ENARC
FOZ DO IGUAÇU-2023

UTILIZAÇÃO DO TESTE RÁPIDO (R^3) PARA AVALIAÇÃO DA REATIVIDADE POZOLÂNICA DO RESÍDUO DE BLOCO CERÂMICO COMO MATERIAL CIMENTÍCIO SUPLEMENTAR

Use of the rapid test (R^3) to evaluate the pozzolanic reactivity of clay brick waste as supplementary cementitious material

Roberta de Souza da Paixão
Universidade Federal da Bahia | Salvador, Bahia | robertapaixao@ufba.br

Vinícius Santos de Carvalho
Universidade Federal da Bahia | Salvador, Bahia | carvalho.vinicius@ufba.br

Luanne Bastos de Britto Barbosa
Universidade Federal da Bahia | Salvador, Bahia | luanneb@ufba.br

Ana Rita Damasceno Costa
Universidade Federal da Bahia | Salvador, Bahia | rita.damasceno@ufba.br

Jardel Pereira Gonçalves
Universidade Federal da Bahia | Salvador, Bahia | jardelpg@ufba.br

Resumo

A utilização de MCS alternativos como o Resíduo de Bloco Cerâmico (RBC) requer que o beneficiamento seja orientado pela reatividade do material. Nesse sentido, este estudo avaliou a influência do tamanho das partículas do RBC sobre a reatividade pozolânica. O RBC com cinco diferentes granulometrias foi comparado ao metacaulim, argila natural e resíduo de porcelanato (RP). A pozolanicidade foi avaliada pelo teste R^3 aplicando calorimetria isotérmica e quantificação do teor de água combinada, além da resistência à compressão axial e DRX/Rietveld das pastas de cimentos compostos tipo CPII-Z e CPIV. A diminuição do diâmetro $D_{90\%}$ do RBC de 33 para 11 µm aprimorou a reatividade pozolânica em 50%. Para diâmetro $D_{90\%}$ abaixo de 11 µm, o incremento da reatividade (<2%) pode não compensar os custos associados ao prolongamento da moagem. Os resultados evidenciaram a importância do beneficiamento orientado pela reatividade, otimizando o potencial de reciclagem do RBC em cimentos compostos.

Palavras-chave: Resíduo cerâmico; Materiais cimentícios suplementares; Reatividade pozolânica; Cimentos compostos.

ABSTRACT

The use of alternative SCM, including Waste of Clay Brick (WCB), requires processing guided based on the reactivity of the material. In this sense, this study evaluated the influence of WCB particle size on pozzolanic reactivity. WCB with five different granulometry was compared to metakaolin, natural clay, and wastes of clay tiles (WCT). The pozzolanicity was evaluated by the R^3 test applying isothermal calorimetry and quantifying the combined water content, in addition to the compressive strength and XRD/Rietveld of blended cement pastes type CPII-Z and CPIV. Decreasing the $D_{90\%}$ diameter of the WCB from 33 to 11 µm improved the pozzolanic reactivity by 50%. For $D_{90\%}$ diameter below 11 µm, the increase in reactivity (<2%) may not compensate for the costs associated with prolonged milling. The results showed the importance of reactivity-oriented processing, optimizing the recycling potential of WCB in blended cements.

Keywords: Ceramic waste; Supplementary cementitious materials; Pozzolanic reactivity; Blended cements.

1 INTRODUÇÃO

O uso de materiais cimentícios suplementares (MCS) aprimora a sustentabilidade do cimento, uma vez que reduz o consumo do clínquer, material processado em elevadas temperaturas (~1450 °C) e com emissão de CO_2 derivada da decomposição do calcário e queima de combustíveis nos fornos (BLACK, 2016). O resíduo de bloco cerâmico (RBC) finamente moído já foi reportado como MCS alternativo em investigações anteriores (COSTA; GONÇALVES, 2021; TOLEDO FILHO *et al.*, 2009; ZHAO *et al.*, 2020, 2022). A produção brasileira de blocos cerâmicos corresponde a aproximadamente 4,7 bilhões de unidades/ano e estima-se que 30% da produção seja descartada com resíduos de demolição ou em aterros sanitários (AWOYERA *et al.*, 2018; CHANG *et al.*, 2023; CHERENE *et al.*, 2023; IBGE, 2020).

As propriedades pozolânicas do RBC são atribuídas aos argilominerais ativados durante o tratamento térmico na produção dos blocos, promovendo características semelhantes às de argilas calcinadas (GONÇALVES *et al.,* 2007; HE *et al.*, 2021). A ativação térmica das argilas aprimora a reação com o hidróxido de cálcio no cimento, no entanto, a granulometria do material também é um fator crucial na determinação da reatividade pozolânica do MCS (NAVRÁTILOVÁ; ROVNANÍKOVÁ, 2016).

Embora estudos prévios tenham explorado a otimização da moagem de matérias-primas alternativas considerando as propriedades físicas do material (BENEZET; BENHASSAINE, 2009; COSTA; GONÇALVES, 2022), o beneficiamento pode ser aprimorado através de investigações adicionais utilizando a reatividade pozolânica como critério de decisão. Nesse sentido, a aplicação de métodos acelerados pode otimizar a definição da condição ótima de moagem, reduzindo o consumo de recursos e ampliando o potencial de produção de materiais sustentáveis contendo resíduos industriais.

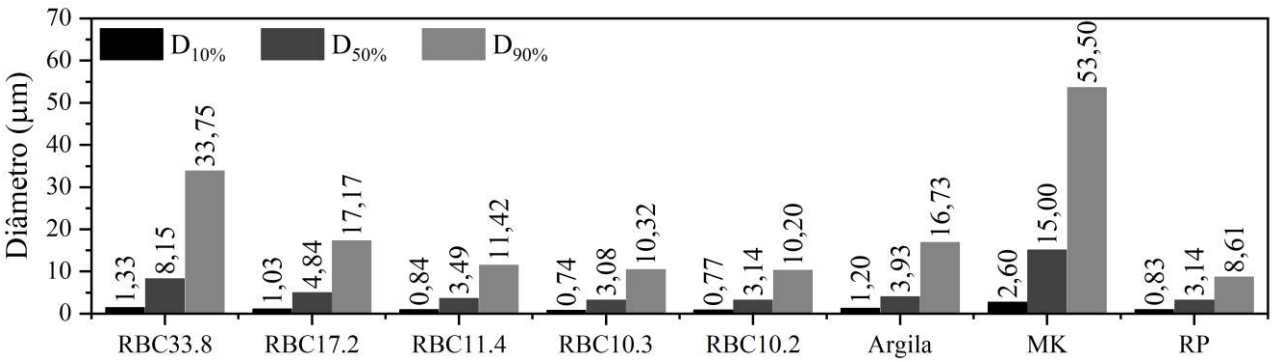
Nesse contexto, o presente trabalho tem como objetivo avaliar os efeitos da granulometria sobre a reatividade pozolânica do RBC utilizado como MCS. O estudo foi dividido em duas etapas. A primeira consistiu em um método de ensaio rápido (Teste R^3) e a segunda utilizou o método convencional (resistência à compressão e DRX/Rietveld) aplicado a dois tipos de cimentos compostos.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 MATERIAIS

Os materiais empregados no presente trabalho foram resíduos de bloco cerâmico (RBC) e de porcelanato (RP), metacaulim (MK), argila natural e cimento Portland de alta resistência inicial (CPV-ARI). O RBC foi obtido do descarte de uma fábrica de blocos cerâmicos vermelhos, em Alagoinhas/BA. O RP foi oriundo de uma distribuidora de revestimentos de piso do tipo porcelanato esmaltado, localizada em Salvador/BA. O MK e o cimento Portland tipo CPV-ARI foram adquiridos de fornecedores da região de Salvador/BA e a argila natural foi proveniente da moagem em moinho planetário de bolas PM 10 (Retsch) a uma velocidade de rotação de 2 rpm por 2 minutos, conforme procedimento detalhado em investigações anteriores (COSTA; GONÇALVES, 2022; DE OLIVEIRA *et al.*, 2022). A Figura 1 apresenta os diâmetros $D_{10\%}$, $D_{50\%}$ e $D_{90\%}$ dos materiais obtidos por difração a laser.

Figura 1: Diâmetros $D_{10\%}$, $D_{50\%}$ e $D_{90\%}$ das partículas de MCS.



2.3 TESTE R^3

O teste R^3 (*rapid, relevant and reliable*) é uma nova abordagem de teste rápido, relevante e confiável (AVET *et al.*, 2016), utilizado para avaliar a reatividade pozolânica de MCS. A mistura para o teste R^3 foi composta por 10 g de MCS, 30 g de $Ca(OH)_2$, 5 g de $CaCO_3$ e 54 g de solução alcalina. As pastas foram avaliadas por calorimetria isotérmica no equipamento TAM Air (TA Instruments) durante 24 horas a 40 °C e quantificação do teor de água combinada, seguindo a ASTM 1897-20 (ASTM, 2020).

2.4 PRODUÇÃO DOS CIMENTOS COMPOSTOS E CURA

Para avaliar o potencial desenvolvimento de cimentos compostos comerciais contendo pozolanas, foram produzidos cimentos Portland tipo CPII-Z e CPIV, conforme a NBR 16697 - Cimento Portland - Requisitos (ABNT, 2018). O CPII-Z foi produzido a partir da combinação de 86% de CPV-ARI e 14% de MCS. Para o CPIV, foi utilizado 50% de CPV-ARI e 50% de MCS. As pastas foram produzidas a partir da mistura de 60 g de cimento composto e 33 g de água deionizada, utilizando um misturador modelo Hamilton - Beach (GM20). As amostras foram moldadas em corpos de prova cilíndricos de dimensões reduzidas (2 x 4 cm) e submetidas à cura submersa em água saturada com $Ca(OH)_2$ a partir de 24 horas.

2.5 RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO AXIAL

As amostras foram analisadas aos 28 dias em uma prensa modelo HD-20T (Contenco), aplicando-se uma taxa de carregamento de 1 mm/min.

2.6 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX) E QUANTIFICAÇÃO PELO MÉTODO DE RIETVELD

A composição mineralógica das pastas foi identificada por DRX/Rietveld em um difratômetro D8 Advance (Bruker) com passo de 0,02 °/s entre 5 e 45° (2θ). A quantificação das fases foi determinada pelo método de Rietveld utilizando software GSAS II, conforme metodologia descrita em investigação prévia (COSTA *et al.,* 2021).

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

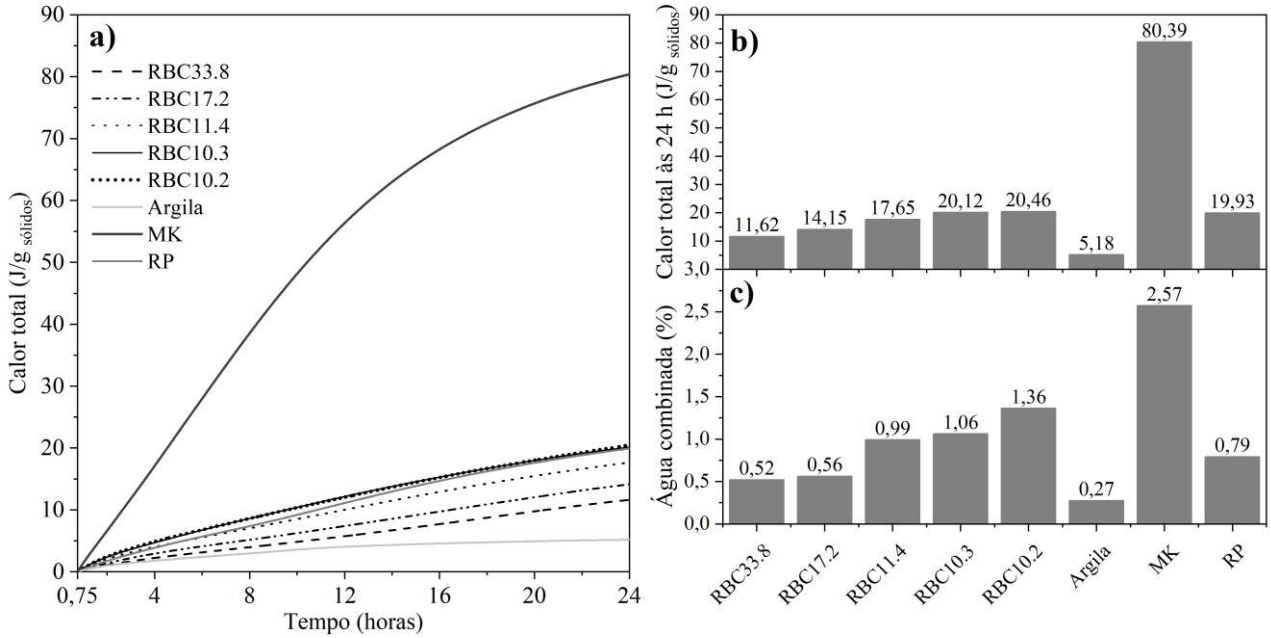
3.1 REATIVIDADE POZOLÂNICA PELO TESTE R^3

A Figura 2 apresenta os resultados de caracterização das misturas pelo teste R^3. As amostras contendo RBC foram nomeadas de acordo com o diâmetro $D_{90\%}$ quantificado por difração a laser. A evolução do calor total acumulado evidencia a elevada reatividade do MK dentre todas as amostras, desde os primeiros minutos de ensaio (Figura 2a), atingindo 80 J/$g_{sólidos}$ após 24 horas de reação (Figura 2b). Esse comportamento é proveniente da desidroxilação e desarranjo da estrutura cristalina de argilas cauliníticas, resultando em um material amorfo e altamente reativo (SABIR; WILD; BAI, 2001). O calor total atingido é comparável com o de MK analisados em investigações anteriores (70 a 125 J/$g_{sólidos}$) com sistemas contendo entre 40 e 50% de metacaulinita (AVET *et al.*, 2016; LI; LEI; PLANK, 2022). Por outro lado, a argila natural apresentou reduzida reatividade pozolânica, indicando a menor taxa de calor liberado ao longo das 24 horas e atingindo 5,18 J/$g_{sólidos}$ ao fim do experimento. Argilas naturais são reconhecidamente pouco reativas e suas propriedades pozolânicas em geral são ampliadas por métodos de ativação térmica (calcinação) ou mecânica (mecanoquímica) (ILIĆ *et al.*, 2016; TOLE *et al.*, 2022).

Os resultados evidenciaram que a diminuição do tamanho das partículas do RBC aprimorou a reatividade pozolânica do material até certa medida. Para amostras com $D_{90\%}$ abaixo de 11 µm (RBC10.3 e RBC10.2), o calor total liberado após 24 horas tende a estabilizar com variação menor que 2%. Nesse sentido, o incremento na reatividade pozolânica do material pode não compensar os custos associados ao prolongamento da moagem (dobro do tempo). O aumento da reatividade associado à diminuição do tamanho das partículas é atribuído ao incremento da área superficial específica, que aprimora a interação entre o hidróxido de cálcio e os argilominerais, otimizando a reação pozolânica (RAMANATHAN; TUEN; SURANENI, 2022). Os RBC com D_{90}% menor ou igual a 11 µm (RBC10.3 e RBC10.2) atingiram reatividade equiparáveis às de argilas calcinadas com até 17% de caulinita (<28 J/$g_{sólidos}$) e da cinza de bagaço de cana (~23 J/$g_{sólidos}$) (AVET *et al.*, 2016; BASTO; LIMA; MELO NETO, 2023). O RP apresentou reatividade intermediária, sendo compatível ao da amostra RBC10.3. Isso indica que, embora os materiais sejam fabricados em diferentes temperaturas, o teste rápido R^3 sugere que a reatividade pozolânica entre essas amostras são semelhantes. No entanto, deve-se considerar que o teste R^3 realizado por 24 horas a 40 °C possui limitações para argilas de baixo grau, uma

vez que a reação pozolânica nesses sistemas ocorre de forma gradativa, demandando um prolongamento do tempo de ensaio para idealmente 7 dias (ASTM, 2020; AVET *et al.*, 2016).

Figura 2: Caracterização das misturas para o teste R³. (a) Evolução do calor acumulado ao longo da reação (40 °C), (b) Calor total após 24 horas e (c) Perda de massa associada à água combinada.

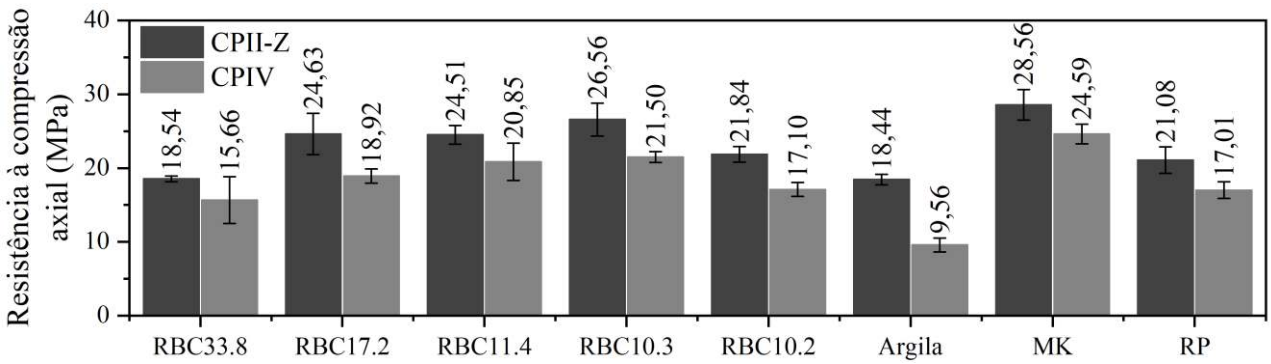


A quantificação do teor de água combinada (Figura 2c) das misturas para o teste R³ apresentou tendência semelhante à do calor total liberado após 24 horas de reação (Figura 2b). Essa correlação ocorre porque a água combinada quantificada é atribuída à desidratação das fases de C-S-H, etringita, C-A-S-H e carboaluminatos, que são formadas por reações exotérmicas do MCS com o $Ca(OH)_2$, resultando na curva de calor típica obtida pela calorimetria isotérmica (COSTA *et al.*, 2021; RAMANATHAN; TUEN; SURANENI, 2022). Nesse sentido, a quantificação do teor de água combinada nas misturas para teste R³ é uma técnica complementar para estimativa da reatividade pozolânica de matérias-primas alternativas.

3.2 REATIVIDADE POZOLÂNICA EM CIMENTOS COMPOSTOS

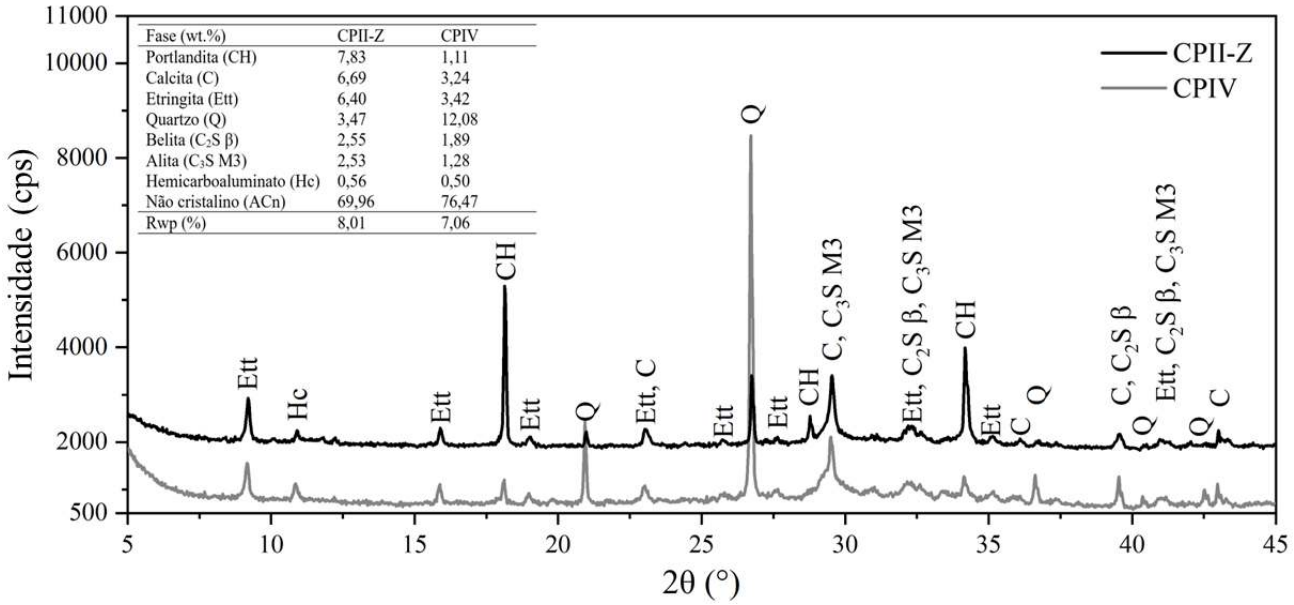
A Figura 3 apresenta os resultados da resistência à compressão axial das pastas de cimentos compostos aos 28 dias de cura. As amostras indicam tendência semelhante ao observado no teste R³, com o MK e a argila respectivamente associados aos limites superior e inferior de reatividade pozolânica. A resistência à compressão dos cimentos compostos contendo RBC foi aumentada à medida em que o diâmetro $D_{90\%}$ foi reduzido, no entanto, os valores tenderam a se estabilizar quando o $D_{90\%}$ foi menor que 11 µm (RBC10.3 e RBC10.2). É notável que, embora os resultados do método rápido e convencional apresentem tendência semelhante, a proporcionalidade entre as amostras difere para cada técnica. Se por um lado, o RBC11.4 apresentou 22% do calor total do sistema MK, para a resistência à compressão essa razão foi de 86% (CPII-Z) e 85% (CPIV). Isso indica que outros fatores podem influenciar a reatividade do MCS em função da técnica aplicada.

Figura 3: Resistência à compressão axial das pastas de cimentos compostos aos 28 dias.



Os cimentos compostos tipo CPII-Z apresentaram valores de resistência à compressão superiores ao do CPIV, uma vez que o teor de MCS nesses sistemas (14%) é inferior ao do CPIV (50%). Essa diferença no grau de substituição promoveu uma diminuição de cerca de 20% na resistência à compressão, exceto no cimento contendo argila natural. Nessa pasta, a variação atingiu 47% e pode estar relacionada à otimização da proporção de Al_2O_3 não cristalino e $CaCO_3$, responsáveis pela formação de carboaluminatos e aprimoramento da resistência à compressão (ZUNINO; SCRIVENER, 2021). A composição mineralógica das pastas de cimentos compostos contendo RBC11.4 (Figura 4) corroborou as etapas anteriores, indicando formação de hemicarboaluminato como produto da hidratação e elevado teor de fases não cristalinas, correspondentes à presença de C-S-H e compostos amorfos derivados do MCS adicionado.

Figura 4: Difratometria de raios x (DRX) das pastas de cimentos compostos contendo RBC 11.4 aos 28 dias.



4 CONCLUSÕES

A diminuição do diâmetro das partículas do RBC aprimorou a reatividade pozolânica principalmente para os sistemas com $D_{90\%}$ maior ou igual a 11 µm, atingindo uma faixa limite de reatividade para o MCS. Tem-se que o MK e a argila natural apresentaram limites de reatividade superior e inferior, respectivamente, em relação ao RBC.

As pastas de cimentos compostos contendo RBC apresentaram aumento da resistência à compressão à medida em que o diâmetro $D_{90\%}$ foi reduzido. Entretanto, os valores estabilizaram-se quando o $D_{90\%}$ foi menor que 11 µm.

A avaliação da reatividade dos materiais pelo método rápido (teste R^3) corroborou os resultados identificados pelo método convencional na matriz cimentícia (resistência à compressão axial e DRX/Rietveld).

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES, Bolsas nº 88887.831927/2023-00, 88887.832128/2023-00 e 88887.608021/2021-00) e 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.

REFERÊNCIAS

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 16697 -** Cimento Portland - Requisitos. 2018.

ASTM. American Society for Testing and Materials. **C1897 -** Standard test methods for measuring the reactivity of supplementary cementitious materials by isothermal calorimetry and bound water measurements. West Conshohocken: 2020. Disponível em: https://doi.org/10.1520/C1897-20

AVET, F.; SNELLINGS, R.; ALUJAS DIAZ, A.; BEN HAHA, M.; SCRIVENER, K. Development of a new rapid, relevant and reliable (R3) test method to evaluate the pozzolanic reactivity of calcined kaolinitic clays. **Cement and Concrete Research**, v. 85, p. 1–11, 2016. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2016.02.015

AWOYERA, P. O.; NDAMBUKI, J. M.; AKINMUSURU, J. O.; OMOLE, D. O. Characterization of ceramic waste aggregate concrete. **HBRC Journal**, v. 14, n. 3, p. 282–287, 2018. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.hbrcj.2016.11.003

BASTO, P. de A.; DE LIMA, V. E.; DE MELO NETO, A. Capability of R3 test to evaluate pozzolanicity of ground raw and calcined sugarcane bagasse ashes. **Materials Today: Proceedings**, 2023. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.04.048

BENEZET, J. C.; BENHASSAINE, A. Contribution of different granulometric populations to powder reactivity. **Particuology**, v. 7, n. 1, p. 39–44, 2009. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.partic.2008.07.023

BLACK, L. Low clinker cement as a sustainable construction material. In: **Sustainability of Construction Materials**. Elsevier, 2016. p. 415–457. Disponível em: https://doi.org/10.1016/b978-0-08-100370-1.00017-2

CHANG, Q.; LIU, L.; FAROOQI, M. U.; THOMAS, B.; ÖZKILIÇ, Y. O. Data-driven based estimation of waste-derived ceramic concrete from experimental results with its environmental assessment. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 24, p. 6348–6368, 2023. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.04.223

CHERENE, M. G. P.; XAVIER, G. de C.; BARROSO, L. da S.; OLIVEIRA, J. de S. M.; AZEVEDO, A. R. G. de; VIEIRA, C. M.; ALEXANDRE, J.; MONTEIRO, S. N. Technological and microstructural perspective of the use of ceramic waste in cement-based mortars. **Construction and Building Materials**, v. 367, 2023. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.130256

COSTA, A. R. D.; GONÇALVES, J. P. Accelerated carbonation of ternary cements containing waste materials. **Construction and Building Materials**, v. 302, 2021. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.124159

COSTA, A. R. D.; GONÇALVES, J. P. Milling parameters and solid waste characterisation to use as supplementary cementitious materials. **Ambiente Construído**, v. 22, n. 4, p. 35–48, 2022. Disponível em: https://doi.org/10.1590/s1678-86212022000400626

COSTA, A. R. D.; MATOS, S. R. C.; CAMARINI, G.; GONÇALVES, J. P. Hydration of sustainable ternary cements containing phosphogypsum. **Sustainable Materials and Technologies**, v. 28, 2021. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.susmat.2021.e00280

DE OLIVEIRA, J. S.; MACIEL, K. R. D.; DWECK, J.; ANDRADE, H. M. C.; GONÇALVES, J. P. Influence of milling of a reused FCC catalytic waste on the early hydration stages of a special class cement. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 147, n. 4, p. 2923–2934, 2022. Disponível em: https://doi.org/10.1007/s10973-021-10688-4

GONÇALVES, J. P.; TAVARES, L. M.; TOLEDO FILHO, R. D.; FAIRBAIRN, E. M. R. Performance evaluation of cement mortars modified with metakaolin or ground brick. **Construction and Building Materials**, v. 23, n. 5, p. 1971-1979, 2009. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2008.08.027

HE, Z.; SHEN, A.; WU, H.; WANG, W.; WANG, L.; YAO, C.; WU, J. Research progress on recycled clay brick waste as an alternative to cement for sustainable construction materials. **Construction and Building Materials**, v. 274, 2021. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.122113

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Pesquisa anual industrial - Dados do setor**. Disponível em:

https://sidra.ibge.gov.br/tabela/7752#/n1/all/v/214/p/last%201/c1264/51583,54758,54763,54764,54765/l/v,p+c1264,t/resultado.

ILIĆ, B.; RADONJANIN, V.; MALEŠEV, M.; ZDUJIĆ, M.; MITROVIĆ, A. Effects of mechanical and thermal activation on pozzolanic activity of kaolin containing mica. **Applied Clay Science**, v. 123, p. 173–181, 2016. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.01.029

LI, R.; LEI, L.; PLANK, J. Impact of metakaolin content and fineness on the behavior of calcined clay blended cements admixed with HPEG PCE superplasticizer. **Cement and Concrete Composite**s, v. 133, 2022. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2022.104654

NAVRÁTILOVÁ, E.; ROVNANÍKOVÁ, P. Pozzolanic properties of brick powders and their effect on the properties of modified lime mortars. **Construction and Building Materials**, v. 120, p. 530–539, 2016. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.05.062

RAMANATHAN, S.; TUEN, M.; SURANENI, P. Influence of supplementary cementitious material and filler fineness on their reactivity in model systems and cementitious pastes. **Materials and Structures/Materiaux et Constructions**, v. 55, n. 5, 2022. Disponível em: https://doi.org/10.1617/s11527-022-01980-2

SABIR, B. B.; WILD, S.; BAI, J. Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: a review. **Cement and Concrete Composites**, v. 23, n. 6, p. 441–454, 2001. Disponível em: https://doi.org/10.1016/S0958-9465(00)00092-5

TOLE, I.; DELOGU, F.; QOKU, E.; HABERMEHL-CWIRZEN, K.; CWIRZEN, A. Enhancement of the pozzolanic activity of natural clays by mechanochemical activation. **Construction and Building Materials**, v. 352, 2022. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.128739

TOLEDO FILHO, R. D.; GONÇALVES, J. P.; AMERICANO, B. B.; FAIRBAIRN, E. M. R. Potential for use of crushed waste calcined-clay brick as a supplementary cementitious material in Brazil. **Cement and Concrete Research**, v. 37, n. 9, p. 1357-1365, 2007. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.06.005

ZHAO, Y.; GAO, J.; CHEN, G.; LI, S.; LUO, X.; XU, Z.; GUO, Z.; DU, H. Early-age hydration characteristics and kinetics model of blended cement containing waste clay brick and slag. **Journal of Building Engineering**, v. 51, 2022. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.jobe.2022.104360

ZHAO, Y.; GAO, J.; LIU, C.; CHEN, X.; XU, Z. The particle-size effect of waste clay brick powder on its pozzolanic activity and properties of blended cement. **Journal of Cleaner Production**, v. 242, 2020. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118521

ZUNINO, F.; SCRIVENER, K. The reaction between metakaolin and limestone and its effect in porosity refinement and mechanical properties. **Cement and Concrete Research**, v. 140, 2021. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2020.106307