



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
FACULDADE DE ENGENHARIA CIVIL**



**CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO DE CAULIM PARA PRODUÇÃO DE
CIMENTO PORTLAND ADITIVADO**

MAYARA SEIXAS CAMPOS

**Belém - PA
Junho/2023**

CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO DE CAULIM PARA PRODUÇÃO DE CIMENTO PORTLAND ADITIVADO

Mayara Seixas Campos¹
Marcelo de Souza Picanço²

Resumo: O ramo da construção civil é consumidor de uma quantidade significativa de matéria prima. Por este motivo muito é estudado sobre o aproveitamento de resíduos em materiais de construção. Dentre os vários resíduos que vem sendo estudados com esta finalidade, tem-se aquele oriundo da produção de caulim. Por proporcionar uma destinação adequada, reduzindo a demanda e consequentes problemas oriundos da sua extração, o estudo da utilização do rejeito de caulim tem valor científico e socioambiental. O caulim é uma rocha composta pelo argilomineral caulinita, utilizado em vários setores industriais do país. A extração e o processamento deste mineral são geradores de resíduos, sendo estes muitas vezes descartados de forma não planejada. Existem estudos sobre potencial do resíduo de caulim e sua aplicabilidade em materiais alternativos na produção de concretos, blocos e argamassas. Este trabalho tem por objetivo caracterizar o rejeito proveniente do beneficiamento do caulim, por via úmida, do ponto de vista químico, físico e mineralógico para ser utilizado como adição na produção de cimento Portland aditivado como pozolana e filler. Os resíduos foram caracterizados através da determinação de massa específica, perda ao fogo, sua distribuição granulométrica e composição química, difração de raios X e análise térmica diferencial e gravimétrica. Foram caracterizadas amostras de resíduos na condição natural, moído por 1h e após queima a 500 °C, 600 °C, 700 °C e 750 °C, por 3h. Posteriormente, o material foi submetido aos ensaios de índice de atividade pozolânica com cal e cimento. Os resultados demonstraram que o resíduo de caulim apresenta propriedades adequadas para aplicação em produtos cimentícios, tanto na sua forma calcinada (como adição pozolânica), quanto na forma in natura (material carbonático), tendo em vista que o material atendeu as especificações da NBR 12653 (ABNT, 2015).

Palavras-chave: Cimento Portland, Resíduo de caulim, Adição Cimentícia.

1 INTRODUÇÃO

O cimento Portland é um dos mais importantes insumos da construção civil. Segundo informações da Associação Brasileira de Cimento Portland – ABCP (2022), este material foi patenteado em 1824, pelo construtor inglês, Joseph Aspdin. Até pouco tempo atrás existia apenas um tipo de cimento comercializado no Brasil. Todavia, com a evolução das pesquisas científicas a respeito do tema, foram desenvolvidas novas formulações que são específicas para determinados usos, permitindo que se obtenha compósitos cimentícios com resistência e durabilidade melhoradas.

Ainda segundo a ABCP (2022), o cimento Portland é composto basicamente por clínquer e adições. Este primeiro é o principal componente, estando presente em todos os tipos de cimento, enquanto as adições são as responsáveis por definir as principais características do

¹ Aluna do Curso de Engenharia Civil/UFPA. Artigo apresentado para a disciplina de TCC, na data de 23/06/2023, na cidade de Belém/PA. Endereço eletrônico para contato: ecmayaracampos@gmail.com;

² Professor Orientador. Dr. no Curso de Engenharia Civil/UFPA. Endereço eletrônico para contato: marcelosp@ufpa.br

compósito, por isso, podem variar, dependendo do tipo de cimento. As matérias primas empregadas como adições incluem o gesso, as escórias de alto-forno, os materiais pozolânicos e os materiais carbonáticos.

Os materiais pozolânicos são rochas vulcânicas ou matérias orgânicas fossilizadas encontradas na natureza, certos tipos de argilas calcinadas a elevadas temperaturas e derivados da queima de carvão mineral em usinas termelétricas, entre outros. As adições pozolânicas, quando pulverizadas em partículas de elevada finura, passam a apresentar a propriedade de ligante hidráulico, porém, de forma diferente do que ocorre com as escórias de alto-forno. Isto porque, para que haja o processo de hidratação da pasta cimentícia com liberação de hidróxido de cálcio (cal), é necessário que haja a presença de clínquer misturado a adição pozolânica (CHRIST, TUTIKIAN & HELENE, 2022).

As adições pozolânicas, quando adicionadas ao cimento, são responsáveis por promover o refinamento dos poros e gerar a reação química com o Ca(OH)_2 , o que leva ao desenvolvimento de novos compostos de silicato de cálcio hidratados (C-S-H), que proporcionam resistência mecânica aos compósitos cimentícios (CHRIST, TUTIKIAN & HELENE, 2022). Os materiais carbonáticos ou fíler calcário, são rochas moídas, cuja constituição é composta por carbonato de cálcio tais como o próprio calcário. Este material é adicionado ao cimento com a intenção de fornecer maior grau de trabalhabilidade às misturas cimentícias. Isso é possível porque os grãos ou partículas moídas dessas adições possuem dimensões adequadas para se alojarem entre as estruturas dos demais componentes do cimento, funcionando como uma espécie de lubrificante (ABCP, 2022).

A NBR 12653 (ABNT, 2014) determina que para que um material seja classificado como adição pozolânica da classe N, sua composição química deve ser composta por, no mínimo, 70% do somatório dos elementos $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$. Além do que, o percentual do Trióxido de Enxofre SO_3 não deve ultrapassar 4%. Silva e Picanço (2022) acrescentam ainda que quanto maior o teor de caulinita presente ($\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$) na argila, melhor será a qualidade da pozolana produzida. A NBR 16697 (ABNT, 2018) determina que os materiais pozolânicos podem ser empregados no cimento em um percentual que varia de 5% a 50%, dependendo da nomenclatura do composto. Ainda segundo esta norma, os materiais carbonáticos são materiais finamente divididos, constituídos em sua maior parte de carbonato de cálcio e sua utilização em cimentos, pode variar de 6% a 50%, a depender do tipo de cimento produzido.

Os materiais pozolânicos mais utilizados atualmente são a sílica ativa, cinza volante, metacaulim e cinza de casca de arroz. Todavia, diversos estudos têm apontado a viabilidade do uso de resíduos industriais para este fim. Um dos produtos que passou a ser visto com grande potencial para uso como adição pozolânica é o resíduo proveniente do beneficiamento do caulim. Segundo Nobrega (2007), este material é constituído mineralogicamente por quartzo, mica e feldspato, com aproximadamente 7% de caulim, sendo que o teor desse mineral vai depender do tipo de tecnologia empregada no processo de beneficiamento do caulim.

Segundo Silva e Picanço (2022), a eficiência do uso de resíduo de caulim como adição pozolânica irá depender fortemente da composição química e mineralógica da argila, cujas características variam de acordo com o meio ambiente em que são encontradas. Ainda segundo os autores citados acima, o resíduo de caulim já foi estudado por diversos pesquisadores, os quais constataram que após passar por um processo de beneficiamento prévio (moagem e calcinação à elevadas temperaturas) o material passa a apresentar características de acordo com as especificadas pela NBR 12653 (ABNT, 2014), podendo ser utilizado como adição pozolânica em cimento Portland. Todavia, os mesmos autores constataram em sua pesquisa que dentre os trabalhos realizados, até então, não há nenhum que verse sobre o uso do resíduo calcinado e resíduo in natura (na mesma composição). Apenas o trabalho de Azeredo (2012) abordou o assunto. Porém, as composições propostas utilizaram uma mistura de resíduo calcinado e

resíduo in natura, em substituição ao cimento e à areia, respectivamente, para argamassas produzidas a base de cal.

Neste sentido, a presente pesquisa procura preencher esta lacuna, avaliando o potencial técnico do uso de resíduo de caulim tanto em sua forma in natura, como na forma calcinada, em substituição ao fíler e à adição pozolânica comercial, respectivamente, para uso em argamassa de cimento Portland. Portanto, será verificado se o resíduo de caulim moído, sem ser ativado termicamente, e o resíduo moído e calcinado, se enquadram nos preceitos estabelecidos pela NBR 16697 (ABNT, 2018).

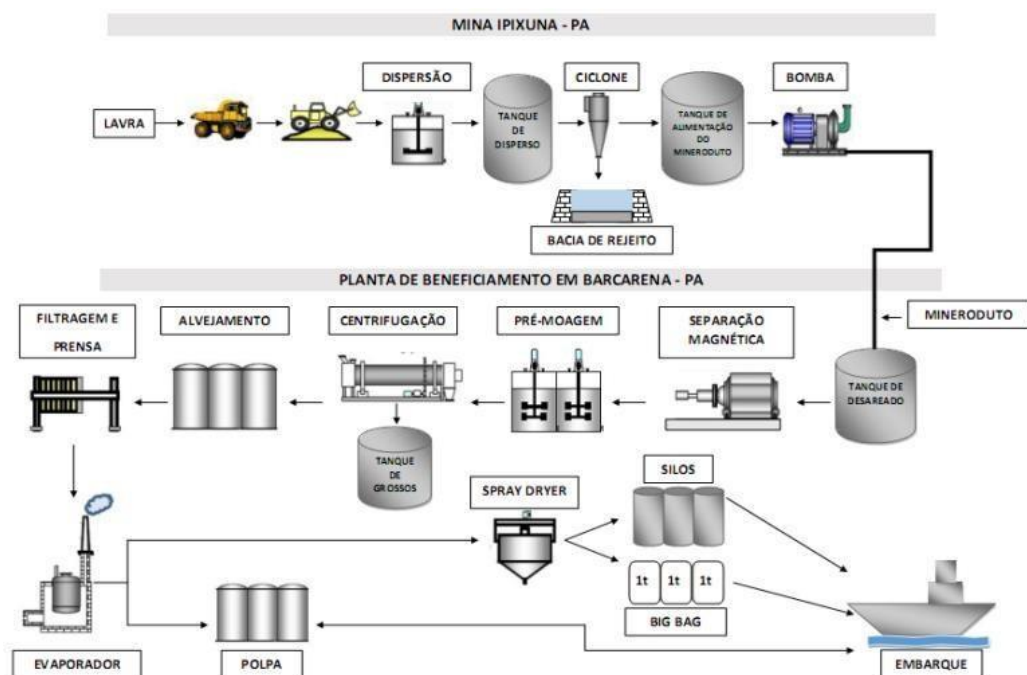
2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

2.1.1 Resíduo de caulim

O resíduo utilizado nesta pesquisa é proveniente do beneficiamento do caulim por via úmida, sendo obtido após a etapa de centrifugação, como pode ser observado no fluxograma da Figura 1. Tal material tem origem na mina localizada em Ipixuna/PA, explorada pela empresa Imerys - RCC. Neste local o material passa primeiramente pelo pré-beneficiamento que inclui os processos de dispersão, desareamento, centrifugação e empolpamento. Em seguida, o material é bombeado com vazão entre 260 e 350m³/hora através do mineroduto de Ø 12 (doze) polegadas de diâmetro e comprimento de 158 km, para a planta de beneficiamento do grupo Imerys no município de Barcarena/PA, onde é submetido a diversos processos industriais, gerando produtos de acordo com as necessidades dos clientes. Na Figura 2 é possível observar a localização da mina em Ipixuna/PA, bem como a planta de beneficiamento da empresa em Barcarena/PA, de onde o resíduo foi retirado.

Figura 1 - Fluxograma do processo de beneficiamento do caulim pela empresa Imerys - RCC



Fonte: Ferreira (2012)

Figura 2 - Mapa de localização da mina em Ipixuna/PA e da planta de beneficiamento em Barcarena/PA



Fonte: Ferreira (2012)

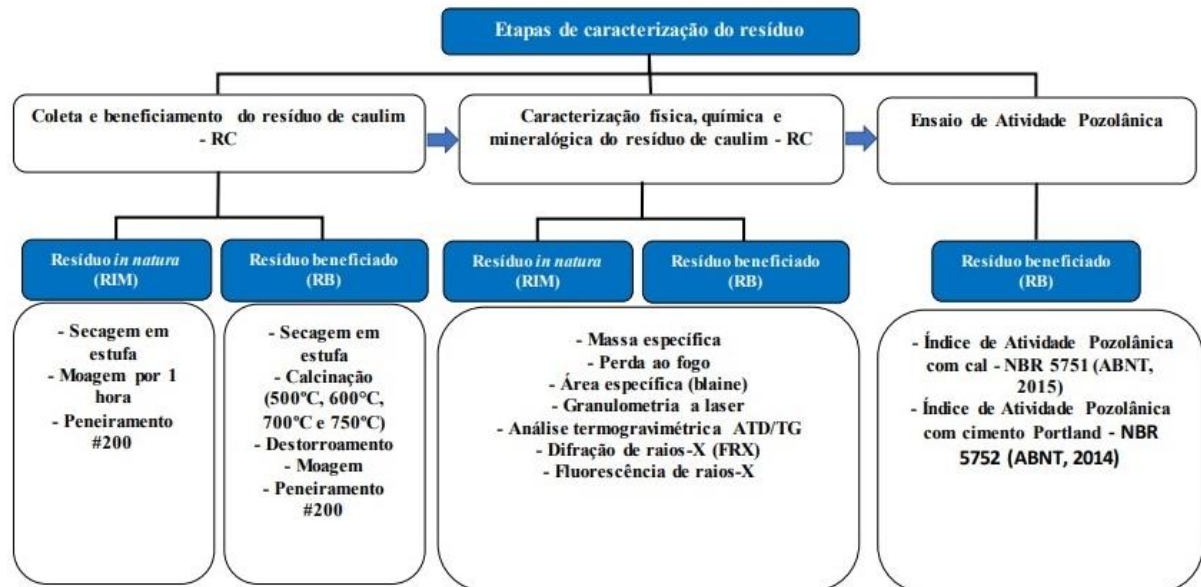
Após a coleta do resíduo in natura (RI), este foi submetido ao processo de secagem em estufa por um período de 24h e, logo em seguida, foi separado em dois tipos, sendo classificado como RB (resíduo beneficiado – calcinado e moído) e RIM (resíduo in natura apenas moído). O intuito deste trabalho é utilizar o RB como substituto da pozolana e o RIM em substituição ao fíler, no cimento Portland, para a confecção de argamassa de múltiplo uso. O RB passou pelo processo de calcinação em quatro diferentes temperaturas: 500°C, 600°C, 700°C e 750°C, por um período de 3h, e após isso, foi destorroado e moído no laboratório de engenharia civil da Universidade Federal do Pará - UFPA, em um moinho de bolas da marca EMIC, com velocidade de rotação de 12 rpm. A carga moedora foi composta por 5 kg de esferas para cada 1kg de resíduo, sendo 2/3 de esferas maiores, com diâmetro de 32mm e 1/3 de esferas menores, com diâmetro de 12mm. A moagem foi feita em circuito aberto, a seco, com tempo de moagem de 60 minutos. Por último, o material foi peneirado, com um auxílio de um pincel, até passar totalmente pela peneira de abertura #200. O RIM, por sua vez, passou apenas pelo processo de moagem e peneiramento.

2.2. Métodos

Após o processo de beneficiamento os resíduos RB e RIM foram submetidos aos seguintes ensaios de caracterização, conforme ilustrado no fluxograma da Figura 3. É importante destacar que como o intuito da pesquisa é avaliar a eficiência do beneficiamento empregado no resíduo in natura para o melhoramento da atividade pozolânica dos resíduos

calcinados (em quatro diferentes temperaturas) e o efeito fíler do material moído, os ensaios de caracterização química, física e mineralógica foram realizados em 6 (seis) amostras, conforme especificado na Tabela 1, a fim de se obter o comparativo entre as amostras.

Figura 3 - Fluxograma das etapas de caracterização do resíduo



Fonte: Os autores, (2023) Tabela 1 - Nomenclatura utilizada para o resíduo

Tabela 1 - Nomenclatura utilizada para o resíduo

Nomenclatura	Tipo de resíduo
RI	Resíduo <i>in natura</i>
RIM	Resíduo moído por 1h
RB500	Resíduo calcinado a 500°C e moído por 1h
RB600	Resíduo calcinado a 600°C e moído por 1h
RB700	Resíduo calcinado a 700°C e moído por 1h
RB750	Resíduo calcinado a 750°C e moído por 1h

Fonte: Os autores, (2023)

2.2.1 Massa específica

A massa específica do RB e RI foi determinada por meio do ensaio descrito pela NBR 16605 (ABNT, 2017). Dessa forma, utilizou-se um frasco de Chapman, preenchido com querosene até o nível de leitura entre zero e 1 cm³, para a realização da primeira leitura (V1). Em seguida, introduziu-se a massa do resíduo e fechou-se o frasco a fim de evitar a formação de bolhas de ar. Colocou-se então o frasco no banho de água em posição vertical, por 30 minutos, e registrou-se a leitura final (V2). A massa específica foi calculada por meio da equação 1.

$$\rho = \frac{m}{v_1 - v_2} \quad (\text{Eq.1})$$

Onde:

ρ - é a massa específica do material ensaiado, em gramas por centímetro cúbico (g/cm³);

m - é a massa do material ensaiado, expressa em gramas (g);

v_1 e v_2 – valores corrigidos a partir da calibração da escala do frasco, em centímetros cúbicos (cm³).

2.2.2 Perda ao fogo

O ensaio para a determinação do percentual de perda ao fogo do RI e RB foi realizado no laboratório de cimento (Cimento ELO) em Currais Novos – RN. O procedimento seguiu as recomendações da NBR NM 18 (ABNT, 2012). Desta forma, uma pequena amostra de resíduo (50g) foi inserida em um cadinho e aquecida em mufla a 950 °C, durante 15 minutos. Após a sinterização, a amostra foi então seca, em dessecador, e posteriormente foi pesada, até a obtenção de uma massa constante.

Após o procedimento descrito, ocorreu uma diminuição do valor da massa da amostra inicial, devido a evaporação do dióxido de carbono (CO₂), presente no calcário e da água contida no gesso. Segundo Cunha (2022), a variação no percentual do índice de perda ao fogo indica uma hidratação avançada do cimento.

2.2.3 Área específica (*Blaine*)

O ensaio para a determinação da área específica do RI e RB foi realizado pela metodologia de permeabilidade ao ar (método *Blaine*), cujo procedimento encontra-se descrito na norma NBR 16372 (ABNT, 2015). Desta maneira, primeiramente foi calculada a massa específica do resíduo de caulim utilizado no ensaio. Logo em seguida, foi aferida a finura do material por meio do equipamento de *Blaine*, utilizando-se a Equação 2.

$$Blaine = \frac{k\sqrt{T}\cdot\sqrt{\epsilon^3}}{\rho\cdot(1-\epsilon)\cdot\sqrt{0,1n}} \quad (\text{Eq.2})$$

2.2.4. Granulometria a laser

A distribuição do tamanho dos grãos foi determinada por meio do ensaio de granulometria a laser, que foi realizado no laboratório de materiais da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG). Para este ensaio a amostra foi dispersa em 250 ml de água destilada, misturada em um agitador mecânico por 20 minutos. Após isso, 15 ml dessa mistura foi separada e dispersa em um banho ultrassônico, e por fim, colocada em um equipamento do tipo CILAS modelo 1064 para a determinação da granulometria.

2.2.5 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica dos resíduos também foi realizada no laboratório de materiais da UFCG. Para tanto, foi utilizado um equipamento modelo RB 3020BP. O ensaio consistiu em aquecer as amostras em uma faixa de temperatura que variou de 25°C a 1000°C a uma taxa de 10°/min em ambiente com atmosfera controlada, com gás nitrogênio, fluxo de

50ml/min. Foram utilizadas as técnicas de análise térmicas: termogravimetria (TG), termogravimetria derivada (DTG) e análise térmica diferencial (ATD).

2.2.6 Difração de raios-X

O ensaio de difração de raios-x (DRX) foi realizado no laboratório de engenharia civil da Universidade Federal de Goiás - UFG. As medidas de difração de raios X (DRX) foram realizadas em um difratômetro Bruker D8 Discover, utilizando-se radiação monocromática de um tubo com anodo de cobre acoplado a um monocromador Johansson para $K\alpha_1$ operando em 40kV e 40mA, configuração Bragg-Brentano θ - 2θ , detector unidimensional Lynxeye, intervalo de 2θ de 3° a 100° , com passo de $0,01^\circ$. As amostras foram mantidas em rotação de 15 rpm durante a medida.

2.2.7 Fluorescência de raios-X

O ensaio de fluorescência de raios-x foi realizado no Laboratório de engenharia civil da UFG. Utilizou-se pastilhas prensadas, que foram confeccionadas pela mistura e homogeneização na proporção de 3g do aglutinante para 9g de amostra previamente seca. Essas pastilhas foram prensadas com uma força de 15 toneladas. As medidas de fluorescência de raios X (FRX) foram realizadas em um espectrômetro Rigaku modelo ZSX Primus IV, equipado com tubo de Rh. Para análise dos elementos menores, os resultados foram obtidos por pacote de curvas de calibração GeoTrace 3° da Rigaku.

2.2.8 Índice de atividade pozolânica com cal

A atividade pozolânica do RB foi medida por meio do ensaio com cal hidratada, cujo procedimento é descrito na NBR 5751 (ABNT, 2015). Dessa forma, foi dosada uma argamassa constituída por hidróxido de cálcio p.a, resíduo de caulim calcinado (RB), areia normal e água, nas proporções descritas pela referida norma. As pozolanas são consideradas satisfatórias quando exibem aos 07 (sete) dias, valores de resistência à compressão iguais ou superiores a 6,0 MPa.

2.2.9 Índice de atividade pozolânica com cimento

Para o ensaio mecânico em argamassas com cimento Portland seguiu-se os procedimentos descritos na NBR 5752 (ABNT, 2014), na qual a determinação da atividade pozolânica de um material é função do comportamento mecânico de duas argamassas, preparadas com traço em massa de 1:3 e consistência padronizada de 165 ± 5 mm. A primeira argamassa, admitida como de referência, é composta apenas de cimento, areia normal e água, enquanto a segunda argamassa tem 35% do seu volume de cimento substituído pela pozolana que se pretende analisar, neste caso o resíduo de caulim calcinado (RB). O índice de atividade pozolânica com cimento Portland (IAP) é definido como a relação entre as resistências à compressão, aos 28 dias, da argamassa com pozolana e cimento Portland e a de referência. Para que um material seja considerado pozolânico, este índice, normalmente expresso em porcentagem, deve ser superior a 90%.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Massa específica

A Tabela 2 apresenta os valores de massa específica encontrados para cada uma das amostras. Observa-se que praticamente não houve variação nessa grandeza em cada tipo de resíduo estudado, sendo que se verificou uma pequena variação de ordem crescente, diretamente proporcional ao aumento de temperatura de calcinação, a exceção das amostras RI e RIM. Na NBR 16605 (ABNT, 2017) é possível verificar que os valores de massa específica da maior parte dos cimentos comercializados no Brasil, varia de 2,90 a 3,20 – sendo um pouco mais elevados que os resultados auferidos para os resíduos calcinados na presente pesquisa. Segundo Barata & Angélica (2012), baixos valores de massa específica, compreendidos entre 2,09 e 2,71 g/cm³, podem indicar que o resíduo de caulim é composto basicamente por caulinita, com baixos teores de elementos minerais complementares como o quartzo, muscovita, anatásio e gibsita.

Tabela 2 - Resultados obtidos para a massa específica

Amostra	Valor da massa específica
RI	2,632 g/cm ³
RIM	2,631 g/cm ³
RB500	2,624 g/cm ³
RB600	2,626 g/cm ³
RB700	2,628 g/cm ³
RB750	2,704 g/cm ³

Fonte: Os autores, (2023)

3.2 Perda ao fogo

Na Tabela 3 é possível observar os resultados auferidos para o percentual de perda ao fogo das amostras de resíduo de caulim. Constatou-se que os valores encontrados para os resíduos calcinados estão de acordo com o que é estipulado pela NBR 12653 (ABNT, 2014) para serem considerados adições pozolânicas, ou seja, menor que 10%. Dessa forma, o material em cotejo pode ser enquadrado na classe N do referido documento normativo. Outro ponto observado aqui é que semelhante ao que foi detectado por Barata (2007), à medida que se aumenta a temperatura de calcinação empregada no resíduo, ocorre a transformação de caulinita em metacaulinita, fazendo com que haja uma diminuição do percentual de perda ao fogo nas amostras. Os resíduos não tratados termicamente (RI e RIM), por sua vez, obtiveram percentuais maiores que o limite estipulado pela norma em questão, o que significa que não apresentam atividade pozolânica suficiente para serem utilizados como adição pozolânica. Todavia, os valores estão em consonância com o que foi encontrado por Barata (2007) – que afirma que 14,70% é o valor teórico ideal para o mineral caulinita.

Tabela 3 - Percentual de perda ao fogo

Amostra	Limite normativo ≤ 10
RI	13,50%
RIM	13,20%
RB500	6,70%
RB600	6,30%
RB700	6,10%
RB750	5,80%

Fonte: Os autores, (2023)

3.3 Área específica (blaine)

A Tabela 4 apresenta os resultados obtidos no ensaio de blaine. Observa-se que houve um aumento na área específica dos resíduos, diretamente proporcional à elevação da temperatura de calcinação empregada no tratamento térmico. O resíduo que passou apenas pelo processo de moagem também obteve um crescimento considerável em sua área específica em relação ao resíduo in natura, o que demonstra a eficiência do beneficiamento empregado.

Tabela 4 - Área específica obtida pelo método de Blaine

Amostra	Área específica
RI	2985 cm ² /g
RIM	3985 cm ² /g
RB500	4010 cm ² /g
RB600	4090 cm ² /g
RB700	4185 cm ² /g
RB750	4230 cm ² /g

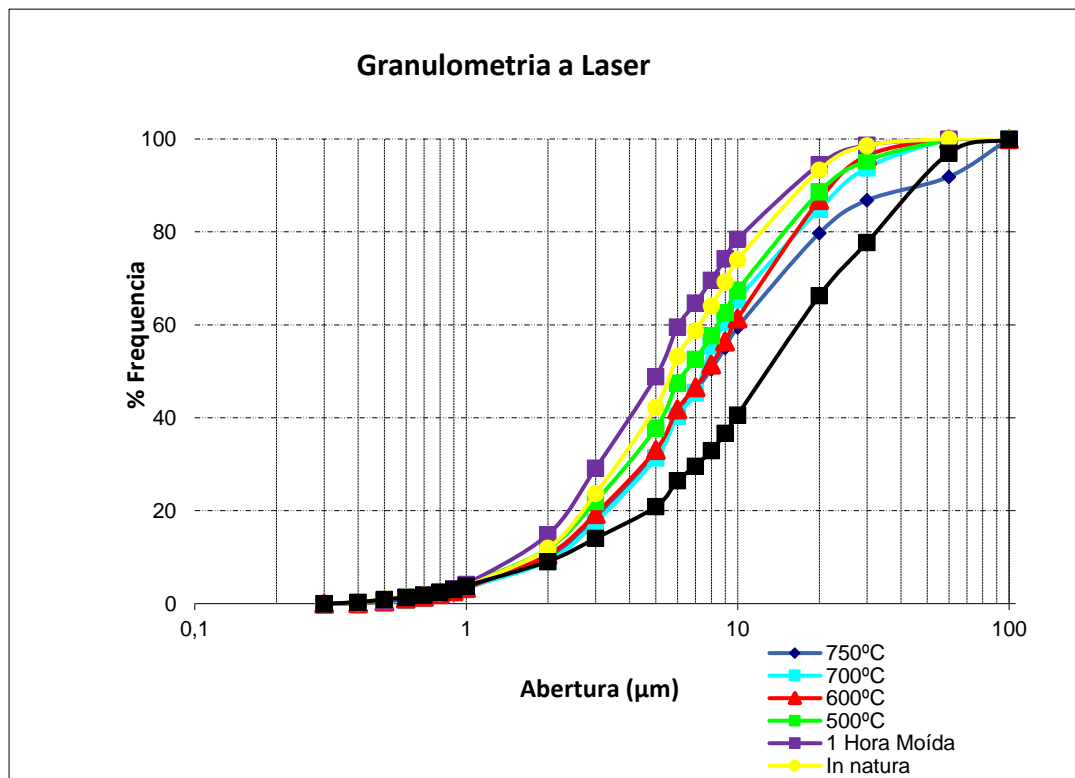
Fonte: Os autores, (2023)

Segundo Silva e Picanço (2022), um cimento com granulometria mais fina possui maior quantidade de grãos por unidade de massa, ou seja, maior área específica. Por isso, a água encontrará maior área de contato com o cimento e a reação se dará com maior intensidade, resultando em uma resistência mecânica mais elevada e maior liberação de calor. Barata (2007) afirma que pozolanas altamente reativas como a sílica ativa; cinza de casca de arroz e metacaulinita de alta reatividade, geralmente apresentam área específica de 20.000 m²/kg, 60.000 m²/kg e 16.800 m²/kg, respectivamente. Os valores encontrados para as amostras analisadas nesta pesquisa se aproximam dos resultados obtidos no estudo publicado por Hoppe Filho et al., (2017), pelo qual a área de superfície específica do metacaulim foi de 4700 cm²/g e do fíler calcário 7600 cm²/g. Além do que, ao comparar os resultados da área de superfície específica dos resíduos de caulim com o valor obtido para o cimento CPV (4960cm²/g), constata-se que este possui uma finura um pouco mais elevada.

3.4 Granulometria a laser

Segundo Christ, Tutikian e Helene (2022), nem todos os materiais pozzolânicos apresentam a mesma distribuição granulométrica, logo, o preenchimento dos vazios da mistura pode diferir para cada tipo de material. Por isso, é necessário conhecer a faixa e a distribuição granulométrica de cada componente. Pozzolanos com distribuição granulométrica e dimensão de grão similar aos demais constituintes da mistura não proporcionam grandes benefícios para o empacotamento. Das curvas granulométricas do resíduo de caulim (ilustradas na Figura 4), obtidas por meio do granulômetro a laser, observa-se que o RB750 é o material que apresenta o menor tamanho de partículas em relação ao RI. Todavia, verifica-se que não houve grande diferenciação entre as amostras de resíduos calcinadas em diferentes temperaturas. O resíduo que passou apenas pela moagem também apresentou tamanho de partículas bem semelhantes às amostras que passaram pelo tratamento térmico.

Figura 4 - Curvas de distribuição granulométrica a laser



Fonte: Os autores, (2023)

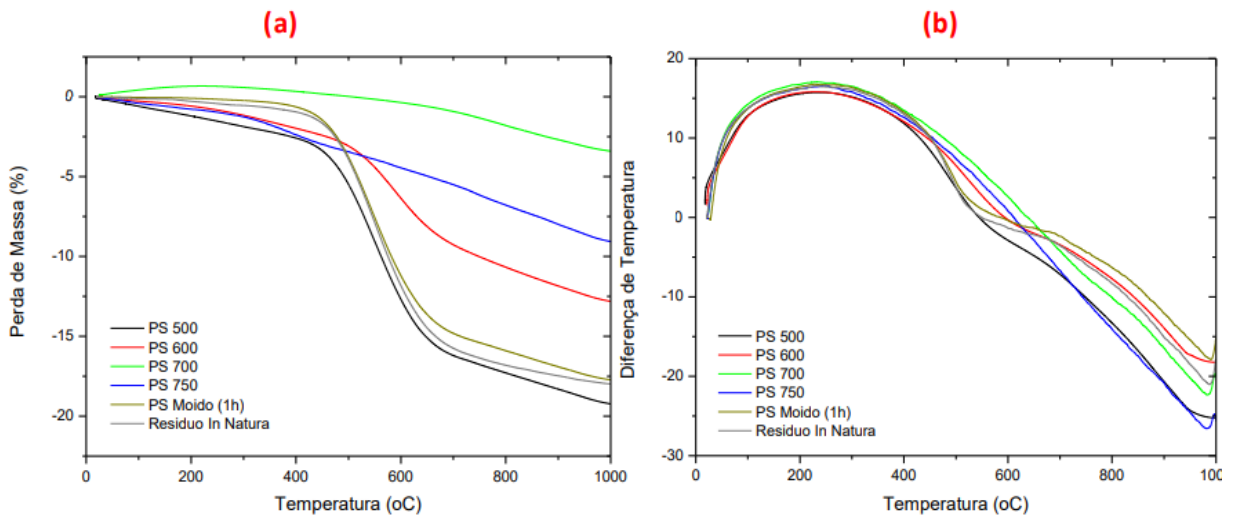
Em relação ao volume de partículas, os materiais calcinados e moídos a temperatura de 700°C e 500°C apresentaram maior volume para os grãos com tamanhos de cerca de 7 µm, enquanto os calcinados a 600°C e 750°C obtiveram maior volume para os grãos com diâmetro de aproximadamente 9 µm, já o resíduo in natura para partículas com tamanho de 7 µm, e o resíduo apenas moído, para grãos com diâmetro de 6 µm. De acordo com a NBR 12653 (ABNT, 2014), para ser considerado pozzolânico é necessário que o material apresente um máximo de 34% de partículas retidas na peneira de malha 45 µm no ensaio de granulometria. Silva e Picanço (2022) afirmam que abaixo da granulometria de 0,045mm encontra-se um alto teor de

caulim. Pelos resultados auferidos nesta pesquisa constata-se que todas as amostras de resíduos cumprem este requisito normativo.

3.5 Análise termogravimétrica

Os gráficos das Figuras (5a) e (5b) apresentam os resultados auferidos na análise termogravimétrica realizada nos resíduos analisados neste trabalho. A área de cada pico das curvas DTG representa as perdas de massa associadas ao processo de desidroxilação das caulinitas, calculadas para os intervalos de temperaturas apresentados. Os resultados de TG/DTG e ATD mostram que o processo de conversão da caulinita em metacaulinita começa a ocorrer em 450°C finalizando em cerca de 600°C, indicando então que a calcinação a uma temperatura de 600°C a 700°C está adequada para este tipo de material. Além disso, podem ser observados os fenômenos da desidratação da hidroxila (OH), ou seja, a perda constitucional de OH-, que acontece entre 600°C a 800°C, transformando a caulinita em metacaulinita, e a recristalização da metacaulinita convertendo-se em mulita, para temperaturas superiores a 800°C.

Figura 5 - (a) Variação do percentual de perda de massa; (b) variação térmica pela diferença de temperatura



Fonte: Os autores, (2023)

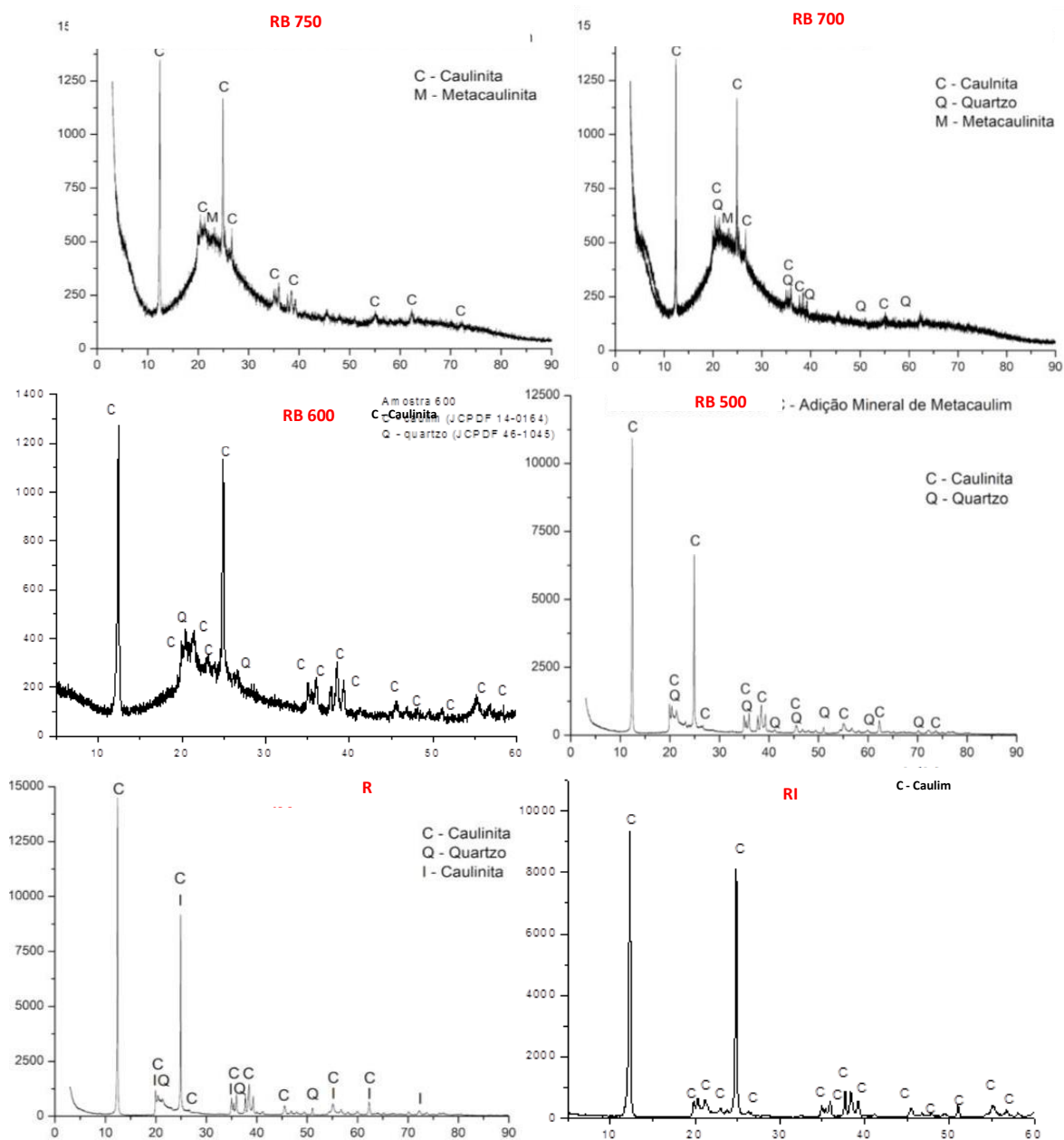
3.6 Difração de raios-X

A Figura 6 ilustra os difratogramas de raios-X das amostras analisadas. Os espectros indicam que os resíduos de caulim são constituídos essencialmente pelo mineral caulinita, além do mineral acessório quartzo, que está presente em todas as amostras calcinadas, à exceção da RB750. O fato de as amostras serem constituídas majoritariamente por caulinitas demonstra a excelente qualidade destes materiais como matéria-prima para adições pozolânicas, já que segundo Barata (2007), a fabricação deste tipo de adição somente é possível por meio da calcinação de argilas contendo teores mínimos de 90% de caulinita. Após a calcinação é possível observar que os picos de caulinita desapareceram nas amostras BR750, RB700 e RB600.

Segundo Nobrega (2007), a intensidade do pico de portlandita é um parâmetro para se avaliar a atividade pozolânica do material, sendo que a evolução destes picos representa o

consumo de hidróxido de cálcio. Este autor afirma que a decomposição do hidróxido de cálcio ocorre em torno de 500°C, e a verificação da atividade pozolânica se dá pela diminuição do pico correspondente a esta faixa de temperatura. Nos materiais analisados neste trabalho observou-se que este fenômeno ocorreu quando se aplicou temperatura de 600°C. Outro fator importante a ser destacado aqui é a influência da cristalinidade do caulim na atividade pozolânica da adição produzida. Segundo Barata (2007) uma caulinita muito bem ordenada dá origem a uma metacaulinita de baixa reatividade. Por isso, caulinitas com uma maior quantidade de defeitos em sua estrutura cristalina proporcionam maiores taxas de desidroxilação e, conseqüentemente, maior reatividade. Este autor afirma ainda que o grau de desordem pode ser observado pela formação dos picos principais de caulinita mais alargados na base dos difratogramas. Levando isso em consideração, todas as amostras calcinadas apresentam um bom potencial de reatividade, tendo em vista os ângulos apresentados.

Figura 6 - difratogramas de raios-X das amostras analisadas



Fonte: Os autores, (2023)

3.7. Fluorescência de raios-X

A partir da leitura da Tabela 5 é possível verificar que em todas as amostras analisadas o valor do somatório dos teores de $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ são maiores que 70%, atendendo, portanto, às especificações da NBR 12653 (ABNT, 2014) para que um material seja classificado como adição pozolânica da classe N. Observa-se que a amostra que apresenta a maior concentração de SiO_2 é o RB750. Todavia, este percentual não é discrepante dos demais resultados. Segundo Christ, Tutikian e Helene (2022), pozolanas que possuem elevado teor de

dióxido de silício SiO_2 reagem com $\text{Ca}(\text{OH})_2$, formando produtos hidratados que melhoram o desempenho mecânico e a durabilidade do material. Todavia, um elevado teor deste componente pode vir a prejudicar a reatividade da pozolana produzida.

Tabela 5 – Resultados obtidos no ensaio de Fluorescência de raios-X

Elemento	Amostra					
	RI	RIM	RB500	RB600	RB700	RB750
SiO_2	51,89%	45,28%	46,06%	51,49%	51,61%	52,01%
Al_2O_3	46,21%	39,97%	41,09%	47,39%	45,80%	45,87%
Fe_2O_3	0,86%	0,34%	0,34%	0,62%	0,38%	0,43%
TiO_2	0,82%	0,33%	0,35%	0,34%	0,38%	0,38%
Outros	0,21%	14,08%	12,16%	0,09%	1,83%	1,31%

Fonte: Os autores, (2023)

Conforme explica Sousa (2017), as adições com maiores teores de Al_2O_3 possuem maior reatividade pozolânica, já que esta propriedade está diretamente ligada ao maior teor de caulinita, que é o argilomineral potencialmente ativado pelo tratamento térmico. Por outro lado, quanto maior o teor de SiO_2 , menor a reatividade pozolânica, pois o quartzo não é reativo. Por esta análise, pode-se inferir que a amostra RB600 é a que possui maior potencial para produzir adições com boa atividade pozolânica.

3.8 Índice de atividade pozolânica com cal

A Tabela 6 apresenta os resultados obtidos no ensaio de índice de atividade pozolânica com cal para as amostras estudadas nesta pesquisa. Observa-se que houve um aumento crescente na resistência mecânica dos compósitos à medida que se aumentava a temperatura de calcinação, até atingir 600°C , a partir disso houve um decréscimo na resistência. Entre as composições analisadas, apenas o RB600 atingiu o parâmetro mínimo estipulado pela NBR 5751 (ABNT, 2015), de 6 MPa, aos sete dias de cura.

É importante destacar que a relação água cimento (a/c) foi mantida em 0,80 para todas as amostras, e em todos os casos foi atendido ao limite de abatimento estabelecido pela referida norma para ser considerada como uma argamassa de consistência normal ($225 \pm 5\text{mm}$).

Os dados obtidos diferem do que já havia sido registrado em outras pesquisas semelhantes como a de Barata & Angélica (2011), que obtiveram resultados superiores para o ensaio de índice de atividade pozolânica com cal para resíduos que foram calcinados a temperaturas de 750°C . Todavia, os resultados auferidos na presente pesquisa comprovam que é possível obter pozolanas de boa qualidade com um menor dispêndio de energia, e este fato pode estar relacionado a quantidade de defeitos presentes na microestrutura do material.

Tabela 6 - Resultados do ensaio de IAP com cal

Amostra	Resultado médio da resistência à compressão aos 7 dias
RIM	1,92
RB 500	2,68
RB 600	6,06
RB 700	4,30
RB 750	4,45
Resistência requerida	6,00

Fonte: Os autores, (2023)

3.9 Índice de atividade pozolânica com cimento

A Tabela 7 apresenta os resultados obtidos no ensaio de índice de atividade pozolânica com cimento para as amostras de resíduo de caulim. Constatou-se que as composições RB600, RB700 e RB750 atenderam aos requisitos estipulados pela NBR 5752 (ANBT, 2014), uma vez que obtiveram mais de 70% da resistência mecânica da argamassa de referência. O resíduo apenas moído e o que passou pelo processo de calcinação a temperatura de 500°C não alcançou o mínimo desejado.

Tabela 7 - Resultados do ensaio de IAP com cimento

Amostra	Resultado médio da resistência à compressão aos 28 dias
RIM	12,45
RB 500	16,75
RB 600	23,04
RB 700	23,55
RB 750	22,05
Argamassa de referência	23,81
Resistência requerida (70% da resistência obtida na argamassa de referência)	21,43

Fonte: Os autores, (2023)

Observa-se que houve um crescimento na resistência mecânica do composto de forma proporcional ao aumento da temperatura de sinterização empregada. Todavia, o RB 600 e RB 700 obtiveram maiores valores em relação ao RB 750. Resultado semelhante ao que foi observado no ensaio de índice de atividade pozolânica com cal.

Em relação ao índice de consistência, todas as amostras atenderam aos requisitos estipulados pela NBR 5751 (ABNT, 2014) de (165 ± 5) mm para uma relação água/cimento fixada em 0,48. No entanto, é válido ressaltar aqui que se verificou uma diminuição da trabalhabilidade das misturas contendo resíduo de caulim em relação à argamassa de referência, todavia, esta diferença ficou dentro do limite mínimo previsto pela referida norma e não se mostrou prejudicial ao composto final. Tais resultados estão de acordo com a literatura

pesquisada, pela qual autores como Silva e Picanço (2022) explicam que o resíduo de caulim, por apresentar em sua constituição teores de argila, tem bastante influência sobre a trabalhabilidade dos produtos cimentícios, já que seus grãos atraem mais água. Por isso, o percentual de resíduo utilizado nas misturas deve ser analisado de forma que seja possível indicar o teor ótimo de incorporação, e não prejudicar as propriedades físicas e mecânicas dos compósitos.

4 CONCLUSÕES

Esta pesquisa atingiu o objetivo proposto inicialmente, uma vez que, foi possível caracterizar as propriedades físico-químicas e mineralógicas do resíduo de caulim da Amazônia, de forma a indicar as possíveis aplicações deste tipo de material, contribuindo desta maneira, para a logística reversa deste resíduo. De modo geral, constatou-se que o resíduo de caulim apresenta propriedades interessantes para aplicação em produtos cimentícios, tanto na sua forma calcinada (como adição pozolânica), quanto na forma in natura (material carbonático). Todavia, para que o produto final atinja qualidade satisfatória, é importante encontrar o percentual ótimo de utilização para cada aplicação. Neste sentido, as seguintes conclusões isoladas são destacadas:

- I. Em relação a massa específica, verificou-se que os valores auferidos praticamente não diferem entre si, havendo um pequeno crescimento, diretamente proporcional ao aumento da temperatura de calcinação empregada. Os dados também revelam que o resíduo de caulim possui massa específica um pouco abaixo dos cimentos comercializados no Brasil. No entanto, os baixos valores encontrados revelam que este material é composto fundamentalmente por caulinita, apresentando poucas impurezas em sua constituição.
- II. No que se refere a perda ao fogo, constatou-se que todas as amostras de resíduo de caulim atenderam ao limite estipulado pela NBR 12653 (ABNT, 2015) para serem consideradas adições pozolânicas, a exceção do RI e RIM. Além do que, observou-se que à medida que se aumenta a temperatura de calcinação, ocorre a diminuição do percentual de perda ao fogo, o que pode ser explicado pela transformação da caulinita em metacaulinita.
- III. Os resultados obtidos por meio dos ensaios de área específica (blaine) e granulometria a laser, demonstraram que o beneficiamento empregado (moagem e calcinação), fez com que houvesse um aumento da área específica dos grãos, cujas dimensões ficaram bem próximas do valor teórico de blaine do cimento CPV. O RB750 foi a amostra que apresentou o menor tamanho de partículas em relação ao RI. No entanto, não houve grande diferenciação de valores entre as amostras analisadas. Ademais, todas as composições atenderam ao requisito estipulado pela NBR 12653 (ABNT, 2015) para serem consideradas como adição pozolânica.
- IV. Os valores auferidos no ensaio de TG/DTG e ATD demonstraram que a partir de 450°C ocorreu o processo de conversão da caulinita em metacaulinita, o qual foi finalizado na faixa de temperatura compreendida entre 600°C e 700°C. Pelos difratogramas de raios-X das amostras analisadas, observou-se que os resíduos de caulim são constituídos basicamente pelo mineral caulinita, fato este que indica a extrema qualidade deste material como adição pozolânica. Ademais, todas as amostras possuem em sua composição um somatório dos teores de $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ maior que 70%, atendendo às especificações da NBR 12653 (ABNT, 2014) para que um material seja classificado como adição pozolânica da classe N.

- V. Por fim, os ensaios de índice de atividade pozolânica com cal e cimento corroboram com os resultados de caracterização dos resíduos de caulim, demonstrando que este material possui reatividade pozolânica, quando submetido a processo de moagem e ativação térmica.

Analisando em conjunto os resultados do ensaio de IAP com cal e com cimento, constatou-se que a temperatura de 600°C foi suficiente para proporcionar ao resíduo características adequadas para ser considerado como adição pozolânica, com o menor dispêndio de energia possível. Em relação ao resíduo que passou apenas pelo processo de moagem, apesar de não ter se observado uma ativação pozolânica satisfatória de acordo com as normas vigentes, pode-se verificar que dada as suas propriedades como área específica, granulometria semelhante à do cimento e composição química (produto praticamente livre de impurezas), este produto pode ser utilizado como material carbonático para compor cimentos do tipo CPIIZ ou CPIV, a depender do percentual de resíduo incorporado.

5 REFERÊNCIAS

- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND – ABCP. Uma breve história do cimento Portland. Disponível em: < <https://abcp.org.br/cimento/historia/>>, acessado em: 12/02/2023.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT, NBR 12653: Materiais pozolânicos - Requisitos. Rio de Janeiro, 2014.
- _____. NBR 16697: Cimento Portland – Requisitos. Rio de Janeiro: ABNT, 2018.
- _____. NBR 16605: Cimento Portland e outros materiais em pó – Determinação da massa específica. Rio de Janeiro: ABNT, 2017.
- _____. NBR 16372: Cimento Portland e outros materiais em pó – Determinação da finura pelo método de permeabilidade ao ar (método Blaine). Rio de Janeiro: ABNT, 2015.
- _____. NBR 5751: Materiais pozolânicos – Determinação da atividade pozolânica com cal aos 7 dias. Rio de Janeiro: ABNT, 2015.
- _____. NBR 5752: Materiais pozolânicos – Determinação da atividade pozolânica com cimento Portland aos 28 dias. Rio de Janeiro: ABNT, 2014.
- _____. NBR NM 18: Cimento Portland – Análise química – Determinação da perda ao fogo. Rio de Janeiro: ABNT, 2012.
- AZERÊDO, A. F. N. Estudo do resíduo de caulim em argamassas a base de cal quanto as suas propriedades frescas, endurecidas e microestruturais. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Pernambuco, Recife/PE, 2012.ecife/PE, 2012.
- BARATA, M. S; ANGÉLICA, R. S. Atividade pozolânica dos resíduos caulínícos das indústrias de mineração de caulim da Amazônia. *Cerâmica*, v.58, nº2, pp.36-42, jun, 2012.
- BARATA, M. S.; ANGÉLICA, R. S. Caracterização dos resíduos caulínícos das indústrias de mineração de caulim da Amazônia como matéria-prima para a produção de pozolanas de alta reatividade. *Revista Matéria UFRJ*, v.16, nº3, pp.795-810, mar, 2011.
- BARATA, M. S. Aproveitamento dos resíduos caulínícos das indústrias de beneficiamento de caulim da região Amazônia como matéria-prima para fabricação de um material de construção (pozolanas). Tese de Doutorado – Universidade Federal do Pará, Belém/PA, 2007.
- CHRIST. R.; TUTIKAN, P.; HELENE, P. *Concreto de Ultra Alto Desempenho – UHPC: Fundamentos, propriedades e dosagem*. 1ª Ed. São Paulo/SP. Editora Leud. 2022.
- NÓBREGA, A. F. Potencial do aproveitamento de caulim paraibano para o desenvolvimento de argamassas de múltiplo de uso. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa/PB, 2007.

SILVA, L.PICANÇO, M. S. Análise investigativa sobre o uso de resíduo de caulim para a produção de compósitos cimentícios. ISSN 1517-7076, Revista Matéria, Rio de Janeiro, 2022.

SOUSA, S. M. F. Avaliação do emprego de pozolanas como materiais alternativos ao clínquer na produção de cimento Portland. Dissertação de Mestrado – Faculdade IETEC, Belo Horizonte, 2017.