Influência das propriedades físico-químicas na reatividade de argilas calcinadas.

Influence of physico-chemical properties on the reactivity of calcined clays.

Larissa Dresch
Universidade do Estado de Santa Cataria | Joinville, Santa Catarina | Larissa_dresch@hotmail.com

Gabriel Comerlato Costa
Universidade do Estado de Santa Catarina | Joinville, Santa Catarina | Comerlatogabriel@gmail.com

Caroline Raquel Bender
Universidade Federal de Santa Maria | Santa Maria, Rio Grande do Sul | Carolinerbender@gmail.com

Erich David Rodriguez Martinez
Universidade Federal de Santa Maria | Santa Maria, Rio Grande do Sul | Erich.rodriguez@ufsm.br

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

Paulo Ricardo de Matos
Universidade do Estado de Santa Cataria | Joinville, Santa Catarina | Paulo.matos@udesc.br

Resumo

Este estudo avaliou a influência das características químicas e físicas de três argilas calcinadas (CC47, CC80 e CC98, respectivamente com 47, 80 e 98% caulinita) em suas reatividades como materiais cimentícios suplementares (MCS). Foram realizados ensaios R³ e difração de raios X (DRX) em sistemas livres de clínquer, além de espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) e infravermelho (FTIR) para caracterizar as argilas. Os resultados indicam que as argilas CC47 e CC80 possuem reatividades similares apesar do maior teor de caulinita e área superficial na segunda argila; o menor teor de caulinita na CC47 foi compensado pela maior presença de alumínio em sítios pentaédricos ($Al^{[V]}$), mais solúvel. A liberação de calor no teste R³ mostrou forte correlação linear ($R^2 = 0,93$) com a quantidade de etringita e fases AFm (hemicarbonato e monocarbonato) medidos por DRX. De modo geral, foi observado que não apenas o teor de caulinita, mas também as propriedades estruturais das argilas influenciam diretamente na reatividade do material.

Palavras-chave: Argilas calcinadas; RMN RAM; DRX; R³; Reatividade.

ABSTRACT

This study evaluated the influence of the chemical and physical characteristics of three calcined clays (CC47, CC80, and CC98, with 47, 80, and 98% kaolinite, respectively) on their reactivity as supplementary cementitious materials (SCMs). R³ tests and X-ray diffraction (XRD) were performed on clinker-free systems, along with nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy and infrared (FTIR) analysis to characterize the clays. The results indicate that CC47 and CC80 clays exhibit similar reactivity despite the higher kaolinite content and surface area of the latter; the lower kaolinite content in CC47 was compensated by a higher presence of aluminum in penta-coordinated sites ($Al^{[V]}$), which is more soluble. Heat release in the R³ test showed a strong linear correlation ($R^2 = 0.93$) with the amount of ettringite and AFm phases (hemicarbonate and monocarbonate) measured by XRD. Overall, it was observed that not only the kaolinite content but also the structural properties of the clays directly influence the material's reactivity.

Keywords: Calcined clays; NMR MAS; XRD; R³; Reactivity.

1 INTRODUÇÃO

Com a busca mundial pelas reduções nas emissões de CO_2 com foco na indústria do cimento, estudos apontam a utilização de materiais cimentícios suplementares (MCS) como possível solução para essa diminuição (Overmann; Vollpracht; Matschei, 2024). As argilas, além de utilizadas como MCS, podem ser

aplicadas em cimentos à base de calcário e argilas calcinadas (LC³) (Sharma *et al.*, 2021). Existem grandes reservas mundiais de argilas, contudo esses materiais possuem muita variabilidade de características químicas e físicas (Overmann; Vollpracht; Matschei, 2024). Estudos mostram que as argilas calcinadas possuem uma faixa de teor de caulinita mais recomendado para o uso, sendo de 40 a 70%, pois acima destes valores os benefícios adicionais pelo aumento do teor de caulinita não são proporcionais, podendo tornar o material economicamente inviável (Scrivener *et al.*, 2018). Entretanto, o teor de caulinita não é o único fator que influência na reatividade do material; a área superficial também desempenha um papel importante na reatividade (Avet *et al.*, 2016). A avaliação da reatividade de potenciais pozolanas a serem utilizadas torna-se importante para a previsibilidade do desempenho do material. Nesse contexto, este trabalho avaliou três diferentes tipos de argilas calcinadas, realizando diferentes ensaios a fim de verificar nesses materiais as correlações entre os ensaios, bem como a influência dos sítios de Al nas argilas.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 MATERIAIS

Foram preparados sistemas livres de clínquer, correspondendo às pastas utilizadas no ensaio R³ (ASTM C1897, 2020), utilizando três argilas calcinadas com diferentes teores de caulinita (aqui denominadas CC47, CC80 e CC98, de acordo com seu respectivo teor de caulinita). Duas destas argilas foram recebidas brutas e posteriormente calcinadas em forno elétrico a 750ºC por 1 hora. A terceira (CC98) se trata de um material comercial que já foi adquirida calcinada, denominada comercialmente como MetaMax (BASF). Os teores de caulinita da CC47 e CC80 foram determinados através de análises termogravimétricas por meio da perda de massa das amostras entre 400°C e 600°C (Avet *et al.*, 2016). O teor de caulinita da CC98 foi estimado com base no teor de metacaulim amorfo (Snellings; Salze; Scrivener, 2014) determinado por DRX-Rietveld (97,6% em peso). Foram utilizados para compor esses sistemas, em conjunto com as argilas (CC), hidróxido de cálcio ($Ca(OH)_2$) e carbonato de cálcio ($CaCO_3$), ambos de grau analítico e solução de potássio (CC:$Ca(OH)_2$:$CaCO_3$:Solução), nas proporções de (1:3,01:0,50:5,42). A solução de potássio foi preparada dissolvendo 4,00 g de hidróxido de potássio e 20,00 g de sulfato de potássio em 1,00 L de água conforme ASTM, 2020. A composição química das argilas pode ser verificada na Tabela 1. Quanto as propriedades físicas, as argilas possuem D_{v50} respectivamente 5,0, 7,9 e 15,4 µm e BET SSA 1,18, 13,77 e 14,30 m²/g.

Tabela 1: Composição química das argilas.

Composto	CC98	CC80	CC47
SiO_2	54,8	55,9	72,1
Al_2O_3	42,5	40,1	21,8
Fe_2O_3	0,50	0,9	1,8
CaO	0,20	1,3	0
K_2O	0,20	0,5	0,9
Na_2O	0,40	0,1	0,2
MgO	0	0,3	0,3
SO_3	0,10	0	0
TiO_2	1,2	0,1	0,9
P_2O_5	0,1	0	0,1
SrO	0	0	0

2.2 MÉTODOS

Foram realizadas misturas livres de clínquer nas proporções descritas pela própria ASTM, 2020 para os ensaios de calorimetria. Para as análises, foram preparadas as amostras livres de clínquer, nas proporções citadas no capítulo de materiais. Essas foram colocadas em moldes plásticos cilíndricos de 11 mm de diâmetro x 22 mm de altura. Nas idades de 1, 3 e 7 dias foram extraídas fatias de ~2 mm, utilizando uma cortadora de precisão e isopropanol como agente de resfriamento. Estas fatias frescas foram utilizadas nas medições de DRX e não sofreram interrupção da hidratação. As medições de DRX foram realizadas *in-situ* (em pastas frescas) utilizando um difratômetro D6 Phaser (Bruker) no modo de reflexão, operando com radiação $CuK\alpha_{1,2}$ a 40 kV e 15 mA. Para as medições *in-situ*, foi utilizado um intervalo de varredura de 7-65° 2θ e um passo de 0,022° 2θ, com um tempo total de varredura de aproximadamente 14 minutos por amostra. Para a quantificação de etringita, foi utilizado o mesmo equipamento de DRX através do método de identificação e quantificação das fases com as fatias frescas nas idades já especificadas (de Matos *et al.*, 2022). Para as análises de ressonância magnética nuclear com rotação em ângulo mágico (RMN RAM) foram realizadas em um equipamento Bruker Avance III 600 (14,09 T) na frequência de Larmor de 156,375 para

^{27}Al. Os espectros foram adquiridos em uma sonda de 4,0 mm, com rotores de zircônia de 4 mm girando a 10 kHz. Foi utilizada uma sequência de pulso único, e os pulsos de 90º foram ajustados para 5,0 µs com tempos de espera de 1,0 s. As medições de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas em um espectrômetro Bruker Vertex 70, utilizando reflectância total atenuada. O ar ambiente foi utilizado como fundo, e as amostras foram analisadas por meio de 256 varreduras.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 (a-c) apresenta os espectros de RMN de ^{27}Al das argilas calcinadas. A CC47 mostrou um teor de $Al^{[V]}$ maior do que CC80 e CC98. Investigações anteriores demonstraram que o sítio pentaédrico de alumínio ($A^{[V]}$) é liberado preferencialmente durante a dissolução, sendo diretamente ligado à reatividade da metacaulim (Garg; Skibsted, 2019; Zunino; Scrivener, 2024). Esses resultados sugerem que, embora CC47 tenha a menor quantidade de caulinita entre as amostras, seu alumínio está disponível em uma forma mais reativa. O teor de $Al^{[V]}$ medido na CC80 pode estar relacionado à formação da fase espinélio, que ocorre quando as argilas são “supercalcinadas”. Nesses casos, há uma redução no teor de $Al^{[V]}$ que diminui a reatividade do material. Essa fase se forma geralmente, entre 700ºC e 1000ºC (Zunino; Scrivener, 2024), dependendo de diversos fatores como massa da amostra, distribuição de tamanho das partículas e taxa de aquecimento.

A Figura 1 (d) mostra a faixa selecionada dos espectros de FTIR das argilas calcinadas. Todas as amostras mostraram uma banda intensa em 1035-1070 cm^{-1} associada à vibração de alongamento de Si–O–(T), onde T é Al ou Si. Bandas em 795, 777, 692, 394 e 372 cm^{-1} foram observadas na CC47, que estão associadas à vibração de alongamento da ligação Si–O–(Si) do quartzo.CC80 e CC98 mostraram uma banda em ~802 cm^{-1} atribuída às vibrações da rede Al–O dos grupos tetraédricos AlO_4; esta banda não foi observada na CC47, embora $Al^{[IV]}$ tenha sido detectado em teores comparáveis em todas as amostras na ^{27}Al RMN. Por sua vez, bandas em 517 e 557 cm^{-1} foram observadas na CC47, associadas à presença de grupos octaédricos AlO_6, em linha com a maior presença de $Al^{[VI]}$ revelada na ^{27}Al RMN. Além disso, nenhuma banda característica da ligação Al–OH (em 860-950 cm^{-1}) foi observada, indicando a desidroxilação completa. Finalmente, a banda em 435-450 cm^{-1} observada em todas as amostras está associada à ligação Si–O–(Si).

Figura 1: Espectros de ^{27}Al RMN das argilas calcinadas em (a-c); Faixa selecionada dos espectros FTIR das argilas calcinadas em (d). Notas: *(i)* (T) representa Al ou Si; *(ii)* "*" corresponde às ligações de quartzo.

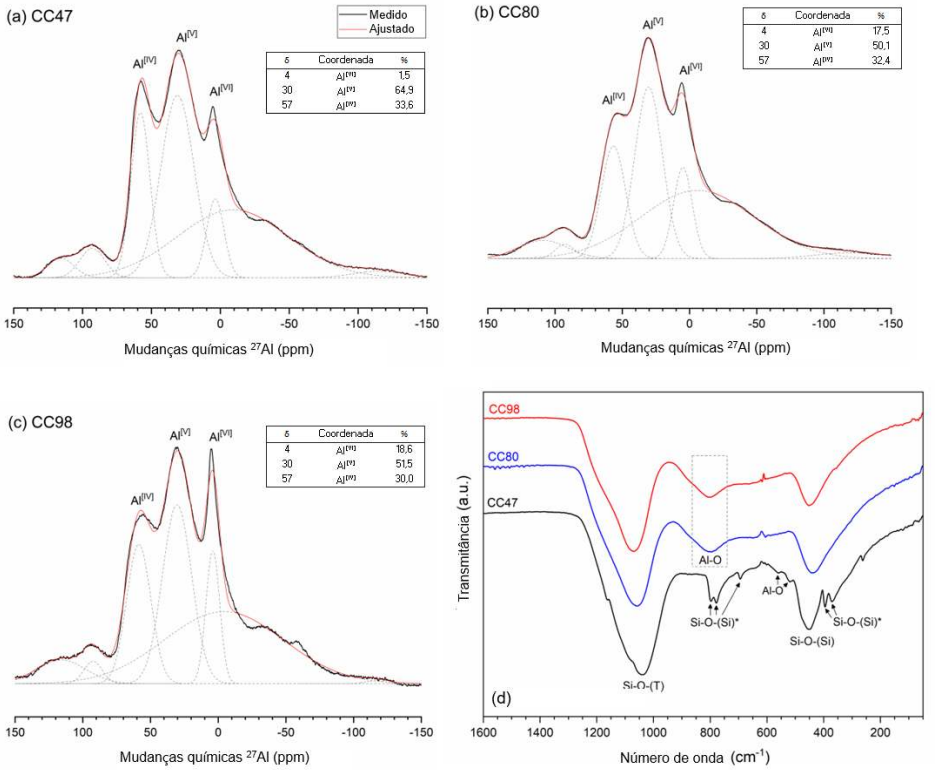
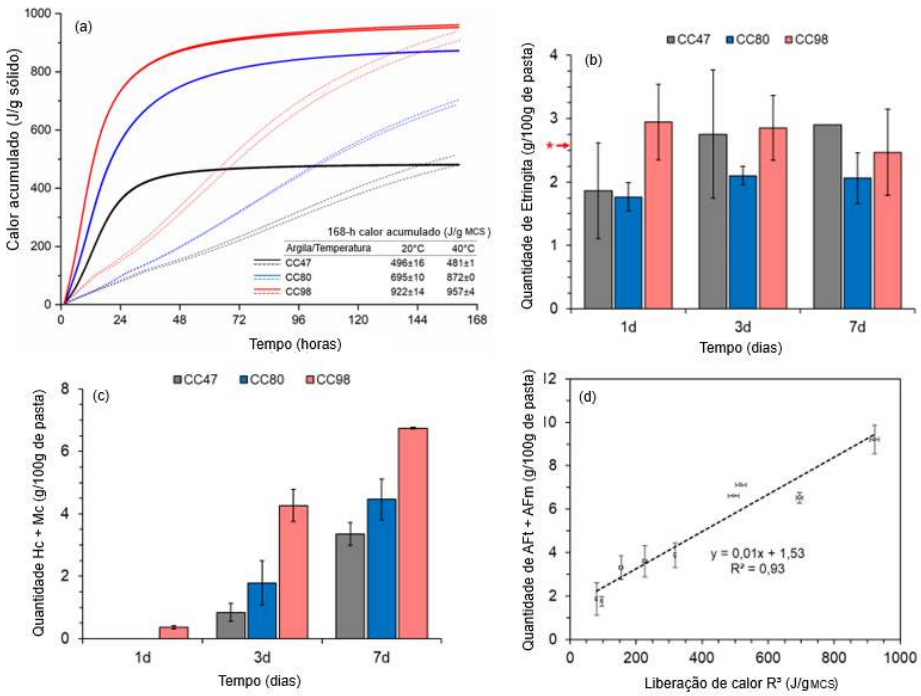


Figura 2: (a) Curvas de liberação de calor no teste R³ a 20°C (linhas tracejadas) e 40°C (linhas contínuas) (n = 2); (b) Teor de etringita (AFt); (c) Teor de Hemicarbonato (Hc) + Monocarbonato (Mc); (d) Correlação entre o teor de AFt + AFm e a liberação de calor de 20°C-R³ na idade correspondente. Notas: (i) * corresponde ao teor máximo de etringita esperado do balanço de massa (ou seja, 2,56% em massa); (ii) as barras de erro correspondem ao desvio padrão (n = 2).



A Figura 2 (a) mostra o calor liberado no ensaio R³ à 20 e 40°C para as três argilas calcinadas. É possível observar que no ensaio à 20ºC, as CC47 e CC80 tiveram liberação de calor de forma parecida até 24 horas, se distanciando com o passar do tempo. Comparados os resultados dos ensaios à 20ºC e 40ºC, as argilas CC47 e CC98 obtiveram resultados similares em ambas as temperaturas (ou seja, 496 ± 15 J/g MCS e 922 ± 35 J/g MCS, respectivamente). Na CC80, foi possível verificar uma diferença entre o ensaio à 20ºC e 40ºC

(695 ± 177 J/g MCS, respectivamente). A Figura 2 (b-c) apresenta os teores de etringita (AFt) e AFm nas pastas utilizadas no R³ em 1, 3 e 7 dias de hidratação, com temperatura de 21±2°C. No primeiro dia, apenas a CC98 atingiu o máximo valor teórico de etringita, e também apresentou a presença de AFm (hemicarbonato). Quando comparadas as fases, houve uma semelhança entre a CC47 e CC80 com um dia. Nos resultados aos três dias, o teor de etringita se estabilizou e o teor de AFm apresentou tendências de aumento progressivo com o aumento do teor de caulinita. O teor de AFm entre a CC47 e CC80 apresentou diferenças na ordem de 1% em massa (respectivamente, 0,8 e 1,8% em massa, em 3 dias e 3,3 e 4,3% em massa, em 7 dias), o que pode não ser significativo considerando a variabilidade do ensaio e a incerteza adicional envolvida na quantificação de AFm por DRX devido à sua reduzida cristalinidade. A Figura 2 (d) apresenta a correlação entre o calor acumulado no ensaio R³ a 20°C e a quantidade de AFt + AFm das amostras, é possível observar uma correlação forte entre as variáveis (R^2 = 0,93).

4 CONCLUSÃO

Este estudo avaliou a influência das propriedades físico-químicas na reatividade de três argilas calcinadas. A liberação de calor no ensaio R³ e a análise quantitativa de fases por DRX mostraram que as argilas CC47 e CC80 apresentaram reatividade semelhante até 24 horas. A menor quantidade de caulinita da CC47 aparentemente foi compensada pela maior disponibilidade de $Al^{[V]}$ observada na RMN. Adicionalmente, foram observadas diferenças no calor total liberado após 7 dias no ensaio R³ à 20 e 40°C para a argila CC80, enquanto estas diferenças não foram observadas para as demais argilas, sugerindo uma menor solubilidade da argila com 80% caulinita à temperatura ambiente. As argilas CC47 e CC80 foram calcinadas a mesma temperatura (750ºC), contudo em diferentes equipamentos, o que pode resultar em comportamentos distintos. Nesse sentido, a diferença nos teores de $Al^{[V]}$ entre CC47 e CC80 pode estar associada a uma ocorrência (parcial) de espinélios de alumínio na argila calcinada. Pode-se concluir que a reatividade das argilas calcinadas não é adequadamente prevista apenas considerando o teor de caulinita do material.

5 AGRADECIMENTOS

APK e PRM reconhecem o apoio financeiro do CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico do Brasil) Processo: 405537/2022-0. Os autores também agradecem à Circlua S.A. pelo fornecimento de materiais e as instituições de ensino, Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC-CCT), Universidade Federal do Rio Grande do Sul e Universidade Federal de Santa Maria pelos equipamentos laboratoriais fornecidos.

REFERÊNCIAS

ASTM. ASTM C1897-20: Standard Test Methods for Measuring the Reactivity of Supplementary Cementitious Materials by Isothermal Calorimetry and Bound Water Measurements. West Conshohocken, PA, 1 Jun. 2020. DOI 10.1520/C1897-20. Available at: http://www.astm.org/cgi-bin/resolver.cgi?C1897-20.

AVET, François; SNELLINGS, Ruben; ALUJAS DIAZ, Adrian; BEN HAHA, Mohsen; SCRIVENER, Karen. Development of a new rapid, relevant and reliable (R3) test method to evaluate the pozzolanic reactivity of calcined kaolinitic clays. **Cement and Concrete Research**, vol. 85, p. 1–11, 1 Jul. 2016. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2016.02.015.

DE MATOS, Paulo R.; ANDRADE NETO, José S.; JANSEN, Daniel; DE LA TORRE, Angeles G.; KIRCHHEIM, Ana Paula; CAMPOS, Carlos E.M. In-situ laboratory X-ray diffraction applied to assess cement hydration. **Cement and Concrete Research**, vol. 162, 1 Dec. 2022. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2022.106988.

GARG, Nishant; SKIBSTED, Jørgen. Dissolution kinetics of calcined kaolinite and montmorillonite in alkaline conditions: Evidence for reactive Al(V) sites. **Journal of the American Ceramic Society**, vol. 102, no. 12, p. 7720–7734, 1 Dec. 2019. https://doi.org/10.1111/jace.16663.

OVERMANN, Steffen; VOLLPRACHT, Anya; MATSCHEI, Thomas. Reactivity of Calcined Clays as SCM—A Review. **Materials**, vol. 17, no. 2, 1 Jan. 2024. https://doi.org/10.3390/ma17020312.

SCRIVENER, Karen; MARTIRENA, Fernando; BISHNOI, Shashank; MAITY, Soumen. Calcined clay limestone cements (LC3). **Cement and Concrete Research**, vol. 114, p. 49–56, 1 Dec. 2018. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.08.017.

SHARMA, Meenakshi; BISHNOI, Shashank; MARTIRENA, Fernando; SCRIVENER, Karen. Limestone calcined clay cement and concrete: A state-of-the-art review. **Cement and Concrete Research**, vol. 149, 1 Nov. 2021. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2021.106564.

SNELLINGS, R.; SALZE, A.; SCRIVENER, K. L. Use of X-ray diffraction to quantify amorphous supplementary cementitious materials in anhydrous and hydrated blended cements. **Cement and Concrete Research**, vol. 64, p. 89–98, 2014. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2014.06.011.

ZUNINO, Franco; SCRIVENER, Karen. Reactivity of kaolinitic clays calcined in the 650 °C–1050 °C temperature range: Towards a robust assessment of overcalcination. **Cement and Concrete Composites**, vol. 146, 1 Feb. 2024. https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2023.105380.