

Avaliação da atividade pozolânica dos resíduos de cerâmica vermelha produzidos nos principais polos ceramistas do Estado de S. Paulo

(Evaluation of the pozzolanic activity of heavy clay ceramic waste from main ceramic clusters of S. Paulo State, Brazil)

E. Garcia¹, M. Cabral Junior¹, V. A. Quarcioni², F. F. Chotoli²

¹SRM - Seção de Recursos Minerais e Tecnologia Cerâmica, ²LMCC - Laboratório de Materiais de Construção Civil CT-Obras, Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de S. Paulo - IPT
Av. Prof. Almeida Prado 532, Butantã, S. Paulo, SP 05508-901

Resumo

Com intuito de se obter vantagens técnicas, econômicas e ambientais, vem se acentuando o interesse da indústria do cimento para adições minerais em substituição parcial ao clínquer no cimento Portland. Uma das adições minerais mais comuns e que vem ganhando espaço no mercado brasileiro corresponde à argila calcinada, que agrega basicamente as características de pozolanicidade aos seus produtos compostos. Um material com propriedades potencialmente similares às argilas calcinadas e ainda não aproveitado como pozolana no país refere-se aos resíduos da indústria de cerâmica vermelha (RCV). Este trabalho buscou aprofundar o conhecimento sobre as propriedades cimentícias dos RCV, focalizando-se as propriedades pozolânicas de oito amostras coletadas em cerâmicas representativas de quatro dos principais polos paulistas, e suas relações com as composições das matérias-primas utilizadas (massas cerâmicas) e com a temperatura de queima. Os resíduos cerâmicos, após moagem controlada, mostraram-se adequados para a utilização como aditivo pozolânico para o cimento Portland. As amostras ensaiadas apresentaram um consumo médio de 500 mg de Ca(OH)₂/grama de amostra no Ensaio Chapelle, suplantando em 14,7% o valor mínimo normatizado. A máxima reatividade verificada situa-se na faixa de temperatura de queima entre 700 °C e 800 °C. Esse intervalo de maior reatividade corresponde aos patamares de queima usuais praticados nas empresas de cerâmica vermelha, o que corrobora com o potencial de aproveitamento de seus resíduos como adição mineral, fazendo com que o RCV possa constituir uma nova fonte de material pozolânico para o setor cimenteiro no país.

Palavras-chave: resíduos, resíduo de cerâmica vermelha, pozolana, cimento Portland.

Abstract

To obtain technical, economic and environmental advantages, there has been an increasing interest in the cement industry for mineral additions partially substituting clinker in Portland cement. One of the most common mineral additions and that has been gaining ground in the Brazilian market consists of calcined clay, which basically adds the pozzolanic characteristics to their composite products. A material with properties similar to potentially calcined clays and not passed as pozzolan in the country refers to the residues of the ceramic industry (RCV). This study aimed to increase knowledge of the cementitious properties of RCV, focusing on the pozzolanic properties of eight samples collected in representative ceramic four major S. Paulo centers, Brazil, and its relations with the compositions of the raw materials used (ceramic material) and the firing temperature. The ceramic waste, after controlled milling, were suitable for use as an additive for pozzolanic Portland cement. The tested samples showed an average consumption of 500 mg of Ca(OH)₂/g of sample in the Chapelle test, surpassing by 14.7% the minimum standardized. The maximum observed reactivity is located in the firing temperature range between 700 °C and 800 °C. This interval corresponds to the usual higher reactivity burning levels practiced in red ceramic companies, which confirms the potential use of their waste as mineral admixture, causing the RCV can be a new source of pozzolanic material for cement sector in the country.

Keywords: waste, red ceramic waste, pozzolan, Portland cement.

INTRODUÇÃO

Para obter benefícios técnicos e econômicos, a indústria do cimento há décadas utiliza adições minerais em substituição parcial ao clínquer no cimento Portland. Além de vantagens associadas à diminuição de custos e a determinadas propriedades cimentícias, as adições minerais propiciam uma maior sustentabilidade na cadeia produtiva do cimento, pois possibilitam a reciclagem de subprodutos

e resíduos industriais, a redução de emissões perigosas lançadas na atmosfera e do gasto de energia durante a sua fabricação, e, por vezes, a minimização do consumo de recursos naturais não renováveis.

As adições minerais compreendem substâncias silicáceas finamente cominuídas, que uma vez adicionadas ao cimento e ao concreto interagem química e fisicamente com os produtos da hidratação do clínquer ou do cimento, modificando a microestrutura do material. O efeito químico

é decorrente da capacidade de reação da adição mineral com o hidróxido de cálcio $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$, gerado durante a hidratação do cimento, para formar silicato de cálcio hidratado (C-S-H) adicional. A reação entre a adição mineral e o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ é denominada reação pozolânica. Quanto às alterações físicas, vários efeitos podem ser gerados pelas adições minerais nos materiais à base de cimento: efeito microfiller, produto do aumento da densidade da mistura pelo preenchimento de espaços vazios pelas partículas das adições, cujo diâmetro médio deve ser semelhante ou menor que o diâmetro médio das partículas de cimento; refinamento da estrutura de poros, ocasionado pelas partículas das adições que podem agir como pontos de nucleação para os produtos de hidratação; e alteração da microestrutura da zona de transição entre a pasta de cimento e o agregado, reduzindo ou eliminando o acúmulo de água livre que fica retido sob os agregados, bem como preenchendo os espaços vazios deixados pelas partículas de cimento próximas à superfície do agregado (efeito microfiller) e reduzindo a concentração de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ na região devido à reação pozolânica [1]. Uma das adições minerais mais comuns e que vem ganhando espaço no mercado brasileiro é a argila calcinada. Para a sua produção, têm sido empregadas substâncias minerais argilosas de composição caulínica (metacaulinita). As argilas do grupo da caulinita sofrem transformações químicas, em especial, a desidroxilação e amorfismo dos constituintes argilosos entre 500 °C e 800 °C, faixa de temperatura que lhes conferem, quando devidamente cominuídas, reatividade química basicamente de caráter pozolânico [2-4]. A partir de 900 °C inicia-se a formação de fases cristalinas estáveis, inibindo de forma crescente a sua reatividade [2-5].

As argilas do grupo das esmectitas e ilitas respondem de forma diferente e mais complexa ao processo de calcinação. Seus comportamentos dependem da composição química e da estrutura cristalina, o que faz com que a faixa de temperatura de desidroxilação seja mais difusa, ocorrendo entre 400 °C e 700 °C [2, 5, 6]. Há casos como das esmectitas e ilitas dioctaédricas que a perda das hidroxilas estruturais não promove a desestruturação do retículo cristalino, o que se sucede, respectivamente, apenas em temperaturas acima de 800 °C e 900 °C [2, 5, 6]. Este fato faz com que a atividade pozolânica de materiais argilosos calcinados a partir de rochas sedimentares como folhelhos e siltitos, constituídos predominantemente de ilita e argilominerais de camadas mistas ilita-esmectita, varie sensivelmente em função da composição química e mineralógica dessas matérias-primas [6], necessitando de temperaturas mais elevadas do que os materiais caulínicos para, uma vez amorfizados, desenvolverem sua capacidade cimentícia. A maior atividade pozolânica das argilas caulínicas obtida em temperaturas relativamente baixas, aliada a disponibilidade de materiais de queima clara, tem como consequência, até o momento, a preferência pelos sedimentos caulínicos para a produção industrial de pozolanas a partir de argilas calcinadas.

Outro fator de influência na atividade pozolânica refere-se à granulometria. O Brasil foi pioneiro na utilização de argilas calcinadas em grandes obras de concreto na

década de 1960, como nas UHEs de Jupia e Ilha Solteira, com intuito de evitar a reação álcali-agregado e abaixar a temperatura de cura [6]. A granulometria utilizada na época considerava o material passante em peneira 200 mesh como satisfatório para uso, com finura Blaine entre 6.500 cm^2/g e 9.170 cm^2/g [7]. Atualmente, para acelerar a pega e promover a retirada de formas mais cedo, as adições são de granulometria mais fina. Um produto comercial comum utiliza finura Blaine em torno de 19.230 cm^2/g [8]. No entanto, esta granulometria muito fina pode provocar um efeito indesejado de acelerar a reatividade do material pozolânico, de tal modo que a temperatura da argamassa pode se igualar, ou mesmo superar a temperatura gerada pela hidratação do cimento Portland puro [8]. De acordo com as normas brasileiras, o material calcinado utilizado como pozolana deve atender as especificações granulométricas da NBR 12.653:2012 [9] e NBR 15.894:2010 [10]. A primeira norma estabelece para a adição de pozolana ao cimento ou concreto uma quantidade de retidos na peneira 325 mesh $\leq 34\%$ e a segunda para a adição em substituição parcial ao cimento Portland uma quantidade de retidos na mesma peneira 325 mesh $\leq 10\%$. Deste modo, há a possibilidade de se obter um material de elevada reatividade, em função de uma população de partículas de alta finura, o que pode gerar uma pozolana de reação rápida e sem o benefício de um menor calor na cura do seu cimento composto. Já a norma francesa, NF P18.513:2012 [11], adota a utilização de peneira 230 mesh para evitar uma população de partículas muito finas, que são prejudiciais ao uso como pozolana em decorrência do aumento de carga de superfície e da água de molhamento (efeitos previstos nesta norma). No caso das jazidas sedimentares brasileiras, deve-se considerar também que a presença constante de quartzo, mineral mais duro que a caulinita, funcione como corpo moedor no processo de cominuição, o que deve propiciar a geração de muitos finos quando há o empenho de torná-los passantes na peneira 325 mesh, com pouca quantidade de retidos.

Um material com propriedades potencialmente similares aos sedimentos calcinados e ainda não aproveitados como pozolana no país refere-se aos resíduos da cerâmica vermelha. Usualmente, as indústrias de cerâmica vermelha no Brasil queimam seus produtos na faixa de temperatura entre 700 °C a 900 °C. Nesse intervalo de queima, os processos de sinterização são incipientes, com alguma geração de fase vítrea e sem praticamente a formação de novas fases minerais. Em termos de transformações químicas, ocorre, como no caso da metacaulinita produzida industrialmente, a desidroxilação e amorfismo dos argilominerais, o que deve conferir a esses materiais cerâmicos, quando devidamente cominuídos, reatividade química de natureza pozolânica [2, 6].

Em processos industriais que operam com temperaturas de queima acima de 1000 °C ocorre a formação de novas fases minerais nos produtos cerâmicos, com a perda significativa da reatividade desses materiais cominuídos [2, 3, 4, 6]. Isto é atestado em estudos de resíduos de cerâmica vermelha na indústria europeia, que comumente opera em patamares de

queima superior a 900 °C [12]. Esse mesmo comportamento de inércia química pode ser sugerido aos resíduos minerais derivados de outros segmentos da indústria cerâmica, como de revestimentos e sanitários, pois queimam seus produtos em temperaturas superiores a 1110 °C [13].

O Estado de S. Paulo lidera a produção cerâmica brasileira, sendo um dos destaques o segmento de cerâmica vermelha. Esse segmento da indústria cerâmica conta com a produção de uma grande variedade de materiais, como blocos de vedação e estruturais, telhas, tijolos maciços, lajotas e tubos, além de produtos para fins diversos como argilas piro expandidas, objetos ornamentais e utensílios domésticos. Pelas estimativas disponíveis [14], pode-se inferir que S. Paulo responde por 20% do total da produção nacional - 13 bilhões de peças ou 26 milhões de toneladas de cerâmica queimada, o que deve corresponder a uma produção de aproximadamente 30 milhões de toneladas de argila em território paulista.

Apesar dos esforços e recentes avanços da indústria de cerâmica vermelha nacional, envolvendo a modernização dos processos industriais e maior controle e padronização dos produtos, um entrave que persiste em parcela significativa desse segmento industrial refere-se às perdas ao longo do processo produtivo e que interferem na competitividade das empresas. Quando os defeitos acontecem antes da queima, em que pese à queda de produtividade, os produtos extrudados (secos ou úmidos) podem ser reprocessados. O mesmo não ocorre com as peças defeituosas queimadas, que não têm, até o momento, nenhum aproveitamento em larga escala, sendo esses materiais (cacos cerâmicos), via de regra, descartados junto aos empreendimentos cerâmicos. Com base nas informações obtidas em diversas aglomerações produtivas do Estado de S. Paulo, estima-se que as perdas em produtos acabados situam-se na faixa de 3% a 5%, representando um descarte anual de cacos cerâmicos de cerca de 0,8 a 1,3 milhão de toneladas no território paulista.

Sem a expectativa de se esgotar o estado da arte sobre o tema, este trabalho buscou aprofundar o conhecimento sobre as propriedades cimentícias dos resíduos da indústria de cerâmica vermelha (RCV) e contribuir para agregar valor econômico a esses materiais, focalizando-se as propriedades pozolânicas de oito amostras de RCV e suas relações com as respectivas composições das matérias-primas utilizadas nas indústrias (massas cerâmicas), e com a temperatura de queima.

A pesquisa experimental que aborda a utilização do RCV como adição mineral ao cimento Portland normalmente tem sido realizada por meio de análises de desempenho empregando-se ensaio mecânico de resistência à compressão [15]. Observa-se, que este ensaio mecânico não tem sensibilidade para diferenciar os fenômenos químicos, que contribuem para a consolidação dos materiais compósitos, das alterações físicas como o efeito microfíler e do empacotamento dos agregados. O Ensaio Chapelle, empregado em trabalhos para avaliação de potencial pozolânico de materiais silicosos ou aluminosilicosos de diversas procedências [11, 16, 17], é utilizado neste estudo

como uma técnica de apreciação da capacidade cimentícia do RCV, que permite determinar a atividade pozolânica dos materiais de forma individualizada, por meio da quantificação de cálcio fixado, evitando a inclusão de efeitos físicos decorrentes do preenchimento de vazios.

MATERIAIS E MÉTODOS

Foram empregados dois tipos de materiais no estudo: as massas cerâmicas e o RCV, constituído essencialmente por produtos defeituosos ou quebrados (cacos) durante a fabricação. A caracterização das massas e dos cacos foi realizada de acordo com os métodos indicados a seguir.

Obtenção das amostras: as amostras foram coletadas em oito cerâmicas representativas de quatro dos principais polos cerâmicos paulista (duas unidades fabris em cada polo), situados nas regiões de Itu, Tatuí, Tambaú e Vargem Grande do Sul (Tabela I). Em cada fábrica foram coletados cerca de 80 kg de RCV e uma amostra da massa cerâmica de aproximadamente 40 kg. Os resíduos cerâmicos foram obtidos nos locais de descartes, em áreas dentro dos pátios das fábricas. As massas foram coletadas na linha de produção das cerâmicas, logo após a passagem pelo misturador, antes da extrusão das peças.

Preparação das amostras: as massas cerâmicas foram secas em estufa e moídas até totalmente passante na peneira 200 mesh (75 µm). Os cacos cerâmicos foram submetidos a dois processos distintos de cominuição: primeiro estágio

Tabela I - Dados coletados nas indústrias de cerâmica vermelha.

[Table I - Data collected in the heavy clay ceramic industries.]

Fabricantes	Tipo de Produto	Produção mensal ton	Índice de Perdas mensal	
			%	ton
Cerâmica 1 Itu	Bloco Estrutural e de Vedação	2000	5	100
Cerâmica 2 Itu	Bloco Estrutural e de Vedação	2200	10	220
Cerâmica 3 Tatuí	Telhas e Blocos de Vedação	2240	1,8	40
Cerâmica 4 Tatuí	Bloco Estrutural e de Vedação	200	10	25
Cerâmica 5 Tambaú	Bloco de Vedação	5060	2	101,2
Cerâmica 6 Tambaú	Telhas e Blocos de Vedação	2200	3	66
Cerâmica 7 V. G. do Sul	Telhas	1125	3	33
Cerâmica 8 V. G. do Sul	Bloco Estrutural e de Vedação	5000	1	50

de moagem em britador de mandíbula, com a obtenção de material passante em peneira 20 mesh (0,8 mm); em seguida, uma alíquota de 10 kg, após homogeneização e quarteamo, foi cominuída em moinho de bola até totalmente passante na peneira 200 mesh (75 μm), com ajuda da aspersão de 3,5 g de aditivo modificador da superfície de partículas GRACE TDMA300. Para a obtenção do material passante em peneira 200 mesh provindo dos cacos cerâmicos, a avaliação do grau de moagem foi realizada por meio da retirada de alíquotas e peneiramento a seco, com uso de trincha para facilitar o peneiramento. Adotou-se o teor de retidos no peneiramento a seco menor que 3% como satisfatório, considerando-se como 100% passante na respectiva peneira 200 mesh.

Análise granulométrica: a determinação da distribuição granulométrica dos resíduos moídos abaixo de 200 mesh foi efetuada por intermédio da técnica analítica de difração de raios laser, com um granulômetro a laser Malvern MasterSizer 2000.

Determinação mineralógica por difração de raios X (DRX): massas e resíduos cerâmicos - efetuada com equipamento Rigaku Windmax 1000 operando com radiação Cuka (40 kV/30 mA), com fendas 1° divergente e 1° espalhamento, passo 0,02°, 2 θ de 8° a 70°, sendo aplicado o software Panalytical X'Pert HighScore Plus v. 2.2 para análise e interpretação de dados. Também foi realizada contraprova em equipamento da Panalytical, X'Pert³ Powder com o software X'Pert HighScore Plus v.4.0. Para o refinamento pelo método de Rietveld, as estruturas cristalinas foram obtidas no banco de dados do COD (Crystallography Open Database).

Análise termogravimétrica TG/DTG: massas e resíduos cerâmicos: utilizado o equipamento TA TGA 50, com cadinho de alumina sem tampa, fluxo de gás nitrogênio 100 mL/min, com rampa de aquecimento de 10 °C/min de 30 °C a 925 °C, empregando-se o software de análise TA Universal Analysis 2000 v.4.1D.

Análise química de elementos maiores: resíduos cerâmicos - realizada por fluorescência de raios X (FRX) no equipamento Panalytical Minipal Cement, com o fundente comercial Maxxiflux à base de tetraborato de lítio e metaborato de lítio e calibração por Curva Omnian, e absorção atômica para determinação de álcalis; e para as massas cerâmicas - análise química via úmida e absorção atômica para determinação de álcalis.

Ensaio Chapelle: resíduos cerâmicos: utilizado para a determinação do potencial pozolânico dos materiais, foi realizado de acordo com a norma ABNT NBR 15.895:2012 [17], por meio de banho-maria com agitação, tipo Dubnoff, durante 16 h a 90 °C \pm 5 °C. Este ensaio fornece a reatividade em função do teor de cálcio fixado pelo material, sendo realizado em uma única alíquota por amostra de RCV.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Análise granulométrica do RCV cominuído

As curvas granulométricas obtidas nos materiais moídos de RCV (passante na peneira 200 mesh) ficaram próximas da

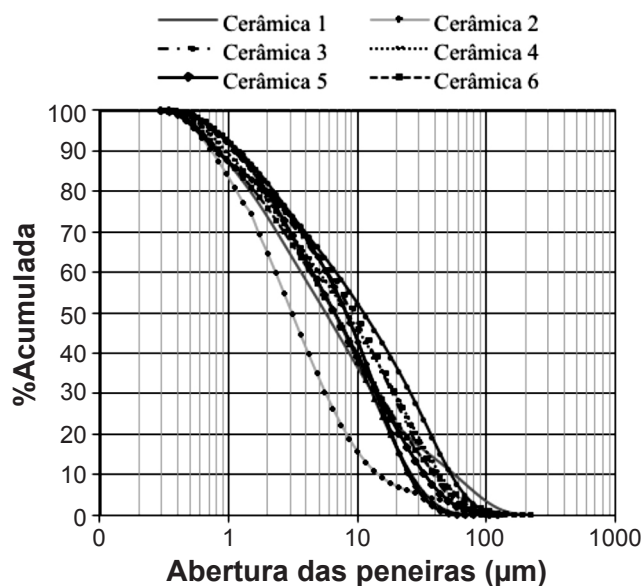


Figura 1: Curvas granulométricas dos resíduos de cerâmica vermelha, moídos totalmente abaixo de 200 mesh (75 μm) em comparação com o cimento Portland tipo ARI.

[Figure 1: Particle size distribution curves of heavy clay ceramic waste below of 200 mesh (75 μm) compared with the ARI cement.]

curva padrão do cimento Portland tipo ARI, cujo diâmetro máximo obtido para 50% das partículas foi de 8,1 μm . O diâmetro máximo obtido para 50% das partículas das amostras (d_{50}) foi inferior a 5 μm , com exceção da Cerâmica 2. A diferença observada na curva da Cerâmica 2 pode ser atribuída à presença de umidade do material, exigindo mais tempo de moagem para alíquota menor que 3% de retidos, assim como pequenas variações entre as demais curvas devem estar relacionadas à presença de frações calcinadas de forma mais acentuada, a exemplo de telhas e de blocos estruturais.

A norma ABNT NBR 12.653:2010 [9] especifica que o material pozolânico deve estar abaixo de 34% de retidos na peneira de 325 mesh. Por sua vez, o procedimento empregado para atingir a granulometria de uso do resíduo de cerâmica vermelha (passante na peneira de 200 mesh) foi eficiente a ponto de gerar somente 25% de retidos nesta primeira peneira. Isto indica a facilidade de moagem do RCV, o que pode favorecer o seu uso como material pozolânico, tendo em vista que a cominuuição é geralmente uma etapa onerosa do processo.

Massas cerâmicas: mineralogia e composição química

Os resultados de DRX (Fig. 2) e TG (Fig. 3) indicam que os constituintes preponderantes das massas cerâmicas correspondem aos argilominerais caulinita e, em vários casos, esmectitas, seguido das micáceas, provavelmente do grupo das ilitas, e quartzo. Como minerais acessórios ocorrem hematita e feldspato. Esse conteúdo mineralógico obtido coaduna-se com a composição das matérias-primas que tem como fonte geológica principal os chamados

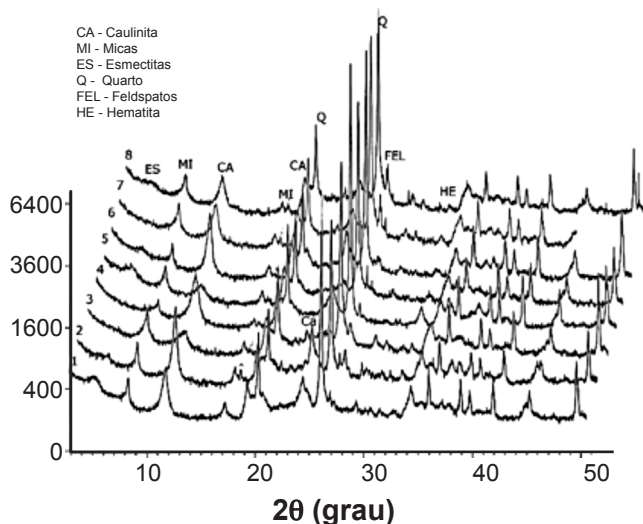


Figura 2: Difractogramas de raios X das amostras de massa cerâmica evidenciando picos de argilominerais dos grupos esmectita, illita e caulinita, além do quartzo.

[Figure 2: X-ray diffraction patterns of samples of bulk ceramics showing peaks of clay minerals smectite, illite and kaolinite groups, in addition to quartz.]

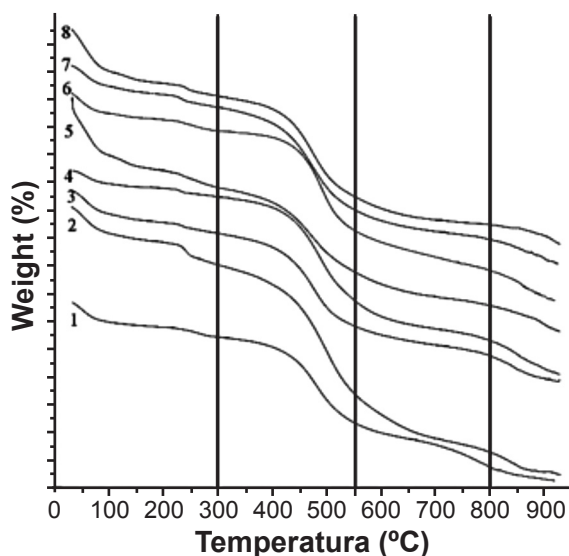


Figura 3: Curvas de análise termogravimétrica das amostras de massa cerâmica. Destaque para o intervalo entre 300 °C e 550 °C, que corresponde diretamente ao gradiente de desidroxilação da caulinita.

[Figure 3: Thermogravimetric curves. Highlighting the range between 300 °C and 550 °C that corresponds directly to the gradient of dehydroxylation of kaolinite.]

depósitos formacionais [18], o que foi verificado nos quatro polos cerâmicos amostrados. As rochas de interesse cerâmico das jazidas formacionais, também denominados de argilas de bacias sedimentares, são os folhelhos, lamitos, argilitos, siltitos e ritmitos, que são denominadas genericamente de “taguás” no jargão cerâmico [19]. A composição dos argilominerais dessas rochas inclui illita, associada a proporções variáveis de esmectita, camadas mistas (I-E)

e caulinita. Enquanto a presença dos três primeiros está vinculada aos processos de sedimentação e diagênese do pacote pelítico, a participação significativa da caulinita está relacionada à ação de processos intempéricos lixiviantes, formando-se a partir da degradação da illita, esmectita e de feldspato detrítico [18, 19].

Para as oito amostras, as curvas obtidas na caracterização por termogravimetria são semelhantes, sendo que a presença de caulinita é evidenciada pela perda de massa no intervalo de aquecimento entre 300 °C e 550 °C. Estes dados possibilitaram calcular uma estimativa de quantidades de caulinita em cada massa cerâmica. A caulinita, sendo o argilomineral mais reativo e o mais modificado em sua estrutura no gradiente de temperaturas alcançado nos fornos, é o principal material pozolânico a ser considerado. A Fig. 4 mostra a quantidade de caulinita estimada por perda de massa atribuída à perda de água estrutural ou água de cristalização.

O conteúdo de caulinita calculado varia entre 21,4% (Cerâmica 4) e 36,3% (Cerâmica 2). Para esse conjunto de amostras, os indicadores estatísticos para o teor de caulinita apresentam uma média de 26,5%, um desvio padrão de 4,28% e um intervalo de confiança de 22,9% a 30,1% para 95% das situações. Isto significa que para um novo conjunto de amostras de massa das mesmas cerâmicas o conteúdo médio de caulinita deva se situar neste intervalo com 95% de confiança.

A Tabela II mostra a qualificação química das massas cerâmicas. Constata-se que os materiais apresentam composições relativamente próximas em relação aos seus principais óxidos constituintes, sendo que as variações entre os teores de sílica e óxido de alumínio devem estar refletindo, sobretudo, as diferentes proporções entre argilominerais e quartzo, que correspondem aos principais minerais presentes nas amostras.

Os resultados de DRX (Fig. 5) para os cacos cerâmicos indicam a permanência preponderante das fases cristalinas do grupo das micas e quartzo.

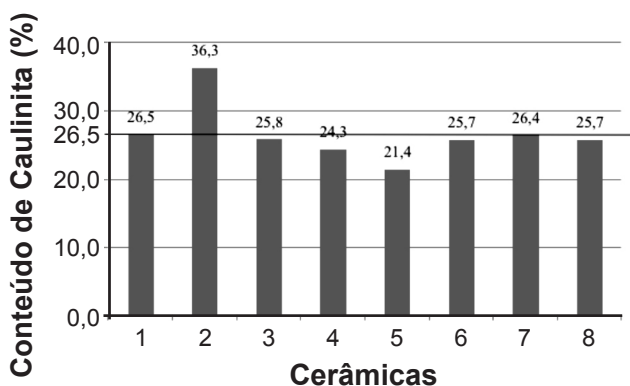


Figura 4: Estimativa do teor de caulinita obtido por meio de cálculo de perda de massa na caracterização por termogravimetria.

[Figure 4: Estimation of kaolinite content obtained by calculation from weight loss by thermogravimetric analysis in the characterization.]

Tabela II - Resultados (%) da análise química das massas cerâmicas.
 [Table II - Results (%) of analysis of the ceramic mass.]

Cerâmica	PF	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Mn ₂ O ₃	TiO ₂
1	1,21	68,90	19,10	7,04	0,21	0,53	0,17	3,15	0,06	1,16
2	1,23	60,70	24,80	7,48	0,70	0,75	0,56	3,28	0,07	1,27
3	0,80	70,20	17,10	6,73	0,26	0,97	0,14	3,74	0,09	1,18
4	0,90	71,30	18,00	7,56	0,22	0,31	0,08	1,63	0,09	0,99
5	1,04	68,70	17,70	7,74	0,40	0,80	0,15	2,51	0,07	1,53
6	1,30	70,30	18,10	6,96	0,35	0,53	0,34	2,25	0,04	0,95
7	2,05	65,70	20,80	6,28	0,35	0,80	0,18	3,63	0,09	1,04
8	1,62	68,30	18,30	5,73	0,37	0,99	0,17	4,11	0,09	0,90

RCV - Características mineralógicas, químicas e atividade pozolânica

O desaparecimento dos picos dos minerais dos grupos da caulinita e esmectita, bem como a permanência dos picos das micas devem estar relacionados às temperaturas de queima praticadas nas cerâmicas (Fig. 3), que promoveram a desidroxilação desses argilominerais e não foram suficientes para causar a desestruturação do conteúdo micáceo. As micas mantêm sinais claros nos difratogramas de raios X, sugerindo desestruturação incipiente da sua cristalinidade. Portanto, a atividade pozolânica dos materiais amostrados está relacionada essencialmente ao conteúdo dos dois argilominerais (caulinita e esmectitas) nas massas cerâmicas. A constatação da desidroxilação das esmectitas sugere também que as peças cerâmicas atingiram temperaturas acima de 800 °C, quando ocorre a finalização de perda das hidroxilas por este mineral [2-7] e inicia a destruição de sua estrutura cristalina [6]. A desestruturação das ilitas se processa em temperaturas mais elevadas, no intervalo de 900 °C a 950 °C [6]. Quanto às propriedades pozolânicas

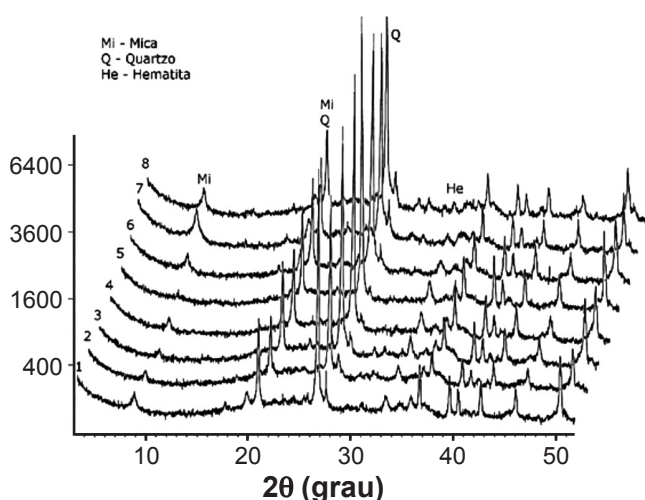


Figura 5: Difratogramas de raios X das amostras de cacos correspondentes às massas cerâmicas analisadas na Fig. 2, mostrando o desaparecimento de picos correspondentes aos grupos esmectita e caulinita e a presença de picos do grupo ilitas e quartzo.
 [Figure 5: X-ray diffraction patterns of samples of pieces corresponding to ceramic masses analyzed in Fig. 2, showing the disappearance of peaks corresponding to smectite and kaolinite groups and the presence of peaks in illites and quartz group.]

dos RCV, os ensaios Chapelle mostraram, de forma geral, uma elevada reatividade desses materiais (Fig. 6).

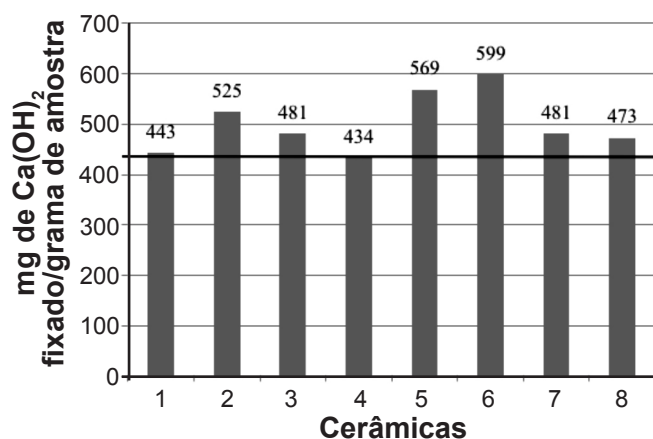


Figura 6: Resultados do ensaio Chapelle conforme a norma ABNT NBR 15.895:2012 [17] nas amostras de resíduos cerâmicos.
 [Figure 6: Results of Chapelle test according to standard ABNT NBR 15,895:2012 [17] in samples of ceramic waste.]

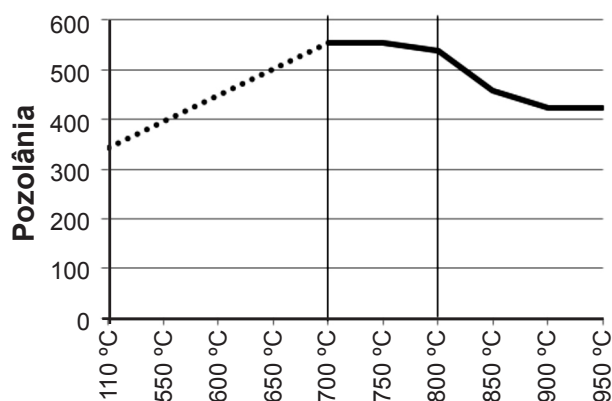


Figura 7: Resultados de ensaios Chapelle (em mg de Ca(OH)₂/g amostra) em material calcinado em diversas temperaturas selecionadas. Destaque: faixa de queima mais adequada para obtenção de produtos mais reativos.
 [Figure 7: Results of Chapelle tests (in mg of Ca(OH)₂/g sample) for calcined material at various selected temperatures. Featured: more suitable for obtaining more reactive products range firing.]

Tabela III - Resultados obtidos por FRX nos resíduos de cerâmica vermelha de acordo com a NBR 12.653:2012 [9].
 [Table III - Results obtained by XRF in red ceramic waste according to NBR 12,653:2012(9).]

Determinações %	Limites da NBR 12.653:2012 Classe N	Resultados obtidos nos resíduos cerâmicos coletados							
		Cerâmica	Cerâmica	Cerâmica	Cerâmica	Cerâmica	Cerâmica	Cerâmica	Cerâmica
		1	2	3	4	5	6	7	8
SiO ₂ +Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃	≥ 70	97,4	89,8	95,6	96,9	94,9	94,0	92,7	94
SO ₃	≤ 4	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	traços	0,1
Perda ao fogo	≤ 10	0,9	1,3	1,4	0,9	1,2	0,8	2,2	1,5
Álcalis disponíveis [em eq. de Na ₂ O (*)]	≤ 1,5	0,66	1,38	0,92	0,63	0,99	1,51	1,45	1,78
Teor de umidade	≤ 3	1,1	1,3	1,0	0,6	0,99	1,2	1,1	2,1

Equivalente alcalino em Na₂O = %K₂O *0,658 + Na₂O; (*) valor calculado apenas com o teor de K₂O, pois não foi possível determinar Na₂O.

Os valores do ensaio Chapelle variaram de 434 a 599 mg de Ca(OH)₂/g de amostra. Apenas o RCV da Cerâmica 4 apresentou consumo de Ca(OH)₂ inferior ao limite da norma (436 mg de Ca(OH)₂/g de amostra), com o conjunto amostral indicando uma média de 500 mg de Ca(OH)₂, suplantando o valor da norma em 14,7%. Pode-se considerar que a variação da reatividade nas oito amostras não é significativa e está relacionada a pequenas diferenças de composição das massas cerâmicas, e ao ciclo e temperatura de queima adotados nas diferentes empresas dos polos cerâmicos. Como indicadores estatísticos têm-se um desvio padrão de 58,8% e um intervalo de confiança de 451 e 549 mg de Ca(OH)₂/g. Para o melhor entendimento da variação da atividade pozolânica do RCV frente à variação de temperatura de queima, utilizou-se como referência a amostra da Cerâmica 4, a qual apresentou o menor valor para o ensaio Chapelle. A Fig. 7 ilustra a curva de reatividade na massa cerâmica desta unidade fabril em materiais secos (110 °C) e queimados nas temperaturas de 700 °C, 750 °C, 800 °C, 850 °C, 900 °C e 950 °C.

A curva obtida revela que o patamar máximo de reatividade ocorre entre as temperaturas de 700 °C e 800 °C, a partir do qual há uma perda progressiva da atividade pozolânica. Este comportamento coaduna-se com o descrito para argilas calcinadas, especialmente de composição mistas [6], sugerindo-se que à medida que as esmectitas ganham reatividade por amorfização com aumento da temperatura de queima acima de 800 °C, há a tendência de perda da reatividade da caulinita por recristalização. Esse intervalo de maior reatividade corresponde aos patamares de queima usuais praticados nas empresas de cerâmica vermelha, o que corrobora com o potencial de aproveitamento de seus resíduos como adição pozolânica. As características químicas dos RCV são apresentadas de forma tabulada (Tabela III) de acordo com as determinações da NBR 12.653:2012 [9].

Os resíduos apresentaram uma composição química similar e compatível com a norma NBR 12.653:2012 [9]. O único parâmetro que excedeu a norma foi o teor de álcalis, que se mostrou em teores pouco mais elevados em duas amostras (cerâmicas 6 e 8). A depender da porcentagem da

adição, materiais pozolânicos com teores mais acentuados de equivalente alcalino propiciam a produção de cimentos de elevada alcalinidade, o que pode induzir a reação álcali-agregado que é deletéria aos concretos.

CONCLUSÕES

Os resíduos cerâmicos moídos provenientes dos quatro principais polos de cerâmica vermelha paulista, Itu, Tatuí, Tambaú e Vargem Grande do Sul, mostraram-se adequados para utilização como aditivo pozolânico para cimento Portland. As oito amostras ensaiadas apresentaram um consumo médio de 500 mg de Ca(OH)₂/g no ensaio Chapelle, suplantando em 14,7%, o valor mínimo normatizado. Verificou-se que nos resíduos as frações originais de caulinitas e de esmectitas das matérias-primas argilosas foram desidroxiladas, correspondendo aos constituintes potencialmente pozolânicos. Nesses materiais a máxima reatividade verificada situa-se na faixa de temperatura de queima entre 700 °C e 800 °C. Em temperatura superior, mesmo com ganho de reatividade a partir da amorfização das esmectitas, há tendência de perda da reatividade dos materiais em função da recristalização da caulinita. As massas utilizadas nas cerâmicas apresentaram semelhança composicional, característica que contribui para a relativa homogeneidade na composição química e mineralógica dos resíduos e, conseqüentemente, na similaridade de seu potencial pozolânico. Trata-se, portanto, de uma alternativa relevante no aproveitamento dos resíduos da indústria de cerâmica vermelha paulista e uma contribuição efetiva na redução dos passivos ambientais gerados pela disposição desses materiais ao se agregar um novo produto comercial a esse segmento. O RCV constitui assim uma nova fonte de material pozolânico para o setor cimenteiro no país, que apresenta crescentes demandas por adições minerais viáveis quanto aos aspectos técnicos, ambientais e econômicos. Inconveniente verificado em duas amostras, que apresentaram teores de álcalis superiores ao valor normatizado, sugere que no caso do uso do RCV com essas características as adições ao cimento devam ser de feita de

forma dosada para se evitar a fabricação de produtos de elevada alcalinidade, o que pode induzir a reação álcali-agregado nos concretos produzidos a partir desses cimentos compostos. A constatação das propriedades pozolânicas do RCV gerados a partir da queima de materiais argilosos de composição mista (ilitas, esmectitas e caulinitas), abrem perspectivas para o aproveitamento de novas fontes geológicas de sedimentos argilosos no país.

AGRADECIMENTOS

Os autores são gratos à Secretaria de Desenvolvimento Econômico, Ciência e Tecnologia do Estado de S. Paulo pela liberação das informações deste estudo e ao IPT pelo suporte para a elaboração desta publicação.

REFERÊNCIAS

- [1] D. C. C. Dal Molin, “Adições minerais”, in: G. C. Isaia, Ed., *Concreto: ciência e tecnologia*, S. Paulo, IBRACON, (2011) 261-309.
- [2] V. S. Ramachandran, R. M. Paroli, J. J. Beaudoin, A. H. Delgado, *Handbook of thermal analysis of construction materials*, Ed. William Andrew Publ., Ottawa, Canadá (2002) 691p.
- [3] V. S. Ramachandran, *Applications of differential thermal analysis in cement chemistry*, 1st Ed. Chem. Publ. Co. Inc., N. York, EUA (1969) 308p.
- [4] V. S. Ramachandran, R. F. Feldman, J. J. Beaudoin, *Concrete Science*, Ed. Heyden and Son, London, UK (1981) 427p.
- [5] W. Smykatz-Kloss, *Differential thermal analysis, Application and results in mineralogy*, Ed. Springer-Verlag, N. York, EUA (1974) 186.
- [6] P. S. Santos, *Tecnologia de argilas*, Edgard Blücher, S. Paulo, SP (1975) 802.
- [7] V. A. Zampieri, “Mineralogia e mecanismos de ativação e reação das pozolanas de argilas calcinadas”, Diss. Mestrado em Geociências, Universidade de S. Paulo, S. Paulo, SP (1989) 191.
- [8] E. Garcia, “Estudo de investigação de caulim para obtenção de pozolana com avaliação de técnicas selecionadas”, Diss. Mestrado em Habitação, IPT, S. Paulo, SP (2013) 264.
- [9] Associação Brasileira de Normas Técnicas - NBR 12.653: “Materiais pozolânicos”, RJ (2010) 5.
- [10] Associação Brasileira de Normas Técnicas - NBR 15.894, “Metacaulim para uso com cimento Portland em concreto, argamassa e pasta”, RJ (2010) 8.
- [11] Association Française de Normalization - NF P18 513, “ Métakaolin, addition pouzzolanique pour bétons” (2012) 19.
- [12] L. A. Pereira-de-Oliveira, J. P. Castro-Gomes, P. M. S. Santos, *Constr. Building Mater.* **31** (2012) 197-203.
- [13] A. Halicka, P. Ogrodnik, B. Zegardlo, *Constr. Building Mater.* **48** (2013) 295-305.
- [14] Associação Nacional da Indústria Cerâmica, Dados do Setor, <http://www.anicer.com.br>, consultado em 12/3/2014.
- [15] J. P. Gonçalves, L.M. Tavares, R. D. Toledo Filho, E. M. R. Fairbairn, *Constr. Building Mater.* **23** (2009) 1971-1979.
- [16] V. A. Quarcioni, F. F. Chotoli, A. C. V. Coelho, M. A. Cincotto, *Rev. Ibracon Estrut. Mater.* **8**, 1 (2015) 1-7.
- [17] Associação Brasileira de Normas Técnicas - NBR 15.895, “Materiais Pozolânicos - Método Chapelle Modificado”, RJ (2012) 6.
- [18] M. Cabral Junior, T. de C. Gamba, L. C. Tanno, A. S. Almeida. *Geociências* **31** (2012) 287-307.
- [19] M. Cabral Junior, J. F. M. Motta, A. S. Almeida, L. C. Tanno, “RMIs: argila para Cerâmica Vermelha”, in: A. B. da Luz, F. A. F. Lins (Org.), *Rochas & Minerais Industriais: usos e aplicações*, 2 Ed. CETEM/MCT, Rio de Janeiro (2009) 747-770.
(Rec.23/06/2014, Rev. 13/04/2015, Ac. 14/04/2015)