

Impacto do uso de resíduo de vermiculita no estado endurecido de argamassas

(Impact of the use of vermiculite residue in the hardened properties of mortar)

R. A. Rojas-Ramírez¹, M. H. Maciel², R. C. O. Romano^{2*}, R. G. Pileggi², A. C. V. Coelho¹

¹Universidade de São Paulo, Escola Politécnica, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Laboratório de Matérias-Primas Pêrsio de Souza Santos, S. Paulo, SP, Brasil

²Universidade de São Paulo, Escola Politécnica, Departamento de Engenharia e Construção Civil, Laboratório da Microestrutura e Ecoeficiência em Materiais, Av. Prof. Almeida Prado, trav. 2 83, 05424-970, S. Paulo, SP, Brasil

Resumo

No processo de beneficiamento da vermiculita é gerado um resíduo fino para o qual atualmente ainda não foi desenvolvida uma aplicação que possibilite a utilização em larga escala. Uma alternativa que vem sendo estudada é a associação com cimento Portland em composições de argamassas e concretos, em função da composição química do resíduo: elevada quantidade de alumínio, silício e magnésio, que podem apresentar interações com o ligante. Como o objetivo deste trabalho foi avaliar unicamente o impacto do uso do resíduo nas propriedades no estado endurecido das argamassas cimentícias, as composições foram misturadas utilizando-se a mesma relação água/sólidos, independente das alterações na consistência. Os teores de substituição foram variados de 5 a 20% e as propriedades no estado endurecido foram avaliadas a partir de ensaios de Arquimedes, resistência à tração na compressão diametral, módulo de elasticidade dinâmico e permeabilidade ao ar. Os resultados indicaram que até o teor de 10% de substituição não houve alterações estatisticamente significativas nos produtos, independente do processo de calcinação.

Palavras-chave: resíduo de vermiculita, cimento Portland, argamassa, estado endurecido.

Abstract

In the process to obtaining vermiculite a fine residue is generated, which does not yet have a large-scale application. An alternative that has been studied is the association with Portland cement in mortar and concrete formulations, due to the chemical composition of the residue: high amount of aluminium, silicon and magnesium which may have interactions with the binder. As the objective of this work was to evaluate the impact of the use of the residue on the cementitious compositions without altering the water-to-solid ratio, the compositions were mixed using the same amount of water, independently of the changes in the consistency of the mortars. Replacement levels were varied from 5 to 20% and Archimedes immersion, tensile strength in diametrical compression, dynamic modulus of elasticity and air permeability tests were used. The results indicated that up to the 10% substitution content there were no statistically significant changes in the products, independently of calcination process.

Keywords: vermiculite residue, Portland cement, mortars, hardened state properties.

INTRODUÇÃO

A busca por novos materiais para aplicação em composições cimentícias tem crescido bastante nos últimos anos, em função da necessidade de desenvolvimento de composições mais ecoeficientes [1]. Uma das estratégias mais eficientes tem sido a aplicação de concretos e

argamassas com menor quantidade de ligante ao substituído por materiais cimentícios suplementares (*supplementary cementitious materials - SCM*) sem prejudicar os parâmetros de desempenho e durabilidade [2]. Esses produtos englobam diversos tipos de adições minerais, sejam naturais, resíduos de diversas procedências ou ainda inertes ou com reatividade com os íons dissociados do cimento [3]. Cinzas vulcânicas e rochas sedimentares com elevado teor de sílica, tais como terras diatomáceas, calcário, dolomita, metacaulim (argilas caulínicas calcinadas que apresentam propriedades

*rcorjau@gmail.com

<https://orcid.org/0000-0001-9630-7979>

pozolônicas), microssílicas, resíduos de processos industriais como escórias de altos-fornos, cinzas volantes, cinzas ricas em sílica resultantes de queima de biomassa (de bagaço de cana, de casca de arroz, de restos de madeira) e de outras fontes de matéria orgânica (cinzas de processos de incineração de resíduos urbanos e de lodos de tratamento de esgoto) [4, 5] ou mesmo produzidos pela moagem de resíduos de materiais de construção ou de demolição [6-9] são alguns dos SCMs utilizados mundialmente. No entanto, alguns dos SCMs têm disponibilidade finita ou então não estão homogeneamente distribuídos pelo mundo. Dessa forma, a busca por novas alternativas de materiais para uso como SCM torna-se uma necessidade global [10].

Uma alternativa avaliada no presente trabalho é a utilização de um resíduo do processamento de vermiculita, tanto na forma em que é gerado (*in natura*), quanto após calcinação. Esse resíduo, devido à composição rica em alumínio, silício e magnésio, pode apresentar potencial para utilização em associação com cimento Portland, em função da sua possível interação química com as fases do clínquer. Outras argilas como ilita, montmorilonita, caulinita e bentonita já foram utilizadas com esse objetivo [11-13], embora na literatura a vermiculita somente tenha sido utilizada em sua forma expandida como agregado [14]. Normalmente, a mineração de vermiculita ocorre a céu aberto e as técnicas de beneficiamento são baseadas em propriedades como forma, densidade, composição e resistência à fragmentação [15]. O minério vermiculita é britado e passa por uma grelha para retenção do material mais grosso. O passante é seco, peneirado e separado em três faixas granulométricas: grossa, média e fina. O material que não se enquadra nessas frações é direcionado para um moinho para a realização de uma nova cominuição e retorna para as peneiras. O produto mais fino passa por um aeroclassificador, sendo coletado, e o remanescente é descartado no processo: essa fração é um resíduo fino que ainda não possui aplicação em larga escala e que, por este motivo, atualmente é descartado e foi utilizado neste trabalho. Para dar uma estimativa da disponibilidade potencial desse resíduo de vermiculita para uso como SCM, o Brasil possui atualmente algo em torno de 10% das reservas mundiais e, de acordo com dados publicados pelo British Geological Survey [16], a produção brasileira em 2016 foi de 60000 ton (algo em torno de 14% da produção mundial referenciada). As jazidas estão concentradas nos estados de Goiás, Paraíba, Bahia, Piauí e Pernambuco [17]. De acordo com informação obtida junto a produtores de vermiculita, a geração de finos de processo (que constituem o resíduo) por tonelada de vermiculita produzida é variável, mas não é menor do que 50% da quantidade de vermiculita produzida. Assim sendo, a disponibilidade de finos de vermiculita é relativamente pequena em relação à produção de cimento (estimada em 60 Mton em 2016, segundo o United States Geological Survey [18]), mas ainda assim representa uma fonte de SCM alternativa interessante a nível regional, especialmente no caso em que um outro SCM tradicionalmente utilizado (escória ou cinza volante) não estiver disponível. Essa

abordagem de busca de SCMs alternativos regionais, que diminuam tanto custos como geração de CO₂ pela diminuição de quantidade de clínquer em cimentos Portland, está em consonância com os enfoques mais atuais relacionados com a sustentabilidade e a ecoeficiência na indústria do cimento [1-3, 19]. Com base nessas premissas, o objetivo deste trabalho foi avaliar o desempenho de argamassas no estado endurecido ao substituir parte do cimento por resíduo de vermiculita, tanto *in natura* quanto calcinado. Ao se avaliar os resultados por análise de variância (ANOVA), buscou-se ainda determinar o teor de resíduo que pode ser utilizado sem comprometer o desempenho do cimento.

MATERIAIS E MÉTODOS

Resíduo de vermiculita proveniente da região Centro-Oeste do Brasil (São Luís dos Montes Belos-GO, cedido pela empresa Brasil Minérios), cimento Portland do tipo CPV (Nacional) e quatro frações de areias normalizadas fornecidas pelo IPT - Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo (areias nº 16, 30, 50 e 100; características descritas na norma ABNT/NBR 7214 [20]), foram as matérias-primas utilizadas neste trabalho.

Preparo do resíduo de vermiculita: o resíduo recebido apresentava algumas características indesejadas para aplicação em associação com cimento Portland da forma como abordado neste trabalho. Por isso, foi necessário um preparo preliminar para a sua adequação. Inicialmente, o resíduo de vermiculita foi seco em estufa com ventilação a 100 °C por 48 h. O material foi moído e passado em peneira de abertura de malha 90 µm (ABNT #170). A fração passante foi utilizada no trabalho e foi denominada vermiculita *in natura* (VN). Parte desse material foi calcinada em atmosfera oxidante em mufla elétrica a 800 °C por 3 h com taxa de aquecimento de 10 °C/min e resfriado naturalmente até a temperatura ambiente. A temperatura de queima foi adotada a partir de análise térmica realizada em um equipamento Netzsch (TASC 414/4) acoplado a uma termobalança (STA409EP) conforme reportado em [21, 22]. Após o tratamento térmico o material foi novamente moído e peneirado, sendo denominado de vermiculita calcinada (VC).

As características químicas, mineralógicas e físicas das matérias-primas foram avaliadas conforme apresentado a seguir. *Análise química por fluorescência de raios X (FRX):* avaliada em um equipamento PANalytical (Minipal Cement), segundo as diretrizes gerais da ISO/FDIS 29581-2:2009 (E) “Cement, test methods, part 2: chemical analysis by X-ray fluorescence”. *Difração de raios X:* determinação das fases mineralógicas foi realizada em um equipamento PANalytical (X’PERT-MPD), com radiação CuK α ($\lambda=1,5404 \text{ \AA}$), velocidade de varredura de 0,02 °/s, entre 5° e 70° (2 θ). *Distribuição de tamanho de partícula dos finos:* determinada no granulômetro a laser Helos (Sympatec) com faixa de detecção 0,1 a 350 µm. Cerca de 0,15 g do pó seco foi adicionado em béquer e, em seguida, misturado com 50 mL de água, utilizando-se um

misturador de bancada RW20 (Ika), com rotação mantida em 1000 rpm durante 1 min. A suspensão foi transferida para o reservatório de análise, aplicado ultrassom por 2 min e logo iniciada a avaliação. *Distribuição de tamanho de partícula dos agregados*: determinada por análise dinâmica de imagem (ADI) no equipamento QICPIC (Sympatec). Foram analisados aproximadamente 100 g de cada material seco, com lente M7 (faixa de análise entre 10 e 3410 μm) e dispersão por gravidade. Área superficial específica: obtida por meio da adsorção de N_2 a 77 K em um equipamento Belsorp Max (Bel Japan), sendo os dados das isotermas de adsorção tratados a partir do método BET. Os pós foram pré-tratados a vácuo com pressão de 10^{-2} kPa a 40 °C durante 16 h em um equipamento Belprep-vacII (Bel Japan). *Densidade real*: determinada por meio de picnometria de He em um equipamento MVP 5DC (Quantachrome).

Composições avaliadas: as argamassas foram preparadas conforme apresentado na Tabela I. A composição de referência foi formulada somente com cimento e as areias de referência do IPT, enquanto as demais foram formuladas com diferentes teores de vermiculita, tanto *in natura* quanto calcinada. A quantidade de água se manteve constante em 250 g para todas as composições, resultando em uma relação de água/finos (finos= CPV+vermiculita) igual a 0,5 (em massa).

Tabela I - Composição das argamassas em gramas: VN - resíduo de vermiculita *in natura*; e VC - resíduo de vermiculita calcinado a 800 °C.

[Table I - Composition of mortars in grams: VN - vermiculite residue *in natura*, and VC - vermiculite residue calcined at 800 °C.]

	CPV	Vermiculita*
Referência	500	-
5VN ou 5VC	475	25
10VN ou 10VC	450	50
20VN ou 20VC	400	100

Notas: foram utilizados 375 g de cada areia n° 100, n° 50, n° 30 e n° 16, além de 250 g de água, para todas as argamassas; * - tanto *in natura*, quanto calcinada.

Moldagem e cura das argamassas: o material pesado foi adicionado em saco plástico e homogeneizado. Em seguida, foi colocado na cuba de uma argamassadeira (Hobart, N50), sendo a água adicionada com controle de vazão em 45 g/s, com o equipamento ligado em baixa velocidade. Misturou-se durante 1,5 min e após esse tempo cessou-se a mistura para a limpeza das paredes do recipiente com o auxílio de uma espátula. Na sequência realizou-se a mistura por mais 30 s na velocidade 2, conforme norma ABNT/NBR 7215 [23]. As moldagens foram realizadas em moldes cilíndricos de 5 cm de diâmetro e 6 cm de altura previamente untados com vaselina líquida para facilitar a desmoldagem. Todos os corpos de prova foram desmoldados após 24 h de cura. Após esse tempo, foram colocados em câmara úmida a 23 ± 2 °C e umidade relativa de 100%. Os procedimentos de ensaio

referentes à caracterização do estado endurecido estão detalhados a seguir.

Estado endurecido. Porosidade aberta e total pelo método de Arquimedes: foram pesados todos os corpos de prova secos (m_s). Em seguida foram imersos em água deionizada dentro de um dessecador de vidro com tampa. Foi aplicado vácuo durante 2 h para forçar a penetração de água nos poros e a seguir o sistema foi mantido em vácuo por mais 24 h. Depois desse período cada corpo de prova foi pesado dentro de uma cesta imersa dentro de um balde de água deionizada (m_i). Na sequência o mesmo corpo de prova foi retirado da cesta e seco superficialmente. Foi pesado novamente e essa massa foi considerada como sendo a massa úmida (m_u). Em seguida foram calculados os valores de porosidade total (PT), que representa todos os poros do material, e os de porosidade aberta (PA), que indicam os poros acessíveis. Estes valores foram calculados a partir das equações:

$$PA(\%) = \left(\frac{m_u - m_i}{m_u - m_s} \right) 100\% \quad (A)$$

$$PT(\%) = (1 - \rho_{rel}) 100\% \quad (B)$$

onde ρ_{rel} é a densidade relativa do cimento (ou a densidade resultante dos pós que compõem as argamassas). *Módulo de elasticidade dinâmico*: a medida foi realizada conforme a norma ABNT/NBR 15630 [24]. Foi utilizado um equipamento denominado pulso-eco (Pundit), com barra de referência de 25,4 μs , transdutor de ultrassom de frequência de 54 Hz e 110 V, e secção transversal circular de 20 mm de diâmetro. A medida foi feita quando um pulso elétrico de baixa frequência ultrassônica foi emitido pelo gerador, que transformou este pulso em onda de choque, na faixa de 1 a 54 kHz no transdutor (emissor de onda). Este sinal, depois de passar pelo material avaliado, foi recebido pelo transdutor (receptor). A medida quantificada foi o tempo percorrido neste percurso. Para adequar o contato entre o corpo de prova e os transdutores foi usado um gel apropriado para transmissão ultrassônica. *Resistência à tração por compressão diametral*: determinada em uma máquina de ensaio universal (Emic, DL10000 NS5476), segundo norma ABNT/NBR 12041 [25]. O teste foi realizado com controle de carregamento contínuo e com taxa de carregamento de 0,05 MPa/s. Foi colocado um pedaço de papelão grosso embaixo e sobre o corpo de prova para evitar concentração de tensão e distribuir de maneira mais homogênea a carga ao longo do ensaio. *Permeabilidade ao ar*: determinada a partir da técnica de *vacuum-decay* [26]. O aparato utilizado consistiu em uma bomba de vácuo acoplada a uma câmara de sucção que ficou em contato com a superfície da amostra. A bomba de vácuo foi ligada e esperou-se atingir a pressão negativa de estabilidade. Manteve-se o vácuo por 30 s e em seguida desligou-se, monitorando-se a variação da pressão em função do tempo. A permeabilidade ao ar (expressa somente em valores de k_1 - constante de permeabilidade Darcyana) foi calculada a partir da Eq. C [27], considerando para efeito de simplificação, duas hipóteses: compressibilidade

desprezível do gás e utilização apenas do termo linear:

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{\mu}{k_1} v_s + \frac{\rho}{k_2} v_s^2 \quad (C)$$

onde ΔP é o gradiente de pressão, v_s é a velocidade de percolação do ar, L é a espessura da amostra, μ é a viscosidade do fluido e ρ é a densidade do fluido.

Distribuição dos poros por porosimetria de intrusão de Hg: quantificada em um equipamento Micromeritics (AutoPore III 9410), com intervalo de tamanho de poros de 0,006 a 360 μm , faixa de pressão de 0 a 4081 bar e resolução de intrusão $<0,1 \mu\text{L/g}$ [26].

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização das matérias-primas

A Tabela II apresenta os resultados das análises químicas do cimento e dos resíduos de vermiculita. Em relação ao cimento CPV, conforme norma ABNT/NBR 5733 [28], o valor de SO_3 para esse tipo de ligante deve ser de no máximo 4,5% em massa, quando a quantidade de C_3A no clínquer for maior que 8%. De acordo com os resultados da análise química, a quantidade do aluminato tricálcico foi maior do que 10% (calculado em relação à quantidade de Al_2O_3) e o teor do SO_3 foi dentro do especificado (limite de 4,5%). O valor do MgO tem limite estabelecido na mesma norma [28] de 6,5%, estando também dentro do recomendado. Da mesma forma, a perda ao fogo também foi dentro do limite estabelecido, já que não ultrapassou o valor de 4,5%.

Tabela II - Resultados de análise química (% em massa) por fluorescência de raios X.

[Table II - Results of chemical analysis (wt%) by X-ray fluorescence.]

Determinação	CPV	VN	VC
CaO	60,8	1,1	1,5
SiO ₂	19,4	39,2	44,8
Al ₂ O ₃	5,7	11,9	13,5
Fe ₂ O ₃	3,0	8,8	9,9
SO ₃	3,1	-	-
MgO	1,1	22,0	24,7
Na ₂ O	<0,1	0,2	0,3
K ₂ O	0,6	1,0	1,9
Eq. alcalino*	0,5	0,9	1,5
TiO ₂	0,2	1,1	1,2
P ₂ O ₅	0,1	0,1	0,2
Mn ₂ O ₃	-	<0,1	<0,1
SrO	0,2	-	-
Perda ao fogo	4,1	15,3	1,8

VN - resíduo de vermiculita in natura; VC - resíduo de vermiculita calcinado a 800 °C; * - %K₂O,0,658+%Na₂O.

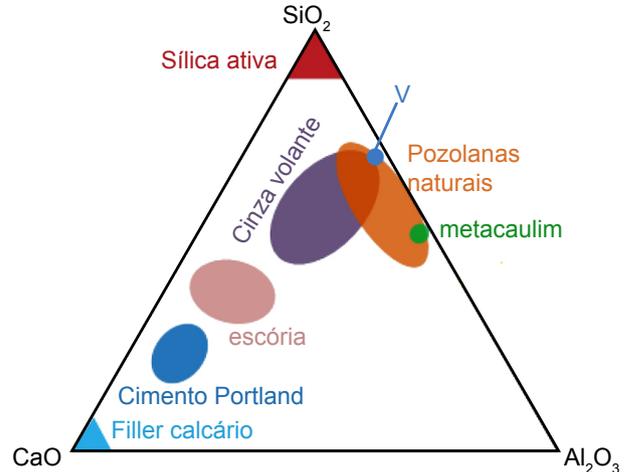


Figura 1: Diagrama ternário SiO₂-Al₂O₃-CaO, indicando as composições do cimento Portland CPV, dos SCMs mais utilizados atualmente e do resíduo de vermiculita (V) estudado neste trabalho (adaptado de [2]).

[Figure 1: SiO₂-Al₂O₃-CaO ternary diagram, indicating the compositions of CPV Portland cement, the most commonly used SCMs and the vermiculite residue (V) studied in this work (adapted from [2]).]

A vermiculita, tanto calcinada quanto *in natura*, apresentou elevados teores de silício, ferro, magnésio e alumínio. O processo de calcinação diminuiu a perda ao fogo na amostra calcinada em função da desidroxilação (mesmo incompleta) do resíduo da vermiculita. Notou-se que a perda de massa foi redistribuída de forma aproximada em relação às demais espécies químicas. A Fig. 1 apresenta uma comparação entre a composição da vermiculita estudada (em termos dos óxidos SiO₂-Al₂O₃-CaO) em relação às composições do cimento Portland e dos principais SCMs utilizados atualmente.

A Fig. 2 apresenta os difratogramas de raios X referentes às vermiculitas *in natura* e calcinada e a Tabela III indica as fases mineralógicas e arquivos ICDD consultados para essa avaliação. A vermiculita *in natura* teve o mineral vermiculita (V) como fase principal, além de filossilicato 2:1 - mica (M) e talco (T). Após a calcinação na temperatura

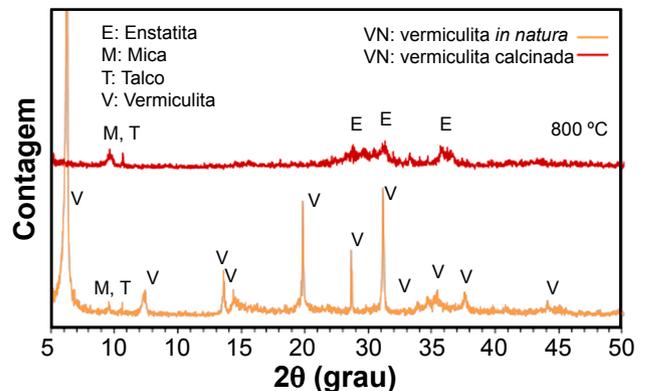


Figura 2: Difratogramas de raios X das vermiculitas *in natura* e calcinada a 800 °C.

[Figure 2: X-ray diffraction patterns of vermiculites in natura and calcined at 800 °C.]

Tabela III - Fase mineralógica, fórmula molecular e arquivo ICDD das fases encontradas no resíduo de vermiculita *in natura* e calcinado.

[Table III - Mineralogical phase, molecular formula and ICDD file of the phases found in the *in natura* and calcined vermiculite residue.]

Fase mineralógica	Fórmula molecular	Arquivo ICDD
Enstatita (E)	$(Mg,Fe)_2Si_2O$	96-900-4033
Mica (M)	$KAl_2Si_3AlO_{10}(OH,F)_2$	96-901-2887
Talco (T)	$Mg_6(Si_8O_{20})(OH)_4$	96-900-8041
Vermiculita (V)	$(Mg,Fe)_3(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2 \cdot 4H_2O$	01-077-0022

escolhida, foi observada a transformação da vermiculita em enstatita, em função da sua desidroxilação. Ainda foram observadas as presenças de mica e de talco. Merece ser destacado que foi utilizado o termo resíduo, mesmo sendo um material de elevada pureza de vermiculita, porque se trata de um rejeito do processo de obtenção de produtos para diversas aplicações, no qual em função da elevada finura ainda não foi desenvolvida uma aplicação de larga escala. O difratograma do cimento CPV (não apresentado) indicou as principais fases do clínquer (alita, belita, aluminato tricálcico e brownmillerita) e a gipsita ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), além da presença de um pequeno teor de singenita. Tratou-se do mesmo produto utilizado em [29], no qual foi apresentada a caracterização completa.

Na Fig. 3 são apresentadas as distribuições de tamanho de partícula das matérias-primas utilizadas na formulação das argamassas e na Tabela IV os resultados de área superficial específica (ASE) e densidade real dos materiais

utilizados. Apesar do tratamento para a obtenção das vermiculitas ter sido o mesmo, o material *in natura* foi mais fino que o calcinado em função de uma eventual aglomeração de partículas no processo de calcinação. Já o CPV apresentou distribuição de tamanho de partículas intermediário entre as duas amostras de resíduo de vermiculita. Com relação aos resultados de densidade real, um aspecto a se considerar é que a enstatita possui uma densidade na faixa de 2,2-2,5 g/cm³, maior do que a da vermiculita (2,4 g/cm³) [30], o que explica a maior densidade observada no material calcinado. A elevada ASE dos resíduos em comparação com aquela do cimento CPV (em especial, a do resíduo *in natura*) pode afetar a demanda de água para o amassamento, no caso de uma escolha da trabalhabilidade das argamassas com parâmetro a ser fixado. No entanto, como neste trabalho as composições foram misturadas com o mesmo teor de água (ou seja, a trabalhabilidade das massas estudadas poderia variar), essas alterações no estado fresco não foram aqui consideradas.

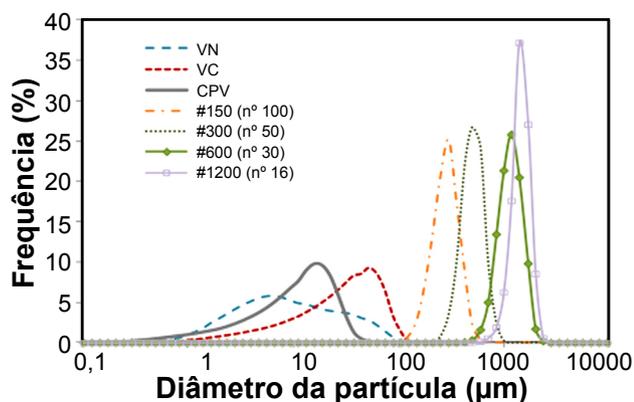


Figura 3: Curvas de distribuição de tamanho de partícula.
[Figure 3: Particle size distribution curves.]

Estado endurecido

Porosidade aparente e total: na Fig. 4 são apresentados os resultados das porosidades aparente e total em função do teor do resíduo de vermiculita *in natura* (VN) e calcinado (VC). Apesar desses resultados indicarem que a porosidade aberta apresentou aumento em função do aumento do teor do resíduo, a porosidade total teve alteração menos importante. Para avaliação da significância dos resultados obtidos foram realizadas análises estatísticas e os impactos tanto do teor do resíduo quanto da sua natureza (VN ou VC) foram analisados. Os resultados de Anova-fator único para a porosidade aparente são apresentados na Tabela V. Na primeira parte da tabela são apresentadas as informações

Tabela IV - Área superficial específica (ASE) e densidade real dos materiais utilizados.
[Table IV - Specific surface area (SSA) and real density of the materials used.]

	CPV	Vermiculita <i>in natura</i>	Vermiculita calcinaada	Areia nº 100	Areia nº 50	Areia nº 30	Areia nº 16
d_{10} (µm)	2,7	1,9	5,0	187,9	470,5	796,7	1491,7
d_{50} (µm)	13,8	7,9	28,0	265,9	613,7	1062,1	1977,5
d_{90} (µm)	26,6	38,0	68,0	354,1	774,1	1381,8	2654,7
ASE-BET (m ² /g)	1,20	23,40	8,90	0,60	0,55	0,50	0,45
Densidade real (g/cm ³)	3,08	2,33	2,72	2,67	2,66	2,66	2,65

da quantidade de amostras avaliadas para cada teor de vermiculita, a soma dos resultados da porosidade aparente, a média dos resultados e a variância para cada caso. No entanto, somente com esses resultados não foi possível avaliar se houve diferença estatística entre amostras em relação à porosidade aparente. Para avaliação da significância da variação do teor de resíduo de vermiculita foi utilizada análise de variância (Anova - fator único) [31], para rejeitar ou aceitar a hipótese da igualdade das médias, dentro e entre os grupos. O valor-P indica o valor de prova e demonstra se a hipótese de igualdade entre os resultados referentes à variação do teor do resíduo de vermiculita nas

composições deve ser aceita ou rejeitada. Se o valor de prova for superior ao erro admitido de 5% (ou seja, $P > 0,05$) deve-se aceitar a igualdade, caso contrário deve-se rejeitá-la. Nos casos avaliados da porosidade aparente, o valor foi muito inferior aos 5% de erro. Outra forma de se concluir se há igualdade é comparar o valor de F com F crítico: o F crítico limita a região de rejeição e significa que para valores de F superiores a hipótese da igualdade deve ser rejeitada. Como o valor de F foi maior do que o de F crítico, independente do tratamento térmico, houve indicativo de que o aumento do teor de resíduo de vermiculita resultou em diminuição da porosidade aparente, e o valor- $P < 0,05$ comprovou a significância do resultado comparativo de F com F crítico.

Esse teste não indicou qual(ais) resultado(s) diferiu(ram) dos demais. Para tal, foi utilizado o teste Tukey (teste-t), cujos resultados são apresentados na Tabela VI. Nessa forma de avaliação, cuja estratégia consistiu em definir a menor diferença significativa, foi possível comparar grupos de tratamentos entre si, possibilitando testar toda e qualquer diferença entre duas médias. Após a aplicação do teste uma tabela foi gerada, na qual os teores de vermiculita são apresentados tanto na linha vertical quanto horizontal. Sendo assim, cada amostra foi comparada com as demais, ou seja, a amostra de referência foi comparada em pares com as amostras moldadas com 5, 10 e 20% de vermiculita. Os valores destacados ilustram quais pares foram estatisticamente distintos. Com o uso de VN nas argamassas, pôde-se perceber que só 0 e 5% de substituição foram similares entre si e diferentes das demais (10 e 20%, que foram distintas entre si). Por outro lado, com o uso de VC, verificaram-se duas famílias similares entre si (substituições de 0 e 5%, ou de 10 e 20%) e distintas entre os grupos. Já para o caso da influência da natureza do resíduo (ou seja, da sua calcinação), foi constatado que para substituição de até 10% de resíduo de vermiculita houve similaridade estatística, mas a calcinação causou impacto no maior teor utilizado. No caso da porosidade total, as mesmas avaliações foram realizadas, indicando que nas

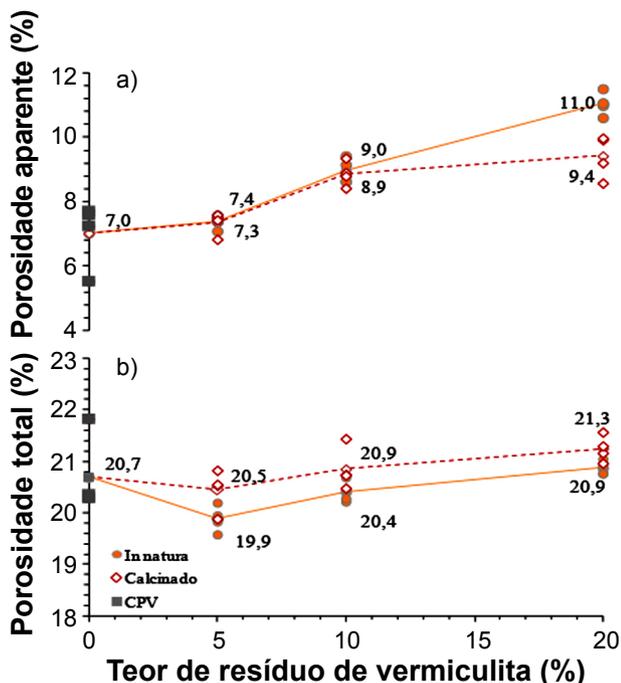


Figura 4: Porosidade aparente (a) e total (b) em função do teor de resíduo de vermiculita *in natura* (VN) ou calcinado (VC).
 [Figure 4: Apparent (a) and total (b) porosity as a function of *in natura* (VN) or calcined (VC) vermiculite residue content.]

Tabela V - Teste Anova - fator único: porosidade aparente.
 [Table V - One-way Anova test: apparent porosity.]

Teor de vermiculita	Contagem	Soma	Média	Variância	Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
<i>In natura</i>											
0	4	28,09	7,02	1,03	Entre grupos	40,23	3	13,41	39,31	0,000002	3,49
5	4	29,57	7,39	0,04	Dentro de grupos	4,09	12	0,34			
10	4	35,85	8,96	0,16	Total	44,33	15				
20	4	44,19	11,05	0,14							
<i>Calcinado</i>											
0	4	28,09	7,02	1,03	Entre grupos	16,22	3	5,41	12,46	0,00054	3,49
5	4	29,38	7,35	0,12	Dentro de grupos	5,21	12	0,43			
10	4	35,48	8,87	0,15	Total	21,43	15				
20	4	37,69	9,42	0,44							

composições com o uso de VN houve diferença estatística: 0 e 5% foram distintas entre si e dos demais teores. Já para adições de VC, foi observada similaridade estatística (F menor que F crítico) em todos os teores. Conforme ilustrado na Fig. 5, para 20% de substituição de CPV por resíduo de vermiculita, a utilização do produto calcinado resultou em uma microestrutura com poros menores, fração de poros com diâmetros entre 0,1 e 0,5 μm . Por sua vez, como já foi apresentado anteriormente na Fig. 4, a porosidade aparente das amostras com vermiculita *in natura* foi maior que nas amostras com vermiculita calcinada quando utilizado o maior teor (20%). Como no ensaio de porosimetria o mercúrio intrudido somente penetra nos poros abertos, ou seja, com conectividade, essa correlação entre as duas técnicas validou

Tabela VI - Teste Tukey - porosidade aparente (VN e VC).
[Table VI - Tukey test - apparent porosity (VN and VC).]

	0	5	10	20
<i>In natura</i> (VN)				
0		0,8112	0,0027	0,0002
5	1,256		0,0120	0,0002
10	6,621	5,365		0,0016
20	13,740	12,480	7,117	
Calcinado (VC)				
0		0,9007	0,0091	0,0014
5	0,970		0,0299	0,0039
10	5,590	4,620		0,6480
20	7,264	6,294	1,6740	

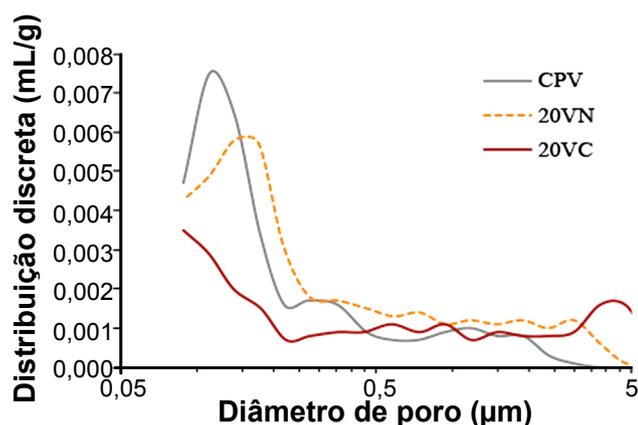


Figura 5: Distribuição discreta em função do diâmetro de poros.
[Figure 5: Discrete distribution as a function of pore diameter.]

os resultados obtidos nesta etapa do trabalho.

Módulo de elasticidade: as alterações na microestrutura formada podem ser refletidas nas propriedades que indicam o desempenho dos produtos cimentícios no estado endurecido. Sendo assim, na Fig. 6 são apresentados os resultados do módulo de elasticidade dinâmico em função dos teores de vermiculita VN e VC adicionados e em função da porosidade total. Quando o material possui menor módulo de elasticidade

significa que é menos rígido, ou seja, suporta menos tensão sem se deformar de maneira permanente [32]. Na prática, em argamassas utilizadas na construção civil, um módulo de elasticidade alto nem sempre é adequado para o seu bom desempenho. Por exemplo, uma argamassa com um maior módulo de elasticidade não acompanha as deformações das outras partes do sistema de revestimento, gerando tensões e fissuras e comprometendo as propriedades mecânicas e a durabilidade do todo [33]. Independente da natureza (VN ou VC), houve redução do módulo de elasticidade em função do aumento do teor do resíduo, mas tal diminuição foi mais intensa para as argamassas com o uso do resíduo VN (em especial para 20% de substituição). Houve relação entre o módulo de elasticidade e a porosidade total, com coeficiente de correlação elevado. No entanto, para um mesmo nível de porosidade, foi observado maior módulo nas composições com o uso do resíduo VC. Sendo assim, pode-se dizer que o tratamento térmico influenciou no resultado obtido. Duas hipóteses que devem ser consideradas são: i) o processo de calcinação resultou em um resíduo de vermiculita (VC) com maior rigidez do que o resíduo *in natura* (VN); ou ii) houve maior interação entre a matriz cimentícia e a superfície das partículas do resíduo calcinado, possivelmente afetada pela alteração do potencial de superfície do resíduo, intensificando as forças de aglomeração das partículas. No trabalho [34] ficou claro que a reatividade das pastas com vermiculita *in natura* foi inferior às pastas com a adição calcinada, fortalecendo a segunda hipótese apresentada. Por sua vez, a estrutura lamelar da vermiculita *in natura* facilita a clivagem dos grãos após as tensões de ruptura. Como o módulo de elasticidade das argilas 2:1 é relacionado com a energia presente entre as camadas lamelares [35], após a calcinação, que retira a água presente nessa posição, espera-se um aumento do módulo de elasticidade devido ao aumento da densidade, também verificada neste trabalho (Tabela IV). Assim, as hipóteses sobre o maior módulo de elasticidade verificado em argamassas com mesma porosidade após calcinação são reforçadas por todas essas observações. Para avaliação estatística desses resultados foram realizados os mesmos métodos de análise apresentados anteriormente, indicando que houve diferença estatística em função da variação do teor de resíduo de vermiculita (tanto VN quanto VC), e o teste Tukey confirmou que as composições de referência (CPV) e com 5% de substituição foram similares entre si e distintas das demais (que, por sua vez, também foram similares entre si). Uma observação importante é que com a utilização do resíduo calcinado o resultado de módulo de elasticidade somente foi afetado quando utilizado 20% de substituição, apresentando maior valor em relação ao *in natura*. Uma explicação para esse fato é que a utilização de VC nessa proporção resultou em uma microestrutura com poros menores do que a obtida com a composição de mesma proporção de substituição de VN (Fig. 5).

Resistência à tração na compressão diametral: outro parâmetro importante para avaliação do desempenho das argamassas no estado endurecido é a resistência mecânica; os resultados são referentes à tração na compressão diametral

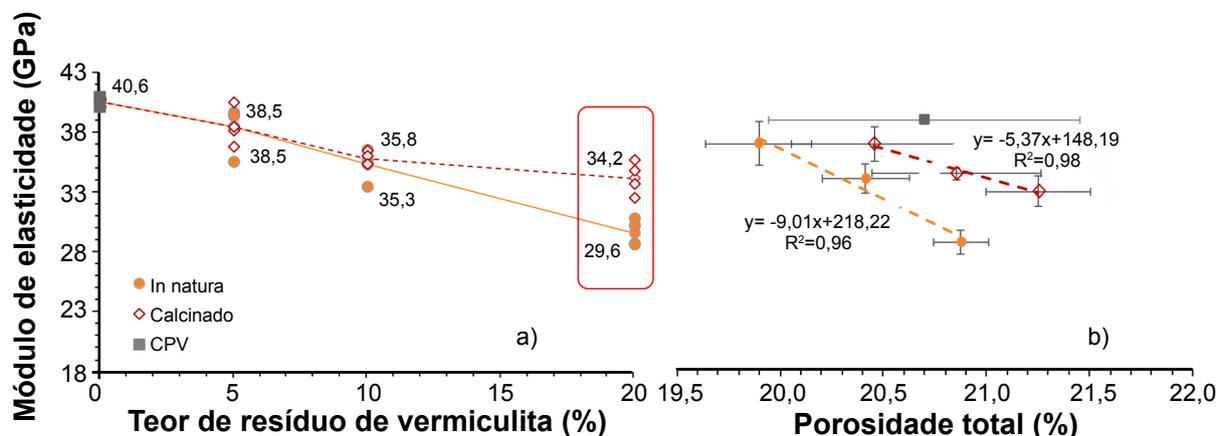


Figura 6: Módulo de elasticidade dinâmico (E) em função de: a) teor de resíduo VN (*in natura*) e VC (calcinado); e b) porosidade total. [Figure 6: Dynamic modulus of elasticity (E) as a function of: a) content of VN (*in natura*) and VC (calcined) residue; and b) total porosity.]

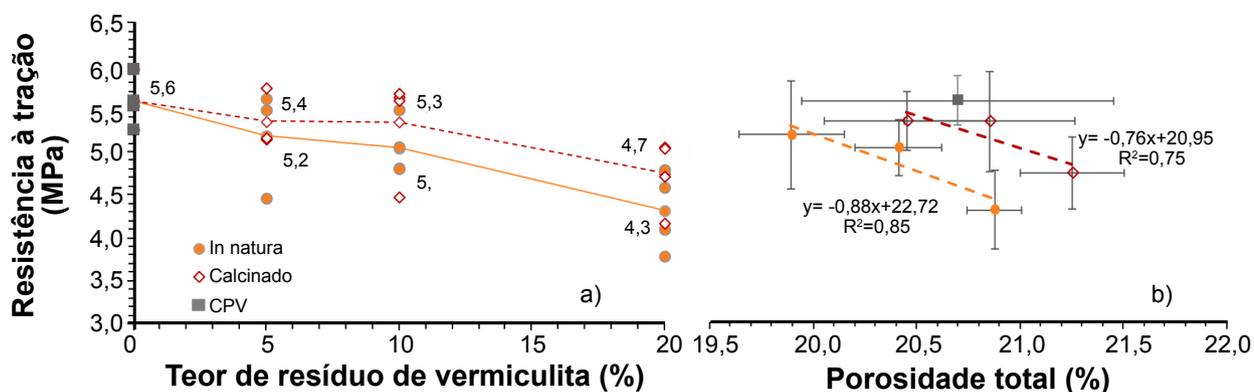


Figura 7: Resistência à tração na compressão diametral em função de: a) teor de resíduo de vermiculita *in natura* (VN) e calcinada (VC); e b) porosidade total. [Figure 7: Tensile strength in the diametrical compression as a function of: a) content of *in natura* (VN) and calcined (VC) vermiculite residue; and b) total porosity.]

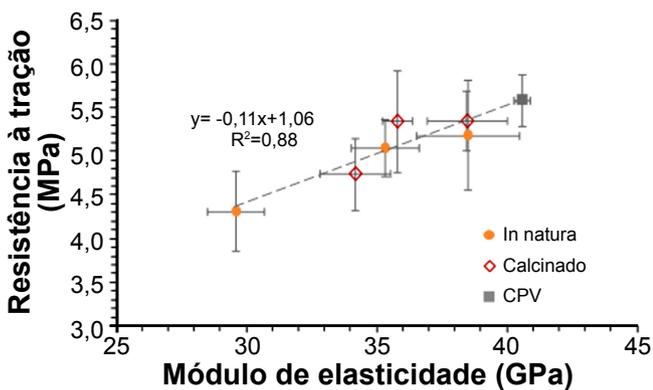


Figura 8: Relação entre a resistência à tração na compressão diametral e o módulo de elasticidade. [Figure 8: Relationship between tensile strength in the diametrical compression and modulus of elasticity.]

e são apresentados na Fig. 7, em função da variação do teor de resíduo (tanto VN quanto VC) e da porosidade total. À medida que aumentou o teor de resíduo utilizado em substituição ao CPV, a resistência à tração na compressão diametral diminuiu, porém estatisticamente essa alteração não foi significativa nas composições de referência (CPV), com 5% e 10% de substituição (tanto VN quanto VC);

somente a composição com o maior teor de substituição foi distinta das demais. Por outro lado, no caso das composições com o resíduo calcinado, houve similaridade estatística em todas as composições.

As tendências observadas para a resistência à tração por compressão diametral e para o módulo de elasticidade foram as mesmas, conforme ilustrado na Fig. 8; houve queda nas duas propriedades com a substituição de CPV por resíduo de vermiculita, com o resíduo VN provocando uma redução mais acentuada. Isso ilustra que a matriz das argamassas comandou as alterações nos parâmetros de desempenho, ou seja, o aumento na porosidade microestrutural resultante da utilização da vermiculita diminuiu tanto a resistência à tração na compressão diametral quanto o módulo de elasticidade. As razões para tanto é que o emprego de uma adição ou substituição com maior ASE favorece a formação de defeitos por alterar a fluidez das composições e dificultar a moldagem, resultando em aumento da porosidade na pasta [36].

Permeabilidade: é um parâmetro que apresenta relação inversa com a durabilidade dos componentes cimentícios, principalmente quando o produto permanece exposto durante a vida útil. Quanto mais permeável é a argamassa, maior a susceptibilidade de penetração dos agentes de degradação (umidade, CO₂, etc.) em seu interior. No entanto, conforme

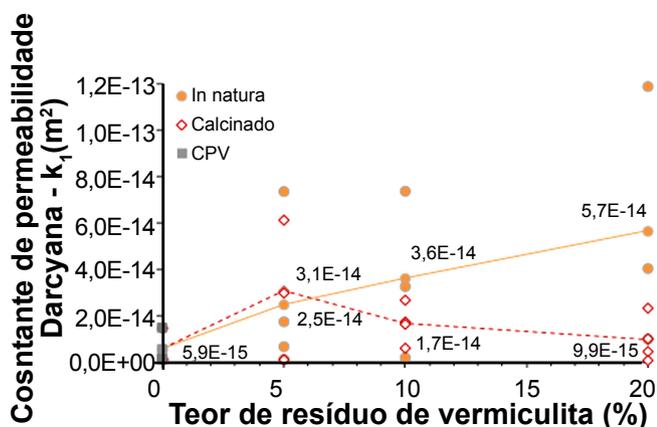


Figura 9: Constante de permeabilidade Darcyana, k_1 , em função do teor de resíduo de vermiculita *in natura* e calcinado.

[Figure 9: Darcyan permeability constant, k_p , as a function of the amount of *in natura* and calcined vermiculite residue.]

apresentado na Fig. 9, em função da elevada variabilidade dos resultados obtidos por meio do ensaio utilizado neste trabalho, não se pôde dizer que houve influência do teor de resíduo de vermiculita (VN ou VC). Isso não significa que não há alteração na durabilidade dos produtos formulados com os diferentes resíduos de vermiculita. Para essa afirmação devem ser realizados outros tipos de ensaio, como absorção de água por capilaridade, permeabilidade ao vapor, permeabilidade à água, etc.

CONCLUSÕES

Com bases nos resultados obtidos pode-se afirmar que: i) a porosidade foi afetada significativamente em função da variação do teor de resíduo (VN ou VC) na composição; ii) apesar da utilização do resíduo calcinado (VC) ter resultado em maior resistência à tração na compressão diametral e rigidez microestrutural em comparação com o resíduo *in natura* (VN), ambas as propriedades foram afetadas somente com o uso de 20% de substituição; e iii) a permeabilidade ao ar, parâmetro relacionado com a durabilidade das argamassas, não indicou influência do teor de resíduo e nem do tratamento térmico (VN ou VC); no entanto, não se pode inferir nada mais significativo, pois os resultados obtidos apresentaram elevada variabilidade. Em suma, pode-se afirmar que para substituições de até 5% do cimento por vermiculita, independente do processo de calcinação, não houve alteração estatisticamente significativa nas propriedades do estado endurecido dos produtos. Baseado nos dados de produção de cimento e de geração do rejeito, essa proporção seria suficiente para o aproveitamento do resíduo sem danos aos parâmetros de desempenho avaliados. Porém, além dos critérios técnicos apresentados nesse trabalho, ainda são necessárias avaliações mais aprofundadas sobre os aspectos relacionados à durabilidade das composições.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Laboratório de Microestrutura

e Ecoeficiência de Materiais, à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES (Projeto 1263205), e à FAPESP (Projeto 2014/50948-3 - INCT CEMtec - Tecnologias Cimentícias Ecoeficientes Avançadas) pelo apoio durante a realização do trabalho, e à empresa Brasil Minérios pelo fornecimento da amostra de vermiculita.

REFERÊNCIAS

- [1] V.M. John, B.L. Damineli, M. Quattrone, R.G. Pileggi, Cem. Concr. Res. *in press*.
- [2] B. Lothenbach, K. Scrivener, R.D. Hooton, Cem. Concr. Res. **41** (2011) 1244.
- [3] R. Snellings, G. Mertens, J. Elsen, Rev. Mineral. Geochem. **74** (2012) 211.
- [4] D.V. Ribeiro, M.R. Morelli, Mater. Res. **17** (2014) 974.
- [5] J.M. Paris, J.G. Roessler, C.C. Ferraro, H.D. De Ford, T.G. Townsend, J. Clean. Prod. **121** (2016) 1.
- [6] G. Baronio, L. Binda, Constr. Build. Mater. **11** (1997) 41.
- [7] R.D. Toledo Filho, J.P. Gonçalves, B.B. Americano, E.M.R. Fairbairn, Cem. Concr. Res. **37** (2007) 1357.
- [8] V. Rahhal, Z. Pavlí, M. Trezza, C. Castellano, A. Tironi, T. Kulovaná, J. Pokorný, R. Černý, E.F. Irassar, in: Calcined Clays Sustain. Concr., Ed. K. Scrivener, A. Favier, Springer Heidelberg (2015) 179.
- [9] A.L. Castro, R.F.C. Santos, K.M. Gonçalves, V.A. Quarcioni, Cerâmica **63** (2017) 65.
- [10] R.J. Flatt, N. Roussel, C.R. Cheeseman, J. Eur. Ceram. Soc. **32** (2012) 2787.
- [11] R. Fernandez Lopez, "Calcined clayey soils as a potential replacement for cement in developing countries", Thèse, 4302, Écol. Polytechn. Féd. Lausanne (2009).
- [12] A. Tironi, C.C. Castellano, V.L. Bonavetti, M.A. Trezza, A.N. Scian, E.F. Irassar, Constr. Build. Mater. **64** (2014) 215.
- [13] S.C. Taylor-Lange, E.L. Lamon, K.A. Riding, M.C.G. Juenger, Appl. Clay Sci. **108** (2015) 84.
- [14] A.M. Rashad, Constr. Build. Mater. **125** (2016) 53.
- [15] J.R. Hindman, *Vermiculite: industrial minerals and rocks: commodities, markets, and uses*, 7th ed., SME (2006).
- [16] T.J. Brown, N.E. Idoine, E.R. Raycraft, R.A. Shaw, S.F. Hobbs, P. Everett, E.A. Deady, T. Bide, "World mineral production 2012-2016", British Geolog. Survey, Nottingham (2018).
- [17] T.M. Lima, C.A.R. Neves, "Sumário mineral 2015", DNPM/MME, Brasília (2016).
- [18] U.S. Geolog. Survey, "Mineral commodity summaries 2017", Virginia (2017).
- [19] K. Scrivener, V.M. John, E.M. Gartner, "Eco-efficient cements: potential, economically viable solutions for a low-CO₂ cement based materials industry", UNEP, Paris (2017).
- [20] ABNT, NBR 7214, "Areia normal para ensaio de cimento - especificação" (2015).
- [21] R.A. Rojas-Ramírez, M.H. Maciel, R.C. de O. Romano, R.G. Pileggi, A.C. Vieira-Coelho, D. Gouvea, in: Anais 61^o Congr. Bras. Cerâm., Gramado (2017) 1028.
- [22] M. Földvári, "Handbook of the thermogravimetric

system of minerals and its use in geological practice: occasional papers of the Geological Institute of Hungary”, Gyula Maros, Budapest (2011).

[23] ABNT, NBR 7215, “Cimento Portland - determinação da resistência à compressão” (1996).

[24] ABNT, NBR 15630, “Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos - determinação do módulo de elasticidade dinâmico através da propagação de onda ultra-sônica” (2008).

[25] ABNT, NBR 12041, “Argamassa de alta resistência mecânica para pisos - determinação da resistência à compressão simples e tração por compressão diametral” (2012).

[26] R.C.O. Romano, “Incorporação de ar em materiais cimentícios aplicados em construção civil”, Tese Dr., Un. S. Paulo, S. Paulo (2013).

[27] M.D.M. Innocentini, R.C.O. Romano, H. Schreurs, V.P. Rodrigues, J.R. Coury, R.G. Pileggi, *Cerâmica* **55** (2009) 66.

[28] ABNT NBR 5733, “Cimento Portland de alta resistência

inicial” (1991).

[29] M.H. Maciel, R.C. de O. Romano, R.G. Pileggi, in: Proc. 14th Int. Congr. Chem. Cem., Beijing (2015) 12.

[30] C. Klein, C.S. Hurlbut Jr., *Manual of mineralogy*, 21st ed., Wiley, New York (1998).

[31] R.G. Miller, *Beyond ANOVA*, CRC Press, Florida (1997).

[32] P.K. Mehta, P.J.M. Monteiro, *Concrete: microstructure, properties and materials*, 3rd ed., McGraw-Hill, USA (2006).

[33] B.F. Silva, M.M.S.B. de Barros, R. Monte, in: XII Enc. Nac. Tecnol. Amb. Constr., Fortaleza (2008).

[34] R.A. Rojas-Ramirez, V.F. Justo, A.C. Vieira-Coelho, D. Gouvea, in: Anais 59^o Congr. Bras. Cerâm., Barra dos Coqueiros (2015).

[35] J. Berthonneau, C.G. Hoover, O. Grauby, A. Baronnet, R.J.-M. Pellenq, F.-J. Ulm, *Appl. Clay Sci.* **143** (2017) 387.

[36] P.N. Hiremath, S.C. Yaragal, *Constr. Build. Mater.* **141** (2017) 271.

(*Rec. 11/12/2017, Rev. 07/06/2018, 28/08/2018, 24/09/2018, Ac. 15/10/2018*)

