

# Recuperação de resíduos inorgânicos para a construção civil (*Recovery of inorganic waste for civil construction*)

*M. A. Coimbra, W. N. dos Santos, M. R. Morelli*  
*Departamento de Engenharia de Materiais - DEMa*  
*Universidade Federal de S. Carlos - UFSCar*  
*Rod. Washington Luiz, km 235, C.P. 676, 13565-905, S. Carlos, SP*  
*mateuscoimbra@hotmail.com*

## Resumo

O objetivo deste trabalho foi recuperar dois resíduos inorgânicos provenientes da indústria cerâmica para serem utilizados como aditivos em argamassas. A evolução estrutural e química resultante do tratamento térmico dos resíduos, avaliada através de ensaios específicos das amostras de argamassas aditivadas, revelou que suas propriedades melhoraram através da presença das fases alumina e metacaulinita presentes nos resíduos. A caracterização morfológica e mineralógica em diferentes situações de ensaios revelou que em alguns casos eles poderiam ser tratados através de processos de conformação específicos. A presença dessas fases contribuiu para um bom comportamento físico e químico dos materiais que apresentaram características pozolânicas e cementantes. Ensaios por difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, resistência à compressão e condutividade térmica foram correlacionados e mostraram que esses resíduos podem ser utilizados em argamassas melhorando o seu desempenho.

**Palavras-chave:** cimentos Portland, resíduos, argamassa.

## Abstract

*The aim of this work was to recover two inorganic wastes from ceramic industries by use in the mortar material. Tests regarding the chemical and structural evolution with temperature were performed with specific test samples, which revealed that both residues improved their properties by presence of alumina and metakaolinite phases. The morphological, chemical and mineralogical characterizations of different waste disposal batches revealed that in some cases they should be treated by those conformation processes. The presence of these phases contributes to a good physical and chemical behavior of the waste materials, which presented pozzolanic and cementitious characteristics. Moreover, the tests performed by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, compression resistance, and heat conductivity were correlated, and showed a good performance of these wastes to be used in the mortar material.*

**Keywords:** Portland cement, residues, mortar.

## INTRODUÇÃO

Ao redor do mundo, são produzidos milhões de toneladas de resíduos inorgânicos todos os dias em mineradoras e indústrias, cortando e polindo pedras para aplicações nas construções, em processos de lixiviação, concentração e purificação de matérias-primas naturais e industrializadas. Como um meio de se adquirir lucro, estes resíduos podem ser utilizados como matérias-primas para a formação de argamassas juntamente com cimentos e areia. Isto é vantajoso devido à reprodutibilidade da composição química e da distribuição do tamanho de partícula destes resíduos. Assim, poderia ser uma boa alternativa porque conduziria para um decréscimo significativo do armazenamento dos resíduos.

Os cimentos podem ser definidos como substâncias adesivas capazes de unir fragmentos ou massas de um material sólido a um compacto. Tal definição abraça um grande número de substâncias diferentes que têm pouco em comum umas com as outras, mas sua adesividade, e a importância técnica e científica muito desigual de membros diferentes da classe tendeu a provocar uma restrição

da designação a um grupo de substâncias adesivas, isto é, aos materiais plásticos empregados para produzir adesão entre pedras, tijolos, etc. na construção de edifícios e trabalhos de engenharia [1].

Aglomerados hidráulicos essencialmente consistem de cimento Portland e suas modificações. É necessária uma familiaridade com as propriedades do cimento Portland para entender o processo de fabricação, a composição química e mineralógica, estrutura cristalina, e a reatividade dos silicatos de alumínio e cálcio.

Além disto, as propriedades das argamassas e concretos são desenvolvidas através de resultados de reações químicas entre a combinação do cimento Portland e água, acompanhados pelas trocas de materiais e energias [2].

As indústrias de argamassas e concretos não são constituídas somente através da utilização de cimento Portland e seus artefatos. Para muitos outros produtos cimentos especiais são desenvolvidos cimentos pozolânicos ou através da melhoria das propriedades do cimento original.

Pozolana é um material natural ou artificial que contém sílica em uma forma reativa. Uma definição mais formal da ASTM

(especificação C618-72) descreve pozolana como um silicoso ou material silicoso-aluminoso que em si mesmo possui pequeno ou nenhum valor cementício, mas poderá, em uma forma finamente dividida e na presença de umidade, reagir quimicamente com hidróxido de cálcio em temperaturas tais que possuam propriedades cementícias. É essencial que a pozolana esteja em um estado finamente dividido para que ocorram as reações na presença da água para formar estáveis silicatos de cálcio que possuem propriedades cementícias [3].

Os materiais pozolânicos são comumente descritos como: cinzas vulcânicas - a original pozolana - pumicitas, xistos de opalinas, terras de diatomáceas calcinadas, barro queimado, cinzas volantes, etc. Por último, também conhecida como cinzas de combustível pulverizadas, provavelmente é a pozolana artificial mais comum. As partículas das cinzas volantes são esféricas (que é vantajoso do ponto de vista de exigência de água) e são aproximadamente de mesma área superficial que o cimento, de forma que a sílica fica prontamente disponível para reação. Considerando as pozolanas em geral, o componente sílica tem que ser amorfo pois a sílica cristalina possui baixa reatividade [3].

A ASTM C Standard 595-72 descreve o cimento Portland-pozolana como tipo IP, e limita o conteúdo de pozolana entre 15% e 40% do peso de cimento Portland-pozolana. Testes na atividade química das pozolanas são determinados pela ASTM Standard C 618-72.

As pozolanas frequentemente são mais baratas do que o cimento Portland que elas substituem, e possuem a característica de uma hidratação lenta, e sua baixa taxa de desenvolvimento de calor: isto é de grande importância na construção em massa, e é por isso que o cimento Portland-pozolana ou uma substituição parcial do cimento Portland pela pozolana é bastante utilizado.

Quando as pozolanas forem usadas como uma substituição parcial do cimento, o cimento e a pozolana são agrupados separadamente e misturados com outros ingredientes no misturador. As propriedades exigidas das pozolanas para um determinado propósito são prescritas pela ASTM Standard C 618-72. Para cinzas de combustível pulverizadas, são necessárias as seguintes principais propriedades: um conteúdo mínimo de sílica, 70% de alumínio e óxido férrico, um máximo conteúdo de 5% de  $SO_3$ , uma máxima perda ao fogo de 12%, e um conteúdo máximo de álcalis (expresso como  $Na_2O$ ) de 15%. O último valor só é aplicável quando as cinzas volantes forem usadas com agregados reativos [3].

Para uma avaliação da atividade pozolânica com o cimento, a especificação prescreve a medida de um índice de atividade pozolânica. Isto é estabelecido pela determinação de resistência da mistura da substituição especificada do cimento pela pozolana.

O mineral aditivo metacaulim poderia apresentar desempenho de pozolanicidade e é produzido através de caulim calcinado como um jeito econômico de reduzir custos na construção através da substituição parcial do cimento Portland. Porém, este potencial depende de algumas características do metacaulim: ótima temperatura de calcinação, e elevada área superficial específica, pozolanicidade estão entre as mais importantes [4].

Disto, as pozolanas podem baratear o custo das argamassas de cimento Portland através de sua adição. Assim, pozolanas são geralmente utilizadas por razões econômicas trazendo as suas benéficas propriedades ao material argamassa ou concreto.

## MATERIAIS E MÉTODOS

### Materiais

Foi utilizado cimento Portland comercial da marca Itaú. Na Tabela I são apresentadas suas principais propriedades segundo o fabricante.

Os pós utilizados como resíduos industriais foram provenientes

Tabela I - Propriedades do cimento Portland Itaú.

[Table I - Properties of Itaú Portland cement.]

Propriedade	Resultado
Massa Específica	3,21 g/cm <sup>3</sup>
Resistência à Compressão	28 dias – 36 MPa
Tempo de pega	Início: 175 min Fim: 255 min
Finura: resíduo na peneira 200 (74 µm)	3,0%

do processo Bayer (chamado de  $I_1$ ) para produção de alumínio e de lavagem de areia (chamado de  $I_2$ ) e a relação água/cimento (a/c) foi de 0,5. As amostras foram produzidas através da homogeneização em misturador sigma e foi feita uma cura por 28 dias a uma temperatura de 30 °C e umidade relativa acima de 75%. Nas Tabelas II e III são apresentadas algumas propriedades físicas dos resíduos utilizados.

Tabela II - Características físicas do resíduo proveniente do processo Bayer.

[Table II - Physical characteristics of Bayer process residue.]

Propriedades	Natural	Calcinado (600 °C/8 h)
Aparência	Pó fino amarelo escuro	Pó laranja escuro
Densidade real	2,82 g/cm <sup>3</sup>	2,95 g/cm <sup>3</sup>
Perda ao fogo	3,73%	0,60%

Tabela III - Características físicas do resíduo proveniente de lavagem de areia.

[Table III - Physical characteristics of sand washed residue.]

Propriedades	Natural	Calcinado (600 °C/8 h)
Aparência	Pó fino amarelo claro	Pó laranja claro
Densidade real	2,72 g/cm <sup>3</sup>	2,76 g/cm <sup>3</sup>
Perda ao fogo	3,56%	0,95%

## Difratometria de Raios X

Pós obtidos por desaglomeração em almofariz, de amostras após 28 dias de cura, foram analisados através de difratometria de raios X. Utilizou-se um equipamento Siemens modelo D5000, radiação Cu  $k_{\alpha}$ . As condições de operação foram: 40 kV, 20 mA,  $2\theta$  de  $5^{\circ}$  a  $75^{\circ}$  e varredura de  $2^{\circ}/\text{min}$ .

## Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Análises microscópicas foram realizadas para investigar o efeito da pozolanicidade na microestrutura da pasta hidratada. Foram analisadas as superfícies de fratura das amostras após 28 dias de cura e recobrimento com ouro. Utilizou-se um microscópio eletrônico Leica Cambridge, modelo Stereoscan 440 I, com acelerador de voltagem de 20 kV.

## Resistência Mecânica à Compressão

A resistência à compressão foi analisada em um equipamento INSTRON 5500 R (25.000 kg) Reversible Load Cell sob consulta da normalização brasileira (MB-1) [5].

## Condutividade Térmica

A condutividade térmica é uma das propriedades físicas bastante importante de um material. A sua determinação experimental apresenta algumas dificuldades e requer alta precisão na determinação dos fatores necessários para o seu cálculo. Hoje são conhecidos vários métodos para sua determinação. Dentre eles, o método do fio quente se mostrou perfeitamente adequado ao caso de materiais como argamassas e concretos e tem sido usado no Brasil desde 1986 [6].

O método do fio quente é um método direto e não estacionário. Van Der Held e Van Drunen [7] em 1949 foram os que pela primeira vez fizeram uso prático dessa técnica de medida. Entretanto, foi Haupin [8] em 1960 quem utilizou pela primeira vez o método do fio quente na determinação da condutividade térmica de materiais cerâmicos e seu trabalho formou a base de todas as variantes do método.

O método do fio quente é bastante adequado às necessidades da indústria cerâmica, devido às dimensões dos corpos-de-prova utilizados nos ensaios. É uma técnica experimental com a qual é possível medir condutividades térmicas até aproximadamente o valor de  $25 \text{ W/m.k}$ , que cobre a maioria dos produtos refratários industriais, incluindo também argamassas e concretos.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os difratogramas do cimento puro e dos resíduos (naturais e calcinados) são apresentados nas Figs. 1-3.

Na Fig. 2 são apresentadas quatro diferentes fases para o resíduo em seu estado natural ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaAl}_2\text{SiO}_4(\text{OH})_4$ ,  $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{CSi}_3\text{O}_{15}$ ). No entanto, o resíduo calcinado apresentou características cementícias, provavelmente devido à formação da fase  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Resultados diretos da argamassa mostraram que a resistência mecânica no mínimo empatou (comparativamente à argamassa padrão) com a adição deste resíduo, principalmente calcinado.

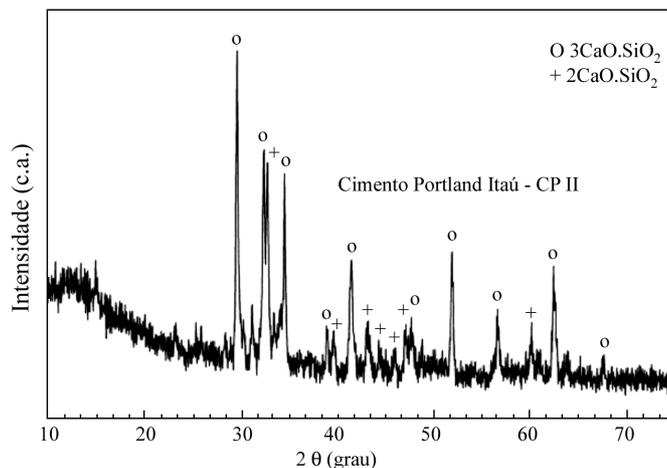


Figura 1: Difratograma de raios X do cimento Portland CP II, da marca Itaú. [Figure 1: X-ray diffraction of CP II Portland cement (Itaú).]

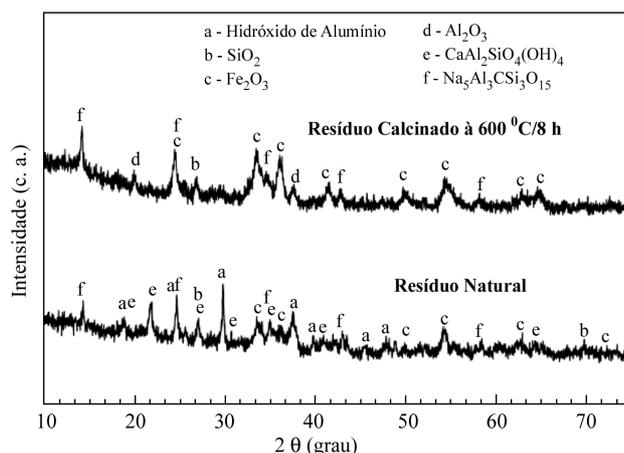


Figura 2: Difratograma de raios X do resíduo proveniente do processo Bayer, ao natural e calcinado a  $600^{\circ}\text{C}/8 \text{ h}$ .

[Figure 2: X-ray diffraction of Bayer process residue, as received and calcinated to  $600^{\circ}\text{C}/8 \text{ h}$ .]

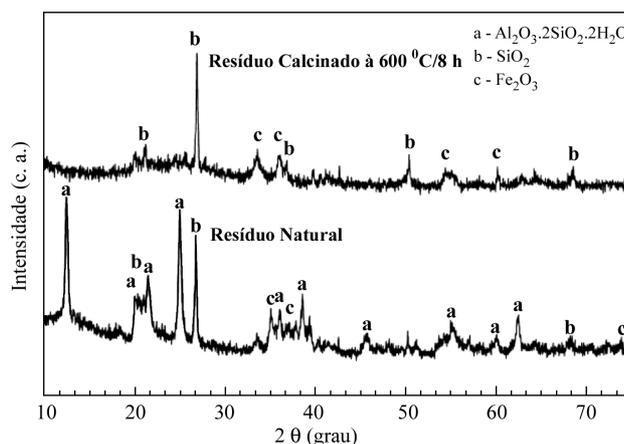


Figura 3: Difratograma de raios X do resíduo proveniente de lavagem de areia, ao natural e calcinado a  $600^{\circ}\text{C}/8 \text{ h}$ .

[Figure 3: X-ray diffraction of sand washed residue, as received and calcinated to  $600^{\circ}\text{C}/8 \text{ h}$ .]

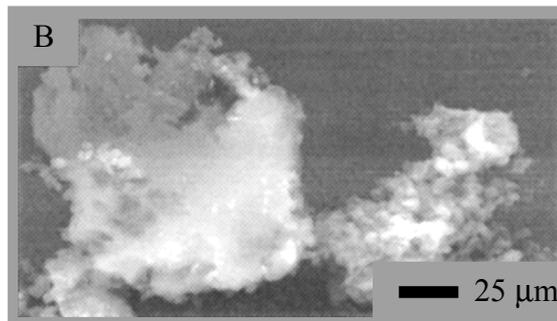
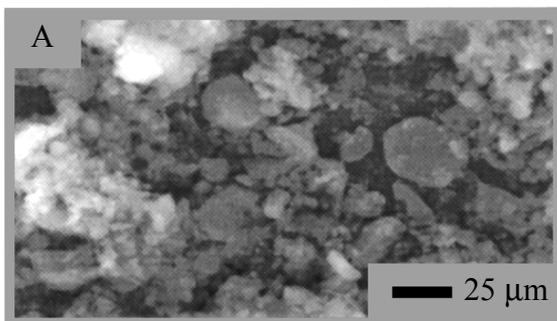


Figura 4: MEV do resíduo de um processo Bayer: A) Natural B) Calcinado. (10.000x).  
 [Figure 4: MEV: Bayer process residue: A) As received B) Calcinated. (10,000x).]

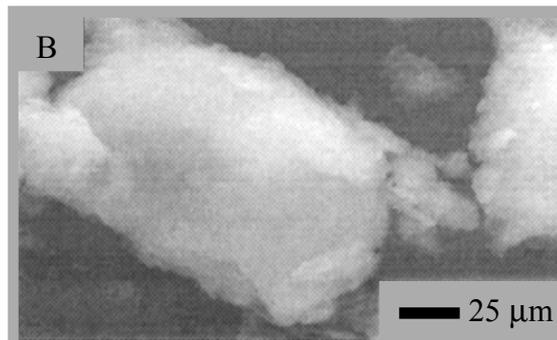
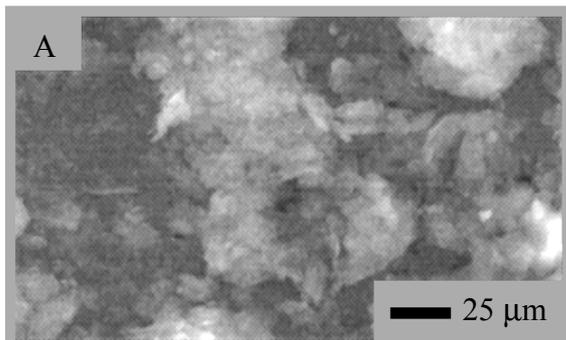


Figura 5: MEV do resíduo de lavagem de areia: A) Natural B) Calcinado. (10.000x).  
 [Figure 5: MEV: Sand washed residue: A) As received B) Calcinated. (10,000x).]

A não presença da fase caulinita ( $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ ) no resíduo calcinado é a principal característica dos difratogramas apresentados na Fig. 3, principalmente para o intervalo  $2\theta = 10 - 28^\circ$  (comparação entre o material natural e calcinado). Como esperado, os picos na situação após calcinação diminuíram em intensidade (característica pozolânica).

Nas Figs. 4 e 5 são apresentadas as micrografias dos resíduos natural e calcinado ( $I_1$  e  $I_2$ , respectivamente). Observou-se a heterogeneidade do tamanho e da forma para ambos os pós, no estado natural e grandes aglomerados com aspecto denso para o estado calcinado.

Na Fig. 6 é apresentada a resistência mecânica à compressão para as argamassas contendo diferentes teores de resíduos comparadas à argamassa padrão (sem nenhuma adição).

A adição de ambos os resíduos em estado natural diminuiu a resistência à compressão. Não houve nenhum benefício em termos da geração de fases cementantes e possivelmente esses resíduos

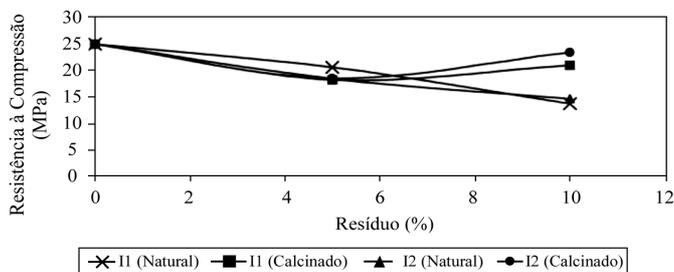


Figura 6: Resistência mecânica à compressão para os resíduos no estado natural e calcinado.  
 [Figure 6: Strength for residues in both as received and calcinated state.]

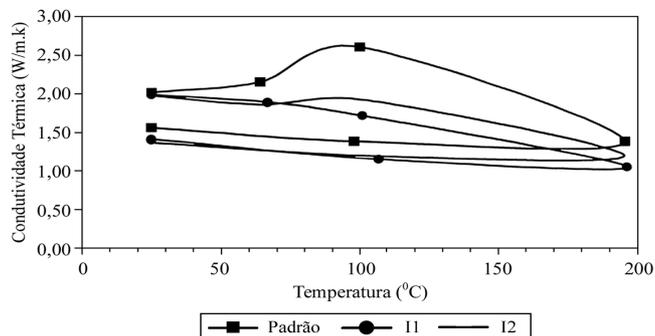


Figura 7: Condutividade térmica em função da temperatura: argamassas com resíduos ( $I_1$  e  $I_2$ ) comparados à padrão.  
 [Figure 7: Thermal conductivity as a function of temperature: mortar with residues ( $I_1$  e  $I_2$ ) compared to the standard mortar.]

podem ter interferido no processo de hidratação do cimento. No entanto, a adição de ambos os resíduos em estado calcinado não interferiu na resistência e para o resíduo  $I_2$  a melhora foi mais acentuada alcançando melhores resultados. Essas condições podem ser atribuídas às características pozolânicas e de fases formadas de géis cementantes propiciados pela calcinação dos resíduos.

Na Fig. 7 é possível observar que existe uma tendência comum para todas as amostras em relação à condutividade térmica dependente da temperatura, dada as duas regiões diferentes identificadas no gráfico.

A região 1 mostra um aumento na condutividade térmica, da temperatura ambiente até aproximadamente  $90^\circ C$ , onde este ponto é o máximo aparentemente atingido. A região 2 começa próxima

de 100 °C e nesta, a condutividade térmica diminui até um valor mínimo atingido próximo a 190 °C.

A tendência na região I pode ser explicada em termos de água adsorvida que absorve parte do calor gerado pela corrente elétrica passando através do fio quente.

A consequência dessa absorção de calor pela água é que a temperatura medida pelo termopar na distância fixa até o fio (0,016 m) é menor do que se a água não estivesse presente. Na prática, este efeito conduz para um efetivo aumento na medida da condutividade térmica, explicando assim, os valores mais altos do que à temperatura ambiente, alcançados próximo a 90 °C.

Com o aumento da temperatura, a quantidade de água adsorvida diminui (a transição de fase da água do estado líquido para gasoso ocorre em cerca de 100 °C), conduzindo a espaços vazios. Com o aumento da porosidade ocorre uma diminuição da condutividade térmica.

A combinação destes mecanismos de efeitos opostos, isto é, absorção de energia pela água adsorvida e formação de poros devido à evaporação da água, conduz a um valor máximo (próximo a 90 °C) para a condutividade térmica destes materiais em função da temperatura.

## CONCLUSÕES

As argamassas com adição de resíduos com características cementantes representam uma atraente classe de materiais para o desenvolvimento de pesquisas científicas e tecnológicas, dado o grande número de aplicações na construção civil, e à falta de conhecimento para o controle das inúmeras variáveis que regem as características finais deste tipo de material.

Os resíduos inorgânicos  $I_2$  nos estados naturais (sem nenhum tratamento) não contribuíram para a resistência mecânica de argamassas. Após calcinação os resíduos podem ser utilizados

sem causar danos e consegue-se até um pequeno acréscimo na resistência mecânica do material.

A condutividade térmica dos materiais com resíduos é menor do que a amostra padrão.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP (Processo 00/03125-9).

## REFERÊNCIAS

- [1] F. M. Lea, “The chemistry of cement and concrete”, Edward Arnold, London (1970).
- [2] P. K. Mehta, P. J. M. Monteiro, “Concreto, estrutura, propriedades e materiais”, PINI, São Paulo (1994).
- [3] A. M. Neville, “Properties of concrete”, Pitman Publishing, London (1975).
- [4] J. J. Desir, J. Alexandre, A. M. Castro, “Estudo da atividade pozolânica da metacaulinita”, Anais do 45º Congresso Brasileiro Cerâmica Florianópolis, SC (2001).
- [5] ABNT MB-1 “Cimento Portland: Determinação da resistência à compressão”, Rio de Janeiro (1991).
- [6] W. N. Santos, J. S. Cintra Filho, “Método do fio quente com ajuste por regressão não linear na determinação da condutividade térmica de materiais cerâmicos”, Cerâmica **32**, 198 (1986) 151.
- [7] E. F. M. Van der Held, F. G. Van Drunen, “A method of measuring the thermal conductivity of liquids”, Physica **15**, 10 (1949) 865.
- [8] W. E. Haupin, “Hot wire method for rapid determination of thermal conductivity”, Am. Ceram. Soc. Bull. **39**, 3 (1960) 139.

(Rec. 04/02/02, Ac. 03/05/02)