AVALIAÇÃO DA REATIVIDADE DE ARGILAS CALCINADAS BRASILEIRAS UTILIZANDO O ENSAIO R³

Evaluation of the reactivity of Brazilian calcined clays using the R³

Lucas Goldenberg Py
Universidade Federal do Rio Grande do Sul | Porto Alegre, Rio Grande do Sul | lucasgpy@gmail.com

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

Ana Paula Kirchheim
Universidade Federal do Rio Grande do Sul | Porto Alegre, Rio Grande do Sul | anapaula.k@gmail.com

Resumo

Este artigo aborda a avaliação da reatividade de nove argilas calcinadas de origem brasileira por meio do ensaio R³. As argilas foram caracterizadas por análises de granulometria à laser e determinação da área superficial usando o método BET, além da determinação do teor de caulinita através da termogravimetria (TG). Em seguida, foram avaliados sistemas simplificados (pastas) contendo a argila calcinada, hidróxido de cálcio e carbonato de cálcio, com os teores de sulfato e álcalis ajustados para reproduzir as condições de pastas cimentícias durante o processo de hidratação. O calor liberado pelas pastas durante as primeiras 24 horas foi acompanho por calorimetria isotérmica. Foram identificadas correlações entre a reatividade e o teor de caulinita, bem como com o diâmetro médio das partículas. Este estudo amplia a compreensão das propriedades reativas das argilas calcinadas do Brasil, ao mesmo tempo em que valida a eficácia do ensaio R³ como uma ferramenta para avaliar a reatividade desses materiais, apresentando potenciais implicações industriais.

Palavras-chave: Argilas calcinadas; Atividade pozolânica; Caulinita; Reatividade.

ABSTRACT

This article explores the significance of the R³ test in assessing the reactivity of calcined clays in low environmental impact cements. By elucidating the underlying principles and comprehensive approach of the test, the study contributes to knowledge about alternative ways of interpreting data obtained from the assay. The analysis of the correlation between average particle diameter, kaolinite content, and total heat released in the R³ test yielded significant conclusions. Isothermal calorimetry proves to be an excellent tool for evaluating the reactivity of calcined clays; however, physical and mineralogical factors can influence the results. It is essential to combine this data with particle size distribution, specific surface area, and kaolinite content through thermogravimetry. Particle dissolution rate emerges as a pivotal factor in accumulated heat, highlighting that isolated surface area does not guarantee greater reactivity in the R³ test. Elevated surface areas can impact material reactivity in pozzolanic cements. In summary, these techniques are valuable for assessing the reactivity of calcined clays through the R³ test, but considering multiple factors is critical for accurate interpretation.

Keywords: Calcined clay; Pozzolanic activity; Kaolinite; Reactivity.

1 INTRODUÇÃO

A indústria global da construção enfrenta um desafio significativo ao atender à crescente demanda pelo desenvolvimento de infraestrutura, ao mesmo tempo em que busca reduzir seu impacto ambiental. Nesse contexto, a utilização de materiais alternativos e sustentáveis emergiu como uma promissora via para abordar tanto o esgotamento de recursos associado aos materiais tradicionais de construção quanto as crescentes emissões de carbono ligadas à produção de cimento. Uma alternativa que tem recebido considerável atenção é a incorporação de altos níveis de argilas calcinadas como um material cimentício suplementar (MCS) em substituição ao clínquer Portland na produção de cimento (DHANDAPANI *et al.*, 2021). As argilas calcinadas, obtidas através da ativação pela desidroxilação de minerais presentes em argila naturais em temperaturas que variam entre 600 e 800 °C, exibem propriedades pozolânicas que podem aprimorar o desempenho e a sustentabilidade de materiais à base de cimento (AVET; LI; SCRIVENER, 2018).

A avaliação da reatividade das argilas calcinadas é de suma importância para determinar sua adequação como um MCS eficaz. O ensaio R^3, uma metodologia recentemente desenvolvida, ganhou destaque como meio abrangente para avaliar a reatividade das argilas calcinadas. Ao contrário de métodos tradicionais que se concentram principalmente na composição química, o teste R^3 considera as características físicas, mineralógicas e químicas das argilas calcinadas, proporcionando uma compreensão mais abrangente de seu potencial de reatividade (AVET *et al.*, 2022).

As argilas cauliníticas calcinadas têm recebido considerável atenção como um SCM promissor. Através de processos de calcinação controlados, as argilas cauliníticas passam por transformações estruturais e químicas que aumentam sua atividade pozolânica. Estas possuem uma fase amorfa ou parcialmente cristalina, tornando-as capazes de reagir com hidróxido de cálcio em sistemas cimentícios para formar compostos cimentícios conhecidos como silicatos de cálcio hidratado (C-S-H) ou silicoaluminatos de cálcio hidratado (C-(A)-S-H) (COSTA *et al.*, 2022). Tais fatores contribuem para propriedades mecânicas, durabilidade e emissões de carbono reduzidas em cimentos Portland.

2 METODOLOGIA

2.1 MATERIAIS

Nove fontes de argilominerais foram utilizadas para avaliar a reatividade pelo ensaio *Rapid, Relevant and Reliabe test* - R^3. Destas, um metacaulim vendido comercialmente de alta pureza (CC1) e as demais oito amostras foram beneficiadas e calcinadas em laboratório. As amostras produzidas em laboratório são de origem brasileira, obtidas da extração de material argiloso, de origem predominantemente caulinítica, em diferentes regiões do país. A partir de sua extração em grumos e elevada umidade, as amostras foram previamente secadas em estufa a 100 °C pelo período de 48 horas, destorroadas e quarteadas para obtenção de material homogêneo e representativo. Posteriormente, foram submetidas a ativação térmica e pulverizadas.

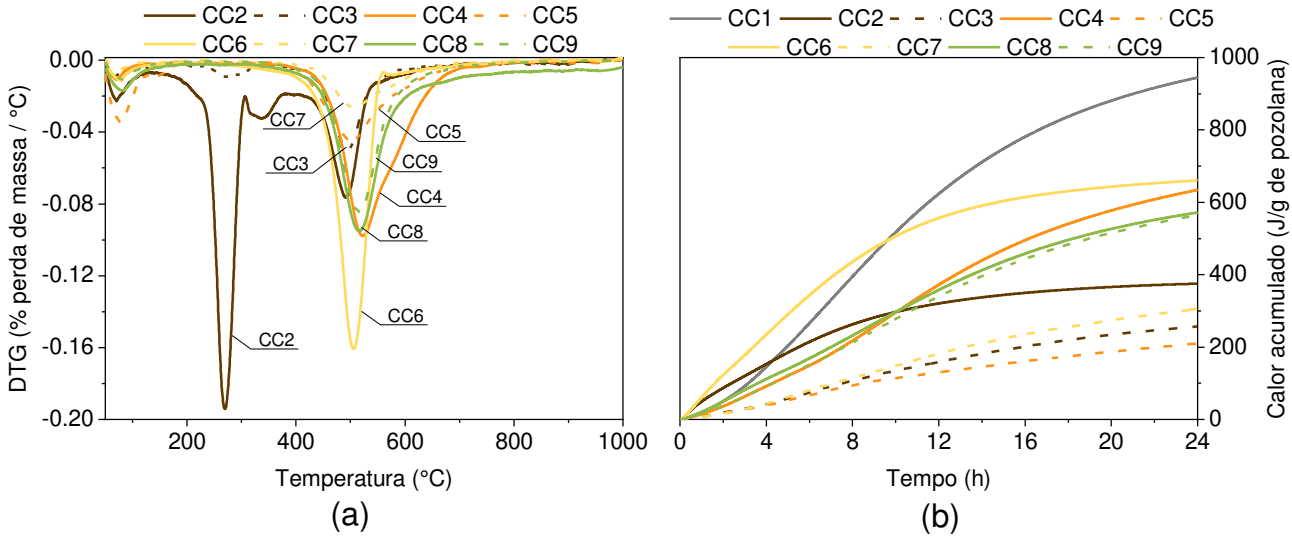
2.2 MÉTODOS

As amostras, com exceção de CC1, foram calcinadas em forno tipo mufla estática a uma faixa de temperatura que variou entre 700 e 800 ºC a fim de obter o maior percentual de caulinita convertido em metacaulinita, determinado pela perda de massa em testes piloto. A perda de massa foi avaliada entre 40 e 1000 ºC, com rampa de aquecimento de 20°C/min e, aproximadamente, 15mg de material em cadinho de cerâmica, em analisador termogravimétrico modelo TGA 2, marca Mettler Toledo. O teor de caulinita foi determinado conforme a diferença percentual da perda de massa entre as temperatura de 650 e 400 °C, multiplicando o a pela massa molar da caulinita ($M_{caulinita}/2M_{água}$), de acordo com (AVET; SCRIVENER, 2018). A determinação da reatividade pelo ensaio R^3, conforme prescrito por (AVET *et al.*, 2016), foi conduzida por calorimetria isotérmica a temperatura de 40 °C pelo período de 24 horas, em calorímetro da marca TAMair. As amostras e reagentes tiveram sua temperatura previamente estabilizada pelo período de 24 horas em estufa na temperatura de 40 °C. A fim de simular uma solução similar ao de um cimento ternário, utilizaram-se argila calcinada (11,11 g), hidróxido de cálcio (33,33 g), carbonato de cálcio (5,56 g), sulfato de potássio (1,31 g), hidróxido de potássio (0,28 g) e água deionizada (60 g). As análises de granulometria por difração à laser foram executadas em álcool isopropílico, com ultrassom de 1 min e medição de 1 min em analisador de partículas, modelo PSA2, marco Anton-Paar. Por fim, a área superficial específica foi medida em equipamento modelo Nova 1000e, da marca Quantachrome em nitrogênio líquido e gasoso 5.0.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

As curvas da diferencial de perda de massa das argilas *in natura* para determinação do percentual aproximado de caulinita e curvas de calor acumulado por calorimetria isotérmica são apresentadas na Figura 1. Na Tabela 1 podem ser visualizados os resultados obtidos a partir da determinação da perda de massa entre as faixas de 400 a 650 °C quanto ao teor de caulinita presente nas argilas.

Figura 1: (a) Diferencial de perda de massa das argilas *in natura* para determinação do teor de caulinita (b) Curvas de calor acumulado.



Fonte: Autores (2023).

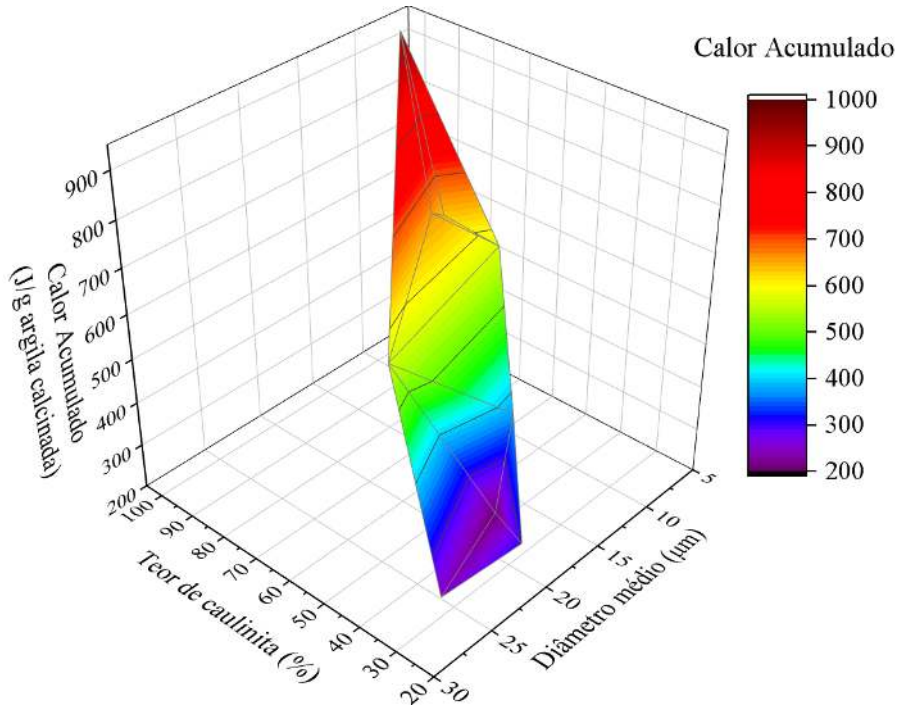
Tabela 1: Caracterização física e ensaio R³ das argilas calcinadas

	CC1	CC2	CC3	CC4	CC5	CC6	CC7	CC8	CC9
R³ 24h (J/g)	943,0	375,3	257,0	634,4	209,9	660,5	305,6	571,8	563,8
Caulinita (%)	99,0	46,1	30,0	78,8	41,9	78,2	23,8	69,0	57,6
D_{10} (µm)	1,76	0,90	3,97	1,08	1,14	0,20	1,89	0,88	2,35
D_{50} (µm)	6,02	9,50	21,4	6,60	11,7	9,00	15,1	4,44	18,1
D_{90} (µm)	14,9	33,2	52,2	24,7	40,6	25,8	48,7	21,9	46,4
$D_{médio}$ (µm)	7,66	14,2	26,1	10,0	17,2	11,4	21,1	7,89	21,8
BET (m²/g)	16,5	77,5	15,1	9,40	12,2	34,4	6,60	12,9	12,4

Fonte: Autores (2023).

A partir dos dados apresentados na Tabela 1, correlações foram obtidas através de análise de dados no software Excel e podem ser visualizadas graficamente na Figura 2. Dentre as amostras avaliadas, o teor de caulinita foi o fator predominante em relação a reatividade das argilas. Observou-se uma correlação linear entre o teor de caulinita das argilas e o calor liberado no ensaio R³ ($y = 8{,}97x + 21{,}52$, R^2 = 0,89). Consonantemente, também foi observado uma correlação linear entre o diâmetro médio das partículas da argila e o calor liberado no ensaio de R³ ($y = -25{,}69x + 893{,}5$, R^2 = 0,52). Estes resultados demonstram que quanto maior o teor de caulinita e quanto menor o diâmetro médio das partículas, maior a reatividade das argilas, conforme já observado em estudos prévios (AVET *et al.*, 2016, 2022; VLADIĆ KANCIR; SERDAR, 2022). Curiosamente, dentre as amostras avaliadas, não foi observada correlação entre a área superficial BET e o calor acumulado pelo método R³ das argilas (R^2 = 0.00). Vale ressaltar que a elevada área superficial de CC2 é resultante de sua composição mineral pela presença de gibbsita e hematita que após as transformações térmicas sofrem nano poros em sua morfologia.

Figura 2: Gráfico de correlação 3D: calor acumulado (X) teor de caulinita (Y) diâmetro médio de partículas (Z).



Fonte: Autores (2023).

4 CONCLUSÕES

A partir da correlação entre o diâmetro médio de partículas, teor de caulinita e calor acumulado no ensaio de R^3 obtiveram-se as seguintes conclusões. O teor de caulinita e o diâmetro médio das partículas estão intimamente ligados à reatividade das argilas cauliníticas calcinadas. Enquanto o teor de caulinita demonstrou uma forte correlação direta com o calor liberado no ensaio R^3, o tamanho das partículas apresentou uma correlação inversa. A falta de correlação significativa entre a área superficial BET e a reatividade sugere que essa característica pode não ser um indicador determinante para o ensaio R3. Contudo, esta propriedade está intimamente ligada ao processo de hidratação do cimento, sobretudo a cinética de hidratação. Vale ressaltar que a técnica R^3 avalia a liberação de calor de uma reação entre as pozolanas e os reagentes e não a atividade pozolânica ligada ao consumo de hidróxido de cálcio. De modo geral, o ensaio de reatividade das argilas por R^3 mostrou-se um ensaio simples e rápido, muito útil para tomadas de decisão na indústria.

REFERÊNCIAS

AVET, F. *et al.* Development of a new rapid, relevant and reliable (R3) test method to evaluate the pozzolanic reactivity of calcined kaolinitic clays. **Cement and Concrete Research**, *[S. l.]*, v. 85, p. 1–11, 2016. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2016.02.015

AVET, F. *et al.* Report of RILEM TC 267-TRM phase 2: optimization and testing of the robustness of the R3 reactivity tests for supplementary cementitious materials. **Materials and Structures**, *[S. l.]*, v. 55, n. 3, p. 92, 2022. Disponível em: https://doi.org/10.1617/s11527-022-01928-6

AVET, F.; LI, X.; SCRIVENER, K. Determination of the amount of reacted metakaolin in calcined clay blends. **Cement and Concrete Research**, *[S. l.]*, v. 106, p. 40–48, 2018. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.01.009

AVET, F.; SCRIVENER, K. Investigation of the calcined kaolinite content on the hydration of Limestone Calcined Clay Cement (LC3). **Cement and Concrete Research**, *[S. l.]*, v. 107, n. August 2017, p. 124–135, 2018. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.02.016

COSTA, T. *et al.* Ternary cements produced with non-calcined clay , limestone , and Portland clinker. **Journal of Building Engineering**, *[S. l.]*, v. 45, n. September 2021, p. 103437, 2022. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.jobe.2021.103437

DHANDAPANI, Y. *et al.* Towards ternary binders involving limestone additions — A review. **Cement and Concrete Research**, *[S. l.]*, v. 143, n. April 2020, p. 106396, 2021. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2021.106396

VLADIĆ KANCIR, I.; SERDAR, M. Contribution to Understanding of Synergy between Red Mud and Common Supplementary Cementitious Materials. **Materials**, *[S. l.]*, v. 15, n. 5, 2022. Disponível em: https://doi.org/10.3390/ma15051968