

DETERMINAÇÃO DO PROCESSO IDEAL DE PRODUÇÃO DA METACAULINITA POR MEIO DA ANÁLISE DE SUA ATIVIDADE POZOLÂNICA

Alexandre, J.⁽¹⁾; Xavier, C.G.⁽²⁾, Desir, M.J.⁽³⁾; (3) Leonardo Paes Mothé, P.L.⁽⁴⁾.

(1) (2) (4) Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro (UENF), AV: Alberto Lamego 2000, Campos dos Goytacazes, CEP 28013602. jonas@uenf.br

(3) Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Resumo

Durante o processo de hidratação do Cimento Portland ocorrem reações que produzem Hidróxido de Cálcio (CH) que é um composto frágil. Por ser solúvel, pode ser lixiviado e resultar em eflorescências na superfície de produtos à base de cimento ao longo de sua vida útil. Desse modo é importante reduzir na medida do possível a porcentagem no volume destes compostos, estimado em torno de 20% em massa no concreto convencional. Esse controle pode ser feito por meio de substituição de argilas calcinadas por parte do cimento Portland. Neste trabalho foi estudada, a atividade pozolânica da metacaulinita produzida com a argila obtida nas jazidas de Campos dos Goytacazes RJ, verificando quantitativamente por meio do consumo do (CH) as reações ocorridas com a metacaulinita através de um conjunto de ensaios, dentre os quais se citam: Chappelle e NBR 5751.

Palavras-chave: Cimento portland, atividade pozolânica e metacaulinita.

1. INTRODUÇÃO

Com o desenvolvimento da humanidade, as construções tornam-se cada vez mais numerosas e maiores, assim, o consumo de cimento cresce vertiginosamente a cada dia, já que este é componente essencial na produção do material mais utilizado na construção civil, o concreto. Muitos outros produtos utilizados na construção civil também consomem cimento tanto para sua produção como em sua aplicação.

Sabendo-se que o cimento é utilizado pela humanidade em grande escala, e que também é o responsável por grande parte do custo dos componentes nos quais ele entra como mistura ou componente principal. Qualquer recurso que possa ser utilizado para reduzir percentualmente a sua utilização desde que não comprometa a

qualidade final, e que consiga até mesmo uma melhora seu desempenho, considera-se ser uma alternativa bastante interessante.

Além dos benefícios recém mencionados, deve-se também lembrar que a indústria do cimento é responsável por aproximadamente 7% da emissão anual de gás carbônico (CO_2) na atmosfera. Pois a produção de cada tonelada de cimento provoca, o lançamento de 0,6 toneladas de CO_2 no ar. Somente o Brasil responde por uma produção anual de 38 milhões de toneladas de Cimento Portland Comum (CPC), liberando na atmosfera a quantidade aproximada de 22,8 milhões de toneladas/ano de CO_2 .

O município de Campos dos Goytacazes (Rio de Janeiro – Brasil) tem implantado grande parte de seu território sobre uma planície sedimentar do quaternário, formada nos ciclos das cheias e das derivas do rio Paraíba do Sul. Esses solos são argilosos constituídos por fracionamentos granulométricos dentre os quais a fração argila é responsável por sua característica plástica. A plasticidade desses solos e sua fácil modelagem motivaram o surgimento de um grande pólo cerâmico no município, que hoje é representado por mais de cem indústrias.

Estudos realizados por vários pesquisadores da Universidade Estadual do Norte Fluminense⁽¹⁾, identificaram a constituição básica das matérias primas utilizadas no pólo cerâmico de Campos dos Goytacazes, onde através de procedimentos laboratoriais, classificaram-na quanto a granulometria, mineralogia e composição química. A fração argila depois de separada do resto da matéria prima e das impurezas mostrou que a caulinita é o argilomineral preponderante.

A caulinita assunto do presente trabalho, após passar por tratamento térmico, transforma-se em material amorfo denominado metacaulinita que é um material pozolânico, que pode ser adicionado ou substituindo por parte do cimento portland mantendo suas propriedades cimentícias por associar-se a portlandita liberada no processo de hidratação do cimento.

O presente trabalho teve por finalidade mensurar as propriedades pozolânica de argilas obtidas nas jazidas da região do município de Campos dos Goytacazes, em função de diferentes temperaturas de calcinação. Visto que essa propriedade altera-se com o grau de temperatura ao qual são submetidas.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 - Escolha e caracterização da matéria-prima bruta

A matéria-prima utilizada foi escolhida segundo a caracterização de argilas do município de Campos dos Goytacazes, realizada por trabalhos realizados na UENF⁽¹⁾ que seguem os padrões da EMBRAPA. Foram escolhidas inicialmente aquelas que apresentaram as maiores quantidades da fração argila, para facilitar a obtenção do argilomineral caulinita. Em seguida foi selecionada a que apresentava coloração mais clara, para que não influenciassem na aparência do produto final.

2.2 - Análise granulométrica

A separação granulométrica das frações da matéria prima foi realizada segundo normas da ABNT e ASTM.

A massa específica da matéria-prima foi determinada, segundo método do picnômetro para verificar se o material apresentava um valor característico dessa classe de material, ou algum valor fora do padrão que justificasse maior investigação.

2.3 - Separação da fração argila

Nesta etapa a matéria-prima recebeu um tratamento, onde foram efetuadas a separação da fração argila, por processos de sedimentação e centrifugação.

2.4 - Determinação das condições de produção da metacaulinita

Com o intuito de conhecer os limites do intervalo de temperaturas a ser estudado, foram realizadas: análise termogravimétrica derivada e térmica diferencial (“TGA”, “DTG” e “DTA”) da amostra. A análise foi realizada em um equipamento Universal modelo V2.6D da TA instruments, na razão de 10⁰C/minuto.

2.5 - Identificação dos minerais cristalinos (XRD)

Nessa etapa, foram identificados os minerais cristalinos presentes na amostra da fração argila, que para tal foi analisada por difração de raios-X em um difratômetro Freiburger Präzisionsmechanick GmbH modelo URD 65 com radiação Cu_{Kα} operado a 35 KV e 40mA.

2.6 – Análise de atividade Pozolânica.

Para medidas da atividade pozolânica das amostras foram utilizados dois métodos: Chapelle⁽¹⁾ e NBR 5753⁽²⁾, cujas amostras foram avaliadas em temperaturas e patamares de calcinação variados.

3 - Resultados e discussões

3.1 - Análise granulométrica

A Análise granulométrica da amostra foi realizada por processos de peneiramento e sedimentação e é apresentada na Figura 1, onde observa-se que mais de 75% da amostra é composta pela fração argila.

QUADRO DE RESULTADO DE ENSAIO										
Argila %	Silte %	Areia %			Pedregulho %	LL %	LP %	IP %	Classificação (USCS)	Dens. Real dos Grãos
		Fina	Média	Grossa						
75	24	1	-	-	-	-	-	-	-	2,52

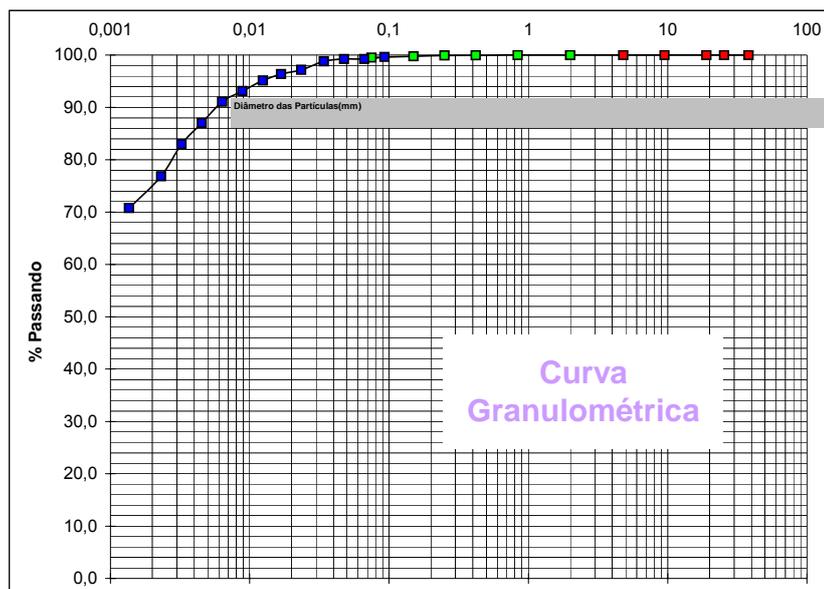


Figura 1– Resultado da Análise Granulométrica da matéria-prima bruta

3.2 – Massa específica da amostra.

O resultado da massa específica da matéria-prima foi determinada pelo método do picnômetro (Tabela 1). Esse valor é importante para identificar a possível presença de algum mineral, de maior valor de massa específica que possa estar presente na amostra.

Tabela 1 - Massa Específica da matéria-prima

Amostra	Massa Específica (g/ cm ³)
Material bruto	2,52

3.4-Identificação dos minerais cristalinos (XRD)

A identificação dos minerais cristalinos presentes na amostra da fração argila analisada por difração de raios-X é mostrada na Figura 2. Observa-se no difratograma que a caulinita é o argilomineral preponderante.

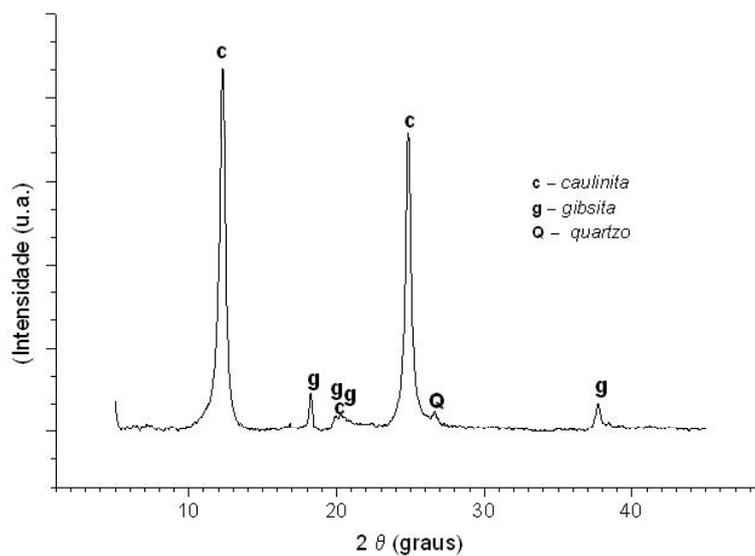


Figura 2 – Difratograma da fração argila orientada e sedimentada em lâmina de vidro

3.4 - Determinação das condições de produção da metacaulinita

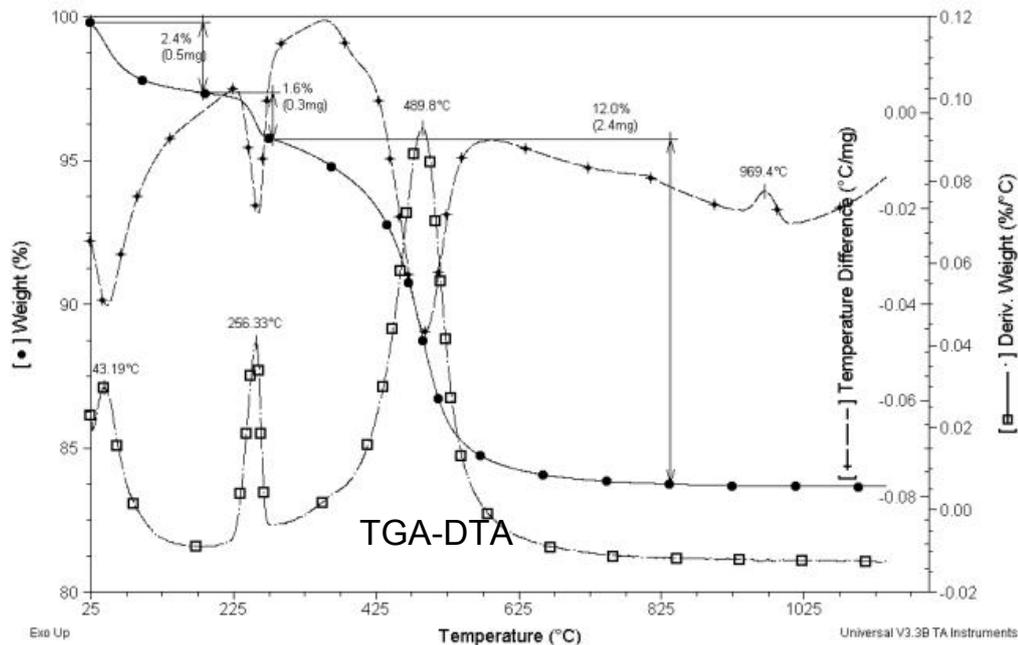


Figura 3 – Análise térmica diferencial e termogravimétrica

A análise térmica diferencial (*Figura 3*) indicou a temperatura de 489,8°C como limite inferior da faixa, sendo teoricamente a temperatura a partir da qual já não se encontra caulinita propriamente dita, ou seja, não se encontra vestígio de estrutura cristalina, característica da caulinita. Teoricamente, a partir de 489,8°C, existiria apenas uma estrutura amorfa, característica da metacaulinita, e esta análise indicou a temperatura de 969,4°C como sendo a temperatura inicial do processo de recristalização do material e fim da fase amorfa, característica da formação de mulita.

Pode ser observado na DTG, a presença de três picos endotérmicos, a 43,19°C, a 256,33°C e a 489,8°C, acompanhados de uma significativa perda de massa (TGA). O primeiro pico (43,19 °C) correspondente à remoção de água fisicamente adsorvida. O segundo pico (256,33°C) está provavelmente associado à desidratação da gibsita e à perda de água de coordenação dos cátions, e o terceiro pico endotérmico é relacionado à desidroxilação da caulinita, provocando a formação da metacaulinita. De posse destes limites (489,8 e 969,4°C) e devido a questões práticas, foi decidido que o processo de calcinação seria iniciado pela temperatura de 490°C, passando-se em seguida para produção à 600°C e continuando-se o aumento da temperatura com incrementos de 100°C até chegar-se à 900°C.

Baseado em dados da literatura ⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾, foi decidido a utilização do tempo de permanência de 3h e também foi adotado o tempo de 1h para o processo de calcinação. O tempo de três horas é freqüentemente utilizado pela comunidade científica por apresentar bons resultados de amorfização do material e o tempo de 1 hora foi adotado para permitir uma verificação de desempenho num menor tempo de calcinação, essa decisão é justificada pela redução do custo na fabricação do material se o tempo de permanência, como na situação estudada, for reduzido a terça parte, por exemplo.

3.5 - Calcinação da caulinita

Determinadas às condições de calcinação, foram produzidas amostras nas temperaturas de 490, 600, 700, 800 e 900^oC pelos tempos de 3 e 1h, formando um total de dez amostras de metacaulinita.

Todo o processo e os pesos das amostras antes e depois do tratamento térmico e porcentagem de perda de massa são mostrados na Tabela 2.

Tabela 2 – Processo de Calcinação da Caulinita

Temperatura (°C)	Tempo (h)	Peso inicial (g)	Peso final (g)	Perda de massa (%)
490	1	100	89,2	10,8
	3	100	89,6	10,4
600	1	100	86,0	14,0
	3	100	86,0	14,0
650	1	100	86,4	13,6
	3	100	86,4	13,6
700	1	100	85,6	14,4
	3	100	86,2	13,8
750	1	100	84,9	15,1
	3	100	84,9	15,1
800	1	100	84,8	15,2
	3	100	84,4	15,6
900	1	100	84,0	16,0
	3	100	84,2	15,8

Observa-se nos resultados que as perdas de massa apresentadas pelas amostras são aproximadamente iguais às aquelas acusadas pela TG.

3.6 – Determinação da atividade pozolânica das metacaulinitas produzidas.

Depois de calcinadas nas temperaturas de 490, 600, 700, 800 e 900°C pelos tempos de 1 e 3 h, fornecendo um total de dez amostras de metacaulinita, as mesmas foram ensaiadas pelos métodos de Chapelle ⁽⁴⁾ e NBR 5753⁽⁵⁾.

3.6 -1 Atividade pozolânica Chapelle

Na determinação da atividade pozolânica das amostras (Tabela 3) da primeira bateria de ensaios Chapelle ⁽⁴⁾, a temperatura de produção de 700°C foi a que apresentou a metacaulinita de maior atividade pozolânica.

Tabela 7 - Resultados do Ensaio Chapelle

Material	Tratamento (°C/h)	Atividade Pozolânica (mg CaO/ g metacaulinita)
Metacaulinita	490/3*	717,0
	600/3	720,9
	650/3	721,0
	700/1	734,5
	700/3	742,9
	750/3	682,2
	800/3	652,5
	900/3	353,2

*490/3 significa que o material foi calcinado à 490°C por 3h.

Foram posteriormente produzidas mais duas amostras de metacaulinita, uma tratada termicamente a 650°C e outra a 750°C, ambas por 3 h, para confirmar se a atividade pozolânica havia realmente atingido seu ápice em 700°C, ou se esse ápice havia ocorrido entre 600 e 700°C, ou ainda entre 700 e 800°C. Como pode ser observado nos resultados, a atividade pozolânica cresce depois de 600°C, atingindo um valor intermediário em 650°C e revelando seu ápice em 700°C, onde começa a

sofrer um decréscimo, passando por 750°C, até atingir o valor mínimo ensaiado (900°C).

3.6 -2 Determinação da atividade pozolânica, pelo método o da NBR 5753

Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 4 e são melhores entendidos sob a forma gráfica da Figura 4, onde se pode observar, mesmo que qualitativamente, que o resultado confirma o que foi expresso pelo ensaio Chapelle, pois segundo a norma NBR 5753⁽⁴⁾, os pontos formados pelo par ordenado (alcalinidade total, teor de oxido de cálcio), (milimol de OH⁻/l, milimol de CaO/l), localizados acima da isoterma de solubilidade são considerados cimentos não pozolânicos, e o inverso, quando os pontos estiverem localizados abaixo da isoterma. Observa-se também, que todas as amostras de cimento que receberam a adição de metacaulinita geraram pontos situados abaixo da isoterma.

Os pontos representativos de cada amostra são considerados indicadores de maior atividade pozolânica quanto mais afastados, e abaixo estiverem da isoterma de solubilidade.

Tabela 4 - Resultados do ensaio da NBR 5753

Material	Tratamento (°C/h)	Consumo de HCl (ml)		milimol OH ⁻ / litro		Consumo de KMnO ₄ (ml)		milimol CaO/ litro	
		15%	50%	15%	50%	15%	50%	15%	50%
CP II E - 32	-	28,4		56,8		24,6		12,3	
Metacaulinita	4901	15,2	4,8	30,4	9,6	9,1	6,7	4,55	3,35
	4903	18,0	5,7	36,0	10,14	9,9	5,2	4,95	2,6
	6001	16,0	5,5	32,0	11,0	8,0	6,0	5,5	3,0
	6003	17,2	5,9	34,4	11,8	8,5	6,2	4,25	3,1
	7001	12,2	5,6	24,4	11,2	7,4	4,8	3,7	2,4
	7003	12,4	5,7	24,8	11,4	7,6	5,2	3,8	2,6
	8001	13,9	6,4	27,8	12,8	6,2	3,5	3,1	1,75
	8003	15,0	6,9	30,0	18,8	6,5	3,5	3,25	1,75
	9001	23,2	10,7	46,4	21,4	5,1	10,8	2,55	5,4
9003	22,4	10,3	44,8	20,6	5,3	10,6	2,65	5,3	

Os valores encontrados nas colunas de porcentagem (15 e 50%) indicam os valores obtidos durante o ensaio para as amostras com as respectivas porcentagens de substituição do cimento por metacaulinita, ou seja, amostras contendo 15% em massa de metacaulinita e 85% de cimento Portland CP II E – 32 e amostras contendo 50% em massa de metacaulinita e 50% de cimento.

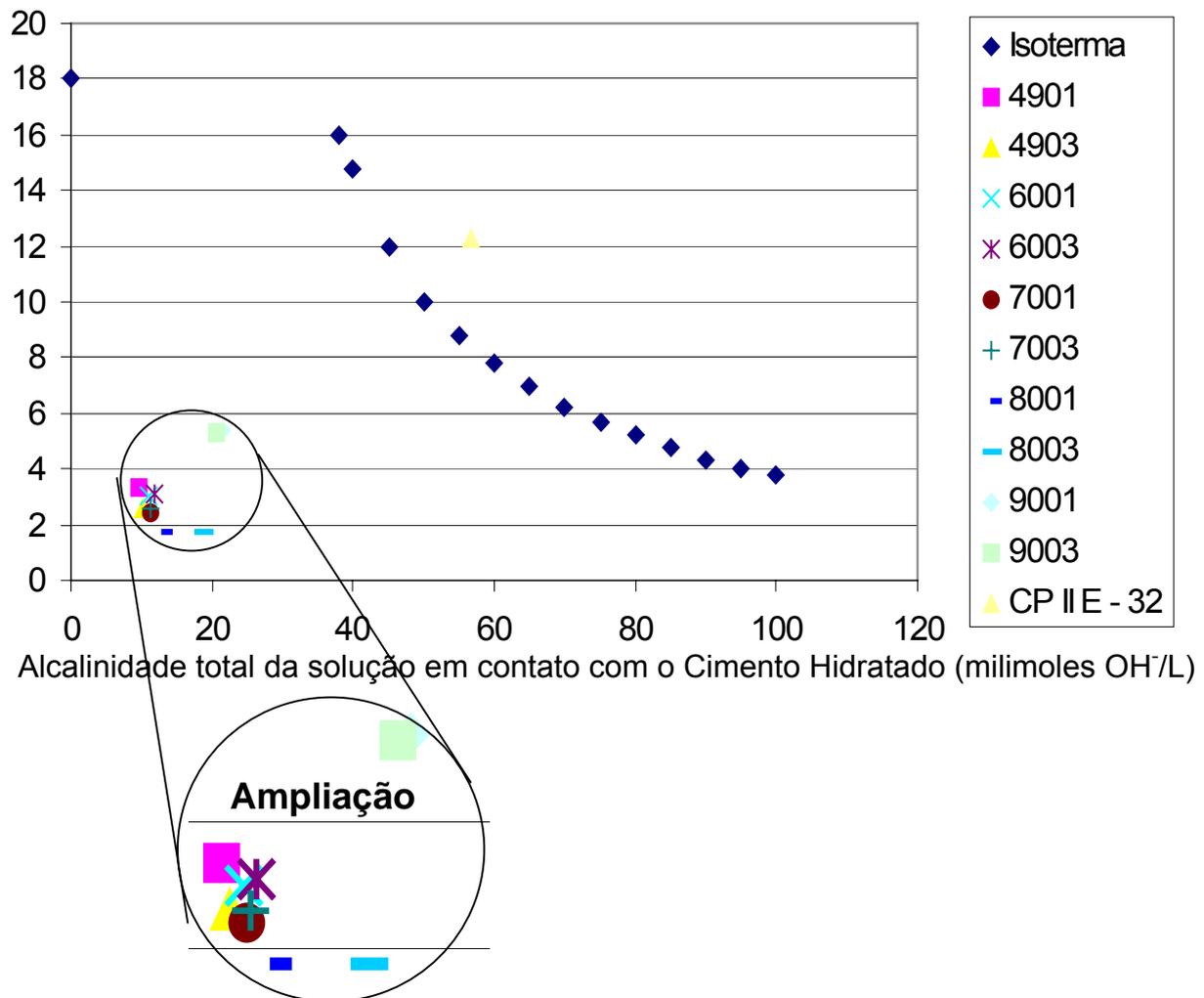


Figura 4 – Gráfico do resultado do ensaio da NBR 5753

4- Conclusões

- Os melhores valores de atividade pozolânica para o material utilizado foram obtidos entre as temperaturas de 490 e 700°C (*Figura 2*), ocorrendo o ápice em 700°C. Mas, devido à pequena diferença entre os valores de atividade pozolânica obtidos a 490, 600, 650 e 700°C, devido à pequena diferença do nível de amorfização das amostras nestas temperaturas, não é justificável a produção da metacaulinita, com a matéria-prima estudada, em temperaturas acima de 490°C, pois o ganho em desempenho do material provavelmente não compensa o maior gasto energético.

Portanto, pode ser considerado como ideal a temperatura de 490°C para produção da metacaulinita com a matéria-prima utilizada;

- Os resultados obtidos em ambos os ensaios realizados para determinação da atividade pozolânica foram concordantes, ou seja, apesar de serem dois ensaios completamente distintos, devido à forma como são realizados e como quantificam os resultados, os valores da atividade pozolânica fornecidos para cada amostra ensaiada foram de forma qualitativa, similar, pois ambos os ensaios são de certa forma baseados no consumo de CH. Assim uma amostra que apresenta uma determinada atividade pozolânica pelo ensaio Chappelle, considerada alta, assim também o será perante aos resultados do ensaio da NBR 5753⁽⁵⁾.

5- Referências Bibliográficas

1. Alexandre, J. Caracterização geológico-geotécnica das argilas cerâmicas do município de Campos dos Goytacazes. Tese (Mestrado em Ciências de Engenharia) – Campos dos Goytacazes- RJ, Universidade estadual do norte Fluminense – UENF, xxp. (1997)
2. Cordeiro, G. C. Concreto de alto desempenho com metacaulinita. Tese (Mestrado em Ciências de Engenharia) – Campos dos Goytacazes- RJ, Universidade estadual do norte Fluminense – UENF, 136p. (2001)

3. Kakali, G., Perraki, T., Tsvillis, S. and Badogiannis, E. Thermal treatment of kaolin: the effect of mineralogy on the pozzolanic activity. *Elsevier Science*. 20:73-80. (2000)
4. Raverdy, M., Brivot, F., Paillère, A. M., Dron, R. (1980) Appréciation de l'activité pouzzolanique des constituents secondaires – 7^o congrès International de la Chimie des Ciments, Paris 3,4:36-41
5. Associação Brasileira de Normas Técnicas Cimentos – Método de determinação de atividade pozzolânica em Cimento Portland Pozzolânico: NBR 5753. Rio de Janeiro. (1998)

DETERMINATION OF THE IDEAL PROCESS OF PRODUCTION OF METACAULINITA THROUGH THE ANALYSIS OF HIS/HER ATIVIDADE POZOLÂNICA

Alexandre, J.; Xavier, C.G.; Desir, M.J.; Mothé, P.L.,

Summary

Calcium Hydroxide (CH), a fragile product originated from some reactions that taken place during the Portland cement process of hydration, is susceptible to many outer agents attacks, like acids or sulphates attacks. A leaching process can occur because the CH capacity of been dissolvable, resulting efflorescence on the surface of the cement based products along its useful life. Therefore is important to reduce, as possible, its percentage on these products volume, estimated at 20% in mass of the conventional concrete. This control can be done through the addition of calcined clays at the prepare mixture in a substitution way of part of the Portland cement. The purpose of this work was the study of pozzolanic reaction of the metakaolinite made with the clay material from the Campos dos Goytacazes, verifying quantitative performance (efficiency) measured by CH consumption occurred during reaction with metakaolinite through a group of tests, like: Chapelle, and NBR 5751.

Words Key: Portland cement, pozzolanic reaction and metakaolinite.