

# Estudo da hidratação de pastas de cimento Portland contendo resíduo cerâmico por meio de análise térmica

*Study of the hydration of Portland cement pastes containing ceramic waste by thermal analysis*

Jardel Pereira Gonçalves  
Romildo Dias Toledo Filho  
Eduardo de Moraes Rego Fairbairn

## Resumo

Neste trabalho, foi avaliada a influência da utilização do resíduo da indústria cerâmica (tijolo cerâmico calcinado) na quantidade de produtos hidratados em pastas de cimento Portland. O teor de água quimicamente combinada nos produtos hidratados presentes nas pastas foi avaliado através de análise termogravimétrica (TG) e termogravimétrica derivada (DTG). Foram produzidas cinco pastas, uma pasta de referência e quatro pastas contendo tijolo cerâmico calcinado em teores de substituição variando de 10% a 40% em relação à massa de cimento. A relação entre água e aglomerante permaneceu constante e igual a 0,40. As curvas TG e DTG foram obtidas em pastas hidratadas com 28 dias de cura aos  $21 \pm 1$  °C. Os resultados indicam que há redução do teor de água quimicamente combinada, relativo ao hidróxido de cálcio, com o aumento do teor de substituição de cimento por resíduo cerâmico, sendo 10% de substituição o teor que apresenta a maior quantidade de água quimicamente combinada.

**Palavras chave:** Pastas. Resíduo cerâmico. Hidratação. Análise termogravimétrica.

**Jardel Pereira Gonçalves**  
Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia Civil e Ambiental  
Universidade Estadual de Feira  
de Santana  
Av. Universitária, s/n, Km 3,  
BR-116  
Campus Universitário  
Feira de Santana - BA - Brasil  
CEP: 44031-460  
Tel.: (75) 3224-8117  
E-mail: jardel@uefs.br

**Romildo Dias Toledo Filho**  
Programa de Engenharia Civil  
Universidade Federal do Rio de  
Janeiro  
Cidade Universitária, CT,  
Bloco B - Cx. Postal 68506  
CEP: 21945-970  
Tel.: (21) 2562-8479  
Fax: (21) 2562-8484  
E-mail: toledo@coc.ufrj.br

**Eduardo de Moraes Rego  
Fairbairn**  
Programa de Engenharia Civil  
Universidade Federal do Rio de  
Janeiro  
E-mail: eduardo@coc.ufrj.br

Recebido em 21/02/06  
Aceito em 18/12/06

## Abstract

*In this paper, the influence of the use of waste from the ceramic industry (calcined clay brick) on the hydration products of Portland cement pastes. The content of chemically bound water was determined using thermo-gravimetric analysis (TG) and differential thermal analysis (DTA). Five cement pastes were used, including the reference paste and four cement pastes containing 10% to 40% of calcined clay brick as cement replacement, in mass. The water/cement ratio was kept constant and equal to 0.40. The TG and DTG curves were obtained from hydrated cement pastes after 28 days of curing at  $21 \pm 1$  °C. The results indicate a reduction in the content of water chemically combined due to calcium hydroxide with the increase of cement replacement by calcined clay brick. An increase in the content of chemically combined water was observed, corresponding to all hydration products for the cement paste containing 10% of calcined clay brick in the mixture.*

**Keywords:** Paste. Ceramic waste. Hydration. Thermogravimetric analysis.

## Introdução

A incorporação de resíduos na produção de materiais cimentícios pode reduzir a emissão de CO<sub>2</sub> e o consumo de energia, bem como contribuir para a redução do impacto ambiental relacionado com a sua destinação. A utilização desses materiais suplementares no concreto pode proporcionar ganhos no seu desempenho, tanto no estado fresco como no estado endurecido, incrementando suas propriedades mecânicas e durabilidade.

No Brasil, os subprodutos industriais com propriedades pozolânicas, como a sílica ativa, a cinza volante e a escória de alto forno, apresentam limitações de uso devido à indisponibilidade de grandes volumes desses materiais. A cinza volante e a escória de alto forno, mesmo com uma geração nacional de 1,4 milhão de toneladas e 6,4 milhões de toneladas, respectivamente, conforme apresentado por Ângulo, Zordan e John (2001), não são produzidas em quantidade suficiente para satisfazer a demanda, enquanto a sílica ativa gerada já é comercializada pela indústria de cimento. As limitações desses subprodutos industriais motivaram a realização de pesquisas que investigassem o emprego de materiais cimentícios alternativos. Devido à sua grande disponibilidade no Brasil, uma alternativa de material pozolânico suplementar é a argila ativada termicamente (argila calcinada).

A utilização de argilas ativadas termicamente em argamassas e concretos tem recebido considerável atenção nos últimos anos devido aos benefícios técnicos, econômicos e ambientais que esses materiais podem promover (CALDARONE; GRUBER, 1994; COOK, 1986; CORDEIRO; VAILLANT; DÉ SIR, 2001; O'FARRELL; WILD; SABIR, 2000; SABIR; WILD; O'FARRELL, 1998; SABIR; WILD; BAI, 2001; WILD; KHATIB; O'FARRELL, 1997; ZHANG; MALHOTRA, 1995). As argilas mais utilizadas para produção de pozolanas são as caulinitas, as montmorilonitas e as ilitas (SOUZA SANTOS, 1992). Estudos desenvolvidos por diversos pesquisadores, como Ambroise, Murat e Pera (1985) e He, Osbaeck e Makovicky (1995), mostram que as argilas do grupo das caulinitas apresentam maior atividade pozolânica quando comparadas às argilas do grupo das montmorilonitas e ilitas.

A argila calcinada, como a metacaolinita, pode ser obtida pela calcinação da argila caulinitica, controlando parâmetros como a temperatura de calcinação, tempo de residência e a taxa de aquecimento e resfriamento dos fornos. Outra possibilidade é a obtenção da argila calcinada a

partir de resíduos de indústrias que utilizam argila como matéria-prima, como ocorre na indústria cerâmica.

A indústria cerâmica gera uma argila calcinada normalmente oriunda das ilitas, que são usualmente utilizadas na produção de tijolos e telhas. As argilas utilizadas na produção de tijolos e telhas de cerâmica vermelha passam por um processo de queima e sinterização, podendo chegar a uma temperatura de aproximadamente 950 °C.

De acordo com a Abceram (DIAS, 2004), a indústria da cerâmica vermelha compreende os materiais empregados na construção civil, tais como tijolos, blocos, telhas e tubos cerâmicos, manilhas e argila expandida. No Brasil o setor de cerâmica vermelha conta com cerca de 11 mil empresas, que são em sua maioria de micro ou pequeno porte. Os maiores produtores da indústria cerâmica, ordenados em escala de produção, estão localizados nas regiões Sudeste, Sul, Centro-Oeste, Nordeste e Norte. Em 2002, a indústria cerâmica vermelha brasileira produziu cerca de 65 milhões de toneladas por ano (DUAILIBI FILHO; CARVALHO, 2002). O índice de perdas do setor de cerâmica vermelha pode variar de 3% a 30% (DIAS, 2004). O volume de resíduo gerado é significativo e ocasiona problemas de transporte, de estocagem e de manutenção dos depósitos e ambientais.

Variáveis importantes na avaliação do potencial do resíduo da indústria cerâmica são o tipo de argila utilizada e o seu processo de produção. O tipo de argila utilizada é importante, uma vez que é o que define as composições químicas e mineralógicas dos resíduos. Com relação ao método de produção, a temperatura de calcinação, o tempo de residência e a uniformidade da temperatura no interior dos fornos podem afetar significativamente as características dos resíduos. Dessa forma, a interação entre o tipo de argila utilizada, a temperatura e o tempo de residência nos fornos são as variáveis que determinam o nível de atividade pozolânica do resíduo gerado. Deve-se ressaltar, no entanto, que as indústrias cerâmicas brasileiras utilizam como matéria-prima, basicamente, as argilas iliticas (SOUZA SANTOS, 1992), e, portanto, a composição química dos resíduos gerados pode não apresentar grandes variações.

Os resíduos da indústria cerâmica constituem-se numa alternativa atrativa para serem utilizados como substitutos parciais do cimento na produção de argamassas e concretos, devido a sua grande disponibilidade no Brasil e aos benefícios técnicos e ambientais que sua utilização pode promover. O

uso de resíduos de tijolos cerâmicos como substituto parcial do cimento para argamassas e concretos tem sido objeto de recentes estudos (CORDEIRO et al., 2002; O'FARRELL; WILD; SABIR, 1999; O'FARRELL; WILD; TOLEDO FILHO et al., 2002; SABIR, 2000; SABIR; WILD; BAI, 2001). Porém, muitos estudos ainda precisam ser realizados para maior esclarecimento do comportamento do resíduo da indústria cerâmica na matriz cimentícia, como sua influência nos produtos de hidratação.

### **Hidratação de pastas contendo aditivos minerais**

A hidratação do cimento Portland evolui com o tempo, tendo aos 28 dias de cura cerca de 70-80% de grau de hidratação (GUÉNOT-DELAHAIE, 1996; TAYLOR, 1997) e praticamente se completando aos 365 dias (TAYLOR, 1997). Mas o processo de hidratação depende do tipo e da finura do cimento, da relação entre água e cimento, da temperatura de cura e da presença de aditivos químicos e minerais. Basicamente, a reação de hidratação consiste na formação do silicato de cálcio hidratado, aluminato de cálcio hidratado, etringita, monosulfaluminato de cálcio hidratado e do hidróxido de cálcio, a partir da reação dos compostos do cimento ( $C_2S$ ,  $C_3S$ ,  $C_3A$  e  $C_4AF$ ) com a água. Quando aditivos minerais de elevada atividade pozolânica, como a metacaolinita, são incorporados à matriz de cimento, eles podem reagir com o hidróxido de cálcio resultante da hidratação do cimento, formando uma quantidade de produto hidratado adicional na matriz de cimento hidratada. A quantidade deste pode reduzir a porosidade da matriz, a porosidade da zona de transição dos concretos e a permeabilidade do material cimentício, causando um incremento em sua durabilidade. Entretanto, quando aditivos minerais de baixa atividade são incorporados à matriz, ocorre uma menor eficiência no consumo de hidróxido de cálcio, o que contribui para uma menor geração de novos produtos hidratados.

O processo de hidratação do cimento pode ser avaliado diretamente, utilizando-se as técnicas de microscopia ótica ou análise de difração de raios X, e indiretamente, pela determinação do calor desenvolvido na hidratação, pelas técnicas de análise térmica diferencial e termogravimétrica, e pela resistência à compressão (NEVILLE, 1997; PARROT et al., 1990; YOGENDRAN; LANGAN; WARD, 1991). As técnicas de análise térmica diferencial (DTA) e termogravimétrica (TG e DTG) têm sido utilizadas por vários pesquisadores, obtendo-se a quantidade de água quimicamente combinada referente aos hidratos (DWECK et al.,

2000; MARSH; DAY, 1998; NEVILLE, 1997; VEDALAKSHMI et al., 2003; YOGENDRAN; LANGAN; WARD, 1991). Através das técnicas DTA e DTG, pode-se observar que os produtos hidratados presentes na matriz perdem a água quimicamente combinada em picos característicos, que podem ocorrer nas faixas de temperatura, conforme segue: (i) silicato de cálcio hidratado, etringita e aluminato de cálcio hidratado – 100-300 °C LEA, J, e hidróxido de cálcio – 425-550 °C (TAYLOR, 1997).

Estudos desenvolvidos por Dweck et al. (2000) e Ramachandran e Beaudoin (2001), utilizando análise termogravimétrica em pastas de cimento, mostraram que, na ausência de água livre, a desidratação do silicato de cálcio hidratado inicia-se a partir de 50 °C e que a faixa de decomposição do silicato de cálcio hidratado e etringita é de 50 °C a 200 °C. Dessa forma, se a amostra for seca no máximo até 35 °C, pode-se determinar o teor de água quimicamente combinada de todos os hidratos no intervalo de temperatura entre 50 °C e a temperatura final de decomposição do hidróxido de cálcio, uma vez que, acima da temperatura final de perda de água relativa ao hidróxido de cálcio, não há acréscimo de perda de massa referente a produtos hidratados (DWECK et al., 2000; DWECK et al., 2002; RAMACHANDRAN; BEAUDOIN, 2001). Outros pesquisadores, como Massazza (1998) e Vedalakshmi et al. (2003), utilizam 105 °C e 100 °C, respectivamente, como a temperatura inicial para a determinação do teor de água combinada.

As técnicas de análise térmica e termogravimétrica também podem ser utilizadas em materiais à base de cimento contendo aditivos minerais, pois os sais hidratados formados pelo cimento Portland e os formados pela reação pozolânica possuem composição química muito próxima (MARSH; DAY, 1988; MASSAZZA, 1998). Sendo assim, pode-se avaliar a influência da utilização de aditivos minerais na quantidade de água quimicamente combinada com relação ao hidróxido de cálcio e a outros sais hidratados (silicato de cálcio hidratado e aluminato de cálcio hidratado).

Experimentos realizados por Yogendran, Langan e Ward (1991) em pastas contendo sílica ativa verificaram que a água não evaporável (água quimicamente combinada) não é um bom indicador do grau de hidratação devido à redução do teor de hidróxido de cálcio em virtude da reação pozolânica. A melhor indicação do grau de hidratação ou da quantidade de hidratos formados é a quantidade de água combinada com silicatos e aluminatos obtida pela diferença entre a quantidade total de água combinada e a quantidade

de água relativa ao hidróxido de cálcio. Estudos utilizando análises térmicas (DTA/DTG) desenvolvidos por Roszczynialski (2002) e Giergiczny (2006) mostraram a influência da cinza volante no teor de água quimicamente combinada dos hidratos na matriz de cimento, enquanto o estudo desenvolvido por Bakolas et al. (2006) mostrou a redução da quantidade de água quimicamente combinada com relação ao hidróxido de cálcio em misturas de cal-metacaolinita.

Neste trabalho, foi avaliada a influência da utilização do resíduo da indústria cerâmica na quantidade de produtos hidratados em pastas através de TG e DTG. Foram produzidas cinco pastas, sendo uma pasta de referência (sem resíduo da indústria cerâmica) e quatro pastas contendo o resíduo cerâmico. Os teores de substituição ao cimento variaram de 10% a 40% em relação à massa de cimento. Os parâmetros de avaliação foram a quantidade de água quimicamente combinada relativamente ao hidróxido de cálcio e o teor de água quimicamente combinada relativamente aos sais hidratados, em relação à perda total de massa.

## Materiais e métodos

### Materiais

(a) Cimento: o cimento utilizado foi do tipo CP II F-32. As propriedades do cimento utilizado são apresentadas na Tabela 1. A análise granulométrica do cimento foi realizada

utilizando-se o equipamento Malvern MasterSizer Micro – MAF 5001. A curva granulométrica é mostrada na Figura 1. Nota-se que o resíduo na peneira 75 mm é de 7,7%, inferior aos 12% exigidos pela NBR 11578 (ABNT, 1991). Os espectros obtidos nas análises termogravimétrica (TG) e termogravimétrica derivada (DTG) do cimento são apresentados na Figura 2. As análises térmicas foram realizadas no Núcleo de Catálise da COPPE/UFRJ. O equipamento utilizado foi um termo-analisador simultâneo da marca Rigaku, modelo TAS 100, equipado com o acessório TG 8110. Os gases utilizados foram N<sub>2</sub> (53 mL/min) e O<sub>2</sub> (8 mL/min) ultrapuros da American Gas Association (AGA), com fluxo ascendente. A taxa de aquecimento foi de 10 °C/min. A amostra de referência foi uma alumina fornecida pelo fabricante do equipamento.

Os espectros obtidos apresentam dois picos, sendo o Pico 01 referente à perda de água de hidratação precoce, que pode ter acontecido tanto no transporte quanto na estocagem ou durante o manuseio para seu uso. O segundo pico (Pico 02) refere-se à perda de gás carbônico (CO<sub>2</sub>) devido ao processo de decomposição do carbonato de cálcio (CaCO<sub>3</sub>). O carbonato de cálcio provém do cimento tipo II utilizado, já que ele é adicionado como filer calcário à mistura clínquer mais gipsita durante o processo de moagem da composição final do cimento (ABNT, 1991). A perda de massa total do cimento, calculada pela diferença entre a massa a 105 °C e a 1.000 °C, foi de 5,42%, inferior ao limite de perda ao fogo de ≤ 6,5% exigida pela NBR 11578 (ABNT, 1991).

Prop. físicas e químicas	CP II F 32	RC
SiO <sub>2</sub> (%)	19,98	63,89
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	3,12	7,73
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	3,70	25,49
CaO (%)	62,80	0,29
MgO (%)	3,10	0,04
Na <sub>2</sub> O (%)	0,07	-
K <sub>2</sub> O (%)	0,80	0,95
TiO <sub>2</sub> (%)	-	-
Resíduo insolúvel (%)	1,50	
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	3,10	
P.F. (%) – TG (%)	5,42	

Tabela 1 - Propriedades físicas e químicas do cimento CP II F 32 e exigências da NBR 11578 para cimento Portland composto

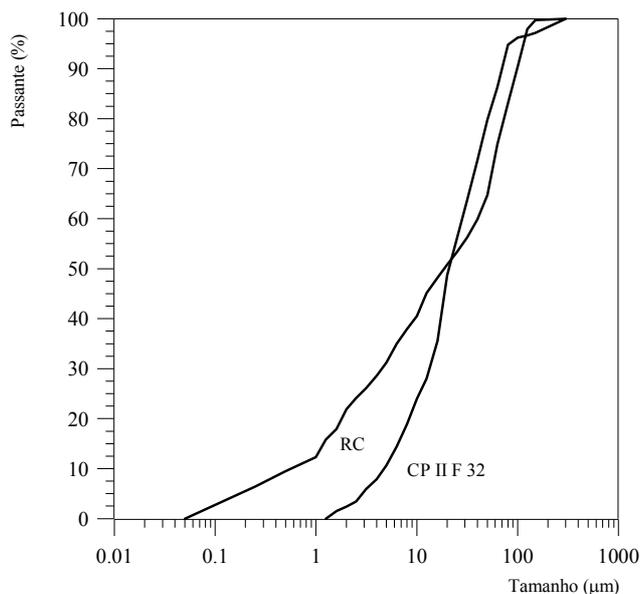


Figura 1 - Curva granulométrica do cimento - CP II F 32 e do resíduo da indústria cerâmica (RC)

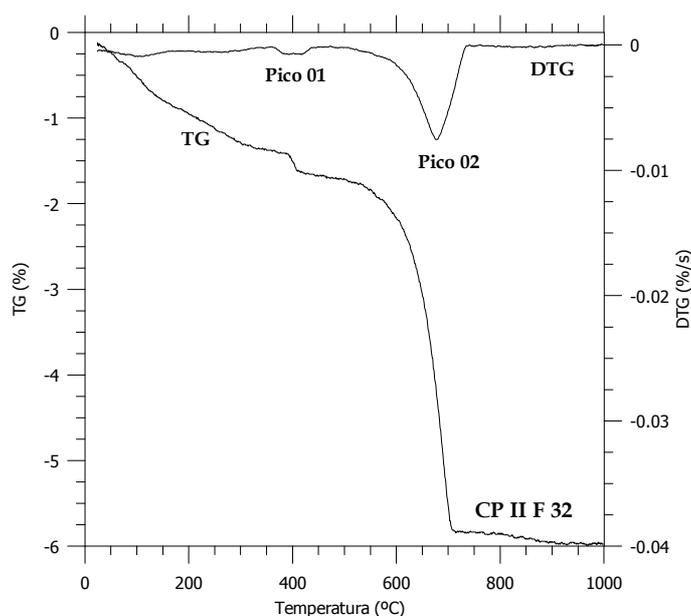


Figura 2 - Espectros obtidos na análise termogravimétrica do cimento - CP II F 32

(b) Resíduo da indústria cerâmica: o resíduo cerâmico (RC) utilizado no presente estudo é proveniente de uma indústria cerâmica de produção de tijolos furados, localizada em Itaboraí, RJ. Os resíduos foram fornecidos em fragmentos inferiores a 6,3 mm. O RC foi moído em moinho vibratório até que ficasse com uma granulometria que atendesse aos requisitos da NBR 12653 (ABNT, 1992a) para uso como material pozolânico. A curva granulométrica do resíduo cerâmico foi obtida utilizando-se um Malvern MasterSizer Micro – MAF 5001 e é mostrada na Figura 1. A moagem e a análise granulométrica foram realizadas no Centro de Tecnologia Mineral

(CETEM/MCT). Observando-se os resultados, nota-se que 62% dos grãos são menores que 45  $\mu\text{m}$ , 40,5% dos grãos são menores que 10  $\mu\text{m}$  e 12,3% dos grãos são menores que 1  $\mu\text{m}$ . Dessa forma, conclui-se que o resíduo cerâmico, após moagem, possui finura adequada para ser usada como adição mineral no concreto.

O resíduo cerâmico foi analisado quimicamente para determinação dos teores dos elementos  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ , por difração de raios X e perda de massa entre 105  $^\circ\text{C}$  e 1.000  $^\circ\text{C}$ . A composição química do resíduo cerâmico está apresentada na Tabela 1. A composição

química do resíduo cerâmico moído indica que ele possui um teor de  $Al_2O_3+SiO_2+Fe_2O_3$  de 97,11%, o que atende aos limites da NBR 12653 (ABNT, 1992a) para o uso como material pozolânico em misturas com cimento. O difratograma de raios X do RC é apresentado na Figura 3. Utilizando-se o método de Rietveld (RAMACHANDRAN; BEAUDOIN, 2001) para a determinação das fases cristalinas, verificou-se a presença de 27,0%  $\pm$  0,3% de quartzo, 5,3%  $\pm$  0,2% de hematita, 1,5%  $\pm$  0,3% de ilita, 2,2%  $\pm$  0,3% de microclínio e 2,3%  $\pm$  0,3% de sillimanita, e, por diferença, 61,6%  $\pm$  0,7% de material não cristalino. Como na composição mineralógica do RC verifica-se a

presença de ilita não calcinada (1,5%  $\pm$  0,3%) e quartzo (27,0%  $\pm$  0,3%), acredita-se que a matéria-prima utilizada na produção dos tijolos foi um solo argiloso com presença de sílica cristalina (quartzo) e argila ilita.

De acordo com a indústria cerâmica que forneceu o resíduo, os tijolos foram queimados a uma temperatura de cerca de 850 °C. Para confirmar a temperatura de queima e se ela foi uniforme, foi realizada uma análise termogravimétrica e termogravimétrica derivada no resíduo cerâmico. Na Figura 4 apresentam-se os resultados obtidos.

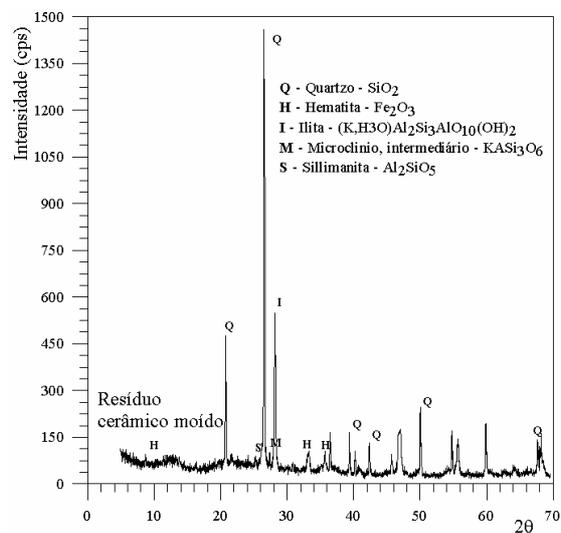


Figura 3 - Difratograma de raios X do RC

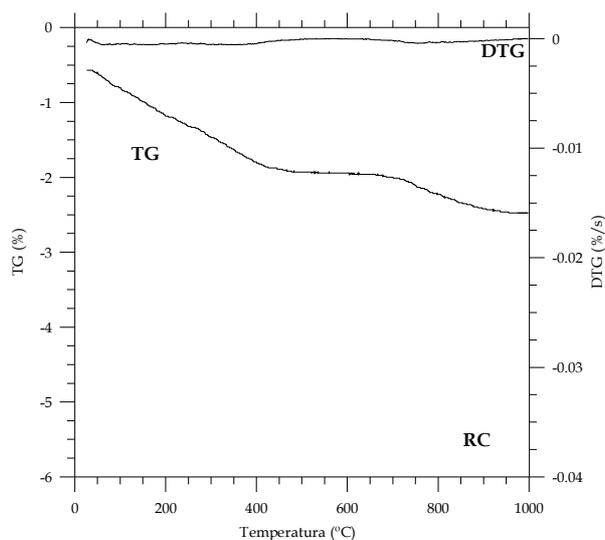


Figura 4 - Análise termogravimétrica (TG) e termogravimétrica derivada (DTG) do resíduo cerâmico (RC)

A partir das análises termogravimétricas não se verifica nenhum pico característico de decomposição. Obteve-se uma perda de massa de cerca de 1,63%, calculada a partir da diferença de massa no intervalo de 105 °C a 1.000 °C, caracterizada como a perda ao fogo. Essa perda ao fogo demonstra que o processo de calcinação do tijolo cerâmico não foi eficiente o suficiente para calcinar toda a argila utilizada como matéria-prima, devido aos seguintes fatores: (a) durante o processo de calcinação dos tijolos o tempo de residência nos fornos pode ter sido insuficiente; e (b) admitindo-se que o tempo de residência não tenha sido a causa principal, a segunda alternativa seria a não-uniformidade da temperatura em todo o forno, o que conduziu a uma calcinação não-uniforme dos tijolos.

A área específica do resíduo cerâmico foi determinada no Núcleo de Catálise (NUCAT) da UFRJ utilizando-se um BET ASAP 2000 da Micromeritics. O RC apresentou uma área específica de 18.987 m<sup>2</sup>/kg. A massa específica do RC é de 2,65 g/cm<sup>3</sup>, determinada conforme a NBR 6474 (1984).

A atividade pozolânica do RC foi avaliada pelo índice de atividade pozolânica (IAP) com cimento (1992b). Para o índice de atividade pozolânica com cimento, a consistência padrão da mistura contendo o aditivo mineral foi alcançada utilizando-se superplastificante, o que manteve a mesma relação entre água e aglomerante da mistura de referência. Os resultados dos ensaios indicaram que o resíduo da indústria cerâmica moído (RC) apresentou um IAP de 88%, o que atende às especificações de uma pozolana classe N, com IAP superior a 75%, de acordo com a NBR 12653 (1992a).

## Método

A influência da utilização do resíduo da indústria cerâmica na quantidade de produtos hidratados em pastas de cimento Portland foi avaliada através de análise de TG e DTG. Foram produzidas cinco pastas com relação entre água e aglomerante de 0,4, sendo uma apenas com cimento (matriz – referência) e as demais RC10%, RC20% RC30% e RC40%, com teores de substituição de 10%, 20%, 30% e 40% de cimento por resíduo cerâmico, respectivamente. A preparação das amostras para análise consistiu das seguintes etapas: (a) mistura dos componentes secos (cimento e resíduo cerâmico) e homogeneização; e (b) colocação gradual da água. O tempo total de mistura foi de três minutos e trinta segundos após a colocação da água. As pastas foram preparadas e conservadas em sacos plásticos selados, sem troca de CO<sub>2</sub> ou

umidade com o ambiente, num laboratório climatizado com temperatura de 21±1 °C, até a idade da realização do teste. Aos 28 dias, uma amostra de cada pasta foi submetida à análise termogravimétrica. A preparação de cada amostra para análise ocorreu da seguinte forma: (a) retirada de cerca de 50 g da pasta; (b) moagem manual em cadinhos, numa câmara vedada, até que o material fosse menor que 75 µm; e (c) retirada de cerca 15-20 mg para análise. As análises térmicas também foram realizadas no Núcleo de Catálise da COPPE/UFRJ, utilizando-se o termo analisador simultâneo da marca Rigaku, modelo TAS 100 (ver item (a) cimento).

As curvas termogravimétricas das pastas foram obtidas em função da base calcinada (massa a 1.000 °C). A partir dessas curvas, foram definidas as temperaturas inicial e final de cada pico característico. Os principais picos característicos foram: (a) hidróxido de cálcio, com máximo por volta de 450 °C; e (b) carbonato de cálcio, com máximo por volta de 680 °C.

A partir dos valores relativos de perda de massa das pastas na temperatura de 105 °C, nas temperaturas inicial e final de decomposição do hidróxido de cálcio e na temperatura de 1.000 °C, foi calculado o teor de água combinada relativo ao hidróxido de cálcio. Foram calculados também os parâmetros RHC, TH e OH para cada pasta, dados pelas Equações 1, 2 e 3, respectivamente. Dos valores obtidos a partir das curvas termogravimétricas foram descontadas as perdas de massa inerentes ao cimento e o resíduo cerâmico, proporcionais aos teores utilizados.

$$RHC = \frac{M_{tich} - M_{tfch}}{M_{1000^{\circ}C}} \quad (1)$$

$$TH = \frac{M_{105^{\circ}C} - M_{tfch}}{M_{1000^{\circ}C}} \quad (2)$$

$$OH = TH - RHC \quad (3)$$

Onde:

RHC: quantidade de água quimicamente combinada relativamente ao hidróxido de cálcio em relação à perda de massa a 1.000 °C;

M<sub>tich</sub>: massa referente à temperatura inicial do pico característico ao CH (%);

M<sub>tfch</sub>: massa referente à temperatura final do pico característico ao CH (%);

TH: quantidade de água quimicamente combinada dos hidratos entre 105 °C e a temperatura final do pico característico ao CH (%);

$M_{105^{\circ}\text{C}}$ : massa referente à temperatura de 105 °C (%);

$M_{1000^{\circ}\text{C}}$ : massa referente à temperatura de 1.000 °C (%);

OH: diferença entre a quantidade de água quimicamente combinada entre 105 °C - temperatura final do CH e a água combinada inerente ao CH.

## Resultados e discussões

As Figuras 5a a 5e apresentam as curvas TG e DTG da pasta de cimento de referência (matriz) e das pastas com substituição de cimento por resíduo cerâmico. A partir dessas figuras foram calculados a perda de massa relativa à água quimicamente combinada no hidróxido de cálcio, a perda de massa entre 105 °C e 1.000 °C, e os parâmetros RHC, TH e OH, dados pelas Equações 1, 2 e 3, respectivamente.

A Tabela 2 apresenta os valores da perda de massa relativa à água quimicamente combinada relativamente ao hidróxido de cálcio ( $W_{\text{ch}}=M_{\text{tich}}-M_{\text{rfch}}$ ) e dos hidratos ( $W_{\text{th}}=M_{105^{\circ}\text{C}}-M_{\text{tich}}$ ), bem como os valores dos parâmetros RHC, TH e OH das pastas. Os teores de água quimicamente combinada relativos ao hidróxido de cálcio e RHC foram calculados com base na massa efetiva de cimento existente na massa calcinada de cada pasta.

Nas Figuras 6a e 6b estão apresentados a evolução do teor de água quimicamente combinada relativo ao hidróxido de cálcio e o parâmetro RHC ( $W_{\text{ch}}/M_{1000^{\circ}\text{C}}$ ). As pastas contendo RC possuem um teor de água quimicamente combinada no hidróxido de cálcio inferior à pasta de referência. Verifica-se que, à medida que aumenta a quantidade de resíduo cerâmico, ocorre a diminuição da água combinada no hidróxido de cálcio em relação à mistura de referência, conforme mostra a Figura 6a. Esse comportamento é comprovado através da relação entre o teor de água quimicamente combinada no CH e a perda de massa entre 105 °C e 1.000 °C (parâmetro RHC), conforme mostra a Figura 6b. Em relação à pasta de referência, essa redução foi da ordem de 17% e 60% para pastas com substituição de 10% e 40% de cimento por resíduo cerâmico, respectivamente. Esse fato ocorre devido à reação pozolânica do resíduo cerâmico com o hidróxido de cálcio presente na mistura e à redução da fração de cimento, aumentando assim a concentração de RC para reagir com o  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Verifica-se que o teor

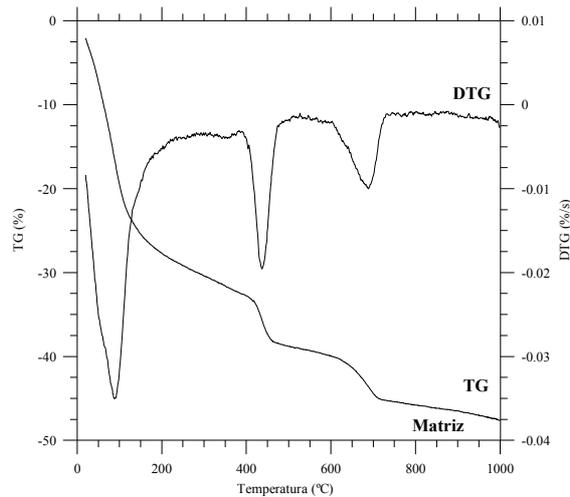
de 40% não foi suficiente para o consumo total do hidróxido de cálcio da pasta avaliada.

Com relação ao parâmetro TH (Figura 7), pode-se dividir o comportamento das pastas contendo RC em dois estágios: Estágio I – até 10% de substituição; e Estágio II – com 10% a 40% de substituição. No Estágio I, ocorre um aumento no total de água combinada referente a todos os hidratos (parâmetro TH). Esse fato ocorre devido à reação pozolânica do RC com o CH, o que produz uma quantidade de silicato de cálcio hidratado e aluminatos hidratados. No Estágio II, com 20% de substituição de cimento por RC, apresenta praticamente o mesmo valor do parâmetro TH em relação à referência, porém inferior ao teor de 10% de substituição.

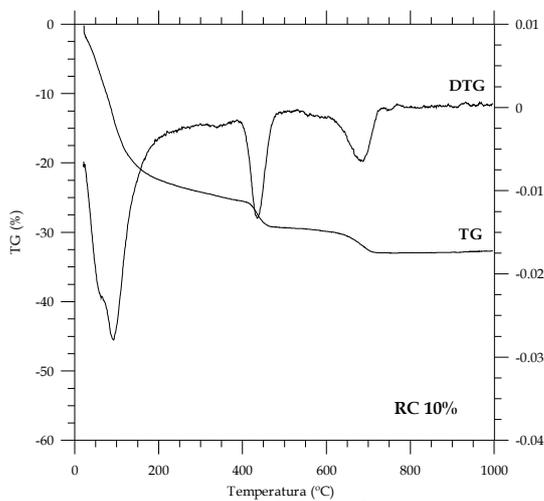
A partir do teor de 20%, mesmo com a redução de CH, ocorre uma redução da quantidade de água combinada de todos os hidratos em relação aos valores da pasta de referência e, conseqüentemente, com valores inferiores ao da pasta contendo 10% de substituição. Esse comportamento ocorre devido à redução do volume de cimento e, conseqüentemente, devido à redução do hidróxido de cálcio disponível para reação pozolânica, associada com a baixa reatividade do RC. Com a redução da disponibilidade de CH para reação, pode haver partículas da pozolana que não entrem em contato com o CH, ocorrendo a saturação da mistura com partículas de RC, passando parte desta a atuar como partícula inerte, o que reduz a quantidade de produtos hidratados na mistura.

Observando-se os resultados do OH, o teor de água combinada dos produtos hidratados, excetuando o hidróxido de cálcio, nota-se que, para um teor de substituição de 10%, o parâmetro OH é 20% maior que o observado para a pasta de referência. Os teores de substituição de 20%, 30% e 40% também apresentam valores de OH maiores que a pasta de referência, porém inferiores ao da pasta contendo 10% de substituição.

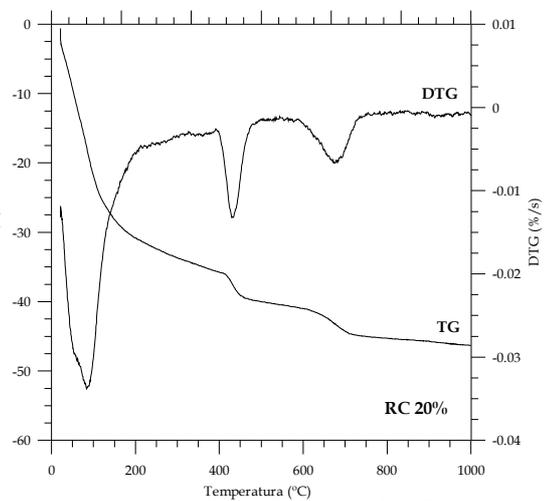
Diante do exposto, pode-se concluir que a eficiência da argila calcinada em relação à geração de produtos hidratados adicionais é função da disponibilidade de hidróxido de cálcio na mistura (teor de substituição) e das características da pozolana (atividade pozolânica). Essa eficiência influenciará as propriedades mecânicas, a estrutura de poros dos materiais cimentícios e, conseqüentemente, a durabilidade desses materiais.



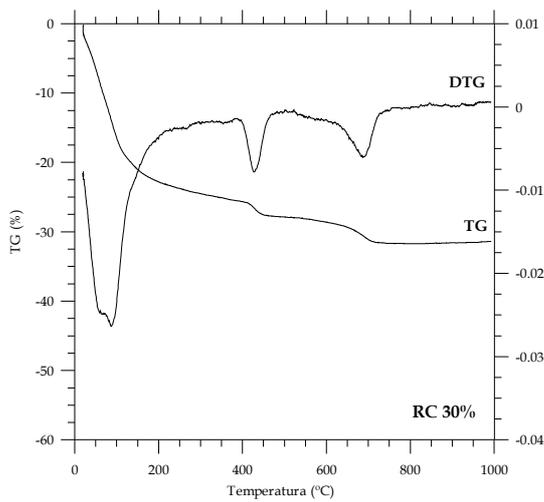
(a) Matriz - pasta de referência



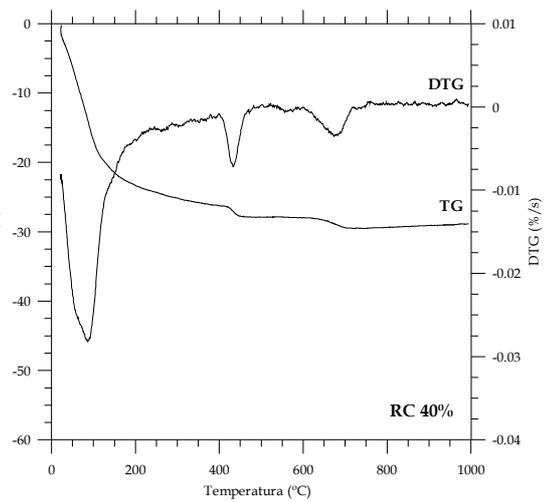
(b) contendo 10% de RC



(c) contendo 20% de RC



(d) contendo 30% de RC



(e) contendo 40% de RC

Figura 5 - TG e DTG das pastas

Parâmetros	Matriz	RC10%	RC20%	RC30%	RC40%
$W_{ch} (\%) = M_{tich} - M_{tfch}$ (variação de massa)	5,62	3,66	3,96	2,08	1,62
$W_{th} (\%) = M_{105^{\circ}C} - M_{tfch}$ (variação de massa)	15,58	12,47	16,07	9,96	9,75
RHC (%) – Água combinada do Hidróxido de cálcio	13,19	10,91	8,48	6,28	5,26
TH (%) – Água combinada de todos os hidratos	36,56	39,05	35,91	32,53	31,16
$OH = TH - RHC (\%)$	23,37	28,14	27,43	26,25	25,91

Tabela 2 - Teor de água combinada do hidróxido de cálcio (Wch), sais hidratados (Wth), e parâmetros RHC, TH e OH

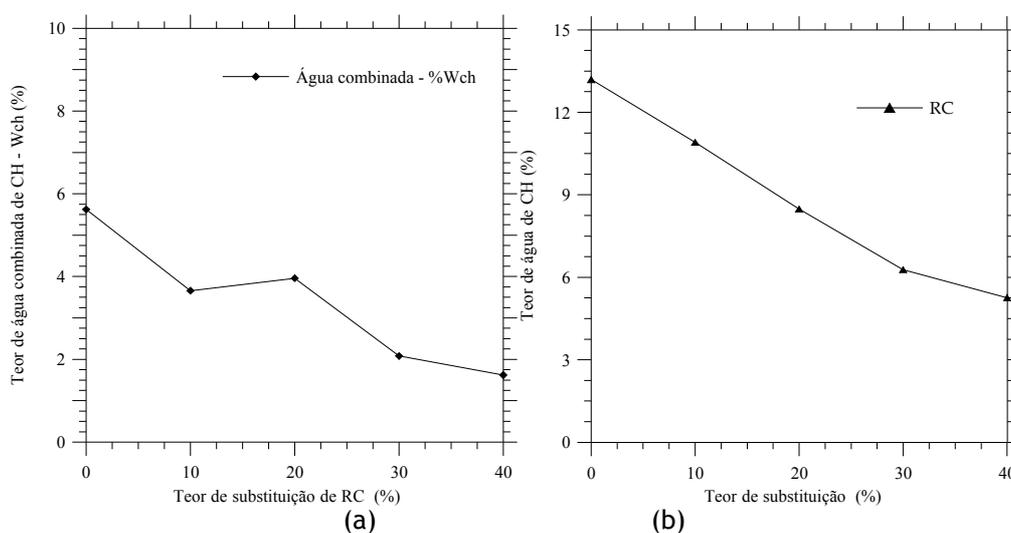


Figura 6 -Evolução do teor de água combinada referente ao hidróxido de cálcio (a); e parâmetro RHC (b)

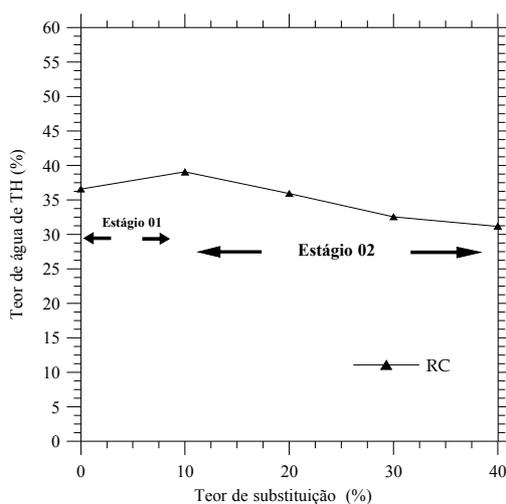


Figura 7 - Evolução do parâmetro TH

Os autores informam que as amostras foram conservadas em sacos plásticos selados, num laboratório climatizado, que são medidas necessárias para evitar a carbonatação delas, pois esse fenômeno pode ter efeito importante sobre o teor de hidróxido de cálcio das pastas. Se nenhuma medida foi tomada, então a quantificação do carbonato deve ser considerada no cálculo da quantidade de água liberada pelo hidróxido de cálcio e pelas outras fases hidratadas sujeitas à carbonatação.

## Conclusões

Com base nos resultados apresentados neste estudo, pode-se concluir que:

- (a) a análise térmica (TG/DTG) mostrou-se uma técnica adequada para avaliar o teor de água quimicamente combinada de hidratos em pastas de cimento contendo argila calcinada (resíduo cerâmico);
- (b) a substituição de cimento por resíduo cerâmico promoveu uma redução do teor de água quimicamente combinada relativamente ao hidróxido de cálcio com o aumento do teor de substituição; e
- (c) as pastas contendo elevados teores de resíduo cerâmico apresentaram teores de água combinada referentes a todos os produtos hidratados (parâmetro TH) inferiores ao da matriz. A partir dos valores dos parâmetros TH e OH, pode-se indicar o teor de 10% de substituição de cimento por RC como o que apresenta melhor comportamento em relação à maior quantidade de hidratos formados.

## Referências

ABNT. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 11578** – Cimento Portland Composto – Especificação. Rio de Janeiro, 1991.

\_\_\_\_\_. **NBR 12653** - Materias Pozolânicos – Especificação. Rio de Janeiro, 1992a.

\_\_\_\_\_. **NBR 5752** - Materiais pozolânicos – Determinação de atividade pozolânica com cimento Portland – Índice de atividade pozolânica com cimento. Rio de Janeiro, 1992b.

\_\_\_\_\_. **NBR 6474** - Cimento Portland e outros materiais em pó: determinação da massa específica. Rio de Janeiro, 1984.

AMBROISE, J.; MURAT, M.; PERA, J. Hydration reaction and hardening of calcined clays and related minerals. V- Extension of the

research and general conclusions. **Cement and Concrete Research**, v. 15, p. 261-268, 1985.

ANGULO, S. C.; ZORDAN, S. E.; JOHN, V. M. Desenvolvimento sustentável e a reciclagem de resíduos na construção civil. In: SEMINÁRIO DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL E A RECICLAGEM NA CONSTRUÇÃO CIVIL - MATERIAIS RECICLADOS E SUAS APLICAÇÕES, 4., CT206 - IBRACON. **Anais...** São Paulo, SP, 2001.

BAKOLAS, A.; AGGELAKOPOULOU, E.; MOROPOULOU, A.; HIHGLIGHTING, D.; ANAGNOSTOPOULOU, S. Evaluation of pozzolanic activity and physicochemical characteristics metakaolin-lime pastes. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 84, p. 157-163, 2006.

CALDARONE, M. A.; GRUBER, K. A.; BURG, R. G. High-reactivity metakaolin: a new generation mineral admixture. **Concrete International**, v. 16, n. 11, p. 37-40, 1994.

COOK, D. J. Natural pozzolanas and calcined clay, shale and other soils. In: SWAMY, R. N. (Ed.). **Cement replacement materials**. Londres: Blackie and Son Ltd, 1986. v. 3, chap. 1 & 2.

CORDEIRO, G. C.; DÉ SIR, J. M.; VALLANT, J. M. M.; TOLEDO FILHO, R. D. Caracterização de resíduo de tijolo cerâmico moído para uso como aditivo mineral em concretos e argamassas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DO CONCRETO, 44., 2002. Belo Horizonte. **Anais...** Belo Horizonte: IBRACON, 2002.

CORDEIRO, G. C.; VAILLANT, J. M. M.; DÉ SIR, J. M. Resíduo cerâmico como aditivo mineral em concreto. In: SEMINÁRIO DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL E A RECICLAGEM NA CONSTRUÇÃO CIVIL – MATERIAIS RECICLADOS E SUAS APLICAÇÕES, 4., São Paulo. **Anais...** São Paulo, jun. 2001. p. 291-302.

DIAS, J. F. F. **Avaliação de resíduos da fabricação de telhas cerâmicas para seu emprego em camadas de pavimento de baixo custo**. 2004. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004.

DUALIBI FILHO, J.; CARVALHO, O. O. Os números da vermelha. **Mundo Cerâmico**, p. 34-38, jun/jul 2002.

DWECK, J.; BUCHLER, P. M.; COELHO, A. C. V.; CARTLEDGE, F. K. Hydration of a Portland

- cement blended with calcium carbonate. **Thermochimica Acta**, n. 346, p. 105-113, 2000.
- DWECK, J.; SILVA, P. F.; BUCHLER, P. M.; CARTLEDGE, F. K. Study by Thermogravimetry of the evolution of ettringite phase during type II Portland cement hydration. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 69, p. 179-186, 2002.
- GIERGICZNY, Z. The hydraulic activity of high calcium fly ash. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 83, p. 227-232, 2006.
- GONÇALVES, J. P. **Desenvolvimento e caracterização de concretos de baixo impacto ambiental contendo argila calcinada e areia artificial**. 2005. 273 f. (Doutorado em Engenharia Civil) – Programa de Engenharia Civil, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro.
- GUÉNOT-DELAHAIE, I. **Contribution à l'analyse physique et à la modélisation du fluage propre du béton**. 1996. These de doctorat de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, Paris, França, 1996.
- HE, C.; OSBAECK, B.; MAKOVICKY, E. Pozzolanic reactions of six principal clay minerals activation, reactivity assessments and technological effects. **Cement and Concrete Research**, v. 25, n. 8, p. 1691-1702, 1995.
- LEA, F.M. **The chemistry of cement and concrete**. 4th ed. London: Edward Arnold, 1974.
- MARSH, B. K.; DAY, R. L. Pozzolanic and cementitious reactions of fly ash and blended cement pastes. **Cement and Concrete Research**, v. 18, p. 301-310, 1988.
- MASSAZZA, F. **Lea's Chemistry of Cement and Concrete**. 4th ed. London: Arnold, 1998.
- NEVILLE, A. M. **Propriedades do concreto**. 2. ed. São Paulo: PINI, 1997.
- O'FARRELL, M.; WILD, S.; SABIR, B. B. Resistance to chemical attack of ground brick-PC mortar. Part I. Synthetic seawater. **Cement and Concrete Research**, v. 30, p. 757-765, 2000.
- O'FARRELL, M.; WILD, S.; SABIR, B. Resistance to chemical attack of ground brick-PC mortar. Part I. Sodium sulphate solution. **Cement and Concrete Research**, v. 29, p. 1781-1790, 1999.
- PARROT, L. J.; GEIKER, M.; GUTTERIDGE, W. A.; KILLOH, D. Monitoring Portland cement hydration: comparison of methods. **Cement and Concrete Research**, v. 20, p. 919-926, 1990.
- RAMACHANDRAN, V. S.; BEAUDOIN, J. J. **Handbook of analytical techniques in concrete**. Park Ridge, NJ: Noyes Publications, 2001.
- ROSZCZYNIALSKI, W. Determination of pozzolanic activity of materials by thermal analysis. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 70, p. 387-392, 2002.
- SABIR, B. B.; WILD, S.; BAI, J. Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: a review. **Cement and Concrete Composites**, v. 23, p. 441-454, 2001.
- SABIR, B. B.; WILD, S.; O'FARRELL, M. A water sorptivity test for mortar and concrete. **Materials and Structures**, RILEM, v. 31, p. 568-574, 1998.
- SOUZA SANTOS, P. **Ciência e tecnologia de argilas**. 2. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1992. 3 v.
- TAYLOR, H. F. W. **Cement chemistry**. 2. ed. London: Thomas Telford, 1997.
- TOLEDO FILHO, R. D.; GONÇALVES, J. P.; FAIRBAIRN, E. M. R.; BORGES, A.; ROSA, L. P. Desenvolvimento de concretos de baixo impacto ambiental utilizando materiais cimentícios de baixo consumo de energia e emissão de CO<sub>2</sub>. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENERGIA/IV SEMINÁRIO LATINO AMERICANO DE ENERGIA, 9., 2002. **Anais...** Rio de Janeiro, RJ. p. 174-180.
- VEDALAKSHMI, R.; SUNDARA RAJ, A.; SRINIVASAN, S.; GANESH BABU, K. Quantification of hydrated cement products of blended cements in low and medium strength concrete using TG and DTA technique. **Thermochimica Acta**, n. 407, p. 49-60, 2003.
- WILD, S.; KHATIB, J. M.; O'FARRELL, M. Sulphate resistance of mortar, containing ground brick clay calcined at different temperatures. **Cement and Concrete Research**, v. 27, n. 5, p. 697-709, 1997.
- YOGENDRAN, V.; LANGAN, B. W.; WARD, M. A. Hydration of cement and silica fume paste. **Cement and Concrete Research**, v. 21, p. 691-708, 1991.
- ZHANG, M. H.; MALHOTRA, V. M. Characteristics of a thermally activated aluminosilicate pozzolanic materials and its use in concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 25, n. 8, p. 1713-1725, 1995.