VALORIZAÇÃO DO CAULIM FLINT COMO MATERIAL CIMENTÍCIO SUPLEMENTAR (MCS)

https://doi.org/10.22533/at.ed.81921081157

MEDEIROS; MATHEUS HENRIQUE GOMES DE[1]; MATOS; SAMILE RAIZA CARVALHO[2]; DESSUY; THAINÁ YASMIN[1]; MASUERO; ANGELA BORGES[1]; DAL MOLIN; DENISE CARPENA COITINHO[1]
[1]UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL (UFRGS);
[2] UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA (UFBA).
E-MAIL DO AUTOR CORRESPONDENTE: MATHEUS96H@GMAIL.COM

RESUMO: O objetivo deste trabalho é verificar o potencial de utilização do resíduo gerado pela indústria papeleira durante a extração do caulim convencional, caulim flint (CF), como MCS. Para isso, o resíduo foi submetido a moagem e diferentes temperaturas de calcinação a fim de aumentar a sua reatividade. A influência destes tratamentos foi verificada de forma indireta por ensaios de caracterização físicos (Granulometria e área superficial B.E.T) e mineralógicos (DRX). Foram realizados ensaios de calorimetria isotérmica e de resistência à compressão aos 7 e 28 dias. A partir dos resultados obtidos, notou-se que o CF tem potencial de uso como MCS.

PALAVRAS-CHAVES: Resíduo, MCS, Argila calcinada.

ABSTRACT: The objective of this work is to verify the potential use of the residue generated by the paper industry during the extraction of conventional kaolin, flint kaolin (FC), as SCMs. For this, the residue was submitted to different thermal and physical treatments in order to increase its reactivity. The influence of these treatments was indirectly verified by physical (Granulometry and surface area B.E.T) and mineralogical (XRD) characterization tests. Isothermal calorimetry and compressive strength tests were performed at 7 and 28 days. From the results obtained, it was noted that the CF has potential for use as SCM.

KEYWORDS: Waste, SCM, calcined clay.

1 | INTRODUÇÃO

O uso de MCS em substituição ao cimento Portland representa uma alternativa ambiental promissora para a redução das emissões de CO_2 associada à indústria de cimento [(1)]. A viabilidade de algumas adições amplamente utilizadas depende da disponilidade local e neste aspecto as argilas ganham vantagem por estarem disponiveis em abundância[(2)]. Portanto, o aumento significativo na demanda por cimento e a necessidade de reduzir ainda mais o fator clínquer fazem com que as argilas calcinadas, a temperaturas que variam entre 600°C e 850°C, sejam cada vez mais uma alternativa de uso como MCS[(3)].

O caulim é composto por materiais argilosos, proveniente de rocha com granulometria fina, de coloração branca[(4)]. A região do Rio Capim, no estado do Pará,

é conhecida pelas reservas de caulim destinado para a indústria papeleira com função de cobertura[5]. O caulim utilizado pela indústria do papel, caulim *soft*, é extraído de uma profundidade de 20 metros, aproximadamente. Sobre esta camada há o caulim duro ou *Flint* (CF), composto por argilo-arenosos com altos teores de ferro, em torno de 10%, fato que inviabiliza sua aplicação na indústria [6]. No entanto, o CF é geralmente constituído por argilomineral caulinita ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$), o que o torna fonte de SiO_2 e Al_2O_3[7]. Assim, o CF possui potencial de uso na indústria cimenteira, como substituinte parcial do cimento[5]. Sendo assim, o presente estudo analisa o uso potencial do CF calcinado a diferentes temperaturas como MCS.

2 | PROGRAMA EXPERIMETAL

2.1 Materiais

Para este trabalho foi utilizado o cimento CP II F-32, agregado miúdo conforme a norma NBR 7215[8], aditivo superplastificante Tec-Flow 8000 (1,1 g/cm³) e o CF como fonte de argilomineral.

O CF foi beneficiado por meio do quarteamento, sendo desagregado manualmente em um almofariz, até Ø < 2,4 mm, com o intuito de aumentar a superfície específica e maior homogeneidade na calcinação. Posteriormente, o resíduo foi submetido a calcinação em 3 diferentes temperaturas, variando a temperatura de queima em 650°C, 750°C e 850°C com patamar de 1 hora e taxa de 10°C/min, em forno mufla (Sanchez – Modelo DTT). O CF foi resfriado bruscamente para conferir maior amorficidade ao material. Os materiais calcinados foram submetidos a um tratamento físico em moinho pulverizador HSM 100 por 15 minutos para reduzir a granulometria, aumentando a sua superfície específica e, consequentemente, a reatividade.

2.2 Métodos

Para analisar a reatividade do CF foram realizadas análises mineralógicas, físicas, índice de pozolanicidade e ensaio de calorimetria.

A análise mineralógica por difração de raio X (DRX) foi realizada com intuito de avaliar a amorficidade do material, utilizando o equipamento Bruker D8 Advance, com filtro de Ni, passo de 0,02°, intervalo 2θ de 5° a 70° (0,72°/min), da Universidade Federal de Santa Maria. Foi utilizado o *software* High Score Plus e o bancos de dados cristalográficos Powder Diffraction File (PDF) para identificação das fases cristalinas.

A granulometria foi realizada no granulômetro Particle Size Analyser, CILAS 1180 Liquid, utilizado água como meio dispersante e aplicando ultrassom 38 kHz/min. Para análise de área superficial, utilizou-se o ensaio de B.E.T. em equipamento NOVA Station A, à vácuo e na temperatura de 300°C por 5 horas, com nitrogênio como adsorvato.

Para avaliar a reatividade do CF, foi realizado o ensaio de índice de pozolanicidade, por meio do ensaio de resistência à compressão aos 7 e 28 dias, NBR 7215[8], em Máquina Universal EMIC (DL 20000), em argamassa com a/c 0,48 e aditivo superplastificante até consistencia ±10mm, conforme na NBR 5752[9]. Por fim, foi efetuada a análise de calorimetria isotérmica por 70 horas a 25 ± 0,01°C, em microcalorímetro isotérmico TA *instruments* modelo TAMAir. A mistura foi feita em misturador externo, com rotação de

10 mil rpm, substituindo 25% do cimento, em massa, por CF. O procedimento de ensaio seguiu a ASTM C 1679-17[10].

3 | RESULTADOS

3.1 Análise mineralógica e física do CF

As análises de DRX do CF natural e dos submetidos à calcinação de 650°C (CF 650°C), 750°C (CF 750°C) e 850°C (CF 850°C) são apresentadas na Figura 1. O difratograma do CF natural é típico de um material com predominância de fases cristalinas, nele foi identificada a presença de caulinita ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$) e quartzo (SiO_2). Já nos difratogramas do CF após a calcinação, identificam-se apenas picos correspondentes ao quartzo, o que indica que as calcinações foram efetivas para promover a desidroxilação da caulinita, conferindo uma possível reatividade à amostra por conta do alto grau amorficidade[11]. Sendo assim, após a calcinação proposta, as amostras têm potencial para serem utilizadas como MCS.

O difratograma da amostra calcinada na temperatura de 650°C apresentou um pico de menor intensidade em 2θ= 13°, referente à caulinita cristalina, e alo amorfo indicando que esta temperatura já foi suficiente para reduzir a cristalinidade da amostra. Na temperatura de 850°C, foi observado pico referente à caulinita em 2θ= 35,5°, que pode estar relacionado a um processo de recristalinização[12]. Com relação a temperatura de 750°C não foram observados picos nesses graus 2θ identificados nas demais amostras. Deste ensaio, nota-se que todas as temperaturas de calcinação foram suficientes para reduzir a cristalinidade do material.

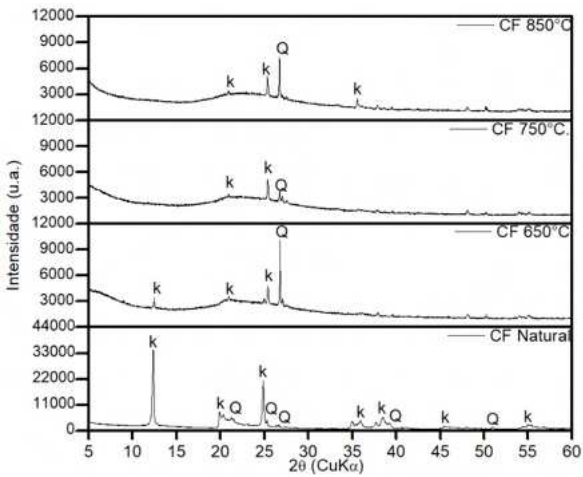


Figura 1 – Difratogramas do CF natural e com as calcinações em 650°C, 750°C e 850°C (5 a 65°): k: Caulinita: PDF 01-078-2109 e Q:Quartzo: PDF 01-083-0539. Análise com Filtro de Ni, passo 0,02°, 0,72°/min.

Fonte: Autoria Própria.

A Tabela 1 traz os resultados das análises de granulometria a laser e área específica por B.E.T do cimento utilizado e do CF após as calcinações em três diferentes temperaturas e moagem.

Material	Tempo de moagem (min)	D10 (µm)	D50 (µm)	D90 (µm)	Dm (µm)	Área específica BET (m²/g)
CP-II-F	-	0,34	-	35,78	12,84	5,786
CF 650°C	15	5,66	110,22	359,21	149,01	13,183
CF 750°C	15	5,65	105,36	355,54	145,76	13,208
CF 850°C	15	5,46	114,68	367,82	153,83	13,947

Tabela 1 – Características físicas.

Todas as amostras de CF calcinadas possuem diâmetro médio superiores ao do cimento utilizado e ao estabelecido pela NBR 12653[9] (Tabela 1). Apesar disso, apresentam área superficial superior à do cimento, 13,45 m²/g, mesmo tendo partículas maiores. A área superficieal observada é proxima á identificada em outros estudos com CF[13]. De modo geral, nota-se que as diferentes temparturas de calcinação não tiveram grande influência nas propriedades físicas dos materiais.

3.2 Influência da argila na matriz cimentícia

A análise da influência das temperaturas de calcinação do CF nas reações de hidratação é mostrada nas figuras 2a e 2b através das curvas de calorimetria e os principais eventos térmicos observados estão resumidos na Tabela 2.

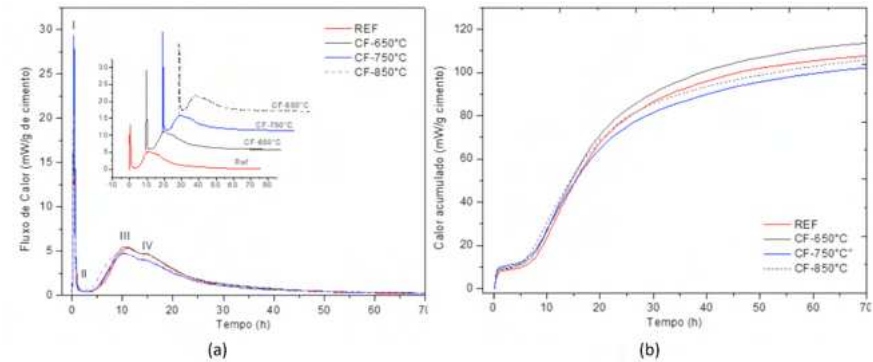


Figura 2 – Curva de calorimetria isotérmica das pastas de cimentos REF, CF-650°C, CF-750°C e CF-850°C, normalizados pela massa do cimento. (a)I: Dissolução; II: Indução; III: Aceleração; IV: Depleção de Sulfatos. (b) Calor acumulado (J/g) em 70 horas.

Fonte: Autoria Própria.

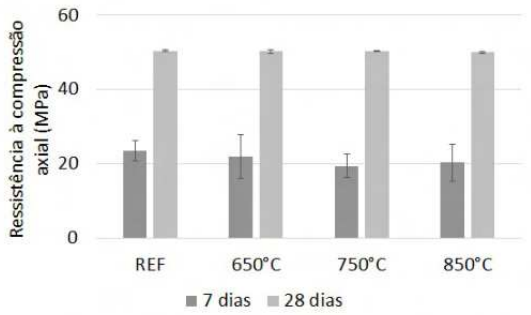
Evento	REF	CF - 650°c	CF - 750°c	CF - 850°c
Tempo de pega (horas)	7,29	6,90	6,99	6,46
Tempo de indução (horas)	2,55	2,47	2,10	1,72
Calor acumulado (mW/g)	107,70	113,55	102,18	105,84

Tabela 2 – Quadro resumo dos parâmetros obtidos por calorimetria isotérmica utilizando a C1679 – 17[10].

Independente da temperatura de calcinação, o CF na matriz cimentícia favoreceu a dissolução das fases anidras nas primeiras horas, resultando no aumento do pico de dissolução das fases aluminatos (I) [14], conforme Figura 2a. Além disso, para as amostras CF-650°C, CF-750°C e CF-850° houve uma redução de aproximadamente 5, 27 e 50 minutos no período de indução (II), respectivamente (Tabela 2). Isto pode estar associado ao efeito fíler do resíduo que antecipa a retomada das reações, devido principalmente à nucleação heterogênea de silicatos (III) [11], de acordo com a Figura 2a e a Tabela 2. Nota-se também que a presença do CF não influenciou no teor ótimo de sulfatos, uma vez que não houve alteração no pico de depleção de sulfatos (IV) que se manteve após a o pico de silicatos (III), segundo a Figura 2a.

Observa-se que o CF, independente da temperatura de calcinação, reduziu o tempo de pega das pastas em até 50 minutos, confirmando o efeito fíler que acelera as reações de hidratação, sendo o CF-850°C o que mais acelerou este tempo (Tabela 2). Conforme a figura 2b e tabela 2, nota-se que a CF-650°C foi a que apresentou maior calor acumulado a 70 horas, seguido da REF, CF-850°C e da CF-750°C.

A Figura 3 apresenta os resultados de resistência à compressão aos 7 e 28 dias e o índice de atividade pozolânica (IAP).



	REF	650°C	750°C	850°C
7 dias	23,54	21,95	19,47	20,35
28 dias	50,46	50,29	50,32	50,00
IAP		99,68	100,05	99,37

Figura 3 –Resistência à compressão aos 7 e 28 dias.

Fonte: Autoria Própria.

Os resultados apresentados na figura 3 mostram que o aumento da temperatura não implicou em diferença significativa na resistência à compressão nas idades avaliadas. Para as três temperaturas de calcinação analisadas, as amostras se comportam de forma semelhante à família controle (REF). Aos 7 dias, observa-se que a CF-650°C apresentou a maior resistência a compressão (86% da REF), seguida das argamassas CF-850°C e CF-750°C, que atingiram 85% e 80%, respectivamente. Este comportamento é compatível com os resultados de calor acumulado observado na Tabela 2, uma vez que o calor acumulado está relacionado à maior hidratação da matriz, logo maiores teores de produtos hidratados, dentre eles o C-S-H, principal responsável por conferir resistência à matriz. Apesar da redução de 25% no teor de cimento, não houve uma perda proporcional na resistência à compressão das amostras aos 7 dias, indicando um possível efeito fíler do CF. Nesta idade, este ganho compensatório de resistência não pode ser associado à ação pozolânica, pois esta ocorre em maiores idades devido ao maior teor de portlandita na matriz cimentícia que confere a alcalinidade necessária para que ocorrência da reação.

Aos 28 dias, as argamassas com CF atingiram resistências semelhantes, independente da temperatura de calcinação. Analisando o critério de atividade pozolânica da norma (IAP), todas as amostras com CF tiveram índices superiores a 90%, confirmando o efeito pozolânico do material [9,11,15]. Com relação à referência, nota-se que a substituição do cimento por CF não comprometeu a resistência à compressão, visto que todas as amostras apresentaram IAP em torno de 100%.

Sendo assim, nota-se que o CF tem um potencial para ser utilizado como material cimentício suplementar, pois mesmo com granulometria superior à do cimento utilizado, as argamassas com CF e com menor teor de cimento atingiram resistências semelhantes à da argamassa de referência nas primeiras idades. Portanto, a redução do tamanho das partículas poderá melhorar o desempenho deste material.

4 | CONCLUSÕES

A partir deste estudo foi possível concluir que:

- As temperaturas de calcinação do CF avaliadas foram eficientes para promover a desidroxilação e amorfização da caulinita, tornando-a potencialmente reativa;
- A calcinação têm pouca influência no diâmetro médio e na área superficial das partículas, vale ressaltar que o CF apresentou granulometria e área superficial superiores às do cimento utilizado;
- O CF tem potencial para ser utilizado como MCS por conta do efeito fíler observado pela aceleração das reações de hidratação e da manutenção da resistência aos 7 dias;
- Aos 28 dias o CF apresentou IAP próximo de 100%, independente da temperatura de calcinação, demonstrando que além do efeito fíler o material apresenta pozolanicidade;
- Com relação as temperaturas, a de 650°C foi a mais eficiente, pois conferiu maior calor acumulado e resistência a 7 dias com menor gasto energético.

REFERÊNCIAS

1. JUENGER, M. C. G.; SIDDIQUE, R. Recent advances in understanding the role of supplementary cementitious materials in concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 78, p. 71–80, 2015.

2. MARTIRENA, Fernando; FAVIER, Aurélie; SCRIVENER, Karen (Ed.). Calcined Clays for Sustainable Concrete: **Proceedings of the 2nd International Conference on Calcined Clays for Sustainable Concrete**. Springer, 2017.

3. LEMMA, Roxana; IRASSAR, Edgardo F.; RAHHAL, Viviana. Calcined illitic clays as Portland cement replacements. In: **Calcined Clays for Sustainable Concrete**. Springer, Dordrecht, 2015. p. 269-276.

4. LUZ, A. B.; CAMPOS, A. R.; CARVALHO, E. A.; BERTOLINO, L. C. Caulim -Usos e Especificações. In: **Rochas e Minerais Industriais**. 1.ed, cap. 11. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2005. p. 237-255.

5. 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.

6. CARNEIRO, B. S., ANGELA, R. S., SCHELLER, T., CASTRO, E. A. S. De, NEVES, R. F. Caracterização mineralógica e geoquímica e estudo das transformações de fase do caulim duro da região do Rio Capim, Pará. **Cerâmica**, 2003, vol.49, n.312, pp.237-244.

7. MAIA, A. A. B., SALDANHA, E., ANGÉLICA, R. S., SOUZA, C. A., NEVES, R. F. Utilização de rejeito de caulim da Amazônia na síntese da zeólita A. **Cerâmica**, 53: 319-324, 2007.

8. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7215** Cimento Portland – Determinação da resistência à compressão. Rio de Janeiro, 2019.

9. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 5752** Materiais Pozolânicos – Determinação do índice de desempenho com cimento Portland aos 28 dias. Rio de Janeiro, 2015.

10. ASTM C1679-17, Standard Practice for Measuring Hydration Kinetics of Hydraulic Cementitious Mixtures Using Isothermal Calorimetry, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2017.

11. SHUI, K.; YUAN, K.; SUN, T.; LI, Q.; ZENG, W. **Calcined Clays for Sustainable Concrete: Proceedings of the 1st International Conference on Calcined Clays for Sustainable Concrete**. [*S. l.*: *s. n.*], 2015.

12. FERREIRO, S. et al. Influence of fineness of raw clay and calcination temperature on the performance of calcined clay-limestone blended cements. **Applied Clay Science**, v. 169, p. 81-90, 2019.

13. OLIVEIRA, Alex de Nazaré de et al. Acetylation of Eugenol on Functionalized Mesoporous Aluminosilicates Synthesized from Amazonian Flint Kaolin. **Catalysts**, v. 10, n. 5, p. 478, 2020.

14. SCRIVENER, K.; JUILLAND, P.; MONTEIRO, P. J. M. Advances in understanding hydration of Portland cement. **Cement and Concrete Research**, v. 78, p. 38-56, 2015.

15. DA CUNHA, A. L. C.; LEMOS, M. S.; METH, S.; GONÇALVES, J. P.; DWECK, J. A study of the particle size effect on the pozzolanic activity of an equilibrium catalyst. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, vol. 106, no. 3, p. 805–809, 2011. https://doi.org/10.1007/s10973-011-1399-7.