

*Anais da VII Mostra de Docentes em RJJI*

## CARACTERIZAÇÃO DE MESCLAS DE PASTAS DE CIMENTO PORTLAND HIDRATADAS E CALCINADAS

ROSSETTO, C.M.

*Fatec São Paulo – Departamento de Edifícios cleusa.rossetto@fatec.sp.gov.br*

*Characterization of Hydrated and Calcined Portland Cement Paste Mixes*

Eixo Tecnológico: Controle de Processos Industriais.

### Resumo

A reciclagem do concreto de cimento Portland tem uma abordagem ambientalmente responsável que visa reduzir resíduos, diminuir a liberação de CO<sub>2</sub> e conservar recursos na indústria da Construção & Demolição. O objetivo do Projeto original é analisar a possibilidade de transformar os finos descartados, da reciclagem de concretos, em um potencial aglomerante para fins diversos. O que está sendo tratado aqui, no entanto, centra-se na caracterização de amostras (AMs) de três mesclas de pastas de cimento Portland hidratadas, antes e depois de calcinadas, para compreender, entre outras, as variações na composição mineralógica destas em função do tratamento térmico. M1 trata-se de uma pasta com somente cimento Portland ARI, M2 quando da incorporação de filer calcário e M3 quando da incorporação de filer calcário e sílica ativa. As mesclas foram hidratadas e curadas por três meses. As temperaturas de estudo especificadas foram: Ambiente, 300 °C, 400 °C, 500 °C, 700 °C, 900 °C e 1200 °C, porém aqui serão consideradas apenas três delas: Ambiente, 300 °C e 400 °C. Todas as AMs de Mesclas hidratadas foram pulverizadas com dimensão passante na peneira #325 (0,045 mm) e destinadas ao experimento de difração de raios X (DRX), estática, antes e depois de calcinadas, para a determinação da composição mineralógica das principais fases cristalinas. Através da DRX, procedeu-se a Análise de Rietveld, através do Software TOPAS. A AM M1 também passou por Análise Termogravimétrica e Calorimetria Diferencial. As informações técnicas geradas, já dá alguns indicativos, porém, quando complementadas, poderão fornecer elementos importantes para as decisões futuras, durante o desenvolvimento de materiais ligantes alternativos para o mercado, ou seja, busca-se um argumento mais apurado sobre as possibilidades de recuperação de ligantes de cimento hidratados descartados pela indústria de C&D contribuindo para minimizar o impacto ambiental.

**Palavras-chave:** *Cimento Portland, Difração de Raios X, Mesclas de aglomerantes, Sustentabilidade, Impacto ambiental.*

### Abstract

Portland cement concrete recycling takes an environmentally responsible approach to reducing waste, decrease the release of CO<sub>2</sub> and conserving resources in the Construction & Demolition industry. The objective of the original Project is to analyze the possibility of transforming discarded fines, from the recycling of concrete, into a potential binder for different purposes. What is being treated here, however, is centered on the characterization of samples (AMs) of three mixtures of hydrated Portland cement pastes, before and after calcination, to understand, among others, the variations in their mineralogical composition as a function of heat treatment. M1 is a paste with only Portland ARI cement, M2 when incorporating limestone filler and M3 when incorporating limestone filler and silica fume. The blends were hydrated and cured for three months. The specified study temperatures were: Ambient, 300 °C, 400 °C, 500 °C, 700 °C, 900 °C and 1200 °C, however, only three of them will be considered here: Ambient, 300 °C and 400 °C. All AMs of hydrated blends were pulverized with size passing through a #325 sieve (0.045 mm) and destined to the static X-ray diffraction (DRX) experiment, before and after calcination. For the determination of the mineralogical composition of the main crystalline phases, through XRD, a Rietveld Analysis was performed, using the TOPAS Software. The sample M1 also underwent Thermogravimetric Analysis and Differential Calorimetry. The technical information generated already gives some indications, however, when complemented, they may provide important elements for future decisions, during the development of alternative binding materials for the

### *Anais da VII Mostra de Docentes em RJJ*

market, that is, a more accurate argument is sought about the possibilities of recovery of hydrated cement binders discarded by the C&D industry, contributing to minimize the environmental impact.

**Keywords:** *Portland cement, X-Ray Diffraction, Mixtures of binders, Sustainability, Environmental Impact.*

## **1. Introdução**

Esta pesquisa visa estudar a viabilidade de reaproveitamento do filer de cimento Portland hidratado, após moagem de concreto endurecido, em diversas frentes de produção de entulho da construção civil.

Para SERPEL et al.<sup>1</sup>, a produção de materiais cimentícios reativados é uma opção para a reciclagem de finos ricos em cimento hidratado. A reativação baseia-se num processo térmico onde os hidratos de silicato de cálcio, presentes nos finos, se decompõem formando novos compostos hidráulicos. (SHUI, Z. et al.<sup>2</sup>); (TAYLOR, H.F.W.<sup>3</sup>).

Para RUOYU et al.<sup>4</sup>, os resíduos de construção e demolição (C&D) referem-se a uma mistura de materiais excedentes gerados nas atividades de construção, renovação e demolição, incluindo limpeza do local, obras em estradas e demolição. Representam 30% a 40% do total de resíduos sólidos (C&D Waste Management Guide<sup>5</sup>; RODRÍGUEZ-ROBLES et al.<sup>6</sup>). A quantidade crescente de resíduos de C&D, devido à urbanização e atividades de C&D relacionadas, estão causando impactos negativos no meio ambiente e na sociedade (LU e YUAN<sup>7</sup>; MENG et al.<sup>8</sup>).

Para SILVA<sup>9</sup>, dos vários estudos existentes, há lacunas na compreensão dos mecanismos de reidratação dos cimentos desidratados, especialmente aqueles obtidos a partir de cimentos contendo adições, como escória de alto forno, pozolanas, etc. Reforça que, mesmo que haja limitações, uma das vantagens da reidratação dos finos de C&D é no aproveitamento destes como novos ligantes, com a valorização de subprodutos, considerados resíduos ou com aplicações restritas. Estes novos ligantes, podem ter inúmeras aplicações na construção civil como: elementos pré-fabricados não estruturais (blocos, pavers, meio-fio, tijolos), estabilização de pavimentos e obras geotécnicas.

A pesquisa, como um todo, leva duas etapas de trabalho, uma utilizando argamassas estabilizadas com mais de dois anos de vida (parada temporariamente) e outra utilizando pastas recentes de cimento e adições, que depois de hidratadas, passarão por etapas de calcinação/desidratação com o intuito de conseguir um material ativo viável a ser utilizado como novo aglomerante. Esta busca por resultados que comprovem a exequibilidade ou não desta hipótese, servirá de base para um projeto de experimentos mais refinados utilizando as instalações do Síncrotron Sirius de Campinas.

## **2. Materiais e métodos**

### 2.1. Materiais

Utilizou-se basicamente pastas preparadas em mesclas de:

Mistura 1 (M1) – Cimento CPV-ARI (100%) = Referência. Traço unit. peso (1,0:0,5)  
Mistura 2 (M2) – Cimento CPV-ARI (70%) + Filer (30%). Traço unit. Peso: 1,0:0,429:0,3

*Anais da VII Mostra de Docentes em RJ*

Mistura 3 (M3) – Cimento CPV-ARI (60%) + Sílica Ativa (30%) + Filer (10%). Traço unit.

Peso: 1,0:0,16:0,5:0,525 (água/aglom.)

O cimento CP-V ARI, foi doação da ABCP e o Filer calcário adquirido pelo IPEN, no mercado de minerais, já que o mesmo vem moído e sem muitos contaminantes. A sílica ativa utilizada foi do depósito do Laboratório de MCC de pesquisas anteriores.

## 2.2. Metodologia

Este estudo ainda está em execução, assim que, a título de ilustração, seguem os Organogramas específicos da 2ª Etapa (Figs. 1 e 2). Estes Organogramas consideram experimentos necessários no levantamento prévio de viabilidade para que posteriormente seja possível solicitar tempo de uso nas Instalações do LNLS - Laboratório Nacional de Luz Sincrotron / Sirius, em Campinas. Inicialmente tentou-se extrair os finos hidratados de corpos de prova de argamassa com cimento Portland e areia quartzosa, porém, o agregado veio a dar muitas influências nos picos de difração, dificultando a interpretação dos DRX. Uma vez decidido utilizar apenas pasta de cimento foi necessário reiniciar os estudos e hora pode-se se dizer que no Organograma da Fig.1 os experimentos estão na FASE 3B e na Fig. 2 na FASE 1C.

Todas as AMs das Misturas hidratadas foram pulverizadas com dimensão passante na peneira de abertura #325 (0,045 mm).

Nos finos hidratados da M1 foram realizados os experimentos de Análises Termogravimétricas e Calorimetria Diferencial para verificar o comportamento térmico do cimento Portland hidratado. A Fig.3 apresenta as curvas TG-DSC até 1000 °C.

A Difractometria, por Difração de Raios X (DRX), estática, e a Análise de Rietveld (DINNEBIER, R. E. et al.<sup>10</sup>), através do Software TOPAS (COELHO, A. A.<sup>11</sup>), foram utilizados para a determinação da composição mineralógicas, das principais fases cristalinas, antes e depois das AMs calcinadas (ROSSETTO, C. M.<sup>12</sup>). Nos experimentos de DRX utilizou-se padrões de difração convencionais obtidos através de um Rigaku Última (IPEN) com radiação de cobre, e as amostras colocadas em um suporte rotatório escaneadas de 10 a 80 graus 2theta, em etapas de 0,01 até atingir 10000 contagens para o pico mais intenso.

**Fig. 1** – Calcinação prévia para elaboração de proposta de novos experimentos no LNLS

Anais da VII Mostra de Docentes em RJJI

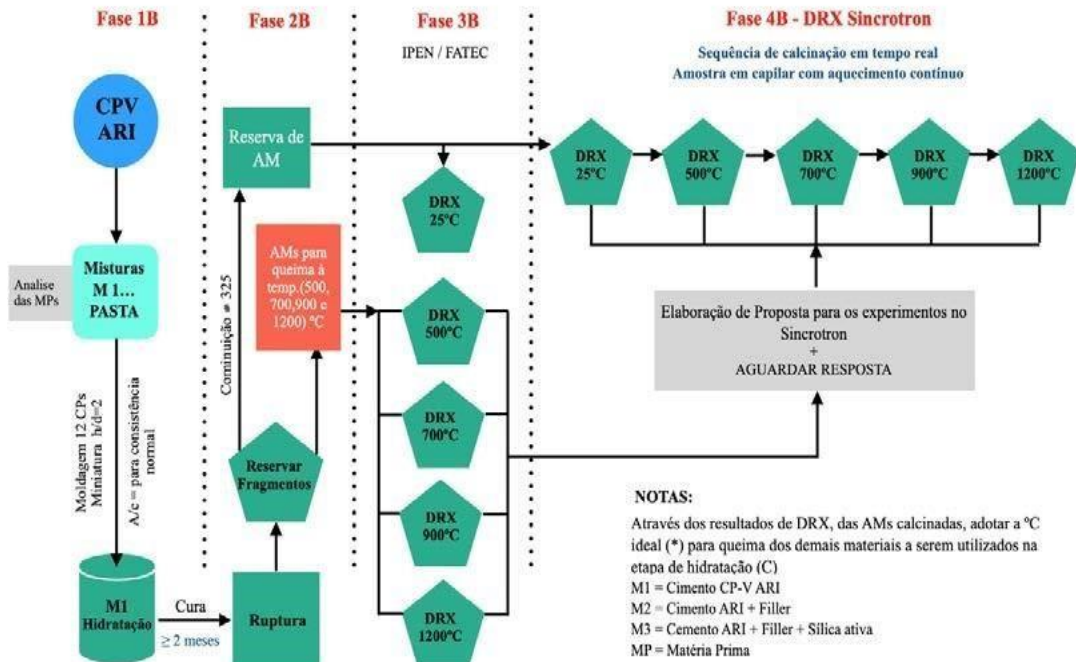


Fig. 2 – Hidratação, calcinação, reidratação e ruptura

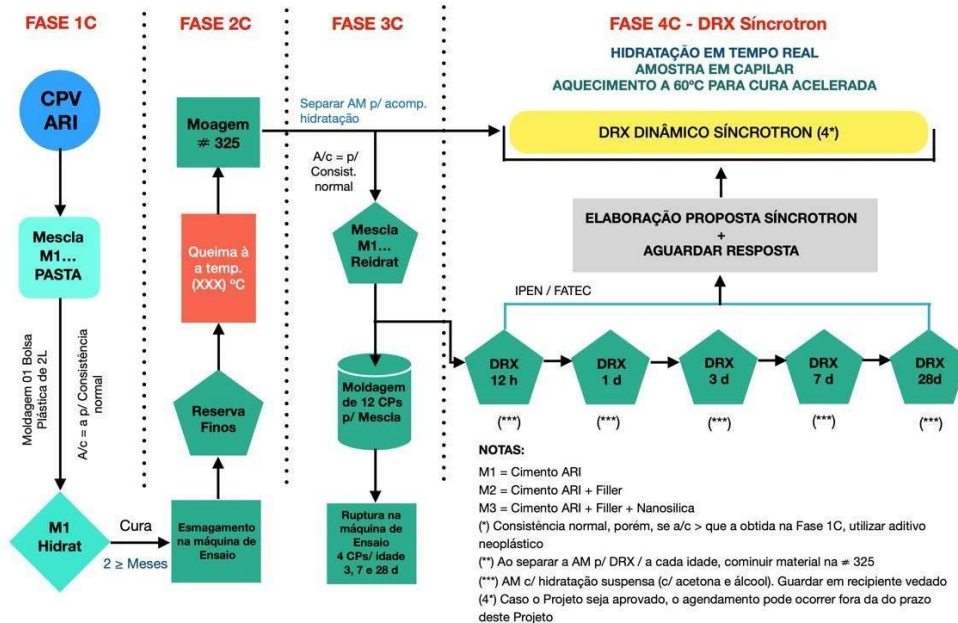


Fig. 3 – Equipamento para Análises Termogravimétricos e Calorimetria Diferencial/(IPEN)

Anais da VII Mostra de Docentes em RJ

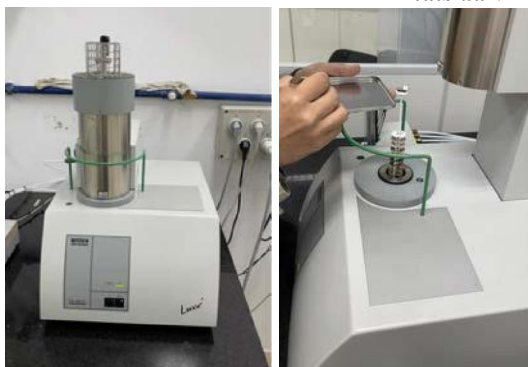


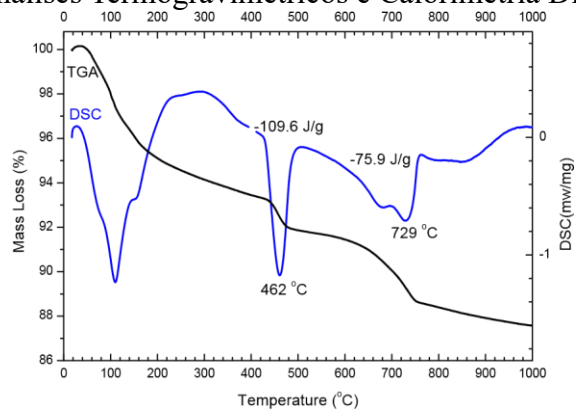
Fig. 4 – Sequência no preparo das AMs (ruptura, cominuição, peneiramento e separação) para ensaios diversos



## 1. Resultados e Discussão

A Fig. 5 apresenta as curvas TG-DSC, para a M1, até 1000 °C. Fazendo uma análise rápida do gráfico obtido pode-se observar a decomposição da Portlandita (462 °C) e a do Carbonato de cálcio (729 °C) com as correspondentes perdas de massa, revelando perda significativa de peso e eventos de fluxo de calor associados, indicando transições de fase durante o tratamento térmico.

Fig. 5 – Análises Termogravimétricos e Calorimetria Diferencial





Anais da VII Mostra de Docentes em RJI

Através dos resultados das análises de Rietveld, dos padrões de difração das AMs M1, M2 e M3, obtidos sob as condições de temperaturas: Ambiente, 300 °C e 400 °C, conforme Tab. 1, foi possível a determinação das principais fases minerais em porcentagem como Portlandita e Calcita; o gel C-S-H não pode ser determinado por não ser cristalino. Esta tabela também fornece os indicadores estatísticos. Na Tab. 2 são apresentadas as porcentagens dos óxidos simples, também obtidos através do Software TOPAS.

**Tab. 1** – Principais fases cristalinas das AMs de finos das pastas hidratadas M1, M2 e M3, sob diferentes temperaturas

Amostra	Temperatura	C3S MIII	C3S MI	C3S	C2S	C3A cub	C3A orth	Brownmillerite	Portlandite	Periclase	Quartz	Arcanite	Langbeinite	Aphthalite	Anhydrite	Gypsum	Bassanite	Calcite	Mullite	Etringite	Corundum	Rwp
		% (2)	% (2)	% (2)	% (1)	% (1)	% (1)	% (1)	% (1)	% (2)	% (1)	% (3)	% (8)	% (5)	% (6)	% (1)	% (3)	% (4)	% (2)	% (1)	% (8)	% (1)
M1	Amb	4 (2)	<1	4 (2)	11 (1)	<1	<1	2 (1)	31 (2)	<1	2,4 (3)	3,7 (8)	1,9 (5)	2,2 (6)	<1	<1	1,4 (4)	27 (2)	<1	11,7 (8)	<1	13,8
	300	<1 (2)	2 (2)	2 (2)	16 (1)	<1	2 (1)	3 (1)	41 (2)	<1	1,4 (3)	5,0 (8)	5,0 (6)	2,3 (6)	<1	1,1 (3)	1,8 (4)	18 (1)	<1	<1	<1	13,0
	400	<1 (2)	4 (2)	4 (2)	19 (2)	<1	2 (1)	2 (2)	35 (2)	<1	<1	4,3 (9)	5,4 (6)	1,8 (6)	<1	<1	1,1 (4)	25 (2)	<1	<1	<1	13,7
M2	Amb	4 (2)	<1	4 (2)	7 (1)	<1	<1	3 (1)	19 (1)	<1	1,5 (2)	<1	2,1 (5)	<1	<1	<1	<1	46 (3)	<1	7,6 (7)	<1	16,4
	300	4 (2)	1 (1)	5 (2)	9 (1)	<1	2 (1)	4 (1)	26 (1)	<1	2,0 (3)	<1	3,5 (5)	<1	<1	<1	<1	41 (2)	<1	<1	2 (1)	15,6
M3	Amb	4 (2)	<1	4 (2)	7 (2)	<1	<1	3 (1)	19 (1)	<1	1,6 (2)	<1	2,1 (5)	<1	<1	<1	<1	46 (3)	2 (2)	7,6 (7)	3 (3)	16,4
	300	<1 (2)	2 (2)	2 (2)	16 (2)	<1	1 (1)	2 (1)	40 (2)	<1	1,4 (3)	5,0 (8)	5,0 (6)	2,3 (6)	<1	1,1 (3)	1,8 (4)	18 (1)	<1	<1	<1	13,0

Nota: Dados compilados pela Autora

**Tab. 2** – Porcentagem dos Óxidos simples das AMs de finos das pastas hidratadas M1, M2 e M3, sob diferentes temperaturas

Óxidos simples (%)	M1			M2		M3	
	TA	300 °C	400 °C	TA	300 °C	TA	300 °C
CaO	54,2	58(2)	58,2	53(2)	57(2)	53(3)	58(2)
SiO <sub>2</sub>	7,5(9)	7,7(9)	8(1)	5,7(9)	6,8(9)	5,7(9)	7,7(9)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3(2)	2(2)	2,2	6(1)	5(2)	6(4)	2(2)
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	< 1	<1	<1	< 1	1,0(9)	<1	<1
SO <sub>3</sub>	6(1)	7,0(6)	6,0(7)	3(1)	3,0(7/)	4(1)	6,7(7)
MgO	< 1	<1	<1	< 1	<1	<1	<1
CO <sub>2</sub>	12,1(7)	8,1(5)	10,9(7)	20(1)	18(1)	(1)	8,1(5)
H <sub>2</sub> O	12,9(7)	10,7(6)	8,8(6)	8,2(6)	6,9(4)	8,2(6)	10,7(6)
K <sub>2</sub> O	3,5(5)	5,5(6)	5,1(6)	1,6(4)	2,2(4)	1,6(4)	5,5(6)
Na <sub>2</sub> O	< 1	<1	<1	< 1	<1	<1	<1

Nota: Dados compilados pela Autora

Observa-se na Tab. 1 que os percentuais para a Portlandita apresentam-se elevados, após às queimas então realizadas, isto pode ser um indicativo de que o Gel C-S-H possa estar liberando

### *Anais da VII Mostra de Docentes em RJJI*

Ca(OH)<sub>2</sub> durante a queima. Também se observa que a Etringita existente, após a hidratação do CP-V ARI, praticamente se decompõe e desaparece durante as queimas.

Um fato a acrescentar quanto aos indicadores estatísticos, Rwp, é de que estes se apresentam um tanto elevados, no entanto, estão diretamente relacionados ao difratômetro utilizado. Em razão disto é que será de grande valia a indicação para a realização dos experimentos de DRX através do Laboratório de Luz Síncrotron. Esta caracterização é vital para o avanço de práticas sustentáveis na produção de cimento, ou outros aglomerantes, reduzindo o impacto ambiental e melhorando a utilização de recursos.

## 2. Considerações finais

Nesta pesquisa experimental, trabalhar com as argamassas e pastas hidratadas, estando estas endurecidas, faz com que a extração dos finos de cimento requeira o uso de marretas, soquetes e peneiras diversas, num trabalho árduo e demorado. A cominuição deve ser feita com muito cuidado, e para que não haja a hidratação da parte ativa dos finos, durante o processo, recomenda-se que esta seja feita antes das calcinações. O uso de moinhos convencionais também não é muito indicado, principalmente quando o equipamento utilizado é de difícil descontaminação de amostras anteriores, e a quantidade de material a ser cominuído é pequena.

## Agradecimentos

- CPS - Centro Paula Souza / CPRJI.
- Prof. Dr. Xabier M. Turrillas Maisterra do Consejo Superior de Investigaciones Científicas - CSIC / Material Science Institute of Barcelona.
- Prof. Dr. Luis Gallego Martinez / IPEN / Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais - CCTM / Grupo de Cristalografia Aplicada à Ciência dos Materiais - CristalMat/IPEN.
- Geólogo Marcelo Pecchio / Associação Brasileira de Cimento Portland – ABCP/ Laboratórios de Materiais.
- Tecnóloga Nathalia Marques dos Santos. Aux. Doc. do Lab. de MCC / Departamento de Edifícios / Fatec-SP.
- Pós Doc Nathanael Morais – MSTC IPEN.
- Prof. Dr. Davinson Mariano; Auxiliares Docente. Dr. Silvano Leal dos Santos e Pós Doc. Abrão Chiaranda Merij - Laboratório de Processamento e Caracterização de Materiais – LPCM / Fatec-SP.

## Referências

[1] SERPELL, R., and LOPEZ, M., 2015. Properties of mortars produced with reactivated cementitious materials. *Cement and Concrete Composites* 64 (Nov): 16-26. (<https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2015.08.003>)

[2] SHUI, Z.; XUAN, D.; WAN, H. and CAO, B., 2008. Rehydration reactivity of recycled mortar from concrete waste experienced to thermal treatment. *Constr. Build. Mater.* 22 (8): 1723-1729. (<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2007.05.012>).

*Anais da VII Mostra de Docentes em RJJ*

- [3] TAYLOR, H. F. W. Cement Chemistry, second ed., Thomas Telford, London, 1997. WANG, J.; MU, M.; LIU, Y., 2018. Recycled Cement. Elsevier. Constr. and Building Materials 190 (2018) pp.1124-1132. WBCSD/CSI. World Business Council for Sustainable Development, 2012.
- [4] RUOUYU, J.; HONGPING, Y.; QIAN, C., 2019. Science Mapping Approach to Assisting the Review of Construction and Demolition Waste Management Research Published between 2009 and 2018. Journal article in Resources Conservation and Recycling 140:175-188 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.resconrec.2018.09.029>)
- [5] C&D Waste Management Guide, 2016. Minimizing construction & demolition waste. Department of Health, Office of Solid Waste Management, Honolulu, HI.
- [6] RODRÍGUEZ-ROBLES, D.; GARCÍA-GONZÁLEZ, J.; JUAN-VALDÉS, A.; MORÁN-DEL POZO, J.M.; GUERRA-ROMERO, M.I., 2015. Overview regarding construction and demolition waste in Spain. Environ. Technol. 36(23), 3060-3070.
- [7] LU, W.; YUAN, H., 2010. Exploring critical success factors for waste management in construction projects of China. Resour. Conserv. Recycl. 55(2), 201-208.
- [8] MENG, Y.; LING, T.C.; MO, K.H., 2018. Recycling of wastes for value-added applications in concrete blocks: An overview. Resour. Conserv. Recycl. 138, 298-312.
- [9] SILVA, R. B., 2018. Rehydration of blast furnace slag cement: Analysis and optimization by combined characterization techniques. M.Sc. thesis, Dept. of Construction Engineering, Univ. de São Paulo.
- [10] DINNEBIER, R. E.; EVANS, J. S. O.; LEINEWEBER, A. Rietveld refinement: Practical powder diffraction pattern analysis using TOPAS, De Gruyter STEM, Berlin, Germany, 2019. ISBN 13: 9783110456219
- [11] COELHO, A.A., TOPAS and TOPAS-Academic: an optimization program integrating computer algebra and crystallographic objects written in C++. Journal of Applied Crystallography 51(1) (2018) 210-218. (<https://doi.org/10.1107/S1600576718000183>)
- [12] ROSSETTO, C. M.; MARTINEZ, L. G.; CAREZZATO, G. L.; TURRILLAS, X., 2022. Mineralogical analysis of a brazilian clinker by the Rietveld method with emphasis on M1 and M3 polymorphs of alite. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. "ELSEVIER". (<https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2022.06.005>).