



Análise da estrutura cristalina de aglomerantes hidráulicos de reduzido impacto ambiental por meio de difração de raios-X

**Cristopher Antonio Martins de Moura ¹, Greyce Bernardes de Mello Rezende ¹,
Rogério Barbosa da Silva ¹, Alex Neves Junior ¹**

¹Universidade Federal de Mato Grosso (cristopherantonio@live.com),
(greycebernardes@yahoo.com.br), (rogerio_matematica@hotmail.com),
(alexnevesjr@hotmail.com).

Resumo

A reciclagem de resíduos da construção civil no desenvolvimento de novos materiais surge como alternativa sustentável para destinação de excedentes de obras de construção civil que eram anteriormente dispostos na natureza em lixões e aterros sanitários. Sendo o cimento Portland o segundo material de maior consumo pela humanidade, é extremamente importante que sejam desenvolvidas tecnologias de caráter econômico e sustentável para aproveitamento de matérias-primas abundantes e baratas para sua produção. Neste contexto, a presente pesquisa teve como objetivo sintetizar e analisar a estrutura cristalina por meio de Difração de Raios-X (XRD) aglomerantes hidráulicos produzidos com resíduos de telha cerâmica vermelha. Os resultados permitiram identificar alguns dos principais compostos do cimento Portland, sendo eles Silicato dicálcico (C_2S), Aluminato tricálcico (C_3A) e Ferroatuminato tetracálcico (C_4AF) permitindo concluir que há possibilidade de se produzir o aglomerante alternativo com características análogas às do cimento Portland.

Palavras-chave: Cimento Portland. Difração de raios-x. Resíduos da construção civil.

Área Temática: Tecnologias Ambientais.

Analysis of the crystalline structure of hydraulic binders of reduced environmental impact by means of X-Ray Diffraction

Abstract

The recycling of construction waste in the development of new materials appears as a sustainable alternative for the allocation of surpluses of civil construction works that were previously disposed in nature, such as dumps and landfills. Since Portland cement is the second most consumed material by mankind, is extremely important that technologies of economical approach and sustainability being developed to seize the abundant and cheap raw-material for its production. In this context, the aim of the present research is to synthesize and analyze the crystalline structure by X-ray Diffraction (XRD) technique of hydraulic binders produced with residues of red ceramic tile. The results allowed to identify characteristic peaks of some of the main compounds of Portland cement, such as Dicalcium silicate (C_2S) Tricalcium aluminate (C_3A) and Diiron dialuminium tetracalcium oxide (C_4AF) allowing to conclude that it is possible to produce the alternative binder with characteristics similar to Portland cement.

Key words: Portland cement. X-ray diffraction. Civil Construction's Residues.

Theme Area: Environmental Technologies.



1 Introdução

O crescimento econômico das nações tem custado um alto preço aos sistemas ambientais de forma que quase a totalidade das atividades humanas voltadas à extração, produção e expedição causam interferências negativas no meio ambiente. Uma das grandes intervenções decorridas por meio das atividades humanas é a deposição de resíduos de forma inadequada no ambiente natural.

Neste contexto, destaca-se a contribuição da construção civil na modificação adversa do meio ambiente, através da sintetização de materiais que demandam grande disponibilidade de energia e necessitam de grande quantidade de matéria-prima bem como através do transporte, aplicação e descarte dos resíduos gerados que se verifica nesse setor.

Dentre os resíduos gerados pelo setor da construção civil, os resíduos provenientes de construções, reformas, dentre outras atividades de construção civil são nomeados como Resíduos de Construção e Demolição (RCD). Esses resíduos são compostos por uma grande variedade de materiais os quais são originários diretamente ou indiretamente de atividades envolvidas na construção civil, aparecendo nesta composição os resíduos de telha cerâmica vermelha. Análises de espectrometria de fluorescência de raios-X realizadas por Monteiro (2009) em telhas queimadas, mostraram a predominância de sílica, alumina e óxido de ferro em sua composição.

No contexto da construção civil, em se tratando de materiais de construção, cabe destacar o cimento Portland, que segundo a Associação Brasileira de Cimento Portland-ABCP (2017), devido às suas características peculiares, é um dos materiais mais consumidos pela humanidade. Esse extensivo uso de concreto de cimento Portland, pela ótica apresentada por Rossignolo (2009), se deve, em parte, à versátil aplicação do material e à sua adaptabilidade às condições existentes.

Carvalho e Figueiredo Filho (2016) explicam que o concreto armado, uma das formas de aplicação do concreto, possui vantagens como boa resistência à maioria das solicitações que lhe são impostas e boa trabalhabilidade por se adaptar à várias formas. Além disso, esses autores também ressaltam que as técnicas executivas do referido material são razoavelmente dominadas. Tal aspecto é de extrema importância para a sua extensa utilização, permitindo seu emprego desde obras de pequeno porte até estruturas de grande vulto.

A produção do cimento se dá por uma sucessão de etapas, dentre eles a extração do calcário e argila, britagem e mistura das matérias-primas, moagem da mistura até transformação em pó, homogeneização com composição química adequada, calcinação, moagem do clínquer, adições ao material formado e expedição do cimento (SNIC, 2013).

Neville e Brooks (2013) explicam que o cimento Portland é produzido principalmente da mistura de materiais cálcicos, sílica e alumina. Os materiais cálcicos são encontrados principalmente no calcário e no giz enquanto que a sílica e a alumina têm como principais fontes argilas e folhelhos.

Neste contexto, Tosta, Souza e Silva (2007, p.2) esclarecem que: “A fabricação de cimento Portland implica num elevado consumo de energia térmica e elétrica, devido o processo ser realizado em altas temperaturas.”

Durante o processo de clínquerização, são formados os compostos que conferem as características e propriedades do cimento Portland, sendo os principais compostos o Silicato Tricálcico (C_3S), Silicato Dicálcico (C_2S), Aluminato Tricálcico (C_3A) e Ferroaluminato Tetracálcico (C_4AF). Destaca-se que estes compostos apresentam diferentes características e suas proporções no cimento influenciam em suas propriedades (NEVILLE, 2016).

O silicato tricálcico apresenta composição química em óxidos $3CaO.SiO_2$ tendo como abreviatura C_3S . Apresenta-se na forma de grãos incolores equidimensionais geralmente presente em maior quantidade. Este composto contribui principalmente para a resistência nas



primeiras quatro semanas do processo de hidratação (NEVILLE, 2016). A formação desse composto ocorre no intervalo de temperaturas entre 1350°C e 1450°C (PAULA, 2009).

Já o silicato dicálcico apresenta composição química em óxidos $2\text{CaO}.\text{SiO}_2$ tendo como abreviatura C_2S . Apresenta-se em três ou quatro formas, dentre elas o $\alpha\text{-C}_2\text{S}$, $\beta\text{-C}_2\text{S}$ e $\gamma\text{-C}_2\text{S}$. Este composto contribui principalmente para a resistência à partir de quatro semanas do processo de hidratação (NEVILLE, 2016). A formação desse composto ocorre no intervalo de temperaturas entre 1250°C e 1300°C (PAULA, 2009).

O aluminato tricálcico apresenta composição química em óxidos $3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$ tendo como abreviatura C_3A . Apresenta-se em quantidade relativamente pequena nos cimentos, mas tem importante influência no comportamento do material. A reação entre o aluminato tricálcico e água é violenta ocorrendo enrijecimento instantâneo. Este composto contribui muito pouco para a resistência do cimento, exceto entre um e três dias (NEVILLE, 2016). A formação desse composto ocorre no intervalo de temperaturas entre 1200°C e 1300°C (PAULA, 2009).

O ferroaluminato tetracálcico apresenta composição química em óxidos $4\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{Fe}_2\text{O}_3$ tendo como abreviatura C_4AF . Este composto tem contribuição insignificante na resistência do cimento (NEVILLE, 2016). A formação desse composto ocorre no intervalo de temperaturas entre 1200°C e 1300°C (PAULA, 2009).

Baseado nos compostos das matérias primas do cimento Portland e das telhas cerâmicas, pode-se inferir que é possível realizar a substituição da argila comumente utilizada no processo produtivo por resíduos de telha cerâmica vermelha beneficiados.

Dentro desse contexto, verifica-se que o objetivo da presente pesquisa é produzir e caracterizar a estrutura cristalina de um aglomerante alternativo produzido a partir de RCV (resíduo de cerâmica vermelha) de telhas. Tal estudo representa um grande passo no sentido da sustentabilidade na construção civil permitindo que um excedente que antes era descartado em lixões, passe à matéria-prima de um novo material de construção análogo ao cimento Portland.

2 Metodologia

Os materiais utilizados foram todos obtidos da região de Barra do Garças-MT, sendo: calcário calcítico industrial, Cimento Portland CPII-Z 32 e gesso industrial adquiridos no comércio local. Foram obtidos resíduos de 3 diferentes marcas de telha cerâmica vermelha recolhidas em descarte de depósitos e obras locais.

A identificação das telhas e dos aglomerantes foi realizada por meio da indicação do fabricante. Dessa forma, ficou definido telha Santorini, telha Nilda e telha BG. As telhas foram fragmentadas e processadas por maceração com almofariz e pistilo de Ágata de modo a se obter granulometria fina. Após a maceração, o material foi passado pelo vibrador mecânico de peneiras por 3 minutos com o intuito de obter granulometria mais fina para produção dos aglomerantes.

Tosta, Souza e Silva (2007) explicam que as matérias-primas do cimento Portland são compostas por aproximadamente 80% de carbonato de cálcio (CaCO_3), 15% de dióxido de silício (SiO_2), 3% de óxido de alumínio (Al_2O_3), além de quantidades menores de outros constituintes. Dessa forma, considerou-se a proporção de 80% de calcário calcítico e 20% de resíduo de telha cerâmica vermelha, para substituir a proporção de argila utilizada no processo convencional. As proporções foram misturadas por meio de agitação manual por 2 minutos, sendo agora denominadas farinhas-cruas. Para realização da queima, as farinhas cruas foram levadas à mufla por um período de três horas a temperatura de 1200 °C. O clínquer, produto da queima de cada farinha-crua, foi macerado com almofariz e pistilo de Ágata por 3 minutos. Este processo se baseia na necessidade de se aumentar a superfície específica do material.



Dessa foram, ao final deste procedimento, foram obtidos os aglomerantes denominados Cimento Santorini, Cimento Nilda e Cimento BG, de acordo com o resíduo de telha utilizado na produção.

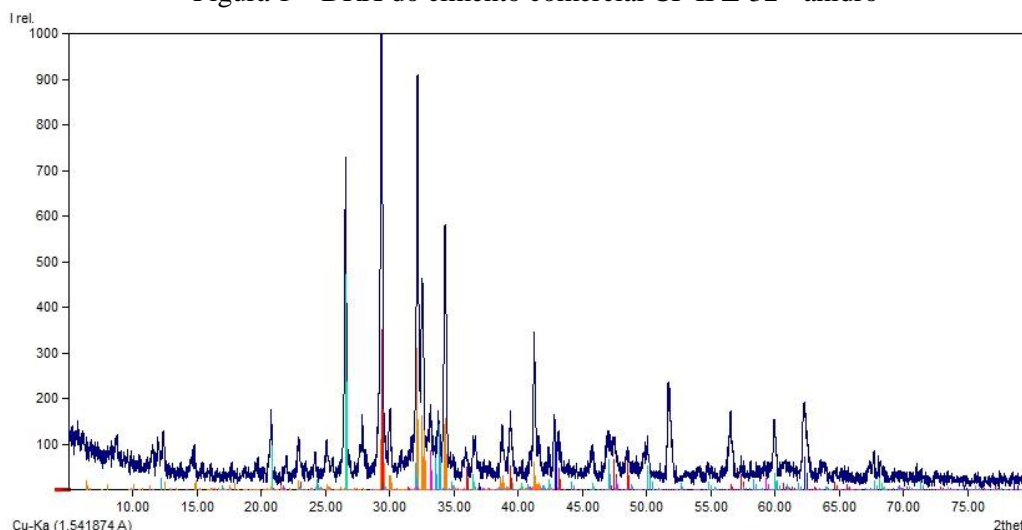
A etapa seguinte consistiu na caracterização dos aglomerantes por meio da técnica analítica Difração de Raios-X (XRD). As análises da estrutura cristalina por Difração de Raios-X (XRD) foram realizados no Laboratório Multiusuário de Técnicas Analíticas (LAMUTA), instalado na Faculdade de Geociências da Universidade Federal de Mato Grosso (UFMT). As análises de Difração de Raios-X (XRD), para a caracterização mineralógica das amostras, foram realizadas utilizando porta-amostra de preenchimento frontal. Utilizou-se um equipamento *Shimadzu* modelo *XRD-6000* equipado com tubo de cobre e monocromador de grafite, em geometria de Bragg-Brentano. Os perfis foram adquiridos nas faixas entre 5° e 80° , com passos de $0,02^\circ$, tempo de aquisição por passo de 1,20 segundos, fendas de divergência e espalhamento de 1° , velocidade de varredura de 2,0000 graus/min e fenda de recepção de 0,30 mm. Os erros experimentais foram determinados como sendo menores que o passo angular utilizado ($0,02^\circ$), através da medida de um padrão de silício em pó.

Para identificação das fases presentes nas amostras, foi utilizado um software de identificação de fases a partir de dados da Difração de Raios-X (XRD) de pó para assimilação por meio da comparação do padrão de difração da amostra com um banco de dados contendo padrões de referência.

3 Resultados

A Figura 1 apresenta o resultado da análise de Difração de raios-X (XRD) do Cimento Comercial CP II Z-32 na sua forma anidra.

Figura 1 – DRX do cimento comercial CP II Z-32 - anidro



Os resultados obtidos através da análise de Difração de raios-X (XRD) do Cimento Comercial CP II Z-32 em sua forma anidra, permitem observar picos característicos de C_3S (silicato tricálcico) aproximadamente nos ângulos $29,160^\circ$, $29,344^\circ$, $29,505^\circ$, $32,237^\circ$, $32,500^\circ$ e $34,181^\circ$ como indicado por Golovastikov, Matveena e Belov (1975). Entretanto, Mumme, Cranswick e Chakoumakos (1996), mostraram que a análise de DRX para γ - C_2S apresenta alguns picos característicos em $29,682^\circ$, $32,567^\circ$, $32,827^\circ$ e $47,657^\circ$.

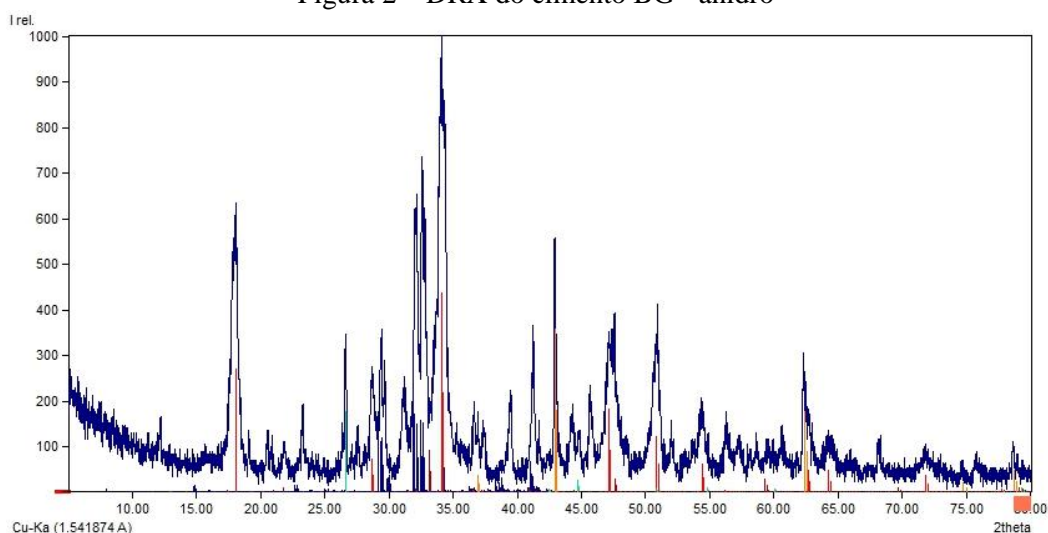
Observa-se que alguns dos picos característicos dos dois compostos apresentam valores aproximados. Como a análise dos resultados se dá pela comparação de espectros característicos e pela identificação feita pelo operador, é possível concluir que, para o cimento comercial, estes podem indicar a presença de C_3S e C_2S . Também foi possível identificar C_3A .



(aluminato tricálcico) que, segundo Steele e Davey (1929), tem a maior intensidade em $33,238^\circ$ e $47,717^\circ$, e C_4AF (ferroaluminato tetracálcico) que, segundo Bertaut, Blum e Sagnieres (1959), têm a maior intensidade em $33,394^\circ$ e $33,565^\circ$. Estes compostos representam alguns dos principais componentes do cimento Portland.

A Figura 2 apresenta o resultado da análise de Difração de raios-X (XRD) do Cimento BG na sua forma anidra.

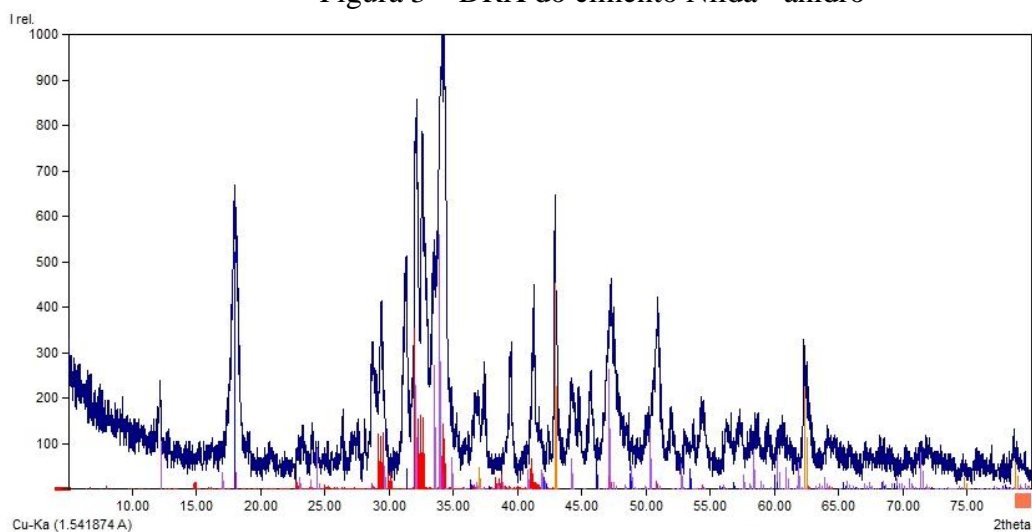
Figura 2 – DRX do cimento BG - anidro



Conforme apresentado pela Figura 2, os resultados obtidos através da análise de difração de raios-X do Cimento BG em sua forma anidra permitem observar picos característicos de alguns dos principais compostos do cimento Portland no aglomerante sintetizado como o C_2S (silicato dicálcico) que, de acordo com Mumme, Cranswick e Chakoumakos (1996), possui picos característicos em $29,682^\circ$, $32,567^\circ$, $32,827^\circ$ e $47,657^\circ$ e também C_3A (aluminato tricálcico) que, segundo Steele e Davey (1929), tem os picos de maior intensidade em $33,238^\circ$ e $47,717^\circ$.

A Figura 3 apresenta o resultado da análise de Difração de raios-X (XRD) do Cimento Nilda na sua forma anidra.

Figura 3 – DRX do cimento Nilda - anidro

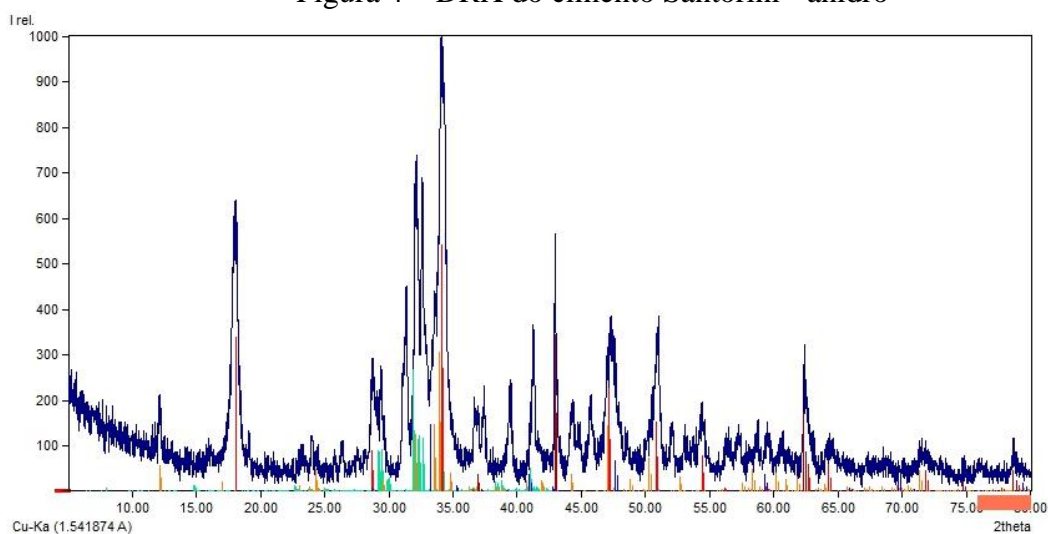




Observando a Figura 3, que consta resultados obtidos através da análise de difração de raios-X do Cimento Nilda em sua forma anidra, pode-se identificar picos característicos de alguns dos principais compostos do cimento Portland no aglomerante sintetizado como o C_2S (silicato dicálcico) que possui alguns picos característicos em $29,682^\circ$, $32,567^\circ$, $32,827^\circ$ e $47,657^\circ$ (MUMME; CRANSWICK; CHAKOUMAKOS, 1996). Também identifica-se C_4AF (ferroaluminato tetracálcico) que segundo Bertaut, Blum e Sagnieres (1959), têm picos de maior intensidade em $33,394^\circ$ e $33,565^\circ$.

A Figura 4 apresenta o resultado da análise de Difração de raios-X (XRD) do Cimento Santorini na sua forma anidra.

Figura 4 – DRX do cimento Santorini - anidro



Os resultados obtidos através da análise de difração de raios-X do Cimento Santorini em sua forma anidra, apresentaodos na Figura 4, permitem observar picos característicos de alguns dos principais compostos do cimento Portland no aglomerante sintetizado como o C_2S (silicato dicálcico) que de acordo com Mumme, Cranswick e Chakoumakos (1996), possui alguns picos característicos em $29,682^\circ$, $32,567^\circ$, $32,827^\circ$ e $47,657^\circ$ e também C_4AF (ferroaluminato tetracálcico) que têm picos de maior intensidade em $33,394^\circ$ e $33,565^\circ$, segundo Bertaut, Blum e Sagnieres (1959). Também foi identificado C_3A (aluminato tricálcico) que segundo Steele e Davey (1929), tem picos de maior intensidade em $33,238^\circ$ e $47,717^\circ$.

A comparação dos resultados obtidos por meio das análises de DRX do cimento CP II Z-32, BG, Nilda e Santorini apresentados respectivamente nas Figuras 1, 2, 3 e 4 indica que foi possível identificar picos característicos de alguns dos principais compostos do cimento Portland comercial nos aglomerantes sintetizados com RCV de telha, sendo eles C_2S , C_3A e C_4AF .

4 Conclusões

O estudo da estrutura cristalina dos aglomerantes de reduzido impacto ambiental, produzidos com matéria-prima reciclada, em comparação com o cimento comercial, permitiu observar, a partir da técnica analítica difração de raios-X (XRD) que os aglomerantes sintetizados apresentam alguns dos principais compostos encontrados no cimento comercial.

Dessa forma, conclui-se que há a possibilidade de se produzir o aglomerante alternativo com características análogas às do cimento Portland, evidenciado pela identificação de Silicato dicálcico ($2CaO.SiO_2$), Aluminato tricálcico ($3CaO.Al_2O_3$) e



Ferroaluminato tetracálcico ($4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$), que conferem algumas das principais características do cimento Portland.

Para obtenção de uma matéria-prima de qualidade proveniente de resíduos da construção civil, é necessário que sejam adaptadas uma série de medidas que reduzam a contaminação, sendo uma delas acondicionamento adequado no interior do canteiro de obras.

No âmbito do canteiro de obras, poderão se aplicadas técnicas de gerenciamento que visem uma destinação nobre para resíduos de geração inevitável (NAGALLI, 2014).

Neste contexto, sendo atualmente o resíduo de cerâmica vermelha gerado em grandes quantidades, o desenvolvimento de tecnologias de reciclagem se apresenta como uma grande iniciativa no sentido da sustentabilidade na construção civil e uma destinação nobre para um excedente de obras de construção civil.

5 Agradecimentos

Os dados de difração de raios-X (XRD) apresentados neste texto se baseiam no estudo, tratamento e interpretação de dados provenientes de análises realizadas no pela equipe do Laboratório Multiusuário de Técnicas Analíticas (LAMUTA), à qual os autores agradecem pela colaboração. Agradecemos também a Faculdade de Geociências da Universidade Federal de Mato Grosso (UFMT), ao Instituto de Física/UFMT e à equipe do projeto da Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP) # 01.04.0121.00. Os autores também estendem os agradecimentos à equipe Laboratório de Estudos de Materiais (LEMat-UFMT/CUA) por disponibilizarem generosamente o espaço e os equipamentos para desenvolvimento da pesquisa.

Referências

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND (ABCP). **Básico sobre cimento**. Disponível em: <<http://www.abcp.org.br/cms/basico-sobre-cimento/basico/basico-sobre-cimento/>>. Acesso em: 30/ Jul./2017.

BERTAUT, E.F.; BLUM P., SAGNIERES, A. Structure du Ferrite Bicalcique et de la Brownmillerite. *Acta Crystallographica*, (1, 1948-23, 1967), v. 12, p. 149-159. 1959.

CARVALHO, R.C.; FIGUEIREDO FILHO, J.R. **Cálculo e detalhamento de estruturas usuais e concreto armado**: segundo a NBR 6118:2014. 4. ed. São Carlos: EdUFSCar, 2016. 415 p.

GOLOVASTIKOV, N.; MATVEEVA, R.; BELOV, N. Crystal structure of tricalcium silicate, $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 = \text{C}_3\text{S}$. *Kristallografiya*, [s.l.], v. 20, p. 721-729. 1975.

MONTEIRO, C.M.O.L. **Influência da gipsita no surgimento de eflorescência em telhas cerâmicas**. 2009. 76 f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, 2009.

MUMME, W.G.; CRANSWICK, L.; CHAKOUMAKOS, B. Rietveld Crystal structure refinement from high temperature neutron powder diffraction data for the polymorphs of dicalcium silicate. *Neues Jahrbuch fuer Mineralogie*, Abhandlungen (Band-Nr), v. 170, p. 171-188. 1996.



NAGALLI, A. **Gerenciamento de Resíduos Sólidos na Construção Civil**. São Paulo: Oficina de Textos, 2014. 176 p.

NEVILLE, A.M. **Propriedades do Concreto**. Tradução de Ruy Alberto Cremonini. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2016. 888 p.

_____; BROOKS, J.J. **Tecnologia do Concreto**. 2. ed. Tradução de Ruy Alberto Cremonini. Porto Alegre: Bookman, 2013. 448 p.

PAULA, L.G. **Análise Termoeconômica do Processo de Produção de Cimento Portland com Co-processamento de Misturas de Resíduos**. 2009. 158 p. Dissertação (Mestrado em Conversão de Energia) - Programa De Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Instituto de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, MG, 2009.

ROSSIGNOLO, J.A. **Concreto Leve Estrutural**: produção, propriedades, microestrutura e aplicações. 1. ed. São Paulo: Pini, 2009. 144 p.

SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DO CIMENTO (SNIC). **Press Kit 2013**: Agosto. Rio de Janeiro: FSB Comunicações, 2013. 22 p. Disponível em: <http://www.snic.org.br/pdf/presskit_SNIC_2013.pdf>. Acesso em: 25/Mai./2017.

STEELE F.A.; DAVEY W.P. The crystal structure of tricalcium aluminate. **Journal of the American Chemical Society**, v.51, p. 2283-2293. 1929.

TOSTA, L.I.; SOUZA, A.C.; SILVA, R.J. **Gestão da Energia na Produção de Cimento Portland com Uso de Mineralizadores e Combustíveis Alternativos**. In: ENCONTRO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO, 27. 2007. Foz do Iguaçu-PR. Anais... Foz do Iguaçu. 2007.