

ANÁLISE DAS PROPRIEDADES FÍSICO-MECÂNICAS E QUÍMICAS DE POZOLANAS À BASE DE RESÍDUOS CAULINÍTICOS PARA USO EM ARGAMASSAS

ANALYSIS OF THE PHYSICAL-MECHANICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF POZZOLANS BASED ON KAOLINITIC RESIDUES FOR USE IN MORTARS

Oliveira, A.T.B¹; Santana, D.O¹; Souza, M.M.S^{1*}; Cardoso, M.A.A¹; Cardoso,
L.C.S¹; Brandão, L.F.A²

1. Faculdade de Engenharia de Materiais, FEMAT, Universidade Federal do Pará, CANAM, SN 03, Ananindeua, PA, Brasil
2. Programa de pós-Graduação em Engenharia Civil, ITEC, Universidade Federal do Pará, Belém, PA, Brasil

Contato*: mms-souza22@outlook.com

RESUMO

Este artigo apresenta um estudo detalhado das propriedades físicas e químicas no caulim Flint, cuja principal característica é sua coloração avermelhada, o rejeito foi submetido a moagem e peneiramento e em seguida calcinado em temperaturas de 550 °C, 650 °C e 750 °C a fim de aumentar sua reatividade. Ensaio de DRX foi realizado a fim de medir a amorfização do caulim, junto ao IAP que fornece a capacidade do material de obter propriedades cimentícias. Ensaios de compressão foram realizados em argamassas a base de cimento Portland com substituição parcial utilizando as pozolanas, obtendo valores referentes a 32,47 MPa em pozolanas mais reativas. o uso desses materiais se torna promissor visto a redução na utilização de materiais poluentes.

Palavra-chave: *Caulim Flint, Pozolanas, IAP, Resistência Mecânica*

ABSTRACT

This article presents a detailed study of the physical and chemical properties of Flint kaolin, whose main characteristic is its reddish coloration. The residue was subjected to grinding and sieving, and then calcined at temperatures of 550 °C, 650 °C, and 750 °C to increase its reactivity. XRD tests were performed to measure the amorphization of the kaolin, along with the IAP, which provides the material's capacity to acquire cementitious properties. Compression tests were conducted on mortars based on Portland cement with partial replacement using the pozzolans, obtaining values of 32.47 MPa in the more reactive pozzolans. The use of these materials is promising given the reduction in the use of polluting materials.

Keywords: *Flint Kaolin, Pozzolans, IAP, Mechanical Strength*

INTRODUÇÃO

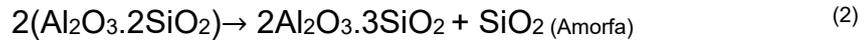
O uso de resíduos industriais na construção civil é crucial devido à disponibilidade desses materiais. Ao incorporar subprodutos e resíduos, contribui-se significativamente para a redução dos impactos ambientais, resultando na economia de energia e matéria-prima, e promovendo um melhor aproveitamento dos recursos locais ^[1]. Um subproduto que é comercializado em grandes quantidades na indústria civil é a sílica ativa proveniente das indústrias de sílico-metálico e ferro silício, com estimativa de geração de até 150 mil toneladas de rejeito ao ano.^[2]

Outros rejeitos são utilização na indústria civil, como as cinzas da casca de arroz, escórias de alto fornos, escória de cobre e resíduos de beneficiamento do caulim ^{[3][4]}. Assim há a necessidade de as pesquisas atuais atenderem aos aspectos econômicos e ambientais, na busca por materiais com baixa emissão de carbono, que utilize pouca fonte energia e que tenha renovabilidade e biodegradabilidade ^[5].

O caulim é uma rocha formada por argilominerais, que são grupos de silicatos hidratados de alumínio, principalmente a caulinita ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$) e a haloisita. Pode conter impurezas como quartzo, palhetas de mica, grãos de feldspato, óxidos de ferro e titânio. Apresenta pigmentação branca, pouco abrasivo e macio o caulim denominado soft é um mineral que apresenta baixo custo e contém alta pureza em comparação aos outros minerais. ^[6]

O caulim Flint, também conhecido como caulim duro, é uma argila rica em sílica de granulometria grosseira e óxidos de ferro que conferem uma coloração avermelhada e refere-se aos resíduos gerados durante o processo de extração e beneficiamento do caulim soft ^[7].

A calcinação do caulim leva a desidratação e amorfização em sua estrutura composta por filossilicatos, tornando os elementos sílico-aluminosos mais reativos. As pozolanas são elementos sílico aluminosos que na presença de água reagem quimicamente com cal presente em aglomerantes. As series de reações descritas abaixo, mostram as transformações do caulim em tratamento térmico.^[8]



A desidratação estrutural da caulinita, mostrada na Equação 1, inicia-se em valores próximos a 450 °C e é completa aos 700 °C, resultando na transformação da caulinita, cristalina, em metacaulinita, amorfa. Após esta temperatura, outros patamares são relevantes, tais como a transformação do quartzo em tridmita, iniciando em 925 °C, mostrada Equação 2; bem como o começo da formação de mulita e cristobalita em torno de 1050 °C, visto na Equação 3.^[8]

A pozolana em conjunto com o cimento Portland através da reação pozolânica com o hidróxido de cálcio forma produtos cimentante adicional (Silicato de cálcio hidratado - C-S-H), permitindo gerar matrizes mais duráveis. As pozolanas podem ser empregadas de duas formas: substituição parcial do cimento ou como uma adição, que vai depender da finalidade desejada.^[9]

A Difração de raio-x é um método de identificação das fases cristalinas e pode ser utilizado para identificar a temperatura ideal que ocorre a amorfização da caulinita.^[10] O IAP mede a quantidade de hidróxido de cálcio que um material pozolânico consegue consumir em um determinado período. Um IAP alto indica que o material pozolânico é altamente reativo e, conseqüentemente, possui um grande potencial para contribuir para as propriedades do concreto e argamassa.^[11]

Este trabalho visa identificar a melhor faixa de temperatura para a calcinação do caulim Flint e avaliar o IAP através do método de le chatelier ^[12] e verificar a resistência mecânica de argamassas empregando traços que substituem e adicionem rejeito caulínico.

MATERIAIS E MÉTODOS

O rejeito caulínítico passou por operações de beneficiamento tais como moagem em moinho de bolas e posteriormente peneirado na peneira de 150 mesh. A Figura 1 mostra a matéria-prima antes e depois das etapas de beneficiamento.

Figura 1: a) Matéria-prima antes do beneficiamento b) Caulim Beneficiado



Fonte: Autor

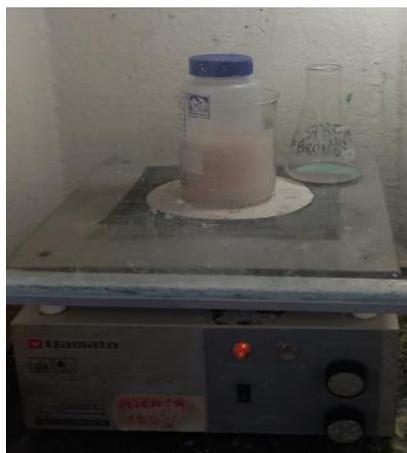
As amostras foram separadas e calcinadas em fornos tipo mufla durante 3 horas. A amostra CF550 foi calcinada numa temperatura de 550°C, a amostra CF650 na temperatura de 650°C e a CF750 na temperatura de 750°C.

Figura 2: Forno Mufla para calcinação do caulim Flint



Para a determinação de hidróxido de cálcio fixado foi feita uma solução contendo 1 grama de material pozzolânico e 2 gramas de óxido de cálcio com a adição de 250 mL de água e seguiram para agitação magnética a uma temperatura de aproximadamente 70°C durante 8 horas. A representação do processo está evidenciada na Figura 3.

Figura 3: Agitação e aquecimento para determinação do IAP



Após a agitação foi adicionado uma solução de sacarose (240 g/L) e então foi agitado a temperatura ambiente por 15 minutos. A solução final foi então filtrada e titulada utilizando ácido clorídrico a uma concentração de 0,1 molar. A equação 4 fornece o índice de atividade pozolânica I .^[12]

$$I = \frac{28 \cdot (V_3 - V_2) \cdot F_C \cdot 1,32}{m_2} \quad (4)$$

Onde:

I : Índice de atividade pozolânica em mg de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ por grama de material;

m_2 : é a massa de material pozolânico (1g);

V_2 : Volume de HCl consumido no ensaio (mL);

V_3 : Volume de HCl no ensaio em branco (mL);

O volume V_2 foi obtido até o ponto de viragem, ou seja, até a mudança de coloração do material. A Figura 4 mostra as amostras no Erlenmeyer após a titulação.

Figura 4: Amostras após a titulação com HCl



Caracterização Química e Mecânica

As amostras de caulim Flint foram caracterizadas por difratometria de raios X com o objetivo de determinar a estrutura cristalina das fases constituintes e avaliar a influência do tratamento térmico na formação de novas fases, refinamento ou amorfização da estrutura cristalina.

Esta técnica é o melhor método para estimar a cristalinidade, entretanto é um procedimento lento porque todas as amostras precisam conter a mesma quantidade de água para efeito de comparação. A hidratação interfere na análise uma vez que, aumenta a ordem estrutural e a resolução dos resultados. [13]

O equipamento utilizado foi um Difrátômetro de Raios-X de bancada, modelo MiniFlex 600 do fabricante Rigaku Corporation com especificações degerador de Raios-X de 600 W (20-40 kV e 2-15 mA), tubo de cobre, foco fino de 1 kW, goniômetro de tela 2 teta e fenda soller incidente e recepção de 2.5 °, fenda DS 1.25 e 0.625 °, fenda DHL de 10 mm, fenda de SS 1.25°, beam stopper e fenda de espalhamento de 8 mm.

Caracterização Mecânica

Foi confeccionado corpos de prova de argamassa utilizando cimento Portland, para o primeiro traço de argamassa não foi utilizado material pozolânico, a partir do segundo traço houve a utilização. a Tabela 1 mostra a quantidade de material, em massa, para a confecção de seis corpos de provas. [14]

Tabela 1: Quantidade de materiais utilizados nos traços de argamassa

Material	Argamassa 1	Argamassa 2
Cimento Portland	624 gramas	468 gramas
Pozolana – Caulim	---	156 gramas
Areia Normal	1872 gramas	1872 gramas
Água	300 gramas	300 gramas
Aditivos	---	---

Os materiais foram misturados e moldados em corpos de prova cilíndricos com dimensões de 50mm x 100mm e então seguiram para a cura por 28 dias.

Figura 5: a) Corpo de provas desmoldados b) Cura de 28 dias



Os materiais foram misturados e moldados em corpos de prova cilíndricos com dimensões de 50mm x 100mm e então seguiram para a cura por 28 dias. Após este período, os corpos de prova foram submetidos a ensaios de compressão para avaliar a resistência mecânica. [15]

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após aquecimento e agitação magnética, magnética durante 8 horas a solução de pozolana e óxido de cálcio foram titulados utilizando indicador fenolftaleína. O volume até o ponto de equivalência está apresentado na Tabela 2.

Tabela 2: Volume gasto na titulação, em mL, da solução de pozolana e óxido de cálcio após aquecimento e agitação

Amostras	Titulação 1	Titulação 2	Titulação 3
CF-0°	53,3 mL	53,2 mL	53,2 mL
CF-550°	35 mL	35 mL	40 mL
CF-650°	29 mL	29 mL	29,6 mL
CF-750°	26,4 mL	26,8 mL	26,2 mL
Branco	54,4 mL	56,2 mL	54,6 mL

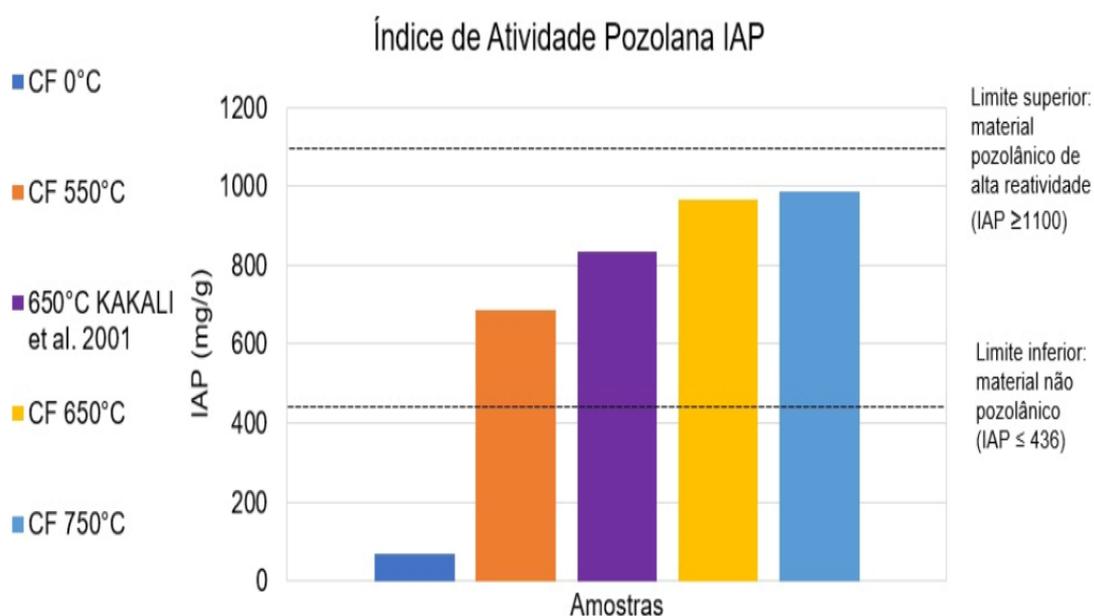
Com os dados da titulação o resultado para a reatividade do material pozolânico está descrito na Tabela 3.

Tabela 3: Resultado da atividade pozolânica chappelle em miligramas (mg) de Ca(OH)₂ por grama (g) de material pozolânico

Amostras	Hidróxido de cálcio fixado-Atividade pozolânica Chappelle
CF 0°C	68,462 mg de Ca(OH) ₂ / g de caulim
CF 550°C	686,865 mg de Ca(OH) ₂ / g de caulim
CF 650°C	965,605 mg de Ca(OH) ₂ / g de caulim
CF 750°C	987,991 mg de Ca(OH) ₂ / g de caulim

O resultado do ensaio representa a capacidade desses materiais de reagir com a cal hidratada (hidróxido de cálcio) em presença de água, formando compostos cimentícios hidratados (C-S-H) que contribuem para a resistência e durabilidade do concreto. Existem 2 limites para classificar os materiais pozolânicos: alta reatividade quando o IAP ≥ 1100 , e materiais não pozolânicos quando o IAP ≤ 436 . Nestes termos, os metacaulins obtidos neste estudo podem ser considerados materiais pozolânicos, cujo CF 750°C é tido como de alta reatividade.^[16] O Gráfico 1 compara a reatividade dos materiais analisados neste artigo com a literatura em função do IAP.

Gráfico 1: Comparação entre o índice de atividade pozolânica



Na Figura 6-a 6-b 7-a e 7-b tem-se os difratogramas tanto do caulim quanto dos metacaulim, no qual observa-se que quanto maior a temperatura de calcinação maior o grau de amorfização, visto que os picos de caulinitas diminuem de intensidade com aumento da temperatura de calcinação. A amorfização está relacionada com a reatividade, resultado que condiz com os testes de IAP.

Figura 6: a) Difratograma do Caulim Flint em natura; b) Difratograma do Caulim Flint calcinado a 550°C

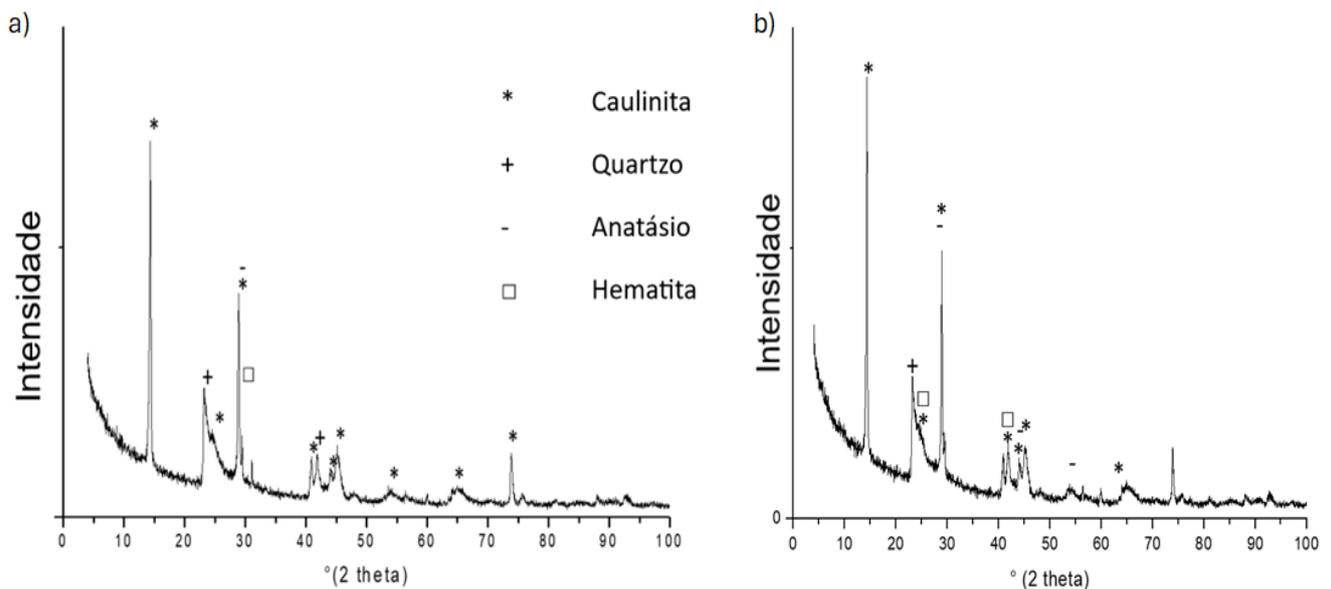
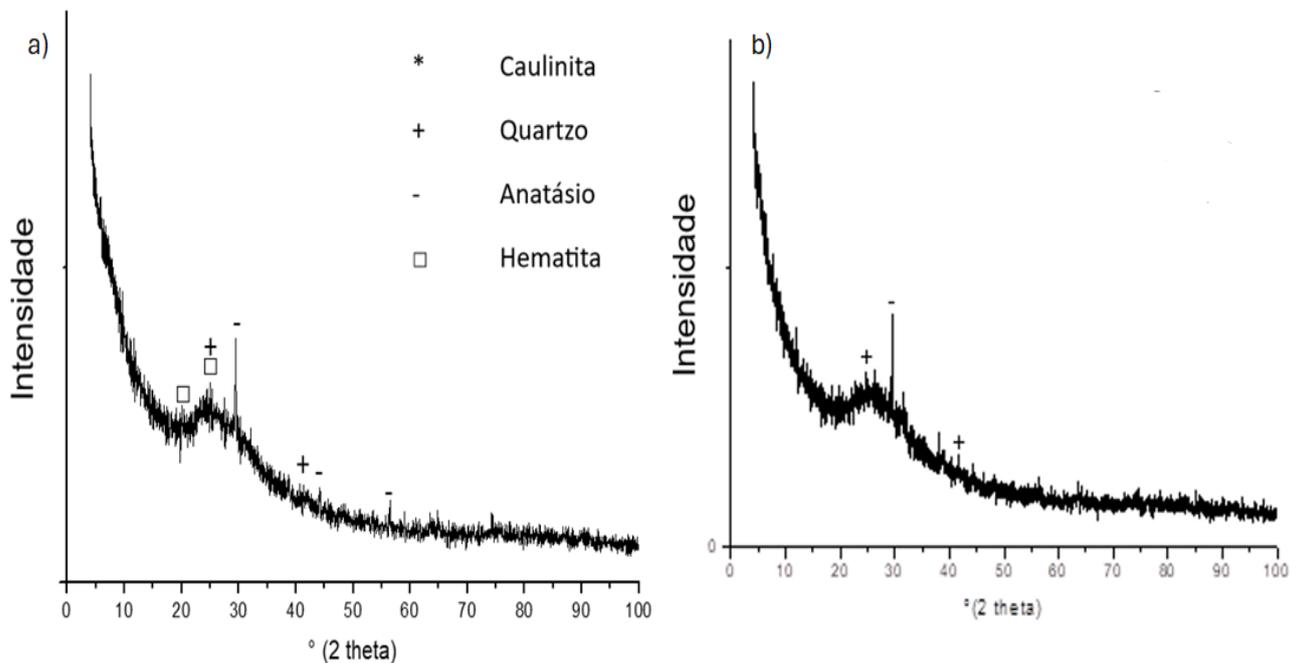


Figura 7: a) Difratograma CF 650°C b) Difratograma CF 750°C



Destaca-se que o material *in natura* apresenta caráter predominantemente cristalino, com picos bem destacados e definidos por picos de caulinita. Nas análises feitas para os materiais identificados como metacaulim (MK-550, MK-650, MK-750), é notada uma grande predominância do caráter amorfo no material, enfatizado pelo arredondamento do pico, que favorece a reatividade do material, colaborando com a reação de geopolimerização.^[17]

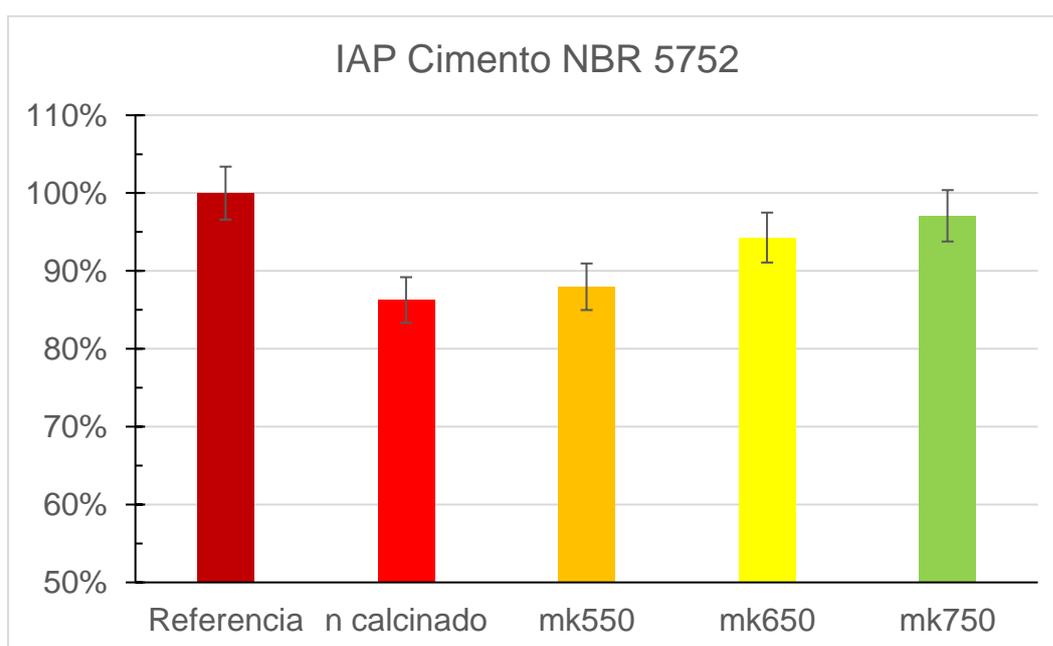
a alta quantidade de elementos sílico-aluminosos, que são componentes da caulinita, impacta diretamente na resistência mecânica das argamassas, que podemos observar pela Tabela 4.

Tabela 4: Resultado do ensaio de resistência a compressão

Corpo de Prova	Resistência a compressão (MPa)
Corpo de Prova Base	34,23 MPa
CF 0°C	19,40 MPa
CF 550°C	21,51 Mpa
CF 650°C	29,97 MPa
CF 750°C	32,47 MPa

O índice de desempenho que representa a razão entre o resultado a compressão do corpo de prova base e as argamassas com materiais pozolânicos estão listadas no Gráfico 2:

Gráfico 2: Índice de desempenho com cimento Portland aos 28 dias



CONCLUSÃO

A transformação térmica do caulim in natura em três temperaturas distintas levou à formação de metacaulim. A difratometria de raios X evidenciou a destruição da estrutura cristalina da caulinita, com o desaparecimento dos picos de difração característicos e o surgimento de um halo amorfo, indicando a formação de uma fase metaestável e reativa, essencial para a produção de cimentos pozolânicos.

Os resultados do ensaio de atividade pozolânica demonstraram que a temperatura de calcinação exerce uma influência significativa na reatividade do metacaulim. A maior atividade pozolânica foi obtida a 750 °C, indicando que essa condição de processamento é a mais favorável para a produção de um material com alto potencial para aplicação em argamassas, contribuindo para a melhoria das propriedades mecânicas e durabilidade.

REFERÊNCIAS

- [1] CINCOTTO, Maria A. Utilização de subprodutos e resíduos na indústria da construção civil. In: Tecnologia das edificações. São Paulo, PINI/INT, 1988,
- [2] KULAKOWSKI et al. Utilização do pó gerado na produção de ligas de ferro-silício metálico em concretos. In: WORKSHOP sobre reciclagem e reutilização de resíduos como material de construção civil. Anais... São Paulo: EPUSP/ANTAC, 1996, p. 123-130.
- [3] SILVEIRA, Adriana; FERREIRA, Ângela; DAL MOLIN, Denise. A cinza de casca de arroz como adição mineral. In: WORKSHOP sobre reciclagem e reutilização de resíduos como material de construção civil. Anais... São Paulo: EPUSP/ANTAC, 1996, p. 39-44.
- [4] MONTEIRO, F. M.; Et.al ANÁLISE DA INCORPORAÇÃO DE ARGILAS COLORIDAS DO RIO GRANDE DO NORTE NA CERÂMICA VERMELHA TRADICIONAL. [s.d.].
- [5] BARATA, M. S. DAL MOLIN, D. C. C. Avaliação preliminar do resíduo caulínico das indústrias de beneficiamento de caulim como matéria-prima na produção de uma metacaulinita altamente reativa. In: REVISTA AMBIENTE CONSTRUÍDO. Volume 2.

- [6] AMPIAN, S. G., Clays, Mineral Commodity Summaries. USGS. Washington. 2009. 2p. (1995-2007).
- [7] PÖLLMANN, H., COSTA, M. L., ANGELICA, R. Sustainable Secondary Resources from Brazilian Kaolin Deposits for the Production of Calcined Clays. Calcined Clays for Sustainable Concrete. Rilem bookseries, Karen Scrivener and Aurélie Favier Editors, v.10, p. 21-26, 2015.
- [8] ONDRO, Tomáš et al. Kinetic analysis of sinter-crystallization of mullite and cristobalite from kaolinite. *Thermochimica Acta*, [S.L.], v. 678, p. 178312, ago. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2019.178312>.
- [9] CALLEJA, José. Cimentos pozolânicos. In: Coletânea de trabalhos sobre pozolanas e cimentos pozolânicos. São Paulo: ABCP, 1981. 27p.
- [10] «The Principles of X-ray Diffraction». International Union of CRYSTALLOGRAPHY. 1999. Consultado em 6 de junho de 2024
- [11] CINCOTTO, Maria A. seleção dos materiais quanto a atividade pozolânica. In: Tecnologia das edificações. São Paulo, PINI/INT, 1988,
- [12] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Materiais pozolânicos - Determinação do teor de hidróxido de cálcio fixado - Método Chapelle modificado. Rio de Janeiro: ABNT, 2010.
- [13] LELOUP, V.M.; COLONNA, P.; RING, S.G., ROBERTS, K.; WELLS, B., Microstructure of amylose gels. *Carbohydrate Polymers*, v. 18, p.189-196, 1992.
- [14] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Materiais pozolânicos — Determinação do índice de desempenho com cimento Portland aos 28 dias. Rio de Janeiro: ABNT, 2014.
- [15] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 13279: Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos — Determinação da resistência à compressão.
- [16] HOPPE FILHO, Juarez et al. Atividade pozolânica de adições minerais para cimento Portland (Parte I): índice de atividade pozolânica (iap) com cal, difração de raios-x (drx), termogravimetria (tg/dtg) e chapelle modificado. *Matéria* (Rio de Janeiro), [S.L.], v. 22, n. 3, p. 1-18, 10 ago. 2017. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s1517-707620170003.0206>.
- [17] BARRETO, Igor Alexandre Rocha; COSTA, Marcondes Lima da. Synthesis of geopolymers with KOH by two kaolinitic clays from the Amazon: influence of different synthesis parameters on the compressive strength. *Materials Chemistry And Physics*, [S.L.], v. 287, p. 126330, ago. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.126330>.