

INFLUÊNCIA DA GRANULOMETRIA DO ARGILITO NAS PROPRIEDADES REOLÓGICAS DE MATRIZES CIMENTÍCIAS

https://doi.org/10.22533/at.ed.81921081112

SILVA; THAÍS[1]; BERSCH; JÉSSICA[1]; ANDRADE NETO; JOSÉ[1]; MASUERO; ANGELA[1]; DAL MOLIN; DENISE[1]
[1]UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL.
E-MAIL DO AUTOR CORRESPONDENTE: THAISDOSOCORRO9@GMAIL.COM

RESUMO: Este artigo avalia a influência do argilito nas propriedades reológicas de matrizes cimentícias. O argilito foi calcinado durante 60 minutos a 750°C, peneirado em malha de 0,6 mm e moído durante 3 e 6 minutos em moinho de disco. Realizaram-se ensaios de reometria rotacional em pastas de cimento Portland CP-V ARI com relação água/cimento de 0,5, com substituição em massa de 0%, 5%, 10% e 20% do cimento pelo resíduo. A diminuição da granulometria e o aumento do teor de substituição do argilito ocasionou aumento na tensão de escoamento, na viscosidade das pastas e diminuição da trabalhabilidade.

PALAVRAS-CHAVES: Argilito; pozolana; reologia; granulometria; pasta.

ABSTRACT: This paper evaluates the influence of coal mining waste on the rheological properties of cementitious matrices. The coal mining waste was calcined for 60 minutes at 750°C, sieved in 0.6 mm mesh, and milled for 3 and 6 minutes in a disc mill. Rotational rheometry tests were performed on pastes of Portland cement CP-V ARI with water/cement ratio of 0.5, with substitution in mass of 0%, 5%, 10% and 20% of cement by the waste. The decrease in particle size and the increase in the substitution content of coal mining waste caused an increase in yield stress, viscosity of pastes, and decreased workability.

KEYWORDS: Coal mining waste; pozzolan; rheology; granulometry; paste.

1 | INTRODUÇÃO

O cimento Portland, material com maior produção em massa no mundo, é o principal responsável pelo consumo de matérias-primas e de recursos naturais, além de causar a emissão de grandes quantidades de CO_2, totalizando aproximadamente 8% das emissões antropogênicas (CHATHAM HOUSE, 2018(1)). A utilização de materiais cimentícios suplementares (MCSs) na sua produção é importante para a mitigação desses efeitos negativos, possibilitando reduzir o teor de clínquer, principal responsável pelos impactos ambientais. Contudo, os MCSs comumente utilizados, como a cinza volante e a escória de alto forno, além de serem encontrados em apenas algumas regiões do Brasil, apresentam quantidades limitadas, e a maior parte já é consumida pela indústria de cimento. As argilas calcinadas, amplamente disponíveis, são materiais promissores para suprir essa demanda (SCRIVENER et al., 2018(2)).

As argilas calcinadas podem apresentar atividade pozolânica, incrementando propriedades de materiais cimentícios, como a resistência à compressão. Esse crescimento deve-se, em especial, à presença de caulinita que, quando calcinada, transforma-se em metacaulinita (FERNANDEZ et al., 2011[3]). Avet e Scrivener (2018)[4] explicam que a utilização de metacaulim puro não é interessante economicamente, pois seu custo é três vezes superior ao do cimento Portland. Assim, as argilas calcinadas com teores mais baixos de caulinita são uma alternativa.

O argilito é um resíduo argiloso do processo de extração do carvão mineral e representa cerca de 20% de sua produção (PACHECO, 2008[5]; CRM, 2018[6]). No Brasil, a produção de carvão em 2018 foi de 1,2 milhões de toneladas, e no mundo, de 3,90 bilhões de toneladas (BP, 2019[7]). Considerando-se os mesmos 20% da produção de carvão como argilito, 240 mil toneladas e 780 milhões de toneladas de resíduo seriam produzidos, respectivamente, no Brasil e no mundo; os 20%, no entanto, podem variar conforme a mina e a forma de extração do carvão.

Na região de Candiota (Rio Grande do Sul - RS), a mineração de carvão mineral ocorre a céu aberto. Há dois bancos de carvão com cerca de 2m de espessura intercalados por uma camada de 80 cm de argilito. Esse resíduo é comumente destinado a aterros (PACHECO, 2008[5]; CRM, 2018[6]; MALACARNE, 2019[8]). Buscando contribuir para o estudo de MCSs, este trabalho avalia a influência da granulometria de um argilito gerado no RS e submetido a diferentes tempos de moagem nas propriedades reológicas de matrizes cimentícias, avaliadas a partir de ensaios em pasta.

2 | MATERIAIS

O argilito, obtido de uma mina na região de Candiota, foi calcinado por 60 minutos a 750 °C, seguindo o procedimento de Malacarne (2019[8]), para transformar a caulinita em metacaulinita e, assim, tornar possível sua aplicação como adição pozolânica em matrizes cimentícias. Após a calcinação e resfriamento brusco, passou-se o argilito em uma peneira com abertura de 0,6 mm (30 mesh), denominando-o ARG0. Inicialmente, buscou-se avaliar a sua potencialidade com o menor dispêndio de energia, sem submetê-lo a processos de moagem. Contudo, devido ao efeito da finura do material na atividade pozolânica, após a calcinação, foi realizada a moagem do resíduo em moinho de disco com dois tempos diferentes (3 e 6 minutos, denominados ARG3 e ARG6, respectivamente). Os diâmetros médios obtidos para o ARG0, ARG3 e ARG6, com granulometria a laser, são 20,45 µm, 15,08 µm e 8,91 µm, respectivamente.

A caracterização química do resíduo *in natura* foi realizada com o ensaio de fluorescência de raios-X (FRX), apresentada na tabela 1. A soma dos óxidos de silício, alumínio e ferro supera 70%, o teor de álcalis equivalente é inferior a 1,5% e o teor de sulfatos é inferior a 4%. A perda ao fogo é menor do que 10%. Assim, o argilito *in natura* atende aos requisitos químicos para se classificar como um material com atividade pozolânica, conforme a NBR 12653 (ABNT, 2014[9]). No FRX, não foram identificados cloretos e zinco, nem metais pesados.

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	K_2O	TiO_2	CaO	SO_3	MgO	ZrO_2	PF
57,39	24,29	4,26	2,14	1,16	1,12	0,61	0,25	0,02	8,75

Tabela 1 - Composição química do resíduo argilito *in natura*, obtida através do ensaio de FRX

Fonte: MALACARNE, 2019[8]

O ensaio de difração de raios-X (DRX), mostrado pela figura 1, identificou que o material *in natura* é predominantemente cristalino, com picos de caulinita bem evidentes. Após a calcinação do material é possível observar que não houve aumentos expressivos na amorficidade do material, contudo os picos de caulinita sofreram a desidroxilação e não foram mais verificados. Sendo assim, é provável que a caulinita tenha se transformado em metacaulinita (BERNAL et al., 2017[10]). Os teores de caulinita no argilito in natura e após a calcinação foram determinados por Malacarne (2019)[8], que observou teores de 47,11% e de 0,84%, respectivamente, indicando que aproximadamente 98% da caulinita original foi decomposta em, possivelmente, metacaulinita. No presente estudo, utilizou-se cimento Portland CP V ARI com massa específica 3,13 ± 0,02 g/cm^3, conforme NBR 16605 (ABNT, 2017[11]). O diâmetro médio do material, obtido através de granulometria a laser, é de 11,04 µm.

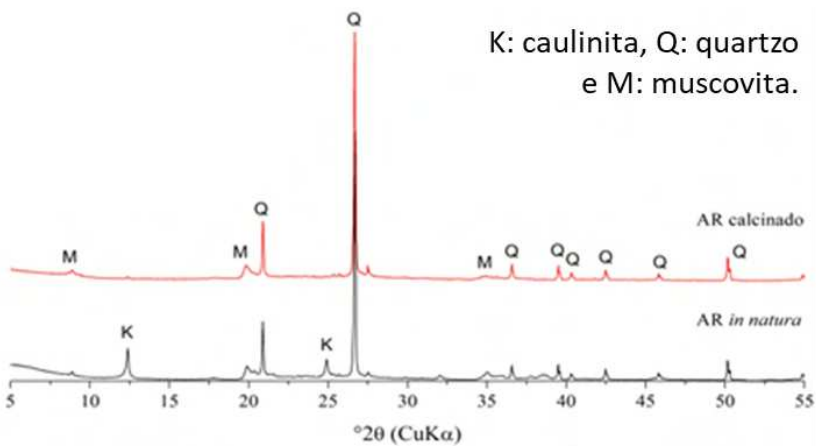

Figura 1 – Difratograma de Raio X do resíduo *in natura* e após a calcinação

Fonte: MALACARNE, 2019[8]

3 | MÉTODOS

A influência do argilito nas propriedades reológicas das matrizes cimentícias foi avaliada a partir da substituição em massa do cimento em teores de 5%, 10% e 20%. Além disso, foram executados ensaios de referência, com 0% de substituição. A mistura das pastas foi realizada com relação água/aglomerante 0,50 em um misturador vertical da marca Makita. O procedimento de mistura adotado é descrito a seguir:

a) colocar a água no cimento + argilito, previamente misturados e dispostos no recipiente de mistura;

b) misturar manualmente com o auxílio de uma haste metálica durante 30 segundos;

c) acoplar o recipiente ao misturador em 20 segundos;

d) ligar o misturador na velocidade de 10.000 rpm e misturar durante 70 segundos.

O comportamento reológico das pastas de cimento com diferentes teores de argilito foi avaliado por meio de um reômetro rotacional Brookfield R/S Plus, com cilindro cônico. Foram seguidas as recomendações da ASTM C1749-17a[12]; as pastas foram colocadas no reômetro após 2 minutos do fim da mistura (4 minutos após o contato com a água).

A figura 2 apresenta a configuração de ensaio adotada, em que a taxa de cisalhamento começa em 0,129 s^{-1} e aumenta em escala logarítmica até alcançar 50 s^{-1} e, então, decresce na mesma taxa, conforme os estudos de Vance et al. (2013)[13] e Malacarne (2019)[8]. Os parâmetros reológicos (tensão de escoamento e viscosidade plástica) foram obtidos por meio da aplicação do modelo Herschel-Bulkley na segunda curva de desaceleração.

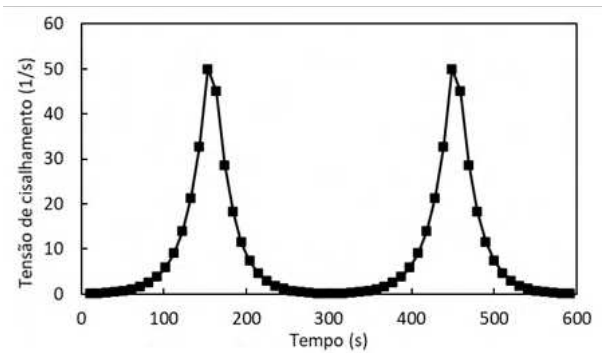

Figura 2 – Procedimento de ensaio de reometria com base na frequência de rotação em função do tempo

Fonte: Autores, 2021

4 | RESULTADOS

A figura 3 apresenta as curvas tensão de cisalhamento versus taxa de cisalhamento das pastas com diferentes teores de argilito e com as diferentes granulometrias, ARG0, ARG3 e ARG6 respectivamente. É possível observar que a granulometria do argilito influencia na reologia da pasta. Quanto maior o teor de substituição do cimento por argilito, menores as tensões de cisalhamento observadas com o ARG0. Contudo, ao moer o resíduo, observou-se o comportamento inverso da pasta, em que o aumento da

substituição de cimento ocasionou o aumento da tensão de cisalhamento das pastas. Em relação à reologia, portanto, a utilização do ARG0 apresentou melhor comportamento, porém, sua reatividade pozolânica é possivelmente inferior à do ARG3 e ARG6 devido ao maior diâmetro de suas partículas.

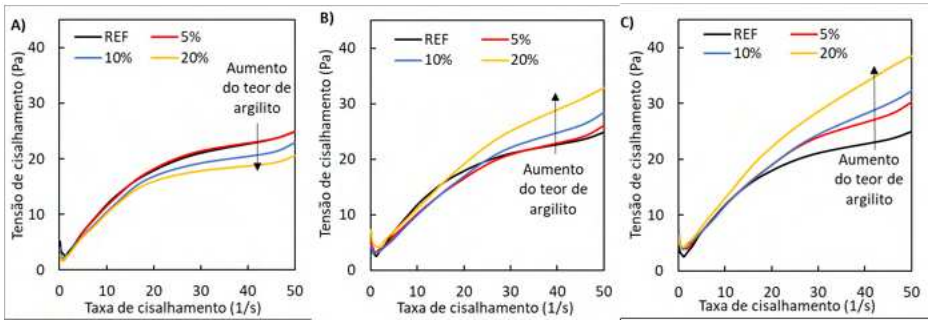

Figura 3 – Curva de tensão de cisalhamento *versus* taxa de cisalhamento para as pastas: a) com ARG0; b) com ARG3 e c) com ARG6

Fonte: Autores, 2021

Em geral, como observado para o ARG3 e o ARG6, ao se substituir o cimento por argilas calcinadas, observa-se uma grande redução de fluidez devido à elevada área superficial das argilas e, por conseguinte, à maior demanda de água (LI e DING, 2003[14]; SHANAHAN et al., 2016[15]). Com o argilito ARG0 se observa o oposto, possivelmente devido à granulometria mais grossa, sendo as partículas maiores que as do cimento e, assim, possivelmente apresentando área superficial menor. Com isso, tem-se uma redução de finos na mistura e consequentemente da superfície disponível para adsorção da água, o que gera um aumento de fluidez e redução das tensões de cisalhamento.

A figura 4 apresenta os resultados de viscosidade, tensão de escoamento e índice de comportamento das pastas para ARG0, ARG3 e ARG6 e os diferentes teores de substituição. Analisando o índice de comportamento “n” , representado na figura 4-c, é possível observar que todas as pastas apresentaram comportamento pseudoplástico. Sendo assim, sua viscosidade reduz com o aumento da taxa de cisalhamento. Contudo, em geral, a moagem do resíduo favoreceu o comportamento dilatante, devido ao maior fator de empacotamento nas pastas, como observado por Andrade Neto *et al.* (2021)[16].

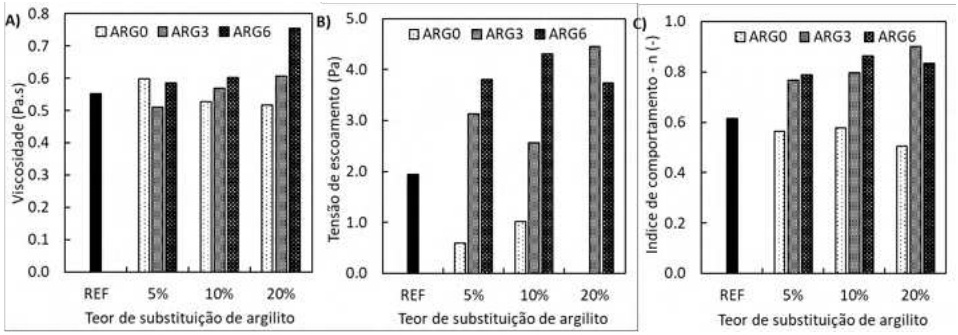

Figura 4 – Parâmetros reológicos das misturas com ARG0, ARG3 e ARG6 e diferentes teores de substituição: a) viscosidade; b) tensão de escoamento e c) índice de comportamento

Fonte: Autores, 2021

A tensão de escoamento da mistura com substituição de 20% de ARG0 foi de 0 Pa, de acordo com o modelo Herschel-Bulkley, porém não é essa a tensão de escoamento "real" da mistura, visto que esse modelo tende a dar valores desse parâmetro mais baixos que outros modelos. Ademais, é possível observar que os resultados de viscosidade corroboram o observado nas curvas de tensão de cisalhamento versus taxa de cisalhamento (figura 3). A granulometria do argilito é o que mais impacta a viscosidade das pastas avaliadas, indicando que quanto menor o diâmetro da partícula do resíduo, maior a viscosidade das misturas quando realizada a substituição de cimento.

Em relação aos teores de substituição, o ARG3 e ARG6 causaram aumento da viscosidade e da tensão de escoamento das misturas, devido ao aumento de partículas finas das pastas. Contudo, o ARG0 provocou a diminuição da viscosidade com o aumento do teor de substituição, devido ao diâmetro de suas partículas serem superiores ao do cimento, reduzindo a superfície disponível para a adsorção de água nas partículas, gerando um aumento de água livre e disponível para lubrificar as partículas, promovendo a fluidez, como identificado anteriormente.

5 | CONCLUSÃO

A granulometria das partículas de argilito influencia no comportamento reológico das misturas cimentícias, aumentando a viscosidade e a tensão de escoamento ao aumentar a finura do material. O mesmo comportamento é observado quando aumenta-se o teor de substituição das misturas realizadas com ARG3 e ARG6, que sofreram o processo de moagem, tornando suas partículas mais finas em relação às de cimento. As pastas com ARG0, que não foi beneficiado no moinho de discos, apresentaram o comportamento inverso, apresentando diminuição da viscosidade e da tensão de escoamento e diminuição da taxa de cisalhamento, quando comparadas com a referência, indicando que seu diâmetro é maior que o dos grãos de cimento. Do ponto de vista econômico, a utilização do resíduo sem moer, ARG0, é mais interessante pois não prejudica o comportamento reológico das misturas; contudo, devido ao maior tamanho de seus grãos, deve-se realizar a verificação de sua reatividade pozolânica em comparação ao ARG3 e ARG6.

REFERÊNCIAS

1. CHATAM HOUSE. Making Concrete Change: Innovation in Low-carbon Cement and Concrete. **CHATAM HOUSE Report**, 2018. Disponível em: <https://reader.chathamhouse.org/making-concrete-change-innovation-low-carbon-cement-and-concrete#>. Acesso em: 22 de setembro de 2019.

2. SCRIVENER, K. L.; JOHN, V. M.; GARTNER, E. M. Eco-efficient cements: Potential economically viable solutions for a low-CO_2 cement-based materials industry. **Cement and Concrete Research**, v. 113, 2018, p. 2-26.

3. FERNANDEZ, R.; MARTIRENA, F.; SCRIVENER, K. L. The origin of the pozzolanic activity of calcined clay minerals: A comparison between kaolinite, ilite and montmorillonite. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 1, 2011, p. 113-122.

4. AVET, F.; SCRIVENER, K. Investigation of the calcined kaolinite content on the hydration of Limestone Calcined Clay Cement (LC^3). **Cement and Concrete Research**, v. 107, 2018, p. 124-135.

5. PACHECO, E. T. **Estudo do beneficiamento a seco do carvão da mina de Candiota – RS.** 2008. 78 f. Tese (Doutorado em Engenharia) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS.

6. CRM. COMPANHIA RIOGRANDENSE DE MINERAÇÃO. **Balanço 2018.** Porto Alegre: CRM, 2018. 3 p.

7. BP. **BP Statistical Review of World Energy**. 68th edition, 2019. Disponível em: < https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2019-coal.pdf>. Acesso em: 08 out. 2019.

8. MALACARNE, C. S. Desenvolvimento e caracterização de cimentos LC^3 - cimentos ternários a base de argila calcinada e calcário - a partir de matérias primas do Rio Grande do Sul. 2019. 120f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil: Construção e Infraestrutura, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 2019.

9. ABNT. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 12653**: Materiais pozolânicos – Requisitos. Rio de Janeiro, 2014.

10. BERNAL, S. A.; JUENGER, M. C. G.; KE, X.; MATTHES, W.; LOTHENBACH, B.; DE BELIE, N.; PROVIS, J. L. Characterization of supplementary cementitious materials by thermal analysis. **Materials and Structures**, v. 50, p. 1-13, 2017.

11. ABNT. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 16605**: Cimento Portland e outros materiais em pó – Determinação da massa específica. Rio de Janeiro, 2017.

12. ASTM. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **C1749 – 17a**: Standard Guide for Measurement of the Rheological Properties of Hydraulic Cementitious Paste Using a Rotational Rheometer. Pennsylvania, 2017.

13. VANCE, K.; KUMAR, A.; SANT, G.; NEITHALATH, N. The rheological properties of ternary binders containing Portland cement, limestone, and metakaolin or fly ash. **Cement and Concrete Research**, v. 52, p. 196-207, 2013.

14. LI, Z.; DING, Z. Property improvement of Portland cement by incorporating with metakaolin and slag. **Cement and Concrete Research**, v. 33, 2003, p. 579-584.

15. SHANAHAN, N.; TRAN, V.; WILLIAMS, A.; ZAYED, A. Effect of SCM combinations on paste rheology and its relationship to particle characteristics of the mixture. **Construction and Building Materials**, v. 123, 2016, p. 745-753.

16. ANDRADE NETO, J. S.; SANTOS, T. S.; PINTO, S. A.; DIAS, C. M. R.; RIBEIRO, D. V. Effect of the combined use of carbon nanotubes (CNT) and metakaolin on the properties of cementitious matrices. **Construction and Building Materials**. v. 271, p. 1-15, fev. 2021.