

# Influence of stone cutting waste and ground waste clay brick on the hydration and packing density of cement pastes

## *Influência de resíduos de corte de rochas e de blocos cerâmicos moídos na hidratação e no empacotamento de pastas cimentícias*



C. A. A. ROCHA<sup>a</sup>  
camilaabelha@coc.ufrj.br

G. C. CORDEIRO<sup>b</sup>  
gcc@uenf.br

R. D. TOLEDO FILHO<sup>a</sup>  
toledo@coc.ufrj.br

### Abstract

The present work aims to study the replacement of Portland cement (PC) by stone cutting waste (SW) and ground waste clay brick (BW) in binary and ternary pastes. Thermogravimetry and differential thermal analysis tests were carried out at various ages in order to investigate the development of the cement hydration reactions in the presence of those wastes. The packing density was calculated in accordance with the Compressible Packing Model to understand the physical effect of those wastes. Compressive strength tests were also performed and the results were related to hydration and packing. Considering the substitution levels studied, the results indicated that the use of SW in the binary mixture accelerated the hydration reactions, and the particles packing density and compressive strength were maintained. The use of BW in the binary mixture caused a small acceleration in the hydration reactions and there was an indication of pozzolanic activity, although the compressive strength was reduced in comparison with the reference paste. In the ternary mixture, the combined effect of both wastes resulted in the maintenance of compressive strength for cement replacement content of 30%.

**Keywords:** stone cutting waste, ground waste clay brick, cementitious pastes, thermal analysis, packing density, compressive strength.

### Resumo

O presente trabalho teve por objetivo estudar a substituição do cimento Portland (CP) por resíduos de corte de rochas (RCR) e de blocos cerâmicos moídos (RBC) em pastas binárias e ternárias. Ensaios de termogravimetria e de análise térmica diferencial foram realizados em várias idades com a finalidade de investigar a evolução das reações de hidratação de cimento em presença dos resíduos. Para compreender o efeito físico dos resíduos foi calculada a densidade de empacotamento de acordo com o Modelo de Empacotamento Compressível. Ensaios de resistência à compressão também foram realizados e os resultados foram relacionados com a hidratação e o empacotamento. Considerando os níveis de substituição estudados, os resultados indicaram que a utilização do RCR na mistura binária acelerou as reações de hidratação, e a densidade empacotamento das partículas e a resistência à compressão foram mantidas. A utilização do RBC na mistura binária provocou uma pequena aceleração nas reações de hidratação e houve indícios de atividade pozolânica, embora a resistência à compressão tenha reduzido em comparação com a referência. Na mistura ternária, o efeito conjunto de ambos os resíduos acarretou a manutenção da resistência à compressão para um teor de substituição de cimento de 30%.

**Palavras-chave:** resíduo de corte de rochas, resíduo de blocos cerâmicos, pastas cimentícias, análise térmica, densidade de empacotamento, resistência à compressão.

<sup>a</sup> Instituto Alberto Luiz Coimbra of Graduate and Engineering Research - COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil 21941-972

<sup>b</sup> Center for Science and Technology, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, RJ, Brasil 28013-602

## 1. Introdução

A indústria do cimento Portland (CP) é caracterizada por intenso consumo de energia e por cerca de 7% da emissão total de CO<sub>2</sub> antrópico no mundo [1,2]. Assim, inúmeras pesquisas vêm sendo realizadas na busca de alternativas para a redução dos impactos ambientais atrelados à indústria cimenteira. Dentre as medidas que podem ser adotadas para redução dos problemas ambientais, destaca-se a substituição parcial de cimento por resíduos industriais, tais como escória de alto-forno, cinza volante, sílica ativa, cinza da casca de arroz e cinza do bagaço de cana-de-açúcar [3-5]. A incorporação de resíduos em matrizes cimentícias, além de reduzir o consumo de cimento, contribui para mitigar problemas ambientais e econômicos associados à disposição final dos resíduos.

Neste contexto, este trabalho estudou a substituição parcial de cimento por resíduos de corte de rochas (RCR) e de blocos cerâmicos moídos (RBC). Estudos prévios classificaram resíduos similares ao RCR como uma adição quimicamente inerte [6-8]. A utilização deste tipo de resíduo, em pequenos teores, provocou aceleração nas reações de hidratação nas primeiras idades e não causou prejuízo à resistência à compressão e ao módulo de elasticidade [6-8], sendo o efeito filler do resíduo o responsável por este comportamento.

Trabalhos com adições inertes, tais como pó de quartzo [9-10], calcário [10-13], rutilo [14] e alumina [9], mostraram que o emprego destes materiais promove três efeitos físicos principais em sistemas cimentícios. Dois destes efeitos são a diluição de cimento e a modificação no arranjo espacial das partículas na mistura e são consequência direta do teor de substituição. O terceiro efeito é a nucleação heterogênea, que está relacionada com a superfície específica da adição mineral e, consequentemente, com o aumento de sítios para os produtos de hidratação do cimento.

O efeito de diluição é uma consequência da substituição de parte do cimento pela mesma quantidade de um aditivo mineral. Menos cimento implica em uma menor quantidade de produtos hidratados e uma resistência à compressão mais baixa comparada à mistura de referência [9-15]. O efeito no empacotamento das partículas depende do tamanho, da forma e da textura dos grãos e do teor de substituição de cimento, e está relacionada com a porosidade inicial da mistura [15-16]. A nucleação heterogênea é um processo físico que conduz a uma ativação química da hidratação do cimento e está relacionado com a nucleação de hidratos na parte externa de partículas minerais. Uma vez que a nucleação heterogênea conduz à aceleração da hidratação do cimento, o seu efeito em um determinado momento é um aumento na resistência à compressão. Segundo diversos autores [9,15,17], o fenômeno de nucleação é mais pronunciado quando a superfície específica do aditivo e a porcentagem de substituição de cimento são maiores. No que refere ao RBC, pesquisas mostraram que, além do efeito físico, o material possui também um efeito químico e pode ser considerado uma pozolana [18-22]. Pozolanas são materiais que quando finamente divididos e na presença de água são capazes de reagir quimicamente com o hidróxido de cálcio (CH) para formar compostos que possuem propriedades cimentícias. As principais fases ativas das pozolanas são a sílica (SiO<sub>2</sub>) e alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) amorfas [23-24]. Os produtos de hidratação formados são nas reações pozolânicas são: silicatos de cálcio hidratado, aluminato de cálcio hidratado e sílico-aluminatos de cálcio hidratados [24].

A reação pozolânica aumenta a resistência à compressão de materiais

à base de cimento pela conversão de CH em produtos mais resistentes e pelo refinamento dos poros. O seu efeito é observado depois de alguns dias até vários meses, dependendo principalmente da quantidade e solubilidade da sílica/alumina amorfa no material [15]. O RBC é considerado uma pozolana de baixa atividade pela reduzida superfície específica e baixo teor de fases vítreas [22]. O'Farrell *et al.* [18] e Toledo Filho *et al.* [20] verificaram que a substituição de até 20% de cimento Portland por RBC em argamassas promoveu manutenção ou pequena queda na resistência à compressão e no módulo de elasticidade.

Trabalhos recentes mostraram que a combinação de teores adequados de um filler e uma pozolana podem proporcionar um efeito positivo à mistura [12-13,15,25-27], ou seja, o filler melhora a resistência nas primeiras idades por meio da aceleração das reações de hidratação e a pozolana contribui nas idades mais avançadas devido a um refinamento dos poros. O uso de misturas ternárias pode permitir a utilização mais eficiente dos resíduos sem comprometer as propriedades mecânicas do produto cimentício.

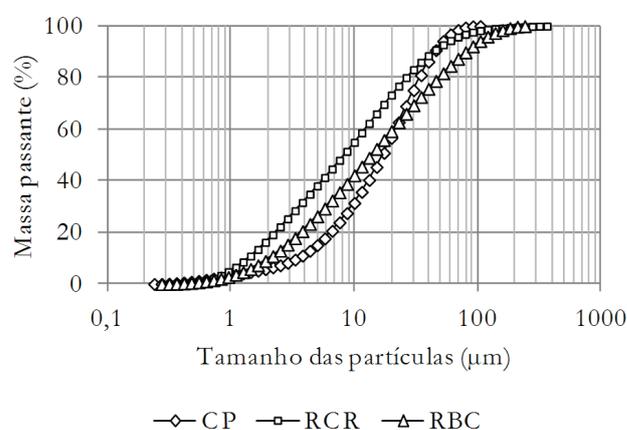
Neste escopo, este trabalho apresentou por objetivo estudar duas misturas binárias e uma ternária contendo RCR e RBC como substitutos parciais do cimento. Os teores de substituição do cimento escolhidos foram de 10% RCR e de 20% de RBC em misturas binárias e ternária. Análises térmicas (termogravimetria e análise térmica diferencial) foram utilizadas na investigação da evolução das reações de hidratação e da atividade pozolânica dos resíduos. A densidade de empacotamento das misturas foi determinada de acordo com o Modelo de Empacotamento Compressível, proposto por De Larrard [28]. Além disso, propriedades mecânicas das pastas foram determinadas nas idades de 7 e de 28 dias e foram correlacionadas com a hidratação e o empacotamento das pastas.

## 2. Materiais e métodos

### 2.1 Caracterização dos materiais

Para a produção das pastas utilizou-se cimento Portland classe G (CP) [29], RCR, RBC, aditivo superplastificante com base em cadeia de éter carboxílico (solução aquosa com 32,6% de sólidos)

Figura 1 – Distribuição granulométrica do RCR, RBC e cimento



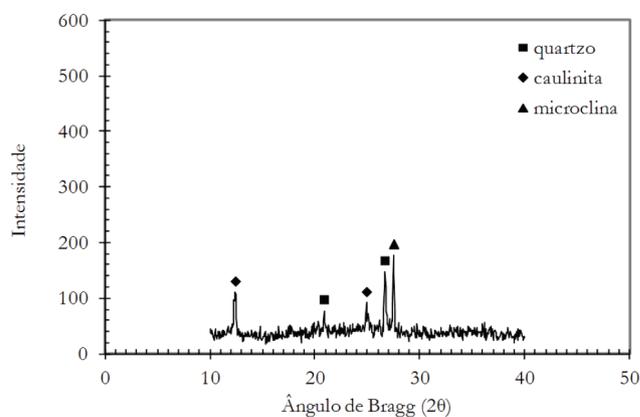
**Tabela 1 – Composição química (% em massa) e propriedades físicas do RCR, do RBC e do CP**

Composto	RCR	RBC	CP
SiO <sub>2</sub>	64,9	45,2	18,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,0	36,8	4,1
K <sub>2</sub> O	9,3	8,6	0,5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,7	2,2	5,4
CaO	3,0	0,5	67,4
SO <sub>3</sub>	1,5	1,7	3,7
Perda ao fogo	0,6	5,1	0,8
Massa específica (kg/m <sup>3</sup> )	2,72	2,55	3,23
Compacidade	0,55	0,42	0,55
D <sub>50</sub> * (µm)	8,2	13,7	17,0

\* Tamanho abaixo do qual se encontram 50% da massa do material.

e água deionizada. O resíduo de rochas utilizado neste trabalho foi gerado na fase do corte de blocos de milonito gnaise e foi coletado em um tanque de sedimentação de uma serraria em Santo Antônio de Pádua/RJ. Após a coleta, o resíduo foi seco em estufa a 110 °C e, em seguida, destorroado em um moinho de bolas Pavitest por 20 min (600 rotações). O resíduo cerâmico foi coletado no pátio de quatro indústrias cerâmicas de Campos dos Goytacazes/RJ. Após homogeneização, o material foi cominuído em um britador de mandíbulas tipo Pulverisette 1 Fritsch e, posteriormente, moído em moinho de bolas Pavitest por 1 hora (1800 rotações). A distribuição de tamanho de partículas dos materiais foi obtida por meio do analisador de partículas a laser Mastersizer 2000 (Malvern Instruments). As curvas granulométricas do RCR, do RBC e do cimento são apresentadas na Figura 1. O RCR foi o material que apresentou a granulometria mais fina, seguido pelo cimento e pelo RBC. Na Tabela 1 são apresentadas as principais características físicas e a composição química do RCR, do RBC e do CP. A massa

**Figura 3 – Difratoograma de raios X do resíduo de blocos cerâmicos moído (RBC)**

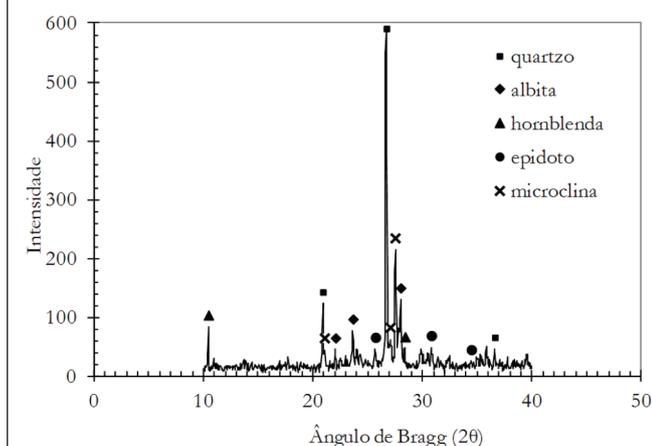


específica foi determinada em picnômetro a gás (AccuPyc 1340 da Micromeritics). A compacidade experimental foi determinada pelo método de demanda d'água de acordo com os procedimentos sugeridos por De Larrard [28]. A composição química foi determinada por espectrometria de difração raios X (EDX-720 Shimadzu).

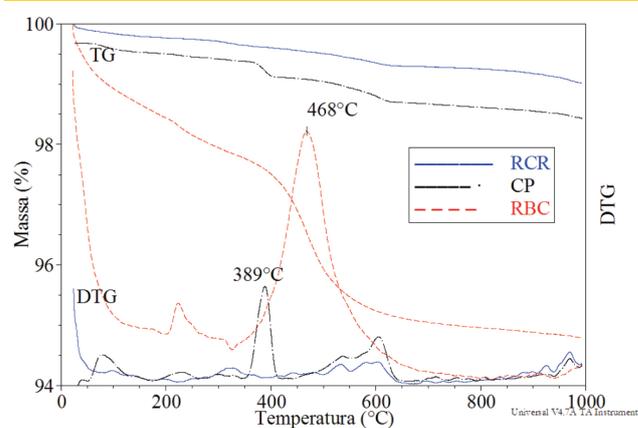
A composição mineralógica foi determinada em um difratômetro BRUKER, modelo D8 FOCUS, com radiação de cobre (CuKα, λ = 1,5418 Å). A Figura 2 mostra o padrão de difração de raios X apresentado pelo RCR, onde as fases cristalinas identificadas são típicas de um gnaise. A Figura 3 apresenta o difratograma de raios X do RBC, onde as principais fases cristalinas encontradas foram quartzo, caulinita e microclina.

Na Figura 4 são apresentadas as curvas de termogravimetria (TG) e de termogravimetria derivada (DTG) do CP, do RCR e do RBC. Neste caso, observa-se que a perda de massa do RBC em torno de 468 °C, que corresponde à transformação da caulinita em metacaulinita, o que evidencia que o processo de queima do material

**Figura 2 – Difratoograma de raios X do resíduo de corte de rochas (RCR)**



**Figura 4 – Curvas TG/DTG do CP, RCR e RBC**



cerâmico não foi suficientemente eficaz para promover a desidroxilação completa do argilomineral [30].

## 2.2 Dosagem e produção das pastas

Quatro pastas com relação água-aglomerante de 0,47 e diferentes teores de substituição de cimento, em massa, foram dosadas conforme o seguinte: pasta de referência composta por cimento e água (REF-CP); pasta com 10% de substituição de cimento por RCR (RCR-CP); pasta com 20% de substituição de cimento por RBC (RBC-CP); pasta mistura ternária com 30% de substituição de cimento, sendo 10% por RCR e 20% por RBC (RCR-RBC-CP). A consistência das pastas, avaliada pelo método de Kanro [31], foi ajustada para  $100 \pm 10$  mm com uso de teores específicos de superplastificante. A Tabela 2 apresenta os constituintes das pastas. Para a produção das pastas, a água e o superplastificante foram colocados no copo de um misturador de palhetas, que foi ligado inicialmente na velocidade de 4000 rpm. Em seguida, os materiais sólidos previamente homogêneos foram adicionados ao copo em 15 s. Então, a pasta foi misturada por mais 2 min, mantida em repouso por 4 min e misturada novamente por 30 s. Pequenas amostras para os ensaios de análise térmica foram colocadas em sacos plásticos de polipropileno imediatamente após a mistura e foram mantidas em cura à 23 °C até momento de realização dos ensaios. Para o ensaio de resistência à compressão, as pastas foram vertidas em moldes cilíndricos (50 mm de diâmetro e 100 mm de altura) em duas camadas e adensadas com um bastão de vidro de 6 mm de diâmetro por 45 s em cada camada. Em seguida, os moldes foram cobertos com filme plástico e colocados em ambiente úmido. Após 24 horas, os corpos de prova foram removidos dos moldes, selados com filme plástico e mantidos sob cura em ambiente úmido em temperatura média de 23 °C até as idades de ensaio.

## 2.3 Propriedades mecânicas

A resistência à compressão das pastas foi avaliada através da ruptura de 4 corpos de prova para cada mistura, nas idades de 7 e 28 dias, em máquina universal de ensaios Shimadzu UH-F1000kN. A velocidade de carregamento foi de 0,3 mm/min. A deformação axial foi calculada a partir da leitura média do deslocamento de dois transdutores elétricos de deslocamento fixados longitudinalmente e diagonalmente entre si na região central do corpo de prova. Com a curva tensão *versus* deformação foi possível calcular o módulo de elasticidade secante. Os resultados de re-

Tabela 2 – Dosagem das pastas

Pastas	Proporção dos materiais (em massa)			
	CP	RCR	RBC	SP* (%)
REF-CP	1,00	-	-	-
RCR-CP	0,90	0,10	-	0,03
RBC-CP	0,80	-	0,20	0,06
RCR-RBC-CP	0,70	0,10	0,20	0,10

\*Porcentagem referente ao teor de sólidos do superplastificante em relação à massa de aglomerante.

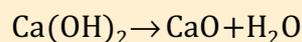
sistência à compressão e módulo de elasticidade foram tratados estatisticamente por Análise de Variância (ANOVA), ao nível de 5% de probabilidade, seguido pelo teste de médias de Tukey.

## 2.4 Termogravimetria e análise térmica diferencial

As análises térmicas foram realizadas em equipamento SDT Q600 TA Instruments, com as seguintes condições experimentais: taxa de aquecimento constante de 10 °C/min; temperatura entre 22 e 1000 °C; fluxo de nitrogênio de 100 mL/min; referência de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; massa de amostra de aproximadamente 10 mg; e cadinho aberto de platina. As pastas foram mantidas em isoterma de 35 °C por 1 h no equipamento para a liberação da água livre. As análises foram realizadas para as matérias-primas (cimento, RCR e RBC) e para as diferentes pastas nas idades de 1, 3, 7 e 28 dias.

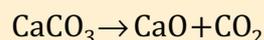
A identificação dos compostos formados foi feita através das temperaturas dos picos nas curvas de DTG e de análise térmica diferencial (DTA). Segundo a literatura [24,32], os picos típicos nas curvas DTG e DTA em uma matriz de cimento são: etringita (fase Aft) de 76 a 84 °C; silicato de cálcio hidratado (C-S-H) de 104 a 140 °C; silico-aluminato de cálcio hidratado (CASH) de 157 a 163 °C, aluminato de cálcio hidratado (CAH) de 230 a 240 °C, portlandita (CH) de 460 a 465 °C; e calcita (CÇ) de 620 a 645 °C. A quantificação dos produtos formados na hidratação das pastas foi feita utilizando faixas de temperaturas da curva TG. Para obter a perda de massa devido a desidratação da Aft, C-S-H, CASH e CAH considerou-se o intervalo na curva TG entre 35 °C até a temperatura do início da desidratação da CH. A perda de massa devido a desidratação da CH e da descarbonatação da CÇ foram obtidas a partir do intervalo demarcado pelo seus referidos picos na curva DTG. Com exceção da CH e da CÇ, a perda de massa dos demais compostos hidratados ocorre em faixas de temperatura que podem se sobrepor, sendo difícil a identificação e quantificação destas fases isoladamente.

Com as perdas de massa obtidas nas curvas TG foram calculadas as quantidades de água quimicamente combinada em base calcinada para cada pasta de acordo com os procedimentos sugeridos por Dweck *et al.* [33]. O conteúdo de CH foi estimado a partir da reação de desidratação (Reação 1). O conteúdo de CÇ foi estimado a partir da reação de descarbonatação (Reação 2).



$$100\% \rightarrow 75.68\% + 24.32\%$$

(Reação 1)



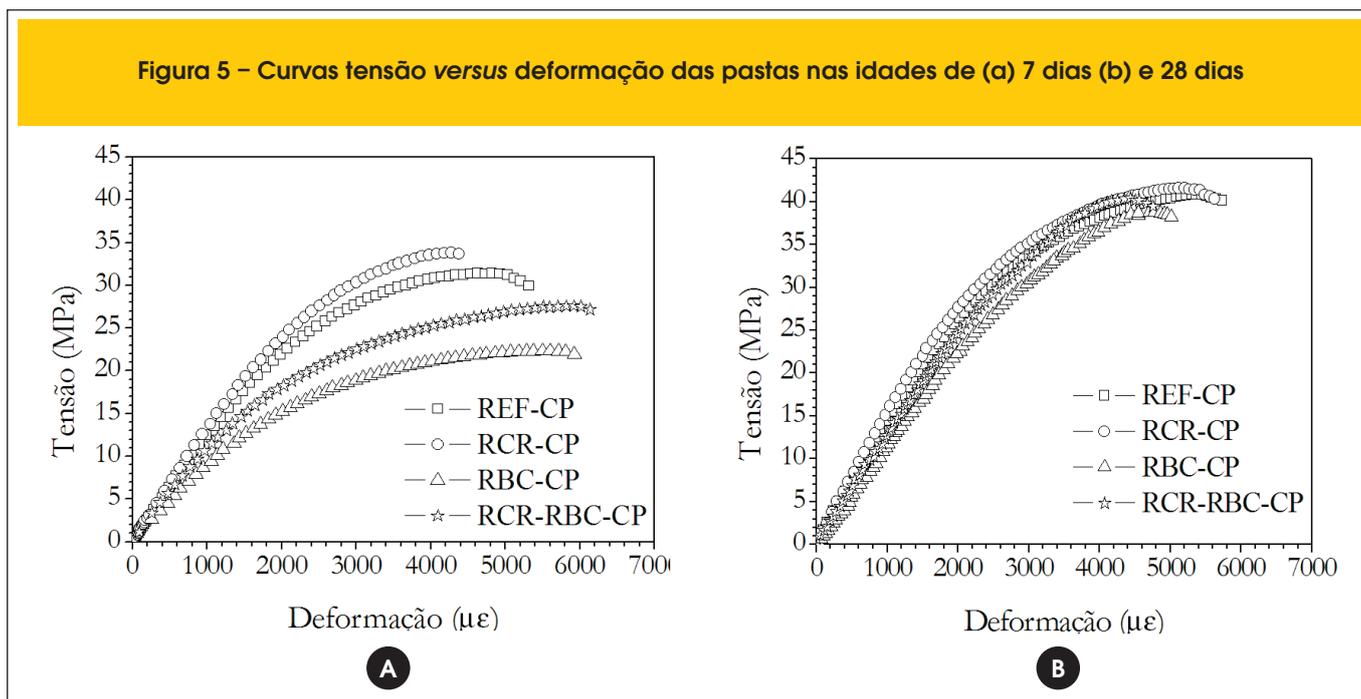
$$100\% \rightarrow 56.00\% + 44.00\%$$

(Reação 2)

## 2.5 Densidade de empacotamento

O Modelo de Empacotamento Compressível (MEC) proposto por De Larrard [28] foi utilizado para caracterizar a densidade de em-

Figura 5 – Curvas tensão versus deformação das pastas nas idades de (a) 7 dias (b) e 28 dias



pacotamento da mistura granular seca das pastas. Neste modelo, o empacotamento das partículas depende do tamanho, da forma dos grãos e do protocolo de empacotamento adotado. O MEC permite a transição de uma compacidade virtual teórica ( $\gamma$ ) para a compacidade real ( $\phi$ ) das misturas, que se dá com a energia aplicada e o tempo de adensamento das partículas. Pelo MEC, um coeficiente de empacotamento ( $K$ ) estabelece a conexão entre o empacotamento virtual e o empacotamento real de uma dada mistura. O índice  $K$  é estritamente dependente do protocolo de empacotamento adotado para a mistura, sendo que quando  $K$  tende ao infinito,  $\phi$  tende a  $\gamma$ . Para materiais finos,  $K$  assume o valor de 6,7 uma vez que o processo de compactação é o de demanda d'água [28]. A equação geral que estabelece a correlação entre  $\phi$  e  $\gamma$  é dada por:

$$K = \sum_{i=1}^n \frac{y_i / \beta_i}{\frac{1}{\phi} - \frac{1}{\gamma^{(i)}}} \quad (1)$$

Sendo:  $n$  é o número de classes granulares;  $y_i$  é a fração volumétrica;  $\beta_i$  é a compacidade virtual da  $i$ -ésima classe. Ele representa o volume de grãos contidos em um volume unitário, compactado com uma energia ideal que corresponde a uma máxima compacidade virtual; e  $\gamma^{(i)}$  é o empacotamento virtual quando  $i$  é a classe dominante. Quando a Equação 2 é usada com  $n=1$ , é possível determinar  $\beta_1$  para as classe unitárias usando:

$$\beta = \frac{1+K}{K} \phi \quad (2)$$

### 3. Resultados e discussões

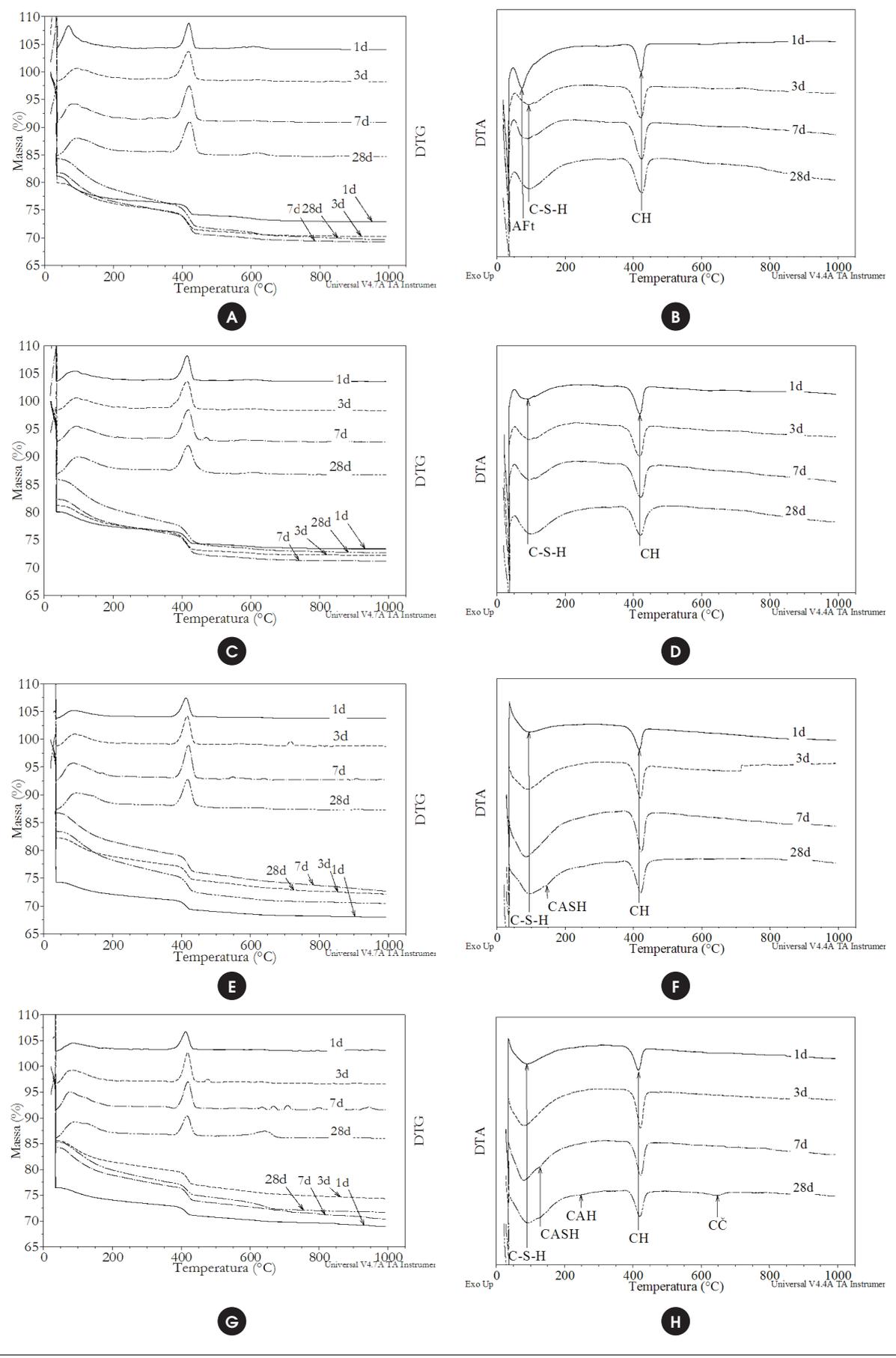
#### 3.1 Propriedades mecânicas

As curvas tensão *versus* deformação típicas das pastas estudadas para as idades de 7 e 28 dias são apresentadas na Figura 5. Na Tabela 3 são apresentados os valores médios de resistência à

Tabela 3 – Valores médios de resistência à compressão e módulo de elasticidade das pastas nas idades de 7 e 28 dias (coeficientes de variação CV indicados entre parênteses)

Pastas	Resistência à compressão (MPa) - CV (%)		Módulo de elasticidade (GPa) - CV (%)	
	7 dias	28 dias	7 dias	28 dias
REF-CP	31,64 (±0,92)	41,33 (±1,25)	12,29 (±1,08)	14,06 (±2,14)
RCR-CP	32,04 (±5,02)	40,40 (±3,07)	14,19 (±4,36)	15,56 (±2,45)
RBC-CP	22,83 (±3,82)	37,03 (±4,03)	9,38 (±3,08)	11,34 (±4,25)
RCR-RBC-CP	26,70 (±3,62)	39,66 (±2,32)	10,26 (±4,08)	13,08 (±2,74)

**Figura 6 – Curvas TG/DTG para as pastas (a) REF-CP, (c) RCR-CP, (e) RBC-CP, (g) RCR-RBC-CP e curvas DTA para as pastas (b) REF-CP, (d) RCR-CP, (f) RBC-CP, (h) RCR-RBC-CP**



compressão e de módulo de elasticidade. A substituição de 10% do CP por RCR não influenciou significativamente na resistência à compressão em relação à pasta de referência, tanto para a idade de 7 dias quanto 28 dias, ao nível de 5% de probabilidade. Para a pasta com substituição de 20% do CP pelo RBC, os valores de resistência à compressão foram significativamente menores tanto aos 7 dias quanto aos 28 dias (reduções de 27 e 10%, respectivamente). Resultados similares foram observados por Toledo Filho *et al.* [20], que estudaram a substituição do CP por vários teores de resíduo cerâmico em concretos e argamassas. Na pasta RCR-RBC-CP, aos 7 dias, houve redução de cerca de 16% na resistência à compressão em relação à pasta de referência. Aos 28 dias, não houve diferenças significativas entre as pastas REF-CP e RCR-RBC-CP.

No caso do módulo de elasticidade, observou-se para a pasta RBC-CP uma redução significativa em relação à pasta de referência tanto aos 7 dias quanto aos 28 dias. Gonçalves *et al.* [21] também observaram argamassas com maior capacidade de deformação quando substituíram parcialmente o cimento por tijolo moído e atribuíram este fenômeno à estrutura lamelar da metacaulinita, que favorece a deformação sob carregamento.

Para a pasta RCR-CP foram observados aumentos nos valores de módulo de elasticidade aos 7 e 28 dias em relação à pasta de referência. Um incremento no módulo também foi verificado por Almeida *et al.* [8] quando foram utilizados baixos teores de resíduo de corte de rochas em matrizes cimentícias. Na pasta RCR-RBC-CP, houve redução no módulo em relação à pasta de referência; no entanto, esta redução foi menor que na pasta RBC-CP. Este efeito está associado à ação conjunta dos dois resíduos, ou seja, o emprego do RCR reduziu o efeito negativo do RBC no módulo de elasticidade. Os resultados obtidos tanto para módulo de elasticidade quanto para resistência à compressão estão em consonância com os encontrados na literatura [6-8,18-22].

### 3.2 Termogravimetria e análise térmica diferencial

Os resultados de TG/DTG e DTA das pastas REF-CP, RCR-CP, RBC-CP e RCR-RBC-CP nas idades de 1, 3, 7 e 28 dias são mostrados na Figura 6. Para todas as pastas observou-se três transições de perda de massa na curva TG. A primeira transição ocorreu entre 35 e 420 °C, a segunda entre 420 e 500 °C e a terceira entre 500 e 1000 °C. As curvas DTG e DTA foram utilizadas para identificar as fases presentes em cada pasta. Na pasta REF-CP, com idade de 1 dia, foram identificados picos referentes à Aft e ao C-S-H (picos sobrepostos) e à CH. A partir dos 3 dias, os picos de C-S-H e CH aumentaram e o pico da Aft diminuiu, como esperado. Na pasta RCR-CP, em todas as idades, foram identificados nas curvas DTG e DTA picos referentes ao C-S-H na primeira transição e à CH na segunda transição. Na pasta RBC-CP, para 1, 3, 7 dias de cura, foram identificados picos referentes ao C-S-H e à CH. Para a mesma pasta, aos 28 dias também foi identificado um pico provavelmente referente ao CASH em decorrência da presença expressiva de  $Al_2O_3$  na composição química do RBC (Tabela 1). A pasta RCR-RBC-CP apresentou, para as idades de 1 e 3 dias, picos referentes ao C-S-H e à CH. Para a idade de 7 dias foi identificado um pico referente ao CASH. Com idade de 28 dias, além dos picos apresentados nas outras idades, na pasta RCR-RBC-CP, foram identificados picos referentes ao CAH e à C $\check{C}$ . Na comparação dos gráficos DTG e DTA, para todas as pastas contendo RBC na idade de 28 dias, houve redução da intensidade do pico referente à CH comparado com a mesma pasta com idade de 7 dias, o que é um indicativo de reações pozolânicas.

Os valores calculados de água quimicamente combinada com Aft, C-S-H, CASH e CAH, com CH e de  $CO_2$  combinado com C $\check{C}$ , para as todas pastas, são apresentados na Tabela 4. A pasta REF-CP apresentou, como esperado, aumento na quantidade de água

**Tabela 4 – Teor de água quimicamente combinada com os compostos Aft, C-S-H, CASH e CAH; teor de CH e teor de C $\check{C}$  (em massa)**

Pastas	Idade	Água combinada com Aft, C-S-H, CASH, CAH (%)	CH (%)	C $\check{C}$ (%)
REF-CP	1	6,91	11,10	2,01
	3	7,27	20,52	1,61
	7	10,31	24,26	1,98
	28	11,38	26,44	2,88
RCR-CP	1	4,79	12,53	1,33
	3	6,59	19,36	1,23
	7	8,73	22,52	1,54
	28	10,33	23,87	1,38
RBC-CP	1	3,77	10,33	1,45
	3	5,85	14,70	3,08
	7	9,22	18,39	3,81
	28	10,72	19,66	3,46
RCR-RBC-CP	1	4,07	11,29	2,66
	3	6,91	15,59	4,12
	7	9,93	16,31	4,61
	28	10,83	14,78	9,44

combinada com AFt, C-S-H, CASH e CAH, e na quantidade de CH com o aumento da idade. A pasta RCR-CP na idade de 1 dia produziu cerca de 12% a mais de CH em relação à pasta de referência. Aos 3 dias, houve redução de 5% no teor de CH em relação à pasta de referência e aos 7 e 28 dias de cura, esta redução aumentou para 7% e 10%, respectivamente. Como o nível de substituição de cimento desta pasta foi de 10%, foi possível observar que o resíduo não apresentou atividade pozolânica, pois, aos 28 dias, a redução na quantidade de CH foi aproximadamente igual ao nível de substituição. O RCR interferiu apenas com uma aceleração das reações de hidratação nas idades iniciais, que pode ser atribuído ao efeito de nucleação heterogênea provocado pelas partículas finas do resíduo. O fenômeno de nucleação heterogênea também foi verificado por Lawrence *et al.* [9] e Cyr *et al.* [15] que estudaram a substituição de parte do cimento por adições inertes com tamanho médio menor que 61 µm.

As pastas RCR-RBC-CP e RBC-CP, por sua vez, produziram quantidades similares de CH em relação à pasta de referência na idade de 1 dia, mesmo possuindo uma quantidade menor de cimento. Isso ocorreu provavelmente devido à aceleração nas reações de hidratação provocada pelas partículas finas dos resíduos; este efeito foi menos pronunciado na pasta contendo apenas RBC, pois este material possui uma menor quantidade de partículas finas (ver Figura 1). Aos 3, 7 e 28 dias, a pasta RBC-CP apresentou reduções de 28%, 24% e 25% no teor de CH em relação à pasta de referência, respectivamente. Para a pasta RCR-RBC-CP, aos 3 dias, observou-se uma redução de 24% de CH em relação à referência. Aos 7 e 28 dias, as reduções foram de 32 e 44%, respectivamente. Nas pastas RBC-CP e RCR-RBC-CP, a redução no teor de CH foi maior que o teor de substituição de CP (20% e 30%, respectivamente). Com isso, é possível inferir que o RBC apresentou atividade pozolânica. Para o teor de substituição estudado, o RBC foi mais reativo na presença do RCR. Este fato também foi verificado por Antoni *et al.* [27] quando estudaram misturas ternárias com fíler e pozolana. Esse efeito é bastante complexo e pode ser atribuído à aceleração nas reações de hidratação provocado pelas partículas mais finas de RCR que acelerou o consumo de CH pelo RBC e também pela inserção de sítios adicionais promovidos pelo RCR para a nucleação das fases hidratadas.

Uma análise interessante pode ser feita pelo cálculo da quantidade de CH nas pastas aos 28 dias em relação à massa inicial de cimento. Neste caso, observou-se que os teores de CH calculados para as diferentes pastas foram: 26% para REF-CP, 26% para RCR-CP, 24% para RBC-CP e 20% para RCR-RBC-CP. Estes valores mostram claramente a redução no teor de CH quando foi utilizado o RBC e o caráter inerte do RCR.

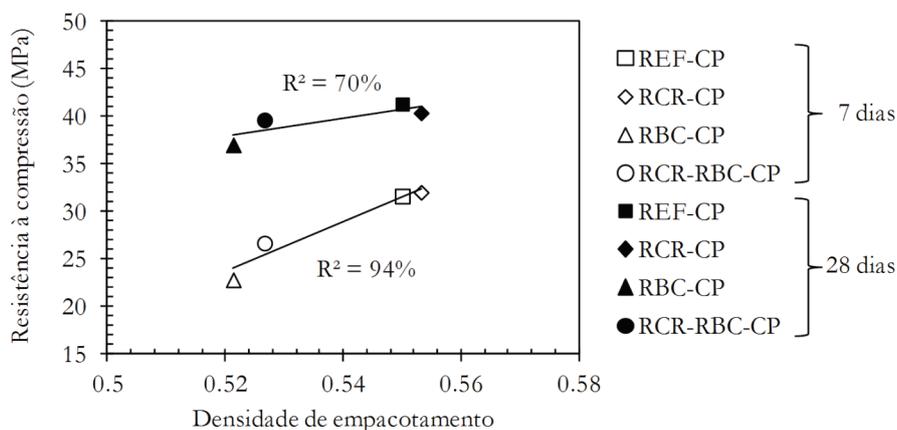
No caso da água quimicamente combinada com etringita, C-S-H, CASH e CAH, para 1 dia de cura, as pastas RCR-CP, RBC-CP e RCR-RBC-CP apresentaram reduções de 30%, 45% e 41%, respectivamente, em relação à pasta REF-CP, o que é um indicativo de mudança da cinética de hidratação, pois estes teores foram maiores que os níveis de substituição de CP. Aos 3 e 7 dias, os teores de água quimicamente combinada foram reduzidos em 9% e 19% nas pastas RCR-CP e RBC-CP, respectivamente, em relação à REF-CP. Esses valores foram aproximadamente iguais aos teores de substituição de cimento nestas pastas. Na pasta RCR-RBC-CP, para as duas idades, a redução foi de apenas 5%, em relação à mistura de referência.

Aos 28 dias, a pasta RCR-CP apresentou um teor de água quimicamente combinada 10% menor que a pasta de referência, que correspondeu exatamente ao nível de substituição de cimento nesta pasta. A mesma redução foi verificada para a CH. As pastas RBC-CP e RCR-RBC-CP apresentaram 5% e 4%, respectivamente, de redução no teor de água quimicamente combinada em relação à REF-CP. Como o teor de substituição de cimento nestas pastas foi de 20% e 30% respectivamente, pode-se dizer que parte da CH produzido nas pastas RBC-CP e RCR-RBC-CP reagiu com o RBC e água formando C-S-H, CASH e CAH. Quanto à CÇ, verificou-se um aumento da quantidade para maiores idades de cura em decorrência de carbonatação da CH, provavelmente durante o manuseio das amostras.

### 3.3 Densidade de empacotamento

As pastas REF-CP, RCR-CP, RBC-CP e RCR-RBC-CP apresentaram densidades de empacotamento iguais a 0,55, 0,55, 0,52 e

Figura 7 – Relação entre os valores de compacidade e de resistência a compressão das pastas aos 7 e 28 dias



0,53, respectivamente. A partir destes resultados pode-se afirmar que a adição de 10% de RCR (pasta RCR-CP) não modificou a compacidade da mistura seca, em comparação à referência. É importante observar que embora o RCR tenha uma massa específica menor que o cimento, para o nível de substituição em massa observado, a compacidade da mistura seca não foi alterada. Isso ocorreu porque os valores de compacidade do RCR e do cimento são similares. Este fato fez com que a resistência à compressão fosse mantida, já que não foi verificado consumo de CH pelo RCR. A substituição parcial de CP por RBC (pasta RBC-CP) reduziu a densidade de empacotamento desta pasta em relação à referência. O RBC e o cimento possuem curvas granulométricas próximas (Figura 1); no entanto, o RBC possui densidade de empacotamento menor que o cimento, o que acarretou redução no empacotamento da mistura seca. Este comportamento certamente contribuiu para a redução da resistência à compressão da pasta RBC-CP em comparação com a referência.

Na pasta RCR-RBC-CP, a densidade de empacotamento da mistura foi maior que a da pasta RBC-CP, porém foi menor que a da pasta de referência. Nesta pasta também foi observado um maior consumo de CH em comparação com a pasta RBC-CP. Assim, a redução no empacotamento na mistura ternária, em relação à referência, foi compensada pela atividade pozolânica do RBC, o que fez com que a resistência à compressão fosse mantida em relação à pasta de referência. Resultados similares foram encontrados por Cyr *et al.* [25], Ghrici *et al.* [26] e Antoni *et al.* [27] que estudaram a combinação de resíduos inertes e pozolânicos.

A Figura 7 apresenta a correlação entre os valores de densidade de empacotamento e de resistência à compressão das diferentes pastas. Como pode ser observado, houve um bom ajuste linear entre a densidade de empacotamento e a resistência à compressão para 7 dias ( $R^2 = 94\%$ ). Este comportamento foi similar ao observado para argamassas com substituição de cimento por cinza do bagaço de cana-de-açúcar [34]. Contudo, aos 28 dias o coeficiente de correlação foi de 70%, o que indica a contribuição das reações pozolânicas do RBC na resistência à compressão das pastas, como atestam os resultados de termogravimetria (Tabela 4). No que se refere à influência do empacotamento granular na hidratação das misturas, nenhuma tendência foi observada quando se variou o empacotamento das misturas de 0,52 a 0,55.

#### 4. Conclusões

A partir dos resultados dos ensaios, para o nível de substituição estudado, foi possível concluir que:

- Na pasta RCR-CP, observou-se uma aceleração nas reações de hidratação até a idade de 7 dias, em relação a pasta de referência. Aos 28 dias, observou-se redução no teor de CH e água quimicamente combinada na mesma proporção da substituição de cimento, o que revelou o caráter inerte do RCR. No entanto, a pasta RCR-CP alcançou resistência à compressão e compacidade similares à pasta de referência. Este comportamento pode ser atribuído ao efeito filler do RCR;
- Na pasta RBC-CP também foi observada uma pequena aceleração das reações de hidratação nas primeiras idades. Reduções na quantidade de CH maiores que os níveis de substituição de cimento e formação de novas fases hidratadas (CASH e CAH) foram verificadas aos 28 dias. A quantidade de água combinada com AFt, C-S-H, CASH e CAH foi reduzida em me-

nor teor que o de substituição de cimento por RBC. A redução na quantidade de CH e o aumento na quantidade de água combinada indicaram a atividade pozolânica do RBC. No entanto, a densidade de empacotamento da pasta RBC-CP foi menor que a da pasta de referência e houve redução da resistência à compressão. Ou seja, a atividade pozolânica não foi suficiente para compensar a redução na quantidade de produtos hidratados e o menor empacotamento desta mistura.

- Na pasta RCR-RBC CP, o emprego de ambos os resíduos fez com que a resistência alcançada aos 28 dias fosse similar à da pasta de referência. O RCR melhorou o empacotamento das pastas e o RBC contribuiu com a atividade pozolânica. A mistura ternária apresentou vantagem quanto às misturas binárias, pois foi utilizado o maior nível de substituição e as propriedades mecânicas não foram modificadas significativamente. A utilização da mistura ternária pode permitir o uso mais eficiente dos recursos minerais e melhor aproveitamento dos resíduos.

#### 5. Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer à FAPERJ, à CAPES e ao CNPq pelo auxílio financeiro e ao Laboratório de Engenharia Civil da UENF onde foi feita a moagem dos resíduos.

#### 6. Referências bibliográficas

- [01] MEHTA, P. K., MONTEIRO, P. J. M. Concreto. Microestrutura, propriedades e materiais. São Paulo: IBRACON, 2008, 674 p.
- [02] MALHOTRA, V. M. Introduction: sustainable development and concrete technology. Concrete International, v.24, n.7, 2002, pp. 22.
- [03] MALHOTRA, V. M., MEHTA, P. K. Pozzolan and cementitious materials, 1<sup>st</sup> ed., Gordon and Breach Publishers: Amsterdam, 1996, 191 p.
- [04] CORDEIRO, G. C., TOLEDO FILHO, R. D., FAIRBAIRN, E. M. R. Use of ultrafine rice husk ash with high-carbon content as pozzolan in high performance concrete. Materials and Structures, v.42, 2009, pp. 983-992.
- [05] CORDEIRO, G. C., TOLEDO FILHO, R. D., FAIRBAIRN, E. M. R. Cinza ultrafina do bagaço de cana-de-açúcar: material pozolânico de alto potencial para países tropicais. Revista IBRACON de Estruturas e Materiais, v.3, n.1, 2010, pp. 50-67.
- [06] ALMEIDA, N., BRANCO, F., SANTOS, J. R. Recycling of stone slurry in industrial activities: Application to concrete mixtures. Building and Environment, v.42, n.2, 2007, pp. 810-819.
- [07] CELIK, T., MARAR, K. Effects of crushed stone dust on some properties of concrete. Cement and Concrete Research, v.26, n.7, 1996, pp. 1121-1130.
- [08] ALMEIDA N., BRANCO F., DE BRITO J., SANTOS, J. R. High-performance concrete with recycled stone slurry. Cement and Concrete Research, v.37, n.2, 2007, pp. 210-220.
- [09] LAWRENCE, P., CYR, M., RINGOT, E. Mineral admixtures in mortars – Effect of inert materials on short-term hydration. Cement and Concrete Research,

- v.33, n.12, 2003, pp. 1939-1947.
- [10] RAHHAL, V., TALERO, R. Early hydration of Portland cement with crystalline mineral additions. *Cement and Concrete Research*, v.35, n.7, 2005, pp. 1285-1291.
- [11] SOROKA, I., SETTER, N. The effect of fillers on the strength of cement mortars. *Cement and Concrete Research*, v.7, n.4, 1977, pp. 449-456.
- [12] MENÉNDEZ, G., BONAVENTI, V., IRASSAR, E. E. Strength development of ternary blended cement with limestone filler and blast-furnace slag. *Cement and Concrete Composites*, v.25, n.1, 2003, pp. 61-67.
- [13] CARRASCO, M. F., MENÉNDEZ, G., BONAVENTI, V., IRASSAR, E. F. Strength optimization of "tailor-made cement" with limestone filler and blast furnace. *Cement and Concrete Research*, v.35, n.7, 2005, pp. 1324-1331.
- [14] GUTTERIDGE, W.A., DALZIEL, J.A. Filler cement: the effect of the secondary component on the hydration of Portland cement: Part 1. A fine non-hydraulic filler. *Cement and Concrete Research*, v.20, n.5, 1990, pp. 778-782.
- [15] CYR, M., LAWRENCE, P., RINGOT, E. Mineral admixtures in mortars: Quantification of the physical effects of inert materials on short-term hydration. *Cement and Concrete Research*, v.35, n.4, 2005, pp. 719-730.
- [16] CORDEIRO, G. C., TOLEDO FILHO, R. D., TAVARES, L. M., FAIRBAIRN, E. M. R. Pozzolanic activity and filler effect of sugar cane bagasse ash in Portland cement and lime mortars. *Cement and Concrete Composites*, v.30, n.5, 2008, pp. 410-418.
- [17] NEVILLE, A.M. *Properties of Concrete*, 4th edition, John Wiley & Sons, New York, 1996.
- [18] O'FARRELL, M., WILD, S., SABIR, B. B. Pore size distribution and compressive strength of waste clay brick mortar. *Cement and Concrete Composites*, v.23, n.1, 2001, pp. 81-91.
- [19] KHATIB, J. M. Properties of concrete incorporating fine recycled aggregate. *Cement and Concrete Research*, v.35, n.4, 2005, pp. 763-769.
- [20] TOLEDO FILHO, R. D., GONÇALVES J. P., AMERICANO B. B., FAIRBAIRN E. M. R. Potential for use of crushed waste calcined-clay brick as a supplementary cementitious material in Brazil. *Cement and Concrete Research*, v.37, n.9, 2007, pp. 1357-1365.
- [21] GONÇALVES, J. P. TAVARES L. M., TOLEDO FILHO R.D., FAIRBAIRN E. M. R. Performance evaluation of cement mortars modified with metakaolin or ground brick. *Construction and Building Materials*, v.23, n.5, 2009, pp. 1971-1979.
- [22] GONÇALVES, J. P. Desenvolvimento e caracterização de concretos de baixo impacto ambiental e contendo argila calcinada e areia artificial. Tese (Doutorado) – Rio de Janeiro, 2005, Universidade Federal do Rio de Janeiro – COPPE/UFRJ, 273 p.
- [23] SABIR, B. B., WILD, S., BAI, J. Metakaolin and calcined clays as pozzolanas for concrete: a review. *Cement and Concrete Composites*, v.23, n.6, 2001, pp. 441-454.
- [24] TAYLOR, H. F. W. *Cement chemistry*, 2<sup>nd</sup> ed. London: Thomas Telford, 1997, 459 p.
- [25] CYR, M., LAWRENCE, P., RINGOT, E. Efficiency of mineral admixtures in mortars: Quantification physical and chemical effects of fine admixtures in relation with compressive strength. *Cement and Concrete Research*, v. 36, n.2, 2006, pp. 264-277.
- [26] GHRICI, M., KENAI, S., SAID-MANSOUR, M. Mechanical properties and durability of mortars and concrete containing natural pozzolana and limestone blended cements. *Cement and Concrete Composites*, v. 29, n.7, 2007, pp. 542-549.
- [27] ANTONI, M., ROSSEN, J., MARTINERA, F., SCRIVENER, K. Cement substitution by a combination of metakaolin and limestone. *Cement and Concrete Research*, v. 42, n.12, 2012, pp. 1579-1589.
- [28] DE LARRARD, F. *Concrete mixture proportioning: a scientific approach*. London: E & FN Spon, 1999.
- [29] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Cimento Portland destinado à cimentação de poços petrolíferos – Requisitos e métodos de ensaios: NBR 9831. Rio de Janeiro, 2006.
- [30] CORDEIRO, G. C., DÉSIR, J. M. Potencial de argila caulinitica de Campos dos Goytacazes-RJ na produção de pozolana para concreto de alta resistência. *Cerâmica*, v.56, n.337, 2010, pp. 71-76.
- [31] KANTRO, D. L. Influence of water-reducing admixtures on properties of cement paste – A miniature slump test. *Cement, Concrete and Aggregates*, v.2, n.2, 1980, pp. 95-102.
- [32] CHAIPANICH, A., NOCHAIYA T. Thermal analysis and microstructure of Portland cement-fly ash-silica fume pastes. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v.99, n.2, 2010, pp. 487-493.
- [33] DWECK, J., CUNHA, A. L. C., PINTO, C. A., GONÇALVES, J. P., BÜCHLER, P. M. Thermogravimetry on calcined mass basis – Hydrated cement phases and pozzolanic activity quantitative analysis. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v.97, n.1, 2009, pp. 85-89.
- [34] CORDEIRO, G. C., TOLEDO FILHO, R. D., TAVARES, L. M., FAIRBAIRN, E. M. R. Ultrafine grinding of sugar cane bagasse ash for application as pozzolanic admixture in concrete. *Cement and Concrete Research*, v.39, n.2, 2009, pp. 110-115.