

Estudo da viabilidade do uso de argilas calcinadas, como metacaulim de alta reatividade (MCAR)

Paulo Sérgio Lima Souza¹

Universidade Federal do Pará – Belém - Brasil

Denise C.C. Dal Molin²

Universidade Federal do Rio Grande do Sul - Porto Alegre - Brasil

RESUMO

O presente trabalho apresenta a viabilidade técnica do uso de argilas, na forma de metacaulim de alta reatividade, como pozolana para o concreto. Foram empregados dois tipos de argilas: a caulínica e o rejeito do caulim utilizado pela indústria do papel. Neste segundo tipo, além das possíveis vantagens técnicas, tem-se ainda o caráter ecológico do uso de um rejeito que tem proporcionado uma grande agressão ao meio ambiente. Num primeiro momento efetuou-se o processo de caracterização química e mineralógica dos dois tipos de argilas. Após esta caracterização, realizou-se a calcinação e a moagem, tendo nestes processos o objetivo principal de proporcionar ao material uma alta reatividade. Finalizado o processo de moagem, realizou-se na argila caulínica e no rejeito, o ensaio de atividade pozolânica com o cimento Portland e com a cal. Os resultados evidenciaram um baixo desempenho da argila caulínica e um excelente desempenho do rejeito industrial. O mau desempenho da argila caulínica deveu-se à falta de homogeneidade no processo de calcinação, haja vista que o material já foi obtido após a calcinação, bem como à pouca eficiência dos processos de moagem empregados.

Palavras-chave: metacaulim de alta reatividade, rejeito industrial, atividade pozolânica, argila calcinada.

1. INTRODUÇÃO

Apesar dos estudos com relação ao metacaulim no concreto serem recentes, o seu emprego como material pozolânico precede ao uso do cimento, visto que a calcinação de argilas caulínicas era a principal fonte deste tipo de material. Segundo PAPADIKIS e VENUAT (1968), os romanos utilizavam um material pozolânico proveniente da moagem de

¹ Eng^o Civil, M.Sc, prof. e pesquisador do NUHAM -UFPa. e-mail: paseliso@ufpa.br.

² Eng^a Civil, Dra., prof. e pesquisadora da UFRGS- NORIE. e-mail: dmolin@vortex.ufrgs.br

telhas e de tijolos cerâmicos em locais onde não havia a disponibilidade de tufos e cinzas vulcânicas.

Para que a argila caulínica possa desenvolver a atividade pozolânica existe a necessidade que a mesma sofra um processo de calcinação, em temperaturas entre 500°C e 800°C, e posteriormente a moagem, visando diminuição da sua granulometria. Quando o processo de moagem reduz o tamanho das partículas a valores inferiores a 5µm, constata-se uma excelente atividade pozolânica, sendo denominado por alguns autores como metacaulim de alta reatividade. Esta capacidade pozolânica faz com que este material possa substituir parte do cimento no concreto com o objetivo de aumentar a sua durabilidade e a sua resistência.

Contudo, a produção do MCAR pode apresentar problemas devido ao tratamento térmico e ao processo de moagem, haja vista que geralmente este material tende a apresentar valores bem variados decorrentes da natureza e da finura da argila empregada. Em função desta variabilidade, os fatores relacionados à calcinação, como temperatura e tempo de queima, e os fatores relacionados à moagem, como tempo e tipo de moinho, passam a ter uma grande importância, visando a garantia da pozolanicidade das argilas, quando calcinadas a baixas temperaturas. Desse modo, o objetivo principal deste trabalho é investigar o comportamento pozolânico de dois tipos de argilas caulínicas.

2. PROGRAMA EXPERIMENTAL

2.1. Materiais

Dois tipos de argilas caulínicas foram utilizados neste trabalho. A primeira, denominada como tipo I, é usada como pozolana, na fabricação do cimento, por uma fábrica localizada no estado do Pará, sendo obtida para este trabalho, após o processo de calcinação e antes da sua moagem. O outro tipo de argila, denominada tipo II, é um rejeito da indústria do papel, que emprega como matéria-prima o caulim. As amostras deste rejeito foram coletadas e preparadas pela indústria papeleira, sendo constituído dos seguintes passos: captação da polpa do rejeito em tanque de coleta; decantação do material sólido empregando uma solução de sulfato de alumínio; prensagem da solução decantada em filtro prensa do tipo sanfona (após esta etapa, as partículas sólidas do rejeito tomam a forma de placas espessas de 50cm x 50cm x 5cm, com uma umidade em torno de 30%); secagem das placas em estufa à temperatura de 110 °C, até que as mesmas apresentassem uma consistência rígida e, por fim, desagregação manual das placas em tamanhos menores.

2.2. Caracterização química das argilas

As características químicas e físicas dos materiais são apresentadas na tabela 1. O menor valor obtido na perda ao fogo do material tipo I é decorrente do mesmo já ter sofrido o processo de calcinação. Quanto à relação Al_2O_3/SiO_2 para os materiais utilizados, constata-se que os valores obtidos estão próximos ao valor teórico (0,85), descrito por GRIM (1962), para a célula unitária da caulinita, evidenciando a predominância deste argilomineral nos materiais investigados.

Tabela 1- Características químicas e físicas dos materiais.

Características	Determinações	Argila tipo I	Argila tipo II
Químicas	Óxido de silício (SiO ₂)	46,00 %	42,19 %
	Óxido de alumínio (Al ₂ O ₃)	40,00 %	39,24 %
	Óxido de ferro (Fe ₂ O ₃)	1,30 %	1,88 %
	Óxido de cálcio (CaO)	0,77 %	0,02 %
	Óxido de sódio (Na ₂ O)	0,13 %	0,02 %
	Óxido de magnésio (MgO)	-	0,20 %
	Óxido de Titânio (TiO ₂)	2,51 %	1,49 %
	Óxido de potássio (K ₂ O)	-	0,02 %
	Óxido de fósforo (P ₂ O ₅)	0,10 %	0,21 %
	Óxido de enxofre (SO ₃)	0,02 %	-
	Perda ao fogo	9,6 %	14,80 %
	Al ₂ O ₃ / SiO ₂	0,87	0,93
Físicas	Massa específica	2,52 g/cm ³	2,40 g/cm ³
	Diâmetro médio	-	1,85 μm
	Superfície específica	-	17.510 m ² /kg

Os valores de diâmetro médio e de superfície específica do material tipo I não foram obtidos devido à grande variação no tamanho das partículas, chegando-se a obter partículas com 5 cm de diâmetro. A variação granulométrica é decorrente da aglomeração da argila caulinitica durante o processo de calcinação.

2.3. Tratamento térmico nas argilas

Como descrito anteriormente, a argila tipo I foi obtida após o processo de calcinação, assim sendo, neste material, esta etapa da produção do metacaulim de alta reatividade foi suprimida. Na figura 1 é apresentada a difração de raios-x do material tipo I, onde se observa a presença predominante de um único tipo de argilomineral, a caulinita, sendo que pela pequena intensidade do halo de amorficidade, constata-se que a mesma ainda apresenta fases cristalinas. Este resultado, aliado ao alto valor de perda ao fogo residual observado na tabela 1, pode ser resultado de uma possível falta de homogeneidade do processo de calcinação, o que evidentemente pode resultar em prejuízo da sua atividade pozolânica.

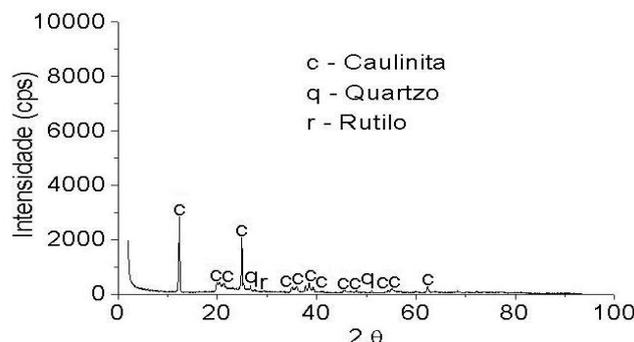


Figura 1- Difração de raios-x da argila caulinitica tipo I.

Com relação a material tipo II, devido ao fato do mesmo encontrar-se na forma de pequenos torrões, partiu-se primeiramente para o seu destorroamento, através de um moinho

de rolos. Este processo teve como principal objetivo transformá-lo em pó, visando tornar o processo de calcinação mais homogêneo entre as partículas.

Com o destorroamento concluído, realizou-se a calcinação do material através de choque térmico. Assim sendo, utilizou-se a temperatura de calcinação de 750°C e cadinhos com capacidade para aproximadamente 230 gramas de material. A adoção da temperatura de calcinação teve como base a bibliografia existente sobre o assunto e o trabalho realizado por BARATA (1998) com este mesmo rejeito industrial.

Antes de se iniciar a calcinação, fez-se um estudo preliminar, visando verificar o tempo ótimo para o desenvolvimento deste processo, com a quantidade de material empregada. Neste estudo adotaram-se três tempos de calcinação, 30, 45 e 60 minutos, onde se constatou, através da difração de raios-x, que o tempo de 60 minutos proporcionou os melhores resultados no que se refere à amorficidade do material, conforme mostrado na figura 2. Com relação à perda ao fogo residual do material calcinado, como era esperado, teve-se um menor valor também com o tempo de calcinação de 60 minutos. Em todas as difrações de raios-x, observou-se novamente a predominância do argilomineral caulinita.

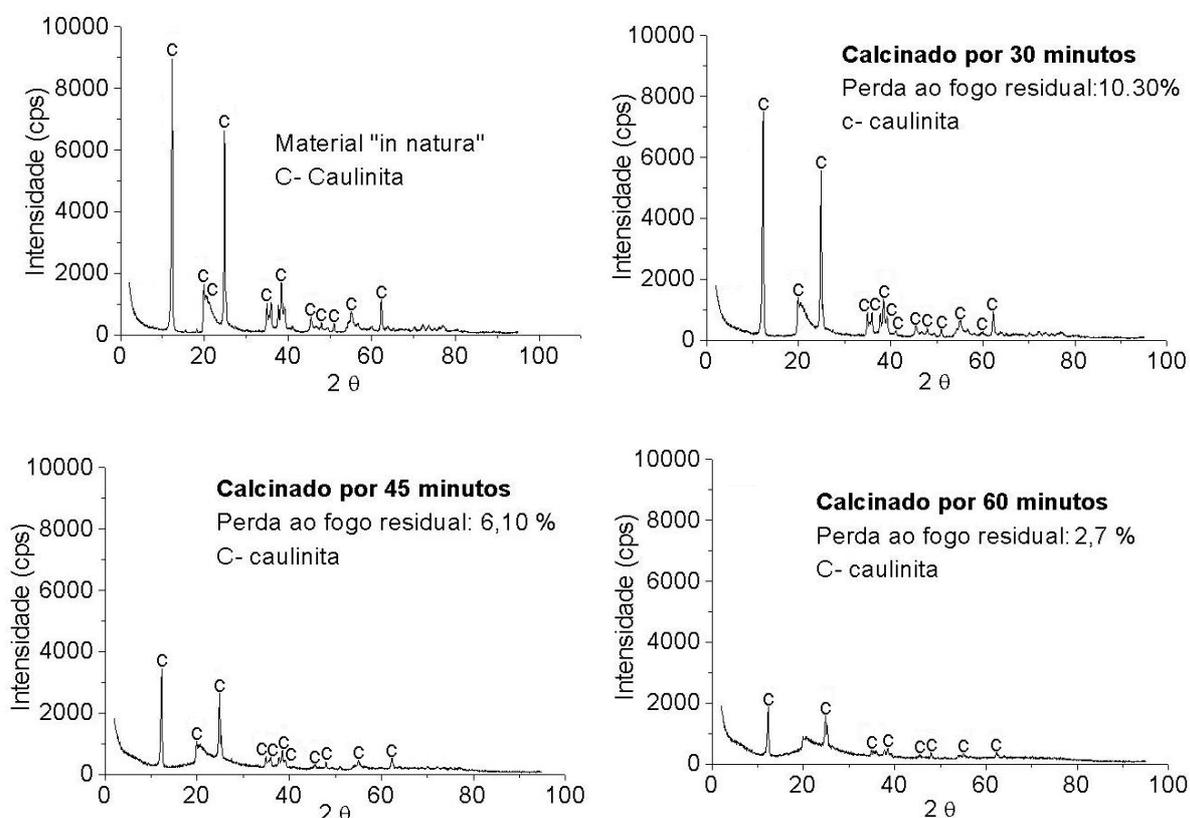


Figura 2- Difração de raios-x da argila caulinitica tipo II, após diferentes tempos de calcinação.

Para ratificar o resultado do processo de calcinação, bem como verificar se o tempo de calcinação de 60 minutos não provocou uma recristalização da estrutura interna, foram realizados os ensaios de termogravimetria (TG) e de análise termodiferencial (ATD). Os resultados deste ensaio estão colocados na figura 3. Numa comparação entre os resultados obtidos antes e depois da calcinação por 60 minutos, constata-se o pico da reação endotérmica foi praticamente extinto, evidenciando novamente a eficiência do processo de calcinação, ou seja, a mudança de fase do material. Quanto ao pico da reação exotérmica, este manteve-se inalterado nas duas situações, demonstrando que não houve, durante a calcinação, o processo

de recristalização do material, que poderia provocar a diminuição da sua atividade pozolânica. Os resultados da curva TG apresentaram pequenas variações no que se refere à perda de massa, em relação aos resultados da difração de raio-x.

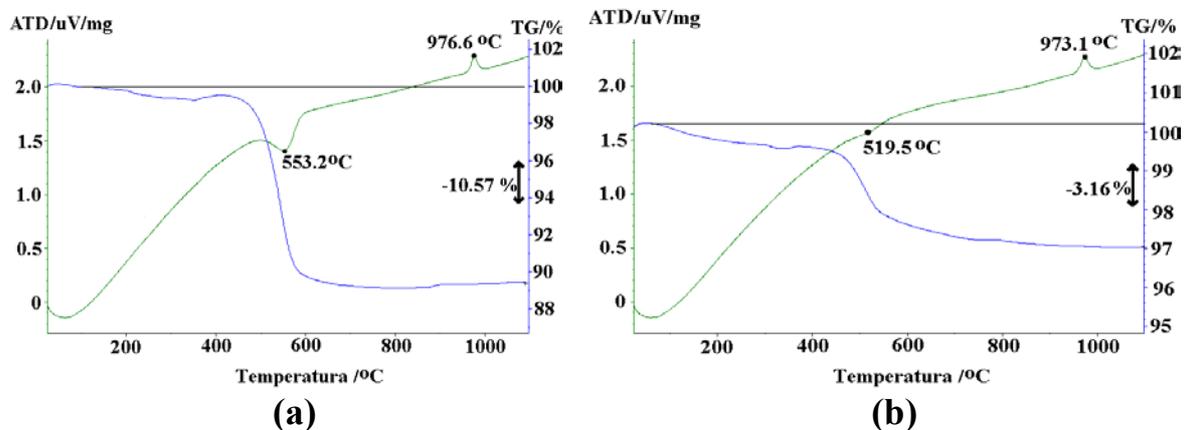


Figura 3- Curva TG e ATD do rejeito antes da calcinação (a) e depois da calcinação por 60 minutos (b). (Condições do ensaio: atmosfera de nitrogênio, taxa de aquecimento de 10 °C/min, temperatura máxima de 1100 °C).

2.4. Moagem do material resultante da calcinação

Esta etapa, que se constituiu a última para a produção do metacaulim de alta reatividade, tem o objetivo principal de proporcionar um diâmetro médio em torno de 3 μm , que segundo a bibliografia existente (CALDARONE et al., 1994; CALDARONE e GRUBER, 1995; ZHANG e MALHOTRA, 1995), é a grande diferença entre o metacaulim e o metacaulim de alta reatividade. No caso da argila tipo I, mesmo após a constatação de possíveis deficiências no processo de calcinação, partiu-se para a execução desta etapa, adotando-se, numa primeira tentativa, a moagem em moinhos de bola em diferentes tempos, contudo, em nenhum deles, foi obtida uma granulometria que proporcionasse ao metacaulim uma alta reatividade.

Visando uma melhor eficiência da moagem, adotou-se o pré-peneiramento do material na peneira 4,8 mm, onde constatou-se novamente que este procedimento não obteve o resultado esperado, apesar de provocar ligeira melhora no material resultante do processo de moagem, em relação ao material obtido sem pré-peneiramento. Deste modo, fez-se a opção de realizar o pré-peneiramento na peneira 2,4 mm, o que também não proporcionou a obtenção dos resultados esperados, apesar de evidenciar uma ligeira melhora do material resultante da moagem, em relação aos resultados obtidos com o pré-peneiramento na peneira 4,8 mm.

Com o objetivo de solucionar a ineficiência do processo de moagem, partiu-se para a utilização de outros tipos de moinho, bem como combinações entre eles, sendo que em todas as tentativas de moagem, adotou-se como material a ser moído, o resultante do pré-peneiramento na peneira 2,4 mm. Dentre os tipos de moinhos empregados, teve-se: o moinho de bolas vertical, onde a moagem ocorre pelo caimento das bolas devido a sua rotação; o moinho de bolas horizontal, onde a moagem ocorre pela movimentação horizontal das bolas devido a sua rotação; o moinho de disco, onde a moagem ocorre pela fricção do material entre dois discos paralelos; e o moinho de molas, onde a moagem ocorre pela movimentação de duas rodas sobre o material a ser moído. Apesar das várias tentativas realizadas, não se teve sucesso na obtenção da granulometria desejada, em nenhum dos moinhos adotados.

Com a não obtenção de granulometrias dentro da faixa esperada ($\phi_{50\%} \cong 3 \mu\text{m}$), optou-se pelo peneiramento, na peneira 75 μm (n° 200), do material que apresentou os melhores

resultados, após o processo de moagem, para que se pudesse realizar os ensaios de atividade pozolânica com a cal e com o cimento Portland. Na figura 4 é apresentado um resumo das diversas tentativas visando a obtenção da granulometria desejada, onde é colocado, em cada quadro, o moinho utilizado, a peneira em que foi realizado o pré-peneiramento, o tempo de moagem, a ocasião em que foi feito o peneiramento na peneira nº 200 e o diâmetro médio ($\phi_{50\%}$) obtido com este processo.

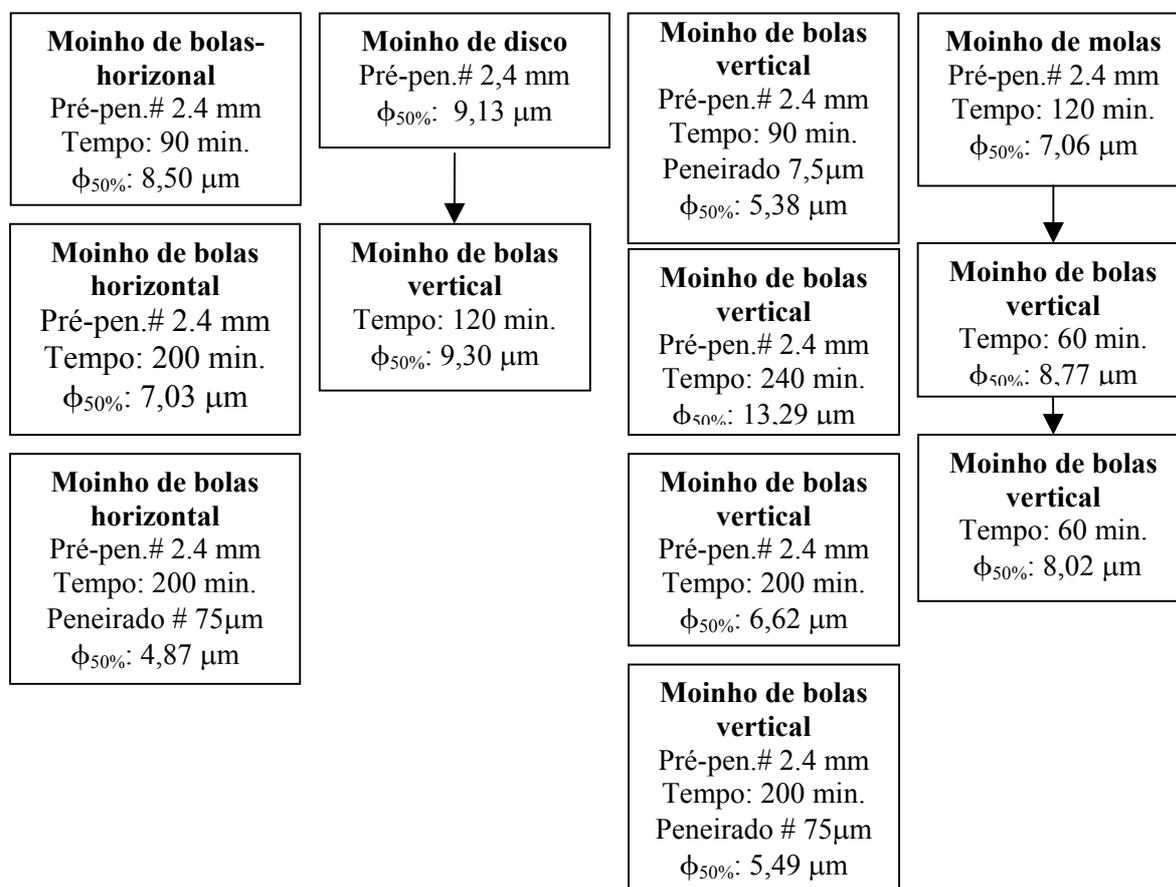


Figura 4- Apresentação, de forma esquemática, das diversas moagens executadas.

Em função dos resultados obtidos nesta etapa com a argila tipo I, definiu-se como o material para a realização do ensaio de atividade pozolânica, o resultante do seguinte processo: pré-peneiramento na peneira 2.4, moagem no moinho de bolas por 200 minutos e peneiramento na peneira 200. Esta opção não se deveu exclusivamente ao seu menor diâmetro médio (5,49 μm) em relação à maioria das tentativas de moagem, mas também a melhor distribuição dos grãos, obtida na curva granulométrica.

Além das moagens apresentadas na figura 4, foram realizadas outras tentativas, alterando-se o tempo de moagem, onde também não se obteve o resultado esperado. É interessante ressaltar que, em todos os processos de moagem, observou-se no material resultante uma má distribuição granulométrica, que se refletiu na sua curva granulométrica, o que levou a acreditar que a não obtenção dos resultados esperados, mesmo o material demonstrando ser aparentemente de fácil moagem, pode ser decorrente da falta de adequação dos moinhos ao material utilizado.

Na argila tipo II, como era esperado, após a calcinação houve a aglomeração de suas partículas, resultando num diâmetro médio ($\phi_{50\%}$) de aproximadamente 9 μm , o que fez com que também houvesse a necessidade de moagem, visando a obtenção de um $\phi_{50\%} \cong 3 \mu\text{m}$. O

processo de moagem foi iniciado com o material ainda quente, isto é, recém saído da calcinação, e foi realizado no moinho de bolas por 60 minutos. A opção pela realização da moagem, logo após a calcinação, visou proporcionar uma maior eficiência do processo, devido à ausência de umidade no material resultante da calcinação. Contudo, esta moagem não foi suficiente, pois resultou num $\phi_{50\%} = 4,96 \mu\text{m}$, necessitando desse modo de um outro estudo visando a definição do tempo extra de moagem para a obtenção da granulometria desejada. Este estudo envolveu três diferentes tempos: 30, 60 e 120 minutos, sendo que antes da moagem, o material foi seco em estufa a 100°C , para que houvesse maior eficiência deste processo.

Neste estudo, constatou-se um comportamento bem irregular dos resultados, evidenciando, novamente, assim como na moagem da argila tipo I, uma grande heterogeneidade das partículas do material resultante de moagem. Esta situação é apresentada na figura 5, que contém a curva granulométrica, o diâmetro médio ($\phi_{50\%}$) e a superfície específica dos três tempos estudados.

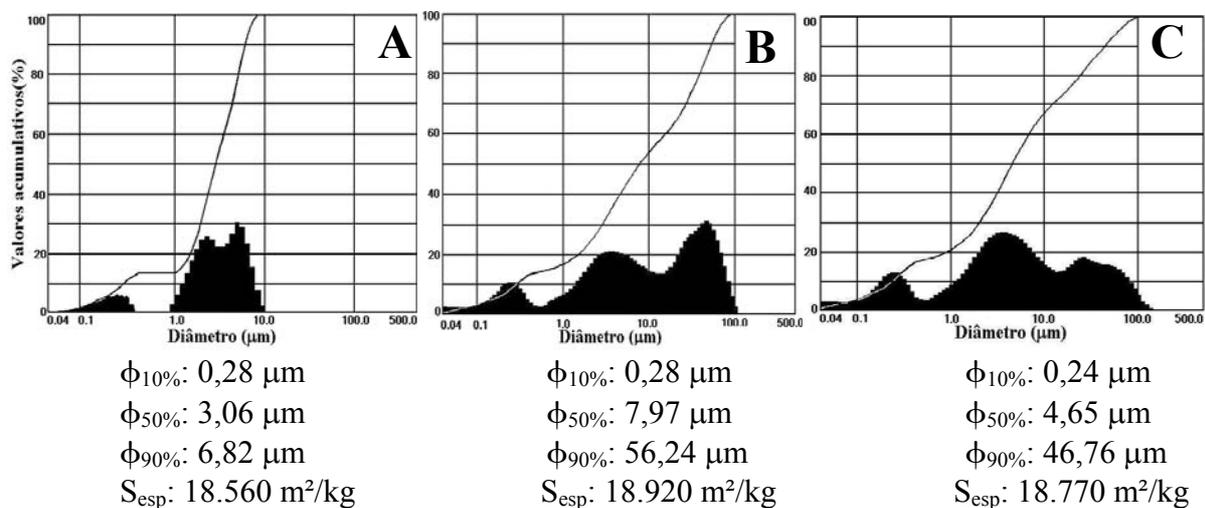


Figura 5- Curvas granulométricas, diâmetro médio e superfície específica obtidos no estudo visando a definição do tempo extra de moagem. A) Moído por 90 minutos: tempo inicial de 60 minutos mais o tempo extra de 30 minutos. B) Moído por 120 minutos: tempo inicial de 60 minutos mais o tempo extra de 60 minutos. C) Moído por 180 minutos: tempo inicial de 60 minutos mais o tempo extra de 120 minutos.

Devido a este comportamento, optou-se pela realização do tempo extra de moagem por um período de 120 minutos. Esta opção deveu-se principalmente a melhor distribuição granulométrica deste material, o que pode proporcionar um melhor empacotamento, haja vista que com relação ao diâmetro médio ($\phi_{50\%}$) e à superfície específica (S_{esp}), além de não se obter resultados conclusivos, teve-se pouca variação entre os tempos de moagem estudados. A adoção do tempo extra de 120 minutos fez com que o tempo total de moagem do material tenha chegado a 180 minutos. É interessante ressaltar que tanto na primeira moagem quanto na segunda moagem as variáveis mantiveram-se constantes, ou seja: relação carga/material = 5, rotação do moinho = 43 rpm e tamanho da carga (diâmetro das bolas).

Com a finalização do processo de produção das pozolanas, é apresentada na tabela 2 uma comparação dos valores obtidos com a argila tipo I e tipo II, no que se refere às suas características físicas e químicas, com as exigências prescritas pelas normas americana, indiana e brasileira.

Tabela 2- Comparação das características químicas e físicas dos materiais produzidos, com as exigências normativas.

Determinações	IS 1344 (1968)	ASTM C 618 (1991)	NBR 12653 (ABNT, 1992)	ARGILA TIPO I	ARGILA TIPO II
SiO ₂ + AL ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃ - mín.	70%	70%	70%	87,3%	91,56%
SiO ₂ – mín.	40%	-	-	46,0%	45,80%
Diâmetro médio (µm)	-	-	-	5,49	4,65
Partículas > 45 µm-máx.	12 %	34 %	34 %	2,00%	10,59%
Sup. Específica-mín. (m ² /kg)	320	-	-	-	18.770
Perda ao fogo – máx.	5%	10%	10%	9,6 %	2.7*

*Perda ao fogo residual.

2.5. Atividade pozolânica do material resultante

Na execução destes ensaios empregou-se a NBR 5751 (ABNT, 1992) e a NBR 5752 (ABNT, 1992), para a atividade pozolânica com a cal e com o cimento Portland, respectivamente. Na tabela 3 é realizada uma comparação dos resultados obtidos com as exigências da NBR 12653 (ABNT, 1992).

Tabela 3- Resultados dos ensaios de atividade pozolânica.

Material utilizado	Ensaio	Norma	Idade	Valor obtido	Exigência normativa NBR 12653 (ABNT, 1992)
Argila Tipo I	Atividade pozolânica com a cal	NBR 5751 (ABNT, 1992)	7 dias	8,30MPa	≥ 6,00MPa
	Atividade pozolânica com o cimento Portland	NBR 5752 (ABNT, 1992)	28 dias	74,00 %	≥ 75,00 %
Argila Tipo II	Atividade pozolânica com a cal	NBR 5751 (ABNT, 1992)	7 dias	16,00MPa	≥ 6,00MPa
	Atividade pozolânica com o cimento Portland	NBR 5752 (ABNT, 1992)	28 dias	94,15%	≥ 75,00%

A pouca atividade pozolânica por parte da argila tipo I pode ser creditada à possível falta de homogeneização no processo de calcinação que não promoveu uma amorfização total do material e a pouca eficiência da moagem, conforme visto anteriormente. Por outro lado, teve-se no material resultante da argila tipo II excelentes valores de atividade pozolânica. Outro fator que pode ter influenciado no menor desempenho da argila tipo I, em relação à argila tipo II, é a maior quantidade de compostos químicos reativos presente no segundo, tais como: SiO₂, AL₂O₃ e Fe₂O₃.

Apesar dos excelentes resultados no ensaio de pozolanicidade com o cimento Portland na argila tipo II, teve-se que a quantidade de água requerida pela argamassa foi 23% superior à obtida na argamassa de referência, maior que o valor máximo de 15% exigido pela NBR 12653 (ABNT, 1992) para o uso de argilas calcinadas. Estes resultados devem ser creditados à elevada finura do material, o que faz com que seja necessário uma maior quantidade de água para que a argamassa possa atingir a consistência definida por norma (225 ± 5 mm). A

excessiva necessidade de água evidentemente prejudicou a obtenção de melhores resultados. Em função desta situação, partiu-se para a realização na argila tipo II de outro ensaio de atividade pozolânica, sendo que neste, empregou-se o aditivo superplastificante para a obtenção da mesma consistência da argamassa de referência, em vez do acréscimo de água. Como resultado, teve-se uma atividade pozolânica de 140,71% aos 28 dias, o que demonstra novamente a alta pozolanicidade deste material, e também ratifica a necessidade de vinculação do emprego desta pozolana ao uso de aditivos plastificantes e superplastificantes para que se possa obter o seu melhor desempenho.

3. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Através dos resultados obtidos no presente estudo, constata-se a viabilidade da obtenção de pozolanas de alta reatividade oriundas de argilas caulínicas, desde que observados os parâmetros referentes a sua composição química, ao seu processo de calcinação e à moagem. O uso da pozolana oriunda do rejeito industrial proporcionou à argamassa produzida com 35% de substituição de cimento pelo metacaulim de alta reatividade, um acréscimo de 40% em sua resistência mecânica em comparação à argamassa de referência, tendo ambas a mesma relação água/aglomerante. Estes resultados evidenciam claramente o potencial deste material para a obtenção de altas resistências no concreto, com menores consumos de cimento.

A obtenção deste tipo de pozolana, quando oriunda do rejeito da indústria do papel, além do caráter técnico ainda apresenta como vantagem o fator de se proporcionar uma opção de emprego a um material que acarreta uma grande agressão ao meio ambiente.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o suporte financeiro fornecido pelo CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) para a realização deste trabalho.

REFERÊNCIAS

Ambroise, J.; Martin-Calle, S.; Péra, J. Pozzolanic behavior of thermally activated kaolin. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON FLY ASH, SILICA FUME, SLAG AND NATURAL POZOLANS IN CONCRETE, 4., 1992, Istanbul, Turkey. *Proceedings...* Detroit: American concrete institute, 1993. v.2, pp 731-748 (ACI Special publication, 132).

American Society For Testing And Materials. Fly ash and raw or calcined natural pozzolan for use as a mineral admixture in Portland cement concrete: ASTM C 618, 3p. In: *Annual book of ASTM standards*. Philadelphia, 1991.

Associação Brasileira De Normas Técnicas. *Materiais pozolânicos – Determinação de atividade pozolânica – Índice de atividade pozolânica com cal: NBR 5751*. Rio de Janeiro, 1992.

Associação Brasileira De Normas Técnicas. *Materiais pozolânicos – Especificação: NBR 12653*. Rio de Janeiro, 1992.

Associação Brasileira De Normas Técnicas. *Pozolanas - Determinação do índice de atividade pozzolânica com o cimento Portland: NBR 5752*. Rio de Janeiro, 1992.

Barata, M.S. *Concreto de alto desempenho no estado do Pará: Estudo de viabilidade técnica e econômica de produção do CAD com materiais disponíveis em Belém, através do emprego de adição de sílica ativa e metacaulim*. Porto Alegre, 1998. 153 p. Dissertação de mestrado. Programa de pós-graduação em engenharia civil, UFRGS.

Caldarone, M.A.; Gruder, K.A. High-reactivity metakaolin - a mineral admixture for high-performance concrete. In: CONCRETE UNDER SEVERE CONDITIONS, 1995, Sapporo, Japan. *Proceedings...* London: eds K. SAKAI, N. BANTHIA, and O.E. GJORV, E.& F.N. SPON, 1995, 2. v.1, pp1015-1024.

Caldarone, M.A.; Gruber, K. A.; BURG, R.G.. High-reactivity Metakaolin: A New Generation Mineral Admixture. *Concrete International*. V16, n.11, p. 37-40, Nov. 1994.

Grim, R.E. *Applied clay mineralogy*. New York: MCGRAW-HILL BOOK COMPANY, INC., 1962.

Indian Standards Institution (IS). *Specification for burnt clay pozzolan*. IS 1344, New Delhi, 1968.

Papadikis, M.; Venuat, M. Empleo en los cementos y hormogones. In: *Fabrication, características y aplicaciones de los diversos tipos de cemento*. Barcelona, Técnicos asociados, 1968, pp 170-171.

Zhang, M.H.; Malhotra, V.M. Characteristics of thermally activated alumino-silicate pozzolanic material and its use in concrete. *Cement and Concrete Research*, v. 25, nº 8, p. 1713-1725, Jul 1995.