SBCC | 2023
I Simpósio Brasileiro da Ciência do Cimento

INVESTIGAÇÃO DAS PROPRIEDADES DE PASTAS DE CIMENTO PORTLAND PRODUZIDAS COM FÍLER DE CASCAS DE OVOS

Investigation of the properties of Portland cement paste produced with eggshell filler

Artur Spat Ruviaro
Universidade Federal de Santa Catarina | Florianópolis, Santa Catarina | arturspatruviaro@gmail.com

Laura Silvestro
Universidade Tecnológica Federal do Paraná | Guarapuava, Paraná | laurasilvestro@utfpr.edu.br

Henrique Almeida Santana
Universidade Federal da Bahia | Salvador, Bahia | almeidahen@gmail.com

Geannina Terezinha dos Santos Lima
Universidade Federal de Santa Catarina | Florianópolis, Santa Catarina | geanninasantos@hotmail.com

Fernando Pelisser
Universidade Federal de Santa Catarina | Florianópolis, Santa Catarina | pelisser@hotmail.com

Resumo

Resíduos industriais e agrícolas têm sido explorados para incorporação em matrizes cimentícias, para redução do fator clínquer. Dessa forma, foi produzido fíler a partir de resíduos de casca de ovos (FCO) para substituir parcialmente (0-15%) o cimento Portland (CP) para produção de pastas. De maneira geral, a viscosidade, as tensões de escoamento estática e dinâmica aumentaram, em contrapartida, o calor total acumulado e a resistência à compressão reduziram, com o aumento dos teores de substituição. Por fim, através da análise termogravimétrica, foi possível acompanhar a formação dos produtos hidratados, bem como verificar a ausência de atividade pozolânica do FCO.

Palavras-chave: Reologia; Cinética de hidratação; Resíduo agroindustrial; Análise termogravimétrica.

ABSTRACT

To reduce the clinker factor, industrial and agricultural waste have been explored for incorporation in cement matrices. In this way, filler was produced from eggshell waste (ESF) to partially replace (0-15%) Portland cement (PC) to produce pastes. In general, the viscosity and static and dynamic yield stress increased; however, the total heat accumulated and the compressive strength reduced with the increase of substitution contents. Finally, through thermogravimetric analysis, it was possible to monitor the formation of hydrated products and verify the absence of pozzolanic activity of the ESF.

Keywords: Rheology; Hydration kinetics; Agro-industrial waste; Thermogravimetric Analysis.

1 INTRODUÇÃO

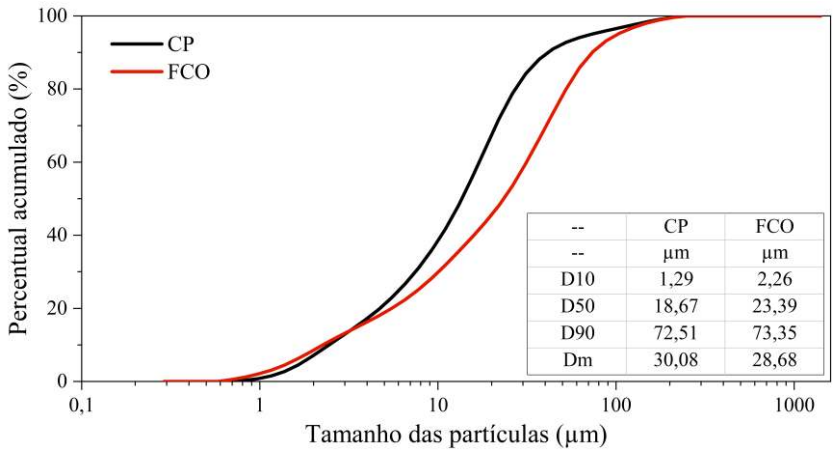
A indústria cimenteira é altamente emissora de CO_2, sendo responsável por aproximadamente 25% das emissões industriais globais (CHEN *et al.*, 2022). Dessa forma, resíduos industriais e agrícolas têm sido explorados para incorporação em matrizes cimentícias, reduzindo o fator clínquer, que é a alternativa mais promissora para redução dos gases de efeito estufa, a curto prazo, atrelados à produção do cimento (ASHISH; VERMA, 2019).

Segundo Yang et al. (2022), cascas de ovos estão entre os resíduos agrícolas abundantes descartados pelas indústrias de processamento de alimentos. Estudos anteriores relataram que cascas de ovo podem ser efetivamente incorporadas em matrizes de cimento como um substituto parcial para cimento Portland (JABER; MAHDI; HASSAN, 2020; OFUYATAN et al., 2020; TEARA; SHU ING, 2020; ZAIN; OH; LEE, 2021), devido ao alto teor de $CaCO_3$. Segundo Rahman *et al.* (2014), 94-96% de uma casca de ovo é $CaCO_3$, que é o principal constituinte de muitas indústrias manufatureiras. Estimativas indicam que até 2030 serão produzidas 10 milhões de toneladas de ovos (GRZESZCZYK et al., 2022), gerando aproximadamente 1 milhão de toneladas de cascas de ovos, suficientes para viabilizar o uso industrial. Assim, este trabalho investigou a viabilidade técnica de produzir pastas de cimento com teores de substituição de cimento Portland por casca de ovo (0 - 15% em massa).

2 METODOLOGIA

As composições das pastas produzidas em massa são detalhadas na Tabela 1 (CP: cimento Portland, SP: aditivo superplastificante, MCS: materiais cimentícios suplementares). O cimento utilizado foi um CPV-ARI. As propriedades químicas e físicas (morfologia) dos materiais bem como o beneficiamento das cascas de ovos para produção do fíler, são apresentadas em Ruviaro et al. (2023). Os protocolos de ensaio e as metodologias utilizados para calorimetria isotérmica, reometria rotacional, análise termogravimétrica e determinação da resistência à compressão são apresentados em Ruviaro et al. (2023). A granulometria dos materiais é apresentada na Figura 1.

Figura 1: Granulometria dos materiais utilizados.



Fonte: Autores.

Tabela 1 – Composições avaliadas, percentual de SP e resultados do ensaio de *mini slump*.

	CP	FCO	Água/MCS	% SP	*Mini slump* (mm)
REF	1,00	0,00	0,50	0,025	95
F5	0,95	0,05	0,50	0,025	94
F10	0,90	0,10	0,50	0,025	93
F15	0,85	0,15	0,50	0,040	95

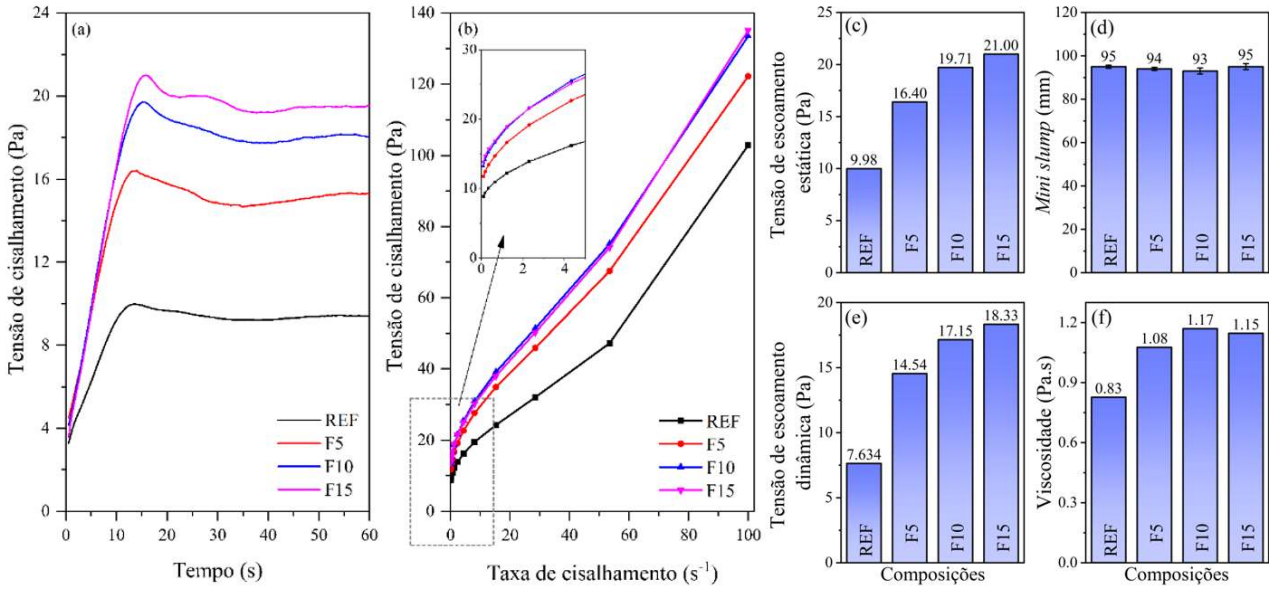
Fonte: Autores.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1-a mostra a tensão de cisalhamento *versus* tempo para determinação da tensão de escoamento estática, enquanto a Figura 1-b mostra o comportamento das curvas de tensão de cisalhamento descendente

versus taxa de cisalhamento usadas no ajuste de *Herschel-Bulkley*. Os valores de tensão de escoamento estática (Figura 1-c), tensão de escoamento dinâmica (Figura 1-e) e viscosidade (Figura 1-f), aumentam com o aumento do teor de substituição de FCO, mesmo mantendo constante os resultados do ensaio de mini slump (Figura 1-d). Como a densidade FCO é menor que a do CP (CP: 3,09 g/cm³ e FCO: 2,48 g/cm³), a substituição em massa resulta em maior concentração de sólidos em volume, aumentando progressivamente os parâmetros reológicos das pastas de cimento com o aumento do teor de substituição do CP por materiais cimentícios suplementares (RUVIARO et al., 2022). Embora, as partículas do FCO sejam maiores que as do CP (ver Figura 1), a área superficial do FCO é superior ao CP (CP: 1,56 g/m² e FCO: 2,08 g/cm³) justificando o aumento dos parâmetros reológicos, quando maior o percentual de substituição de CP por FCO.

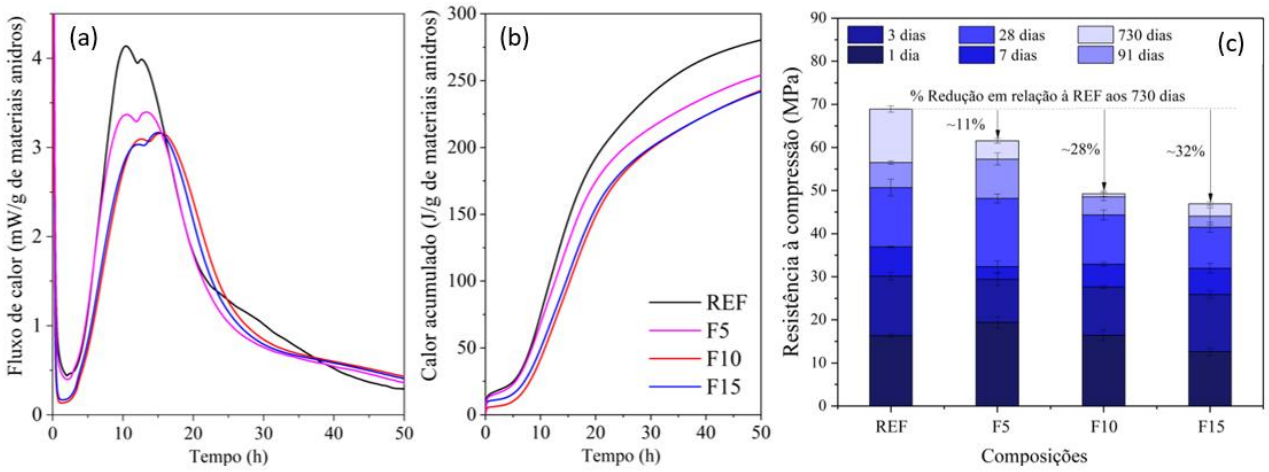
Figura 2: Curvas tensão de cisalhamento x tempo (a) e tensão de cisalhamento x taxa de cisalhamento (b) das pastas. Propriedades reológicas das pastas. Tensão de escoamento estática (c), *mini slump* (d), tensão de escoamento dinâmica (e) e viscosidade (f).



Fonte: Autores.

Analisando os resultados de resistência à compressão e calorimetria isotérmica, apresentados na Figura 2, com o aumento da substituição do CP por FCO, há redução no fluxo de calor e no calor total acumulado. Tal comportamento, está relacionado à granulometria do FCO que é superior em relação ao CP (ver Figura 1). A substituição do cimento por qualquer nível de FCO analisado neste estudo reduziu o período de indução, o que pode ser explicado pelo efeito fíler, ou seja, a superfície adicional fornecida pelo material residual para a nucleação e crescimento de produtos hidratados. No entanto, conforme reportado em Ruviaro et al. (2023), o percentual (~4% em massa) de matéria orgânica (membrana proteica interna que reveste as cascas de ovos) e a porosidade das partículas de FCO, reduziram a resistência mecânica das matrizes quanto maiores foram os percentuais analisados. Os resultados de calor total acumulado, corroboram com os resultados de resistência à compressão. Quanto menor o calor total acumulado, menor os resultados de resistência à compressão. Segundo Pliya e Cree (2015), a variabilidade da morfologia das partículas de FCO e distribuição granulométrica é uma das razões para a redução da resistência dos materiais cimentícios associada à substituição do cimento por FCO, que é dependente do processo de produção.

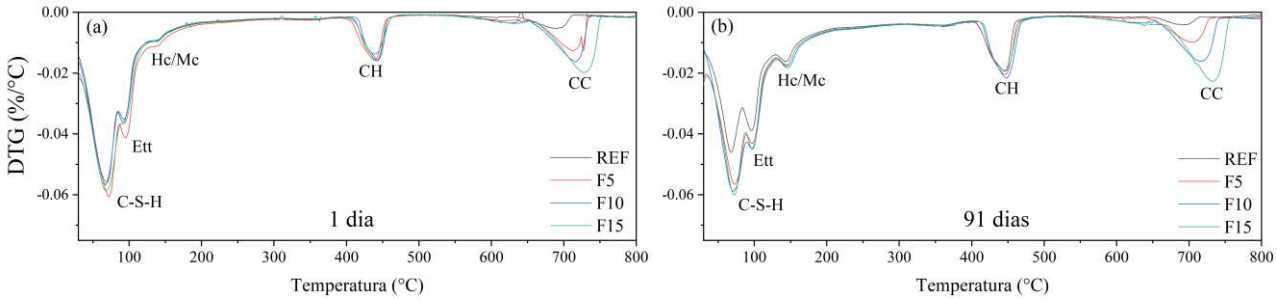
Figura 3: Calorimetria isotérmica: fluxo de calor (a) e calor total acumulado (b). Desenvolvimento da resistência à compressão com a evolução da hidratação (c).



Fonte: Autores.

Na Figura 3, são apresentados os resultados das análises termogravimétricas para 1 e 91 dias de hidratação. Os percentuais não foram calculados, mas as discussões foram feitas realizadas com base na intensidade dos picos dos principais produtos formados. Com relação aos picos de C-S-H e Ett, os picos atingiram intensidades semelhantes. Quanto a intensidade dos picos de Hc/Mc, na idade de 1 dia, ainda não ocorreram todas as reações de formação desses componentes. Aos 91 dias, há uma estabilização, sendo mais intensos que na idade de 1 dia. Para as matrizes analisadas neste estudo, os Hc/Mc formados são referentes à hidratação do cimento. Por exemplo, em cimentos à base de argila calcinada e fíler calcário, os percentuais de Hc/Mc são maiores em relação a REF pois o calcário reage com a argila calcinada formando expressivas quantidades de Hc/Mc (ANTONI et al., 2012). Quanto aos picos de CH, não ocorreram mudanças significativas entre o intervalo de 1 a 91 dias de hidratação, concluindo-se que o FCO não possui atividade pozolânica, pois com o avanço da hidratação os picos de CH permanecem constantes. Diferentemente, em cimentos produzidos com materiais pozolânicos, que o CH é consumido, formando C-S-H adicional (RUVIARO et al., 2021). Por fim, considerando que o FCO é composto por, aproximadamente, 95% de carbonato de cálcio (ver Ruviaro et al. (2023)), quando o CP é substituído por fíler, maiores foram os percentuais de CC nas composições.

Figura 4: Resultados dos ensaios termogravimétricos para as idades de 1 e 91 dias. CH: portlandita, CC: carbonato de cálcio, Hc: hemicarboaluminato de cálcio, Mc: monocarboaluminato de cálcio, Ett: Etringita, C-S-H: silicato de cálcio hidratado.



Fonte: Autores.

4 CONCLUSÕES

As principais conclusões são: i) quanto às propriedades de um modo geral, em relação à REF, ocorreram pequenas variações para percentuais de até 5% de substituição, e foram mais acentuadas para percentuais entre 10-15%; ii) quanto às propriedades no estado fresco, o mini slump foi mantido constante variando o percentual de aditivo superplastificante, porém ocorreram aumentos na tensão de escoamento estática e dinâmica e na viscosidade com aumento dos percentuais de substituição investigados, devido à menor densidade específica do FCO em relação ao CP; iii) a resistência à compressão reduziu devido ao tamanho e formato das partículas de FCO e pelo percentual de matéria orgânica presente no FCO oriundo da membrana proteica interna das cascas de ovos, para 5, 10 e 15% de FCO as reduções foram de 11, 28 e

32%, respectivamente, para idade de 730 dias; iv) através da análise termogravimétrica, foi possível acompanhar a formação dos produtos hidratados, bem como verificar a ausência de atividade pozolânica do FCO.

De um modo geral, o fíler produzido a partir de resíduo de cascas de ovos não apresentou o desempenho esperado. Porém, todas as matrizes produzidas tiveram resistência à compressão superiores a 40 MPa aos 28 dias, para qualquer nível de substituição investigado, podendo ser empregadas na maioria das obras convencionais no mercado na construção civil. Para investigações futuras, buscando potencializar os resíduos de cascas de ovos, pode-se (i) avaliar granulometrias inferiores a utilizada nesse estudo para acentuar o efeito fíler e empacotamento das partículas e (ii) utilizar as cascas de ovos diretamente nos fornos de produção de clínquer, para decompor a membrana proteica interna das cascas de ovos, removendo o percentual orgânico dos resíduos de cascas de ovos.

5 AGRADECIMENTOS

Os autores agradeceram às agências brasileiras de pesquisa CNPq, CAPES e Fundação de Amparo à Pesquisa e Inovação do Estado de Santa Catarina (FAPESC). Adicionalmente, a senhora Marinês Spat Ruviaro pelo fornecimento das cascas de ovos para o desenvolvimento do trabalho.

REFERÊNCIAS

ANTONI, M. *et al.* Cement substitution by a combination of metakaolin and limestone. **Cement and Concrete Research**, [*s. l.*], v. 42, n. 12, p. 1579–1589, 2012.

ASHISH, Deepankar Kumar; VERMA, Surender Kumar. Cementing Efficiency of Flash and Rotary-Calcined Metakaolin in Concrete. **Journal of Materials in Civil Engineering**, [*s. l.*], v. 31, n. 12, p. 04019307, 2019. Disponível em: https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0002953. Acesso em: 19 jun. 2023.

CHEN, Cuihong *et al.* A striking growth of CO2 emissions from the global cement industry driven by new facilities in emerging countries. **Environmental Research Letters**, [*s. l.*], v. 17, n. 4, p. 044007, 2022. Disponível em: https://doi.org/10.1088/1748-9326/AC48B5. Acesso em: 16 fev. 2023.

GRZESZCZYK, Stefania *et al.* Characterization of eggshell as limestone replacement and its influence on properties of modified cement. **Construction and Building Materials**, [*s. l.*], v. 319, p. 126006, 2022. Disponível em: https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2021.126006

JABER, Hussein Alaa; MAHDI, Rawnaq Salahuddin; HASSAN, Ayad K. Influence of eggshell powder on the Portland cement mortar properties. **Materials Today: Proceedings**, [*s. l.*], v. 20, p. 391–396, 2020. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.09.153

OFUYATAN, Olatokunbo M. *et al.* Development of high-performance self compacting concrete using eggshell powder and blast furnace slag as partial cement replacement. **Construction and Building Materials**, [*s. l.*], v. 256, p. 119403, 2020. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119403

PLIYA, P.; CREE, D. Limestone derived eggshell powder as a replacement in Portland cement mortar. **Construction and Building Materials**, [*s. l.*], v. 95, p. 1–9, 2015. Disponível em: https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2015.07.103

RAHMAN, M. M. *et al.* Bioderived “green” composite from soy protein and eggshell nanopowder. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, [*s. l.*], v. 2, n. 10, p. 2329–2337, 2014. Disponível em: https://doi.org/10.1021/SC5003193/SUPPL_FILE/SC5003193_SI_001.PDF. Acesso em: 28 set. 2023.

RUVIARO, Artur Spat *et al.* Characterization and investigation of the use of oat husk ash as supplementary cementitious material as partial replacement of Portland cement: Analysis of fresh and hardened properties and environmental assessment. **Construction and Building Materials**, [*s. l.*], v. 363, n. November 2022, p. (In press), 2022. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.129762

RUVIARO, Artur Spat *et al.* Use of calcined water treatment plant sludge for sustainable cementitious composites production. **Journal of Cleaner Production**, [*s. l.*], v. 327, p. 129484, 2021. Disponível em: https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2021.129484. Acesso em: 29 out. 2021.

RUVIARO, Artur Spat *et al.* Eco-efficient cement production: Investigating water treatment plant sludge and eggshell filler use in LC3 systems. **Construction and Building Materials**, [*s. l.*], v. 394, p. 132300, 2023. Disponível em: https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2023.132300. Acesso em: 1 jul. 2023.

TEARA, Ashraf; SHU ING, Doh. Mechanical properties of high strength concrete that replace cement partly by using fly ash and eggshell powder. **Physics and Chemistry of the Earth**, [*s. l.*], v. 120, n. October, p. 102942, 2020. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.pce.2020.102942

YANG, Dawei *et al.* Potential use of waste eggshells in cement-based materials: A bibliographic analysis and review of the material properties. **Construction and Building Materials**, [*s. l.*], v. 344, p. 128143, 2022. Disponível em:

https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2022.128143

ZAIN, Mohd Raizamzamani; OH, Chai Lian; LEE, Siong Wee. Investigations on rheological and mechanical properties of self-compacting concrete (SCC) containing 0.6 μm eggshell as partial replacement of cement. **Construction and Building Materials**, [*s. l.*], v. 303, n. September 2020, p. 124539, 2021. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.124539