

## Análise das características pozolânicas do resíduo de esmalte cerâmico (REC)

Bruna Hobold da Rosa<sup>1</sup>, Rafael de Paula Gurkewicz<sup>1,2,3\*</sup>, Augusto Wanderlind<sup>1,2</sup>, Ângela Costa Piccinini<sup>1,2</sup>, Jorge Henrique Piva<sup>1,2</sup>, Elaine Guglielmi Pavei Antunes<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Curso de Engenharia Civil, UNESC, Av Universitária 1105, Criciúma, Santa Catarina, 88806-000, Brasil

<sup>2</sup>GPDECC, Grupo de Pesquisa em Desempenho de Estruturas e Construção Civil, UNESC, Av Universitária 1105, Criciúma, Santa Catarina, 88806-000, Brasil

<sup>3</sup>Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, UNESC, Av Universitária, 1105, Criciúma, Santa Catarina, 88806-000, Brasil

\*e-mail: rafaelgurkewicz@unesc.net

### Resumo

A indústria da construção civil é uma grande consumidora de recursos naturais, principalmente na produção de cimento, um dos materiais mais utilizados no mundo. Encontrar alternativas que possam substituir o cimento Portland para que haja uma diminuição na sua utilização irá beneficiar o meio ambiente, mas essas substituições devem ser feitas sem que ocorra diminuição na resistência e nem na durabilidade do cimento. Os resíduos gerados pela indústria cerâmica apresentam-se como uma possibilidade, pois a região de Criciúma possui um grande polo de empresas. No presente trabalho estuda-se a utilização do resíduo de esmalte cerâmico como um material pozolânico. Para tanto, verifica-se o atendimento dos requisitos mínimos propostos pela NBR 12653:2014. Os resultados indicam que alguns requisitos da norma não foram atendidos e o ensaio do método Chapelle modificado mostrou que o resíduo estudado possui uma baixa atividade pozolânica, fazendo assim com que o resíduo de esmalte cerâmico não seja recomendado para substituição do cimento Portland.

**Palavras-chave:** Resíduo de esmalte cerâmico; Material pozolânico; Material cimentício Suplementar.

### 1. INTRODUÇÃO

De acordo com Borges [1] o cimento Portland é o material mais utilizado na construção civil, ele é necessário na formação de concretos e argamassas. Quando se encontra em estado fresco possui uma alta trabalhabilidade e moldabilidade e em seu estado duro apresenta alta durabilidade e resistência a cargas e ao fogo.

Por ser necessário sua produção ocorre em larga escala, o que gera uma grande demanda por insumos básicos que, por conseguinte, gera exploração dos recursos naturais, com ênfases nas matérias-primas minerais [2]. Isso faz com que se intensifique a necessidade de substituir esses recursos naturais por materiais cimentícios suplementares (SCMs) na produção no cimento Portland.

Os materiais cimentícios suplementares são comumente usados como substitutos de uma fração de clínquer na fabricação de cimento ou como uma substituição de uma parcela de cimento e/ou argamassa. Isso faz com que a fabricação do cimento possua um menor custo e impacto ambiental, além de alcançar uma maior resistência e durabilidade. Esses materiais podem ser cinza volante, escória granulada de alto forno, sílica ativa, argilas calcinadas e pozolana. O uso de SCMs está em ascensão no mundo, de 2003 para 2010 a porcentagem média de clínquer no cimento diminuiu de 85 para 77% [3].

De acordo com Oliveira [4], as pozolanas são materiais que podem ser de origem natural ou artificial e devem conter sílica em forma reativa. São materiais silicosos que têm pouca ou nenhuma atividade aglomerante, mas que, pulverizadas e em presença de umidade, reagem com o hidróxido de cálcio (portlandita), produto consequente das reações de hidratação do clínquer de Portland, para produzir silicatos de cálcio hidratados, que são responsáveis pela resistência mecânica no cimento [5].

O forte crescimento no setor industrial conduziu como consequência uma grande geração de resíduos resultantes dos processos de produção. A preocupação da disposição desses resíduos está em desenvolvimento, pois nem sempre ela respeita os princípios de preservação ambiental [2].

O esmalte cerâmico é um produto facilmente encontrado em revestimentos cerâmicos usados para diversos fins. O Brasil é o terceiro maior produtor e segundo maior consumidor de revestimentos cerâmicos, em 2021 as vendas totais alcançaram 1.048 milhões de metros quadrados no mercado interno e 130 milhões de metros quadrados exportados. Esse setor é constituído por 60 empresas, com maior concentração nas regiões sudeste e sul [6].

O revestimento cerâmico é composto, tradicionalmente, por três camadas distintas: o suporte cerâmico, o engobe e o esmalte [7]. De acordo com Schabbach et al. [8], o esmalte cerâmico tem a função de proteger o revestimento, fazendo com que ele fique à prova d'água e que torne mais fácil a remoção de qualquer substância que possa causar sujeira e mancha, além da função estética, tendo em vista que ele pode proporcionar uma superfície brilhante e colorida. A suspensão do esmalte é composta de diferentes tipos de matérias-primas, tais quais, óxidos, pigmentos, feldspatos e fritas. A fração vítrea do esmalte é obtida a partir de silicatos e carbonatos que são fundidos e rapidamente resfriados em água [8].

A expansão da indústria de colorifícios está diretamente ligada à indústria de revestimentos cerâmicos que é a maior consumidora de fritas e derivados. No Brasil, a frita é o principal produto da indústria de colorifícios, ela pode ser comercializada in natura ou incorporada com outras matérias-primas naturais ou sintéticas, formando composições de esmaltes, engobes, 'granilhas' e tintas serigráficas. O Brasil possui cerca de 20 empresas produtoras de frita, com dois grandes polos nacionais, no interior de São Paulo e no interior de Santa Catarina [9].

De acordo com Pereira et al. [9], os resíduos gerados pela indústria de colorifícios se enquadram na classe I, perigosos de acordo com a ABNT NBR 10004:2004 [10], que denomina a classificação dos resíduos sólidos, por possuir alguns metais pesados. A reciclagem desse resíduo pode gerar uma economia de matérias-primas brutas e minimizar a poluição ambiental provocada pela sua produção, fazendo assim com que seja muito importante a busca de diferentes métodos para reaproveitamento destes resíduos.

Desta forma, essa pesquisa teve como objetivo principal analisar o desempenho pozolânico do resíduo de esmalte cerâmico (REC) pelas diretrizes impostas pela ABNT NBR 12653:2014 [11].

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

O presente estudo refere-se à análise da capacidade de atividade pozolânica do resíduo de esmalte cerâmico e consecutivamente a avaliação e análise dos resultados obtidos. O fluxograma do trabalho é mostrado na Fig.1.

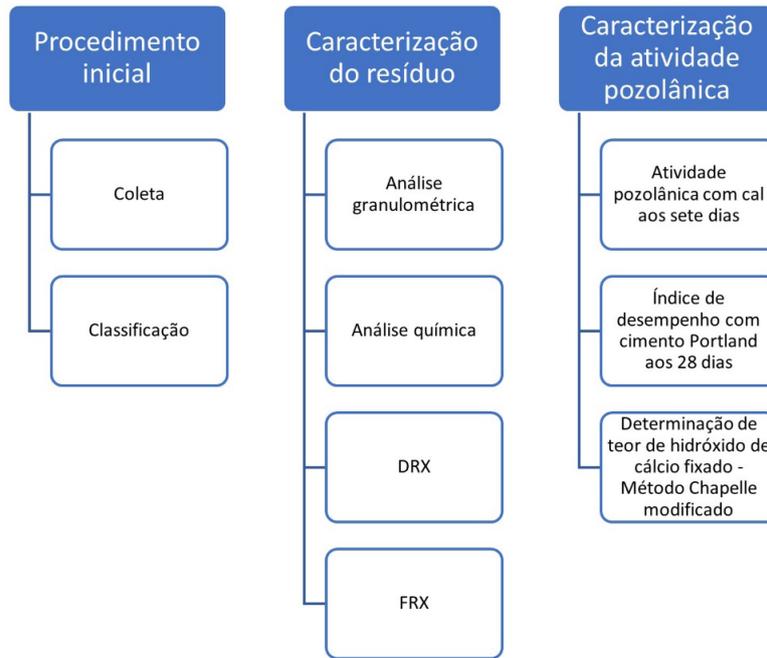


Figura 1. Fluxograma da pesquisa realizada

O REC é proveniente das indústrias de colorifícios da região sul de Santa Catarina, originário de esmaltes que não alcançaram os padrões de qualidade da empresa. O resíduo corresponde à camada vítrea que recobre as placas cerâmicas, essa camada é obtida pelo amolecimento de vidro em pó, em temperaturas entre 750 e 850 °C, ele amolece, flui e endurece para formar o revestimento vítreo do corpo cerâmico.

A caracterização de seu potencial pozolânico deve atender às limitações da ABNT NBR 12653:2014 [11] que especifica as condições físicas e químicas que um material pozolânico deve atender para ser usado com cimento Portland em concreto, argamassa e pasta. Na Tab.1 são mostradas as exigências químicas que o REC deve atender e na Tab.2 as exigências físicas.

Tabela 1. Exigências químicas para materiais pozolânicos (NBR12653: 2014)

Propriedades	Classes de material pozolânico		
	N	C	E
SiO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	≥ 70	≥ 70	≥ 50
SO <sub>3</sub> (%)	≤ 4	≤ 5	≤ 5
Teor de umidade (%)	≤ 3	≤ 3	≤ 3
Perda ao fogo (%)	≤ 10	≤ 6	≤ 6
Álcalis disponíveis em Na <sub>2</sub> O (%)	≤ 1,5	≤ 1,5	≤ 1,5

Tabela 2. Exigências físicas para materiais pozolânicos (NBR12653: 2014)

Propriedade	Classe de material pozolânico		
	N	C	E
Material retido na peneira 45 µm (%)	< 20	< 20	< 20
Índice de desempenho com cimento Portland aos 28 dias, em relação ao controle (%)	≥ 90	≥ 90	≥ 90
Atividade pozolânica com cal aos sete dias (MPa)	≥ 6	≥ 6	≥ 6

Para a caracterização do REC a amostra foi seca em estufa e peneirada em malha de 35 mesh (500  $\mu\text{m}$ ), a análise da distribuição de tamanho de partículas foi feita utilizando um difratômetro a laser (Cilas 1064); foi utilizado poliacrilato de sódio como agente dispersante. A técnica de difração de raios X (DRX) foi utilizada para identificar as fases cristalinas no REC e foi realizada com um difratômetro de raios X (Shimadzu XRD-6000) utilizando tubo de cobre, com corrente de 25 mA, tensão de 25 kV, intervalo  $2\theta$  de 3 a  $80^\circ$  com velocidade de  $2^\circ/\text{min}$ , potência de 10 kW,  $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$  e a base de dados utilizada foi a JCPDS. A composição química foi analisada utilizando um espectrômetro de fluorescência de raios X com pastilha fundida com tetraborato de lítio.

Para calcular o índice de atividade pozolânica à cal primeiramente é determinada a massa específica do REC para que seja possível realizar o ensaio de atividade pozolânica à cal aos sete dias. Após a determinação da massa específica são formados três corpos de prova com 104 g de hidróxido de cálcio, 234 g de areia normal e mais uma quantidade de material pozolânico, correspondente ao dobro do volume do hidróxido de cálcio.

Primeiramente os corpos de prova ficam 24 h à  $23^\circ\text{C}$  ( $\pm 2$ ) e consecutivamente 144 h em uma estufa à  $55^\circ\text{C}$  ( $\pm 2$ ). Depois deste período os corpos de provas são desmoldados, capeados e rompidos. Esse ensaio é feito de acordo com a NBR 5751:2015 [12].

Para os ensaios de índice de desempenho com cimento Portland foi utilizado o cimento Portland II-F-32 conforme a NBR 16697:2018 [13], que deve apresentar resistência à compressão aos sete dias de 33 MPa ( $\pm 3$ ), areia normal de acordo com a NBR 7214 [14], aditivo super plastificante conforme NBR 11768:2019 [15] e o material pozolânico. O ensaio de compressão se deu utilizando uma prensa hidráulica (EMIC DL200). A velocidade de carregamento aplicada aos três corpos de prova foi de  $0,25 \pm 0,05 \text{ MPa s}^{-1}$ . A resistência à compressão é calculada dividindo-se a força de ruptura obtida no ensaio pela área nominal da seção do corpo de prova.

A pozolanidade é estimada por comparação entre a concentração de íon cálcio, expressa como óxido de cálcio, presente em solução aquosa em contato com o cimento hidratado, após um período pré-determinado, e a quantidade de íon cálcio capaz de saturar uma solução de mesma alcalinidade. O resultado que irá satisfazer à NBR 5753:2010 [16] refere-se que a concentração de íon de cálcio da solução deve ser menor que a concentração da solução saturada.

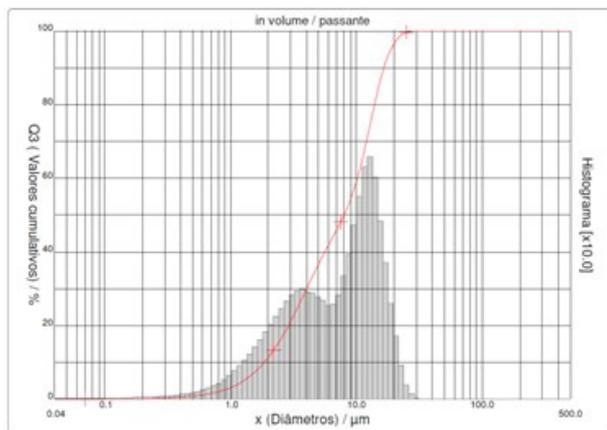
Para determinar o índice de atividade pozolânica do resíduo por meio de determinação do teor de hidróxido de cálcio fixado é feito o ensaio de Chapelle modificado, prescrito na NBR 15895:2010 [17]. O ensaio consiste em manter uma mistura de 1,0 g de resíduo e 2,0 g de óxido de cálcio (CaO) em 250 mL de água sob agitação em um Erlenmeyer. O resultado, obtido por titulação, é apresentado pela quantidade de hidróxido de cálcio fixado por grama de resíduo.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos foram apresentados e discutidos, com o intuito de analisar as características pozolânicas do REC para avaliar sua possível substituição parcial por cimento Portland nas argamassas. O ensaio de compressão foi analisado por meio do método de análise de variância (ANOVA). Todos os demais resultados foram interpretados de forma comparativa e qualitativa.

A NBR 12653:2014 [11] define que o limite mínimo de finura para materiais pozolânicos, o percentual máximo retido na peneira 45  $\mu\text{m}$ , deve ser inferior a 20%. Pela análise da distribuição de tamanho de partículas (DTP) do REC percebe-se que a amostra tem 100% de material passante na peneira 30  $\mu\text{m}$ .

Por meio da análise da distribuição de tamanho de partículas observa-se que 10% das partículas do resíduo são menores que 1,85  $\mu\text{m}$ , 50% das partículas são menores que 7,99  $\mu\text{m}$ , e 90% são inferiores a 16,54  $\mu\text{m}$ . A média de diâmetro das partículas foi 8,63  $\mu\text{m}$ . A Fig.2 mostra a curva de distribuição dos tamanhos de partículas do REC.



**Figura 2.** Curvas de distribuição de tamanho de partículas do REC

Com os resultados obtidos com o ensaio de acordo com a NBR 5751:2015 [12] verificou-se que a argamassa feita com REC não atendeu à especificação normativa da NBR 12653:2014 [11] de 6 MPa para atividade pozolânica com cal aos sete dias. O resíduo estudado resultou em uma resistência média de 0,142 MPa com um desvio padrão de 0,00.

Pelos resultados obtidos pelo ensaio da NBR 5752:2014 [18] apresentados na Tab.3 foi possível verificar que o REC não atendeu à especificação normativa da NBR 12653:2014 [11] quanto ao índice de desempenho com cimento Portland aos 28 dias. A norma determina que a argamassa feita com o resíduo deve alcançar 90% da resistência média da argamassa de referência. A argamassa com REC atingiu uma resistência de 82,60% em relação à argamassa de referência.

**Tabela 3.** Ensaio de resistência à compressão

Amostras	Média (MPa)	Desvio Padrão
Argamassa de Referência	27,80	1,80
Argamassa com REC	22,962	1,03

De acordo com a NBR 12653:2014 [11], o REC deve estar em conformidade com os requisitos mínimos apresentados pela norma. Para o resíduo pertencer à classe N e C a somatória de  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$  deve ser  $\geq 70\%$ ; para ser da classe E o  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$  deve ser  $\geq 50\%$ . O REC atingiu um resultado de 65,52%, atendendo apenas à classe E, que denomina quaisquer pozolanas não contempladas nas classes N e C, e que obedeçam aos requisitos da norma.

Para a categoria de perda ao fogo, citada na norma, o resíduo atinge um resultado de 4,5%. A norma estabelece que para pertencer à classe C e E a perda ao fogo deve ser  $\leq 6\%$  e para classe N ser menor ou igual a 10%. Sendo assim o REC atendeu a todas as classes nesse requisito.

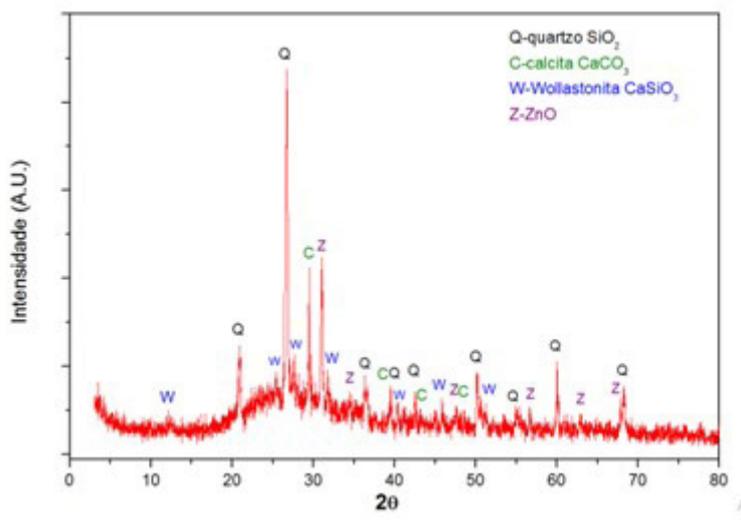
Para pertencer à classe C e E a porcentagem de  $\text{SO}_3$  deve ser menor ou igual a 5%, e para estar na classe N  $\leq 4\%$ , na composição química do REC não foi encontrado  $\text{SO}_3$ . A composição química do REC é apresentada na Tab.4.

**Tabela 4.** Composição química do REC obtida por FRX

Elementos	Teor (%)	Elementos	Teor (%)
$\text{SiO}_2$	56,46	$\text{K}_2\text{O}$	2,76
$\text{TiO}_2$	0,58	$\text{P}_2\text{O}_5$	0,49
$\text{Al}_2\text{O}_3$	8,92	$\text{ZrO}_2$	2,43
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,14	$\text{BaO}$	2,01
$\text{MgO}$	1,73	$\text{ZnO}$	5,51
$\text{CaO}$	10,52		
$\text{Na}_2\text{O}$	1,97	Perda Fogo	4,5

Na difração de raios X do REC foram encontradas quatro fases cristalinas. Uma fase cristalina é constituída óxido de silício (quartzo), outra de carbonato de cálcio (calcita), uma terceira de silicato de cálcio (wollastonita) e uma última fase cristalina de óxido de zinco. Pela análise da Fig.3 percebe-se que o REC não apresenta regiões amorfas, pode-se concluir que o material possui pouca ou nenhuma característica amórfica.

De acordo com Hoppe Filho [19] a existência de uma banda difusa caracteriza a existência de estrutura amorfa, portanto sujeita à atividade pozolânica, o que não acontece no resíduo estudado.



**Figura 3.** Difratograma de raios X (DRX) do REC

Pelo ensaio do método Chapelle modificado feito pela norma NBR 15895:2010 [17] verificou-se que o resíduo possui baixa reatividade. Raverdy et al. [20] estabelece como valores mínimos um consumo de 330 mg CaO g<sup>-1</sup> de material (equivalente a 436 mg Ca(OH)<sub>2</sub> g<sup>-1</sup> de material). O REC apresenta um índice de atividade pozolânica Chapelle de 107,38 mg Ca(OH)<sub>2</sub> g<sup>-1</sup> de resíduo.

#### 4. CONCLUSÃO

Diante dos resultados obtidos e analisados pode-se observar que a NBR 12653:2014 determina que a amostra deve possuir no máximo de 20% de amostra retida na peneira 45 µm, o REC possui 100% de partículas passantes. A média de diâmetro das partículas foi 8,63 µm. Além disso, o ensaio de IAP à cal não atendeu os 6 MPa mínimos pela norma. Para o ensaio de determinação do índice de desempenho com cimento Portland aos 28 dias, a argamassa com substituição de 5% de REC não atendeu os requisitos mínimos da norma. Na análise química para SiO<sub>2</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o REC foi caracterizado como classe E, e na categoria de perda ao fogo e quantidade mínima de SO<sub>3</sub> ele atendeu a todas as classes.

De acordo com a NBR 12653:2014 o REC não pode ser considerado um material pozolânico.

O ensaio de DRX mostra que foram encontradas quatro fases cristalinas, quartzo, calcita, óxido de zinco e wollastonita.

No ensaio Chapelle modificado foi verificado que o REC possui baixa reatividade pozolânica.

#### REFERÊNCIAS

- [1] Borges P H R, Lourenço T M D F, Foureaux A F S, Pacheco L S, 2014. Estudo comparativo da análise de ciclo de vida de concretos geopoliméricos e de concretos à base de cimento Portland composto (CP II). *Ambiente Construído* 14, 2, 153-168. <https://doi.org/10.1590/S1678-86212014000200011>
- [2] Sales A T C, Alferes Filho R S, 2014. Efeito do pó de resíduo cerâmico como adição ativa para o concreto. *Ambiente Construído* 14, 1, 113-125. <https://doi.org/10.1590/S1678-86212014000100010>
- [3] Juenger M C G, Siddique R, 2015. Recent advances in understanding the role of supplementary cementitious materials in concrete. *Cement and Concrete Research* 78, 71-80. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.03.018>

- 
- [4] Oliveira A F D, 2010. Materiais de construção. Notas. [https://notedi2.files.wordpress.com/2010/06/aula-mc-04\\_-pozolana\\_escoria.pdf](https://notedi2.files.wordpress.com/2010/06/aula-mc-04_-pozolana_escoria.pdf)
- [5] Picanco M D S, Angelica R S, Barata M S, 2012. Atividade pozolânica de arenito zeolítico da região Nordeste do Brasil. *Rev. Esc. Minas* 65, 2, 161-168. <https://doi.org/10.1590/S0370-44672012000200003>
- [6] ANFACER. Panorama. 2022. <https://www.anfacer.org.br/setor-ceramico/portfolio-anfacer>.
- [7] Dal Bo M, Melchiades F G, Boschi A O, Hotza D, 2012. Efeito das propriedades dos esmaltes e engobes sobre a curvatura de revestimentos cerâmicos. *Cerâmica* 58, 345, 118-125. <https://doi.org/10.1590/S0366-69132012000100019>
- [8] Schabbach L M, Fredel M C, Alarcon O E, Andreola F, Lancellotti I, Barbieri L, 2013. Reformulação de um esmalte cerâmico industrial utilizando resíduos beneficiados em substituição de fritas e matérias-primas naturais. *Cerâmica Industrial* 18, 5-6, 23-27. <https://ceramicaindustrial.org.br/article/587657537f8c9d6e028b47ef/pdf/ci-18-5-6-587657537f8c9d6e028b47ef.pdf>
- [9] Pereira D, João J J, Zaccaron A, Nandi V D S, 2016. Reaproveitamento dos resíduos sólidos gerados em ensaios laboratoriais (restos de esmaltes) e fusão industrial. *Revista Ciência e Tecnologia*, v. 19, n. 34, p. 43 - 47, jan./jun. ISSN: 2236-6733.
- [10] NBR 10004, 2004. Resíduos sólidos: Classificação. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Normas Técnicas.
- [11] NBR 12653, 2014. Materiais Pozolânicos: Requisitos. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Normas Técnicas.
- [12] NBR 5751, 2015. Materiais Pozolânicos: Determinação de atividade pozolânica com cal aos 07 dias. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Normas Técnicas.
- [13] NBR 16697, 2018. Cimento Portland: Requisitos. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Normas Técnicas.
- [14] NBR 7214, 2015. Areia normal para ensaio de cimento: Especificação. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Normas Técnicas.
- [15] NBR 11768, 2019. Aditivos químicos para concreto de cimento Portland. Parte 1: Requisitos. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Normas Técnicas.
- [16] NBR 5753, 2010. Cimento Portland: Ensaio de pozolanidade para cimento Portland. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Normas Técnicas.
- [17] NBR 15895, 2010. Materiais pozolânicos: Determinação do teor de hidróxido de cálcio fixado. Método Chapelle modificado. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Normas Técnicas.
- [18] NBR 5752, 2014. Materiais Pozolânicos: Determinação do índice de desempenho com cimento Portland aos 28 dias. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Normas Técnicas.
- [19] Hoppe Filho J, Gobbi A, Pereira E, 2017. Atividade pozolânica de adições minerais para cimento Portland (Parte I): Índice de atividade pozolânica (IAP) com cal, difração de raios X (DRX), termogravimetria (TG/DTG) e Chapelle modificado. *Barreiras: Curso de Ciências Exatas e das Tecnologias, Universidade Federal do Oeste da Bahia*.
- [20] Raverdy M, Brivot F, Paillere A M, Dron R, 1980. *Appréciation de l'activité pouzzolanique des constituents secondaires*. Paris: 7e Congrès International de la Chimie des Ciments'. Proceedings.