-primas foram obtidas e tratadas. Neste capítulo também consta a metodologia utilizada para a dosagem dos clínqueres e dos cimentos produzidos, e os ensaios executados para avaliação das propriedades das pastas cimentícias. Por fim, no Capítulo 4 estão os resultados e discussões, seguidos das Conclusões Finais (Capítulo 5) e das Referências Bibliográficas.

2. REVISÃO DA LITERATURA

A revisão da literatura foi realizada a partir do estudo de artigos e trabalhos acadêmicos sobre rochas ornamentais e materiais de matriz cimentícia com resíduo de mármore.

2.1. Rochas ornamentais

O setor das rochas ornamentais consiste na exploração de recursos naturais com o uso de baixa tecnologia, tendo como produto peças com diversas funções, como revestimento e decoração. Segundo Frascá (2013), o termo rochas ornamentais é abrangente, compreendendo “rochas ornamentais, materiais lapídeos, rochas dimensionadas e rochas de cantaria”, definição esta que vai além das classificações apresentadas na NBR 15012 – Rochas para revestimentos de edificações – Terminologia (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2013) e na ASTM C119 – *Standard terminology relating to dimension stone* (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL, 2019), conforme pode ser observado na Tabela 1.

Tabela 1 – Definições relacionadas a rochas ornamentais de acordo com a NBR 15012 (2013) e com a ASTM C119 (2019).

Classificação	Definição da NBR 15012 (ABNT, 2013)	Definição da ASTM C119 (ASTM, 2019)
Rocha para revestimento	“rocha natural submetida a diferentes graus ou tipos de beneficiamento, utilizada no revestimento de superfícies, especialmente pisos, paredes e fachadas”	tradução do termo <i>building stone</i> : rocha natural com qualidade tal que permite sua lavra e corte em rocha dimensionada, como existe na natureza, para uso na indústria da construção
Rocha ornamental	“material pétreo natural, utilizado em revestimentos internos e externos, estruturas, elementos de composição arquitetônica, decoração, mobiliário e arte funerária”	tradução do termo <i>monumental stone</i> : rocha com qualidade tal que permite sua lavra e corte em rocha dimensionada, como existe na natureza, para uso na indústria de monumento e memorial
Pedra de revestimento	“também utilizado em alguns setores para identificar tanto rochas utilizadas em revestimentos quanto pedras decorativas”	Não há definição
Rocha dimensionada	Não há definição	tradução do termo <i>dimension stone</i> : pedra natural trabalhada para atender a determinados tamanhos e formatos

Fonte: autoria própria.

Comercialmente, as rochas ornamentais são classificadas em granito, mármore, ardósia, basalto, quartzitos, pedra sabão e conglomerados naturais, sendo que as duas primeiras categorias correspondem a 90% da produção mundial (SPÍNOLA *et al.*, 2004). De acordo com Chiodi Filho (2021), 31% do consumo interno aparente de rochas ornamentais no país é de mármore, enquanto 44% do consumo é de granito. Por essa razão somente esses dois tipos de rochas ornamentais serão abordados neste trabalho.

Os granitos são materiais menos porosos que os mármore, possuindo elevada resistência e dureza; são classificados como rochas silicáticas e são compostos, em sua maioria, de minerais félsicos, como quartzo, feldspato alcalino e plagioclásio (VARGAS; MOTOKI; NEVES, 2001). Para o comércio, muitas vezes, o termo granito é entendido como “qualquer rocha não-calcária, capaz de receber corte e polimento e possível de ser usado como material de revestimento”. Já os mármore são rochas carbonáticas de “origem sedimentar (calcário) ou metamórfica (mármore propriamente dito) de baixa dureza” (VIDAL; AZEVEDO; CASTRO, 2014).

De forma geral, as rochas ornamentais são escolhidas, primeiramente, em função da sua estética, o que acaba por influenciar no preço das peças. Com isso, não há uma padronização nos valores de aquisição, mesmo quando avaliado o material extraído de uma mesma jazida. Vidal, Azevedo e Castro (2014) afirmam que os fatores que mais influenciam na diferença estética das rochas ornamentais é a cor, a textura e a granulometria. Todos estes parâmetros são subjetivos e, devido a aceitação do mercado, ou a falta dela, todo o processo de exploração das rochas ornamentais gera grande quantidade de resíduos, como será possível observar na sequência.

O processo de exploração de rochas ornamentais é dividido em três etapas que serão tratadas separadamente: lavra (extração), beneficiamento primário (desdobramento ou serragem) e beneficiamento final (resinagem, polimento e/ou corte).

2.1.1. Lavra

Os métodos de lavra das rochas são diversos, sua escolha depende dos custos de aquisição e manutenção do maquinário, mão-de-obra disponível e relevo da jazida. No caso específico da extração do mármore Bege Bahia na região de Ourorândia (BA), tema deste trabalho, a lavra do maciço é a céu aberto, sendo o mais usual a utilização do método por bancadas e/ou pranchas, exemplificado na Figura 4, com o uso de fio ou lâmina diamantado ou

helicoidal, com o qual é possível extrair grandes pranchas verticais, que são divididas em blocos menores com volume entre 9 e 12 m³ (MAGALHÃES, 2009; VIDAL *et al.*, 2013).

Figura 4 – Pranchas verticais de mármore Bege Bahia sendo cortadas em blocos, em Ourolândia-BA.



Fonte: autoria própria.

Os blocos são avaliados esteticamente, sendo descartados aqueles com coloração não uniforme, fissuras ou concentração de minerais, o que provoca rajadas escuras nas chapas a serem produzidas com o bloco em questão. A Figura 5 mostra um bloco que foi desconsiderado por conta do acúmulo de minerais, que são os pontos mais escuros da figura. É importante salientar que não há uma metodologia científica para a escolha dos blocos que seguirão para o beneficiamento primário. A experiência com os resultados obtidos na serragem determina a utilização, ou não, destes materiais.

Figura 5 – Bloco de mármore Bege Bahia descartado devido às machas escuras que indicam concentração de minerais (Ourolândia-BA).



Fonte: autoria própria.

2.1.2. Beneficiamento primário

Os blocos extraídos durante a lavra são preparados para esta fase a partir da eliminação das bordas. As formas mais comuns de realizar esse beneficiamento primário, mais conhecido como serragem, é utilizar teares de lâminas diamantadas, como o da Figura 6, talha-blocos de discos diamantados ou teares de fios diamantados. Este último tem uma produtividade seis vezes maior, mas a sua aquisição custa o dobro do tear de lâminas (SILVEIRA; VIDAL; SOUZA, 2013), sendo mais utilizado no corte de granito.

Figura 6 – Serragem de bloco de mármore Bege Bahia com o uso de lâminas diamantadas (Ourolândia-BA).



Fonte: autoria própria.

Durante o desdobramento é liberado um pó originado do atrito entre o bloco e as lâminas ou fios. Como ao longo de todo o processo o bloco é banhado com água, para refrigerar a lâmina/fio e haver um meio de transporte para o resíduo, esta mistura (pó de rocha, água e resíduo do material utilizado para o corte, se houver) forma uma lama que é conduzida para um local de decantação, mostrado na Figura 7. A água é reutilizada no processo, entretanto, o pó de rocha se torna um material remanescente. Há teares que não necessitam de água, mas estes não são utilizados em Ourolândia, local de origem do mármore Bege Bahia, material utilizado nesta pesquisa.

Segundo Campos *et al.* (2013), 40% do volume do bloco se torna resíduo, seja pó ou casqueiro (restos de bloco). Saboya, Xavier e Alexandre (2007) corroboram o grande volume de resíduo gerado, afirmando que o beneficiamento primário gera, ao se processar um bloco, algo entre 32 e 40 m³ de lama por dia. Outro dado importante é que, de acordo com Alyamac, Ghafari e Ince (2017) esta lama causa três problemas principais: poluição do meio ambiente, comprometimento da saúde ambiental e perda econômica, visto que grande parte desse material é depositado em terrenos sem nenhum tipo de utilização posterior.

Figura 7 – Armazenamento da lama proveniente da serragem dos blocos de mármore Bege Bahia em Ourolândia-BA.



Fonte: autoria própria.

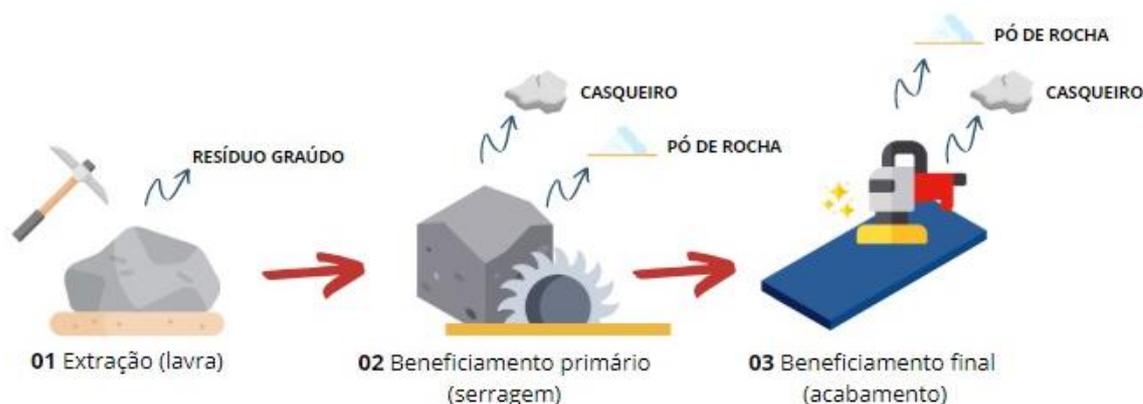
2.1.3. Beneficiamento final

As chapas serradas, que possuem de 1,5 a 3,0 cm de espessura, são encaminhadas para o beneficiamento final, que dependerá da finalidade da peça. Como exemplo, tem-se o polimento e a resinagem. Durante essa fase também é gerada uma lama composta de água, pó

de rocha e o material químico utilizado. Como remanescente ainda se tem as chapas quebradas ou com estética não apreciada pelo mercado (informação verbal)².

Um resumo simplificado da exploração do mármore Bege Bahia é apresentado na Figura 8. Como é possível observar, todas as fases geram resíduos e estudos buscam dar destinação a esse material, visto que nos processos de lavra e serragem a perda de matéria-prima chega a 83% (CAMPOS *et al.*, 2013). A indústria da construção civil, devido ao seu tamanho, pode consumir grande quantidade desse material remanescente, por isso há pesquisas sobre o uso de resíduos de rochas ornamentais na confecção de cerâmica, clínquer, cimento, argamassa e concreto (VIEIRA *et al.*, 2021). Em relação especificamente ao resíduo do mármore Bege Bahia, pouco se tem na literatura, somente se considerado o uso de resíduos de rochas ornamentais como um todo que é possível encontrar mais pesquisas realizadas sobre o tema.

Figura 8 – Resumo simplificado da exploração do mármore Bege Bahia em Ourolândia-BA.



Fonte: autoria própria.

2.2. Produção do cimento

O cimento é um aglomerante hidráulico, portanto, possui a propriedade de unir os demais componentes de uma mistura quando endurecido, o que ocorre em presença de água (HAGEMANN, 2011). É utilizado na produção de argamassa e concreto que, por sua vez, são aplicados na construção de estruturas e revestimentos de empreendimentos, encostas, barragens, estradas, entre outros.

Nos últimos anos, a produção brasileira de cimento vem apresentando um incremento gradativo, como pode ser observado na Tabela 2, que mostra uma elevação de 22,91% na produção entre 2018 e 2021. Esta tendência também é sentida no consumo de cimento, que

² Fala do diretor da Reveste Bege, Gian Marco Biglia, em junho de 2019.

apresentou um aumento de 21,88% no mesmo período, provavelmente decorrente do reaquecimento do mercado da construção civil (SNIC, 2021b, a). Dados de 2019 colocam o Brasil como o 8º maior produtor e o 7º maior consumidor de cimento do mundo (SNIC, 2020).

Tabela 2 – Produção e consumo mensal de cimento, de 2018 a 2021, no Brasil (1000 t).

Mês	2018 (1000 t)		2019 (1000 t)		2020 (1000 t)		2021 (1000 t)	
	Produção	Consumo	Produção	Consumo	Produção	Consumo	Produção	Consumo
01	4.174,2	4.374,3	4.290,9	4.561,9	4.445,9	4.583,7	5.087,2	4.996,9
02	3.958,9	3.825,5	4.149,6	4.079,4	4.245,6	4.133,1	4.705,9	4.683,7
03	4.553,3	4.347,4	4.274,4	4.070,2	4.174,5	4.101,1	5.436,3	5.525,4
04	4.320,7	4.382,9	4.345,8	4.406,9	4.098,6	4.163,4	5.291,9	5.297,6
05	3.627,3	3.603,1	5.018,8	4.641,1	4.984,4	4.828,3	5.646,7	5.536,7
06	5.029,8	4.986,7	4.715,8	4.229,1	5.248,2	5.371,2	5.687,5	5.463,4
07	4.640,0	4.622,4	5.297,8	4.983,2	5.740,7	5.927,8	6.001,3	5.900,5
08	4.947,7	4.929,0	5.494,8	5.065,1	5.892,7	5.805,9	6.096,8	5.863,8
09	4.743,6	4.527,2	4.824,5	4.772,6	5.760,1	5.822,4	5.740,1	5.691,5
10	4.682,1	4.795,4	5.128,9	5.211,8	6.036,3	5.938,2	5.732,5	5.403,2
11	4.509,9	4.567,9	4.798,0	4.743,0	5.572,6	5.255,1	5.349,7	5.376,6
12	4.414,8	3.978,2	4.271,8	4.029,6	4.864,9	4.668,0	5.107,4	4.784,9
T.	53.602,5	52.939,9	56.611,2	54.793,8	61.064,7	60.598,4	65.883,5	64.524,1
Inclui estimativa do cimento produzido no país por misturadores e fábricas integradas não associadas								
Dados preliminares sujeitos à revisão								

Fonte: (SNIC, 2021b, a) – adaptado.

A produção de cimento traz, junto com ela, questões ambientais, como exploração de jazidas naturais para obtenção de calcário e emissão de CO₂ a partir da calcinação das matérias-primas e da queima de combustível para que este processo ocorra. Dados mostram que as emissões brasileiras de carbono provenientes da produção de cimento são de 564 kg CO₂/t cimento, valor este que é 11,18% inferior que a média mundial, indicando uma produção nacional que causa menos impacto que a dos demais países (SNIC, 2020).

Para melhor compreender a possibilidade do uso de resíduo de rochas ornamentais na produção do cimento é importante entender as etapas do seu processo de fabricação, que serão explicadas a seguir.

2.2.1. Extração e preparação das matérias-primas

As matérias-primas básicas para a fabricação de cimento são carbonato de cálcio (calcário), argila e sulfato de cálcio hidratado. Para facilitar a produção e diminuir os custos, as

fábricas de cimento são, geralmente, instaladas perto dos depósitos carbonáticos. Estes materiais, depois de extraídos, são britados e transportados para a fábrica em si.

2.2.2. Produção do clínquer

O clínquer é uma mistura de calcário e argila submetida à temperatura de aproximadamente 1450 °C (TAYLOR, 1997). A mistura entre calcário e argila é realizada, primeiramente, em temperatura ambiente, em proporção previamente determinada em função das propriedades das matérias-primas e do cimento que se pretende obter, e possui o nome de farinha. É importante garantir a finura e a homogeneidade dessa farinha porque quanto mais fino, mais reativo será o clínquer (SCHEPPER *et al.*, 2013; GOMES *et al.*, 2019; KIRGIZ, MEHMET, 2015).

2.2.2.1. Dosagem da farinha

Para determinar a proporção dos componentes da farinha é preciso estudar a composição química de cada um deles para prever o resultado da sua combinação. Os principais óxidos do clínquer são CaO, SiO₂, Al₂O₃ e Fe₂O₃, que somados correspondem entre 94% e 97% da massa total, como pode ser observado na Tabela 3 (CENTURIONE, 1999).

Tabela 3 – Proporção dos compostos químicos da farinha de clínquer.

Composto	Teor usual (%)
CaO	67
SiO ₂	22
Al ₂ O ₃	5
Fe ₂ O ₃	3
SO ₃	0,5 a 2
MgO	4 a 5
TiO ₂	1,5 a 2
Na ₂ O	0,2 a 0,3
F	menor que 0,7

Fonte: (CENTURIONE, 1999; TAYLOR, 1997).

O excesso ou a insuficiência dos óxidos da Tabela 3 acarreta reações adversas que comprometem a formação dos minerais do clínquer, conseqüentemente, o desempenho do cimento. Como exemplo, tem-se o MgO, que em taxas superiores a 2% no clínquer pode formar periclásio que, através de reações lentas com água, pode causar expansão destrutiva. O SO₃, por sua vez, apesar de melhorar a queimabilidade em baixas temperaturas, em excesso no

clínquer, pode também provocar expansão destrutiva, além de ataques ao concreto e aumento da emissão de SO₂ (CENTURIONE, 1993; TAYLOR, 1997). Portanto, é recomendável que a dosagem da farinha seja feita de tal forma que respeite os limites estabelecidos pela literatura e pelas normas específicas. Estes limites serão apresentados posteriormente.

Uma das metodologias mais comuns para a realização da dosagem da farinha é o uso dos Módulos Químicos, apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 – Módulos Químicos: função, equação e valores usuais.

Módulos químicos	Função	Equação	Valores usuais
Fator de saturação da cal (FSC)	Indica a proporção de cal livre após a queima e influencia o teor de alita e belita (compostos formados durante a clínquerização). Valores elevados exigem maiores temperaturas de queima e mais energia durante a moagem, devido ao aumento da dureza. Há elevação de cal livre quando o FSC é maior que 102, o que interfere negativamente no desenvolvimento da resistência final do cimento.	$\frac{100Cao}{2,8SiO_2 + 1,2Al_2O_3 + 0,65Fe_2O_3}$	92 a 98%
Módulo de sílica (MS)	Associa a proporção de silicatos com os componentes da fase intersticial. MS altos atestam uma redução no conteúdo da fase líquida (aluminatos), o que dificulta a queima do clíquer por exigir uma temperatura mais elevada. Contudo, clínqueres com elevados MS possuem maior resistência mecânica por conta do aumento da quantidade de alita e belita (silicatos de cálcio).	$\frac{SiO_2}{Al_2O_3 + Fe_2O_3}$	2 a 3
Módulo de alumina (MA)	Relaciona a proporção entre aluminato e ferrita, que reduzem a temperatura de clínquerização e o consumo energético nas fases do clínquer. Também indica a viscosidade da fase líquida formada. O aumento de MA acarreta maior reatividade do cimento nas primeiras idades, reduzindo o seu tempo de pega.	$\frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3}$	1 a 4

Fonte: (CENTURIONE, 1999; SANTOS.; ANDRADE NETO; RIBEIRO, 2021; TAYLOR, 1997).

Uma outra forma de dosar a farinha de cimento é utilizar as Equações de Bogue, criadas em 1929. Ao contrário dos Módulos Químicos, as Equações de Bogue calculam, de forma aproximada, a quantidade das quatro fases principais do clínquer, conforme a Tabela 5, permitindo que se defina a dosagem da farinha. Contudo, esse método considera que os minerais do clínquer se formam a partir da interação dos quatro óxidos principais da farinha e exclui a participação dos demais componentes. Portanto, é um método que, apesar de bastante utilizado, se baseia numa queima parcial, visto que desconsidera parte das interações (MARIANI, 2018; SANTOS; ANDRADE NETO; RIBEIRO, 2021).

Tabela 5 – Equações de Bogue.

Composto	Equações
C ₃ S (silicato tricálcico: alita)	$C_3S = 4,071CaO - 7,602SiO_2 - 1,430Fe_2O_3 - 6,719Al_2O_3$
C ₂ S (silicato dicálcico: belita)	$C_2S = 2,868SiO_2 - 0,754C_3A$
C ₃ A (aluminato tricálcico: aluminato)	$C_3A = 2,650Al_2O_3 - 1,692Fe_2O_3$
C ₄ AF (ferroaluminato tetracálcico: ferrita)	$C_4AF = 3,043Fe_2O_3$

Fonte: (BOGUE, 1929).

2.2.2.2. Queima da farinha

A farinha é trabalhada para formar peletes que são submetidos à um aquecimento, usualmente de 1450 °C, e à um resfriamento brusco. A diferentes temperaturas ocorrem reações físico-químicas, apresentadas na Tabela 6, que permitem a formação de compostos, que estão diretamente relacionados às propriedades do cimento.

Dentro de toda a cadeia produtiva do cimento, a produção do clínquer é a que mais contribui com a emissão de CO₂. No Brasil, a calcinação do calcário (CaCO₃ → CaO + CO₂), é responsável por 63% da emissão de CO₂, enquanto a queima de combustíveis para atingir as temperaturas necessárias para a ocorrência da calcinação libera os outros 37% (SNIC; ABCP, 2019). Apesar da elevada emissão de CO₂, as altas temperaturas são necessárias para a ocorrência da clinquerização e a formação dos minerais que influenciam nas características do cimento.

É possível perceber pela Tabela 7, por exemplo, que a alita e a belita são as grandes responsáveis pela resistência mecânica do cimento, sendo que esta última é obtida com menores temperaturas. Para isso, pesquisas, como a de Martínez-Martínez *et al.* (2020), buscam produzir cimento com uma maior porcentagem de belita, o que impactaria numa produção menos

poluente e com menor gasto energético. Nessas situações, a redução de emissão de CO₂ está relacionada ao fato da formação da belita ocorrer em temperaturas mais baixas, como mostra a Tabela 6, o que implica na queima de menor quantidade de combustível para atingir a temperatura necessária para a formação dos minerais.

Tabela 6 – Principais reações que ocorrem durante a queima da farinha para produção de clínquer.

Temperatura (°C)	Reação
100 - 200	Liberação de água livre, particularmente dos argilominerais
500 - 700	Desidroxilação dos argilominerais com deslocamento acentuado da estrutura cristalina e consequente elevação da reatividade; ocorre também a transformação do quartzo α em quartzo β .
700 - 900	Decomposição dos carbonatos, com liberação de CO ₂ ; colapso completo das estruturas dos argilominerais; os óxidos de cálcio, silício, alumínio e ferro liberados encontram-se em um estado ativo devido ao aumento da entropia e às áreas superficiais muito grandes; as primeiras reações de estado sólido ocorrem, conduzindo à formação de aluminatos e ferroaluminatos cálcicos (C ₁₂ A ₇ e C ₂ AF) e, de modo incipiente, da belita; ocorre ainda a conversão do quartzo β em cristobalita.
900 - 1200	Até essa faixa de temperatura as reações que ocorrem são de estado sólido, salientando-se a conversão dos ferritos e aluminatos cálcicos para C ₄ AF e C ₃ A, além da formação de belita a partir da sílica remanescente (oriunda da matéria prima) e dos cristais de cal livre (liberados durante a descarbonatação).
1200 - 1350	Por volta de 1200 °C já ocorre a cristalização das primeiras alitas, a partir de cristais pré-existente de belita e cal livre. Ao redor de 1280 °C essa reação é incrementada com a formação de fase líquida a partir dos aluminatos e ferroaluminatos cálcicos, com consequente nodulização do clínquer.
Acima de 1350	Desenvolvimento dos cristais de alita e, dependendo do tipo de combustível, assimilação de cinzas.

Fonte: (CENTURIONE, 1993).

A temperatura também acaba por influenciar na forma polimórfica das fases cristalinas listadas na Tabela 7. Por exemplo, apesar da baixa variação estrutural, a alita possui sete polimorfos distintos, cujas formações estão relacionadas à temperatura, que se diferenciam pela organização dos silicatos na estrutura: triclínica (T1, T2 e T3), monoclínica (M1, M2 e M3) e romboédrica (R). O chamado C₃S puro se apresenta na forma T1, entretanto, por conta da incorporação de íons substituintes, nos clínqueres industriais, a temperatura ambiente, se registra a presença de M1 ou M3 ou até uma combinação dos dois (TAYLOR, 1997). O comportamento da alita com polimorfo M1 sugere que M1 é mais reativo que o M3, resultando

numa maior resistência mecânica (STANĚK; SULOVSĚKÝ, 2002). Por sua vez, o polimorfo R é formado somente em temperaturas superiores a 1070 °C, sendo convertido depois em polimorfos menos reativos a partir do resfriamento (TAYLOR, 1997).

Tabela 7 – Principais minerais do clínquer Portland.

Mineral	Notação química	Teor	Informações
Alita (3CaO.SiO ₂)	C ₃ S	50 – 70%	Reage rapidamente com a água, sendo responsável pela resistência mecânica do cimento nas primeiras idades
Belita (2CaO.SiO ₂)	C ₂ S	15 – 30%	Reage lentamente com a água e é responsável pela resistência mecânica do cimento nas idades avançadas
Aluminato tricálcico (3CaO.Al ₂ O ₃)	C ₃ A	5 – 10%	Reage rapidamente com a água e é responsável pelo endurecimento inicial do cimento (pega) e resistência inicial
Ferroaluminato tetracálcico (4CaO.Al ₂ O ₃ .Fe ₂ O ₃)	C ₄ AF	5 – 15%	Reatividade alta nas primeiras idades, mas apresenta uma queda acentuada. Responsável pela resistência à corrosão química, por ter cristais de dimensões maiores que os demais, o que dificulta as reações químicas e o torna um composto de baixa reatividade química. É a causa da cor do cimento devido ao ferro

Fonte: (CENTURIONE, 1993; GOBBO, 2003; TAYLOR, 1997)

A presença de MgO tem um efeito estabilizador na formação da alita, contribuindo para a diminuição da temperatura de formação da fase e aceleração das reações de clinquerização. Se combinado com Na₂O, o MgO auxilia na estabilização da alita M3 (SEGATA *et al.*, 2019). Uma baixa quantidade de Al₂O₃ se mostra efetiva para estabilizar o polimorfo M3, enquanto alta concentração de íons de fósforo contribui para a estabilização da estrutura R, e de SO₃, na estabilização do tipo M1 de alita (LI *et al.*, 2012, 2014; MIN *et al.*, 2012). Mg e Al também promovem crescimento dos grãos de alita durante o resfriamento após a queima e clinquerização (BULLARD *et al.*, 2011).

Já a belita possui cinco polimorfos (α , α'_L , α'_H , β e γ) cujas estruturas cristalinas dependem da organização dos íons Ca²⁺ e SiO₄⁴⁺ e da temperatura de estabilização. A fase α é a mais reativa e a fase γ é praticamente inerte, sendo a fase β a mais encontrada nos cimentos industriais (DE LA TORRE *et al.*, 2011; LUDWIG; ZHANG, 2015).

A estrutura cristalina do C_3A depende da quantidade de álcalis presentes nas matérias-primas e do teor de álcali incorporado durante a clínquerização, que decorre do combustível utilizado. A depender da taxa de substituição de Ca^{2+} por Na^+ , o C_3A terá estrutura polimórfica monoclínica, geralmente não observada, cúbica ou ortorrômbica, esta última sendo mais reativa na presença de sulfato de cálcio hidratado (ANDRADE NETO; DE LA TORRE; KIRCHHEIM, 2021). Quando puro, não há registro de polimorfismo do C_3A , que cristaliza de forma cúbica (CHOTOLI, 2006; TAYLOR, 1997).

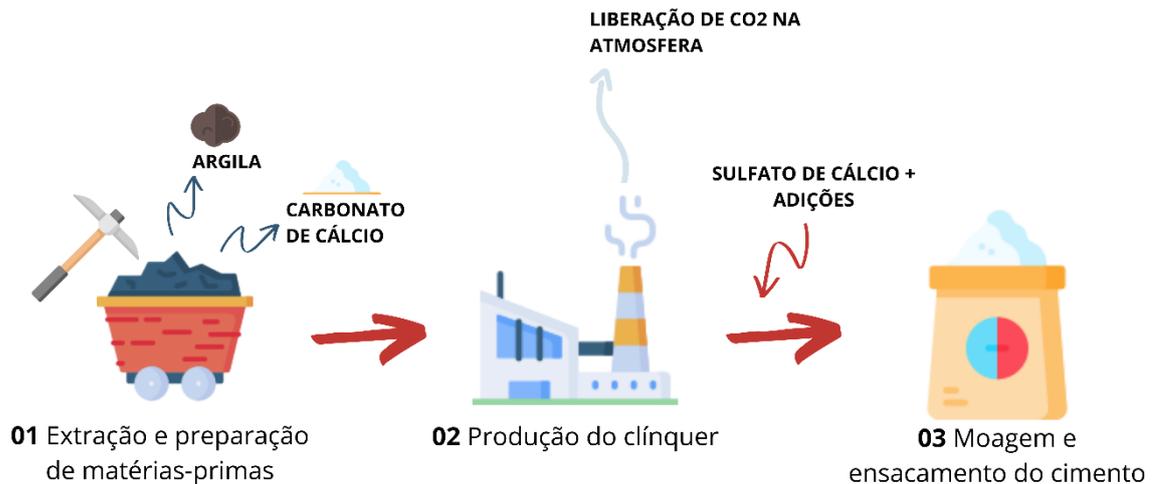
2.2.3. Moagem e ensacamento do cimento

Nesta fase, o clínquer já resfriado é misturado com sulfato de cálcio hidratado e moído até se tornar pó. O uso do sulfato de cálcio hidratado é imprescindível para auxiliar no controle da hidratação do aluminato tricálcico (C_3A), fase responsável pela pega do cimento (ADU-AMANKWAH *et al.*, 2018). A quantidade de sulfato de cálcio hidratado deve ser suficiente para retardar a hidratação do C_3A até que o pico principal da hidratação da alita (C_3S) tenha ocorrido (BULLARD *et al.*, 2011; SCRIVENER; JUILLAND; MONTEIRO, 2015). Se a hidratação do C_3A acontecer antes, ele consumirá os íons de alumínio da solução e comprometerá a hidratação do C_3S , o que reduzirá o desempenho mecânico do cimento (QUENNOZ; SCRIVENER, 2013). Em contrapartida, o excesso de sulfato de cálcio hidratado pode atrapalhar a durabilidade da matriz, pois pode resultar na formação de etringita secundária quando o cimento já está endurecido, contribuindo com a geração de fissuras, além da possibilidade de ataque interno por sulfato (MOHAMMED; SAFIULLAH, 2018).

Outros materiais podem ser adicionados à mistura dando características específicas ao cimento, como a escória de alto forno, fíler calcário e as cinzas volantes. O *Roadmap Tecnológico do Cimento* apresenta, como ações para minimizar a emissão de CO_2 , o uso de percentuais mais altos de adições, e indica que há uma previsão de aumento do “teor de fíler calcário como uma das alternativas mais promissoras na mitigação das emissões” (SNIC; ABCP, 2019). Para tanto, serão necessárias adaptações operacionais, inclusive normativas, já que a limitação de uso de fíler calcário é de 10% para alguns tipos de cimento (ABNT, 2018).

A mistura de clínquer, sulfato de cálcio hidratado e adições é homogeneizada e armazenada. O cimento pode ser vendido ensacado, a granel ou até mesmo através de silos implementados em canteiros de obra. A produção simplificada do cimento pode ser representada como na Figura 9.

Figura 9 – Resumo simplificado da fabricação do cimento.



Fonte: autoria própria.

2.2.4. Hidratação do cimento Portland

A hidratação do cimento consiste numa sequência de reações químicas que culmina no endurecimento e no ganho de resistência mecânica da pasta de cimento. Diante das características das principais fases do clínquer, a hidratação delas acontece de forma distinta, por isso serão tratadas a seguir separadamente. No entanto, para compreender a hidratação dos minerais, é preciso conhecer os processos químicos mais significativos, que podem ser listados da seguinte forma (BULLARD *et al.*, 2011):

- Dissolução ou dissociação: corresponde ao desprendimento dos íons de um sólido quando em contato com água.
- Difusão: é o transporte dos componentes da solução através dos poros da pasta cimentícia ou pela superfície dos sólidos na camada adsorvida.
- Crescimento: incorporação de unidades moleculares na estrutura de um sólido amorfo ou cristalino dentro da sua própria camada adsorvida.
- Nucleação: precipitação de sólidos.
- Complexação: reações entre íons isolados para formar moléculas ou compostos.
- Adsorção: acúmulo de íons ou outras unidades moleculares na interface, como na superfície da partícula de um sólido.

2.2.4.1. Hidratação dos silicatos (C_3S e C_2S)

A alita (C_3S) domina as etapas iniciais de hidratação e o desenvolvimento da resistência do cimento Portland nas primeiras idades (BULLARD *et al.*, 2011). É importante pontuar que

a hidratação da belita (C_2S) é similar a da alita, no entanto, a quantidade final de silicato de cálcio hidratado (C-S-H) e de hidróxido de cálcio (CH), produtos da hidratação, diferem. Além disso, as reações de hidratação da belita só se tornam significativas depois de dez dias (SCRIVENER; NONAT, 2011).

A hidratação da alita pode ser dividida em quatro grandes etapas. A primeira, chamada de Reação Inicial, consiste nas rápidas reações exotérmicas que ocorrem assim que a alita entra em contato com a água, por conta da dissolução do mineral (BULLARD *et al.*, 2011; GARRAULT; NONAT, 2001). Depois, nas etapas chamadas de Pré-indução e Indução (SCRIVENER; NONAT, 2011), são formados o silicato de cálcio hidratado (C-S-H) e o hidróxido de cálcio (CH), a portlandita. Contudo, a taxa de dissolução desacelera em pouco tempo, enquanto a solução ainda não está saturada, até a nucleação e o crescimento do C-S-H começarem, o chamado Período de Aceleração (BULLARD *et al.*, 2011; SCRIVENER, KAREN L.; NONAT, 2011). Nesta fase a hidratação da alita e do aluminato voltam a subir e começa a hidratação da belita (WINTER, 2009). Por fim, tem-se o Período de Desaceleração, quando ocorrem as reações no estado sólido, a chamada hidratação lenta, com a contínua formação de C-S-H (BULLARD *et al.*, 2011; MARIANI, 2018; COSTA *et al.*, 2009)

O C-S-H é um gel formado a partir da hidratação da alita e da belita e é o principal responsável pela resistência mecânica, correspondendo de 50% a 60% do volume de uma pasta cimentícia hidratada. Já o CH, ou portlandita, é produzido principalmente pela hidratação da alita e da belita, mas pode também surgir da hidratação da cal livre. A portlandita representa de 20 a 25%, em massa, de pasta de cimento hidratada (KIRCHHEIM; PAULON, 2011; WINTER, 2009).

Estudos apontam que o uso de fíler calcário eleva a taxa de hidratação da alita durante o Período de Aceleração (BERODIER; SCRIVENER, 2014; GUTTERIDGE; DALZIEL, 1990). Esse efeito tem sido geralmente atribuído ao aumento de superfícies (o próprio grão de fíler) para a nucleação do C-S-H (BERODIER; SCRIVENER, 2014; GUTTERIDGE; DALZIEL, 1990).

2.2.4.2. Hidratação dos aluminatos (C_3A e C_4AF)

O aluminato que mais afeta a hidratação do cimento é o aluminato tricálcico (C_3A). Ao contrário do caso dos silicatos, não há um período longo de desaceleração e o início do enrijecimento é imediato. Por conta disso há a adição de sulfato de cálcio hidratado nas misturas de cimento, para controlar as reações de hidratação do C_3A . O sulfato de cálcio hidratado adicionado geralmente está na forma de gipsita ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), mas também pode ser

encontrado em sua forma anidra (CaSO_4) ou, em caso menos comum, hemidrato ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) (BULLARD *et al.*, 2011).

Em contato com a água e na presença de sulfato de cálcio hidratado, o C_3A reage rapidamente por alguns minutos, formando trissulfoaluminato de cálcio hidratado, a etringita ($\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$), responsável pela pega do cimento. Após alguns minutos, há um período de diminuição da taxa de hidratação, que volta a aumentar depois que todo o sulfato de cálcio hidratado é consumido (BULLARD *et al.*, 2011). Neste momento, o C_3A passa a reagir com a etringita e forma o monossulfoaluminato de cálcio ($4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$). A ferrita (C_4AF) também reage com o sulfato de cálcio hidratado, mas de uma forma mais lenta (MOHAMMED; SAFIULLAH, 2018).

Segundo a literatura (BENTZ, 2006; BONAVETTI; RAHHAL; IRASSAR, 2001; ISAIA; RIZZATTI, 2021), o uso de fíler calcário influencia na hidratação do C_3A por conta da sua interação com o CaCO_3 presente no fíler, portanto, altera a cinética da reação do cimento. O monocarboaluminato de cálcio hidratado, proveniente da reação entre o CaCO_3 e o C_3A , se desenvolve em torno dos grãos de C_3A , criando uma barreira em torno do próprio C_3A , impedindo que a hidratação do aluminato ocorra da forma usual. É importante salientar que, de acordo com Fierens, Verhaegens e Verhaegen (1974), monocarboaluminato de cálcio hidratado é formado a partir do C_3A cúbico.

A utilização de material carbonático também impacta na formação da etringita. Em pastas de cimento Portland sem fíler calcário, a etringita é formada a partir da reação entre o C_3A e o sulfato de cálcio hidratado. Contudo, nas pastas de cimento com fíler calcário, os íons de cálcio, oriundos do CaCO_3 , provocam a transformação de monossulfoaluminato em monocarboaluminato, visto que este último é mais estável. Com isso, há a liberação de íons de sulfato, que reagem com o C_3A novamente, formando mais etringita (BONAVETTI; RAHHAL; IRASSAR, 2001).

Em pesquisa conduzida por Bonavetti, Rahhal e Irassar (2001), até os sete dias de hidratação a quantidade de etringita numa pasta de cimento com 20% de fíler calcário se manteve estável. Todavia, a partir disso, foi registrada a transformação da etringita em monossulfoaluminato, acarretando a inexistência de picos, na DRX, de etringita aos 28 dias. Já o monocarboaluminato foi identificado aos três dias de hidratação, e seu percentual permaneceu constante até aos 28 dias, quando foi registrado um aumento da sua quantidade e uma diminuição da quantidade de monossulfoaluminato. A liberação de íons de sulfato permitiu a formação de mais etringita como decorrência das reações desses íons com o C_3A , conforme explicado anteriormente.

2.2.5. Tipos de cimento Portland

Os cimentos Portland são classificados de acordo com a sua composição e suas propriedades específicas e estas informações são indicadas nas suas respectivas siglas, como pode ser visto na Tabela 8.

Tabela 8 – Nomenclatura e utilizações dos cimentos Portland.

Designação normalizada (tipo)	Subtipo	Sigla	Utilização	Classe de resistência	Sufixo
Cimento Portland Comum	Sem adição	CP I	Construções em que não há exposição a sulfatos ou água subterrâneas		
	Com adição	CP I-S			
Cimento Portland composto	Com escória granulada de alto-forno	CP II-E	Todos os tipos de obra	25, 32 ou 40 ^c	RS ^a ou BC ^b
	Com material pozolânico	CP II-Z			
	Com material carbonático	CP II-F			
Cimento Portland de alto forno		CP III	Obras de concreto massa, ambientes agressivos e com agregados reativos		
Cimento Portland pozolânico		CP IV			
Cimento Portland de alta resistência inicial		CP V	Peças pré-fabricadas, obras que necessitam rápida desforma	ARI ^d	
Cimento Portland Branco	Estrutural	CPB	Obras que demandam um concreto branco ou pigmentado com cores que não são possíveis de obter com os demais cimentos	25, 32 ou 40 ^c	
	Não estrutural		Rejunte de azulejo e aplicações não estruturais	-	-

^a O sufixo RS significa resistente a sulfatos; ^b O sufixo BC significa baixo calor de hidratação;

^c As classes 25, 32 e 40 representam os valores mínimos de resistência à compressão aos 28 dias de idade, em MPa; ^d Cimento Portland de alta resistência inicial, CP V, que apresenta a 1 dia de idade resistência igual ou maior a 14 MPa

Fonte: ABCP (2021); ABNT (2018) – adaptada.

A utilização de adição se faz necessária para que os cimentos apresentem características diferenciadas e esse uso auxilia na redução da relação clínquer/cimento, contribuindo com a preservação ambiental (SNIC; ABNT, 2019). Para tanto, a NBR 16697 - Cimento Portland – Requisitos (ABNT, 2018) estabelece os limites de adição para cada tipo de cimento, conforme a Tabela 9.

Tabela 9 – Limites de composição do cimento Portland (porcentagem em massa).

Designação normatizada		Sigla	Clínquer + sulfato de cálcio hidratado	Escória granulada de alto-forno	Material pozolânico	Material carbonático
Cimento Portland Comum		CP I	95 -100	0 - 5		
		CP I-S	90 -94	0	0	6 - 10
Cimento Portland composto com escória granulada de alto-forno		CP II-E	51 -94	6 -34	0	0 - 15
Cimento Portland composto com material pozolânico		CP II-Z	71 - 94	0	6 - 14	0 - 15
Cimento Portland composto com material carbonático		CP II-F	75 - 89	0	0	11 - 25
Cimento Portland de alto forno		CP III	25 - 65	35 - 75	0	0 - 10
Cimento Portland pozolânico		CP IV	45 - 85	0	15 - 50	0 - 10
Cimento Portland de alta resistência inicial		CP V ^a	90 - 100	0	0	0 - 10
Cimento Portland Branco	Estrutural	CPB	75 - 100	-	-	0 - 25
	Não estrutural		50 -74	-	-	26 - 50
^a No caso de cimento Portland de alta resistência inicial resistente a sulfatos (CP V-ARI RS), podem ser adicionadas escórias de alto-forno ou materiais pozolânicos.						

Fonte: ABNT (2018).

A NBR 16697 (ABNT, 2018) também define os requisitos químicos, físicos, mecânicos e facultativos que os cimentos Portland precisam atender para que estejam em conformidade. Cada requisito está relacionado ao tipo de cimento e, conseqüentemente, às adições utilizadas. Considerando que os cimentos desenvolvidos nessa pesquisa são laboratoriais e não podem ser classificados de acordo com as recomendações normativas, optou-se por selecionar requisitos químicos, físicos e mecânicos a serem atendidos em função do observado na literatura. Os requisitos adotados nesta pesquisa estão apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 – Requisitos químicos, físicos e mecânicos dos cimentos experimentais desenvolvidos nesta pesquisa.

Perda ao fogo – PF (%)	Resíduo na peneira 75 µm – Finura (%)	Expansibilidade a quente (mm)	Resistência à compressão aos 28 dias (MPa)	Óxido de magnésio – MgO (%)
≤ 12,5	≤ 12,0	≤ 5,0	≥ 32,0	≤ 6,5

Fonte: autoria própria.

2.3. Propostas de uso do resíduo em pó de mármore em produtos de matriz cimentícia

Para o desenvolvimento desta etapa, foi realizada uma revisão bibliográfica sobre o aproveitamento de resíduos de mármore na produção de materiais de matriz cimentícia. Apesar da grande quantidade de trabalhos encontrados, observou-se que era possível catalogá-los em quatro grupos em função do material a ser fabricado com o uso desses remanescentes: produção de clínquer, produção de cimento, produção de argamassa e produção de concreto. Ainda que se compreenda que o clínquer é uma matéria-prima do cimento, que, por sua vez, é uma da argamassa e do concreto, considerou-se na catalogação: o uso do resíduo na fabricação específica do clínquer, como substituto parcial do calcário; do cimento, com a utilização do resíduo como adição na pasta cimentícia; ou da argamassa e do concreto, havendo a substituição parcial de algum dos agregados ou do cimento por resíduo.

2.3.1. Clínquer com resíduo de mármore

A busca na literatura evidenciou que poucas foram as pesquisas conduzidas sobre a produção de clínquer com resíduo de mármore. Segundo Kirgiz (2015), pesquisadores evitam a fabricação do clínquer em escala laboratorial por conta das altas temperaturas necessárias para a clínquerização, o que dificulta a realização destes estudos. Isto poderia justificar a quantidade diminuta de pesquisas sobre o tema.

Kirgiz (2015) desenvolveu uma pesquisa experimental sobre a produção de clínquer utilizando resíduo ultrafino de mármore e de blocos, como substitutos parciais do calcário e da argila, respectivamente, oriundos da Turquia. As farinhas tiveram as dosagens definidas a partir dos Módulos químicos: Módulo de Alumina (MA), Módulo de Sílica (MS), Módulo Hidráulico (MH), Módulo de Cal (MC) e Fator de Saturação da Cal (FSC). No total, foram produzidas farinhas com três dosagens de resíduo: 77% de mármore e 23% de argila, 79% de mármore e 21% de argila e 81% de mármore e 19% de argila. Foram utilizados 30% de água para produzir os peletes com 1 cm de diâmetro, que foram secados a 105 ± 5 °C e submetidos a 1450 °C por 30 min, com taxa de elevação de temperatura a 6 °C/min, iniciando em 800 °C. Ao final do

processo de resfriamento brusco, os clínqueres foram moídos e os cimentos produzidos. O melhor cimento foi aquele produzido com 77% de resíduo de mármore, por ter 54% de óxido de cálcio, embora todas as formulações tenham atingido os requisitos estabelecidos na pesquisa.

Já El-Alfi e Gado (2016) usaram outro método para definição da dosagem da farinha ao produzirem cimento belítico de sulfoaluminato de cálcio³ utilizando o resíduo de mármore egípcio como substituto parcial do calcário. Após a caracterização das matérias-primas (mármore, gipsita e caulim), a dosagem da farinha foi realizada utilizando as Equações de Bogue, metodologia que prevê as fases do clínquer após a clinquerização. A gipsita, fonte secundária de carbonato de cálcio, representava 20% de todas as misturas, já o resíduo de mármore correspondia a 55%, 60% ou 65% do traço. As farinhas foram compactadas em cubos com 5 cm de aresta com a utilização de 5% de água, que foram secos a 100 °C. Estes peletes foram queimados em três diferentes temperaturas (1150 °C, 1200 °C e 1250 °C) por 1h, à uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, e posteriormente moídos. Os cimentos anidros foram utilizados para a produção de pasta de cimento com relação água/cimento (a/c) de 0,50. Após análises físico-químicas, o cimento cujo clínquer possuía 55% de resíduo de mármore, 20% de caulim e 25% de gipsita foi o que apresentou a melhor capacidade de queima com maior aproveitamento de belita a 1250 °C, assim como bons resultados relacionados a propriedades mecânicas, sendo o mais viável para utilização.

Seguindo a mesma linha, Martínez-Martínez *et al.* (2020) também utilizaram as Equações de Bogue para determinar a dosagem das farinhas em sua pesquisa, que possuiu como objetivo avaliar a possibilidade de aumentar a quantidade de belita no clínquer, na mesma proporção da alita presente no cimento Portland usual, a partir da substituição parcial do calcário por resíduo de mármore, ou da argila por resíduo cerâmico. Para tanto, foram estabelecidas taxas de substituição do calcário ou argila de 2,5%, 5% e 10% em massa. As farinhas produzidas foram compactadas em peletes esféricos, utilizando a menor quantidade possível de água, e foram secos a 110 °C. A queima ocorreu nas temperaturas de 1130 °C, 1160 °C e 1190 °C por 40 min. Os clínqueres produzidos obtiveram uma proporção maior de belita, como desejado, e uma redução da temperatura de queima dos peletes.

Também utilizando as Equações de Bogue, Julphunthong e Joyklad (2019) definiram dosagens para a produção do cimento de sulfoaluminato de cálcio, com o uso de resíduos

³ O cimento belítico de sulfoaluminato de cálcio belítico é um cimento cuja queima para formação do clínquer ocorre próxima a 1250° C, visto que suas principais fases, belita (C₂S) e hauyne (C₄A₃), se formam em temperaturas mais baixas do que aquela necessária para produção de cimento Portland, cuja principal fase é alita (C₃S). Por conta dessa redução de temperatura, a produção do cimento belítico de sulfoaluminato de cálcio libera menos CO₂ (EL-ALFI; GADO, 2016).

industriais, um deles sendo pó de mármore. Peletes esféricos de 1 cm de diâmetro foram calcinados por 30 min a 800 °C e depois queimados por 30 min a 1220 °C, 1250 °C e 1300 °C. O clínquer que apresentou maior similaridade com as fases do clínquer de cimento Portland foi o que queimou à 1250 °C e foi utilizado para avaliação das propriedades do cimento. A absorção de água foi maior no cimento com o uso de resíduo e o seu tempo inicial e final de pega foram mais curtos. A resistência à compressão nas primeiras idades foi maior no cimento produzido em relação ao de referência, mas inferior a longo prazo.

2.3.2. Cimento com resíduo de mármore

Aliabdo, Elmoaty e Auda (2014) estudaram as propriedades físicas, químicas e mecânicas de cimentos com resíduo de mármore como adição nos teores de 5%, 7,5%, 10% e 15%, em massa. O tempo de pega e a expansibilidade dos cimentos não apresentaram mudanças significativas com o uso de resíduo e a morfologia e as fases químicas tampouco sofreram alterações. Foi observado que a resistência à compressão diminuiu com o aumento do percentual de resíduo de mármore, possivelmente devido a diminuição dos percentuais de alita e belita na mistura, quando a relação a/c foi de 0,5. Já quando a relação a/c foi de 0,4, nas misturas com até 10% de resíduo, as resistências a compressão foram ligeiramente maiores que a de referência, se elevando de forma proporcional a taxa de adição. Isto pode ser explicado a partir do possível preenchimento dos poros da pasta pelas partículas de resíduo de mármore.

Mashaly *et al.* (2016) observaram a necessidade de um maior consumo de água em cimentos com incorporação de 10%, 20%, 30% ou 40%, em massa, de lama de mármore na produção de blocos de concreto. A porosidade aparente cresceu junto com a utilização do resíduo, assim como a absorção de água, mas seu valor diminuiu ao longo do tempo. Já a densidade aparente reduziu com o aumento do consumo de resíduo, o mesmo ocorrendo com a compressão. No que tange o bloco de concreto, a absorção de água diminuiu nas amostras com até 20% de adição, aumentando de valor gradativamente com a elevação do teor de resíduo. Houve um crescimento da densidade e das resistências à compressão e à flexão dos concretos com até 20% de resíduo. Os pesquisadores, com isso, concluíram que o resíduo atua como fíler e que o teor ótimo é o de 20%.

Ruiz-Sánchez, Sánchez-Polo e Rozalen (2019) avaliaram, especificamente, a substituição de parte do clínquer pelo resíduo de mármore nas taxas de 5%, 10%, 15%, 20% e 25%, em massa, com relação a/c de 0,5. As amostras com 15%, 20% e 25% de resíduo apresentaram menor resistência à tração na flexão que as de referência, apesar da ocorrência de

uma redução dessa diferença em maiores idades. Já as amostras com menos de 15% de adição alcançaram resultados similares às de referência. A resistência à compressão foi maior nas amostras com até 10% de adição, sendo esta percentagem a considerada ótima pelos pesquisadores. Não houve indicação de razões para os resultados obtidos, contudo, acima de 10% de substituição, provavelmente, a redução das quantidades de alita e belita na mistura provocou a diminuição da resistência a compressão.

Shah e Bishnoi (2015) também estudaram a substituição do cimento pelo resíduo de mármore e constataram que a presença do resíduo auxilia na trabalhabilidade da pasta cimentícia. Shukla, Gupta e Gupta (2019) analisaram as resistências mecânicas de concretos em que 2,5%, 7,5% ou 10%, em massa, do cimento Portland foi substituído por pó de mármore durante a produção. Com relação a/c de 0,46, a resistência à tração e à compressão foram obtidas mais rapidamente nas amostras com resíduo, alcançando maiores valores naquelas com 10% de substituição do clínquer.

Prošek, Nežerka e Tesárek (2020) avaliaram a influência do resíduo de mármore na hidratação do cimento Portland e as propriedades mecânicas das pastas. Para tanto, substituíram parte do cimento Portland pelo resíduo nos teores de 5%, 10%, 15% e 50%, variando a relação a/c para que todas as amostras possuíssem a mesma trabalhabilidade. Após a realização dos ensaios e análise dos resultados, eles concluíram que a substituição de 5 a 10% de cimento Portland por resíduo de mármore contribuiu positivamente com a plasticidade da pasta cimentícia, diminuindo a água de amassamento. O efeito de microfíler do resíduo colaborou com a redução da porosidade das amostras com até 15% de substituição. Foi observada uma elevação da resistência à tração na flexão quando utilizado 50% de resíduo na pasta, entretanto, o efeito oposto ocorreu com a resistência à compressão, que foi reduzida à metade. Outro ponto relevante foi a identificação de uma fraca zona de transição em torno das partículas de mármore, o que teria causado a diminuição de resistência à compressão. Contudo, os autores complementaram que misturas com até 15% de substituição possuem características satisfatórias quando comparadas com as do cimento Portland.

Com o intuito de promover o uso do resíduo de mármore em materiais de matriz cimentícia, Ma *et al.* (2019) utilizaram nano sílica com o objetivo de induzir a hidratação dos minerais do cimento produzidos com este resíduo e elevar a sua resistência. Para tanto, o cimento foi substituído por resíduo de mármore (10%, 20% ou 30%, em massa) e nano sílica (o teor variou entre 0 e 3% para cada possibilidade de consumo de resíduo). Como resultado, observou-se que o uso do pó de mármore melhorou a trabalhabilidade e o tempo de pega das amostras, entretanto, naquelas com um teor maior que 10%, foi registrada uma redução da

resistência à compressão. Este efeito foi minimizado com o uso da nano sílica, devido a sua elevada reatividade, contudo, também devido à sua alta área superficial, a trabalhabilidade e o tempo de pega das pastas diminuíram. A conclusão dos autores é que 10% de resíduo de mármore e 3% de nano sílica são os teores ótimos.

2.3.3. Argamassa com resíduo de mármore

Khyaliya, Kabeer e Vyas (2017) estudaram a resistência e a durabilidade de misturas de argamassa em que parte da areia foi substituída pelo resíduo de mármore em pó nas taxas 25%, 50%, 75% e 100%. Foi fixada também a proporção de 1:6 de cimento:areia em volume. Como resultado, as amostras com até 50% de substituição de areia precisaram de menos água para atingir a trabalhabilidade requerida quando comparadas com a de referência, já nas demais ocorreu um aumento, mas com valor não significativo. A absorção de água, a velocidade de pulso ultrassônico e o módulo de elasticidade dinâmico aumentaram com a elevação da substituição da areia. O uso de resíduo diminuiu a suscetibilidade da argamassa à redução de desempenho por exposição à sulfatos e ácidos.

Kabeer e Vyas (2018) obtiveram resultados semelhantes ao substituir parte da areia pelo resíduo de mármore. Contudo, sobre a resistência à compressão, nas argamassas com taxa de substituição de 20%, 40% e 60% não foram observadas variações nos valores em relação à argamassa de referência. Efeito oposto foi registrado nas amostras com taxa de 80% e 100% de substituição, em que a resistência à compressão foi inferior à da argamassa com 0% de resíduo. De uma forma geral, houve uma melhora na aderência das amostras em que foi utilizado o resíduo, e o efeito da retração apresentou comportamento equivalente nas amostras com 20% de resíduo e nas de referência, sendo essa a taxa considerada ótima pelos autores.

Benjeddou *et al.* (2020) substituíram parte do cimento (5, 15 e 25% em massa) pelo resíduo de mármore na produção de argamassa, com relação a/c 0,5 constante. As amostras com 5% de resíduo apresentaram desempenho mecânico similar ao da argamassa de referência, mas com resistência à compressão levemente inferior.

Um grupo de pesquisadores chineses merece destaque por ter proposto a substituição de parte da pasta cimentícia (água e cimento) pelo resíduo de mármore. Para tanto, foi estabelecida uma trabalhabilidade a ser atingida, o que permitiu uma variação da relação a/c e do consumo de superplastificante, e uma taxa de 60% de pasta cimentícia, ou pasta cimentícia mais resíduo, em relação ao volume da argamassa. Os resultados obtidos por Li *et al.* (2018) e Li *et al.* (2019) se mostraram satisfatórios, inclusive alcançando uma diminuição no consumo de cimento na

produção dessas argamassas e, conseqüentemente, de emissão de gás carbônico decorrente da fabricação do cimento.

Ghirardi (2020) utilizou o RMBB na fabricação de argamassa autoadensável para contrapiso autonivelante, com formulações contendo teores de 7,5%, 10%, 12,5% e 15% de resíduo, em massa. Com a/c de 0,45, aditivo superplastificante equivalente a 0,5%, em massa, e aditivo promotor de viscosidade de 0,9%, em massa, foi observada uma diminuição no diâmetro de espalhamento máximo à medida que se aumentava a quantidade de RMBB, exceto no caso da adição de 12,5%. Percebeu-se também uma elevação do índice de vazios, absorção de água, massa específica e resistência à compressão com o aumento da incorporação do RMBB.

De uma forma geral, no que tange argamassa, as pesquisas tendem a verificar a viabilidade da utilização de resíduo de mármore como substituto do agregado ou do cimento Portland.

2.3.4. Concreto com resíduo de mármore

As pesquisas sobre a utilização de resíduos de rochas ornamentais na produção de concreto estão sendo desenvolvidas em diversos países.

Almeida, Branco e Santos (2007) avaliaram traços de concreto branco, em que parte do agregado miúdo (5%, 10%, 15%, 34%, 67% e 100%) foi substituído por resíduo em pó, a partir da resistência à compressão e da resistência à tração por compressão diametral. A relação a/c foi variável para que o *slump* atingisse 230 ± 10 mm. Como resultado, observaram que a resistência à compressão na amostra com 5% de substituição foi maior que a da de referência, efeito este que não foi observado nos demais teores. Ao ter toda a areia substituída por resíduo, o concreto alcançou bons valores de resistência à compressão, mas ainda bastante abaixo da referência. Resultado similar foi obtido na resistência à tração por compressão diametral. Em relação ao módulo de elasticidade, as amostras com taxas menores que 20% apresentaram valores satisfatórios. Com isso, os pesquisadores consideraram a substituição de 5% como a taxa ótima.

Hebhoub *et al.* (2011) também estudaram as propriedades do concreto quando da substituição do agregado miúdo por pó de mármore, só que nas proporções de 25%, 50%, 75% e 100%. Neste caso, as resistências à compressão e à tração foram ligeiramente maiores que as de referência, tirando naquelas amostras cuja taxa de substituição foi de 100%. A incorporação de ar ficou dentro dos parâmetros aceitáveis, alcançando menores valores com o aumento da

substituição dos agregados, o mesmo verificado com a trabalhabilidade. Contrariando estes resultados, os concretos produzidos por André *et al.* (2014), com 20% e 50% de pó de mármore como substituto do agregado, não apresentaram variação significativa na trabalhabilidade e atingiram uma resistência à compressão aos 28 dias um pouco inferior que a referência adotada.

Vardhan, Siddique e Goyal (2019a, b) estudaram as propriedades físicas e mecânicas do concreto com resíduo de mármore como substituto parcial do agregado miúdo, nas proporções de 10%, 20%, 30%, 40%, 50% e 60%, em massa, de diferentes locais da Índia. A resistência à compressão dos concretos produzidos aumentou, em relação à de referência, até atingir uma taxa de 40% em massa de substituição, um fator positivo para o uso do resíduo. Entretanto, a trabalhabilidade se reduziu com o consumo de pó de mármore. Estes resultados são semelhantes aos obtidos por Alyamaç e Aydın (2015), que concluíram que 40% é a taxa ótima de substituição.

Rodrigues, Brito e Sardinha (2015) avaliaram o desempenho mecânico de concretos cujos cimentos foram substituídos por lama de mármore da indústria de rochas ornamentais (5%, 10% e 20% do volume do cimento) e houve a necessidade do uso de aditivos para a obtenção de bons resultados. Após ensaios no concreto fresco e no concreto endurecido, os pesquisadores não registraram alterações significativas na densidade aparente por conta do uso de resíduo, apesar da pequena diminuição de valores. Sobre a resistência à compressão, a incorporação de superplastificante elevou os resultados comparados ao de referência, já o aumento de resíduo a fez diminuir, mesmo padrão observado na resistência à tração por compressão diametral e no módulo de elasticidade. Por fim, concluíram que é possível utilizar até 10% de resíduo sem comprometer o desempenho mecânico.

A taxa de 10% de substituição do cimento por resíduo de mármore também foi considerada ótima por Khodabakhshian *et al.* (2018). Nessa pesquisa foi relatado que, com o aumento de resíduo na amostra foi necessário utilizar mais superplastificante para atingir a trabalhabilidade adequada. Também se registrou uma redução da resistência à compressão com a elevação da substituição do cimento por pó de mármore, exceto quando a taxa foi de 5%, no entanto, a resistência à tração por compressão diametral teve comportamento contrário. Ashish (2018, 2019), Khodabakhshian *et al.* (2018a) e Rana, Kalla e Csetenyi (2015) obtiveram resultados semelhantes e corroboraram a taxa de 10% de substituição de cimento como a ótima. Já para Kumar, Singla e Garg (2020) e Sardinha, Brito e Rodrigues (2016) este valor foi de 5%. No que tange a resistência à compressão, Ergün (2011) e Talah, Kharchi e Chaid (2015) observaram o efeito oposto e indicam que o uso do resíduo como substituto do cimento influencia positivamente esta propriedade mecânica.

Gesoğlu *et al.* (2012) e Tennich, Kallel e Ouezdou (2015) avaliaram a possibilidade do uso de pó de mármore como fíler do concreto. Nesta última pesquisa, a resistência à compressão foi 6,7% superior ao do concreto autoadensável de referência, já a resistência à tração foi 42% maior, resultado oposto ao encontrado pelos demais. Apesar de terem utilizado relações a/c distintas (0,35 e 0,51, respectivamente), a trabalhabilidade diminuiu nesses estudos com a utilização de resíduo de mármore como adição, mas esta propriedade pode ser manipulada com o uso de aditivos, como foi avaliado por Rodrigues, Brito e Sardinha (2015).

A partir da análise dos trabalhos apresentados, é possível perceber que há um interesse de diferentes grupos de pesquisa na utilização de resíduos de mármore na construção civil. Diante do volume de pesquisas, também se reconhece que a produção de clínquer em si ainda não foi bastante explorada, assim como o uso de pó de mármore como material carbonático para a produção de cimento. Por fim, nenhuma das pesquisas abordou diretamente a incorporação do resíduo de mármore Bege Bahia na produção de clínquer e cimento, o que reafirma a relevância do tema desta pesquisa.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Foi desenvolvido um estudo experimental que consistiu na caracterização das matérias-primas; dosagem, produção e análise de clínqueres com o resíduo de mármore Bege Bahia substituindo parcialmente ou totalmente o calcário; e posterior produção e análise das propriedades de cimento com o uso do clínquer desenvolvido e fíler calcário ou RMBB como adição. Após a avaliação dos dados obtidos foi definida uma taxa ótima de incorporação do resíduo tanto na produção somente do clínquer quanto na do cimento.

3.1. Materiais

3.1.1. Matérias-primas

As matérias-primas utilizadas na fabricação do clínquer foram calcário, RMBB, argila e escória de cobre. O calcário e o RMBB também foram usados, como material carbonático, na confecção do cimento, juntamente com os clínqueres produzidos e o sulfato de cálcio hidratado.

O RMBB utilizado neste trabalho foi fornecido pela Reveste Bege Revestimentos em Bege Bahia Ltda, empresa especializada na extração e beneficiamento do mármore Bege Bahia. O material foi coletado conforme as recomendações normativas da NBR 10007 - Amostragem de resíduos sólidos (ABNT, 2004), na pedreira da empresa, localizada em Ourolândia, Bahia. Este material se encontrava disposto em área aberta, como pode ser visto na Figura 10, em forma de grãos finos e aglomerados.

Figura 10 – Estoque de resíduo fino de mármore Bege Bahia.

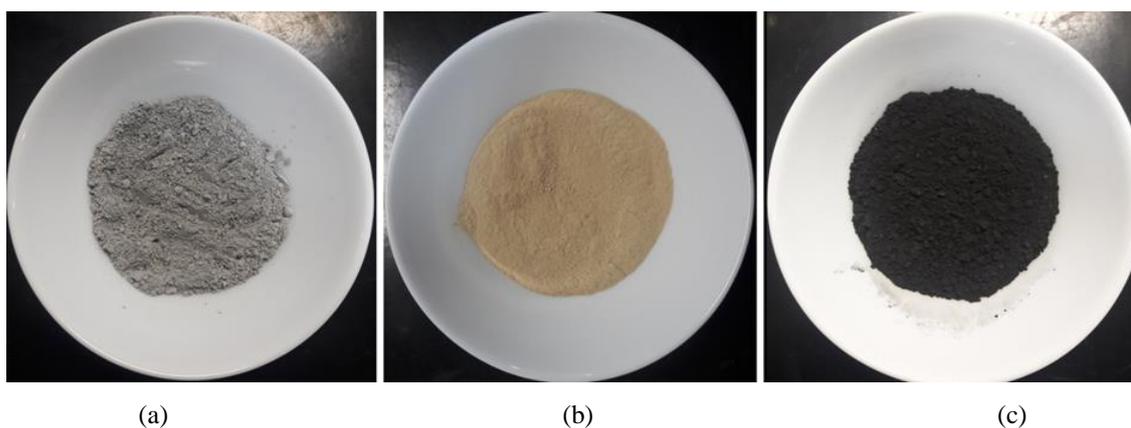


Fonte: autoria própria.

Para a sua caracterização e uso na produção da farinha e do cimento, o RMBB foi moído em moinho de bolas da marca Lobomax, modelo DL-MB, com bolas de porcelanas com diâmetro médio de 52 mm e massa total de 9 kg, localizado no Laboratório de Ensaio de Materiais de Construção (LEMC), no Centro Universitário SENAI CIMATEC. A moagem foi realizada por 8h em amostras de 5 kg. O calcário, fornecido por uma cimenteira localizada em Campo Formoso, Bahia, passou pelo mesmo processo de moagem.

Já a argila, a escória de cobre e o sulfato de cálcio hidratado, também doados pela mesma cimenteira, apresentavam uma granulometria menor do que a do calcário e a do RMBB, então, para se obter a granulometria apropriada para a produção dos clínques em escala laboratorial, a argila, a escória de cobre e o sulfato de cálcio hidratado foram moídos em um moinho de discos da Marconi Equipamentos, modelo MA-700. É importante destacar que a escória de cobre, apresentada na Figura 11, foi utilizada como material corretivo na fabricação do clínquer de forma a compensar a baixa porcentagem de Fe_2O_3 da argila, como será visto no item 4.1.1.

Figura 11 – Calcário (a), argila (b) e escória de cobre (c) utilizados na produção dos clínques.



Fonte: autoria própria.

Após moídas, todas as matérias-primas foram passadas na peneira de abertura 75 μ m (n° 200). A escolha da dimensão da peneira se deveu ao fato das matérias-primas, principalmente o RMBB, se aglomerarem facilmente, tornando dificultoso o processo de peneiramento em peneiras com ainda espaços menores. Todos os materiais passaram por secagem em forno elétrico da marca JUNG, modelo 7513, do Laboratório de Ensaio de Materiais de Construção (LEMC), do Centro Universitário SENAI CIMATEC, a 100 °C, salvo o sulfato de cálcio hidratado, cuja temperatura de secagem foi de 40 °C, de forma a evitar a formação do hemidrato (BALTAR; BASTOS; LUZ, 2005) e sua influência na cinética de hidratação do cimento.

3.1.2. Água

Para a produção dos peletes foi utilizada água destilada e deionizada, enquanto para a produção das pastas de cimento foi usada água potável do *Pankow Materials Laboratory* da *Purdue University*, em Lafayette, Indiana, Estados Unidos.

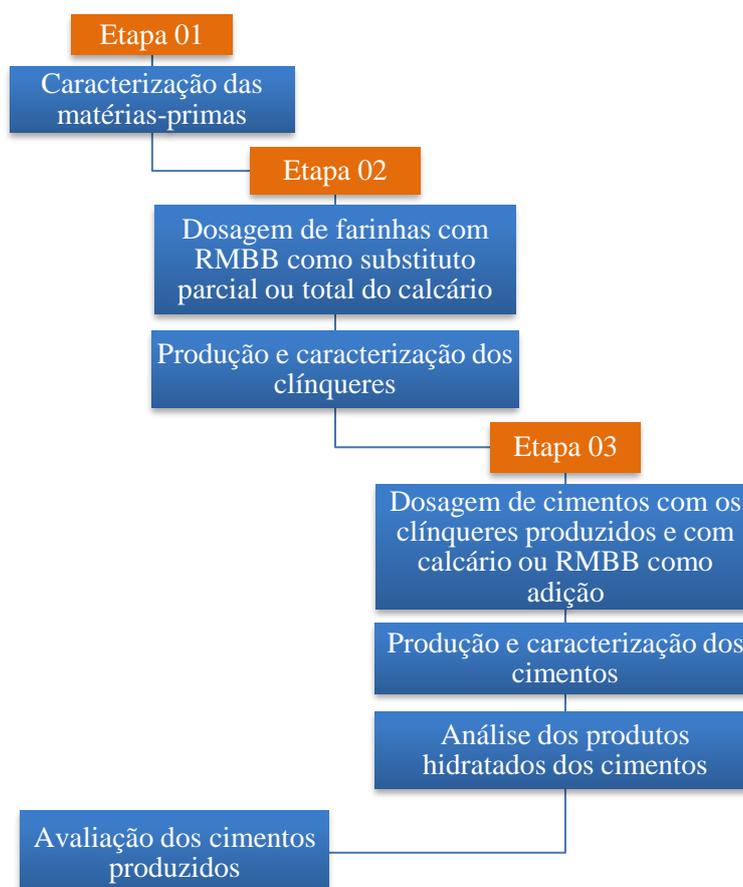
3.1.3. Clínquer

Como referência para análise dos resultados obtidos com o clínquer produzido com o RMBB, foi utilizado um clínquer industrial doado por uma cimenteira, a mesma que forneceu o calcário, a argila, a escória de cobre e o sulfato de cálcio hidratado.

3.2. Métodos

O planejamento experimental dessa pesquisa foi dividido em três etapas, apresentadas na Figura 12, que são explicadas separadamente na sequência.

Figura 12 – Planejamento experimental.

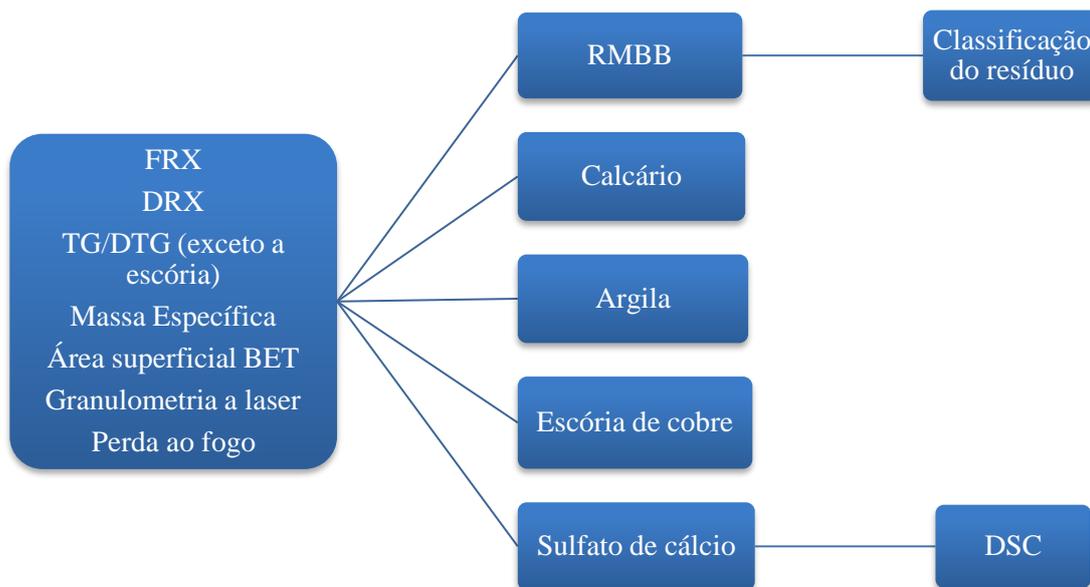


Fonte: autoria própria.

3.2.1. Etapa 01 – Caracterização dos insumos

A Etapa 01 do programa experimental consistiu na caracterização das matérias-primas com o intuito de, a partir das suas propriedades, determinar a dosagem correta de cada material para a produção dos clínqueres e dos cimentos. Esta etapa pode ser resumida pela Figura 13 e cada um dos ensaios é descrito na sequência.

Figura 13 – Ensaio de caracterização das matérias-primas (Etapa 01).



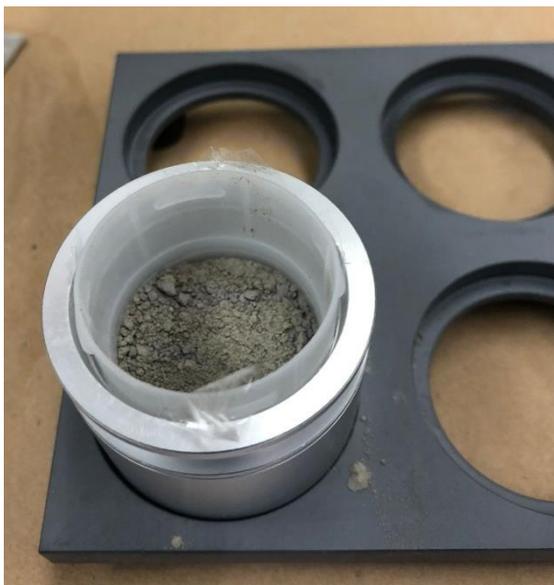
Fonte: autoria própria.

3.2.1.1. Determinação da composição química por fluorescência de raios X (FRX)

Nesta pesquisa, a FRX foi usada para determinar os teores de óxidos. Para as matérias-primas, os ensaios de FRX foram realizados no Laboratório de Caracterização de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande-PB (UFCG), em amostras calcinadas, sem o uso de aglutinante, em um espectrômetro de fluorescência de raios-X FRX 720, da Shimadzu. A carga de compactação foi de 5T por 30 segundos e as pastilhas usadas tinham 15 mm de diâmetro.

Os cimentos anidros tiveram suas composições químicas determinadas no espectrômetro de fluorescência de raios-X LAB-X5000, da Hitachizu, disponível no *Pankow Materials Laboratory* da *Purdue University*. As amostras de 15 g, dispostas conforme a Figura 14, foram submetidas a uma atmosfera de gás hélio, no intuito de garantir um ambiente puro, por 5 min, com pressão de 30 psi.

Figura 14 – Amostra de cimento anidro preparada para execução de análise química na *Purdue University*.



Fonte: autoria própria.

3.2.1.2. Determinação da composição mineralógica por difração de raios X (DRX)

Os ensaios de DRX das matérias-primas foram realizados no Laboratório de Caracterização de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande-PB (UFCG), com o uso de um difratômetro XRD 6000, da Shimadzu, radiação $K\alpha$ do Cu (40 kV/30 mA), velocidade do goniômetro de $2^\circ/\text{min}$ e passo de $0,02^\circ$. Para a DRX dos clínqueres foi utilizado o difratômetro Ultima IV, da Rigaku, do Laboratório de Materiais Cerâmicos da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), respeitando os mesmos parâmetros aplicados nas matérias-primas.

Para a determinação da composição mineralógica dos cimentos endurecidos, foi utilizado o difratômetro D500, da Siemens, do *Pankow Materials Laboratory* da *Purdue University*. A radiação $K\alpha$ do Cu (50 kV/30 mA), velocidade do goniômetro de $1,2^\circ/\text{min}$ e passo de $0,02^\circ$.

O software utilizado para a identificação e quantificação das fases foi o Profex versão 4.3.5. (DOEBELIN; KLEEGERG, 2015). A sua base de dados é a BMGN, que é alimentada por sistemas como *Crystallography Open Database* (COD) e *Phase Identification & Quantification* (PDF-4) do *International Centre for Diffraction Data* (ICDD). A qualidade do refinamento realizado no Profex pode ser verificada a partir dos parâmetros estatísticos R_{wp} (*weighted profile R fator*), R_{exp} (*expected R fator*), G (*goodness of fit*) e χ^2 (*chi quadrado*), que relacionam as diferenças entre os dados medidos e os calculados (COSTA, 2020).

R_{wp} representa a ponderação entre o modelo utilizado no refinamento Rietveld e os dados reais. A melhor versão de R_{wp} é o R_{exp} , que representa os melhores valores que podem

ser obtidos com os dados analisados. Portanto, quanto mais próximo ao valor unitário for a relação R_{wp}/R_{exp} , mais o modelo se aproxima do ideal. A representação estatística dessa relação é o G (TOBY, 2006).

Como o G é pouco utilizado em análises difratográficas de pó (TOBY, 2006), a avaliação da qualidade dos dados foi verificada através do χ^2 , que é o G^2 . Apesar das recomendações de Para e Sarkar (2021) e Toby (2006) de que χ^2 seja o mais próximo possível de 1, os desenvolvedores do Profex esclarecem que ruídos podem influenciar de forma significativa esse parâmetro (DOEBELIN; KLEEBERG, 2015). Ainda de acordo com eles, deve-se tentar manter $1 \leq \chi^2 \leq 1,5$, contudo, em conjuntos de dados de alta intensidade este é um resultado difícil de se obter por conta do ruído (DOEBELIN; KLEEBERG, 2015). Toby (2006) também esclarece que $\chi^2 \geq 1$ pode estar relacionado à fatores experimentais e que a forma mais assertiva de determinar a qualidade do refinamento Rietveld é avaliar os perfis difratogramas medidos e os padrões e confirmar se o modelo proposto é quimicamente aceitável.

3.2.1.3. Análise térmica através da termogravimetria (TG), termogravimetria derivada (DTG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Considerando que, no equipamento disponível, as temperaturas máximas alcançadas nestes ensaios eram de 1000 °C para a TG/DTG e 600 °C para a DSC, optou-se por não realizar a TG/DTG na escória de cobre, visto que para a sua produção já foram atingidas temperaturas mais elevadas, portanto, não seria possível observar as variações de massa num ciclo de até 1000 °C. Quanto à DSC, somente o sulfato de cálcio hidratado foi submetido a esta análise porque os seus eventos térmicos mais importantes e esperados do sulfato de cálcio hidratado acontecem a temperaturas inferiores a 600 °C, o que poderá ser observado na DSC.

Para a TG/DTG das matérias-primas, a varredura variou da temperatura ambiente até 1000 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. O registro da variação de massa e de temperatura foi feito de forma simultânea, e as amostras, dispostas em cadinhos de platina, foram inseridas numa atmosfera de nitrogênio com vazão de 50 ml/min. No caso da DSC, a temperatura máxima foi 300 °C e os cadinhos utilizados foram os de alumínio fechados. Ambas as análises foram realizadas no Laboratório de Microscopia/MEV, no Centro Universitário SENAI CIMATEC, com Analisador termogravimétrico, marca TA Instruments, modelo Q50 para o TG/DTG e modelo Q10 para o DSC.

Os ensaios termogravimétricos dos cimentos endurecidos foram conduzidos no Analisador termogravimétrico Q50, da marca TA Instruments, do *Pankow Materials*

Laboratory da Purdue University. A faixa de temperatura foi de 20° C a 900° C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min. A variação de massa e temperatura também foram registradas de forma paralela, com as amostras dispostas em cadinhos de alumina submetidas a uma atmosfera de nitrogênio de 60 ml/min de vazão.

3.2.1.4. Determinação da massa específica

Todas as matérias-primas utilizadas nesta pesquisa tiveram suas massas específicas determinadas por picnometria com gás hélio no Laboratório de Caracterização de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande -PB (UFCG) através do Picnômetro de gás hélio, modelo Ultrapyc 1200e, da marca Quantachrome Instruments. As amostras foram secadas em estufa, a 110 °C, por 24 h e foram utilizados entre 3 g e 4 g de material. Foram realizadas cinco repetições por tipo de matéria-prima.

Devido aos resultados conflitantes da massa específica do RMBB e do calcário, quando comparados aos da literatura, a massa específica foi novamente determinada. Contudo, por conta da indisponibilidade do picnômetro de hélio, as massas específicas do calcário e do RMBB foram determinadas com o uso do frasco Le Chatelier, como o da Figura 15, seguindo os preceitos da NBR 16605 – Cimento Portland e outros materiais em pó – determinação da massa específica (ABNT, 2017). O mesmo método foi adotado para determinação da massa específica dos cimentos anidros e o líquido utilizado nestas determinações foi o querosene.

Figura 15 – Frasco Le Chatelier utilizado na determinação da massa específica do RMBB, do calcário e dos cimentos anidros.



Fonte: autoria própria.

3.2.1.5. Determinação da área superficial específica – Método de BET

A determinação da área superficial específica das matérias-primas pelo Método de BET foi realizada no Laboratório de Caracterização de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande-PB (UFCG), com o uso de equipamento de medição de área superficial por adsorção de nitrogênio, modelo Autosorb, da marca Quantachrome Instruments. Antes do ensaio, as amostras passaram por secagem em estufa por 24 h, a 60 °C. As medições foram repetidas cinco vezes.

Devido à indisponibilidade de equipamento de medição de área superficial específica, para os cimentos anidro foram adotados os resultados fornecidos pelo granulômetro a laser PSA 190, da Anton Paar, do *Pankow Materials Laboratory* da *Purdue University*, utilizado na granulometria a laser, mais detalhada a seguir. O equipamento calculou a área da superfície específica dos cimentos para cada diâmetro obtido e utilizou as frações volumétricas, de cada um deles, na determinação da área superficial total. Para tanto, foi aplicado um fator de forma de 0,7.

3.2.1.6. Granulometria a laser

As matérias-primas tiveram suas granulometrias determinadas em um granulômetro a laser da marca Malvern Mastersizer, modelo Mastersizer 200 com acessório Hydro 2000MU,

com faixa de detecção entre 0,02 μm e 2000 μm e ultrassom. Este granulômetro foi disponibilizado pelo Laboratório de Caracterização de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande-PB (UFCG). As amostras das matérias-primas foram dispersas em água destilada com 8,9 ml de hexametáfosfato de sódio.

Os cimentos anidros tiveram suas distribuições granulométricas determinadas no granulômetro a laser PSA 190, da Anton Paar, do *Pankow Materials Laboratory* da *Purdue University*, com faixa de detecção de 0,04 μm e 500 μm e 10 a 20% de obscuridade, com ultrassom. As amostras de cimento foram dispersas em 45 ml de álcool isopropílico e analisadas três vezes, com ciclos de 30 s cada.

3.2.1.7. Determinação de perda ao fogo (PF)

A determinação de perda ao fogo indica a porcentagem de massa perdida, de um dado material, inicialmente com 1 g, após a sua calcinação até 1000 °C, por 1 h, conforme as orientações normativas da NBR NM 18 – Cimento Portland – Análise química – determinação de perda ao fogo (ABNT, 2012). O requisito, segundo a NBR 16697 (ABNT, 2018), é que seu valor seja inferior ou igual a 12,5%, em massa, nos cimentos do tipo CP II-F. Nesta pesquisa optou-se por adotar o mesmo recomendado para esses cimentos por eles terem somente o fíler calcário como adição.

Para a determinação da perda ao fogo das matérias-primas foi utilizado um forno elétrico da marca JUNG, modelo 7513, do Laboratório de Ensaios de Materiais de Construção (LEMC), do Centro Universitário SENAI CIMATEC. Para os cimentos, foi usado um forno mufla FD1540M, da ThermoFisher Scientific, localizado no *Pankow Materials Laboratory* da *Purdue University*.

3.2.1.8. Classificação do resíduo

A classificação ambiental foi realizada exclusivamente no RMBB no Laboratório de Metrologia e Química do Centro Universitário SENAI CIMATEC seguindo as recomendações normativas da NBR 10004 - Resíduos sólidos – Classificação (ABNT, 2004a), NBR 10005 – Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos (ABNT, 2004b) e NBR 10006 – Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos (ABNT, 2004c).

O intuito desta análise foi verificar a periculosidade ambiental e se o resíduo era inerte, já que o RMBB poderia estar contaminado com pó proveniente das lâminas diamantadas,

equipamento utilizado durante a serragem. Foram excluídos os parâmetros orgânicos e foi avaliada a existência, concentração e reação, para o extrato lixiviado, do arsênio, bário, cádmio, chumbo, cromo, mercúrio, prata, selênio e fluoreto. Já para o extrato solubilizado, foram avaliadas as concentrações de: alumínio, arsênio, bário, cádmio, cianeto, cobalto, cobre, chumbo, cloretos, cromo, ferro, manganês, mercúrio, prata, selênio, sódio e zinco.

3.2.2. Etapa 02 – Desenvolvimento dos clínques

A Etapa 02 foi dividida em duas atividades, iniciando com a dosagem da farinha do clínquer e finalizando com a análise das suas características. Um resumo da Etapa 02 está apresentado na Figura 16 e suas atividades são detalhadas na sequência.

Figura 16 – Fases da Etapa 02.



Fonte: autoria própria.

3.2.2.1. Fase 01 – Dosagem das farinhas

Para a dosagem das farinhas foram considerados os resultados obtidos com a caracterização química das matérias-primas e os módulos químicos indicados na literatura. Com o intuito de encontrar o clínquer com melhor desempenho, consumindo a maior quantidade de resíduo, foram propostas quatro dosagens de farinha. Para tanto, foi utilizada a ferramenta Solver do Excel®, que realiza teste de hipóteses para encontrar valores ideais a partir da imposição de restrições ou limites, associada a uma planilha eletrônica.

Como os módulos químicos alvos variaram a depender do tipo de clínquer, as hipóteses, restrições e limites estabelecidos serão tratados posteriormente no item 4.2.1.

3.2.2.2. Fase 02 – Produção e caracterização dos clínques

Com a definição de quatro traços, foram produzidos peletes para a determinação da composição mineralógica dos clínques. Como o formato e a dimensão dos peletes influencia

na comparação dos dados obtidos em diferentes pesquisas (COSTA; RIBEIRO; DIAS, 2020), optou-se por produzir peletes de 1 cm de diâmetro, por ser uma opção bastante adotada, como relatado por Costa, Ribeiro e Dias (2020) e utilizado por Mariani (2018).

Para a produção dos peletes, todos os materiais foram moídos separadamente, conforme descrito no item 3.1, até passarem pela peneira de abertura 75 μm (nº 200), com o intuito de aumentar a sua área superficial e reatividade, e posteriormente pesados. A homogeneização das matérias-primas foi feita de forma manual com o auxílio de uma bombona, vista na Figura 17, vedada com papel filme e tampa. Para cada mistura foram realizados movimentos multidirecionais por 5 min.

Figura 17 – Bombona, vedada com papel filme e tampa, utilizada para homogeneização das matérias-primas para a produção dos clínques.



Fonte: autoria própria.

Finalizadas as misturas, foi adicionada água destilada e deionizada para obtenção de uma consistência que permitisse a moldagem dos peletes, que foram secos, à temperatura de 100 °C, por 24 h, antes da queima. Na Figura 18, é possível observar os peletes antes e depois da secagem.

Os peletes então passaram por um processo de clínquerização, similar ao utilizado por Costa *et al.* (2013), Costa (2020) e Mariani (2018), que buscou simular o processo nas fábricas de cimento atuais. Por isso, os peletes foram submetidos a um aquecimento gradativo, de 5 °C/min, até a temperatura de 900 °C, a qual foi mantida por 30 minutos, para ocorrência da

descarbonatação. A seguir, com a mesma taxa de aquecimento, a temperatura foi elevada até 1450 °C, permanecendo assim por 15 minutos antes da queima ser finalizada.

Figura 18 – Peletes produzidos laboratorialmente (a) antes da secagem, (b) depois da secagem.



(a)



(b)

Fonte: autoria própria.

O resfriamento brusco se deu com a retirada dos cadinhos de AZS (alumina, zircônia e sílica), contendo, aproximadamente, 150 g de clínquer, do forno Jung de ultra temperatura do Laboratório de Materiais Cerâmicos da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). Os cadinhos foram, então, dispostos em cima de um refratário para resfriamento em temperatura ambiente. O processo de retirada dos cadinhos do forno e seu resfriamento estão exemplificados na Figura 19.

Figura 19 – Processo de resfriamento dos cadinhos de AZS contendo os clínqueres experimentais (a) retirada do cadinho do forno, (b) colocação em refratário para resfriamento em temperatura ambiente, (c) clínqueres resfriados.



(a)



(b)



(c)

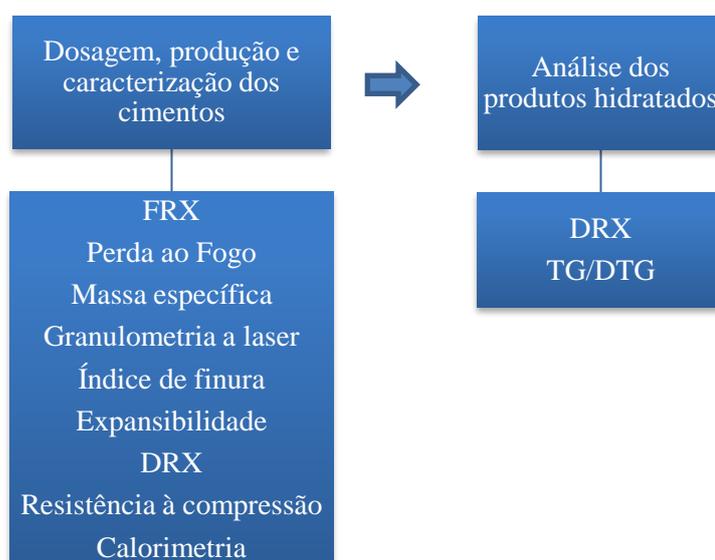
Fonte: autoria própria.

Após a queima, os clínqueres foram moídos e submetidos à DRX, para que fossem definidos os dois traços com melhor resultado. O critério de escolha foi a comparação da quantidade dos principais minerais (alita, belita, ferrita e aluminato) entre os clínqueres desenvolvidos e o industrial, utilizado como referência. Com a definição dos dois traços de maior potencial, as matérias-primas foram homogeneizadas, utilizando a metodologia descrita na presente seção, para a produção da quantidade adequada de peletes para a realização da Etapa 03 do estudo. Os peletes de cada traço escolhido seguiram para a queima e posterior moagem.

3.2.3. Etapa 03 – Produção e análise dos cimentos

Nesta etapa foi analisado o efeito da adição de fíler calcário ou RMBB nos cimentos confeccionados com os clínqueres produzidos na Etapa 02. As duas fases da Etapa 03 são apresentadas na Figura 20.

Figura 20 – Fases da Etapa 03.



Fonte: autoria própria.

3.2.3.1. Fase 01 – Dosagem, produção e caracterização dos cimentos

Para a produção do cimento, os dois clínqueres desenvolvidos com RMBB e o clínquer de referência doado pela cimenteira foram moídos no moinho de martelo Servitech, modelo CT 12061, do Laboratório de Materiais Cerâmicos da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). Posteriormente, os clínqueres foram misturados com sulfato de cálcio hidratado, em proporções explicitadas no item 4.3. Contudo, antes da inserção do material carbonático (calcário ou RMBB) na mistura, observou-se que as partículas ainda não possuíam a

granulometria adequada para a realização das etapas seguintes, havendo assim a necessidade de nova moagem.

As misturas de clínquer experimental com sulfato de cálcio hidratado foram moídas, em porções de 50 g, por 1 min, no moinho centrífugo ZM1 da Retsch, localizado no *Pankow Materials Laboratory* da *Purdue University*. Entretanto, problemas técnicos impediram a moagem da mistura de clínquer industrial com sulfato de cálcio hidratado nesse mesmo moinho. Diante da indisponibilidade de moinhos, as misturas foram peneiradas na peneira de abertura 75 µm (nº200) com o intuito de assegurar a semelhança da granulometria máxima.

O material carbonático (RMBB ou calcário) foi adicionado às misturas em quantidade especificada no item 4.3. A homogeneização dos cimentos foi realizada seguindo a metodologia detalhada no item 3.2.2.2, a mesma usada para os clínqueres. Os cimentos produzidos tiveram suas características analisadas a partir de ensaios recomendados pelas Normas Brasileiras e pela literatura. Composição química, massa específica, granulometria e perda ao fogo foram definidas conforme o descrito nos itens 3.2.1.1, 3.2.1.4, 3.2.1.6 e 3.2.1.7, respectivamente.

3.2.3.1.1. Índice de finura

A determinação do índice de finura do cimento foi realizada conforme as orientações da NBR 11579 - Cimento Portland - Determinação do índice de finura por meio da peneira 75 µm (nº 200) (ABNT, 2012a). Para tanto, foi preciso peneirar 50 g de cimento, pesar o material retido na peneira e calcular o índice de finura segundo o indicado na referida Norma. Para satisfazer o adotado nesta pesquisa, conforme a Tabela 10, após as etapas descritas, o retido na peneira 75 µm deveria ser menor do que 12%.

3.2.3.1.2. Expansibilidade

Apesar de ter sido observada a existência de MgO e CaO nas matérias-primas, a expansibilidade estudada foi somente a quente devido à quantidade limitada de clínquer disponível e por ela ser a única indicada como obrigatória pela NBR 16697 (ABNT, 2018). Portanto, para a realização dos ensaios, foram moldados dois corpos de prova por formulação de cimento, que foram submersos logo após a moldagem em água potável. Com 24 h, os corpos de prova foram submetidos à um aquecimento em ebulição constante de 100 °C em panela sem tampa, como mostra a Figura 21, cuja água perdida era resposta por água fervente. As aberturas das agulhas foram medidas com 3 h de fervura e, posteriormente, a cada 2 h, até que não se registrasse variação na leitura.

Diante da pequena quantidade de cimento experimental, não foram moldadas pastas de consistência normal, que exigem 500 g de cimento. Então, para o estudo de expansibilidade foi adotada uma relação água/cimento de 0,45 (CHEN, 2009; COSTA; RIBEIRO, 2021;

ANDRADE NETO *et al.*, 2019; SATO; GALINA; TEIXEIRA, 2018), a mesma utilizada para a verificação da resistência à compressão e análise dos produtos hidratados. Foram usadas somente duas agulhas de Le Chatelier por formulação por conta da pouca quantidade de material disponível e dos resultados obtidos por Aliabdo, Elmoaty e Auda (2014) e Ruiz-Sánchez, Sánchez-Polo e Rozalen (2019), que indicaram pequena expansibilidade em pastas cimentícias com uso de resíduo de mármore como adição.

Figura 21 – Panela com agulhas Le Chatelier utilizadas para verificar a expansibilidade a quente dos cimentos produzidos.



Fonte: autoria própria.

É importante salientar que nesta pesquisa foi considerado como ideal uma percentagem de MgO inferior a 6,5%, em massa, e expansibilidades inferiores ou iguais a 5 mm, como listado na Tabela 10.

3.2.3.1.3. Calorimetria

Foram monitoradas as reações de hidratação das pastas cimentícias nas suas primeiras 72 h a partir da análise de misturas entre os cimentos produzidos e água. Todas as amostras foram produzidas de forma manual, com a mistura ocorrendo por 3 min em Becker de vidro, e colocadas, na sequência, no calorímetro. Foi utilizado um calorímetro da TA Instruments, modelo Tam Air, de oito canais, com temperatura de estabilização de 23 °C, localizado no *Pankow Materials Laboratory* da *Purdue University*.

3.2.3.1.4. Resistência à compressão

Uma das características esperadas do cimento é alcançar uma determinada resistência mínima à compressão aos 28 dias e, para sua verificação, devem ser moldados corpos de prova

segundo as orientações da NBR 7215 - Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão de corpos de prova cilíndricos (ABNT, 2019). Entretanto, diante da quantidade de material necessária para confecção dos corpos de prova, que devem possuir 50 mm de diâmetro e 100 mm de altura, optou-se por adaptar as recomendações normativas e utilizar moldes menores com o intuito de consumir menos cimento.

Foram produzidos quatro corpos de prova cilíndricos para cada cimento, de 20 mm de diâmetro e 40 mm de altura, mostrados na Figura 22, como fizeram Baesso *et al.* (2012), respeitando a relação entre as dimensões igual a dois, a partir de tubos de PVC. As pastas de cimento foram preparadas manualmente, por 7 min, com relação água/cimento (a/c) de 0,45, relação essa também adotada por Costa e Ribeiro (2020), Chen (2009), Andrade Neto *et al.* (2019) e Sato, Galina e Teixeira (2018).

Cada corpo de prova foi moldado em duas camadas, sendo que cada uma recebeu 15 golpes, distribuídos ao longo da seção, com o auxílio de um bastão de vidro. Finalizada a moldagem, os corpos de prova foram cobertos com papel toalha e uma placa acrílica, como mostra a Figura 23, por 24 h. Os corpos de prova passaram, então, por cura úmida, imersão em água saturada com cal, sendo rompidos aos 28 dias para avaliação de suas resistências.

Figura 22 – Formas adaptados para a moldagem das pastas de cimento experimental.



Fonte: autoria própria.

Figura 23 – Corpos de prova das pastas de cimentos experimentais.

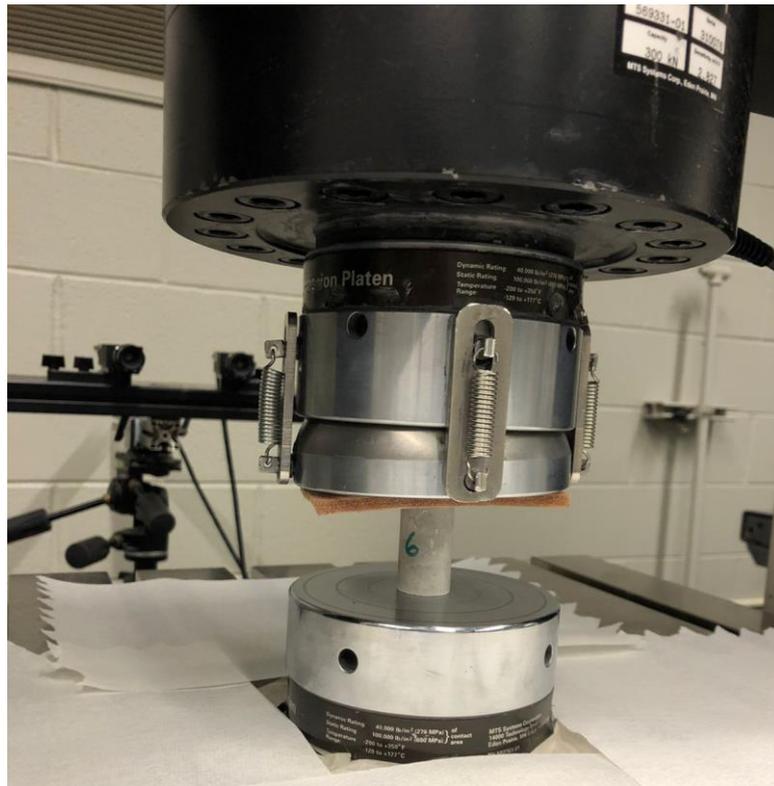


Fonte: autoria própria.

Foi utilizado isopropanol para parar a hidratação dos corpos de prova aos 28 dias, como recomendado por Scrivener, Snellings e Lothenbach (2016) e Zhang e Scherer (2011) e feito por Briki *et al.* (2021) e Rodriguez e Tobon (2020), por esse ser o solvente menos destrutivo para a microestrutura da pasta de cimento (ZHANG; SCHERER, 2011). O armazenamento em isopropanol durou 15 dias, tempo necessário para a liberação do equipamento para a realização do ensaio de resistência à compressão. Antes da realização do ensaio, as amostras secaram em meio ambiente para minimizar o efeito do solvente.

Para a verificação da resistência à compressão aos 28 dias, os corpos de prova tiveram seu topo e base retificados com o uso de uma lixa P180 e as dimensões medidas com um paquímetro. Entre o corpo de prova e a prensa, no topo, havia uma camada de 4,5 mm de couro, como pode ser visto na Figura 24, com o intuito de garantir uma melhor distribuição de esforços diante da possibilidade de imperfeições na região de contato.

Figura 24 – Ensaio de resistência à compressão dos corpos de prova de pasta cimentícia.



Fonte: autoria própria.

Esse ensaio foi realizado na máquina de ensaios universal Insight 300, da marca MTS, com capacidade de força de 300 kN, controle de velocidade e célula de carga de 15 kN, no *Pankow Materials Laboratory da Purdue University*. A taxa de carregamento foi de 1 mm/min.

3.2.3.2. Fase 02 – Análise dos produtos hidratados

Para identificar os produtos da hidratação dos cimentos, como etringita e portlandita, foram utilizadas as técnicas de DRX e TG/DTG apresentadas, respectivamente, nos itens 3.2.1.2 e 3.2.1.3. Os corpos de prova, com 28 dias, também passaram por cura úmida, com imersão em água saturada com cal. A partir desses resultados foi possível compreender de que forma o uso de material carbonático influenciou nas características dos cimentos produzidos.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados os resultados da caracterização das matérias-primas, dos clínqueres e dos cimentos produzidos, além dos produtos hidratados obtidos a partir dos cimentos desenvolvidos.

4.1. Etapa 01 – Caracterização das matérias-primas

Conforme exposto no Capítulo 3, a Etapa 01 consistiu na caracterização das matérias-primas utilizadas nesta pesquisa: RMBB, calcário, argila, escória de cobre e sulfato de cálcio hidratado.

4.1.1. Caracterização química (FRX) e perda ao fogo (PF)

Na Tabela 11 são apresentadas as composições químicas das matérias-primas da pesquisa. Conforme esperado, por ser um mármore carbonático, o RMBB apresentou um elevado teor de óxido de cal (CaO), superior ao do calcário fornecido pela cimenteira, o que indica um bom potencial substitutivo, visto que esse constituinte é um dos principais do clínquer.

Tabela 11 – Composição química das matérias-primas em óxidos.

Material	Constituinte (%)									
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	TiO ₂	SO ₃	Outros	PF*
RMBB	52,99	2,98	0,40	0,17	2,02	0,08	0,00	0,19	0,02	41,14
Calcário	46,76	10,81	3,29	1,22	2,02	0,99	0,17	0,33	0,30	34,11
Argila	0,38	47,81	33,57	2,32	1,16	3,83	0,20	0,07	0,20	10,46
Escória de cobre	3,10	25,07	6,55	55,58	1,23	0,65	0,00	2,96	4,76	0,10
Sulfato de cálcio hidratado	33,96	2,92	1,03	0,58	0,00	0,21	0,00	38,42	1,91	20,98

*PF: Perda ao fogo

Fonte: autoria própria.

El-Alfi e Gado (2016) e Martínez-Martínez *et al.* (2020), para a produção de clínquer, utilizaram resíduos de mármore oriundos do Egito e da Espanha, respectivamente, compostos majoritariamente de CaO. Apesar de nos dois casos os teores dos demais óxidos terem sido inferiores aos listados na Tabela 11, o resíduo de mármore usado por El-Alfi e Gado (2016) se

assemelhou mais ao RMBB do que ao calcário. O mesmo foi observado nos resultados das pesquisas de Benjeddou *et al.* (2020), Buyuksagis, Uygunoglu e Tatar (2017) e Sutcu *et al.* (2015), onde foi estudada a produção de argamassa.

Centurione (1999) recomenda que o teor de óxido de magnésio, MgO, seja inferior a 4% devido a possibilidade de formação de periclásio e expansão indesejada do cimento. No RMBB e no calcário foram obtidos teores abaixo do aconselhado, mas superiores aos disponíveis na literatura (BENJEDDOU *et al.*, 2020; BUYUKSAGIS; UYGUNOGLU; TATAR, 2017; EL-ALFI; GADO, 2016; KIRGIZ; MEHMET, 2015; MARTÍNEZ-MARTÍNEZ *et al.*, 2020; SUTCU *et al.*, 2015b).

O calcário apresentou um teor de SiO₂, um dos óxidos de maior importância na queima do clínquer, quase quatro vezes superior ao do RMBB. Esta diferença influenciou na composição da farinha de clínquer, como será visto posteriormente, já que nos traços com maior consumo de calcário houve um menor teor de argila, material com a maior porcentagem de SiO₂.

A argila possui um baixo teor de óxido férrico, Fe₂O₃, o que difere do que comumente ocorre (VIEIRA; MONTEIRO, 2009), já que este constituinte geralmente está presente de forma significativa na argila e é o responsável pela cor avermelhada dessa matéria-prima. Considerando a sua importância na formação do clínquer, constatou-se a necessidade da incorporação da escória de cobre que, por sua vez, possui um elevado teor de óxido férrico. Este procedimento também é adotado pela empresa doadora das matérias-primas.

A escória de cobre, cujo teor de Fe₂O₃ é de 55,58%, também possui 25,07% de SiO₂, composição semelhante a encontrada por Moura (2000), que estudou o uso desse resíduo como adição e agregado na produção de concreto.

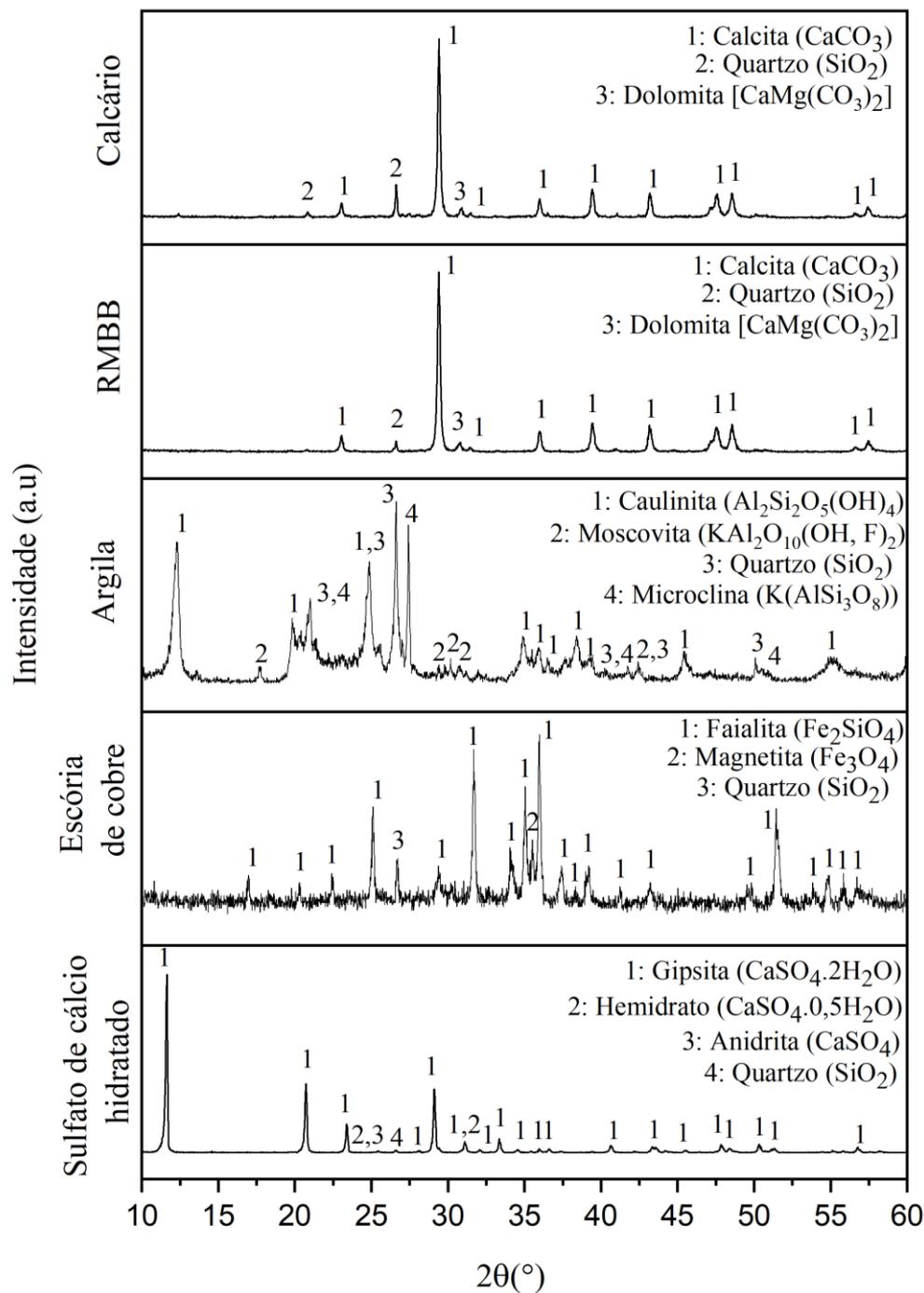
No que tange à perda ao fogo, por conta da descarbonatação, o RMBB e o calcário apresentaram elevada perda, com valores de 41,44% e 34,11%, respectivamente. A perda ao fogo do RMBB também foi próxima aos dados encontrados por Baesso *et al.* (2012), El-Alfi e Gado (2016), Kirgiz (2015), Martínez-Martínez *et al.* (2020) e Shah e Bishnoi (2015) para resíduos de mármore, e por Chu *et al.* (2021) e Rodriguez e Tobon (2020) para calcário.

Considerando que a escória de cobre é produzida em temperatura superior a 1000 °C, foi registrada perda ao fogo quase nula neste material. No caso do sulfato de cálcio hidratado, a PF registrada foi de 20,98%, similar ao encontrado na literatura (RODRIGUEZ; TOBON, 2020).

4.1.2. Caracterização mineralógica (DRX)

Na Figura 25 estão apresentados os difratogramas de raios X das matérias-primas utilizadas nesta pesquisa. A identificação das fases e as suas quantificações, com refinamento Rietveld, foram realizadas no software Profex, sendo que a Tabela 12 elenca os valores percentuais das fases cristalinas das matérias-primas.

Figura 25 – Difratogramas de raios X obtidos para as matérias-primas.



Fonte: autoria própria.

Tabela 12 – Quantificação das fases cristalinas das matérias-primas.

Fase Cristalina	RMBB (%)	Calcário (%)	Argila (%)	Escória de cobre (%)	Sulfato de cálcio hidratado (%)
Anidrita (CaSO ₄)					0,84
Calcita (CaCO ₃)	91,02	85,88			
Caulinita (Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄)			73,67		
Dolomita [CaMg(CO ₃) ₂]	6,5	5,37			
Faialita (Fe ₂ SiO ₄)				85,65	
Gipsita (CaSO ₄ .2H ₂ O)					93,70
Hemidrato (CaSO ₄ .0,5H ₂ O)					4,04
Magnetita (Fe ₃ O ₄)				10,04	
Microclina (K(AlSi ₃ O ₈))			7,04		
Muscovita (KAl ₂ O ₁₀ (OH, F) ₂)			11,75		
Quartzo (SiO ₂)	2,48	8,75	7,55	4,31	1,42
χ^2 *	1,37	1,64	2,38	1,18	2,24

*Chi quadrado

Fonte: autoria própria.

No calcário foram identificadas, de forma preponderante, as fases calcita (CaCO₃), dolomita [CaMg(CO₃)₂] e quartzo (SiO₂), nos teores 85,57%, 5,53% e 8,9%, respectivamente, condizentes com o encontrado na composição química. No RMBB foram observadas as mesmas fases, comprovando a similaridade da composição química e mineralógica desses materiais. Entretanto, o RMBB se mostra uma fonte ainda maior de cálcio, visto que é formado por 91,92% de calcita e 6,5% de dolomita, algo já esperado diante do obtido com a FRX. Considerando que, como acontece no calcário, a obtenção do cálcio só será possível após a descarbonatação da calcita e da dolomita, não há indicação de diminuição na emissão de CO₂ com o uso do RMBB como substituto do calcário.

A argila apresenta as fases caulinita (Al₂Si₂O₅(OH)₄), muscovita (KAl₂O₁₀(OH,F)₂), quartzo (SiO₂) e microclina (K(AlSi₃O₈)), nos teores 73,67%, 11,75%, 7,55% e 7,04%, respectivamente. É possível perceber com a quantificação das fases que a argila e a escória de cobre são as fontes mais importantes de sílica, contudo, como indicavam os resultados da composição química (FRX), a maior fonte de ferro é a escória de cobre, através do mineral faialita, e a maior fonte de alumínio é a argila.

O difratograma da escória de cobre apresenta grande quantidade de picos devido a sua estrutura majoritariamente cristalina (MOURA, 2000). A fase preponderante da escória de cobre é a faialita (Fe_2SiO_4), um silicato bastante estável e formado em altas temperaturas (MOURA, 2000), cujo teor é 85,65%. A presença de quartzo (4,31%) na escória de cobre evidencia a existência de contaminantes no depósito desse material.

No sulfato de cálcio hidratado foram identificadas as fases gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), hemidrato ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$), anidrita (CaSO_4) e quartzo (SiO_2). Percebe-se que a fase preponderante foi a gipsita (93,7%), a que é recomendada para o uso na produção do cimento. Isto se deve ao fato de que anidrita (0,84%) interfere na formação da etringita e da resistência à compressão, porque se dissolve lentamente na água, enquanto o hemidrato (4,04%) pode provocar uma maior contração durante a secagem (GARCÍA-MATÉ *et al.*, 2015; MARDANI-AGHABAGLOU *et al.*, 2016; TZOUVALAS; DERMATAS; TSIMAS, 2004). Por fim, apesar do quartzo (1,41%) não ser um mineral típico do gipso, há registros da existência de contaminantes, como o próprio quartzo, nos depósitos desse material (JORGENSEN, 1994 *apud* BALTAR; BASTOS; LUZ, 2005).

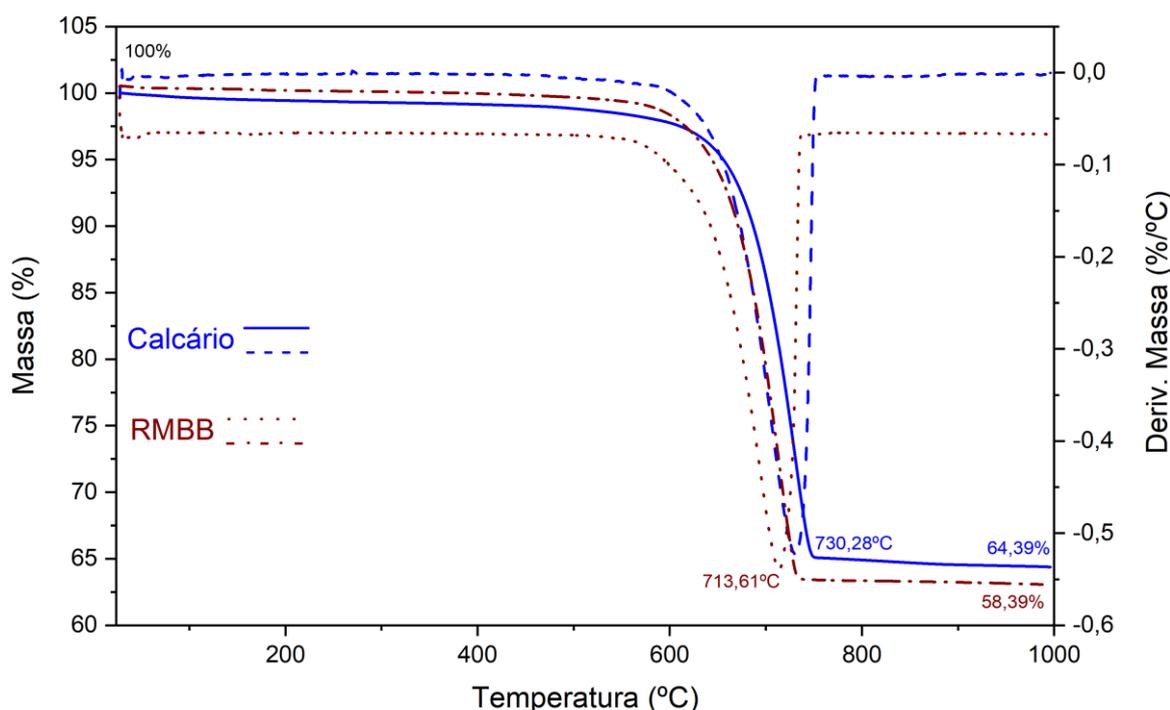
Com 38,42% de SO_3 no sulfato de cálcio hidratado (Tabela 11), esperava-se 82,6% de gipsita, o que diverge da quantificação apresentada na Tabela 12. Entretanto, por conta do formato da gipsita, há uma tendência das partículas se orientarem para um determinado plano, provocando uma distorção na sua quantificação (DE LA TORRE *et al.*, 2004; MATOS *et al.*, 2022). Por exemplo, Matos *et al.* (2022) concluíram que a não correção do plano orientado preferencial superestimou o teor de gipsita, em seu estudo, de 0,86 a 2,10% nas amostras de cimentos analisadas utilizando o Método Rietveld.

4.1.3. Análises térmicas (TG/DTG e DSC)

A análise térmica foi realizada em todas as matérias-primas individualmente, exceto escória de cobre, através da termogravimetria (TG/DTG), sendo que somente o sulfato de cálcio hidratado foi submetida à avaliação de calorimetria exploratória diferencial (DSC).

Segundo Centurione (1993), durante a clinquerização, entre 700 °C e 900 °C ocorre a decomposição dos carbonatos com liberação de CO_2 . Considerando a composição química e mineralógica do RMBB e do calcário, os picos de perda de massa registrados nas temperaturas 713,61 °C e 730,28 °C, respectivamente, e indicados na Figura 26, estão relacionados à descarbonatação. A similaridade da faixa de temperatura também está associada à semelhança entre esses dois materiais.

Figura 26 – Termogravimetria do calcário e do RMBB: Termogramas (TG) e Curvas termogravimétricas derivadas (DTG).



Fonte: autoria própria

Como tanto o calcário quanto o RMBB são constituídos por calcita e dolomita, era de se esperar uma indicação de perda de massa entre 400 °C e 600 °C devido à decomposição térmica do $MgCO_3$, presente na dolomita (MILLAN, 2016). Contudo, pode-se supor que houve uma descarbonatação simultânea de $MgCO_3$ e $CaCO_3$, entre 550°C e 750° C, e por isso não há uma distinção clara entre os picos (MILLAN, 2016).

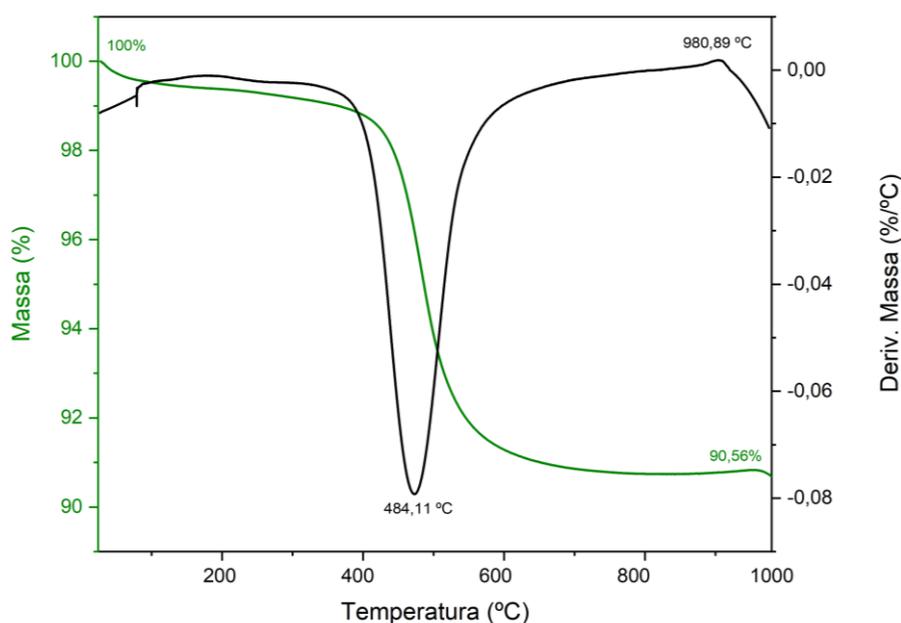
A decomposição térmica da calcita se dá com uma perda de massa de 44% decorrente da liberação de CO_2 , enquanto a decomposição térmica da dolomita se dá com uma perda de massa de 48% (COSTA, 2020; SAMPAIO; ALMEIDA, 2008). Considerando que, no caso do RMBB, as porcentagens de calcita e dolomita são, respectivamente, 91,02% e 6,5%, tem-se uma perda de massa total de 43,56% em virtude da decomposição desses minerais, resultado coerente com o obtido na TG/DTG, 41,61%, e com a perda ao fogo (PF), 41,11%. Efeito semelhante é observado no calcário, em que as perdas de massa indicadas na TG/DTG e na perda ao fogo (PF) são, 35,62% e 34,11%, respectivamente. É importante esclarecer que as perdas menores do calcário, quando comparado ao RMBB, se devem à presença maior de impurezas, como o quartzo, e ao menor teor de CaO .

Já no caso da argila, cujo termograma se encontra na Figura 27, o pico de perda de massa foi registrado a 484,11 °C, perto da faixa de 500 °C a 700 °C indicada por Centurione (1993),

na qual ocorre a desidroxilação dos argilominerais. Neste caso, considerando que a fase preponderante é a caulinita, o pico registrado em 484,11 °C provavelmente está relacionado à transformação de caulinita em metacaulinita, além da desidroxilação da muscovita (GARDOLINSKI; MARTINS FILHO; WYPYCH, 2003). Já o pico exotérmico que ocorreu a 980,89 °C se refere à nucleação da mulita (GARDOLINSKI; MARTINS FILHO; WYPYCH, 2003). As argilas analisadas por Martínez-Martínez *et al.* (2020) apresentaram variação de massa na mesma faixa de temperatura.

A perda de massa total da argila, 9,44%, está compatível com o verificado na PF (10,46%), que se encontra listada na Tabela 11 e se refere à presença de água combinada. Em estudos recentes desenvolvidos com amostras oriundas da própria Bahia (COSTA, 2020) e da Espanha (MARTÍNEZ-MARTÍNEZ *et al.*, 2020), foram obtidos PF de 8,85% e 9,07%, respectivamente.

Figura 27 – Termogravimetria da argila: Termograma (TG) e Curva termogravimétrica derivada (DTG).

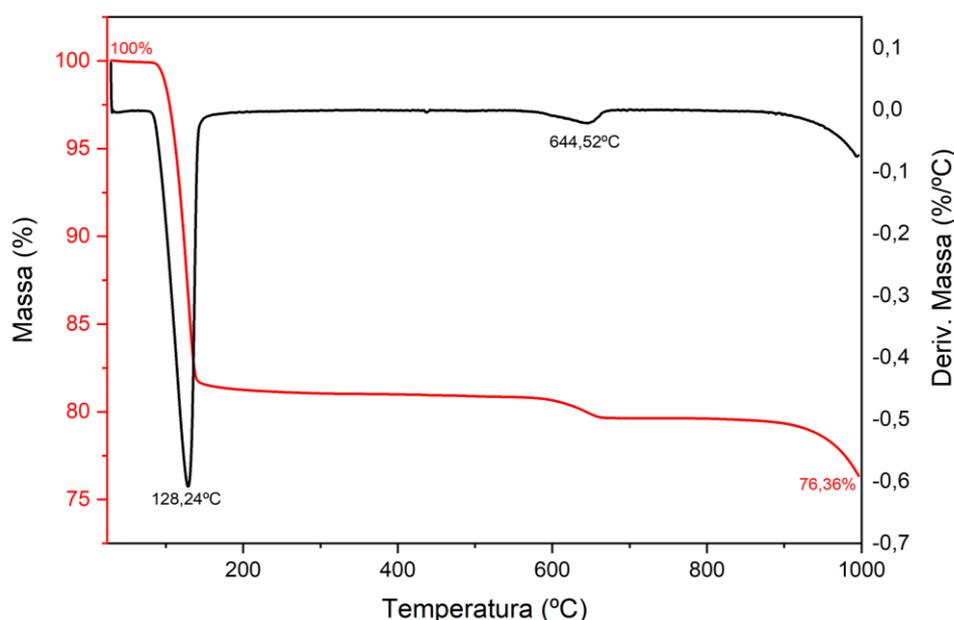


Fonte: autoria própria

O sulfato de cálcio hidratado apresentou dois picos de perda de massa, que podem ser vistos na Figura 28. O primeiro, a 128,24 °C, está associado à perda de parte da água de cristalização, portanto, a desidratação (BALTAR; BASTOS; LUZ, 2005; MELO, 2012), com o sulfato de cálcio hidratado assumindo a forma de hemidrato. O hemidrato sofre desidratação a partir de 200 °C e forma uma anidrita solúvel (instável) chamada anidrita III (MELO, 2012). Entretanto, não houve indicação de variação de massa no termograma em temperaturas próximas a 200 °C.

Entre 350 °C e 800 °C, a anidrita III sofre desidratação e se transforma em anidrita II, um dos constituintes do gesso (MELO, 2012), que é insolúvel e se assemelha à anidrita natural (BALTAR; BASTOS; LUZ, 2005). Portanto, o segundo pico, a 644,52 °C, se refere a desidratação total do material, com a formação de anidrita II (BALTAR; BASTOS; LUZ, 2005; MELO, 2012). A perda de massa total do sulfato de cálcio hidratado, 23,65%, está coerente com o verificado através da PF, 20,98%. Costa (2020) e Shah e Bishnoi (2015) utilizaram sulfato de cálcio hidratado com comportamento térmico semelhante ao desta pesquisa, com PF de 22% e 20,2%, respectivamente, para a produção de cimento.

Figura 28 – Termogravimetria do sulfato de cálcio hidratado: Termograma (TG) e Curva termogravimétrica derivada (DTG).



Fonte: autoria própria

Os eventos térmicos registrados na TG e DTG encontram-se listados na Tabela 13.

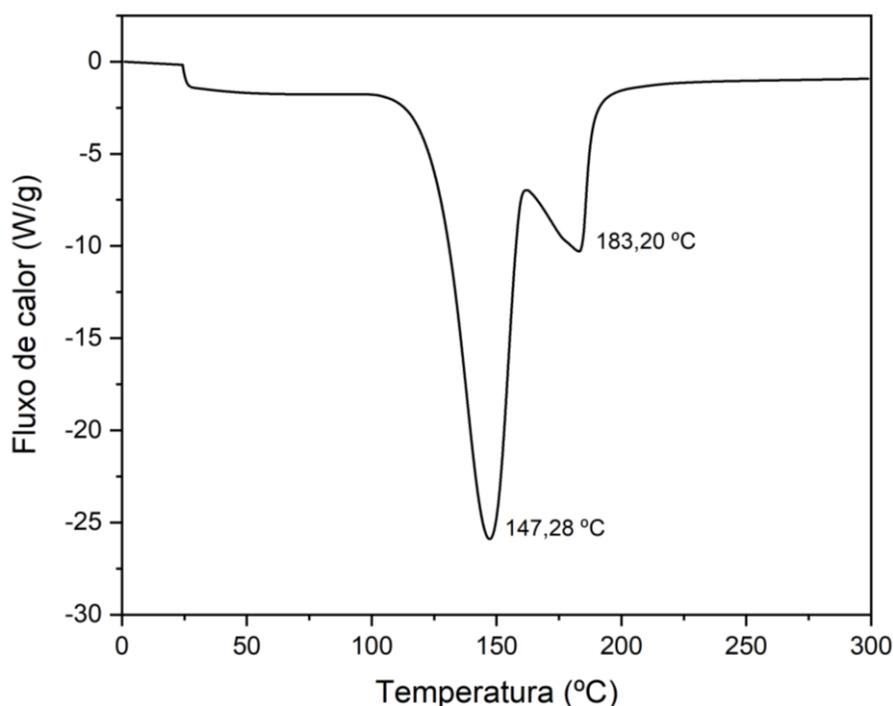
Tabela 13 – Resumo dos eventos térmicos registrados na TG/DTG das matérias-primas

Material	Temperatura (°C)	Evento térmico	Perda de massa (%)
RMBB	713,61	Decomposição dos carbonatos com liberação de CO ₂	41,61
Calcário	730,28	Decomposição dos carbonatos com liberação de CO ₂	35,62
Argila	484,11	Desidroxilação dos argilominerais	9,44
	980,89	Nucleação da mulita	
Sulfato de Cálcio Hidratado	128,24	Desidratação parcial	23,65
	644,52	Desidratação total	

Fonte: autoria própria

Os resultados do DSC evidenciam as temperaturas em que ocorreram algum de tipo de evento energético. Como a DSC do sulfato de cálcio hidratado representa os eventos energéticos até 300 °C, os resultados da Figura 29 englobam a formação do hemidrato (147,28 °C), que ocorre entre 125 °C e 180 °C, e a formação de anidrita III (183,20 °C) (BALTAR; BASTOS; LUZ, 2005).

Figura 29 – Curva de calorimetria exploratória diferencial (DSC) do sulfato de cálcio hidratado.



Fonte: autoria própria

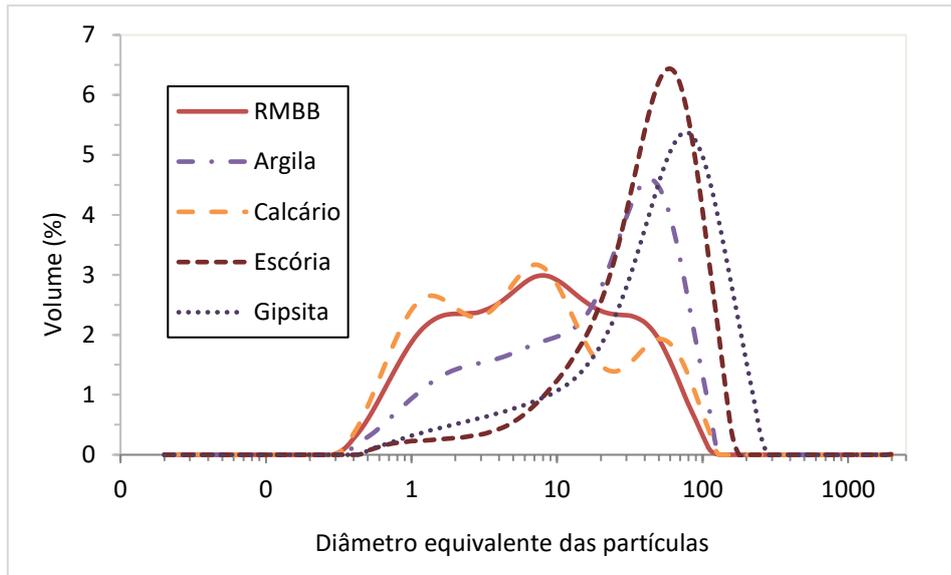
4.1.4. Massa específica, área superficial específica e distribuição granulométrica

Através das curvas granulométricas apresentadas na Figura 30 é possível perceber que a maior parte das partículas das matérias-primas possui diâmetro equivalente inferior a 75 µm, resultado já esperado por conta da moagem e do peneiramento aos quais os materiais foram submetidos. Não há um consenso sobre o tamanho ideal dos grãos (CENTURIONE, 1993), contudo, a literatura indica que materiais com diâmetros inferiores a 75 µm são adequados para a homogeneização e preparação da farinha devido ao empacotamento de partículas na mistura, o que influencia positivamente na velocidade das reações durante a clínquerização (COSTA, 2020).

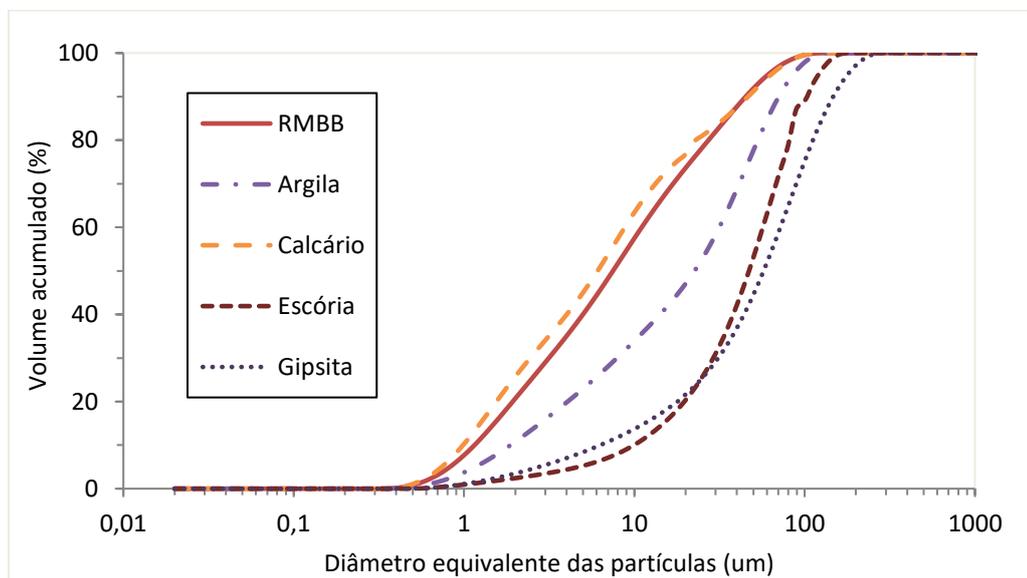
O RMBB apresentou uma curva granulométrica discreta trimodal, como pode ser observado na Figura 30a, com mais partículas possuindo diâmetros equivalentes próximos de 2 µm, 8,5 µm e 30 µm. O mesmo padrão trimodal foi constatado no calcário, entretanto, duas

das suas três modas foram inferiores às do resíduo, com seus valores sendo próximos de 1,5 μm , 7,5 μm e 50 μm . Para os dois materiais foi notada uma variação granulométrica expressiva, porém, em ambos os casos, partículas com diâmetro equivalente inferior a 75 μm representaram mais de 95% da amostra, como mostra a Figura 30b, confirmando que o peneiramento executado na etapa de preparação foi eficiente.

Figura 30 – Curva granulométrica das matérias-primas. (a) distribuição discreta, (b) distribuição acumulada



(a)



(b)

Fonte: autoria própria

A Figura 30b mostra que próximo de 95% da argila, da escória de cobre e do sulfato de cálcio hidratado tem diâmetro equivalente inferior a 75 μm , o que indica que estes materiais se

aglomeraram por serem finos ou a geometria alongada das suas partículas permitiu que eles passem na peneira. A técnica de granulometria à laser, por aproximar uma envoltória esférica em torno das partículas, não determinou bem a distribuição granulométrica destes materiais, exatamente por haver indícios de aglomeração.

Já analisando a Figura 30a percebe-se que eles apresentaram uma distribuição granulométrica menos variada que o RMBB e o calcário. Os D_{50} do RMBB e do calcário tampouco apresentaram grande divergência, como listado na Tabela 14, o que evidencia a similaridade dos materiais.

Tabela 14 – Massa específica, área superficial BET e D_{50} das matérias-primas.

Material	Propriedades		
	Massa específica (g/cm ³)	Área superficial BET (m ² /g)	D_{50} (μm)
RMBB*	2,6900	5,47	7,493
Calcário*	2,7100	5,35	6,089
Argila	2,7315	14,95	22,578
Escória de cobre	4,0068	1,77	47,134
Sulfato de cálcio hidratado	2,4529	15,09	57,409

*Massa específica determinada com uso do frasco Le Chatelier

Fonte: autoria própria

O RMBB, cujo teor de calcita é elevado, 91,02% (ver Tabela 12), apresenta massa específica próxima à teórica da calcita (2,71 g/cm³) (WEB OF MINERAL, s/d), como mostra Tabela 14. Já a massa específica do calcário é igual à teórica da calcita, visto que possui um maior teor de dolomita (6,5%), quando comparado ao RMBB (5,37%), cuja massa específica teórica é 2,84 g/cm³ (WEB OF MINERAL, s/d), e 85,88% de calcita.

A argila e o sulfato de cálcio hidratado que, pela distribuição granulométrica da Figura 30, são mais grossos que o RMBB e o calcário, apresentaram área superficial específica BET mais elevada, indicando que pode ter ocorrido a aglomeração dos grãos devido a sua finura ou que os grãos são mais rugosos que os das demais matérias primas.

4.1.5. Classificação ambiental

Todas as concentrações médias, tanto do extrato lixiviado quanto do solubilizado do RMBB, estão dentro dos limites indicados na NBR 10004 (ABNT, 2004a), conforme pode ser visto na Tabela 15 e na Tabela 16.

Tabela 15 – Resultados dos parâmetros para o ensaio de lixiviação do RMBB.

Parâmetros	RMBB (mg/l)	LMP* - Anexo F da NBR 10004 (mg/l)
Arsênio (As) total	0,01	1
Bário (Ba) total	0,81	70
Cádmio (Cd) total	<0,02**	0,5
Chumbo (Pb) total	<0,2**	1
Cromo (Cr) total	<0,07**	5
Mercúrio (Hg) total	<0,005**	0,1
Prata (Ag) total	<0,11**	5
Selênio (Se) total	<0,010**	1
Fluoreto	<0,8	150
Cobalto (Co) total	0,43	-

*LMP: Limite Máximo Permitido; ** Limite de quantificação do método analítico

Fonte: (SERVIÇO NACIONAL DE APRENDIZAGEM INDUSTRIAL, 2020)

Tabela 16 – Resultados dos parâmetros para o ensaio de solubilização do RMBB.

Parâmetros	RMBB (mg/L)	LMP - Anexo G da NBR 10004 (mg/l)
Cloretos	72,3	250
Fluoreto	<0,01**	1,5
Alumínio (Al)	<0,10**	0,2
Arsênio (As)	<0,005**	0,01
Bário (Ba)	<0,08**	0,7
Cádmio (Cd)	<0,001**	0,005
Cianeto Total	<0,010**	0,07
Cobre (Cu)	0,009**	2
Cromo (Cr)	<0,006**	0,05
Ferro (Fe)	<0,07	0,3
Manganês (Mn) total	<0,003**	0,1
Mercúrio (Hg) total	<0,0002**	0,001
Prata (Ag) total	<0,005**	0,05
Selênio (Se) total	<0,0055**	0,01
Sódio (Na) total	117	200
Zinco (Zn) total	<0,04**	5
Chumbo (Pb) total	<0,005**	0,01
Cobalto (Co) total	<0,007**	-

*LMP: Limite Máximo Permitido; ** Limite de quantificação do método analítico

Fonte: (SERVIÇO NACIONAL DE APRENDIZAGEM INDUSTRIAL, 2020)

Dessa forma, o RMBB é classificado como Classe II B – Inerte, portanto, não perigoso e inerte.

4.2. Etapa 02 – Desenvolvimento dos clínques

Esta etapa consistiu na produção dos clínques com o uso do RMBB como substituto parcial e total do calcário na produção da farinha de clínquer.

4.2.1. Dosagem das farinhas

Diante da composição química dos materiais a serem utilizados, não foi obtida uma dosagem que satisfizesse todos os parâmetros, módulos químicos e equações de Bogue, isoladamente ou em conjunto. Optou-se, então, por utilizar os módulos químicos como referência em três dos quatro traços, visto que as equações de Bogue consideram um clínquer puro, com uma perfeita combinação dos óxidos principais, desconsiderando os elementos menores, o que diverge do que de fato ocorre (CHOTOLI, 2006; TAYLOR, 1997).

Considerando que as cimenteiras utilizam um Fator de Saturação da Cal (FSC) mais elevado do que os sugeridos pela literatura, foram verificados os demais parâmetros quando FSC alcançava valores entre 98 e 105. Entretanto, observou-se que quanto maior o FSC, menor a quantidade de belita, o que poderia impactar na resistência do cimento em idades avançadas, por isso, foram adotadas as referências indicadas na literatura.

Os parâmetros utilizados para cada traço estão apresentados na Tabela 17, onde também constam as siglas adotadas para cada farinha. A nomenclatura dos traços está relacionada à porcentagem, em massa *in natura*, de RMBB e calcário que cada uma das farinhas continha.

Na formulação do BB37-C48 se buscou satisfazer as equações de Bogue com uma dosagem que contivesse, no mínimo, 30% de RMBB; para o BB49-C35, foi simulada uma mistura em que não houvesse RMBB e a quantidade de calcário mais resíduo do BB49-C35 foi a mesma dessa simulação, com a garantia de que haveria pelo menos 40% de resíduo. Nos dois casos adotou-se FSC = 98, conforme sugestão de Costa (2020) e Mariani (2018), e Módulo de Alumina (MA) de 1,63 visto que, segundo Centurione (1993), é quando se tem a maior quantidade de fase fundida a temperaturas mais baixas. Neste cenário, o módulo de sílica (MS) alcançado foi de 1,35, menor do que o recomendado pela literatura. Contudo, considerando que quanto menor o MS, maior a fase líquida e, conseqüentemente, menor a temperatura de queima, dentre os parâmetros, entendeu-se que este é o que provocaria menor impacto se não fosse atendido.

Tabela 17 – Composição das farinhas de clínquer e parâmetros esperados.

	BB37-C48	BB49-C35	BB77-C03	BB80-C00
Composição da farinha (%)				
RMBB	37,70	49,20	77,00	80,30
Calcário	48,40	35,60	3,50	0,00
Argila	9,99	10,70	13,50	14,50
Escória	4,10	4,40	6,00	5,20
Módulos químicos				
Fator de Saturação da Cal (FSC)	95,57	98	98	98
Módulo de Sílica (MS)	1,41	1,35	1,13	1,16
Módulo de Alumina (MA)	1,69	1,63	1,40	1,63
% das fases pelas Equações de Bogue				
Alita (C ₃ S)	50,00	54,57	52,11	51,01
Belita (C ₂ S)	15,00	10,09	10,20	11,41
Alumina (C ₃ A)	13,73	13,50	12,90	15,01
Ferrita (C ₄ AF)	15,00	15,63	19,44	17,38

Fonte: autoria própria

Para a formulação do BB77-C03 foi estabelecido FSC = 98, mas o MA foi alterado para 1,4 por conta da utilização da escória como corretivo devido ao baixo percentual de Fe₂O₃ na argila, como feito por Chotoli (2006). Por fim, para BB80-C00 ocorreu a substituição total de calcário pelo RMBB.

Apesar da utilização dos módulos químicos como parâmetros principais em três das quatro formulações, ainda assim foram estimados os percentuais das fases mineralógicas a partir das equações de Bogue, para posterior comparação com os resultados obtidos com a DRX. Pela Tabela 17 percebe-se que, teoricamente, todos os clínqueres teriam mais de 50% de alita em sua composição, o que atenderia às recomendações da literatura (CENTURIONE, 1999; TAYLOR, 1997).

4.2.2. Produção dos clínqueres

Foram produzidos 15 peletes de cada traço, mostrados na Figura 31, que foram secos em forno a 100 °C por uma hora.

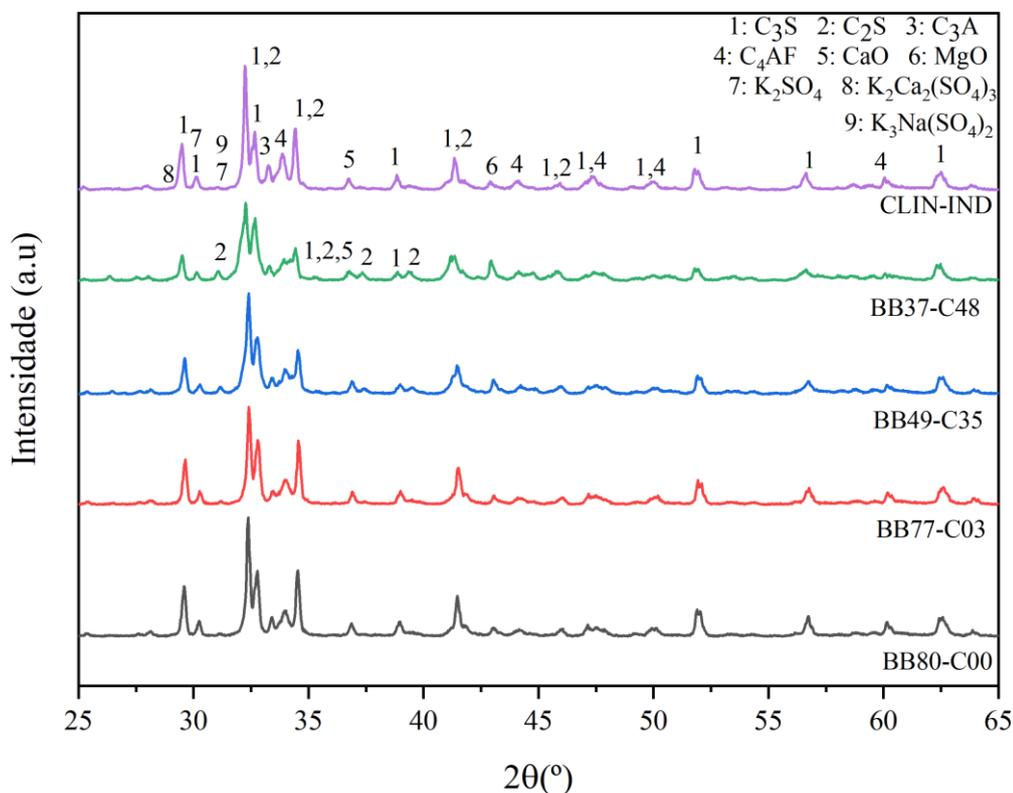
Figura 31 – Peletes dos quatro traços propostos de clínquer com uso de RMBB como substituto do calcário.



Fonte: autoria própria

Após a queima dos peletes, conforme detalhado no item 3.2.2.2, os clínqueres dos quatro traços foram analisados por meio da DRX. Os difratogramas dos clínqueres desenvolvidos e do clínquer industrial doado pela cimenteira, CLIN-IND, estão dispostos na Figura 32. A Tabela 18 elenca os valores percentuais das fases cristalinas dos clínqueres quantificadas, com refinamento Rietveld, no software Profex.

Figura 32 – Difratogramas de raios X obtidos para os clínqueres com RMBB e o para o clínquer industrial.



Fonte: autoria própria

Os clínqueres desenvolvidos apresentaram composições mineralógicas diferentes da estimada pelas equações de Bogue. Um fator que pode ter contribuído para essa distinção de porcentagens das fases foi o processo de clínquerização. Ao contrário do que ocorre na indústria, os peletes permaneceram na mesma posição em que foram inseridos dentro do cadinho durante toda a queima. Portanto, é possível que a diferente atuação do calor dentro do forno estático, já que não houve movimentação dos peletes como ocorre nos fornos rotativos industriais (COSTA, 2020), tenha provocado a discrepância de composição mineralógica vista quando comparados os resultados da Tabela 18 com a prospecção teórica.

Pelo estimado durante a dosagem das farinhas, todos os clínqueres teriam mais de 50% de alita na sua composição, entretanto, somente os clínqueres BB77-C03 e BB80-C00 satisfizeram o esperado, com 63,39% e 66,27% de alita, respectivamente. Essa quantidade de alita também atende ao recomendado pela literatura de que essa fase represente de 50% a 70% do clínquer (CENTURIONE, 1999; TAYLOR, 1997). As porcentagens de alita de BB77-C03 e BB80-C00 foram as que mais se aproximaram do clínquer industrial CLIN-IND.

Tabela 18 – Quantificação das fases cristalinas dos clínqueres experimentais com RMBB e do industrial doado por cimenteira (%).

Fase Cristalina	CLIN-IND	BB37-C48	BB49-C35	BB77-C03	BB80-C00
Alita (3CaO.SiO ₂)	67,9	30,71	44,31	63,39	66,27
Monoclínico M1	24,0	1,61	5,03	8,2	7,49
Monoclínico M3	43,9	29,1	39,28	55,19	58,78
Belita (2CaO.SiO ₂)	10,03	46,58	31,69	12,77	10,11
Trigonal (α)	0,0	0,19	0,1	0,52	0,18
Monoclínico (β)	10,03	46,39	31,59	12,25	9,93
Aluminato (3CaO.Al ₂ O ₃)	1,94	4,59	5,15	3,02	4,24
Cúbico	0,61	2,29	4,02	3,02	3,75
Ortorrômbico	1,33	2,30	1,13	0,0	0,49
Ferrita (4CaO.Al ₂ O ₃ .Fe ₂ O ₃)	12,63	12,26	13,89	17,98	16,7
Cal livre (CaO)	0,69	0,05	0,07	0,09	0,12
Periclásio (MgO)	3,3	5,82	4,9	2,75	2,55
Arcanita (K ₂ SO ₄)	2,73	-	-	-	-
Langbeinita cálcica (K ₂ Ca ₂ (SO ₄) ₃)	0,42	-	-	-	-
Aphthalita (K ₂ Ca ₂ (SO ₄) ₃)	0,29	-	-	-	-
χ ²	1,61	1,48	1,54	1,72	1,95

Fonte: autoria própria

Enquanto os clínqueres BB37-C48 e BB49-C35 apresentaram porcentagens de alita inferiores às estimadas pelas equações de Bogue, os teores de alita no BB77-C03 e no BB80-C00 foram superiores aos estimados. Segundo Taylor (1997), esse tipo de divergência entre as porcentagens projetadas e verificadas ocorre devido ao fato das equações de Bogue considerarem que os quatro componentes químicos principais (Ca, Si, Fe e Al) estão inteiramente contidos nas quatro fases mineralógicas consideradas pelas equações (C_3S , C_2S , C_3A e C_4AF).

Pesquisas mostram que os polimorfos da alita de estrutura monoclinica são os mais encontrados em temperatura ambiente, sendo predominante os do tipo M1, M3 ou uma combinação dos dois (COURTIAL *et al.*, 2003; TAYLOR, 1997). Por essa razão não foram considerados os polimorfos de estrutura romboédrica (R) e triclínica (T), sendo esta última a preponderante nos chamados C_3S puros (TAYLOR, 1997), que não é o caso dos clínqueres desta pesquisa. Como pode ser observado na Tabela 18, todos os clínqueres possuem maior percentual de M3, contudo, ao se comparar os experimentais com o industrial, percebe-se nesse último um maior teor de M1 do que os demais. Essa variação indica uma participação do MgO , em combinação com o Na_2O , na estabilização do M3 mais significativa nos clínqueres experimentais (LUDWIG; ZHANG, 2015; SEGATA *et al.*, 2019).

A belita possui seis polimorfos, contudo, não foi considerada a belita γ , que é uma fase formada durante o resfriamento lento (KIHARA; UCHIKAWA, 1986), que não condiz com o realizado nesta pesquisa e nem com a prática industrial. O polimorfo $C_2S-\gamma$ é menos denso do que os demais, o que provoca a formação de fissuras nos cristais da belita durante sua estabilização no resfriamento e consequente pulverização, o chamado efeito *dusting* (TAYLOR, 1997), efeito este não observado nos clínqueres produzidos em laboratório. Além disso, a presença da fase $C_2S-\gamma$ implica numa hidratação mais lenta e menor resistência nas idades iniciais (TAYLOR, 1997).

A menor quantidade de aluminato comparada a porcentagem estimada com as equações de Bogue é justificada por ter sido utilizado um baixo MA, módulo químico que relaciona a quantidade do próprio aluminato com a da ferrita. Os dados da Tabela 18 mostram que o BB77-C03 apresenta uma relação entre aluminato e ferrita inferior às dos demais clínqueres. Provavelmente, isso se deve ao fato de se ter optado por um MA ainda menor no BB77-C03, de 1,4, como forma de seguir o recomendado por Chotoli (2006) para clínqueres em que é utilizada a escória como corretivo. Apesar dos baixos valores adotados de MA, o obtido para aluminato nos clínqueres experimentais foi superior ao do clínquer fornecido pela indústria.

O maior teor de C_3A na forma ortorrômbica no clínquer industrial indica que o combustível utilizado durante a sua queima possuía elevados teores de álcalis (K_2O e Na_2O). Por essa mesma razão os clínqueres dosados apresentaram baixo teor desse polimorfo.

Em relação à ferrita, sua quantidade pouco variou entre as misturas, tendo BB77-C03 apresentado a maior porcentagem por conta dos baixos valores de MA e de MS. Os resultados obtidos convergem com as porcentagens projetadas pelas equações de Bogue, que já indicavam que BB77-C03 e BB80-C00 apresentariam maiores teores de ferrita em suas composições. Entretanto, tanto as porcentagens esperadas quanto as obtidas para esses clínqueres foram maiores que o limite máximo de 15% de ferrita indicado na literatura (CENTURIONE, 1999; TAYLOR, 1997).

Na literatura há a indicação de que altos fatores de saturação de cal (FSH) oportunizam a formação de periclásio (MARIANI, 2018). Entretanto, avaliando os dados da Tabela 18 percebe-se que CLIN-IND, BB77-C03 e BB80-C00 possuem mais alita e menos periclásio que os demais clínqueres. Apesar do mesmo teor de MgO do calcário e do RMBB indicado na FRX, percebeu-se uma diminuição na formação de periclásio nos clínqueres com o aumento da incorporação do resíduo.

No clínquer industrial foi registrada a presença de arcanita (K_2SO_4), langbeinita cálcica ($K_2Ca_2(SO_4)_3$) e apthitalita ($K_2Ca_2(SO_4)_3$), que são sulfatos alcalinos formados devido a incorporação de elementos do combustível, como potássio e sódio, durante a queima (COSTA, 2020; TRINTA, 2019). Esses sulfatos alcalinos influenciam nas reações iniciais de hidratação devido a sua alta solubilidade (GOBBO, 2003).

A definição dos dois traços a serem trabalhados na etapa seguinte desta pesquisa se baseou na comparação das fases cristalinas dos clínqueres desenvolvidos e do industrial. Analisando as informações da Tabela 18, B80-C00 (80,30% de RMBB e 0% de calcário) e o BB77-C03 (77,0% de RMBB e 3,5% de calcário) apresentaram as porcentagens mais próximas de alita do CLIN-IND, inclusive possuindo uma quantidade menor de periclásio.

Portanto, diante da similaridade de distribuição de teores de fases, os traços BB80-C00 e BB77-C03 foram os escolhidos para produção em quantidade suficiente para o desenvolvimento da Etapa 03 do estudo experimental (Figura 33). Após a queima, os clínqueres produzidos foram caracterizados por meio da DRX, confirmando o padrão de resultados obtidos anteriormente. Na sequência, os clínqueres foram moídos para o desenvolvimento das análises da Etapa 03.

Figura 33 – Confecção de peletes dos traços BB80-C00 e BB77-C03 para posterior produção de cimento.



Fonte: autoria própria

4.3. Etapa 03

Seis cimentos foram produzidos a partir da mistura entre os clínqueres, o sulfato de cálcio hidratado e o material carbonático (calcário ou RMBB). Apesar dos cimentos serem experimentais, optou-se por respeitar a recomendação da NBR 16697 (ABNT, 2018), que limita a quantidade de SO_3 , para os cimentos CP II-F, em 4,5%. Então, foi utilizado 4,47% de sulfato de cálcio hidratado, em massa, na fabricação dos cimentos, o que representa um acréscimo de 1,72% de SO_3 na mistura, valor esse obtido a partir da composição química do sulfato de cálcio hidratado listada na Tabela 11. Assim também foi possível se aproximar do executado por Costa *et al.* (2013), Costa (2020), Mariani (2018) e Meller (2017) e respeitar o sugerido por Centurione (1999). Há ainda indicações de que a partir de 5,5% de sulfato de cálcio hidratado no cimento o tempo de pega pouco se altera (MOHAMMED; SAFIULLAH, 2018).

Ainda respeitando as recomendações da NBR 16697 (ABNT, 2018), adotou-se 25% de material carbonático para a mistura dos cimentos experimentais. Com isso, a partir de cada clínquer, BB80-C00, BB77-C03 e CLIN-IND, foram produzidos dois cimentos de cada: um com fíler calcário e outro com RMBB. Os primeiros quatro caracteres das siglas utilizadas para identificar os cimentos indicam a quantidade de RMBB no clínquer (BBxx) ou se ele já foi adquirido pronto (CLIN); os três intermediários representam a quantidade de calcário no clínquer (Cxx) ou se ele é industrial (IND); os dois últimos caracteres especificam se foi utilizado fíler calcário (FC) ou RMBB (BB) como material carbonático. Todos os cimentos produzidos e suas proporções são apresentados na Tabela 19.

Para as pastas de cimento foi adotada relação água/cimento (a/c) de 0,45 e os quatro corpos de prova de cada cimento foram rompidos aos 28 dias.

Tabela 19 – Nomenclatura e composição (em massa) dos cimentos produzidos.

Nome	Tipo de clínquer	Clínquer (%)	Sulfato de cálcio hidratado (%)	Fíler calcário (%)	RMBB (%)
CLIN-IND-FC	Industrial fornecido por cimenteira	70,53	4,47	25	0
CLIN-IND-BB				0	25
BB77-C03-FC	Produzido com calcário, RMBB, argila e escória de cobre			25	0
BB77-C03-BB				0	25
BB80-C00-FC	Produzido com RMBB, argila e escória de cobre			25	0
BB80-C00-BB				0	25

Fonte: autoria própria

4.3.1. Caracterização dos cimentos

A caracterização dos cimentos experimentais é apresentada a seguir.

4.3.1.1. Composição química (FRX) e Perda ao Fogo (PF)

Na Tabela 20 está a composição química esperada e a obtida dos cimentos e a perda ao fogo. A composição química esperada foi determinada a partir das composições químicas das matérias-primas e das respectivas proporções entre os materiais.

A composição química obtida dos cimentos experimentais, independentemente do tipo de clínquer e de adição, diferiu da estimada, com os cimentos possuindo maior concentração de SiO₂, Al₂O₃, SO₃ e MgO e menor de K₂O, Fe₂O₃ e TiO₂ do que o esperado. Essa diferença pode ser decorrente de uma homogeneização insuficiente do lote no momento da seleção do material para amostragem.

Ainda assim, apesar do registro de pequenas divergências na concentração de alguns componentes, não foram observadas indicações de que o tipo de material carbonático tenha influenciado nessas variações de teores. Todos os cimentos produzidos respeitaram o recomendado de possuir menos de 6,5% de MgO (ABNT, 2018), limite adotado nesta pesquisa conforme indicado na Tabela 10. A NBR 16697 (ABNT, 2018) também orienta que a porcentagem de SO₃ seja inferior a 4,5%, parâmetro este atendido por todos os cimentos.

Tabela 20 – Composição química dos cimentos experimentais com fíler calcário e com RMBB.

Constituinte (%)	CLIN-IND-FC	CLIN-IND-BB	BB77-C03-FC		BB77-C03-BB		BB80-C00-FC		BB80-C00-BB	
	Obt.	Obt.	Esp.	Obt.	Esp.	Obt.	Esp.	Obt.	Esp.	Obt.
CaO	56,35	56,33	57,42	54,87	58,69	56,80	57,34	56,69	57,34	57,68
SiO ₂	18,04	14,80	15,18	18,22	13,13	15,73	15,17	18,46	15,17	15,93
Al ₂ O ₃	3,84	2,79	2,83	8,50	2,10	7,79	2,82	6,63	2,82	5,74
Fe ₂ O ₃	2,62	2,22	6,90	5,40	6,38	4,82	6,90	4,69	6,90	3,95
MgO	3,17	3,05	0,86	2,75	0,89	2,84	0,86	2,86	0,86	2,89
K ₂ O	1,25	0,98	4,29	0,73	4,54	0,51	4,29	0,75	4,29	0,52
TiO ₂	0,19	0,15	0,81	0,18	0,76	0,14	0,81	0,17	0,81	0,13
SO ₃	3,31	3,18	1,92	2,45	1,80	2,41	1,83	2,46	1,83	2,52
Outros	0,59	0,49	0,09	0,62	0,09	0,44	0,09	0,49	0,09	0,30
Perda ao fogo (PF)	11,26	13,19	9,71	9,14	11,62	11,51	9,89	10,34	9,89	11,83

Fonte: autoria própria

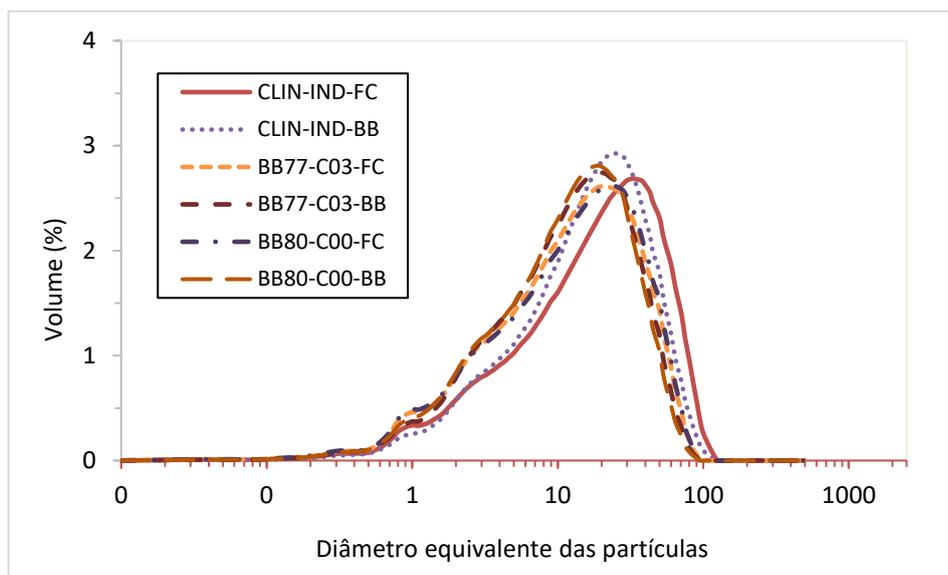
Pode-se observar que o CaO está presente em proporção similar em todos os cimentos, assim como o MgO e o TiO₂. Contudo, quando comparadas as composições químicas dos cimentos produzidos com os mesmos clínqueres, mas com diferentes adições (BB77-L03-FC e BB77-C03-BB; BB80-C00-FC e BB80-C00-BB), percebe-se que, nos cimentos em que foi utilizado o RMBB como material carbonático, há uma menor porcentagem de SiO₂, Al₂O₃ e FeO₃. Isto é justificado pelo fato de o calcário possuir maior quantidade desses componentes do que o RMBB.

Também por conta da composição do calcário, as perdas ao fogo (PF) dos cimentos com fíler RMBB foram mais altas, visto que havia maior percentual de carbonatos. Contudo, isto não comprometeu os resultados, já que todos os cimentos atenderam ao limite adotado nesta pesquisa, de PF menor que 12,5%, exceto o CLIN-IND-BB.

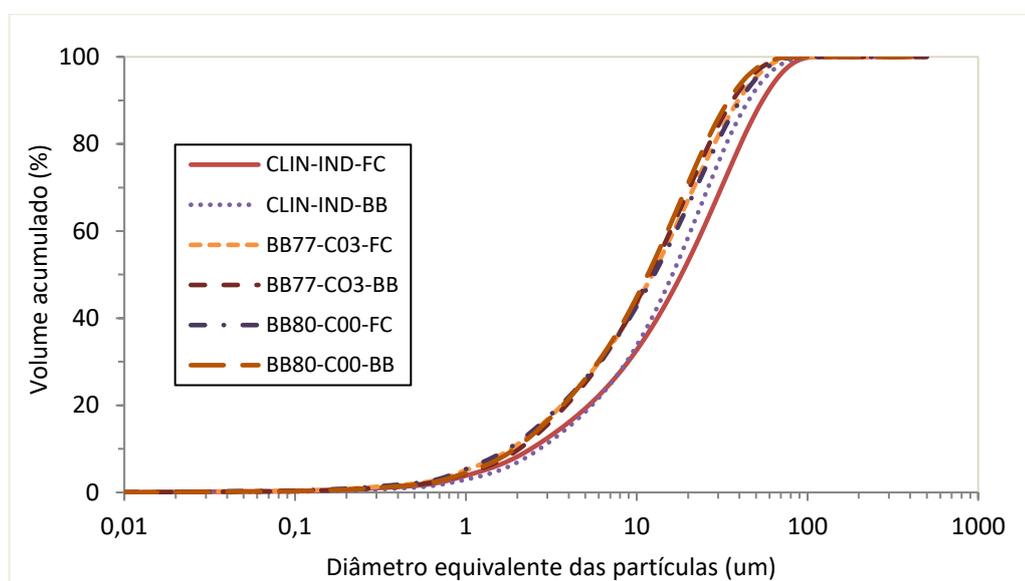
4.3.1.2. Massa específica e Granulometria (à laser)

A partir das curvas granulométricas apresentadas na Figura 34 percebe-se que os cimentos produzidos possuem grãos com diâmetro equivalente inferior a 75 µm, comprovando que o peneiramento realizado antes do ensaio foi eficiente. Entretanto, a distribuição acumulada e a discreta indicaram um diâmetro equivalente e um D₅₀ mais elevado para os cimentos CLIN-IND-FC e CLIN-IND-BB. Isto já era esperado visto que esses cimentos não puderam ser moídos no moinho centrífugo, antes do peneiramento, por problemas técnicos, conforme relatado no item 3.2.3.1.

Figura 34 – Curvas granulométricas dos cimentos (a) distribuição acumulada (b) distribuição discreta.



(a)



(b)

Fonte: autoria própria

As massas específicas e o D_{50} dos cimentos estão elencadas na Tabela 21 e percebe-se que as massas específicas dos cimentos produzidos foram muito similares, contudo, inferiores à do cimento Portland convencional, que se aproxima de $3,10 \text{ g/cm}^3$ (BUYUKSAGIS; UYGUNOGLU; TATAR, 2017; MASHALY; SHALABY; RASHWAN, 2018). Essa diferença pode ser justificada pelo fato do RMBB ($2,69 \text{ g/cm}^3$) e do calcário ($2,71 \text{ g/cm}^3$) representarem 25% dos cimentos e suas massas específicas serem, também, mais baixas do que a do cimento Portland convencional, como mostra a Tabela 14.

Tabela 21 – Massa específica, área superficial específica, índice de finura e D₅₀ dos cimentos experimentais.

Cimentos	Massa específica (g/cm³)	Área superficial específica (m²/g)	D₅₀ (µm)	Índice de finura (%)
CLIN-IND-FC	2,82	0,419	18,72	1,00
CLIN-IND-BB	2,82	0,346	16,15	1,22
BB77-C03-FC	2,96	0,528	12,13	1,60
BB77-C03-BB	2,95	0,459	12,08	1,64
BB80-C00-FC	2,94	0,545	12,99	2,04
BB80-C00-BB	2,92	0,473	11,66	1,76

Fonte: autoria própria

Quando comparadas às massas específicas e áreas superficiais dos cimentos CLIN-IND-FC e CLIN-IND-BB, observa-se que são um pouco inferiores aos dos cimentos produzidos com clínquer experimental. Como a dosagem do clínquer industrial não é conhecida, não é possível afirmar se a sua composição, de alguma forma, tenha influenciado nos resultados. Contudo, sabe-se que considerando a proporção entre clínquer e material carbonático utilizado, as massas específicas deveriam ser próximas de 3,04 g/cm³.

Não há indicação de que a quantidade de RMBB na composição dos clínqueres dos cimentos BB77-C03-FC, BB77-C03-BB, BB80-C00-FC e BB80-C00-BB tenha influenciado a massa específica, a área superficial e a mediana do diâmetro equivalente. Entretanto, percebe-se uma tendência de diminuição da massa específica com o aumento do teor de RMBB nos cimentos, incluindo o material carbonático. Isto pode ser justificado em virtude de a massa específica do calcário ser mais elevada do que a do RMBB.

A Tabela 21 também apresenta os índices de finura dos cimentos determinados empregando-se o procedimento da NBR 11579 (ABNT, 2012a). Como indicado na Tabela 10, nesta pesquisa foi estabelecido um índice de finura máximo de 12%, o mesmo recomendado pela NBR 16697 (ABNT, 2018) para cimentos CP-II-F 32. Os cimentos produzidos satisfizeram o índice de finura adotado, com valores variando entre 1,00% e 2,04%, o que confirma a elevada área superficial das partículas do cimento.

4.3.1.3. Expansibilidade

A Tabela 22 apresenta as expansibilidades das pastas de cimento experimentais determinadas conforme o procedimento da NBR 11582 (ABNT, 2016a). É possível observar que nenhum corpo de prova das pastas de cimento apresentou expansibilidade a quente maior do 5 mm, o que satisfaz a prerrogativa adotada nesta pesquisa. Portanto, os resultados indicam

que a substituição de calcário na produção do clínquer e como material carbonático não influencia na estabilidade volumétrica da pasta de cimento.

Tabela 22 – Expansibilidade dos cimentos experimentais após 5 h de ensaio.

Cimentos	Agulha 1 (mm)	Agulha 2 (mm)
CLIN-IND-FC	0,00	0,00
CLIN-IND-BB	0,00	0,00
BB77-C03-FC	0,00	0,30
BB77-C03-BB	0,00	0,50
BB80-C00-FC	0,00	0,00
BB80-C00-BB	0,00	0,00

Fonte: autoria própria

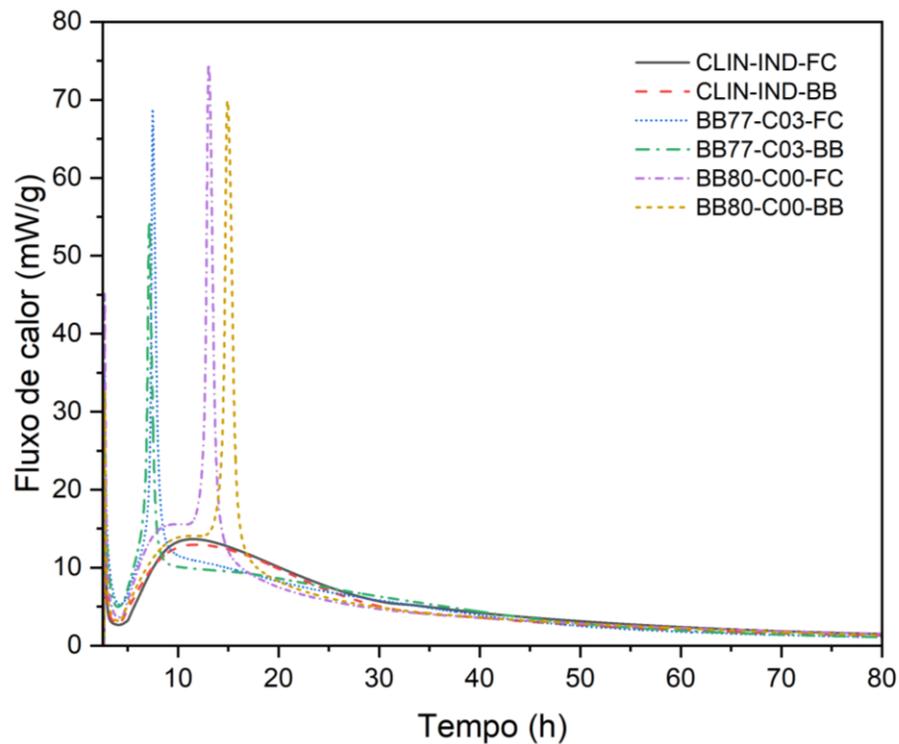
Aliabdo, Elmoaty e Auda (2014) obtiveram, para amostras com 5%, 10% e 15% de resíduo de mármore como adição, expansibilidades inferiores a 3 mm, valores superiores aos encontrados na presente pesquisa (ver Tabela 22). Eles observaram uma tendência de diminuição da expansibilidade com o aumento da porcentagem de resíduo de mármore e é possível supor que, se esses pesquisadores tivessem utilizado percentual de resíduo de mármore igual ao utilizado na presente pesquisa, isto é, 25%, teriam obtidos resultados de expansibilidade mais próximos aos da Tabela 22.

Já Ruiz-Sánchez, Sánchez-Polo e Rozalen (2019) obtiveram expansibilidades inferiores a 1 mm, inclusive para as misturas com 25% de resíduo de mármore. 1 mm também foi a expansibilidade registrada por Kechagia *et al.* (2021) quando utilizaram 20% de resíduo de mármore proveniente da Grécia para a produção de cimento.

4.3.1.4. Calorimetria

Para a avaliação da hidratação dos cimentos foram confeccionadas pastas com relação água/cimento igual a 0,45 e teor de sulfato de cálcio hidratado de 4,47% para todas as amostras. Como descrito no item 2.2.4 e corroborado pela Figura 35, logo no início da hidratação ocorreram as reações rápidas, associadas à dissolução de partículas e à hidratação da alita (C_3S) e do aluminato (C_3A), e o início da formação de silicato de cálcio hidratado (C-S-H), hidróxido de cálcio (CH) e do trissulfatoaluminato de cálcio hidratado, a etringita ($C_3A.3CaSO_4.32H_2O$) (SHANG *et al.*, 2017).

Figura 35 – Fluxo de calor das pastas de cimento nas primeiras 80 horas.

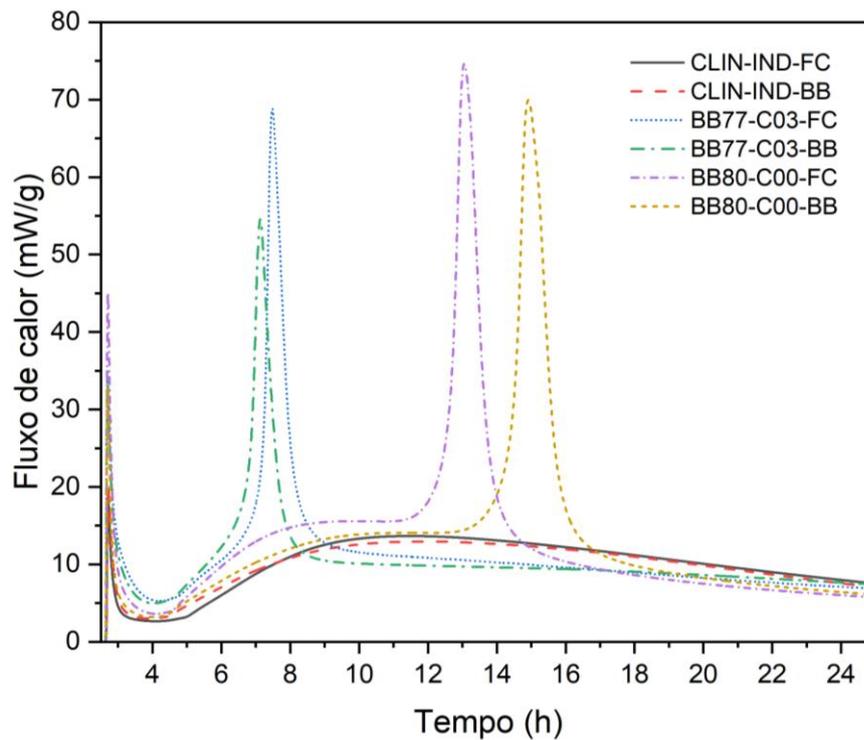


Fonte: autoria própria.

Na sequência, registrou-se a Pré-Indução e a Indução, que correspondem à uma diminuição na velocidade das reações, seguidas do Período de Aceleração, iniciado em torno de 4 horas, para alguns cimentos, após o contato entre o cimento anidro e a água, como visto na Figura 36 (recorte de 25 horas da hidratação dos cimentos). Após os picos de fluxo de calor, registrou-se o Período de Desaceleração, que, assim como o período anterior, se mostrou bastante influenciado pelo tipo de clínquer utilizado.

As pastas dos cimentos CLIN-IND-FC e CLIN-IND-BB, produzidas com o clínquer industrial CLIN-IND, não apresentaram o pico acentuado e estreito que corresponde à reação do aluminato e à formação do monosulfoaluminato, possuindo períodos de aceleração e desaceleração com baixa variação de fluxo de calor. Houve também um retardamento para o começo da hidratação do C_3A e uma diminuição da intensidade do pico que representa essa reação. Os fluxos de calor desses cimentos tampouco indicaram a formação de monosulfoaluminato próximo as 10 e 50 horas de hidratação, como usualmente ocorre (BULLARD *et al.*, 2011; SCRIVENER, KAREN L.; JUILLAND; MONTEIRO, 2015), sinalizando uma baixa quantidade das fases AFm, resultado ratificado pela DRX, que será apresentado posteriormente.

Figura 36 – Fluxo de calor das pastas de cimento nas primeiras 25 horas.



Fonte: autoria própria.

A ausência de picos na evolução de hidratação dos cimentos CLIN-IND-FC e CLIN-IND-BB sugere que havia mais sulfato do que o necessário nesses cimentos (ANDRADE NETO; DE LA TORRE; KIRCHHEIM, 2021; QUENNOZ; SCRIVENER, 2013). Em pastas supersulfatadas, a hidratação do C_3A não é afetada negativamente, todavia, a performance mecânica é inferior que a dos sistemas corretamente sulfatados. O excesso de sulfato de cálcio hidratado pode, também, comprometer a durabilidade, pois pode provocar a formação de etringita secundária no cimento endurecido, com consequente abertura de fissuras e possíveis ataques de sulfatos (ANDRADE NETO; DE LA TORRE; KIRCHHEIM, 2021).

Outra possibilidade para o fluxo de calor obtido é o fato dos cimentos do tipo CLIN-IND, por possuírem diâmetro equivalentes maiores que os demais cimentos, hidratarem mais lentamente. Quanto maior o diâmetro das partículas que constituem o cimento, menor a quantidade necessária de sulfato para se obter um adequado sistema sulfatado (ZUNINO; SCRIVENER, 2020). Portanto, no caso dessa pesquisa, os cimentos com clínquer CLIN-IND provavelmente requeriam menos sulfato de cálcio hidratado do que o utilizado.

O teor de C_3A no clínquer também influencia na demanda de sulfato. Quanto menor a quantidade de aluminato, menor é a quantidade de etringita formada, o que diminuirá a demanda de sulfato (ZUNINO; SCRIVENER, 2020). Este fato está coerente com a composição

mineralógica apresentada na Tabela 18, em que o CLIN-IND possui 1,94% de C₃A, valor este inferior aos obtidos para os clínques BB77-C03 (3,02%) e BB80-C00 (4,24%). Como a adição de sulfato de cálcio hidratado foi a mesma para todos os clínques, o baixo teor de C₃A no CLIN-IND provavelmente demandou menos sulfato, acarretando em um sistema supersulfatado.

Nas curvas de fluxo de calor dos cimentos BB77-C03-FC e BB77-C03-BB esperava-se a representação clara de um primeiro pico de aceleração característico da hidratação da alita, que só consegue ser visualizado quando analisada a Figura 36 (recorte de 25 horas da hidratação dos cimentos). A descrição do pico de hidratação da alita pode indicar que a quantidade de sulfato de cálcio hidratado quase não foi suficiente para a suspensão do início das reações dos aluminatos para a ocorrência da hidratação dos silicatos (BULLARD *et al.*, 2011). BB77-C03-FC e BB77-C03-BB também apresentaram picos estreitos intensos, condizentes com a reação do C₃A e da etringita e a formação de monosulfoaluminato, em tempos próximos: 7,5 e 7,1 horas, respectivamente.

Os fluxos de calor dos cimentos BB80-C00-FC e BB80-C00-BB sugerem que as misturas possuíam uma quantidade adequada de sulfato, visto que os picos característicos da hidratação dos silicatos ocorreram antes dos picos de hidratação do aluminato (ADU-AMANKWAH *et al.*, 2018; QUENNOZ; SCRIVENER, 2013).

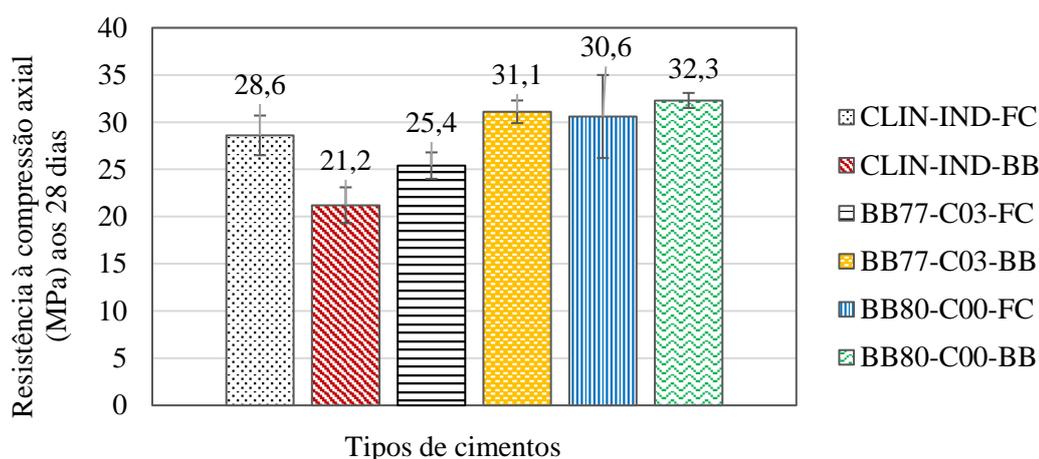
Estudos indicam que a presença de fíler no cimento pode provocar um aumento no pico de fluxo de calor (SCRIVENER.; JUILLAND; MONTEIRO, 2015), todavia, Ma *et al.* (2019), que trabalharam com resíduo de mármore, obtiveram resultados opostos. Em todas as pastas de cimento produzidas por esses pesquisadores houve uma diminuição da intensidade do pico exotérmico com a elevação do teor de resíduo de mármore. Ma *et al.* (2019) também indicaram uma aceleração da hidratação das pastas de cimento com 10% de resíduo de mármore, provavelmente por conta da formação de monocarboaluminatos. Contudo, nas pastas de cimento com 20% e 30% houve uma redução da velocidade de hidratação, assim como um pico menos acentuado devido, segundo os autores, à substituição dos minerais de cimento por resíduo.

Como nesta pesquisa todas as pastas de cimento possuíam o mesmo teor de material carbonático, 25%, não foi possível avaliar a influência de fíler na hidratação das pastas de cimento. Contudo, se comparadas somente às pastas com clínquer experimental e fíler RMBB com as de fíler calcário, é possível inferir, a partir dos resultados da Figura 36, que a presença do resíduo contribui para a diminuição do pico de fluxo de calor.

4.3.1.5. Resistência à compressão

Os resultados de resistência média à compressão das pastas de cimento, aos 28 dias, estão dispostos na Figura 37. Não foram verificadas as resistências à compressão aos 3 e 7 dias por conta da reduzida quantidade de clínquer laboratorial. Foram usados corpos de prova cilíndricos de 2 cm de diâmetro e 4 cm de altura, na tentativa de reproduzir o formato usual de corpos de prova, mas em escala reduzida.

Figura 37 – Resistência média à compressão dos cimentos produzidos.



Fonte: autoria própria.

O desempenho dos cimentos CLIN-IND-FC e CLIN-IND-BB foi inferior aos dos cimentos BB80-C00-FC e BB80-C00-BB. Contudo, é importante salientar que quando no cimento há mais SO_3 do que o necessário, ou seja, o sistema é supersulfatado, há um aumento da porosidade e uma diminuição da resistência mecânica. Esse comportamento provavelmente ocorre por conta da redução do percentual de C-S-H visto que a quantidade deficiente de clínquer, consequência do excesso de sulfato, dificulta a formação do C-S-H. A diminuição da densidade e o aumento da porosidade do gel C-S-H, decorrente de ter mais sulfato adicionado do que seria necessário, também acarreta uma redução da resistência intrínseca do gel C-S-H (ADU-AMANKWAH *et al.*, 2018; BENTUR, 1976; ZAJAC *et al.*, 2018). Considerando que os cimentos CLIN-IND estão supersulfatados, a diferença de resistência à compressão é justificada.

Os valores mais baixos de resistência à compressão dos cimentos CLIN-IND-FC e CLIN-IND-BB também podem ser atribuídos à distribuição granulométrica mais grossa destes cimentos (ver Tabela 21). Por consequência, os cimentos CLIN-IND podem ser menos reativos que os demais (PALACIOS *et al.*, 2016), o que impactaria negativamente a resistência à

compressão. Entretanto, o resultado obtido na Figura 37 é oposto ao esperado se analisada somente a quantificação das fases cristalinas dos cimentos listada na Tabela 18. O CLIN-IND apresentou um maior teor de silicatos ($C_2S + C_3S$), responsáveis pela resistência mecânica dos materiais cimentícios, em comparação a BB77-C03 e BB80-C00.

Apesar de pesquisas indicarem que o uso de fíler calcário resulta em aumento da resistência à compressão e diminuição do percentual de portlandita no cimento (WEERDT *et al.*, 2011), esses efeitos não puderam ser verificados na presente pesquisa visto que o percentual de adição de material carbonático foi fixado em 25% em todos os cimentos. Todavia, se analisados somente os resultados dos cimentos com clínquer BB80 e BB77, percebe-se uma tendência de maior resistência à compressão nos cimentos com RMBB como fíler.

O RMBB possui um maior teor de calcita do que o calcário, o que pode ter provocado a formação de mais produtos de hidratação de carbonatos, como será discutido em seguida. Conseqüentemente, deve ter ocorrido a liberação de íons de SO_3 e a formação e estabilização indireta de mais etringita (LOTHENBACH *et al.*, 2008). A estabilização da etringita na presença de calcita acarreta no aumento do volume total das fases sólidas, visto que etringita possui uma baixa massa específica, portanto, um elevado volume por grão unitário. Essa alteração volumétrica diminui a porosidade, resultando num aumento da resistência à compressão (LOTHENBACH *et al.*, 2008).

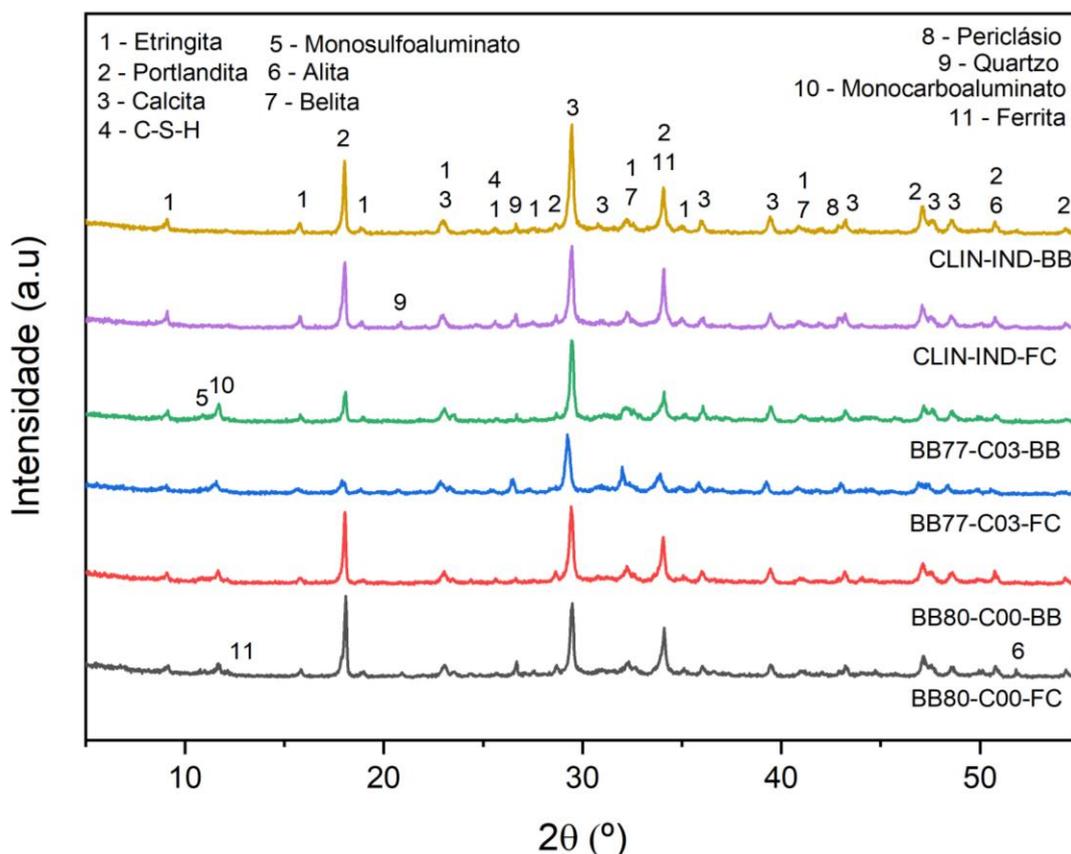
4.3.2. Análise dos produtos hidratados

Para a identificação dos produtos de hidratação formados nas pastas dos cimentos, foi realizada a análise mineralógica por difração de raios X, descrita no item 3.2.1.2, aos 28 dias de cura. Também foi realizada análise termogravimétrica (TG/DTG) das pastas cimentícias, detalhada no item 3.2.1.3.

4.3.2.1. Análise mineralógica (DRX)

As composições mineralógicas das pastas de cimento foram determinadas após 28 dias de hidratação. Como pode ser visto na Figura 38, foram formadas as principais fases esperadas, silicato de cálcio hidratado (C-S-H), hidróxido de cálcio (CH, a portlandita) e trissulfato de cálcio hidratado ($C_3A.3CaSO_4.32H_2O$, a etringita), em todas as pastas cimentícias. Além disso, foram identificadas as fases anidras alita e belita.

Figura 38 – Difratomogramas de raios X obtidos para as pastas de cimento.



Fonte: autoria própria.

Apesar do menor teor de C_3A nos clínques CLIN-IND, os picos de etringita dos cimentos produzidos com esse clínquer aparentam ser mais intensos que os dos demais cimentos, o que contradiz a literatura sobre o tema (ZUNINO; SCRIVENER, 2020). Todavia, a intensidade dos picos de etringita não variaram de forma considerável quando comparada com as das pastas do tipo BB80-C00. Nestes últimos, em pequena quantidade, nota-se o monosulfoaluminato, oriundo das reações entre a etringita e o C_3A , e o monocarboaluminato, proveniente das reações da transformação do monosulfoaluminato em presença de íons de carbonato do fíler calcário e RMBB.

Nos cimentos BB77-C03-FC e BB77-C03-BB, a presença do monosulfoaluminato corrobora a análise de que a quantidade de sulfato de cálcio hidratado não foi suficiente para a ocorrência da hidratação adequada dos cimentos, conforme discutido a partir do fluxo de calor das pastas de cimento. Isto justifica também os baixos picos de portlandita (CH) em 2θ igual a 18° , cuja formação deve ter sido prejudicada pela quantidade insuficiente de sulfato de cálcio hidratado durante a hidratação, o que implica na não interrupção da hidratação dos aluminatos e conseqüente comprometimento da hidratação dos silicatos (BULLARD *et al.*, 2011).

A formação de fases carbonáticas, como monocarboalumino, auxilia na redução da porosidade e no tamanho do poro do material de base cimentícia, resultando no aumento da resistência à compressão (MATSCHER; LOTHENBACH; GLASSER, 2007; MOON *et al.*, 2012; ZANCHETTA, 2021). Comparando os resultados apresentados na Figura 37 e na Figura 38 percebe-se que as pastas de cimento com picos mais intensos de monocarboalumino são exatamente as que atingiram maiores resistências médias à compressão aos 28 dias.

Pesquisas indicam que, quando há calcário no cimento, mais produtos hidratados são formados do que o usual ou diferentes produtos são formados com um volume inferior em relação as fases pré-hidratação (WEERDT *et al.*, 2011). Os resultados obtidos nessa pesquisa não indicam se há, de fato, uma diferença no processo de hidratação, nem por conta do uso de fíler calcário nem do RMBB. Como a composição e as propriedades do fíler calcário e do RMBB são muito similares, não é possível inferir se o resíduo, de alguma forma, provocou alterações na hidratação.

Foram registradas as presenças de alita (C_3S) e belita (C_2S) em todas as pastas, algo visto nos trabalhos de Costa (2020) e Mariani (2018), o que indica que a hidratação dos cimentos não foi completa. Entretanto, nas pastas com clínquer BB77-C03 os picos de alita foram menos intensos, indicando que, em comparação com as demais, a hidratação foi mais rápida nas primeiras idades. É importante salientar que a hidratação incompleta pode ter contribuído para a baixa intensidade dos picos de portlandita (CH) e C-S-H (LIN; WANG; YI-HAN, 2021).

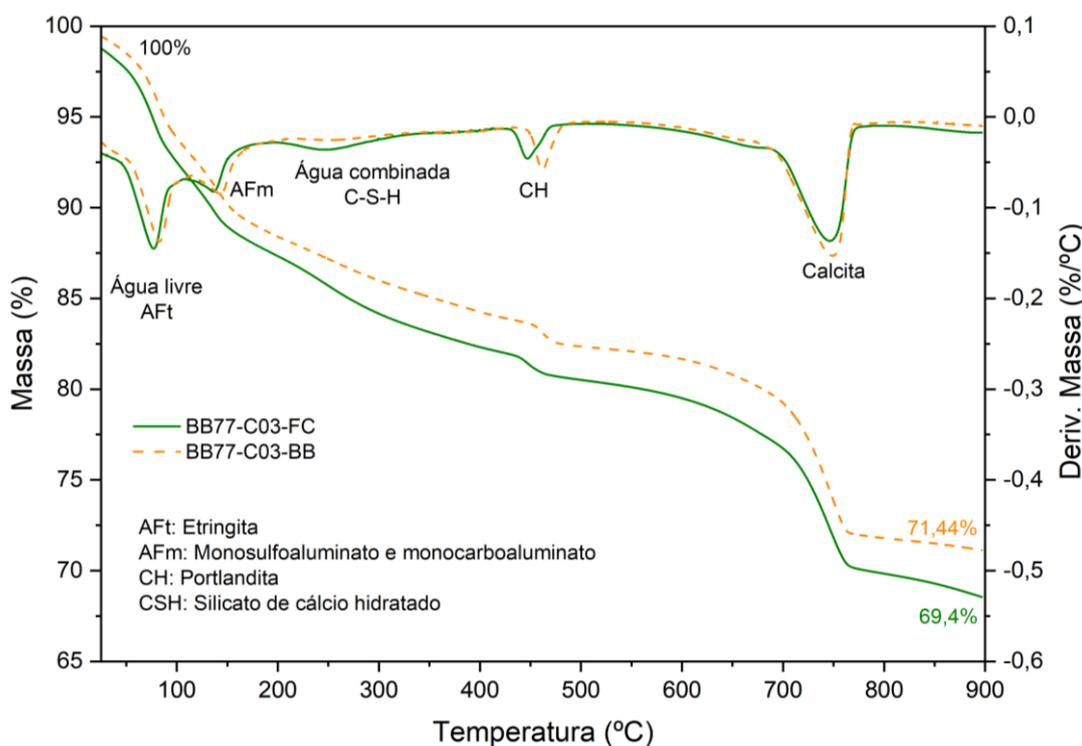
4.3.2.2. Análise térmica (TG/DTG)

A partir dos termogramas (TG) e das curvas termogravimétricas derivadas (DTG) das pastas de cimento aos 28 dias, foi possível confirmar a existência dos compostos hidratados. Em torno de 100 °C ocorreu uma leve perda de massa, correspondente à decomposição da etringita e do C-S-H e à saída da água livre. Próximo aos 400 °C foi identificada uma nova perda de massa, dessa vez associada à decomposição da portlandita (CH). Por fim, observou-se uma última perda de massa próxima aos 650 °C, referente a decomposição do carbonato de cálcio (calcita, $CaCO_3$), presente na adição utilizada para produzir a pasta de cimento (LIN; WANG; YI-HAN, 2021; SANTOS; ANDRADE NETO; RIBEIRO, 2021).

Os cimentos BB77-C03-FC e BB77-C03-BB apresentaram perfis termogravimétricos semelhantes, como pode ser visto na Figura 39, com a perda de massa variando pouco entre os cimentos, havendo, assim, a indicação de que o tipo de material carbonático (calcário e RMBB) não influencia no comportamento térmico. Contudo, o evento de desidratação da calcita mostra

uma perda de massa levemente superior no cimento em que foi utilizado o RMBB como adição, provavelmente por conta do maior teor desta fase no resíduo (Tabela 20). Isto ratifica os resultados apresentados na Figura 38, em que o pico principal da calcita no BB77-C03-BB, próximo a 2θ igual a $29,6^\circ$, é mais intenso que o BB77-C03-FC.

Figura 39 – Termograma (TG) e Curvas termogravimétricas derivadas (DTG) das pastas de cimento com clínquer BB77-C03



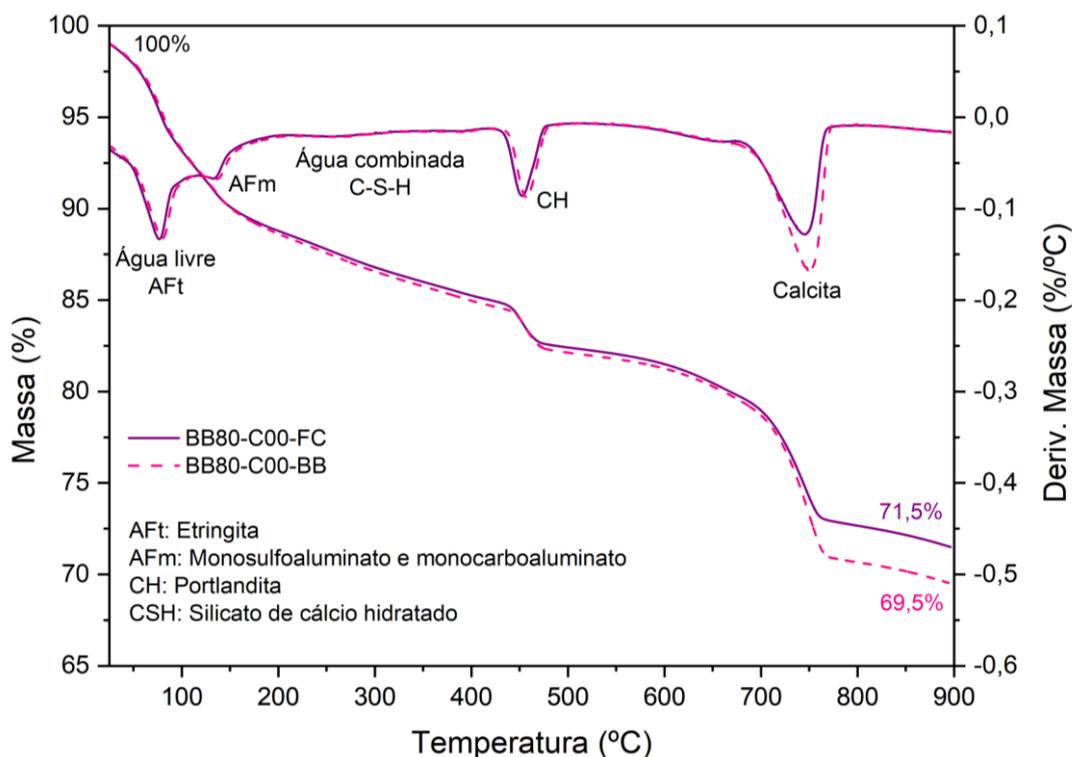
Fonte: autoria própria

A DTG da Figura 39 também ratifica a baixa quantidade de portlandita (CH) nos cimentos BB77-C03-FC e BB77-C03-BB já que a representação da sua decomposição é mais discreta nesses cimentos que nos demais, conforme mostram a Figura 40 e a Figura 41. Este resultado já era previsto devido ao fato dos cimentos de clínquer BB77-C03 possuírem menos sulfato de cálcio hidratado do que o ideal para a hidratação correta, o que prejudica a formação de CH.

Os cimentos BB80-C00-FC e BB80-C00-BB tiveram comportamento térmico semelhante aos de clínquer BB77-C03, mas com perdas de massa relacionadas à decomposição de CH mais representativas. Como havia mais calcita no BB80-C00-BB, houve maior decomposição dessa fase próxima aos 750°C . Em todos os cimentos de clínqueres experimentais, ou seja, em que o RMBB foi utilizado como substituto do calcário, foram registrados picos em torno de 150°C que correspondem à decomposição do

monocarboaluminato e do monosulfoaluminato, fases AFm. Isto ocorreu porque o material carbonático contribui para a transformação de monosulfoaluminato em monocarboaluminato, que é mais estável (BONAVETTI; RAHHAL; IRASSAR, 2001).

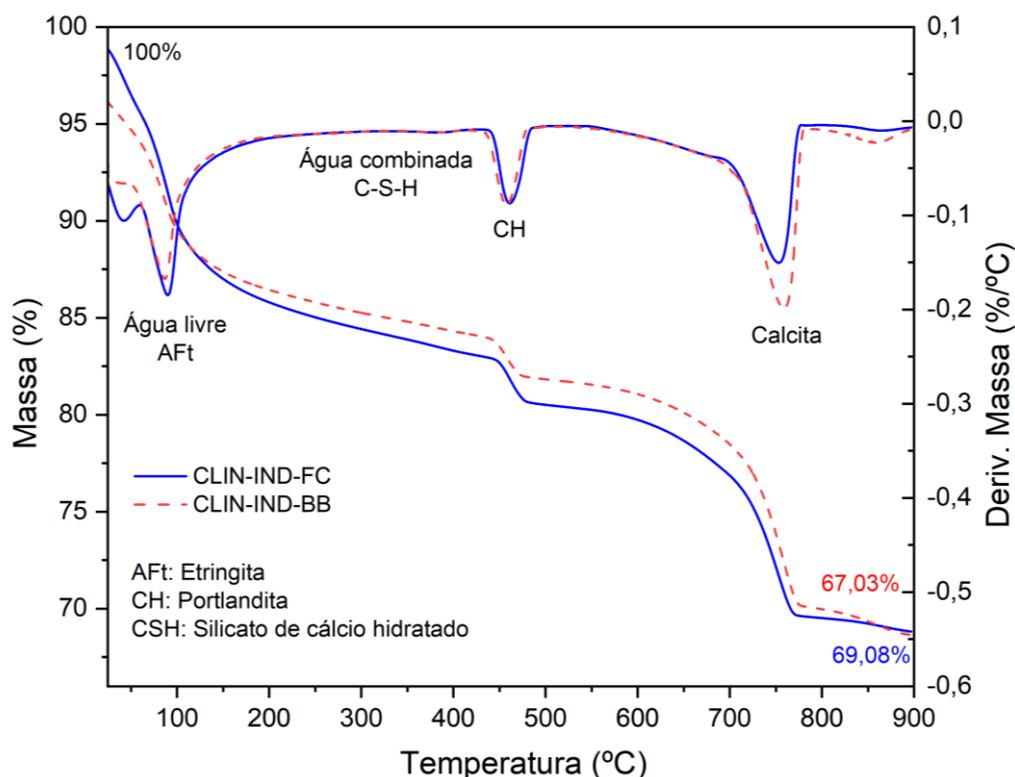
Figura 40 – Termograma (TG) e Curvas termogravimétricas derivadas (DTG) das pastas de cimento com clínquer BB80-C00



Fonte: autoria própria

Ao contrário dos demais cimentos, CLIN-IND-FC e CLIN-IND-BB não possuem picos de monocarboaluminatos (próximo a 150 °C) ou de monosulfoaluminatos (190 °C). Como é necessário o consumo de todo o sulfato de cálcio hidratado para a formação de monosulfoaluminatos e esses cimentos são supersulfatados, é possível que, aos 28 dias, as reações entre C_3A e etringita ainda não tivessem iniciado (BONAVETTI; RAHHAL; IRASSAR, 2001). Como a desidratação do monosulfoaluminato, da etringita e do C-S-H ocorrem em temperaturas próximas, é difícil identificar se de fato ainda havia gipsita na pasta, principalmente por não haver a indicação da presença das suas fases na DRX (LOTHENBACH; DURDZINSKI; WEERDT, 2016). Entretanto, se comparado o pico a cerca de 100° C dos cimentos de clínquer CLIN-IND com os demais cimentos, percebe-se que ele é mais acentuado, o que pode sugerir a existência do sulfato de cálcio hidratado, já que a desidratação parcial do sulfato de cálcio hidratado ocorre nessa temperatura, como pode ser visto na Figura 28 (BALTAR; BASTOS; LUZ, 2005; MELO, 2012).

Figura 41 – Termograma (TG) e Curvas termogravimétricas derivadas (DTG) das pastas de cimento com clínquer CLIN-IND



Fonte: autoria própria

Como listado na Tabela 23, foi registrada uma menor perda de massa nos cimentos BB77-C03, indicando maior hidratação do BB77-C03-FC. Isto provavelmente se deve ao fato de neste cimento anidro não ter havido quantidade suficiente de sulfato de cálcio hidratado para inibir a rápida hidratação do C_3A , como discutido quando analisados os dados do item 4.3.1.4.

Tabela 23 – Resumo dos eventos térmicos registrados na TG/DTG dos cimentos experimentais

Série	Perda de massa (%)				
	Água livre, AFt e AFm (Até 105 °C)	Água combinada (105 - 450 °C)	Portlandita (450 - 550 °C)	Calcita (550 - 800 °C)	Total (Até 1000 °C)
CLIN-IND-FC	15,63	1,05	2,65	10,90	30,92
CLIN-IND-BB	14,27	0,87	2,79	13,42	32,97
BB77-C03-FC	11,38	5,45	1,70	10,61	30,60
BB77-C03-BB	11,58	4,27	1,63	10,55	28,56
BB80-C00-FC	11,38	3,58	2,74	9,62	28,50
BB80-C00-BB	11,64	3,68	2,70	11,32	30,50

Fonte: autoria própria

5. CONCLUSÕES FINAIS

A partir dos resultados obtidos, observou-se um bom desempenho dos clínqueres produzidos com RMBB. Os cimentos produzidos com os clínqueres desenvolvidos em laboratório também apresentaram características favoráveis para a produção de cimento. Desta forma, pode-se apresentar as considerações a seguir.

- Quanto as características do resíduo de mármore Bege Bahia (RMBB):
 - A composição química do RMBB é bastante semelhante à do calcário utilizado pela cimenteira mais próxima de Ourolândia, possuindo um elevado teor de CaO e uma baixa porcentagem de MgO.
 - No RMBB foram identificadas as mesmas fases do calcário: calcita, dolomita e quartzo. Contudo, diante das suas características mineralógicas, o resíduo é uma fonte ainda maior de carbonato de cálcio.
 - Tanto a massa específica como a distribuição granulométrica do RMBB e do calcário foram similares.
 - O RMBB é classificado como resíduo Classe II B – Inerte.
 - O RMBB possui características químicas, físicas, mineralógicas e térmicas adequadas para ser usado como substituto do calcário na produção do clínquer e como material carbonático.

- Quanto à dosagem e as características dos clínqueres produzidos:
 - Todas as fases principais (alita, belita, aluminato e ferrita) foram formadas nos clínqueres em que foi utilizado o RMBB como substituto do calcário.
 - A presença de RMBB influencia positivamente na clínquerização já que quanto maior o teor de resíduo na mistura, maior a quantidade de alita e menor a de periclásio.
 - Dos clínqueres experimentais, BB77-C03 e BB80-C00 apresentaram maior similaridade com a composição mineralógica do clínquer industrial.

- Quanto a hidratação dos cimentos experimentais:
 - A utilização do RMBB não afetou a expansibilidade à quente das pastas de cimento, visto que todas respeitaram o limite de 5 mm.
 - Foi registrada a formação de monocarboaluminato nos cimentos em que o clínquer continha RMBB.

- Os cimentos com RMBB como adição apresentaram picos de fluxo de calor menos intensos.
 - Não houve alteração na velocidade de reação em função do tipo de material carbonático.
 - O uso de RMBB como substituto do calcário não influenciou de forma significativa a hidratação dos cimentos.
- Quanto ao desempenho mecânico dos cimentos experimentais:
 - Os cimentos experimentais com clínquer de RMBB alcançaram resistência à compressão mais elevadas do que a do clínquer industrial.
 - O uso de 25% de RMBB no cimento não trouxe consigo mudanças expressivas no desempenho quando comparado com os cimentos com calcário como adição.

Ao se considerar os resultados apresentados nesta pesquisa, pode-se concluir que o RMBB se apresenta como substituto em potencial do calcário, tanto na produção de clínquer quanto como material carbonático. Esta opção se mostra como uma alternativa para a produção de um cimento mais ecologicamente amigável. Contudo, ainda são necessárias pesquisas mais aprofundadas para a confirmação da sua viabilidade técnica, o que pode proporcionar uma destinação adequada e segura para o passivo ambiental existente e o RMBB mensalmente produzido.

5.1. Sugestões para Trabalhos Futuros

Considerando os resultados apresentados nesta pesquisa e o volume de RMBB e de cimento produzidos mensalmente, acredita-se que a produção de clínquer e cimento com o uso do resíduo possui um elevado potencial técnico, econômico e ambiental. Todavia, para que essa seja uma prática validada são necessárias pesquisas mais aprofundadas sobre o tema. Com isso, sugere-se os seguintes tópicos de estudo:

- Avaliação da morfologia dos clínqueres de RMBB.
- Produção e análise de clínqueres de RMBB com queima em temperatura inferior a 1450° C.
- Estudos sobre o monitoramento da hidratação das pastas de cimentos com clínquer de RMBB aos 3, 7 e 91 dias.

- Avaliação das pastas de cimento com clínquer de RMBB variando o teor de RMBB como material carbonático no intuito de determinar o teor ótimo.
- Estudos sobre o teor ótimo de sulfato de cálcio hidratado quando o cimento utilizado tiver clínquer de RMBB e/ou RMBB como material carbonático.
- Análise do comportamento dos cimentos de clínquer e/ou adição RMBB diante do uso de aditivos.
- Produção e avaliação de desempenho de concretos com cimentos de clínquer e/ou adição RMBB em escala reduzida.
- Avaliação ambiental do desempenho dos cimentos utilizando RMBB.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADU-AMANKWAH, S. *et al.* **Effect of sulfate additions on hydration and performance of ternary slag-limestone composite cements.** *Construction and Building Materials*, v. 164, p. 451–462, 10 mar. 2018.
- AHMAD PARA, T.; KANTI SARKAR, S. **Challenges in Rietveld Refinement and Structure Visualization in Ceramics.** *Advanced Ceramic Materials*. [S.l.]: IntechOpen, 2021. .
- ALIABDO, A. A.; ELMOATY, A. M.; AUDA, E. M. **Re-use of waste marble dust in the production of cement and concrete.** *Construction and Building Materials*, v. 50, p. 28–41, 2014.
- ALMEIDA, N.; BRANCO, F.; SANTOS, J. R. **Recycling of stone slurry in industrial activities: Application to concrete mixtures.** *Building and Environment*, v. 42, n. 2, p. 810–819, fev. 2007.
- ALYAMAÇ, K. E.; AYDIN, A. B.. **Concrete properties containing fine aggregate marble powder.** *KSCE Journal of Civil Engineering*, v. 19, n. 7, p. 2208–2216, 17 fev. 2015.
- ALYAMAC, K. E.; GHAFARI, E.; INCE, R.. **Development of eco-efficient self-compacting concrete with waste marble powder using the response surface method.** *Journal of Cleaner Production*, v. 144, p. 192–202, 15 fev. 2017.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL. **ASTM C119 – Standard terminology relating to dimension stone . Standard.** [S.l.]: West Cochonocken. , 2019
- ANDRADE NETO, J. da S.; DE LA TORRE, A. G.; KIRCHHEIM, A. P. **Effects of sulfates on the hydration of Portland cement – A review.** *Construction and Building Materials*, v. 279, 2021.
- ANDRÉ, A. *et al.* **Durability performance of concrete incorporating coarse aggregates from marble industry waste.** *Journal of Cleaner Production*, v. 65, p. 389–396, 15 fev. 2014.
- ASHISH, D. K. **Concrete made with waste marble powder and supplementary cementitious material for sustainable development.** *Journal of Cleaner Production*, v. 211, p. 716–729, 20 fev. 2019.
- ASHISH, D. K. **Feasibility of waste marble powder in concrete as partial substitution of cement and sand amalgam for sustainable growth.** *Journal of Building Engineering*, v. 15, p. 236–242, 1 jan. 2018.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND (ABCP). **Perguntas Frequentes.** Disponível em: <<https://abcp.org.br/perguntas-frequentes/>>. Acesso em: 23 mar. 2021.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10004:** Resíduos sólidos – Classificação. Rio de Janeiro, ABNT, 2004a.
- _____. **NBR 10005:** Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólido. Standard. Rio de Janeiro, ABNT, 2004b.

- _____. **NBR 10006**: Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos. Rio de Janeiro, ABNT, 2004c.
- _____. **NBR 10007**: Amostragem de resíduos sólidos. Rio de Janeiro, ABNT, 2004d.
- _____. **NBR 11579**: Cimento Portland — Determinação do índice de finura por meio da peneira 75 µm (nº 200). Rio de Janeiro, ABNT, 2012a.
- _____. **NBR 11582**: Cimento Portland – Determinação da expansibilidade Le Chatelier. Rio de Janeiro, ABNT, 2016a.
- _____. **NBR 15012**: Rochas para revestimentos de edificações - Terminologia. Rio de Janeiro, ABNT, 2013
- _____. **NBR 16605** - Cimento Portland e outros materiais em pó - determinação da massa específica. Rio de Janeiro, ABNT, 2017
- _____. **NBR 16697**: Cimento Portland – Requisitos. Rio de Janeiro: ABNT. , 2018
- _____. **NBR 5753**: Cimento Portland - Ensaio de pozolanicidade para cimento Portland pozolânico. Rio de Janeiro, ABNT, 2016b
- _____. **NBR 7215**: Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão de corpos de prova cilíndricos. Rio de Janeiro: ABNT. , 2019
- _____. **NBR NM 18**: Cimento Portland - Análise química - Determinação de perda ao fogo. Rio de Janeiro, ABNT, 2012b
- BAESSO, J. *et al.* **Obtenção de Clínquer Belítico a partir de Resíduos**. *Cerâmica Industrial*, v. 17, n. 5–6, p. 38–41, 2012.
- BALTAR, C. A. M.; BASTOS, F. de F.; LUZ, Adão B. Da. **Gipsita**. In: LUZ, A. B. da; LINS, F. A. F. (Org.). *Rochas e Minerais Industriais: usos e especificações*. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2005. p. 449–470.
- BENJEDDOU, O. *et al.* **Utilisation of waste marble powder as low-cost cementing materials in the production of mortar**. *Journal of Building Engineering*, v. 32, 1 nov. 2020.
- BENTUR, A. **Effect of Gypsum on the Hydration and Strength of C3S Pastes**. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 59, n. 5–6, p. 210–213, 1976. <https://ceramics.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1151-2916.1976.tb10935.x>.
- BENTZ, D. P. **Modeling the influence of limestone filler on cement hydration using CEMHYD3D**. *Cement and Concrete Composites*, v. 28, n. 2, p. 124–129, 1 fev. 2006.
- BERODIER, E.; SCRIVENER, K. **Understanding the Filler Effect on the Nucleation and Growth of C-S-H**. *Journal of American Ceramic Society*, v. 97, p. 3764–3773, 2014.
- BOGUE, R. H. **Calculation of the Compounds in Portland Cement**. *Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition*, v. 1, p. 192–197, 1929.

- BONAVETTI, V. L.; RAHHAL, V. F.; IRASSAR, E. F. **Studies on the carboaluminate formation in limestone filler-blended cements.** *Cement and Concrete Research*, v. 31, n. 6, p. 853–859, 1 maio 2001.
- BRASIL. *Indicadores Brasileiros para os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável.* Disponível em: <https://brasil.un.org/pt-br/sdgs>. Acesso em: 05 abr 2022.
- BRASIL. Lei nº 12.305, de 2 de Agosto de 2010. **Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos**; altera a Lei no 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 03 de ago 2010. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/l12305.htm>. Acesso em: 17 maio 2020.
- BRIKI, Y. *et al.* **Impact of limestone fineness on cement hydration at early age.** *Cement and Concrete Research*, v. 147, p. 106515, 1 set. 2021.
- BULLARD, J. W. *et al.* **Mechanisms of cement hydration.** *Cement and Concrete Research*, v. 41, n. 12, p. 1208–1223, 1 dez. 2011.
- BUYUKSAGIS, I. S.; UYGUNOGLU, T.; TATAR, E.. **Investigation on the usage of waste marble powder in cement-based adhesive mortar.** *Construction and Building Materials*, v. 154, p. 734–742, 15 nov. 2017.
- CAMPOS, A. R. de *et al.* **Resíduos: Tratamentos e aplicações industriais.** In: VIDAL, F. W. H.; AZEVEDO, H. C. A.; CASTRO, N. URIA F. (Org.). *Tecnologia de rochas ornamentais: Pesquisa, Lavra e Beneficiamento*. 1. ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2013. v. 1. p. 433–492.
- CENTURIONE, S. L. **Influência das características das matérias-primas no processo de sinterização do clínquer Portland.** Dissertação (Mestrado) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo. São Paulo, p. 154, 1993.
- _____. **A mineralização do clínquer Portland e seus benefícios tecnológicos.** Tese (Doutorado em Mineralogia e Petrologia). Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo. São Paulo, p.170. 1999.
- CHEN, I. A. **Synthesis of Portland Cement and Calcium Sulfoaluminate-Belite Cement for Sustainable Development and Performance.** Tese (Doutorado). University of Texas, Austin, p. 174. 2009.
- CHIODI FILHO, C. **O setor brasileiro de rochas ornamentais - Consumo Interno Aparente**. [S.l: s.n.], 2021. Disponível em: <<https://abirochas.com.br/wp-content/uploads/2021/10/Consumo-Interno-Aparente-2021.pdf>>. Acesso em: 9 abr. 2022.
- _____. **Balço das exportações e importações brasileiras de rochas ornamentais no 1º semestre de 2022.** [S.l: s.n.], 2022. Disponível em: <https://abirochas.com.br/wp-content/uploads/2022/08/Informe-04_2022-Exportações-1_ semestre-2022-v2.pdf>.
- CHOTOLI, F. F. **Obtenção de clínquer de cimento a partir da escória de aciaria a oxigênio: estudo em escala laboratorial.** Dissertação (Mestrado em Habitação: Planejamento e Tecnologia) - Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, São Paulo, p. 170. 2006.

- CHU, D. C. *et al.* **Determination of the degree of hydration of Portland cement using three different approaches: Scanning electron microscopy (SEM-BSE) and Thermogravimetric analysis (TGA).** *Case Studies in Construction Materials*, v. 15, p. e00754, 1 dez. 2021.
- CONFEDERAÇÃO NACIONAL DA INDÚSTRIA. **Indústria Brasileira de cimento: base para a construção do desenvolvimento.** Brasília: CNI, 2017. 60p.
- COSTA, E. B. da *et al.* **Clínquer Portland com reduzido impacto ambiental.** *Ambiente Construído*, v. 13, n. 2, p. 75–86, 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/S1678-86212013000200007>>. Acesso em: 3 out. 2021.
- COSTA, F. N.; RIBEIRO, D. V. **Reduction in CO₂ emissions during production of cement, with partial replacement of traditional raw materials by civil construction waste (CCW).** *Journal of Cleaner Production*, v. 276, 10 dez. 2020.
- COSTA, F.N.; RIBEIRO, D.V. **Evaluation of phase formation and physical-mechanical properties of Portland cements produced with civil construction waste.** *Cement*, v. 5, p. 100012, set. 2021.
- COSTA, F. N. **Valorização do resíduo de construção civil por meio de sua incorporação ao processo de clínquerização.** Tese (Doutorado em Engenharia Civil) - Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia. Salvador, p. 229. 2020.
- COSTA, F. N.; RIBEIRO, D. V.; DIAS, C. M. R. **Portland clinker with civil construction waste: influence of pellet geometry on the formation of crystalline phases.** *Ambiente Construído*, v. 20, n. 4, p. 205–223, dez. 2020.
- COSTA, R. P. **Hidratação e reologia de clínquer Portland com diferentes fontes brasileiras de sulfato de cálcio (gipsita e fosfogesso).** Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, p. 172. 2020.
- COURTIAL, M. *et al.* **Polymorphism of tricalcium silicate in Portland cement: A fast visual identification of structure and superstructure.** *Powder Diffraction*, v. 18, n. 1, p. 7–15, 5 mar. 2003. Disponível em: <https://www.cambridge.org/core/product/identifier/S0885715600006539/type/journal_article>.
- DE LA TORRE, Á. G. *et al.* **In situ powder diffraction study of belite sulfoaluminate clinkering.** *Journal of Synchrotron Radiation*, v. 18, n. 3, p. 506–514, maio 2011.
- DE LA TORRE, Á. G. *et al.* **Structure and microstructure of gypsum and its relevance to Rietveld quantitative phase analyses.** *Powder Diffraction*, v. 19, n. 3, p. 240–246, 6 set. 2004. Disponível em: <https://www.cambridge.org/core/product/identifier/S0885715600008186/type/journal_article>.
- DOEBELIN, Nicola; KLEEBERG, Reinhard. **Profex : a graphical user interface for the Rietveld refinement program BGMN.** *Journal of Applied Crystallography*, v. 48, n. 5, 1 out. 2015.
- DURAN, X.; LENIHAN, H.; O'REGAN, B. **A model for assessing the economic viability of**

- construction and demolition waste recycling—the case of Ireland.** *Resources, Conservation and Recycling*, v. 46, n. 3, p. 302–320, 1 mar. 2006.
- EL-ALFI, E. A.; GADO, R. A. **Preparation of calcium sulfoaluminate-belite cement from marble sludge waste.** *Construction and Building Materials*, v. 113, p. 764–772, 15 jun. 2016.
- ERGÜN, A. **Effects of the usage of diatomite and waste marble powder as partial replacement of cement on the mechanical properties of concrete.** *Construction and Building Materials*, v. 25, n. 2, p. 806–812, fev. 2011.
- FIERENS, P.; VERHAEGEN, A.; VERHAEGEN, J. P. **Etude de la formation de l'hydrocarboaluminate de calcium.** *Cement and Concrete Research*, v. 4, n. 5, p. 695–707, 1 set. 1974.
- FRASCÁ, M. H. B. **Tipos de rochas ornamentais e características tecnológicas.** In: VIDA, F. W. H.; AZEVEDO, H. C. A.; CASTRO, N. (Org.). *Tecnologia de rochas ornamentais*. 1. ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2013. v. 1. p. 43–98.
- GARCÍA-MATÉ, M. *et al.* **Effect of calcium sulfate source on the hydration of calcium sulfoaluminate eco-cement.** *Cement and Concrete Composites*, v. 55, p. 53–61, 1 jan. 2015.
- GARDOLINSKI, J. E.; MARTINS FILHO, H. P.; WYPYCH, F. **Comportamento térmico da caulinita hidratada.** *Química Nova*, v. 26, n. 1, p. 30–35, jan. 2003.
- GARRAULT, S.; NONAT, A. **Hydrated Layer Formation on Tricalcium and Dicalcium Silicate Surfaces: Experimental Study and Numerical Simulations.** *Langmuir*, v. 17, n. 26, 1 dez. 2001.
- GESOĞLU, M. *et al.* **Fresh and hardened characteristics of self compacting concretes made with combined use of marble powder, limestone filler, and fly ash.** *Construction and Building Materials*, v. 37, p. 160–170, dez. 2012.
- GHIRARDI, G. C. **Avaliação das propriedades da argamassa autoadensável com incorporação de resíduo de serragem de mármore Bege Bahia.** Dissertação (Mestrado em Gestão e Tecnologia Industrial) - Centro Universitário SENAI CIMATEC. Salvador, 126p. 2020.
- GOBBO, L. de A. **Os compostos do clínquer Portland: Sua caracterização por difração de raios-X e quantificação por refinamento de Rietveld.** Tese (Doutorado) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo. São Paulo, p. 273. 2003.
- GOMES, A. G. *et al.* **Mineralogical Analysis of Portland Clinker Produced from the Incorporation of Granitic Rock Fines (GRF).** *Key Engineering Materials*, v. 803, p. 309–313, maio 2019.
- GUERRA, B. C. *et al.* **Circular economy applications in the construction industry: A global scan of trends and opportunities.** *Journal of Cleaner Production*, v. 324, p. 129125, 15 nov. 2021.
- GUTTERIDGE, W. A.; DALZIEL, J. A. **Filler cement: the effect of the secondary**

- component o the hydration of Portland cement.** *Cement and Concrete Research*, v. 20, p. 778–782, 1990.
- HAGEMANN, S. E. **Materiais de Construção Básicos.** Apostila da disciplina Materiais de Construções Básicos da Universidade Aberta do Brasil do Instituto Federal Sul-riograndense, 2011.
- HEBHOUB, H. *et al.* **Use of waste marble aggregates in concrete.** *Construction and Building Materials*, v. 25, n. 3, p. 1167–1171, mar. 2011.
- ISAIA, G. de A.; RIZZATTI, E. **O Filer Calcário no Concreto: Uma Revisão.** *Revista Científica Multidisciplinar Núcleo do Conhecimento*, p. 132–172, 2021.
- JULPHUNTHONG, P.; JOYKLAD, P. **Utilization of several industrialwastes as raw material for calcium sulfoaluminate cement.** *Materials*, v. 12, n. 20, 1 out. 2019.
- KABEER, K. I. S. A.; VYAS, A. K. **Utilization of marble powder as fine aggregate in mortar mixes.** *Construction and Building Materials*, v. 165, p. 321–332, 20 mar. 2018.
- KECHAGIA, P. *et al.* **Waste marble dust and recycled glass valorization in the production of ternary blended cements.** *Science of The Total Environment*, v. 761, p. 143224, 20 mar. 2021.
- KHODABAKHSHIAN, A. *et al.* **Durability performance of structural concrete containing silica fume and marble industry waste powder.** *Journal of Cleaner Production*, v. 170, p. 42–60, 1 jan. 2018.
- KHYALIYA, R. K.; KABEER, K. I. S. A.; VYAS, A. K. **Evaluation of strength and durability of lean mortar mixes containing marble waste.** *Construction and Building Materials*, v. 147, p. 598–607, 30 ago. 2017.
- KIHARA, Y.; UCHIKAWA, H. **Formação de C₂S (Shanonita) em Clínqueres de Cimento Portland.** *Revista Cerâmica*, v. 32, n. 200, p. 207–210, 1986.
- KIRCHHEIM, A. P.; PAULON, V. **Nanoestrutura e Microestrutura do Concreto Edurecido.** In: ISAIA, G. C. (Org.). *Concreto: Ciência e Tecnologia*. 1. ed. São Paulo: IBRACON, 2011. v. 1.
- KIRGIZ, M. S. **Use of ultrafine marble and brick particles as raw materials in cement manufacturing.** *Materials and Structures/Materiaux et Constructions*, v. 48, n. 9, p. 2929–2941, 30 set. 2015.
- KUMAR, V.; SINGLA, S.; GARG, R. **Strength and microstructure correlation of binary cement blends in presence of waste marble powder.** 2020, [S.l.]: Elsevier Ltd, 2020. p. 857–862.
- LI, X. *et al.* **Effect of SO₃ and MgO on Portland cement clinker: Formation of clinker phases and alite polymorphism.** *Construction and Building Materials*, v. 58, p. 182–192, 15 maio 2014.
- LI, X. *et al.* **Statistical research on phase formation and modification of alite polymorphs in cement clinker with SO₃ and MgO.** *Construction and Building Materials*, v. 37, p.

548–555, 1 dez. 2012.

LIN, R. S.; WANG, X. Y.; YI-HAN. **Effects of cement types and addition of quartz and limestone on the normal and carbonation curing of cement paste.** *Construction and Building Materials*, v. 305, p. 124799, 25 out. 2021.

LOTTHENBACH, B. *et al.* **Influence of limestone on the hydration of Portland cements.** *Cement and Concrete Research*, v. 38, n. 6, p. 848–860, 1 jun. 2008.

LOTTHENBACH, B.; DURDZINSKI, P.; WEERDT, K. De. **Thermogravimetric analysis.** In: SCRIVENER, K.; SNELLINGS, R.; LOTTHENBACH, B. (Org.). *A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials*. CRC Press, Taylor & Francis Group, 2016. p. 177–212.

LUDWIG, H. M.; ZHANG, W. **Research review of cement clinker chemistry.** *Cement and Concrete Research*. Elsevier Ltd. , 1 dez. 2015

MA, B. *et al.* **Utilization of waste marble powder in cement-based materials by incorporating nano silica.** *Construction and Building Materials*, v. 211, p. 139–149, 30 jun. 2019.

MAGALHÃES, A. C. **Área de deposição de estoque de remanescentes do Mármore Bege Bahia.** ADERBEGE. 2009, Fortaleza: CETEM/MCTI, 2009. p. 1–8.

_____. **Mármore Bege Bahia: dos tempos pretéritos ao panorama atual.** 2008, Natal: CETEM/MCTI, 2008. p. 288–293.

MARDANI-AGHABAGLOU, A. *et al.* **Effect of gypsum type on properties of cementitious materials containing high range water reducing admixture.** *Cement and Concrete Composites*, v. 68, p. 15–26, 1 abr. 2016.

MARIANI, B. B. **Produção de clínquer Portland com baixa emissão de CO₂ a partir da incorporação de minério não reagido (MNR) advindo da produção de TiO₂.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia. Salvador, p. 130. 2018.

MARTÍNEZ-MARTÍNEZ, S. *et al.* **New waste-based clinkers for the preparation of low-energy cements. A step forward toward circular economy.** *International Journal of Applied Ceramic Technology*, v. 17, n. 1, p. 12–21, 1 jan. 2020.

MASHALY, A. O. *et al.* **Effects of marble sludge incorporation on the properties of cement composites and concrete paving blocks.** *Journal of Cleaner Production*, v. 112, p. 731–741, 20 jan. 2016.

MASHALY, A. O.; SHALABY, B. N.; RASHWAN, M. A. **Performance of mortar and concrete incorporating granite sludge as cement replacement.** *Construction and Building Materials*, v. 169, p. 800–818, 30 abr. 2018.

MATOS, P. R. de *et al.* **Strategies for XRD quantitative phase analysis of ordinary and blended Portland cements.** *Cement and Concrete Composites*, v. 131, p. 104571, 1 ago. 2022.

- MATSCHER, T.; LOTHENBACH, B.; GLASSER, F. P. **The role of calcium carbonate in cement hydration.** *Cement and Concrete Research*, v. 37, n. 4, p. 551–558, 1 abr. 2007.
- MATTA, V. R. P. da *et al.* **Efeitos da adição do resíduo de corte de mármore e granito (RCMG) no desempenho das argamassas de cimento portland no estado endurecido.** *Periódico Eletrônico Fórum Ambiental da Alta Paulista*, v. 9, n. 1, p. 87–104, 10 nov. 2013. Disponível em: <http://amigosdanatureza.org.br/publicacoes/index.php/forum_ambiental/article/view/597>. Acesso em: 2 out. 2021.
- MELLER, J. G. **Obtenção de clínquer de baixa energia a partir de resíduos da indústria de papel e celulose.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, p. 111. 2017
- MELO, D. de C. P. de. **Processo de calcinação da gipsita/resíduo em um forno rotativo contínuo para a produção de gesso beta reciclável.** Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Federal de Pernambuco. Recife, p. 177. 2012.
- MILLAN, *et al.* **Associação dos resultados de análise térmica e análise química de amostra de dolomita natural.** In: Congresso Brasileiro, 10.; e Congresso Pan Americano de Análise Térmica e Calorimetria, 4., 17-20 de abril, 2016, São Paulo, SP. Anais... São Paulo: Associação Brasileira de Análise Térmica e Calorimetria, 2016. Disponível em: <http://repositorio.ipen.br/handle/123456789/27527>. Acesso em: 23 nov. 2021.
- MIN, H.-H. *et al.* **Structural evolution and characterization of modulated structure for alite doped with MgO.** *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, v. 28, n. 11, p. 2444–2450, 2012.
- MOHAMMED, S.; SAFIULLAH, O. **Optimization of the SO₃ content of an Algerian Portland cement: Study on the effect of various amounts of gypsum on cement properties.** *Construction and Building Materials*, v. 164, p. 362–370, 10 mar. 2018.
- MOON, J. *et al.* **High pressure study of low compressibility tetracalcium aluminum carbonate hydrates 3CaO·Al₂O₃·CaCO₃·11H₂O.** *Cement and Concrete Research*, v. 42, n. 1, p. 105–110, 1 jan. 2012.
- MOURA, W. A. **Utilização de escória de cobre como adição e como agregado miúdo para concreto.** Tese (Doutorado em Engenharia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, p. 232. 2000.
- NETO, J. da S. A. *et al.* **Characterization of cements produced from clinker co-processed with TiO₂ waste (UOW).** 2019, [S.l.]: *Trans Tech Publications Ltd*, 2019. p. 278–283.
- OLIVEIRA, T. R. de. *et al.* **Avaliação da utilização de resíduos incorporados ao clínquer Portland: revisão sistemática.** (Anais..., Ed.) V International Symposium on Innovation and Technology. Anais... Salvador: 2019.
- PROŠEK, Z.; NEŽERKA, V.; TESÁREK, P. **Enhancing cementitious pastes with waste marble sludge.** *Construction and Building Materials*, v. 255, 20 set. 2020.
- QUENNOZ, A.; SCRIVENER, K. L. **Interactions between alite and C3A-gypsum hydrations in model cements.** *Cement and Concrete Research*, v. 44, p. 46–54, 1 fev.

2013.

- RANA, A.; KALLA, P.; CSETENYI, L. J. **Sustainable use of marble slurry in concrete.** *Journal of Cleaner Production*, v. 94, p. 304–311, 1 maio 2015.
- REHMAN, M. U.; AHMAD, M.; RASHID, K. **Influence of fluxing oxides from waste on the production and physico-mechanical properties of fired clay brick: A review.** *Journal of Building Engineering*, v. 27, 1 jan. 2020.
- RODRIGUES, R.; BRITO, J. de; SARDINHA, M. **Mechanical properties of structural concrete containing very fine aggregates from marble cutting sludge.** *Construction and Building Materials*. [S.l.]: Elsevier Ltd. , 15 fev. 2015
- RODRIGUEZ, C.; TOBON, J. I. **Influence of calcined clay/limestone, sulfate and clinker proportions on cement performance.** *Construction and Building Materials*, v. 251, p. 119050, 10 ago. 2020.
- RUIZ-SÁNCHEZ, A.; SÁNCHEZ-POLO, M.; ROZALEN, M. **Waste marble dust: An interesting residue to produce cement.** *Construction and Building Materials*, v. 224, p. 99–108, 10 nov. 2019.
- SABOYA, F.; XAVIER, G. C.; ALEXANDRE, J. **The use of the powder marble by-product to enhance the properties of brick ceramic.** *Construction and Building Materials*, v. 21, n. 10, p. 1950–1960, out. 2007.
- SAMPAIO, J. A.; ALMEIDA, S. L. M. de. **Calcário e dolomito.** *Rochas e Minerais Industriais no Brasil: usos e especificações*. 2 ed. ed. [S.l.]: CETEM/MCTI, 2008. p. 363–387.
- SANTOS, T. A.; ANDRADE NETO, J. da S.; RIBEIRO, D. V. **Processo de produção e tipos de cimento.** In: RIBEIRO, D. V. (Org.). *Princípios da Ciência dos Materiais Cimentícios: Produção, Reações, Aplicações e Avanços Tecnológicos*. 1. ed. Curitiba: Appris, 2021. v. 1. p. 29–66.
- _____. **Técnicas de caracterização de matrizes cimentícias.** In: RIBEIRO, D. V. (Org.). *Princípios da Ciência dos Materiais Cimentícios: Produção, Reações, Aplicações e Avanços Tecnológicos*. 1. ed. Curitiba: Appris, 2021. v. 1. p. 185–268.
- SARDINHA, M.; BRITO, J. de; RODRIGUES, R. **Durability properties of structural concrete containing very fine aggregates of marble sludge.** *Construction and Building Materials*, v. 119, p. 45–52, 30 ago. 2016.
- SATO, V. Y.; GALINA, A. P. L.; TEIXEIRA, J. E. S. L. **Contribution to the rheological study of cementitious pastes with addition of residues from the processing of ornamental rocks.** *Revista IBRACON de Estruturas e Materiais*, v. 11, n. 6, p. 1284–1307, dez. 2018.
- SCHEPPER, M. de *et al.* **The regeneration of cement out of Completely Recyclable Concrete: Clinker production evaluation.** *Construction and Building Materials*, v. 38, p. 1001–1009, jan. 2013.
- SCRIVENER, K. L.; JUILLAND, P.; MONTEIRO, P. J. M. **Advances in understanding hydration of Portland cement.** *Cement and Concrete Research*, v. 78, p. 38–56, 1 dez.

2015.

SCRIVENER, K. L.; NONAT, A. **Hydration of cementitious materials, present and future.** *Cement and Concrete Research*, v. 41, n. 7, p. 651–665, 1 jul. 2011.

SCRIVENER, K.; SNELLINGS, R.; LOTHENBACH, B. *A practical guide to microstructural analysis of cementitious materials.* 2016.

SEGATA, M. *et al.* **The effects of MgO, Na₂O and SO₃ on industrial clinkering process: phase composition, polymorphism, microstructure and hydration, using a multidisciplinary approach.** *Materials Characterization*, v. 155, n. February, 2019.

SERVIÇO NACIONAL DE APRENDIZAGEM INDUSTRIAL. **Memorial descritivo do Projeto Conceitual – Otimização da logística de movimentação e transporte dos estoques dremanescentes da cadeira produtiva do mármore Bege Bahia.** Salvador: [s.n.], 2019.

_____. **Avaliação Ambiental do Resíduo: Relatório Técnico.** Salvador: SENAI, 2020. 12p

SHAH, V.; BISHNOI, S. **Use of marble dust as clinker replacement in cements.** *Advances in Structural Engineering: Materials, Volume Three.* [S.l.]: Springer India, 2015. p. 1717–1724.

SHANG, D. *et al.* **Incorporation mechanism of titanium in Portland cement clinker and its effects on hydration properties.** *Construction and Building Materials*, v. 146, p. 344–349, 15 ago. 2017.

SHUKLA, A.; GUPTA, N.; GUPTA, A. **Development of green concrete using waste marble dust.** 2019, *Materials Today: Proceedings.* Elsevier Ltd, 2019. p. 2590–2594.

SILVEIRA, L. L. L. da; VIDAL, F. W. H.; SIUZA, J. C.. **Beneficiamento de rochas ornamentais.** In: VIDAL, F. W. H.; AZEVEDO, H. C. A.; CASTRO, N. (Org.). *Tecnologia de rochas ornamentais.* 1. ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2013. v. 1. p. 327–398.

SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DO CIMENTO; ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND. **Roadmap tecnológico do cimento.** Rio de Janeiro: CNI, 2019. Disponível em: <[https://www.dropbox.com/s/9cbtj1c9oquigf8/Roadmap Tecnológico do Cimento_Brasil.pdf?dl=0](https://www.dropbox.com/s/9cbtj1c9oquigf8/Roadmap%20Tecnol%C3%B3gico%20do%20Cimento_Brasil.pdf?dl=0)>. Acesso em: 30 maio 2020.

SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DO CIMENTO. **Consumo Mensal (t) de cimento.** [S.l: s.n.], 2021a. Disponível em: <<http://snic.org.br/assets/pdf/numeros/1660574009.pdf>>.

_____. **Produção Mensal (t) de cimento.** [S.l: s.n.], 2021b. Disponível em: <<http://snic.org.br/assets/pdf/numeros/1660574040.pdf>>.

_____. **Produção nacional de cimento por regiões e estados (t) 2021.** [S.l: s.n.], 2021c. Disponível em: <<http://snic.org.br/assets/pdf/numeros/1660573969.pdf>>.

_____. **Relatório Anual 2020.** [S.l: s.n.], 2020. Disponível em:

<http://snic.org.br/assets/pdf/relatorio_anual/rel_anual_2020.pdf>.

- SOUZA, A. J.; PINHEIRO, B. C. A.; HOLANDA, J. N. F. **Influência da incorporação de resíduo de rocha ornamental sobre as propriedades e microestrutura sinterizada de piso cerâmico.** *Matéria (Rio de Janeiro)*, v. 18, n. 1, 2013.
- SPÍNOLA, V. *et al.* **A indústria de rochas ornamentais.** 2004. DESENBAHIA Disponível em:
<<<http://www.desenbahia.ba.gov.br/publitao/arquivos/arquivos/ea1d3e11069b46a8a759783dd8b4b1fb.pdf>>>. Acesso em: 19 jan. 2020..
- STANĚK, T.; SULOVSKEÝ, P. **The influence of the alite polymorphism on the strength of the Portland cement.** *Cement and Concrete Research*, v. 32, n. 7, p. 1169–1175, 1 jul. 2002.
- SUTCU, M. *et al.* **Characteristics of fired clay bricks with waste marble powder addition as building materials.** *Construction and Building Materials*, v. 82, p. 1–8, 1 maio 2015.
- TALAH, A.; KHARCHI, F.; CHAID, R. **Influence of Marble Powder on High Performance Concrete Behavior.** *Procedia Engineering. Anais... Elsevier Ltd*, 2015. p. 685–690.
- TAYLOR, H. F. W. **Cement chemistry.** Thomas Telford Publishing, 2 ed., 480p. London, 1997.
- TENNICH, M.; KALLEL, A.; BEN OUEZDOU, M. **Incorporation of fillers from marble and tile wastes in the composition of self-compacting concretes.** *Construction and Building Materials*, v. 91, p. 65–70, 30 abr. 2015.
- TOBY, B. H. **R factors in Rietveld analysis: How good is good enough?** *Powder Diffraction*, v. 21, n. 1, 1 mar. 2006.
- TRINTA, R. P. B. **Caracterização do clínquer e comportamento físico-mecânico do cimento.** Dissertação (Mestre em Engenharia de Materiais e Processos Químicos e Metalúrgicos) - PUC-Rio. Rio de Janeiro, p. 102. 2019.
- TZOUVALAS, G.; DERMATAS, N.; TSIMAS, S. **Alternative calcium sulfate-bearing materials as cement retarders: Part I. Anhydrite.** *Cement and Concrete Research*, v. 34, n. 11, p. 2113–2118, 1 nov. 2004.
- UN CLIMATE CHANGE CONFERENCE. **COP26 Goals.** Disponível em:
<https://ukcop26.org/cop26-goals/>. Acesso em: 23 abr 2022.
- VARDHAN, K.; SIDDIQUE, R.; GOYAL, S. **Influence of marble waste as partial replacement of fine aggregates on strength and drying shrinkage of concrete.** *Construction and Building Materials*, v. 228, 20 dez. 2019a.
- VARDHAN, K.; SIDDIQUE, R.; GOYAL, S. **Strength, permeation and micro-structural characteristics of concrete incorporating waste marble.** *Construction and Building Materials*, v. 203, p. 45–55, 10 abr. 2019b.
- VARGAS, T.; MOTOKI, A.; NEVES, J. L. P. **Rochas ornamentais do Brasil, seu modo de ocorrência geológica, variedade tipológica, exploração comercial e utilidades como**

- materiais nobres de construção.** *Revista de Geociências*, v. 2, p. 119–132, 2001. Disponível em: <<https://www.researchgate.net/publication/265928040>>.
- VASCONCELOS, C. S. A. *et al.* **Caracterização do rejeito fino gerado na serragem, do mármore bege-bahia.** In: XXIII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, 2009, Gramado. Anais...p. 707-712.
- VAZZOLER, J. S. *et al.* **Investigation of the potential use of waste from ornamental stone processing after heat treatment for the production of cement-based paste.** *Construction and Building Materials*, v. 177, p. 314–321, 20 jul. 2018.
- VIDAL, F.; AZEVEDO, H.; CASTRO, N. Fe. **Tecnologia de rochas ornamentais: Pesquisa, lavra e beneficiamento.** Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2014. v. 1.
- VIDAL, F. W. H. *et al.* **Lavra de rochas ornamentais.** In: VIDAL, FRANCISCO W. H.; AZEVEDO, HELIO C. A.; CASTRO, NURIA (Org.). *Tecnologia de rochas ornamentais: Pesquisa, lavra e beneficiamento*. 1. ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2013. v. 1. p. 153–258.
- VIEIRA, C. M. F.; MONTEIRO, S N. **Incorporation of solid wastes in red ceramics-an updated review.** n. 3, p. 881–905, 2009. Disponível em: <http://www.materia.coppe.ufrj.br/sarra/artigos/artigo11097>.
- VIEIRA, L. B. *et al.* **Technological Trends in the Use of Natural Marble Residue in the Cement Portland Production from Prospecting in Patent Documents.** *Revista Gestão Inovação e Tecnologias*, v. 11, n. 4, 5 out. 2021.
- WEB OF MINERAL. **Calcite.** Disponível em: <http://webmineral.com/cgi-bin/search/search.pl?sitesearch=&Terms=CALCITE&x=0&y=0>. Acesso em: 27 abr 2022
- WEERDT, K. de *et al.* **Hydration mechanisms of ternary Portland cements containing limestone powder and fly ash.** *Cement and Concrete Research*, v. 41, n. 3, p. 279–291, 1 mar. 2011.
- WINTER, N. B. **Understanding Cement: an introduction to cement production, cement hydration and deleterious processes in concrete.** Woodbridge: WHD Microanalysis Consultants Ltd, 2009.
- ZAJAC, M. *et al.* **Effect of sulfate content on the porosity distribution and resulting performance of composite cements.** *Construction and Building Materials*, v. 186, p. 912–919, 20 out. 2018.
- ZANCHETTA, L. de M. **Efeito do teor de filer calcário na microestrutura de materiais cimentícios - uma análise multiescala.** Tese (Doutorado em Ciências) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. São Paulo, 326p. 2021.
- ZHANG, J.; SCHERER, G. W. **Comparison of methods for arresting hydration of cement.** *Cement and Concrete Research*, v. 41, n. 10, p. 1024–1036, 2011. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.06.003>.
- ZUNINO, F.; SCRIVENER, K. **Factors influencing the sulfate balance in pure phase C3S/C3A systems.** *Cement and Concrete Research*, v. 133, p. 106085, 1 jul. 2020.

PRODUÇÃO TÉCNICA E CIENTÍFICA

OLIVEIRA, T. R. de; VIEIRA, L. B.; CARDOSO, L. da S. P.; VIANA, J. D. **Avaliação da utilização de resíduos incorporados ao clínquer Portland: revisão sistemática.** (Anais..., Ed.) V International Symposium on Innovation and Technology. Anais... Salvador: 2019.

MARIANI, B.; BATALHA, L. **Potencial para aproveitamento de resíduos de rochas ornamentais na construção civil.** CONCRETO & Construções, Ed. 96, out-dez, p.82-85, 2019.

VIEIRA, L. B.; MARIANI, B. B.; GHIRARDI, G. C.; BARBOSA, Josiane D. V.; CARDOSO, L. da S. P.; NEVES, F. Santos das. **Composição de farinha de clínquer Portland com incorporação de resíduos de mármore Bege Bahia e processo para produção do clínquer a partir da referida composição.** Depositante: Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial, Reveste Bege – Revestimentos em Bege Bahia LTDA e Inoquímica Indústria e Comércio LTDA. BR 10 2021 015192 7. Depósito: 02 ago. 2021

VIEIRA, L. B.; GHIRARDI, G. C.; VIANA, J. D.; CARDOSO, L. da S. P.; DIAS, C. Marcos R.. **Technological trends in the use of natural marble residue in the cement Portland production from prospecting in patent documents.** Revista Gestão Inovação e Tecnologias, v. 11, n. 4. p. 5671-5679, 2021. <https://doi.org/10.47059/revistageintec.v11i4.2597>.

Produções relacionadas

GHIRARDI, G. C.; ALMEIDA, E. dos S.; CARDOSO, L. da S. P.; VIEIRA, L. B. **Avaliação do uso de resíduos da indústria de rochas ornamentais em produtos de matriz cimentícia: uma revisão sistemática.** (Anais..., Ed.) V International Symposium on Innovation and Technology. Anais... Salvador: 2019.

GHIRARDI, G. C.; VIEIRA, L. B.; ALMEIDA, E. dos A.; CARDOSO, L. da S. P.; MARIANI, B. B.; **Pó de mármore Bege Bahia para argamassa autoadensável.** In: V Seminário de Avaliação de Pesquisa Científica e Tecnológica (SAPCT) e IV Workshop de Integração e Capacitação em Processamento de Alto Desempenho (ICPAD) - Centro Universitário SENAI CIMATEC, 2020. Disponível em: <<https://www.doity.com.br/anais/sapct-icpad-2020/trabalho/140927>>. Acesso em: 29/10/2021 às 22:12

COSTA, B. B.; SALES, I. M. R. R.; ROCHA, R. A. S.; VIEIRA, L. B. **Reaproveitamento de estoques remanescentes de mármore Bege Bahia para construção civil com agregação de valor.** In: V Seminário de Avaliação de Pesquisa Científica e Tecnológica (SAPCT) e IV Workshop de Integração e Capacitação em Processamento de Alto Desempenho (ICPAD) - Centro Universitário SENAI CIMATEC, 2020. Disponível em: <<https://www.doity.com.br/anais/sapct-icpad-2020/trabalho/140638>>. Acesso em: 29/10/2021 às 22:12

VIEIRA, L. B. **Configuração aplicada a/em mesa de centro: Mesa Djoser.** Titular: Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial. BR 302020000912-6. Depósito: 03 mar. 2020. Concessão: 16 de jun. 2020.

VIEIRA, L. B. **Configuração aplicada a/em mesa de centro:** Mesa Ventarola. Titular: Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial. BR 302020000908-8. Depósito: 03 mar. 2020. Concessão: 08 de set. 2020.

GHIRARDI, G. C.; VIEIRA, L. B.; MARIANI, B. B.; BARBOSA, J. D. V.; CARDOSO, L. da S. P.; ALMEIDA, E. dos S.; NEVES, F. S. das. **Composição de argamassa autoadensável e seu processo de produção.** Depositante: Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial. BR 10 2020 021719 4. Depósito: 23 out. 2020

GHIRARDI, G. C.; ALMEIDA, E. dos S.; CARDOSO, L. da S. P.; VIANA, J. D.; VIEIRA, L. B.; MARIANI, B. B.. **Utilização do resíduo de serragem de mármore bege bahia em argamassa autoadensável.** In: VI Seminário de Avaliação de Pesquisa Científica e Tecnológica (SAPCT) e V Workshop de Integração e Capacitação em Processamento de Alto Desempenho (ICPAD) - Centro Universitário SENAI CIMATEC, 2021.

VIEIRA, L. B.; MARIANI, B. B.; GHIRARDI, G. C.; COSTA, B. B.; SILVA, J. A. P. da; RIVETTI, M. L. S.; NEVES, F. S. das. **Composição de revestimento para paredes do tipo granilite e método de produção da dita composição.** Depositante: Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial. BR 10 2021 007001 3. Depósito: 13 abr. 2021

VIEIRA, L. B.; MARIANI, B. B.; GHIRARDI, G. C.; COSTA, B. B.; SILVA, J. A. P. da; RIVETTI, M. L. S.; NEVES, F. As. das. **Composição de concreto permeável e processo para produção da mesma.** Depositante: Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial. BR 10 2021 007005 6. Depósito: 13 abr. 2021