

CAPÍTULO 2

PROPRIEDADES REOLÓGICAS E HIDRATAÇÃO DE PASTAS DE CIMENTOS TERNÁRIOS CONTENDO RESÍDUOS DE MÁRMORE, PORCELANATO, BLOCO CERÂMICO E FOSFOGESSO

https://doi.org/10.22533/at.ed.8192108112

COSTA; ANA RITA DAMASCENO[1]; GONÇALVES; JARDEL PEREIRA[1].
[1]UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
E-MAIL DA AUTORA CORRESPONDENTE: RITA.DAMASCENO@UFBA.BR

RESUMO: Esse estudo avalia a influência da composição de cimentos ternários contendo resíduos sobre as suas propriedades reológicas e de hidratação. Como matérias-primas foram utilizados cimento Portland, fosfogesso e resíduos de mármore, porcelanato e bloco cerâmico. A área superficial específica das matérias-primas é o principal fator que governa o comportamento reológico das pastas. Seu incremento implica na redução da tensão de escoamento e viscosidade plástica. A variação da razão resíduo cerâmico/resíduo de mármore altera a cinética de hidratação nas primeiras 48 horas. As pastas são compostas principalmente por C-S-H, portlandita e etringita. Os resíduos cerâmicos, de mármore e fosfogesso podem ser utilizados como alternativas às matérias-primas naturais na produção de cimentos ternários.

PALAVRAS-CHAVES: Reologia, Hidratação, Resíduo cerâmico, Fosfogesso, Cimentos ternários.

ABSTRACT: This This study assesses the influence of the ternary cements composition containing waste materials on its rheological and hydration properties. As raw materials, Portland cement, phosphogypsum, and wastes of marble, clay brick, and clay tile were used. The raw materials specific area is the main factor that governs the pastes rheological behavior. Its increase implies a reduction of the yield stress and plastic viscosity. The variation of the ceramic waste/marble waste ratio changes the hydration kinetics in the first 48 hours. The pastes are mainly composed of C-S-H, portlandite, and ettringite. Ceramic, marble, and phosphogypsum wastes can be used as alternatives to natural raw materials in the production of ternary cements.

KEYWORDS: Rheology, Hydration, Ceramic waste, Phosphogypsum, Ternary cements.

1 | INTRODUÇÃO

A incorporação de materiais suplementares em cimentos alternativos tem um impacto significativo na fluidez de suas pastas, demandando um aumento do teor de água para atingir a mesma trabalhabilidade de misturas com cimento Portland convencional[(1)]. A trabalhabilidade dos cimentos ternários (CT) LC³ é governada pela argila calcinada, que retém a água reduzindo a interação efetiva entre a água e o aglomerante. O uso de calcário contendo quantidades ínfimas de componentes orgânicos aumenta significativamente a trabalhabilidade do sistema[(2)]. Ferreiro et al.[(3)] verificaram que argilas com relação molar SiO_2:Al_2O_3 equivalente a 1:1 aumentam a demanda de água nos CT quando comparadas às de relação 2:1 para alcançar uma

trabalhabilidade aceitável para a mesma dosagem de aditivo superplastificante.

A composição mineralógica das pastas de CT depende fundamentalmente da reatividade das argilas, teor de substituição, composição do cimento e idade[4]. O efeito da substituição parcial do Cimento Portland por argilas calcinadas altamente reativas na hidratação é uma combinação de um efeito filler, aumentando o grau de hidratação em idades precoces, e reação pozolânica das argilas calcinadas nas idades mais avançadas[5]. Argilas calcinadas favorecem a formação de fases do tipo hemi e monocarboaluminato e influenciam a microestrutura dos produtos de hidratação, aumentando o comprimento da cadeia C–A–S–H onde o alumínio passa a substituir o silício[5-6]. No entanto, não há estudos que demonstrem o efeito de matérias-primas residuais como alternativa a fontes naturais em sistemas ternários como o LC^3.

Dessa forma, o objetivo do presente estudo é avaliar a influência da composição de cimentos ternários contendo resíduos sobre as suas propriedades reológicas e de hidratação. Para tanto, foram produzidas amostras ternárias contendo cimento Portland, resíduo de porcelanato ou de bloco cerâmico, resíduo de mármore e fosfogesso. A análise tem como foco a variação tanto da fonte de argila calcinada (RP ou RBC), como a aplicação de diferentes razões resíduo cerâmico/resíduo de mármore.

2 | EQUAÇÕES, MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

As matérias-primas utilizadas nesse estudo foram cimento Portland tipo V de alta resistência inicial (CP), quartzo (Q), fosfogesso (FG) e resíduos de mármore (RM), bloco cerâmico (RBC) e porcelanato (RP). O RCB foi material descartado de uma fábrica de blocos cerâmicos vermelhos, o RP foi de uma distribuidora de peças para revestimento de piso. A amostra foi de um único lote e modelo de placa de porcelanato esmaltado. O RM foi do tipo Bege Bahia, subproduto obtido em empresa de corte e fabricação de peças ornamentais. O fosfogesso foi um resíduo da produção de ácido fosfórico em uma indústria de fertilizantes. Os resíduos foram beneficiados por moagem em laboratório. As propriedades físicas das matérias primas são apresentadas na Tabela 1.

Propriedade	CP	RBC	RP	RM	FG
Massa específica (kg m^{-3})	3272	2814	2601	2781	2438
Área superficial específica BET (m^2 kg^{-1})	1301	9395	4540	9681	5119
D_{10} (µm)	1,87	0,77	0,83	0,73	1,37
D_{50} (µm)	11,6	3,14	3,14	3,69	7,98
D_{90} (µm)	34,08	10,20	8,61	15,33	32,05

Tabela 1 – Propriedades físicas das matérias-primas após o beneficiamento.

2.2 Produção e cura

A composição padrão do cimento LC^3 é de 50% de clínquer, 30% de argila calcinada, 15% de calcário e 5% de gipsita[7-9]. O teor de 0,72% de sulfato de cálcio

($CaSO_4$) do cimento (que produz 0,91% de gipsita quando em contato com a água) foi corrigido para manter o teor da fonte de $CaSO_4$ em 5%. Dois cimentos ternários foram produzidos com a dosagem padrão (Tabela 3) substituindo a argila calcinada por RBC (CT.RBC) e por RP (CT.RP). Foram produzidas duas amostras de referência. A primeira contendo o CP puro. A fim de avaliar a contribuição do efeito filler, foi determinada uma segunda amostra de referência (CP.Q) contendo quartzo como material inerte em igual teor ao dos MCSs no cimento ternário (resíduo cerâmico + RM).

Amostra	CP	RBC	RP	RM	Q	FG
CT.RBC	50,36	30,00	-	15,00	-	4,64
$CT.RBC_{II}$	50,36	35,17	-	9,83	-	4,64
CT.RP	50,36	-	30,00	15,00	-	4,64
$CT.RP_{II}$	50,36	-	39,36	5,64	-	4,64
CP.Q	50,36	-	-	-	45,00	4,64
CP	100	-	-	-	-	-

Tabela 3 – Composição dos cimentos ternários e amostras de referência (%).

O efeito da razão resíduo cerâmico/RM foi analisado para os CTs considerando a razão $CaCO_3/Al_2O_3$ não cristalino entre as matérias-primas. As frações mássicas de RBC ou RP para RM foram ajustadas, de modo que as razões molares de Al_2O_3 e $CaCO_3$ na fase amorfa de cada material permanecessem equivalentes a 1:1. A composição das amostras foi determinada usando o teor de $CaCO_3$ de 70,97% para o RM e um teor de alumina não cristalina dos resíduos de argila de 19,83% para o RBC e 10,17% para o RP. Portanto, a razão RBC/RM foi de 3,6 na primeira amostra ($CT.RBC_{II}$) e a razão RP/RM foi de 7,0 na segunda amostra ($CT.RP_{II}$). A mistura foi realizada com 500 g de material anidro e 275 g de água (a/c = 0,55). As amostras foram desmoldadas após 24 h da produção, em seguida submetidas à cura submersa em água sem aditivos e em ambiente com temperatura de 20 °C.

2.3 Mini-abatimento

O ensaio de mini-abatimento foi aplicado para estudar o efeito da composição dos cimentos ternários nas propriedades reológicas das pastas ao longo do tempo. O diâmetro de espalhamento foi registrado após a retirada do cone nos tempos de 5, 15 e 30 minutos após o primeiro contato do cimento com a água, permitindo avaliar a perda de abertura ao longo do tempo.

2.4 Reometria rotacional

Para analisar comparativamente os parâmetros reológicos das pastas dos cimentos ternários produzidos e composições de referência, foram realizados ensaios no viscosímetro modelo 3530 da *Chandler Engineering* de cilindros coaxiais, de acordo com a norma ABNT NBR 9831.

2.5 Calorimetria isotérmica

A calorimetria isotérmica foi realizada para avaliar a influência da composição na cinética de hidratação das pastas de cimentos ternários a 20 °C e durante as primeiras 72 h. Para tanto, foi utilizado um calorímetro isotérmico TAM Air de oito canais (*TA Instruments*).

2.6 Difração de raios X (DRX) e análise quantitativa pelo método de Rietveld

O DRX foi aplicado para identificar a composição mineralógica das pastas de cimentos ternários após 1, 3, 7, 28 e 91 dias de hidratação. As amostras foram analisadas em um difratômetro D8 Advance (Bruker AXS) (raio de 280 mm) com radiação Cu Kα (λ = 0,154 nm) a 21 °C. Foi aplicada a análise quantitativa pelo método de Rietveld utilizando-se o software GSAS II versão 3913, conforme metodologia descrita por Costa et al.[10].

3 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Influência da composição nas propriedades reológicas dos cimentos ternários

As pastas de CT indicaram maior conservação do espalhamento ao longo do tempo (Figura 1), tendo uma reduzida variação (≤ 23%) do espalhamento entre a medida inicial e a realizada aos 30 min. Tal comportamento foi ainda mais acentuado na pasta com RP (≤ 9%). As amostras com RP apresentaram diâmetros semelhantes independente da proporção resíduo cerâmico : mármore aplicada. As pastas de CT de modo geral indicaram espalhamentos menores quando comparadas ao PC, em média 13% menores para as CT.RP e 28% para as CT.RBC. Tal efeito pode estar relacionado à maior área superficial específica dos MCS.

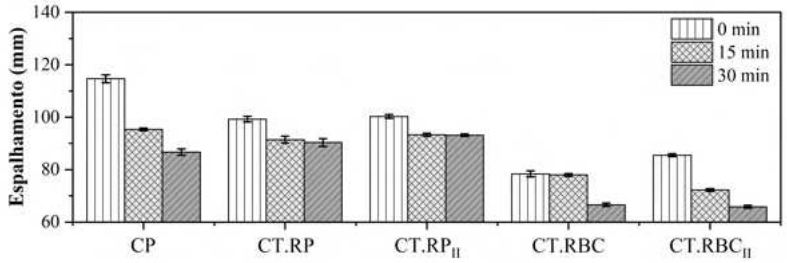

Figura 1 – Diâmetro de espalhamento das pastas ao longo do tempo.

A Figura 2 apresenta os parâmetros reológicos obtidos aplicando o modelo de Bingham para regressão das curvas de fluxo de cada pasta. As amostras com RBC apresentaram maiores tensões de escoamento. Tal efeito pode ser explicado pela elevada superfície específica do resíduo (cerca de duas vezes maior que a do RP), que aumenta a quantidade de água aderida aos grãos e reduz a água livre que aprimoraria o fluxo da mistura. Fazendo um comparativo entre os métodos de dosagem, é possível

observar que a dosagem convencional levou a maiores tensões de escoamento. Tal desempenho é justificado pela redução do teor de RM, uma vez que este apresenta a maior superfície específica. Quanto às viscosidades plásticas, de modo geral os valores seguem a mesma tendência das tensões de escoamento. A amostra CP.Q apresentou viscosidade intermediária às de CP e CT.

A diferença entre os valores de gel inicial e final indica a estabilidade das tensões de escoamento da pasta ao longo do tempo. As pastas CT apresentaram valores maiores quando comparadas às referências pastas PC, evidenciando a influência dos MCS sobre os parâmetros reológicos. As variações entre gel inicial e final foram maiores para as pastas com RP.

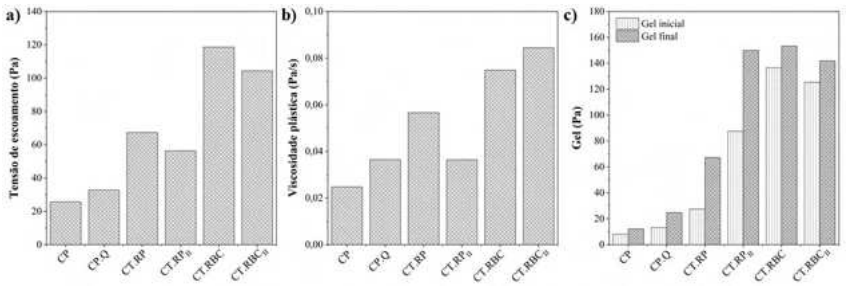

Figura 2 – Tensão de escoamento (a), viscosidade plástica (b) e força gel (c) das pastas cimentícias.

A propriedade física determinante sobre as propriedades reológicas das pastas é a área superficial específica[11]. Um incremento em seu valor tem como consequência um aumento do percentual de água aderida à superfície dos grãos e a redução da água livre, dificultando assim o fluxo da mistura. Tal relação é evidenciada na Figura 3. Foram atribuídos às pastas valores de área superficial específica média dos cimentos. Estes, foram calculados de acordo com a média ponderada das superfícies específicas individuais e os teores de cada matéria-prima na matriz.

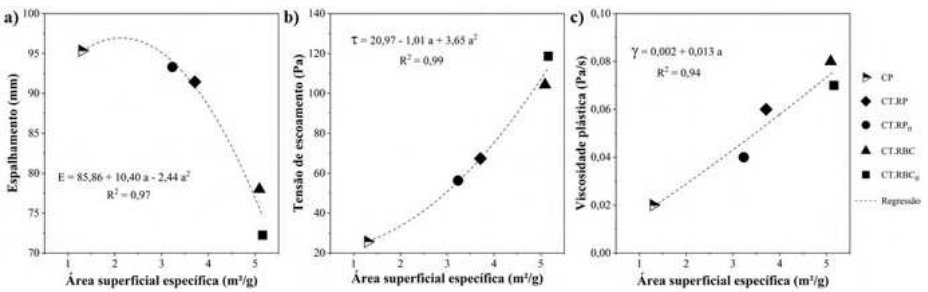

Figura 3 – Correlação entre as propriedades reológicas e a área superficial específica dos cimentos.

Os resultados sugerem uma correlação direta entre a redução do diâmetro de espalhamento e o incremento da área. Em razão das propriedades físicas das matérias-

primas, as pastas com RBC apresentaram menor trabalhabilidade. É possível observar uma correlação entre a área superficial e a tensão de escoamento e viscosidade plástica. A pasta de referência PC apresenta os maiores espalhamentos, menor tensão de escoamento, viscosidade plástica e gel inicial e final. O incremento de MCS nas pastas de CT aumenta a superfície específica e tem como consequência o comportamento inverso ao da pasta PC. Desempenho semelhante foi verificado por Favier et al.[2], Ferreiro et al.[3] e Perez et al.[12].

3.2 Influência da composição na hidratação dos cimentos ternários

Durante as reações iniciais as amostras de CT apresentam fluxo de calor maiores quando comparadas às referências (Figura 4). Tal efeito pode ser justificado pelo maior teor de íons Ca^{2+} oriundos das matérias-primas suplementares. O pico principal de hidratação ocorre por volta de 10 h após o início do ensaio e é atribuído à formação de silicato de cálcio hidratado, hidróxido de cálcio e etringita. A diferença entre o fluxo de calor das pastas PC e PC.Q indica a contribuição associada ao efeito filler.

As amostras CT apresentaram fluxo máximo de calor superiores ao da referência, indicando uma contribuição no processo de hidratação além do efeito filler. Deve se considerar, no entanto, que a contribuição da pasta com RP foi mínima e pode estar associada ao melhor empacotamento das partículas do cimento. O incremento do pico principal de hidratação está relacionado à maior formação de CH, C-S-H e etringita, sendo maior para o RBC, seguida das pastas com RP.

A evolução do calor acumulado é apresentada na Figura 4c. A alteração na composição dos MCS diferencia as curvas desde os minutos iniciais da hidratação. O calor total na reação de hidratação das amostras com RBC pouco variou entre as diferentes dosagens desse resíduo. Os dados sugerem que a alteração da proporção alumina : carbonato de cálcio não influenciou na cinética de hidratação entre 48 e 72 h. Por outro lado, as amostras com RP em 72 horas apresentaram calor acumulado cerca de 10% maior para a pasta $CT.RP_{II}$. Tal efeito pode estar associado à conversão da etringita em AFm nas últimas horas, como pode ser observado por um leve pico presente na curva de fluxo de calor.

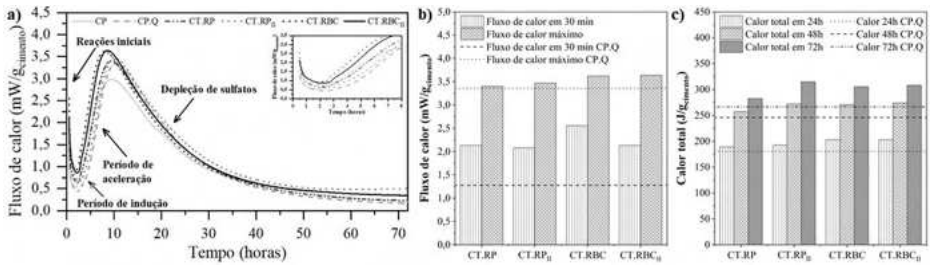

Figura 4 – Evolução do fluxo de calor (a), fluxo (b) e calor total (c) durante a hidratação das pastas.

A análise da calorimetria indica que as pastas de CT apresentaram formação de C-S-H e etringita um pouco maior no pico principal de hidratação. O incremento do fluxo de calor foi de no máximo 0,5 mW/g de cimento, sendo atribuído ao efeito de

nucleação gerado pela presença das partículas de menor dimensão. As amostras com RBC apresentaram maior taxa de hidratação quando comparada às de RP. As formulações com a dosagem não convencional (CT.RBC$_{II}$ e CT.RP$_{II}$) apresentaram uma diferença sutil (< 1,6%) nos dados de calor, não sendo o suficiente para confirmar uma contribuição além da justificada pelo melhor empacotamento das partículas.

A quantificação das principais fases da composição mineralógica das pastas determinada pelo método de Rietveld é apresentada na Figura 5. Para a pasta CP observa-se um aumento do teor de portlandita e etringita, bem como de fases não cristalinas. A principal fase amorfa identificada em pastas é o C-S-H. Tal desempenho é característico de cimentos de alta resistência inicial, que apresentam grande parte da formação de C-S-H nos primeiros dias de hidratação[13].

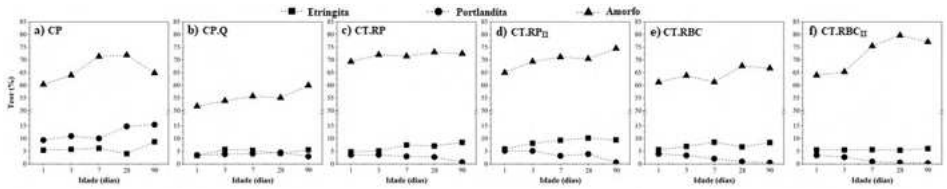

Figura 5 – Principais fases da composição mineralógica das pastas ao longo do tempo.

Para as pastas de CT observa-se um crescimento constante do teor de etringita associado ao aumento do teor de portlandita até os 7 dias, seguido de um decréscimo. Esse comportamento é atribuído ao consumo do hidróxido de cálcio na reação pozolânica e entre as pastas com RP é mais expressivo na CT.RP e nas com RBC é mais evidente na CT.RBC$_{II}$. Isso indica que a modificação da razão alumina : carbonato de cálcio foi vantajosa apenas para o RBC.

Para a pasta com quartzo (CP.Q), observa-se que o teor de portlandita e fases não cristalinas é crescente e está de acordo com o comportamento verificado na pasta de cimento sem substituições. O teor de portlandita aos 28 dias (4,54%) é expressivamente superior ao das pastas CT.RP (2,73%), CT.RP$_{II}$ (3,88%), CT.RBC (0,93%) e CT.RBC$_{II}$ (0,51%), indicando uma contribuição pozolânica dos MCS além do efeito filler.

4 | CONCLUSÕES

Com base nos resultados, as seguintes conclusões podem ser definidas:

A área superficial específica das matérias-primas é o principal fator que governa o desempenho reológico das pastas de cimentos ternários. Um incremento nessa propriedade física implica na redução da tensão de escoamento e viscosidade plástica, por outro lado o inverso é observado para o diâmetro de espalhamento.

As formulações de CT apresentaram uma diferença sutil nos dados de calor até as 72 h, não sendo o suficiente para confirmar uma contribuição além da justificada pelo melhor efeito de nucleação das partículas até esse tempo de hidratação.

A avaliação quantitativa sugere a ocorrência de reação pozolânica nas pastas a

partir dos 7 dias de hidratação.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado da Bahia (FAPESB, Bolsa nº 0289/2020) pelo apoio financeiro e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa de produtividade em pesquisa. Esse trabalho também foi patrocinado pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES, Bolsa nº 88887.124147/2014-00) em uma parceria entre a UFBA, UFRGS e UNICAMP pelo Programa Nacional de Cooperação Acadêmica (PROCAD).

REFERÊNCIAS

1. ZHANG, L. *et al.* Effect of polycarboxylate ether comb-type polymer on viscosity and interfacial properties of kaolinite clay suspensions. **Journal of Colloid and Interface Science,** v. 378, n. 1, p. 222-231, 2012.

2. FAVIER, A. *et al.* The Effect of Limestone on the Performance of Ternary Blended Cement LC3: Limestone, Calcined Clays and Cement. In: **Calcined Clays for Sustainable Concrete.** Springer, Dordrecht, p. 170-175, 2018.

3. FERREIRO, S. *et al.* Influence of Clay Type on Performance of Calcined Clay–Limestone Portland Cements. In: **Calcined Clays for Sustainable Concrete.** Springer, Dordrecht, p. 176-182, 2018.

4. TIRONI, A. *et al.* Kaolinitic calcined clays–Portland cement system: Hydration and properties. **Construction and Building Materials,** v. 64, p. 215-221, 2014.

5. ALUJAS, A. *et al.* Pozzolanic reactivity of low grade kaolinitic clays: Influence of calcination temperature and impact of calcination products on OPC hydration. **Applied Clay Science,** v. 108, p. 94-101, 2015.

6. PUERTA-FALLA, G. *et al.* Elucidating the role of the aluminous source on limestone reactivity in cementitious materials. **Journal of the American Ceramic Society,** v. 98, n. 12, p. 4076-4089, 2015.

7. ANTONI, M. *et al.* Cement substitution by a combination of metakaolin and limestone. **Cement and Concrete Research,** v. 42, n. 12, p. 1579-1589, 2012.

8. DHANDAPANI, Y.; SANTHANAM, M. Assessment of pore structure evolution in the limestone calcined clay cementitious system and its implications for performance. **Cement and Concrete Composites,** v. 84, p. 36-47, 2017.

9. MARAGHECHI, H. et al. Performance of Limestone Calcined Clay Cement (LC^3) with various kaolinite contents with respect to chloride transport. **Materials and Structures,** v. 51, n. 5, p. 1-17, 2018.

10. COSTA, A. R. D. et al. Hydration of sustainable ternary cements containing phosphogypsum. **Sustainable Materials and Technologies,** p. e00280, 2021.

11. CLAISSE, P. A. et al. Workability of cement pastes. **ACI Materials Journal - American Concrete Institute,** v. 98, n. 6, p. 476-482, 2001.

12. PEREZ, A. et al. Influence of the Manufacturing Process on the Performance of Low Clinker, Calcined Clay-Limestone Portland Cement. In: **Calcined Clays for Sustainable Concrete.** Springer, Dordrecht, p. 283-289, 2015.

13. MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. **Concreto – Microestrutura, Propriedades e Materiais.** 3ª edição. São Paulo: Pini. 673 p, 2008.