APLICAÇÃO DO ENSAIO R³ NA ANÁLISE DA REATIVIDADE DE ARGILA CALCINADA COM DIFERENTES FONTES DE CARBONATO DE CÁLCIO

Application of the R³ test in the analysis of the reactivity of calcined clay with different calcium carbonate sources

Dâmaris Moreira dos Santos
Universidade Estadual de Feira de Santana - UEFS | Feira de Santana, Bahia | dmmoreira94@gmail.com

Mirelle Amorim de Souza Lopes
Universidade Estadual de Feira de Santana - UEFS | Feira de Santana, Bahia | mirellefin@gmail.com

Tiago Assunção Santos
Universidade Estadual de Feira de Santana - UEFS | Feira de Santana, Bahia | tasantos1@uefs.br

Cíntia Maria Ariani Fontes
Universidade Estadual de Feira de Santana - UEFS | Feira de Santana, Bahia | cmafontes@uefs.br

José da Silva Andrade Neto
Universidade Estadual do Estado de Santa Catarina | Laguna, Santa Catarina| jose.neto@udesc.br

Resumo

A argila, amplamente disponível globalmente, possui grande potencial como material cimentício suplementar (MCS), especialmente após ativação térmica. Sua reatividade, fator essencial para a eficiência, pode ser influenciada pela composição do meio alcalino. Neste estudo, investigou-se a influência de diferentes fontes de carbonato de cálcio: carbonato de cálcio puro, calcário, resíduos de conchas e mármore na reatividade da argila calcinada, utilizando o ensaio R³ pelo método de quantificação do teor de água combinada. Os resultados indicaram que a natureza do carbonato afeta significativamente a hidratação do sistema, sendo que variações na área superficial impactam diretamente na reatividade. O carbonato de cálcio puro apresentou menor reatividade do que os resíduos de conchas e mármore, sugerindo que a área superficial desempenha um papel determinante. Assim, este estudo contribui para a compreensão do papel das diferentes fontes de carbonato na eficiência de sistemas cimentícios alternativos, fornecendo subsídios para o desenvolvimento de materiais mais sustentáveis.

Palavras-chave: Argilas calcinadas; ensaio R³; materiais cimentícios suplementares; reatividade pozolânica.

Abstract

Clay, widely available globally, has great potential as a supplementary cementitious material (SCM), especially after thermal activation. Its reactivity, a key factor for efficiency, can be influenced by the composition of the alkaline environment. This study investigated the influence of different calcium carbonate sources pure calcium carbonate, limestone, shell waste, and marble on the reactivity of calcined clay using the R³ test through the chemically combined water quantification method. The results indicated that the nature of the carbonate significantly affects system hydration, with variations in surface area directly impacting reactivity. Pure calcium carbonate exhibited lower reactivity than shell and marble waste, suggesting that surface area plays a decisive role. Thus, this study contributes to understanding the role of different carbonate sources in the efficiency of alternative cementitious systems, providing insights for the development of more sustainable materials.

Keywords: Calcined clays; R³ test; supplementary cementitious materials; pozzolanic reactivity.

1 INTRODUÇÃO

O uso de materiais cimentícios suplementares (MCS) é uma das principais estratégias para reduzir o teor de clínquer na produção de cimento, promovendo a inclusão de materiais alternativos com menor pegada de CO_2 por tonelada. Essa abordagem substitui uma proporção de cimento Portland por materiais naturais ou subprodutos industriais, tais como cinzas volantes, escória de alto-forno, pozolanas naturais e calcários. Além de diminuir o impacto ambiental, os MCS podem melhorar o desempenho mecânico e a durabilidade do cimento devido à atividade pozolânica e ao efeito fíler (Snellings; Mertens; Elsen, 2012). Entretanto, a limitada disponibilidade de MCS em algumas regiões dificulta sua aplicação em larga escala (Scrivener *et al.*, 2018).

Nesse contexto, a combinação de argila calcinada e calcário surge como uma alternativa promissora, especialmente pela ampla disponibilidade desses materiais em grandes volumes globalmente (Sharma *et al.*, 2021). As argilas calcinadas, ativadas termicamente a aproximadamente 800°C, apresentam elevada reatividade pozolânica, contribuindo para o refinamento da estrutura de poros dos materiais cimentícios (Fakhri; Dawood, 2023). O calcário, por sua vez, é amplamente utilizado na produção de cimento, mas a adição de teores superiores a 10% de calcário puro pode aumentar a porosidade e comprometer as propriedades mecânicas do material. Estudos confirmam que o uso combinado de argila calcinada e calcário é uma solução eficaz para substituir o clínquer, melhorando as propriedades do cimento e reduzindo sua pegada ambiental (Scrivener *et al.*, 2018).

Além disso, a incorporação de resíduos com propriedades semelhantes às da argila calcinada e do calcário pode tornar o cimento ainda mais sustentável, aproveitando subprodutos de forma eficiente e mitigando impactos ambientais. No entanto, a diversidade de MCS disponíveis exige métodos confiáveis para avaliar rapidamente sua reatividade química, uma vez que essa característica é essencial para garantir a atividade pozolânica e, consequentemente, a melhoria da microestrutura e da resistência mecânica. Embora diversos ensaios diretos e indiretos tenham sido aplicados nas últimas décadas, os resultados obtidos frequentemente não são comparáveis e podem até ser contraditórios (Frías *et al.*, 2024). Ademais, a necessidade de múltiplas metodologias e o tempo prolongado de execução dificultam a tomada de decisões rápidas sobre a adequação de um MCS específico.

Diante desse desafio, o ensaio R³ tem se destacado como uma metodologia promissora, pois permite avaliar a reatividade química dos MCS de maneira mais rápida e padronizada. Sua abordagem, baseada em uma pasta cimentícia simulada contendo $Ca(OH)_2$, K_2SO_4, KOH e $CaCO_3$, possibilita maior precisão quantitativa na comparação entre diferentes materiais. Assim, o presente estudo investiga a variação da reatividade da argila calcinada, utilizando o ensaio R³, em combinação com diferentes fontes de carbonato de cálcio: carbonato de cálcio puro, calcário, resíduos de conchas e resíduos de mármore.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 MATERIAIS

A argila calcinada e o calcário utilizados neste estudo foram adquiridos de fornecedores da região de Campo Formoso, BA, e beneficiados em laboratório da UEFS, onde a argila foi homogeneizada, peneirada (1,0mm), seca a 100°C e moída em moinho de bolas a 400 rpm por 60 minutos. O resíduo de concha (RC), coletado em Maragogipe, BA, foi lavado para remoção de contaminantes, seco ao ar, cominuído em moinho de martelos por 3 minutos e moído em moinho de bolas por 30 minutos. O resíduo de mármore (RM), proveniente de uma marmoraria em Feira de Santana, BA, foi homogeneizado e moído por 10 minutos, enquanto o calcário foi moído por 10 minutos no mesmo equipamento.

Tabela 1: Características química e físicas das matérias-primas

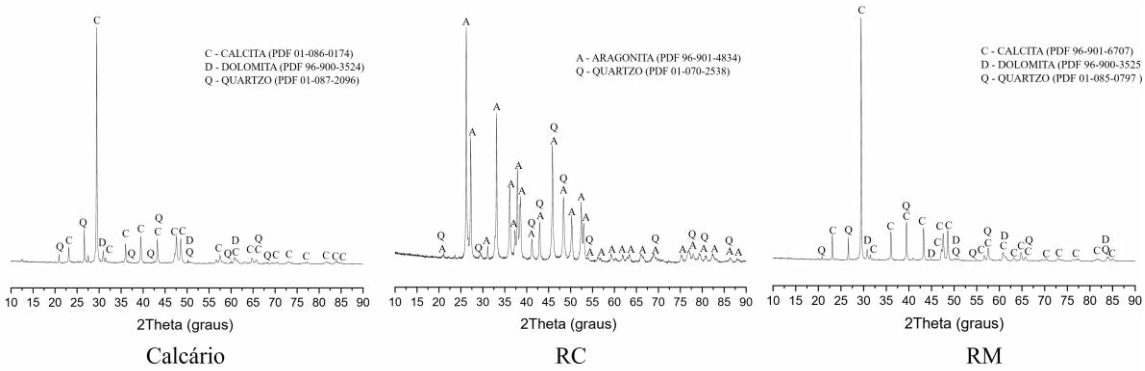
Constituintes (%)	Calcário	RC	RM
CaO	50,55	53,83	52,22
SiO_2	7,19	0,14	3,66
Al_2O_3	1,72	0,02	0,43
Fe_2O_3	1,04	0,14	0,50
MgO	1,60	0,06	2,24
K_2O	1,02	0,01	0,08
SrO	0,12	0,17	0,01
Na_2O	0,02	0,51	-
SO_3	0,30	0,08	0,05
Outros	0,28	0,08	0,06

PF	36,16	44,96	40,74
Análise térmica (%)	77,98	93,54	85,61
Massa específica (g/cm³)	2,79	2,91	2,87
$D_{médio}$ (μm)	12,06	15,60	14,70
D_{10} (μm)	1,38	1,21	1,31
D_{50} (μm)	7,58	8,24	8,29
D_{90} (μm)	29,66	40,16	37,63

Fonte: Autores

A análise termogravimétrica (modelo SDT Q600 - TA Instruments) foi realizada em atmosfera de N_2 com um fluxo de 100 mL.min⁻¹ e uma taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹ para determinar o teor de $CaCO_3$ nos materiais estudados. Os resultados obtidos pelo método tangencial indicaram teores de 93,54% para o RC, 85,61% para o RM e 77,98% para o calcário, evidenciando uma ordem decrescente de teor de carbonato de cálcio: RC > RM > calcário. A caracterização química (modelo EDX 720 - Shimadzu) revelou que o principal constituinte foi o CaO, com uma média de 52,20%, enquanto a elevada perda ao fogo confirmou a presença de $CaCO_3$, conforme apresentado na Tabela 1. A análise mineralógica (D2 Phaser – Bruker, com passo de 0,02 °/s entre 5 e 90° – 2θ) revelou a presença de calcita, dolomita e quartzo no calcário e no RM, indicando a origem sedimentar e metamórfica dessas rochas (Figura 1). Já no RC, foi observada a predominância de aragonita e quartzo.

Figura 1: Difratogramas de raios-X dos carbonatos



Fonte: Autores

2.2 TESTE R³

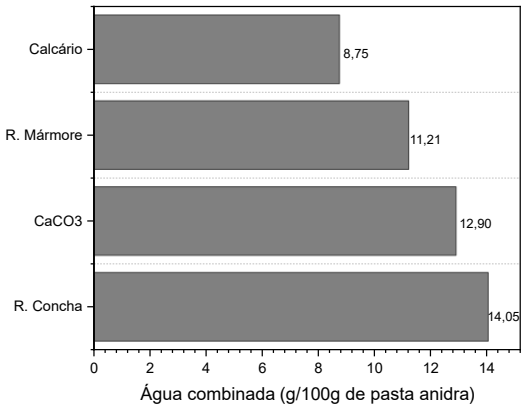
O procedimento de mistura para o teste R³, utilizando o método de quantificação do teor de água combinada, foi realizado conforme a norma ASTM C1897-20 (ASTM, 2020). Após a estabilização térmica dos materiais a 40ºC, foram misturados 10 g de argila calcinada, 30 g de $Ca(OH)_2$, 5 g de $CaCO_3$ e 54 g de solução de potássio. A quantidade de carbonato de cálcio foi substituída por calcário, resíduo de concha e resíduo de mármore, com o objetivo de simular cimentos ternários contendo esses materiais. Após a preparação das pastas, as amostras foram moldadas em recipientes herméticos e mantidas seladas a 40°C por 7 dias.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 2 apresenta os resultados do teor de água quimicamente combinada das misturas avaliadas pelo teste R³. A amostra contendo RC (14,05 g/100 g de pasta anidra) exibiu a maior reatividade, seguida por $CaCO_3$ puro (12,90 g/100 g de pasta anidra), RM (11,21 g/100 g de pasta anidra) e, por último, o calcário (8,75 g/100 g de pasta anidra). Destaca-se que a argila calcinada utilizada neste estudo, independentemente da fonte de carbonato de cálcio, apresentou boa reatividade. Esse resultado está em conformidade com estudos conduzidos na rede interlaboratorial RILEM, que analisaram 10 amostras de argilas cauliníticas com diferentes níveis de pureza, obtendo valores de água quimicamente combinada variando entre 6,8 e 14,8 g/100 g de pasta seca (Snellings *et al.*, 2018). As diferenças nos valores de reatividade podem estar associadas ao teor de carbonato de cálcio presente em cada material. No entanto, um dado inesperado foi a menor reatividade do $CaCO_3$ puro em comparação com os demais, contrariando a expectativa de que sua maior pureza resultaria em maior reatividade. Esse comportamento pode ser atribuído à maior área superficial e às características morfológicas do RC, como a presença de rugosidades observadas por Aguila-Almanza *et al.* (2022), que favorecem a interação com as fases hidratadas do cimento. Tais propriedades interfaciais influenciam a cinética de hidratação, podendo acelerá-la ou retardá-la, dependendo da forma como o material interage com

os demais componentes da matriz cimentícia. Por fim, não foi observada correlação entre o tamanho médio das partículas dos materiais carbonáticos e a reatividade medida, possivelmente devido à semelhança na granulometria dos materiais analisados.

Figura 2: Resultados do ensaio R^3



Fonte: Autores

4 CONCLUSÕES

A variação dos carbonatos resultou em diferentes níveis de reatividade da argila, sendo o RC o que apresentou o maior valor. No entanto, todas as pastas ficaram dentro da faixa de aceitação para reatividade (6,8 a 14,8 g/100 g de pasta seca), confirmando a viabilidade do uso de outros materiais ou subprodutos em substituição ao calcário. A inexistência de correlação entre a quantidade de carbonato de cálcio e a reatividade sugere que essa característica pode não ser um indicador preponderante para o ensaio R^3, já que, com o aumento da pureza, não houve incremento na reatividade. Por outro lado, variações na área superficial e nas características das superfícies dos materiais parecem influenciar a hidratação do cimento de maneira distinta. Assim, este estudo contribui para o avanço do uso de materiais residuais como substitutos de recursos minerais não renováveis, enquanto o ensaio R^3 se mostra uma ferramenta promissora para avaliar a reatividade dos MCS.

REFERÊNCIAS

ÁGUILA-ALMANZA, E. *et al.* Recuperation and characterization of calcium carbonate from residual oyster and clamshells and their incorporation into a residential finish. **Chemosphere**, v. 288, p. 132550, fev. 2022. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132550

ASTM. American Society for Testing and Materials. **C1897** - Standard test methods for measuring the reactivity of supplementary cementitious materials by isothermal calorimetry and bound water measurements. West Conshohocken: 2020. Disponível em: https://doi.org/10.1520/C1897-20

FAKHRI, R. S.; DAWOOD, E. T. Limestone powder, calcined clay and slag as quaternary blended cement used for green concrete production. **Journal of Building Engineering**, p. 107644, 30 ago. 2023. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.jobe.2023.107644

FRÍAS, M. *et al.* Advances in understanding R3 chemical reactivity in various traditional and emerging pozzolans: Chemical, mineralogical and calorimetric dimensions. **Construction and Building Materials**, v. 457, p. 139474, dez. 2024. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2024.139474

SHARMA, M. *et al.* Limestone calcined clay cement and concrete: A state-of-the-art review. **Cement and Concrete Research**, v. 149, p. 106564, nov. 2021. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2021.106564

SNELLINGS, R. *et al.* RILEM TC-238 SCM recommendation on hydration stoppage by solvent exchange for the study of hydrate assemblages. **Materials and Structures**, v. 51, n. 6, dez. 2018. Disponível em: https://doi.org/10.1617/s11527-018-1298-5

SNELLINGS, R.; MERTENS, G.; ELSEN, J. Supplementary cementitious materials. **Reviews in Mineralogy and Geochemistry**, 2012. Disponível em: http://dx.doi.org/10.2138/rmg.2012.74.6