RESÍDUO DE CERÂMICA VERMELHA ADICIONADO AO CIMENTO PORTLAND

Tema: tecnologia dos materiais.

Grupo: 1

THIAGO M. MENDES[1], MARCELO H.F. MEDEIROS[2], BERNARDINO, F.C.[1]

[1]Prof. Dr., UTFPR – Universidade Tecnológica Federal do Paraná/UTFPR, thiagomendes@utfpr.edu.br
[2] Prof. Dr., PPGECC – Universidade Federal do Paraná/UPPR, medeiros.ufpr@gmail.com.br

RESUMO

Este estudo avaliou o uso de resíduo de cerâmica vermelha como uma adição mineral para o cimento Portland CP-II-Z-32. O resíduo foi caracterizado em termos de granulometria, composição química e mineralógica. Para misturas com 10, 25 e 50% do resíduo, o comportamento reológico de argamassas foi avaliado por meio de reometria elongacional. A resistência à compressão foi medida aos 28 e 63 dias. O efeito do resíduo na hidratação foi avaliado por meio de difração de raios-X e termogravimetria. A microestrutura foi estudada por meio de microscopia eletrônica de varredura. Os resultados mostraram um aumento no consumo de aditivo dispersante devido à incorporação do resíduo. A resistência à compressão aos 28 dias formulações contendo o resíduo é maior que a do cimento CP-II-Z-32. A reação pozolânica pôde ser observada pelo consumo de hidróxido de cálcio, e aumento nos produtos de hidratação. A microestrutura revelou o crescimento de produtos de hidratação na superfície de uma partícula de cerâmica vermelha.

Palavras-chave: comportamento reológico, resistência mecânica, difração de raios-X, análise termogravimétrica, microscopia eletrônica de varredura.

RED CERAMIC WASTE ADDED TO PORTLAND CEMENT

ABSTRACT

This study evaluated the use red ceramic waste as a mineral addition to Portland cement. The waste was characterized in terms of granulometry, chemical and mineralogical composition. For mixtures containing 10, 25 and 50 wt% of residue, the rheological behavior of mortars was evaluated by squeeze flow test. The compressive strength of mortars was measured at 28 and 63 days. The effect of residue on the hydration was analyzed through diffractometry and thermogravimetry. The microstructure was studied through Scanning Electron Microscopy. The results showed an increasing on the consumption of dispersant additive due the incorporation of the residue. The compressive strength at 28 days of formulations containing the waste is higher than the Portland cement CP-II-Z-32. The pozzolanic reaction observed by the consumption of calcium hydroxide, and the increasing in the hydration products. The microstructural analysis revealed the nucleation of hydration products on the surface of a particle of red ceramic waste.

Key-words: rheological behavior, compressive strength, X-ray diffraction, thermogravimetric analysis, scanning electron microscopy.

1. INTRODUÇÃ0

O cimento Portland é um material amplamente empregado na construção civil, levando a impactos ambientais consideráveis, como: o consumo de matérias-primas não renováveis e a emissão de CO_2. Considerando o aumento na demanda deste insumo, e visando reduzir a quantidade de CO_2 por tonelada de cimento, a indústria cimenteira tem buscado reduzir o teor de clínquer, com o uso dos chamados materiais cimenticios suplementares (MCS). Dentre os quais destaca-se além da escória, do fíler calcário, da cinza volate e argilas calcinadas, o uso de resíduos de cerâmica vermelha (RCV). Para o qual, pôde-se constatar que: o emprego de 25% em massa de RCV de telhas, aumentou em 11% a resistência à compressão[(1)]; e que a substituição de 15% de RCV não prejudicou a resistência a flexão de formulações de fibrocimento [(2)].

Entretanto, a elevada área superficial específica do RCV de = 2.11 m^2/g, contra SSA_{BET} = 1.15 m^2/g do cimento CPIII [(1)], tem um impacto direto no comportamento reológico de misturas formuladas com RCV: reduzindo o espalhamento de argamassas e o abatimento de concretos com 25% de RCV [(3)]; e aumentando o consumo aditivo dispersante [(1)], ou a água de amassamento[(4)] para atingir a consistência normalizada. Por fim, no que diz respeito à microestrutura das matrizes contendo do RCV, nota-se o aumento na quantidade de produtos de hidratação e no consumo do hidróxido de cálcio[(5)]. Neste contexto, o objetivo deste trabalho é avaliar o uso do resíduo de cerâmica vermelha em substituição ao cimento Portland, para teores de 10, 25 e 50% em massa, considerando seus efeitos no comportamento reológico, resistência à compressão aos 28 e 63 dias, e na microestrutura.

2. PROGRAMA EXPERIMENTAL

Nesta pesquisa foram utilizadas o cimento CP-II-Z-32, areia média quartzosa e aditivo dispersante à base de policarboxilato. O resíduo de cerâmica vermelha foi obtido em uma indústria de blocos cerâmicos, localizada na cidade de Jataizinho-PR. Foram coletadas 20 alíquotas em pontos diferentes, totalizando cerca de 200 litros. Em seguida, foram dispostas em uma pilha de homogeneização, cujo o terço médio foi quarteado para redução até 10 kg. Estes 10 kg foram submetidos a um processo de cominuição em moinho com esferas de aço, durante 90 minutos. Em seguida peneirados em malha #200 (0,075 mm). A Tabela 1 apresenta a composição química do cimento Portland CP-II-Z-32 e do resíduo de cerâmica vermelha (RCV). Ambas determindas determinada por meio de fluorescência de raios-X, empregando-se um equipamento EDX 720 Shimadzu Co. Destaca-se a ausência de Al_2O_3 na amostra de cimento Portland, e o elevado teor de K_2O. O ferro-aluminato tetracálcico (C_4AF) - $4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$ pode ser substituído por tetracálcico ferrita (C_4F) - $4CaO.Fe_2O_3$[(6)].

Tabela 01 – Composição química do cimento Portland (CPIIZ) e do Resíduo de Cerâmica Vermelha (RCV)

Descrição	CaO	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	SO_3	K_2O
CP-II-Z-32	65,01	22,62	0.0	5,05	0,394	5,86
RCV	1,38	75,5	10,5	6,01	0	1,1

Na Figura 1 tem-se a composição mineralógica do resíduo obtida através de difração de raio-X com um equipamento Phillips P'Analytical X'Pert Pro MPC, operando com corrente de 30 mA e potência de 40 kV, (Cuk$\alpha - \lambda$ = 1.5402 nm), e ângulo varredura (2θ) de 10° a 70° a um passo angular de 0.2°/s. Para cimento Portland CP-II-Z-32, Figura 1 (a), o elevado teor de K_2O, pode estar associado à presença dos minierais Arkanita $K_2.SO_4$ (2θ = 30.78°) e Langbeinita - $K_2Mg_2(SO_4)_3$ (2θ= 31.02°). Para a Arkanita $K_2.SO_4$, há somente 0,394% de SO_3 de acordo com a composição química, o que representaria 0,85% de K_2SO_4. Subtraído estes 0,45% de K_2O do $K_2.SO_4$, tem-se 5,4% de K_2O quimicamente ligado ao clínquer. O qual pode ser incorporado até 1,4% na Alita (C_3S) ou na Glasscrita ($KC_{23}S_{12}$) com até 3,5% de potássio[6]. Para argila, Figura 1 (b), além do Quartzo, destaca-se presença de Ilita – $(K,H_3O)(Al,Mg,Fe)_2(Si,Al)_4O_{10}[(OH)_2,(H_2O)]$ e Montimorilonita - $(Na,Ca)_{0,3}(Al,Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2.nH_2O$), em concordância com a composição química[7].

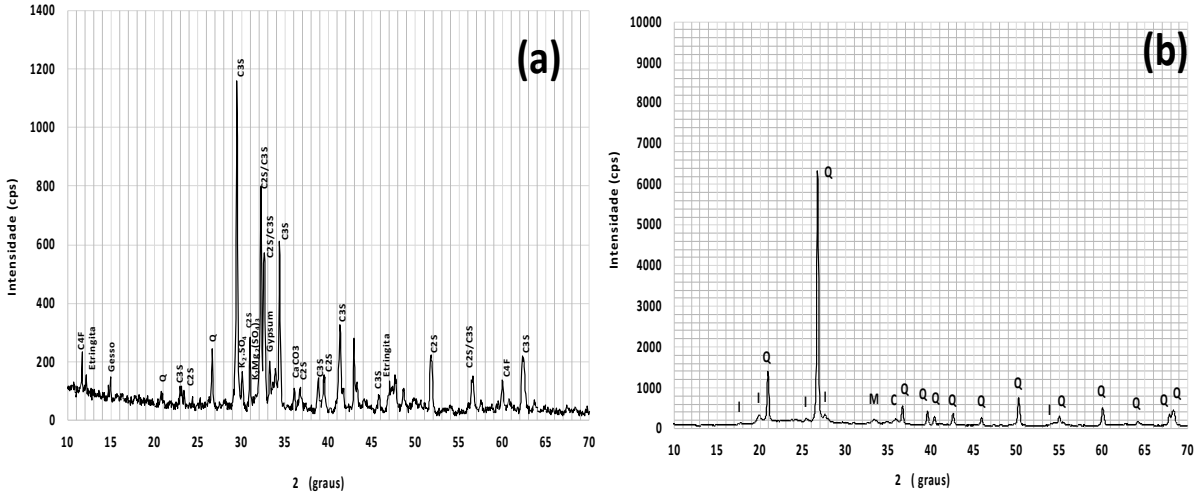

Figura 1 – (a) Difração de raios-X (a) cimemnto Portland CP-II-Z-32 (b) Resíduo de cerâmica vermelha (RCV)

A Figura 2 apresenta as distribuições granulométricas das amostras do cimento Portland CP-II-Z-32 e do resíduo de cerâmica vermelha, determinadas por granulometria laser. Na Figura 2 (a) nota-se que o RCV apresenta uma quantidade maior de partículas menores do 10 μm, e na Figura 2 (b) que as partículas de RCV são menores do que 100 μm.

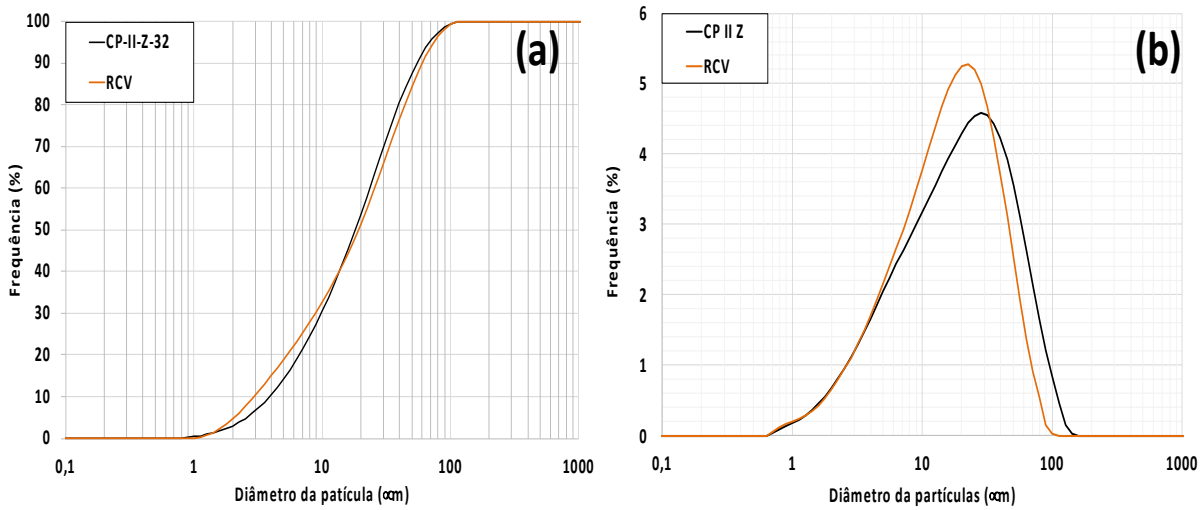

Figura 2 – (a) Granulometria do cimento Portland CP-II-Z-32 e do RCV

Na Tabela 2 são apresentadas as composições avaliadas neste estudo, contendo 10, 25 e 50%, em massa, do resíduo de cerâmica vermelha em substituição ao cimento Portland CP-II-Z-32. Além da matriz de referência formulada somente com o cimento Portland CP-II-Z-32. O consumo de aditivo estabelecido para se obter uma abertura de 22 ± 1 cm na mesa de consistência[8]. As argamassas foram formuladas com uma relação cimento:agregado de 1:3, em massa. O comportamento reológico das argamassas foi avaliado pelo método de squeeze-flow, após 10 minutos da adição da água à mistura [9,10].

Tabela 2 – Misturas avaliadas

Descrição	100% CPIIZ	10% RCV	25% RCV	50% RCV
Cimento Portland CP-II-Z-32	100%	90%	75%	50%
Resíduo de Cerâmica Vermelha	0	10%	25%	50%
Relação água/cimento	0,48	0,48	0,48	0,48
Aditivo - Policarboxilato	0,3%	0,3%	0,6%	0,8%

Para cada formulação foram moldados 6 corpos-de-prova cilíndricos com 5x10 cm, desmoldados após 24 horas e curados à temperatura ambiente, em água saturada de hidróxido de cálcio, por 28 e 63 dias[11]. Durante o período de cura à temperatura ambiente, com média foi de 15ºC na cidade de Curitiba-PR. Para concretos curados à 10ºC durante 28 dias, a literatura apresenta valores de cerca de 60% da resistência à compressão, quando comparados à amostras curadas à 21ºC [12]. A resistência à compressão para cada uma das idades foi medida em 3 amostras, sob taxa de carregamento de 0.1 MPa/s. Para cada matriz cimentícia, foram moldadas amostras 100 g de pasta, sem areia, e curadas durante 63 dias. As

quais foram moídas e peneiradas em malha #100. A análise mineralógica das matrizes foi determinada empregando-se um equipamento D2 Phaser – Brucker, operando com corrente de 10 mA e potência de 30 kV, com tubo de cobre (Cukα - λ = 1.54059 nm), e ângulo de varredura 2θ = 10 a 70º com um passo angular de 0.1º/s. Para análise termogravimétrica, as amostras foram submetidas a uma taxa de aquecimento de 10ºC/min, até 950ºC sob fluxo de nitrogênio de 10 ml/min. Para o ensaio de microscopia eletrônica de varredura, as amostras fraturadas foram tratadas superficialmente com ouro. E analisadas em um microscópio eletrônico de varredura Tescan Vega operando a 30 keV.

3. RESULTADOS

Na Figura 3 (a) nota-se uma variabilidade maior no comportamento reológico das argamassas de referência com 10% de RCV. Com o aumento na quantidade de dispersante, em função do teor de resíduo de cerâmica vermelha, verifica-se uma redução desta variabilidade, e da a diminuição da viscosidade das argamassas. Nenhuma das misturas apresentou tensão de escoamento. Na Figura 3 (b) para as formulações contento 10, 25 e 50% de RCV, verifica-se um aumento na resistência à compressão aos 28, aos 63 dias a amostra formulada com 50% de RCV apresenta uma relação 69 MPa/kg de cimento[13]. Para as composições com 10 e 25% de RCV, chega-se a 32 MPa/kg de cimento[14].

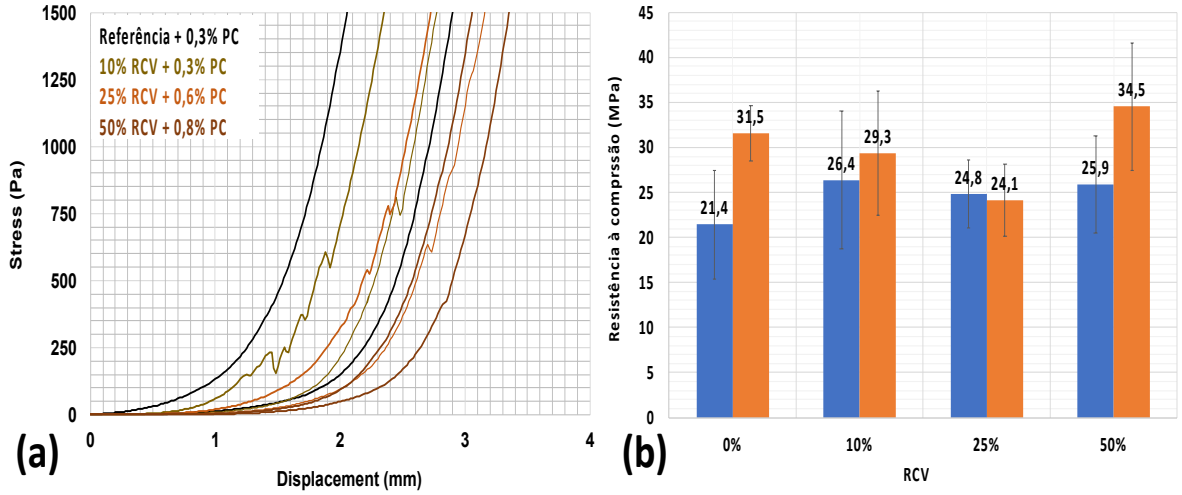

Figura 3 – (a) Squeeze-flow (b) Resistência à compressão aos 28 e 63 dias

A Figura 4 (a) apresenta a análise termogravimétrica das amostras. Para temperatura de até 400ºC, nota-se o aumento na quantidade destes produtos de hidratação (Etringita, C-S-H, C-A-H, e C-A-S-H) até 25% de RCV. Destacando um aumento no pico caraterísticos da etringita[15,16]. Para temperaturas entre 400 e 600ºC, observa-se a redução do hidróxido de

cálcio [17,18]. Para temperaturas de 600 a 950ºC, a decomposição do carbonato de cálcio é proporcional a quantidade de RCV.

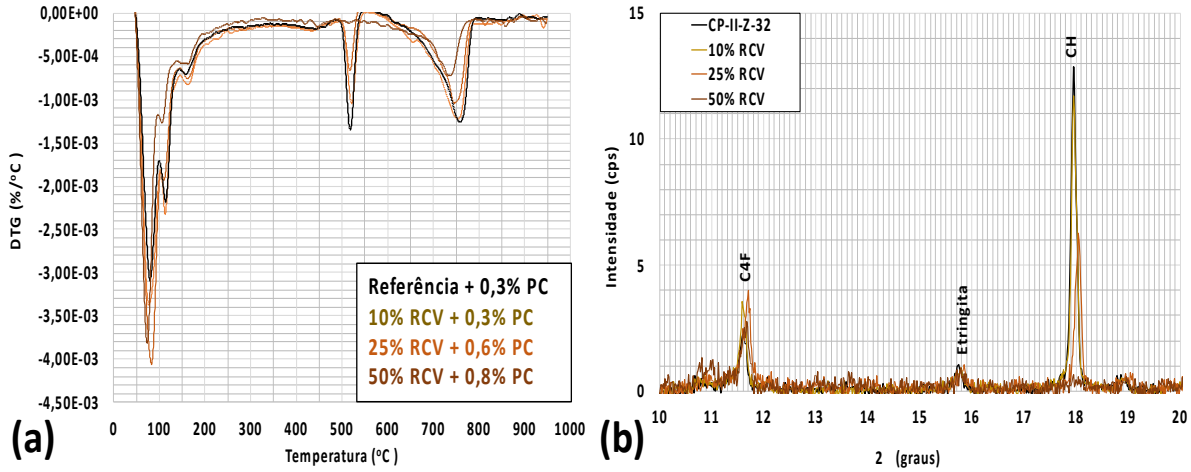

Figura 4 – (a) Análise térmica das pastas (b) Padrões de difração de raios-X das pastas

Na Figura 4 (b) observa-se a redução do hidróxido de cálcio (2θ = 18.2º), e que o pico do C_4F (2θ = 11.6º) apresenta valores maiores para as amostras contento menor quantidade de clínquer. Enquanto, a formação da Etringita (2θ = 15.7º) se mantém contanstate em função do aumento do RCV [19]. Na Figura 5 (a), verifica-se o crescimento de produtos de hidratação sobre uma partícula de cinza volante. Na Figura 5 (b), observa-se o crescimento dos produtos de hidratação sobre sua superfície de uma partícula de RCV. Nas Figuras 5 (c) e (d), com 25 e 50% de RCV. Verifica-se uma quantidade maior de ions cálcio, observados através da análise química, indicando a nucleação dos produtos de hidratação.

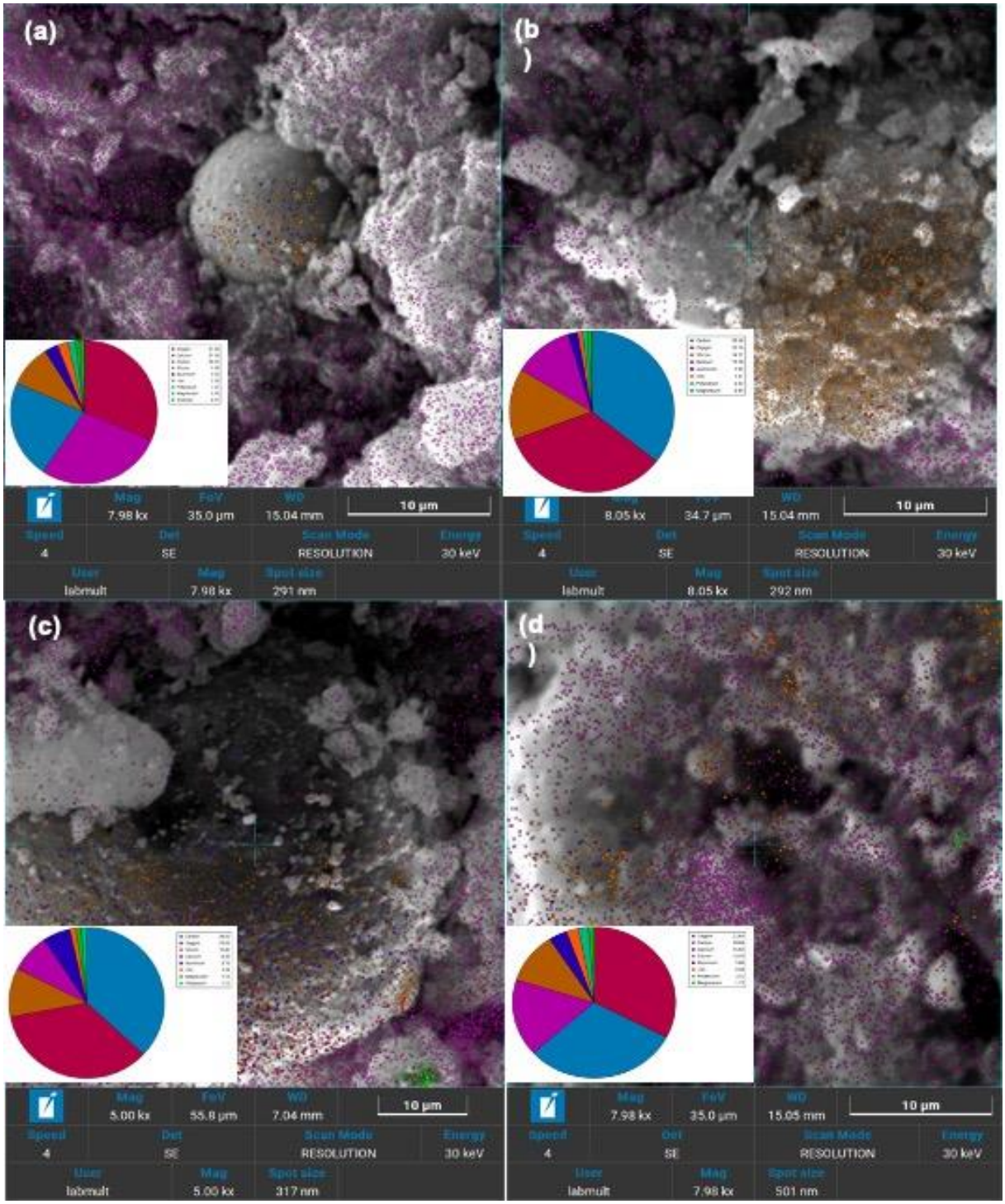

Figura 5 – Micrografias eletrônicas de varredura e mapeamento químico por sonda de elétrons retroespelhados (a) Referência (b) 10% RCV (c) 25% de RCV e (d) 50% de RCV

4. CONCLUSÕES

O resíduo de cerâmica vermelha aumenta: o consumo de aditivo dispersante; a resistência à compressão aos 28 dias; a reação pozolânica e o consumo de Portlandita; a formação de etringita; e a nucleação dos produtos de hidratação.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ARAÚJO, R.A. et al. Avaliação da atividade pozzolanica do resíduo de cerâmica vermelha por métodos mecânicos, físico-químicos. Cerâmica, 65, p. 461-469, 2019. http://dx.doi.org/10.1590/0366-69132019653752649

2. BALDIN, C.R.B. FILHO, J.I.P. BALDIN, V. Estudo da influência da substituição do cimento Portland por resíduo de cerâmica vermelha na fabricação de placas de fibrocimento. Revista Matéria, v. 26, nº 01, e-12941, 2021. https://doi.org/10.1590/S1517-707620210001.1214

3. BREKAILO, F. PEREIRA, E. PEREIRA, E. FARIA, M.M. MEDEIROS-JUNIOR, R.A. Red ceramic and concrete waste as replacement of Portland cement: Microstructure aspecto f eco-mortar in external sulfate attack. Cleaner Materials, 3, e-100034, 2019. http://dx.doi.org/10.1590/0366-69132019653752552

4. BRUNE, C. UTILIZAÇÃO DE RESÍDUO DE CERÂMICA VERMELHA COMO SUBSTITUIÇÃO PARCIAL DO CIMENTO EM CONCRETOS. 2017 (Trabalho de Conclusão de Curso) - Universidade Regional do Noroeste do Rio Grande do Sul. Ijuí, Rio Grande do Sul, 2017.

5. HOPPE, J. PIRES C.A.O, LEITE, O.D. GARCEZ, M.R. MEDEIROS, M.H.F. Red ceramica waste as supplementary cementitious materials: Microstructure and mechanical properties, 296, e-123653, 2021. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.123653

6. Taylor, H. F. W. In: Cement chemistry. London: Academic Express, 1990. 451 p

7. Museu de Minerais, Minérios e Rochas Heinz Ebert. Universidade do Estado de São Paulo, UNESP. Disponível em https://museuhe.com.br – acesso em 20.08.2023

8. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT 13276: Argamassa de assentamento e revestimento de paredes e tetos – Determinação do índice de consistência . Rio de Janeiro. 2016.

9. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT 15839: Argamassa de assentamento e revestimento de paredes e tetos – Caracterização reológica pelo método *squeeze-flow*. Rio de Janeiro. 2010.

10. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT 16541: Argamassa de assentamento e revestimento de paredes e tetos – Preparo da mistura para a realização de ensaios. Rio de Janeiro. 2016.

11. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT 7215: Cimento Portland – Determinação da resistência à compressão de corpos de prova cilíndricos. Rio de Janeiro. 2019.

12. METHA, P.K; MONTEIRO, P.J.M. In: Concrete: Microstructure, Properties and Materials. New York: MCGraw-Hill, 2006. pg. 64.

13. CASTRO, A.L. SANTOS, R.F.C. GONÇALVES, K.M. QUARCIONI, V.A. Caracterização de cimentos compostos com resíduo da indústria de cerâmica vermelha. Cerâmica, 63, p. 65-76, 2017. http://dx.doi.org/10.1590/0366-69132017633652036

14. CARVALHO, C.M. BARBOSA, N.P. BEZERRA, U.T. SIMAS, T.B. Red ceramic industry residues: Used to produce Portland cement. Case Studies in Construction Materials 13, e00449, (2020). https://doi.org/10.1016/j.cscm.2020.e00449

15. LASSEUGUETTE, E. ET AL. Chemical, microstrucutural and mechanical porperties of ceramic waste blended cementitious system. Journal of Cleaner Production, 211, p. 1228-1238, 2019. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.11.240

16. GARCIA, E. ET AL. Resíduo de Cerâmica Vermelha (RCV): Uma Alternativa como Material Pozolânico. Cerâmica Industrial, 19 (4), 31-38, 2014. http://dx.doi.org/10.4322/cerind.2014.083

17. GARCIA, E. ET AL. Avaliação da atividade pozolânica dos resíduos de cerâmica vermelha produzidos nos principais polos ceramistas do Estado de S. Paulo. Cerâmica, 61, 251-258, 2015. http://dx.doi.org/10.1590/0366-69132015613581847

18. GONÇALVES, J.P. TOLEDO FILHO, R. D. FAIRBAIRN, E.M.R. Estudo da hidratação de pasta de cimento Portland contendo resíduo cerâmico por meio de análise térmica. Ambiente Construído, v. 6 (4), 83-94, 2006.

19. HOPPE FILHO, J. ET AL. Red ceramic waste as supplementary cementitious material: Microsrtucture and mechanical properties. Construction and Building Materials, 296, e 123653, 2021. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.123653