

METODOLOGIA DE CARACTERIZAÇÃO DE RESÍDUO DE CERÂMICA VERMELHA PARA EMPREGO COMO MATERIAL POZOLÂNICO EM PASTA DE CIMENTO

Daniela Chiarello Fastofski, Maurício Schafer, Roseane Dornelles Teles, Marlova Piva Kulakowski, Marco Aurélio Stumpf González, Cláudio de Souza Kazmierczak*

* *Universidade do Vale do Rio dos Sinos (UNISINOS) – danielafastofski@yahoo.com.br*

RESUMO

Este estudo exploratório se situa no contexto da geração de resíduos da indústria de cerâmica vermelha, vislumbrando seu uso como pozolana, tendo-se como objetivo propor uma metodologia para avaliação do resíduo para este fim. Para a elaboração deste artigo, empregou-se um resíduo proveniente de blocos cerâmicos (RCV), que foi caracterizado por meio de diversas técnicas, bem como se produziu uma pasta com a substituição de cimento Portland por este resíduo em um teor de 30% e uma pasta de referência sem a adição do resíduo. O RCV foi caracterizado através dos ensaios de massa específica, granulometria de difração a laser, fluorescência de raios X, perda ao fogo, análise termogravimétrica (TG), condutividade elétrica e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). As pastas foram caracterizadas por MEV. Com os resultados verificados não foi possível concluir a potencialidade pozolânica do resíduo, mostrando que a metodologia precisa de ajustes, incluindo técnicas como Difração de Raios-X.

Palavras-chave: resíduo de cerâmica vermelha, pozolana, métodos de caracterização.

CHARACTERIZATION METHODOLOGY OF RED CERAMIC WASTE FOR USE AS POZZOLANIC MATERIAL IN CEMENT PASTE

ABSTRACT

This exploratory study is situated in the context of the generation of waste from the ceramic industry, aiming its use as a pozzolan, having as objective to propose a methodology for evaluating the residual for that purpose. It was used a waste from ceramic blocks (RCV), which was characterized by various techniques, as well a paste was produced with 30% of RCV as Cement replacement and other one without the waste. The RCV was characterized by density, particle size by laser diffraction, X-ray fluorescence, loss on ignition, thermal gravimetric analysis (TG), electrical conductivity and Scanning Electron Microscopy (SEM). The pastes were characterized by SEM. The obtained results were not conclusive about de waste capacity as pozzolanic material, showing that the methodology needs adjustments, including techniques such as X-Ray Diffraction.

Keywords: red ceramic waste; pozzolan; characterization methods.

1. INTRODUÇÃO

A relevância da incorporação de resíduos em outros materiais tal como em matrizes cimentícias se deve a fatores como a necessidade de minimização do impacto ambiental por estes causados e se torna interessante uma vez que a indústria cimenteira se caracteriza como uma das maiores consumidoras dos recursos naturais. Além disso, o consumo mundial de cimento é extremamente significativo, sido recentemente medido em 2,139 bilhões de toneladas (CIMENTO.ORG, 2007). O aproveitamento de resíduos da indústria cerâmica é do mesmo modo importante, pois a mesma gera quantidade significativa de resíduos por meio dos processos de queima e transporte.

Por suas características mineralógicas, os resíduos cerâmicos podem potencialmente ser usados como adições minerais ou em substituição parcial ao cimento Portland, sendo necessário analisar suas propriedades e os demais aspectos envolvidos que determinarão sua viabilidade. Conforme Metha e Monteiro (2008), a economia nos custos deve ter se constituído em uma das principais razões para o desenvolvimento de cimentos Portland com adições minerais. Cabe ainda observar que as pozolanas apresentam frequentemente menores custos que o cimento Portland que estas substituem, principalmente em se tratando de resíduos. Segundo Sabir et al. (2001), a utilização das argilas calcinadas em argamassas e concretos se deve a sua disponibilidade e ao aumento da durabilidade que estas proporcionam.

Neste contexto, diversos estudos vêm sendo realizados para a verificação do uso de materiais pozolânicos em pastas de cimento e concreto, como em Barata e Dal Molin (2002) e Gonçalves et al. (2006). Pinho (2003) por sua vez verificou que a substituição em 35% de cimento por resíduos de cerâmica vermelha em argamassas e concretos resultou em atividade pozolânica 78% superior à exigida pelas normas.

Por definição da ASTM¹ (especificação C 618-12a), as pozolanas se constituem em materiais silicosos ou sílico-aluminosos com pouco valor cimentante, mas que se finamente divididos e em presença de umidade podem reagir quimicamente com o hidróxido de cálcio em temperaturas em que ofereçam estas propriedades. De acordo com Santos (1992), as argilas mais utilizadas para a produção de pozolanas são as do grupo das caulinitas, montmorilonitas e illitas.

2. OBJETIVO

O presente estudo tem como objetivo propor uma metodologia para avaliação do resíduo de cerâmica vermelha como material pozolânico.

3. MÉTODOS

O programa experimental foi realizado a partir da caracterização do resíduo em suas propriedades pozolânicas e composição físico-química, por meio de ensaios de massa específica, granulometria a laser, fluorescência de Raios-X e condutividade elétrica. Em matrizes cimentícias seu emprego ocorreu pela substituição do cimento em 30% em massa com compensação em volume, sendo realizada sua caracterização por microscopia eletrônica de varredura aos sete dias de cura úmida. Para comparação, foi produzida uma pasta de referência, sem adição do resíduo cerâmico.

3.1 Materiais utilizados

3.1.1 Cimento

Para o estudo foi utilizado o CP II-F-32, uma vez que este não possui adições reativas, facilitando a percepção de outra adição ou pozolana. A tabela 1 apresenta a caracterização físico-química do cimento.

¹ American Society for Testing and Materials

Tabela 1: Caracterização do Cimento Portland II - F32 (Fonte: Cimento Itambé).

Parâmetro	Resultados
Al ₂ O ₃ (%)	4,12
SiO ₂ (%)	19,39
Fe ₂ O ₃ (%)	2,59
CaO (%)	60,78
MgO (%)	4,93
SO ₃ (%)	3,08
Perda ao Fogo (%)	6,08
fc 1 dia (MPa)	16,9
fc 3 dias (MPa)	29,3
fc 7 dias (MPa)	36,6
fc 28 dias (MPa)	41,9
Massa específica (g/cm ³)	3,11

3.1.2. Resíduo de Cerâmica Vermelha (RCV)

O resíduo utilizado neste estudo, proveniente de olaria localizada na região metropolitana de Porto Alegre/RS, se constituía de fragmentos de blocos cerâmicos queimados a 1000°C, decorrentes de quebras ocorridas desde a fabricação até sua disposição final. O RCV passou por um processo de britagem e moagem para diminuir seus grãos a fim de obter material passante pela peneira 75µm, resultando em uma finura semelhante a do cimento substituído.

3.2 Métodos

3.2.1 Massa específica

Para a determinação da massa específica foi observada a NBR NM 23 (2000). Este ensaio é de fundamental importância para a produção da pasta, uma vez que existe diferença entre a massa específica do resíduo e do cimento, e sendo esta diferença considerada, realizou-se o cálculo de compensação de massa. O ensaio foi realizado no Laboratório de Materiais de Construção (LMC) da Unisinos.

3.2.2 Granulometria de difração a laser

O ensaio de granulometria de difração a laser para classificar a distribuição granulométrica das partículas do resíduo e verificar a dimensão média foi realizado no Laboratório de Caracterização e Valorização de Materiais (LCVMat) da Unisinos, com o equipamento Microtac S3500. Segundo Dal Molin (2007), conforme o equipamento utilizado é possível analisar amostras de 0,5 a 400 µm.

3.2.3 Fluorescência por Raios-X

A fluorescência de raios-X é uma técnica analítica utilizada para se realizar uma análise qualitativa e quantitativa dos elementos químicos presentes na amostra sob a forma de óxidos. Os resultados são apresentados em percentuais relativos, fornecendo-se os teores dos elementos traços até os elementos maiores (DIAS, 2013). A fluorescência de Raios-X por dispersão de energia (ED-XRF) do RCV foi realizada no LCVMat da Unisinos, com o uso do equipamento EDX-720 SHIMADZU.

3.2.4 Perda ao fogo

A determinação de perda ao fogo do RCV foi realizada de acordo com NBR NM 18 (ABNT, 2012), que tem como objetivo avaliar a quantidade de matéria orgânica que possui a amostra. Segundo Calheiro (2011) pela perda ao fogo se quantifica o material orgânico existente na amostra, como o carbono livre e dióxido de carbono provenientes dos hidratos e dos carbonatos, bem como a água combinada. A determinação foi realizada no Laboratório de Tratamento Térmico da Unisinos, com o equipamento Brasimet modelo k – 250n2.

3.2.5 Análise Termogravimétrica (ATG)

A análise termogravimétrica é um processo que envolve a medida da variação da massa de uma amostra em função da temperatura por meio de uma termo balança. O ensaio foi realizado no Laboratório de Materiais de Construção (LMC) da Unisinos, com o equipamento de Sistema de Análise Térmica, modelo RB 3000-20 da BP Engenharia.

3.2.6 Índice de atividade pozolânica por condutividade elétrica

O índice de atividade pozolânica por condutividade elétrica, determinado pelo método de Luxan et al. (1989), foi realizado no LCVMat da Unisinos, definindo-se o índice de atividade pozolânica por meio da variação da condutividade elétrica em 120 segundos de 200mL de solução saturada de hidróxido de cálcio na temperatura constante de 40°C, sob agitação devido à adição de 5,0g de RCV. Este método possui a seguinte classificação:

- Materiais sem atividade pozolânica: $mS/cm < 0,4$;
- Materiais de atividade pozolânica moderada: $0,4 < mS/cm < 1,2$;
- Materiais com alta atividade pozolânica: $mS/cm > 1,2$.

3.2.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O microscópio de varredura eletrônica (MEV) associado a uma sonda para a análise de energia dispersiva (EDS) é usado para a obtenção de informações estruturais e químicas de amostras de forma versátil. O MEV foi realizado no Instituto Tecnológico de Micropaleontologia da Unisinos – ITT FOSSIL. O equipamento utilizado é o modelo EVO | MAIS da Zeiss. A amostra foi metalizada com ouro paládium e visualizada em alto vácuo com detector de elétrons secundários.

3.3 Caracterização da pasta

Para a produção da pasta foi utilizado o procedimento de mistura de acordo com a ABNT NBR 43 (2002). A pasta de referência foi moldada com água/aglomerante de 0,30. Na pasta com o RCV se substituiu o cimento em 30% em massa com compensação em volume. A moldagem foi realizada em quatro moldes com 2 cm de diâmetro e 3 cm de altura. Após a moldagem os corpos de prova permaneceram em sala climatizada com temperatura de $21 \pm 2^\circ C$ e umidade de $60 \pm 10\%$, sendo desmoldados depois de 24 horas, embrulhados e mantidos na mesma condição de cura. Aos sete dias de cura foi paralisada a hidratação de dois corpos de prova por secagem, procedimento de mesmo modo realizado nos demais aos 28 dias de cura.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A massa específica obtida de 2,51 g/cm é inferior a do cimento usado, de modo que para se fazer uma substituição do cimento é necessário realizar uma compensação de massa e não de volume.

A distribuição granulométrica é dada na figura 1. A dimensão média da partícula foi verificada em 24,55 μm .

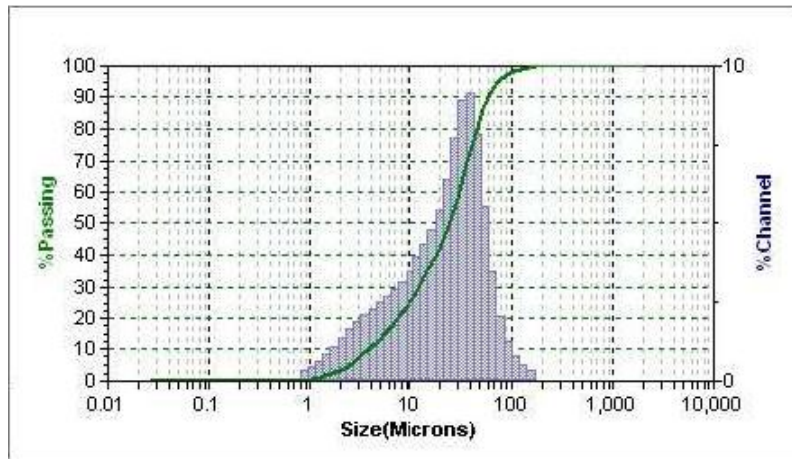


Figura 1: Distribuição granulométrica do RCV.

Conforme a caracterização granulométrica, 95% das partículas apresentaram tamanho inferior a 73,68 μm (D95). O diâmetro equivalente a 10% de massa acumulada (D₁₀) foi de 3,75 μm , a 50% de massa acumulada (D₅₀) de 24,55 μm e a 90% de massa acumulada (D₉₀) é de 58,75 μm . A caracterização química foi realizada por meio de Fluorescência de Raios-X na forma qualitativa, identificando-se apenas os elementos do RCV, conforme tabela 2, não sendo possível observar os teores.

Tabela 2: Caracterização química qualitativa do RCV

Elementos Majoritários	Menor Quantidade	Elementos Traços
Silício (Si)	Ferro (Fe) Alumínio (Al) Potássio (K) Titânio (Ti)	Bário (Ba) Manganês (Mn) Zircônio (Zr) Estrôncio (Sr) Zinco (Zn) Rubídio (Rb)

Conforme os resultados da análise qualitativa verificou-se como elemento predominante o Silício (Si). Nos blocos usados por Bersch (2011), o Si foi elemento predominante mesmo por ser o que se encontra em maior quantidade na argila, matéria prima da cerâmica. Segundo Meira (2001), no mineral argiloso os elementos mais frequentes são o silício, alumínio, ferro, potássio, oxigênio, magnésio e sódio.

O resultado verificado no ensaio de perda ao fogo foi de 0,37%, correspondente ao percentual de matéria orgânica presente na amostra. Conforme a NBR 12653 (ABNT, 2012), os materiais pozolânicos devem estar em conformidade com alguns requisitos químicos, sendo separados por classes. O RCV para que esteja classificado como Classe E deve atender a perda ao fogo máxima de 6%. Na análise termogravimétrica a perda de massa total foi de 0,32%. Foram observados estágios múltiplos de decomposição, referentes aos argilominerais sinterizados presentes na amostra.

O resultado obtido para o ensaio de condutividade elétrica foi de 0,1 mS/cm e com isso a amostra foi considerada sem atividade pozolânica, por apresentar condutividade inferior a de 0,4 mS/cm. As microscopias do RCV estão apresentadas na figura 2.

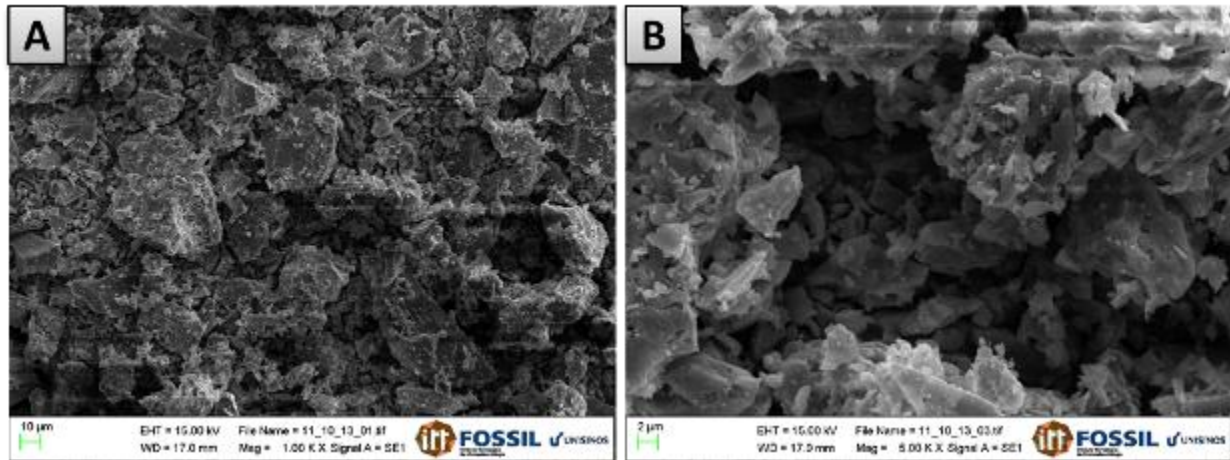


Figura 2: Microscopia do RCV beneficiado: Ampliação de 1000 x, (B) ampliação de 5000x.

A análise das microscopias indica a existência de partículas irregulares, mais lamelares, diferentes dimensões granulométricas, sendo possível inferir que possuem poros. As imagens da análise por EDS (espectroscopia de energia dispersiva de Raios-X) são apresentadas na figura 3 e mostram a área em que foi feita a varredura por EDS. A figura 4 ilustra os elementos encontrados.

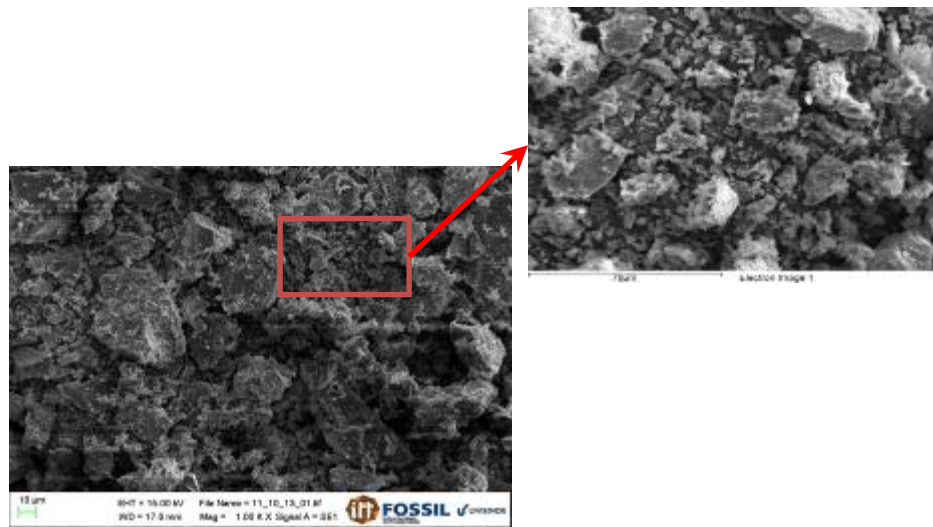


Figura 3: Superfície selecionada para a análise do EDS.

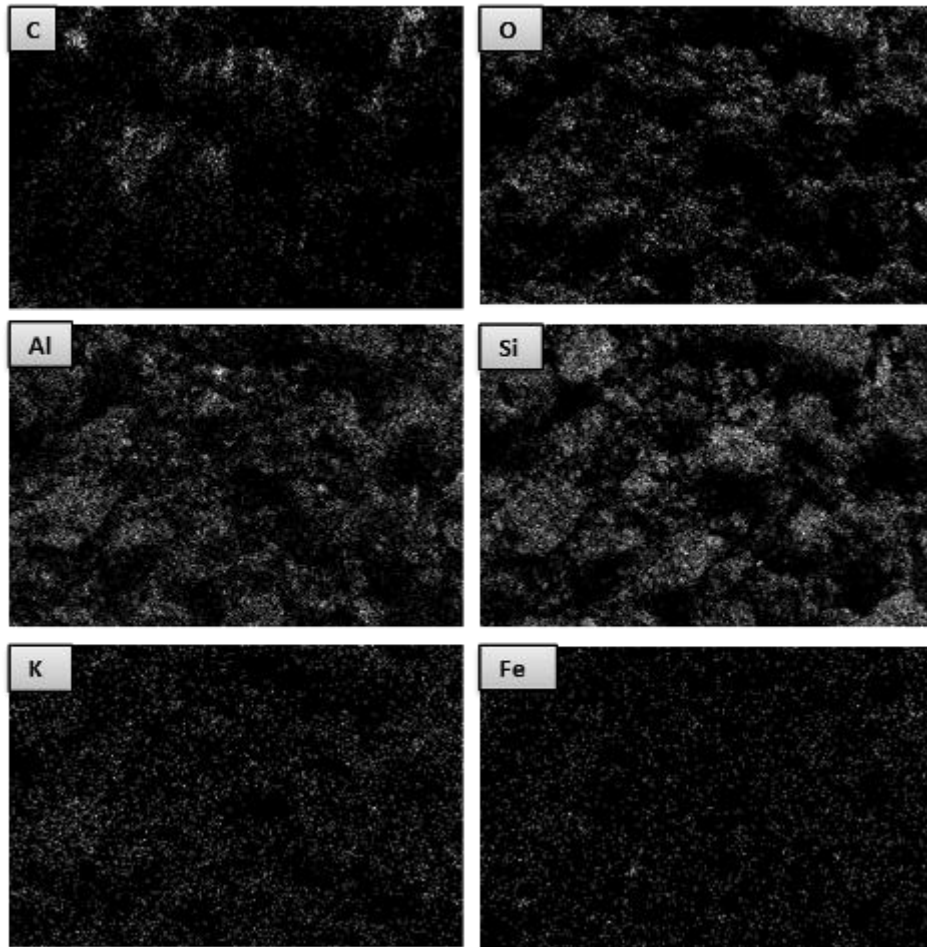
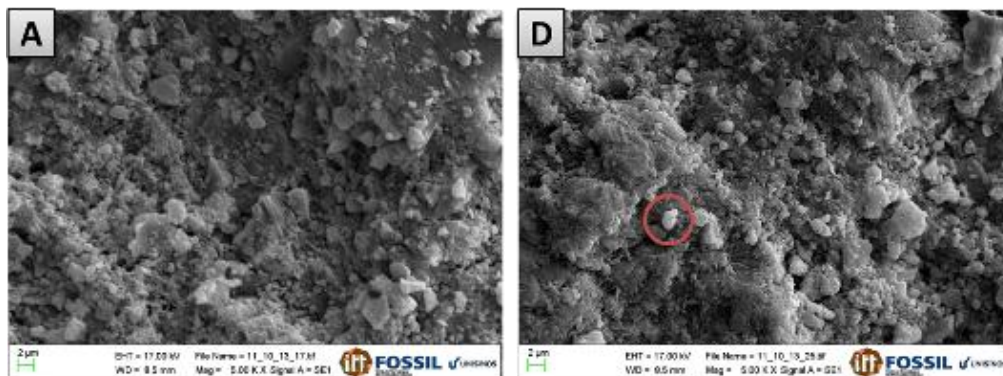


Figura 4: Mapeamento dos elementos existentes no RCV.

De acordo com os resultados se pode afirmar que o RCV analisado possui elevada concentração de Silício (Si), Alumínio (Al) e Potássio (K). O Ferro (Fe) foi identificado em menor concentração. Comparado ao ensaio de fluorescência de Raios-X, os resultados de EDS condizem quanto aos elementos majoritários e de menor quantidade na análise qualitativa. Ressalta-se que a presença em maior quantidade de Al, Si e Fe é importante para se considerar um material como pozolânico. Na figura 5 são apresentadas as microscopias da pasta de referência e da com RCV.

Pasta Referência

Pasta com substituição



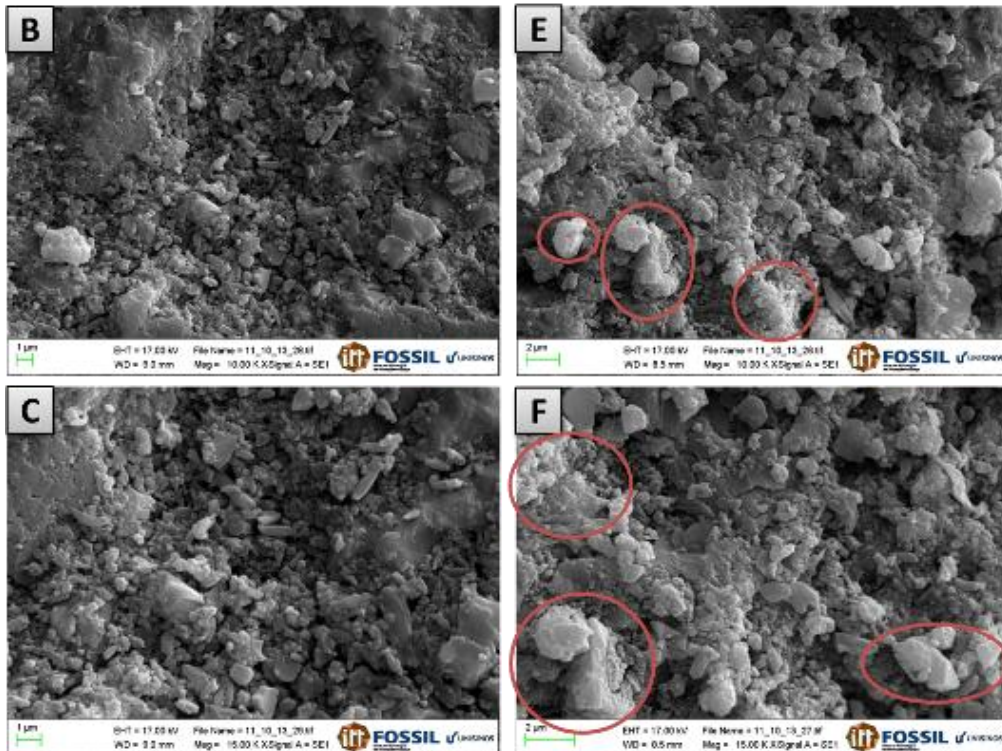


Figura 5: Pastas sem e com RCV: (A) e (D) Ampliação de 5000 x, (B e E) ampliação de 10000x, (C e F) ampliação de 15000x.

Conforme apresentado nestas magnificações se podem identificar algumas partículas mais claras. Para melhor interpretação fez-se uma análise por EDS das pastas. A figura 6 apresenta a região analisada e a figura 7 os elementos químicos identificados.

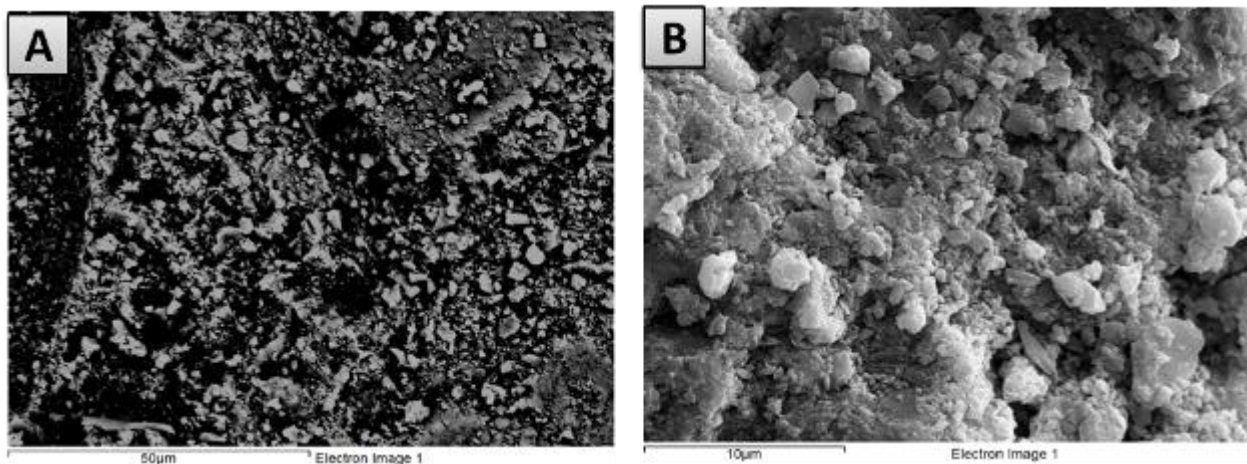


Figura 7: Imagens da Pasta para análise de EDS: (A) referência e (B) com RCV.

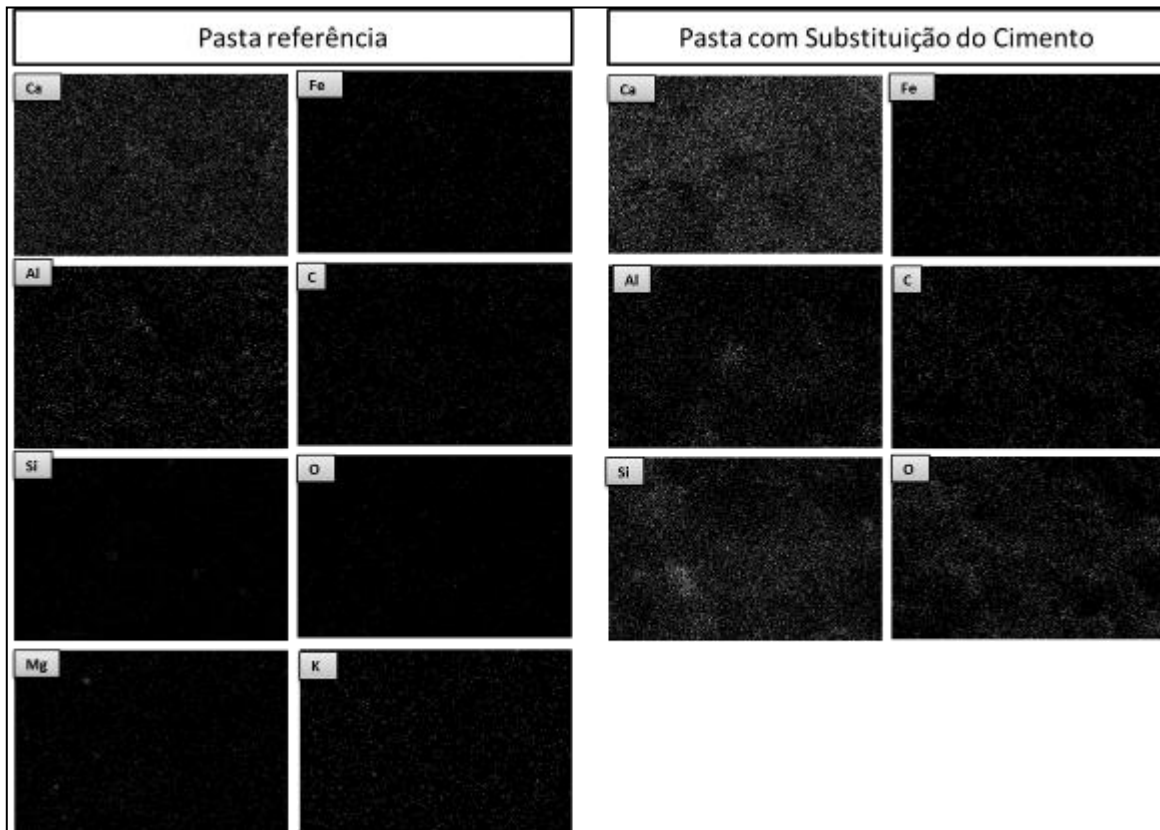


Figura 8: Mapeamento dos elementos das pastas.

De acordo com a análise de EDS foi possível identificar nas pastas a presença de Cálcio (Ca), justificado pela produção do cimento ser a partir do calcário e por apresentarem óxido de cálcio em sua composição. A maior presença de Si e de Al na pasta com substituição de cimento por RCV (no local das partículas mais claras) também foi identificada, e ao relacionarem-se os resultados de EDS com a fluorescência de Raios-X do RCV, se pode supor que o aumento se deve à composição química dos argilominerais da cerâmica.

5. CONCLUSÃO

Por se tratar de estudo exploratório os resultados não possibilitam concluir sobre a potencialidade pozolânica do resíduo. A análise química qualitativa, contudo, já indica a presença majoritária de Silício (Si), que é um elemento normalmente presente em materiais pozolânicos.

A metodologia proposta mostrou que outros aspectos importantes devem ser caracterizados a fim de determinar e justificar a pozolanicidade ou não de um resíduo, como o amorfismo da amostra determinada pela difração de Raios-X. O estudo necessita ainda de outras técnicas que indiquem o comportamento mecânico da pozolana, pois sua reatividade pode ser baixa, mas dependendo do tamanho das partículas estas podem atuar como fíler ou microfíler, de modo a contribuir para que o material seja empregado em matrizes cimentíceas.

REFERÊNCIAS

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM) 2012. ASTM C 618-12a. Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete. Philadelphia, ASTM.

- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR NM 18: **Cimento Portland - Análise química - Determinação de perda ao fogo**. Rio de Janeiro, 2012.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR NM 23: **Cimento Portland e outros materiais em pó – Determinação de massa específica**. Rio de Janeiro, 2000.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR NM 43: **Cimento Portland - Determinação da pasta de consistência normal**. Rio de Janeiro, 2002.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 12653: **Materiais pozolânicos — Requisitos**. Rio de Janeiro, 2012.
- BARATA, M. S.; DAL MOLIN, D. C. C. Avaliação preliminar do resíduo caulinitico das indústrias de beneficiamento de caulim como matéria-prima na produção de uma metacaulinita altamente reativa. **Ambiente Construído**, v. 2, n. 1, p. 69-78, 2002.
- BERSCH, R. A. **Avaliação da ação da fluorescência em cerâmica vermelha com adição de lodo de fosfatização**. 2011. 112 f. São Leopoldo. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade do Vale do Rio dos Sinos, São Leopoldo, 2011.
- CIMENTO.ORG. Cimento no Mundo. Disponível em: <http://www.cimento.org/> Acessado em: 06 de outubro de 2013.
- COOPER, Julie. Particle **Size Analysis - The Laser Diffraction Technique**, 1998. Disponível em http://web.cena.usp.br/apostilas/Virgilio/cen-5723/EDXRF_TXRF.doc. Acesso em: 16 nov. 2012.
- DAL MOLIN. Técnicas Experimentais para o Estudo da Microestrutura. In: Isaia, Geraldo C. (Org.). **Materiais de Construção Civil e Princípios de Ciência e Engenharia de Materiais**. São Paulo: IBRACON, 2007. p. 403-436.
- GONÇALVES, J. P.; TOLEDO, R. D.; FAIRBAIRN, E. M. R. Estudo da hidratação de pastas de cimento Portland contendo resíduo cerâmico por meio de análise térmica. **Ambiente Construído**, v. 6, n. 4, p. 83-94, 2006.
- LUXÁN, M.P.; MADRUGA, F.; SAAVEDRA, J. **Rapid evaluation of pozzolanic activity of natural products by conductivity measurement**. *Cement and Concrete Research*, v.19, p. 63-68, 1989.
- MEIRA, João M. L. Argilas: o que são, suas propriedades e classificações. **Comunicações Técnicas**. Lisboa, jan. 2001. Disponível em: http://www.visaconsultores.com/pdf/VISA_com09.pdf. Acesso em: 11 nov. 2013.
- METHA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto: Estrutura, Propriedades e Materiais**. São Paulo: PINI, 2008.
- PINHO, D. **Avaliação do comportamento térmico de argilas da Região de Passos, MG, visando sua aplicação como pozolanas**. 2003. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Geociências) – Curso de Geociências, Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 2003.
- SABIR, B. B.; WILD, S. E.; BAI, J. Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: a review. **Cement & Concrete Composites**, London, UK, v. 23, p.441-454, 2001.
- SANTOS, P. S. **Ciência e Tecnologia de argilas**. 2. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1992.