

## **Caracterização e avaliação do índice de atividade Pozolânica do resíduo do beneficiamento do caulim para produção de cimentos de baixo impacto ambiental**

## **Characterization and evaluation of the Pozzolanic activity index of kaolin processing waste for the production of low environmental impact cements**

DOI:10.34117/bjdv7n10-270

Recebimento dos originais: 07/09/2021

Aceitação para publicação: 20/10/2021

### **Euler Santos Arruda Junior**

Mestre em Arquitetura e Urbanismo

Instituição: Universidade Federal do Pará

Endereço: R. Augusto Corrêa, 01. Guamá, Belém, Pará. Cep: 66075-110

E-mail: euler\_arruda@hotmail.com

### **Márcio Santos Barata**

Doutor em Geologia e Geoquímica

Instituição: Universidade Federal do Pará

Endereço: R. Augusto Corrêa, 01. Guamá, Belém, Pará. Cep: 66075-110

E-mail: marciobarata@ufpa.br

### **Nallyton Tiago de Sales Braga**

Mestre em Arquitetura e Urbanismo

Instituição: Universidade Federal do Pará

Endereço: R. Augusto Corrêa, 01. Guamá, Belém, Pará. Cep: 66075-110

E-mail: nallyton.tiago@gmail.com

### **Christianne Ferreira de Jesus**

Graduada em Arquitetura e Urbanismo

Instituição: Universidade Federal do Pará

Endereço: R. Augusto Corrêa, 01. Guamá, Belém, Pará. Cep: 66075-110

E-mail: ttianni@hotmail.com

### **Elias Soares Carvalho**

Graduado em Arquitetura e Urbanismo

Instituição: Universidade Federal do Pará

Endereço: R. Augusto Corrêa, 01. Guamá, Belém, Pará. Cep: 66075-110

E-mail: arq.eliascarvalho@gmail.com

### **Virgilino Jucá da Costa Neto**

Graduado em Arquitetura e Urbanismo

Instituição: Universidade Federal do Pará

Endereço: R. Augusto Corrêa, 01. Guamá, Belém, Pará. Cep: 66075-110

E-mail: virgilino.neto@itec.ufpa.br

## RESUMO

Durante os últimos anos, o mundo todo vem sofrendo com as variações ambientais causadas pelo aquecimento global. Um dos fatores preponderantes para o aumento das temperaturas da atmosfera e oceanos são as emissões produzidas a partir de processos de queima industrial. Com largo potencial ainda em atividade, a indústria do cimento é uma das que mais contribui para esse processo, fato que vem fomentando a busca por alternativas tecnológicas menos agressivas ao meio ambiente. Nesse contexto, este artigo apresenta as características físico-químicas de uma potencial alternativa para cimentos de baixa emissão de CO<sub>2</sub> potenciais alternativas: resíduo do beneficiamento do caulim. Após ensaios laboratoriais são apresentados resultados relevantes que mostram que o RBC apresentou um nível de pozolanicidade muito superior ao daquele requisitado por norma.

**Palavras-chave:** resíduo do beneficiamento do caulim, metacaulinita, cimento de baixa emissão de CO<sub>2</sub>

## ABSTRACT

During the past few years, the entire world has been suffering from environmental variations caused by global warming. One of the main factors for the increase in temperatures in the atmosphere and oceans is the emissions produced from industrial burning processes. With great potential still in activity, the cement industry is one of the biggest contributors to this process, a fact that has been encouraging the search for technological alternatives that are less aggressive to the environment. In this context, this article presents the physicochemical characteristics of a potential alternative for cements with low CO<sub>2</sub> emission potential alternatives: kaolin processing residue. After laboratory tests, relevant results are presented that show that the RBC presented a level of pozzolanicity much higher than that required by standard.

**Keywords:** kaolin processing residue, metakaolin, low CO<sub>2</sub> emission cement.

## 1 INTRODUÇÃO

O aquecimento global que vem ocorrendo ao longo dos anos é decorrente principalmente de causas associadas às atividades humanas. Essas atividades estão presentes em diversos setores da economia mundial, e são responsáveis pela intensificação do efeito estufa. Os processos industriais, por exemplo, são cruciais no aumento da concentração de Gases de Efeito Estufa, principalmente de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), um dos gases mais abundantes e preocupantes na temática do aquecimento global (ISAKSSON, 2016). A tendência é que os países em desenvolvimento demandem 2,5 vezes a mais por produtos à base de cimento até 2050 (TAYLOR et al., 2006) o que fará com que a fabricação de cimento seja responsável por aproximadamente 30% das emissões globais antropogênicas de CO<sub>2</sub> (IEA, WBCSD, 2009).

O aumento do uso de materiais cimentícios e pozolânicos (adições minerais) ainda é uma das melhores alternativas para redução da emissão de CO<sub>2</sub> e do consumo de matéria-prima. Contudo, esta solução esbarra na disponibilidade limitada dos materiais

cimentícios. A escória de alto forno representa apenas de 5 a 10% da produção de cimento e a cinza volante cerca de 30%, sendo que há muita variabilidade na qualidade desta, o que faz com que apenas 10% seja aproveitada efetivamente como adição ao cimento (SNELLINGS et al., 2016).

Entretanto, estudos recentes vêm demonstrando que o uso combinado da argila calcinada e do calcário possui grande potencial para ser empregado em percentuais de até 45% de substituição de clínquer no cimento, sem que haja perda nas propriedades mecânicas. Pelo contrário, o cimento com calcário e argila caulínica calcinada, denominado na literatura como LC<sup>3</sup> (limestone calcined clay cement), apresenta resistências à compressão superiores tanto aos 7 quanto aos 28 dias (BISHNOI et al., 2014; VISCAÍNO-ANDRÉS, 2015; BERRIEL SANCHEZ et al., 2016).

Além das vantagens técnicas relacionadas à durabilidade e às propriedades mecânicas, o LC<sup>3</sup> atende aos critérios da viabilidade econômica, baixo custo de investimento e disponibilidade fácil de matérias primas, pois emprega os mesmos insumos da produção do cimento: argila e calcário. Por esta razão não requer altos investimentos em equipamentos e o processo de fabricação pode ser mais facilmente adaptado ao sistema de produção existente. Outro aspecto favorável ao novo cimento de mistura ternária é que pode ser produzido a partir a matérias-primas de baixa qualidade, normalmente descartadas nos processos industriais pelo baixo teor do mineral de interesse como, por exemplo, o caulim com reduzidos percentuais de caulinita e os calcários dolomíticos (CANCIO DIAZ et al., 2017).

O Brasil possui grande potencial para a produção deste cimento de baixa emissão de CO<sub>2</sub> por conta da ampla disponibilidade de caulim e calcário. Em regiões onde não há disponibilidade de escórias e cinzas volantes, como, por exemplo, na Amazônia, cimentos pozolânicos eram até então fabricados com até 35% de caulim calcinado (BARATA, 2007). Entretanto, com a publicação da norma ABNT NBR 16.697: Cimento Portland – Requisitos em julho de 2018, hoje é possível fabricar o cimento CP II F com até 25% de incorporação de calcário ao invés dos 10%, o que fez com que praticamente todas as fábricas de cimento deixassem de produzir cimentos compostos pozolânicos (CP II Z e CP IV) em razão da menor demanda de energia do primeiro.

Nos trabalhos desenvolvidos pelo LC<sup>3</sup> Project as argilas calcinadas empregadas na composição dos cimentos LC<sup>3</sup> não possuem teor de caulinita superior a 65% por questões econômicas, visto que o metacaulim (MC) custa três vezes o preço do cimento Portland (AVET, 2018). Entretanto, na Amazônia, a situação é diferente, pois, além de possuir os

mais variados tipos de depósitos de caulim, de baixa a elevada concentração de caulinita, com e sem a presença de hidróxidos e óxidos de ferro, são também gerados e depositados resíduos ricos em caulinita oriundos das atividades de mineração e beneficiamento dos caulins secundários como cobertura de papel. Hoje, estes resíduos não possuem nenhum tipo de valor agregado porque são passivos ambientais.

O Brasil é classificado como o quinto produtor mundial de caulim, com uma produção de cerca de 1,74 milhões de toneladas por ano (BRASIL, 2017). As reservas de 4 caulim secundário, cujas características são as mais apropriadas para o uso como cobertura de papel por causa da alta concentração de caulinita com partículas inferiores a 2 $\mu$ m, estão localizadas na Amazônia, principalmente no Estado do Pará, onde estão instaladas as principais empresas de beneficiamento de caulim do mundo: a Imerys Rio Capim Caulim (IRCC), a Pará Pigmentos SA (PPSA) e a CADAM SA (LOUGH BROUGH, 1993; KENDALL, 1996).

A fabricação do cimento Portland além de consumir grande quantidade de energia para a produção do clínquer, também é responsável pela liberação para a atmosfera de grande quantidade de CO<sub>2</sub> em decorrência da descarbonatação do calcário ao ser queimado em torno de 1.450° C. Parte dessas emissões podem ser reduzidas com o uso de argilas caulínicas calcinadas em conjunto com fíler calcário como materiais suplementares ao cimento, constituindo-se em uma alternativa para mitigar o impacto ambiental (BARATA, 2007; DIAS et al., 2012; FRÍAS et al., 2012; AZEREDO et al., 2015).

Diante desta constatação científica, parte-se da hipótese que ao se empregar na produção do LC<sup>3</sup> um metacaulim de alta reatividade (MCAR), proveniente do RBC, com alto teor de caulinita (> 90% caulinita), seria possível um percentual maior de substituição do clínquer pela mistura de argila calcinada-calcário, algo em torno de 50% a 65%, sem que houvesse perda de resistência do cimento. A folga de resistência proporcionada pelo MCAR proveniente dos resíduos caulíníticos poderia permitir a produção de LC<sup>3</sup> com percentuais de substituição de clínquer superiores aos 45% que vem sendo empregado nas pesquisas internacionais, sem detrimento da resistência em comparação a do CP II F. O que ocasionaria em ganhos ambientais e econômicos, tendo em vista a grande redução de clínquer em prol da mistura de argila calcinada e calcário, materiais de menor gasto energético e de menor emissão de CO<sub>2</sub>.

O RBC proveniente do processo de beneficiamento do caulim da IMERYYS, empresa que explora os depósitos do vale médio do Rio Capim, no município de Ipixuna

do Pará, região nordeste do estado do Pará. Atualmente estes resíduos de caulim são armazenados em barragens de rejeitos. Estima-se que a quantidade depositada destes resíduos seja de 14,8 milhões de toneladas (SECCO et al., 2018). O calcário será o mesmo empregado pelas indústrias de cimento da região nordeste do Pará, procedente das ocorrências calcíferas denominadas Formação Pirabas, oriundas de sedimentos terciários marinhos fossilíferos.

Em suma, a realização de um estudo científico que investigue as condicionantes de produção de cimentos LC<sup>3</sup> a partir dos resíduos caulíníticos da região Amazônica seria duplamente relevante do ponto de vista ambiental porque não só possibilitaria a produção de um cimento que emite menores quantidades de CO<sub>2</sub> e demandaria menos energia como também proporcionaria uma destinação muito mais nobre aos resíduos caulíníticos, mitigando o passivo ambiental com a redução do volume depositado na lavra ou em barragens. No caso do RBC, além das vantagens ambientais citadas anteriormente, estaria se produzindo um ligante de alta eficiência, ou seja, de baixo consumo de clínquer por unidade de volume de concreto ou argamassa.

Diante disto, o presente trabalho busca complementar as pesquisas já realizadas, a fim de caracterizar o RBC, através de análises físicas, químicas e verificação do Índice de Atividade Pozolânica com Hidróxido de Cálcio e cimento Portland, para futura utilização em misturas em cimentos de baixo impacto ambiental LC<sup>3</sup>.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 MATERIAIS

Para os ensaios de determinação do índice de atividade pozolânica (NBR 5752, 2014), utilizou-se o cimento CP II F 32, onde suas propriedades são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Propriedades do cimento CP II-F 32.

Ensaio Físico	Unidade	Média	Máximo	Mínimo	Desvio
Expansão a quente	mm	0,26	0,42	0,10	0,11
Tempo de pega (Início)	minutos	238	259	215	13
Tempo de pega (Fim)	minutos	287	314	264	15
Água de consistência normal	%	27,0	27,5	26,7	0,2
Blaine	cm <sup>2</sup> /g	3.378	3.444	3.335	36,34
Peneira #200	%	1,13	1,48	0,67	0,26
Peneira #325	%	7,14	9,28	5,39	1,12
Resistência à compressão (1 dia)	MPa	15,8	17,1	14,8	0,8

Resistência à compressão (3 dias)	MPa	30,1	32,7	28,1	1,4
Resistência à compressão (7 dias)	MPa	35,8	37,8	34,4	1,1
Resistência à compressão (28 dias)	MPa	42,3	43,4	40,9	0,8
Massa Específica	g/cm <sup>3</sup>	3,06			
<b>Ensaio Químico</b>	<b>Unidade</b>	<b>Média</b>	<b>Máximo</b>	<b>Mínimo</b>	<b>Desvio</b>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	4,28	4,47	4,13	0,09
SiO <sub>2</sub>	%	18,30	18,75	17,78	0,35
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	2,94	3,08	2,80	0,06
CaO	%	61,35	61,75	60,81	0,31
MgO	%	2,49	3,38	1,80	0,54
SO <sub>3</sub>	%	2,59	2,70	2,51	0,07
Perda ao Fogo	%	6,70	6,94	6,48	0,14
CaO Livre	%	0,85	1,00	0,69	0,08
Resíduo Insolúvel	%	1,38	1,64	1,18	0,15
Equiv. Alcal.	%	0,66	0,69	0,63	0,02

FONTE: LAUDO TÉCNICO VOTORANTIM.

A areia utilizada para a o ensaio de índice de pozolanicidade possui característica suas características de acordo com a NBR 7214 (Areia normal para ensaio de cimento), onde passou por secagem em estufa por 24h em temperatura de 100±5°C.

A Cal Hidratada utilizada no ensaio de índice de pozolanicidade foi a do tipo CH-I, onde a Tabela 2 mostra suas características químicas.

Tabela 2 – Caracterização da Cal Hidratada.

<b>Ensaio</b>	<b>Resultados (%)</b>
Óxido de alumínio (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0,09
Dióxido de silício (SiO <sub>2</sub> )	0,28
Trióxido de enxofre (SO <sub>3</sub> )	0,02
Óxido de potássio (K <sub>2</sub> O)	0,04
Óxido de cálcio (CaO)	99,23
Óxido de ferro (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0,24
Óxido de estrôncio (SrO)	0,08

Fonte: Fabricante.

As amostras de RBC foram secas por meio de estufa (modelo Q-317B, marca Quimis) de aquecimento elétrico, à temperatura de 105°C até a atingirem constância de massa. A moagem ocorreu durante uma hora, em moinho de bolas (modelo CT 242, marca SERVITECH). O jarro do moinho de 10 litros teve 2/3 do volume preenchido, sendo 1/3 por carga de esferas de alta alumina e os outros 1/3 pela amostra a ser moída. O restante foi destinado ao espaço necessário para a mobilidade dos materiais durante a moagem. A

carga de material correspondente a 1/3 foi de aproximadamente 1,5 kg. Foram utilizadas bolas de alumina de 10mm e 30mm, com a massa de seis quilogramas e três quilogramas respectivamente.

Para o processo de produção do MC a partir da calcinação e moagem do RBC seco, foram pesadas 800g de caulim para cada batelada de calcinação. O procedimento de calcinação consistiu em dispor as amostras em cadinhos de aço inox dentro de uma mufla quando a mesma encontrava-se na temperatura de 800°C. O tempo de permanência de cada amostra na mufla foi de 90 minutos. Decorrido este período, as amostras foram retiradas da mufla e resfriadas naturalmente ao ar, sofrendo um choque térmico. Após o resfriamento, o RBC calcinado foi pesado para averiguação do peso final (perda ao fogo), parâmetro de controle para averiguação da eficiência da calcinação. Após a calcinação, o metacaulim foi moído durante três horas, com o mesmo equipamento e procedimento de moagem descrito anteriormente. Após o processamento, a pozolana foi também caracterizada química, física e mineralogicamente. A mufla é da marca Quimis, modelo Q-318D, aquecimento elétrico, temperatura máxima de 1200°C com controlador digital. A figura 1 mostra a lama após o processo de queima.

Figura 1 – Lama vermelha após calcinação.



Fonte: Autores.

## 2.2 MÉTODOS

A metodologia do trabalho consistirá na caracterização do RBC que será utilizados nas misturas ternárias (LC<sup>3</sup>), realizando ensaios de caráter físico, químico, mineralógico, bem como a análise do índice de pozolanicidade.

A caracterização química do material será do tipo quantitativa realizada por fluorescência de raios X (FRX); e a mineralógica por difração de raios X por intermédio do método do pó.

As características físicas avaliadas foram a massa específica e a distribuição granulométrica das partículas. A massa específica foi determinada de acordo com as prescrições da norma ABNT NBR 16.605, que se baseia na picnometria, o ensaio de massa específica foi realizado com água desmineralizada. A distribuição granulométrica das partículas foi determinada por difração a laser. O equipamento empregado foi o granulômetro laser, da marca MARVERN, modelo MASTERSIZER 300. O procedimento consistiu em misturar e deflocular 500g de amostra em líquido dispersante com aplicação de tratamento ultrasônico por 15 minutos. Os índices de refração e absorção das partículas e do líquido dispersante assim como o tempo de obscuração variaram para grupo de amostra. Para o RBC e para o MC, empregou-se água deionizada com 0,01% de ácido poliacrílico (pH 10); no cimento, álcool isopropílico e para o calcário, apenas água deionizada. Além da área superficial específica por adsorção de nitrogênio pelo método BET.

A mineralogia foi determinada por difração de raios-X (DRX). As amostras de cimento Portland CII F 40 e RBC foram submetidas às análises de DRX pelo método do pó para identificação dos mi-nerais existentes. O equipamento empregado foi o difratômetro de raios-X de feixes divergentes, modelo Empryan da PANalytical, com goniômetro  $\theta - \theta$ , tubo de raios-X cerâmico selado de cobre (Cu), foco fino longo de 2.200W e filtro  $k\beta$  de Ni, detector liner (PSD) modelo X'Celerator, com abertura (active length) de  $2,122^\circ 2\theta$  e 128 canais. As condições instrumentais utilizadas serão: voltagem de 40kV e corrente de 35mA; fendas soller de  $0,04^\circ$  rad (nos feixes incidentes e difratado); faixa de varredura de  $9$  a  $92^\circ 2\theta$ ; tamanho do passo de  $0,01^\circ 2\theta$  com 20 s de tempo/passo no modo de varredura contínuo; fenda divergente de  $1/4^\circ$  rad e anti-espalhamento de  $1/2^\circ$  rad; tamanho irradiado da amostra de 15mm; fenda de anti-espalhamento do feixe difratado de 5,0 mm e amostra em movimentação circular com frequência de 1 rotação/s. O tempo total de coleta será de 10 min. Os difratogramas gerados foram interpretados com auxílio do software X'Pert High Score da PHILIPS.

As análises químicas foram realizadas determinadas por fluorescência de raios-X (FRX), por meio do equipamento Bruker Ranger S2 (fonte Pd – Paládio) para os seguintes óxidos:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$  e  $\text{Pb}_2\text{O}_5$ , além da perda ao fogo (PF).



Para a análise do índice de pozolanicidade dos materiais, foram utilizados os métodos: Índice de atividade pozolânica com cal (NBR 5751, 2015) e Índice de atividade pozolânica com cimento Portland (NBR 5752, 2014).

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 3.1 CARACTERÍSTICAS FÍSICAS

Na Tabela 3 são apresentados os valores de massa específica e do diâmetro das partículas D10%, D50% e D90%, assim como a massa específica e área superficial específica BET do RBC, do metacaulim (MC) produzido a partir da queima do RBC, moído e não moído e do cimento Portland CP II F 32.

Tabela 3 - Caracterização física do RBC e do calcário

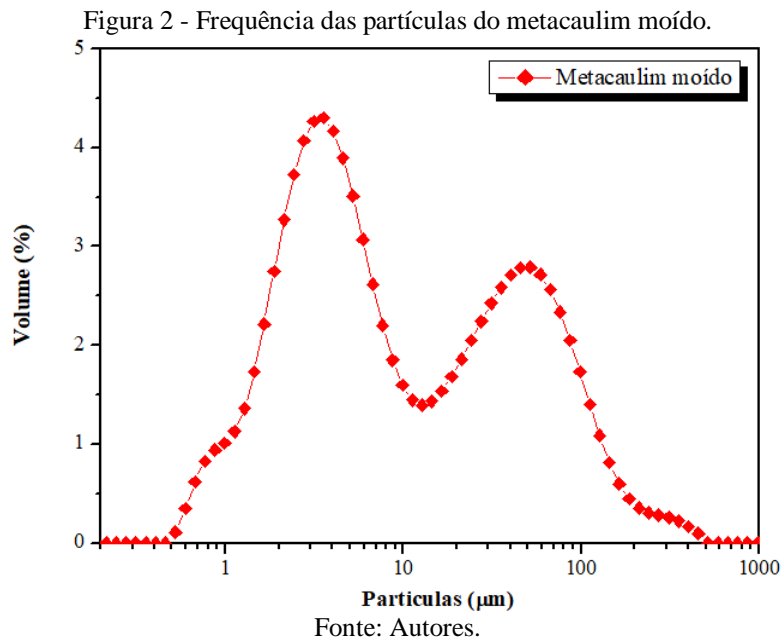
Características	RBC	RBC	MC (RBC)	CPII F 32
		Calcinado	Moído	
D <sub>10</sub> , µm	0,958	26,3	1,84	1,06
D <sub>50</sub> , µm	3,31	287	7,66	14,82
D <sub>90</sub> , µm	7,52	670	85,5	33,44
massa específica, g/cm <sup>3</sup>	2,55	2,58	2,58	3,06
área superficial específica BET, m <sup>2</sup> /g	8,80	-	8,1	4,15

Fonte: Autores.

Os valores reduzidos de massa específica tanto para o RBC quanto para o MC, na ordem de 2,55 e 2,58 g/cm<sup>3</sup>, indicam que o resíduo caulinítico é constituído basicamente por caulinita, ratificando os resultados encontrados nas análises química e mineralógica. Houve um aumento da massa específica da caulinita quando submetida ao tratamento térmico (MC). Atribui-se este comportamento a um princípio de sinterização das partículas (BRIDSON et al., 1985), que ocasionou uma alteração substancial na distribuição granulométrica do MC (Figura 3). A sinterização foi responsável por este fenômeno. No MC não moído, o D<sub>50%</sub> passou de 3,31 para 287µm, cerca de 87 vezes em comparação com o RBC “in natura”.

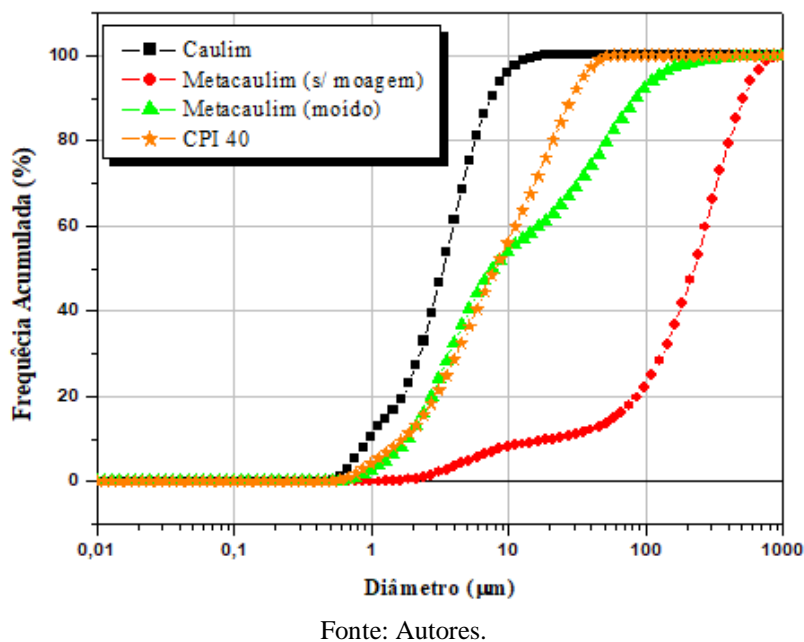
A moagem do RBC calcinado (MC) é imprescindível para o aproveitamento do material como adição mineral, restabelecendo uma finura adequada para emprego no cimento. O D<sub>50%</sub> passou de 287µm para 7,66µm, entretanto, ainda se percebeu uma parcela de partículas de granulometria mais grossa quando se avalia o D<sub>90%</sub>. No RBC in natura, 90% do passante é constituído por partículas inferiores a 7,52µm, ao passo que no RBC calcinado e moído (MC) o passante a 90% é constituído de partículas inferiores a 85µm.

Há famílias de grãos com partículas bem distintas (bi-modal), umas mais finas outras mais grossas, como pode ser observado na curva do MC moído (Figura 2).



A Figura 3 mostra os resultados da distribuição granulométrica das partículas do RBC, do metacaulim (MC) produzido a partir da queima do RBC, moído e não moído e do cimento Portland CP II F 32.

Figura 3 - Curvas granulométricas.



O MC moído proveniente do RBC pode ter sua granulometria controlada (mais grossa) de modo a mitigar os efeitos da maior demanda de água, da maior retração, fluência e calor de hidratação. Deste modo, entende-se que à aglomeração das partículas do RBC ao ser calcinado têm um efeito positivo porque permite o ajuste da granulometria final do MC em função das propriedades de interesse, ou seja, do melhor equilíbrio entre as propriedades mecânicas, de durabilidade e estabilidade dimensional. Este aspecto já está sendo investigado em outro projeto de pesquisa.

### 3.2 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

A Tabela 4 mostra o resultado do ensaio de FRX do Resíduo do Beneficiamento do Caulim calcinado à 800°C.

Tabela 4 - Caracterização química do RBC, calcário e composição de fase do cimento CP II F 32.

Oxidos (%)	RBC
SiO <sub>2</sub>	46,90
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	38,20
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,73
CaO	< 0,01
MgO	0,31
TiO <sub>2</sub>	0,78
Na <sub>2</sub> O	< 0,10
K <sub>2</sub> O	0,10
SO <sub>3</sub>	-
CaO (livre)	-
Perda ao fogo	13,84
Total	100,0

Fonte: Autores.

Na FRX é possível quantificar o percentual de 97% de caulinita a partir dos valores teóricos de perda de massa e da razão Si/Al. No caso da caulinita são de 13,96 e 1,178 enquanto que no RBC a perda ao fogo foi de 13,84% e a razão Si/Al foi de 1,23, muito próximos dos valores teóricos.

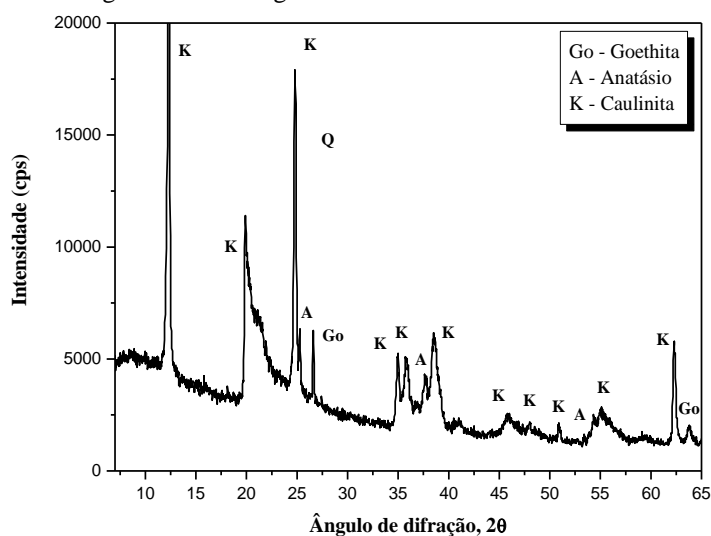
O fato do RBC ser constituídos basicamente por caulinita demonstra a excelente qualidade como matéria-prima para a produção da MC de alta reatividade a um custo baixo. A alta concentração de caulinita dos caulins de origem secundária da Amazônia faz com que até mesmos os resíduos, produtos do descarte do processo de beneficiamento, sejam caulins também de alta concentração para os critérios de fabricação das pozolanas, aspecto esse que irá reduzir os custos de produção e viabilizar o LC<sup>3</sup> não somente do ponto de vista econômico, mas ambiental e energético. Situação diferente do que ocorre nos caulins empregados na Índia e em Cuba. Nos trabalhos desenvolvidos nestes países pelo

LC<sup>3</sup> Project, as argilas calcinadas empregadas na composição dos cimentos LC<sup>3</sup> não possuem teor de caulinita calcinada superior a 60% por questões econômicas, visto que o metacaulim com elevada concentração de caulinita desordenada custa três vezes o preço do cimento Portland (AVET E SCRIVENER, 2018).

### 3.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

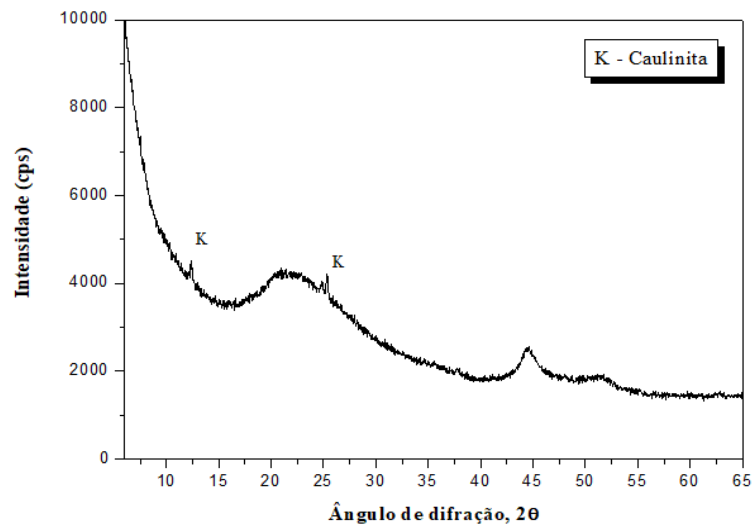
Os difratogramas de raios-X do RBC, do MC e do CP II F 32 são mostrados nas Figuras 4 a 6, respectivamente. O espectro de raios-X do RBC mostra que o resíduo é constituído essencialmente por uma caulinita de elevado grau de desordem, aspecto evidenciado pelo pico principal da caulinita (001), que se mostra alargado na base. Além disto, o primeiro triplete, situado entre 19,9° e 23,8° 2θ (4,7 a 3,73 Å), é constituído por apenas um pico a 4,45 Å e os outros dois tripletres localizados entre 35° e 40° 2θ ((2,55 a 2,24 Å) são formados somente por duas reflexões mal definidas. (Figura 4).

Figura 4 – Difratograma de raios-X do CF in natura.



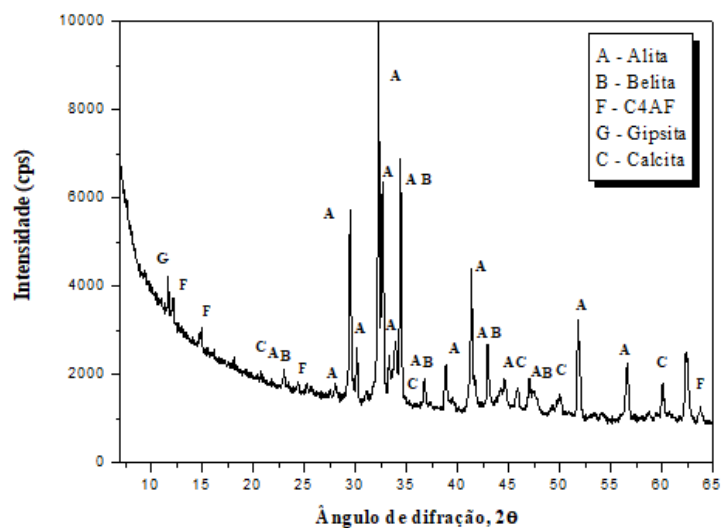
Fonte: Autores.

Figura 5 – Difratograma de raios-X do MC (CF calcinado e moído).



Fonte: Autores.

Figura 6 – Difratoograma de raios-X do CP I 40.



Fonte: Autores.

Com relação ao MC produzido a partir do RBC, para as condições de calcinação do caulim apresentadas no item 2.1, houve uma perda ao fogo residual de 0,37%, que equivale a praticamente uma desidroxilação completa da caulinita. O espectro do RBC calcinado (Figura 5) mostra duas expressivas bandas de amorfização entre os ângulos  $2\theta$  de  $10^\circ$  e  $30^\circ$ , intervalo caracterizado pelas reflexões fortes e agudas da caulinita (Figura 4). As duas bandas de amorfização evidenciam a presença da metacaulinita nos resíduos calcinados. A calcinação foi eficiente pois praticamente toda a caulinita sofreu desordenamento estrutural, pois não há picos referentes às maiores intensidades do argilomineral.

O cimento CP II F 32 é constituído por picos referentes aos silicatos de cálcio ( $C_3S$  e  $C_2S$ ), além da gipsita, calcita e da fase  $C_4AF$  (ferroaluminado de cálcio). Verifica-se

também que o CP II F 32 está de acordo com os limites de óxido de magnésio ( $\leq 6,5$ ) e trióxido de enxofre ( $\leq 4,5$ ), estabelecidos pela ABNT NBR 16697.

### 3.4 ÍNDICE DE POZOLANICIDADE COM CAL

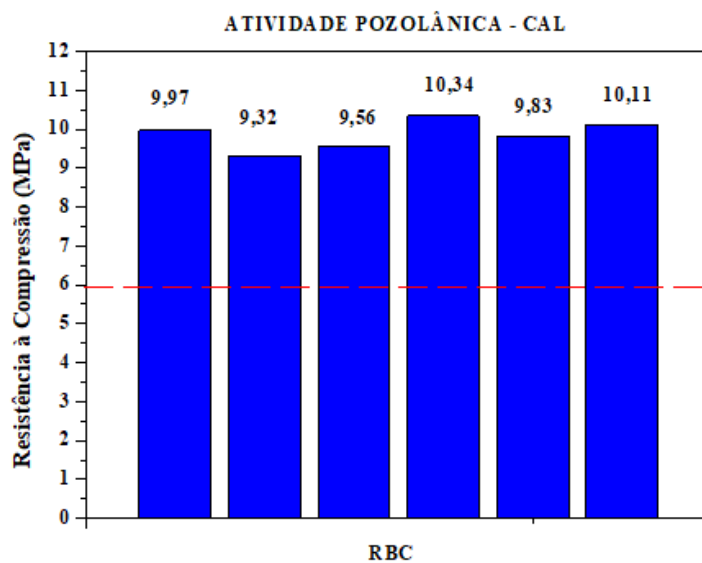
Para o ensaio de Materiais pozolânicos - Determinação da atividade pozolânica com cal da NBRR 5751 (ABNT,2015), foram moldados 6 corpos de prova dosados em proporções de cal e areia normal brasileira em suas 4 frações, nas proporções da Tabela 5. Os resultados do rompimento sob compressão simples aos 7 dias de idade são apresentados na Figura 7.

Tabela 5 – Dosagem das argamassas para análise de atividade pozolânica com cal.

Amostra	Cal (g)	Pozolana (g)	Areia (g)
RBC	104	240,65	936

Fonte: Autores.

Figura 7 – Resultados do ensaio de atividade pozolânica com cal.



Fonte: Autores.

Observa-se que o RBC obteve resultados muito superiores a NBR 5751 (ABNT, 2015), de valores maiores ou iguais a 6,0 MPa. Tendo sua média de resistência à compressão de 9,85 MPa, atendendo aos requisitos físicos mínimos da NBR 12653 (ABNT, 2015).

### 3.5 ÍNDICE DE POZOLANICIDADE COM CIMENTO

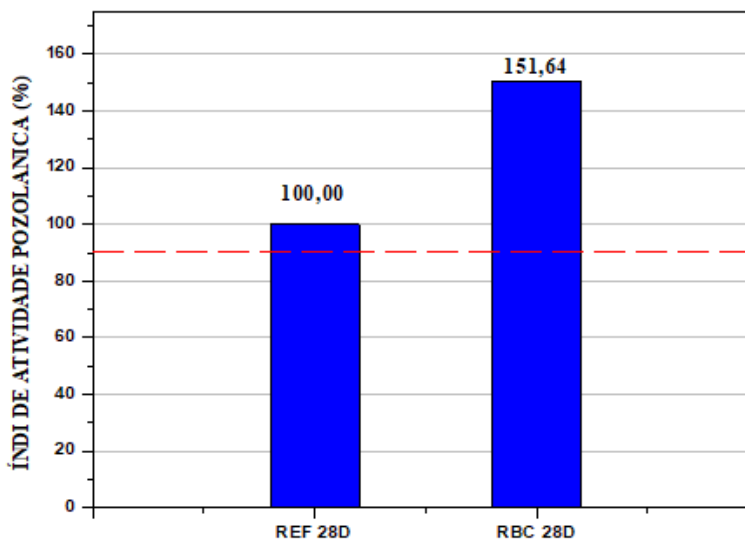
No ensaio de Materiais pozolânicos - Determinação da atividade pozolânica com cimento Portland aos 28 dias, da NBR 5752 (ABNT,2014), foram produzidos 6 corpos de prova da Argamassa REF, a de referência, 6 corpos de prova Argamassas RBC. Os corpos de prova foram submetidos a ruptura aos 28 dias de idade como prescrito na norma e duas dosagens são apresentadas na Tabela 6. Os resultados são mostrados na Figura 8.

Tabela 6 – Dosagem das argamassas para análise de atividade pozolânica com cimento.

Amostra	Cimento (g)	Pozolana (g)	Areia (g)	Água (ml)
ARGAMASSA REF624	-	-	1872	300
ARGAMASSA RBC468	156	-	1872	300

Fonte: Autores.

Figura 8 – Resultados do ensaio de atividade pozolânica com cimento aos 28 dias.



Fonte: Autores.

Os resultados do índice de atividade pozolânica demonstrou que o RBC apresenta o índice de atividade pozolânica muito superior ao mínimo de 90%, quando avaliadas pela metodologia da NBR 5752 (ABNT, 2014). Uma vez que seu índice atingiu 151,64% em relação ao cimento de referência.

## 4 CONCLUSÕES

Em relação à caracterização física dos materiais, o RBC apresentou massa específica bem distinta do cimento Portland o que não impediu as elevadas resistências mecânicas alcançadas, que se devem principalmente ao consumo do hidróxido de cálcio proveniente da hidratação do cimento e o refinamento dos poros.

Na análise química dos materiais, o ensaio de fluorescência de raios X evidenciou o fato do RBC ser constituídos basicamente por caulinita, demonstrando a excelente qualidade como matéria-prima para a produção da MC de alta reatividade.

A difratometria de raios X dos materiais apresentou resultados de duas bandas de amorfização, o que evidencia a presença da metacaulinita nos resíduos calcinados. Constatando a eficiência da calcinação.

Na determinação do índice de atividade pozolânica com cal e cimento Portland, o apresentou comportamento muito superior do requerido nos dois ensaios prescritos em norma. Os resultados são promissores, dando indícios do enorme potencial do RBC para a produção de cimentos de baixa emissão de CO<sub>2</sub> com alto desempenho em termos de propriedades mecânicas.

São necessários estudos mais aprofundados sobre a reologia e a finura destes cimentos, pois neste trabalho foram observadas excessivas demandas de água e de aditivo superplastificante, além de reduções significativas no tempo de pega. Também são imprescindíveis estudos de sua viabilidade econômica tendo em vista a necessidade de se calcinar a argila e da distância dos depósitos à fábrica de cimento. Devem ser levados em consideração diversos aspectos como a distância e qualidade das matérias primas e, principalmente, a sinergia do emprego destes tipos de cimentos com as diferentes ações relacionadas à eficiência energética e ao emprego de combustíveis fósseis, que podem até inviabilizar, ou colocar restrições de matérias primas, ou até mesmo torna-los menos atrativos.



## REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT, NBR 12653. Materiais pozolânicos — Requisitos. Rio de Janeiro: ABNT, 2015.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT, NBR 16605. Cimento Portland e outros materiais em pó — Determinação da massa específica. Rio de Janeiro: ABNT, 2015.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT, NBR 16697. Cimento Portland Requisitos. Rio de Janeiro: ABNT, 2018.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT, NBR 5751. Materiais pozolânicos - Determinação da atividade pozolânica com cal aos sete dias. Rio de Janeiro: ABNT, 2015.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT, NBR 5752. Materiais pozolânicos — Determinação do índice de desempenho com cimento Portland aos 28 dias. Rio de Janeiro: ABNT, 2014.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT, NBR 7214. Areia Normal para ensaio de cimentos. Rio de Janeiro: ABNT, 2015.

AVET, F., SCRIVENER, K.L., “Investigation of the calcined kaolinite content on the hydration of Li-mestone Calcined Clay Cement (LC3)”, Cement and Concrete Research, Vol. 107, pp. 124-135, 2018.

AZEREDO, A.F.N., STRUBLE, L.J., CARNEIRO, A.M.P., 2015. Microstructural characteristics of lime-pozzolan pastes made from kaolin production wastes. Mater. Struct. 48, 2123e2132. <http://dx.doi.org/10.1617/s11527-014-0297-4>.

BARATA, MARCIO (2007). Aproveitamento dos resíduos caulínicos das indústrias de beneficiamento de caulim da região amazônica como matéria-prima para fabricação de um material de construção. Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica da Universidade Federal do Pará, Tese de doutoramento.

BERRIEL SANCHEZ, S.; FAVIER, A.; ROSA DOMINGUEZ, E.; SANCHEZ MACHADO, I.R.; HEIERLI, U.; SCRIVENER, K.L.; MARTINERA HERNÁNDEZ, F.; HABERT, G. (2016) Assessing the environmental and economic potential of Limestone Calcined Clay Cement in Cuba. Journal of Cleaner Production, Vol.124, pp. 361-369.

BISHNOI, S. et al. Pilot scale manufacture of limestone calcined clay cement: the Indian experience. Indian Concrete. J, v. 88, n. 6, p. 22-28, 2014.

BISHNOI, S. MAITY, S. MALLIK, A. JOSEPH, S. KRISNNAN, S. Pilot scale manufacture of limestone calcined clay cement: the Indian experience. The Indian Concrete Journal July 2014. Indian Concrete. J., 88 (7) (2014), pp. 22-28

BRASIL. Departamento Nacional de Produção Mineral. Anuário Mineral Estadual - Pará 2017. Brasília, DF, 2017. Disponível em:

<[http://www.anm.gov.br/dnpm/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia/mineral/anuario-mineral/anuario-mineral-estadual/para/amest-2017\\_pa\\_v1/view](http://www.anm.gov.br/dnpm/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia/mineral/anuario-mineral/anuario-mineral-estadual/para/amest-2017_pa_v1/view)>  
Acesso em: 14 nov. 2019;

BRIDSON, D., DAVIES, T.W., HARRISON, P., “Properties of flash-calcined kaolinite”, *Clays and Clay Minerals*, v.33, n.3, p.258-260, 1985.

CANCIO DIAZ, Y.; SÁNCHEZ BERRIEL, S.; HEIERLI, U.; FAVIER, A.R.; SÁNCHEZ MACHADO, R.; SCRIVENER, K.L.; HERNÁNDEZ, J.F.M.; HABERT, G. (2017) Limestone calcined clay cement as a low-carbon solution to meet expanding cement demand in emerging economies. *Development Engineering*. Vol. 2, pp. 82-91

DIAS, S.L., GUIMARÃES, I.O., FIGUEIREDO, S.S., BEZERRA, I.M.T., FERREIRA, H.C., NEVES, G.A., 2012. Influence of firing temperature on the pozzolanic activity of kaolin wastes. *Mater. Sci. Forum* 727e728, 675e680.

FRÍAS, M., la Villa, R.V., Rojas, M.S., Medina, C., Juan Valdés, A., 2012. Scientific aspects of kaolinite based coal mining wastes in pozzolan/Ca(OH)<sub>2</sub> system. *J. Am. Ceram. Soc.* 95, 386e391. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.04985.x>.

IEA, WBCSD. *Cement Technology Roadmap 2009–Carbon emissions reductions up to 2050*. 2009.

ISAKSSON, R. Process based system models for detecting opportunities and threats—the case of World Cement Production. *International Journal of Quality and Service Sciences*, v. 8, n. 3, p. 246-262, 2016.

KENDALL, A. (1996) Brazil: dancing to a new tone. *Industrial Minerals*. N.350. November, pp. 21-38.

LOUGH BROUGH, R. (1993) Kaolin producer more upmarket. *Industrial Minerals*. October, pp. 51-69

SCRIVENER K. MARTIRENA F. BISHNOI S. MAITY S. Calcined clay limestone cements (LC3). *Cement and Concrete Research*. Elsevier: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.08.017>, 2017.

SCRIVENER, K. L. Options for the future of cement. *Indian Concrete Journal*, v. 88, n. 7, p. 11-21, 2014.

SECCO, P. SOARES, E. BAFRATA, M. The Use of Red Mud and Kaolin Waste in the Production of a New Building Material: Pozzolanic Pigment for Colored Concrete and Mortar. *ICSOBA* Vol. 43, 2018, No.47.

SNELLINGS, R. AVENT, F. ALUJAS, A. MOHSEN, B. SCRIVENER, K. Development of a new rapid, relevant and reliable (R3) test method to evaluate the pozzolanic reactivity of calcined kaolinitic clays. *Cement and Concrete Research*, Volume 85, July 2016, Pages1-11, <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2016.02.015>.

TAYLOR, M.; TAM, C.; GIELEN, D. (2006). Energy efficiency and CO2 emissions from the global cement industry. Disponível em: [http://www.iea.org/work/2006/cement/taylor\\_background.pdf](http://www.iea.org/work/2006/cement/taylor_background.pdf)

VIZCAÍNO ANDRÉS, L. M. et al. Effect of fineness in clinker-calcined clays-limestone cements. *Advances in Cement Research*, v. 27, n. 9, p. 546-556, 2015.

VIZCAÍNO-ANDRÉS, L. SÁNCHEZ-BERRIEL, S. DAMAS-CARRERA, PÉREZ-HERNÁNDEZ, S. SCRIVENER, A. K. M.-H. Fernando Industrial trial to produce a low clinker, low carbon cement. *Materials Construction*, 65 (317) (2015), 10.3989/mc.2015.00614