

Avaliação preliminar do resíduo caulínítico das indústrias de beneficiamento de caulim como matéria-prima na produção de uma metacaulinita altamente reativa

Márcio Santos Barata

Núcleo de Habitação da Amazônia, Universidade Federal do Pará, Belém, PA
msb@amazon.com.br

Denise Carpena Coitinho Dal Molin

Núcleo Orientado à Inovação da Edificação, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS
dmolin@vortex.ufrgs.br

Recebido em 04/01/2002, aceito em 27/03/2002

Este trabalho avaliou as potencialidades de emprego do resíduo caulínítico das indústrias de beneficiamento do caulim como matéria-prima na produção de uma metacaulinita altamente reativa. As características mineralógicas do resíduo e da metacaulinita foram analisadas pela difratometria de raios X e pela análise térmica diferencial. A atividade pozolânica da metacaulinita foi determinada em argamassas de cimento Portland. O efeito da incorporação da metacaulinita no concreto foi investigado pela resistência à compressão e por um teste de absorção capilar de água. O percentual de adição adotado foi de 10% e as relações água/aglomerante escolhidas foram 0,39, 0,47 e 0,65. Além das misturas de referência, foram também moldados concretos com sílica ativa. O índice de atividade pozolânica da metacaulinita foi de 103%, semelhante ao da sílica ativa. Os concretos com metacaulinita apresentaram resistências à compressão superiores aos de referência e similares aos com sílica ativa. Quanto à absorção capilar, os concretos com metacaulinita apresentaram taxas de absorção de água entre 0,73 e 0,98 mm/h^{1/2}, similares às dos concretos com sílica ativa e significativamente inferiores às dos concretos de referência. Os resultados demonstram que este resíduo caulínítico é uma excelente matéria-prima para fabricação de metacaulinita de alta reatividade.

Palavras-chave: reciclagem, resíduo, caulim, metacaulinita, sílica ativa, concreto de alto desempenho.

This work has assessed potential uses of kaolinitic waste from kaolin processing industries as a raw material for the production of a highly reactive metakaolinite. The mineralogical characteristics of both this residue and also of the metakaolinite have been determined by X-ray diffraction and by differential thermal analysis. The metakaolinite pozzolanic activity was measured using Portland cement mortars. Resulting effects derived from metakaolinite incorporation on concrete were evaluated through compressive strength and water absorption tests. A 10% value was adopted for this incorporation procedure, whereas water/binder ratios chosen were 0.39, 0.47 and 0.65. Besides the mixtures, reference and silica fume concretes were also moulded. The metakaolinite pozzolanic activity index obtained was 103%, which is similar to that of silica fume. Metakaolinite concretes showed higher compressive strength values than that of reference concretes and similar to that of silica fume concretes. Concerning capillary absorption, metakaolinite concretes exhibited water penetration rates ranging from 0.73 to 0.98 mm/h^{1/2}, similar to those of silica fume concretes and significantly lower to those of reference concretes. Therefore, this study has demonstrated that this kaolinitic waste is an excellent raw material for high reactivity metakaolinite production.

Keywords: recycling, waste, kaolin, metakaolinite, silica fume, high performance concrete.

Introdução

A produção mineral é, indubitavelmente, a principal atividade econômica do Estado do Pará, tanto que o Banco Mundial qualificou sua economia como essencialmente mineira (SILVA et al., 1996).

O setor mineral do estado, até o ano de 1998, foi responsável pela produção de vinte substâncias minerais, dentre as quais cabe destacar, no setor das indústrias de beneficiamento, as de bauxita (metalúrgica e refratária), manganês, calcário, ouro, ferro e *caulim*; com relação às indústrias de transformação vale ressaltar as de produção

de alumina, alumínio, silício metálico, ferro gusa e bauxita calcinada (BRASIL, 1998). As inúmeras indústrias instaladas no estado, sejam de beneficiamento ou de transformação, em razão do elevado volume de produção, são responsáveis pela geração de significativas quantidades de resíduos que são lançados e depositados no meio ambiente.

Essa prática constitui-se obviamente em um risco ambiental quando não são tomadas as devidas precauções por parte da empresa geradora do resíduo, além do desperdício de energia e matéria-prima, uma vez que muitos destes resíduos incorporam grande conteúdo

energético e, normalmente, são ricos em compostos inorgânicos valiosos como óxidos de silício, alumínio, ferro, cálcio e sulfatos, que os habilitam a ser utilizados como matéria prima pelas indústrias cerâmica, de cimento, de gesso e para a fabricação de insumos destinados à construção civil.

Apesar do desperdício no âmbito local, de modo geral a construção civil já é o setor da economia que emprega o maior volume de resíduos reciclados (JOHN, 1997). Segundo o autor, é um mercado atrativo para reciclagem secundária de resíduos porque existe em qualquer região do mundo, seus componentes não necessitam de grandes sofisticções técnicas e consome grandes quantidades de materiais.

Um exemplo de resíduo disponível na região amazônica, que pelas suas características físicas, químicas e mineralógicas poderia vir a ser utilizado com sucesso não só pela construção civil, mas também na indústria de refratários e de cerâmica avançada é o proveniente do processo de beneficiamento do caulim destinado à cobertura de papel (BARATA, 1998; FLORES, 2000).

O caulim é um mineral amplamente utilizado por diversos setores industriais, cabendo destacar o de papel, que consome cerca de 47% da produção mundial, sendo 33% para revestimento ou cobertura (“coating”) e 14% para carga (“filler”).

No Estado do Pará existem três empresas de beneficiamento de caulim, sendo que uma delas possui parte das instalações localizadas no Estado do Amapá. Estas três empresas têm suas produções voltadas para o caulim tipo “coating”, sendo responsáveis por 77% da produção nacional de caulim beneficiado e por 93% das exportações brasileiras (BRASIL, 2000). A Figura 1 mostra a localização das jazidas de caulim da Amazônia (ANGÉLICA et al., 2001).

No processo de beneficiamento do caulim são gerados dois tipos de resíduos que são lançados em lagoas de sedimentação. O primeiro resíduo é constituído basicamente por quartzo, proveniente da etapa de desareamento, cujo volume gerado não é tão expressivo diante da extração do ROM¹, cerca de 8%. Entretanto, o segundo resíduo, procedente das etapas da centrifugação, separação magnética, branqueamento e filtragem, em razão da quantidade resultante ser significativa, em torno de 26% da produção bruta, é que se configura como um problema. Contudo, mais de ordem financeira do que ambiental, uma vez que o resíduo em si não é tóxico. Todavia, sua deposição se torna onerosa porque é realizada em lagoas de sedimentação que requerem obras de movimentação de terra e grandes áreas para suas construções (Figura 2).

No Estado do Pará, a quantidade depositada do resíduo caulínico pelas três empresas até o ano de 2000 foi de aproximadamente 4,15 milhões de toneladas, sendo que esta situação tende a se agravar porque há perspectivas de

crescimento da produção de caulim por parte dessas empresas para o ano de 2001. Dentre essas, se encontra a maior produtora de caulim do país, cuja meta é expandir sua produção anual de 700 mil para 1 milhão de toneladas (BRASIL, 2000).

Em razão da magnitude do problema, nos últimos anos algumas dessas indústrias de beneficiamento vêm mostrando interesse em investigar as possíveis potencialidades de aplicação dos seus resíduos, através da realização de convênios com diversas universidades, inclusive com o Centro Tecnológico da UFPA, por intermédio do Núcleo de Habitação da Amazônia (NUHAM).

Estudos preliminares mostraram que o segundo resíduo, por ser finamente dividido e constituído basicamente por caulinita, caracteriza-se como uma matéria-prima excelente para fabricação de uma metacaulinita de alta reatividade (BARATA, 1998), cujos mecanismos de ação em sistemas à base de cimento Portland são, de certa forma, semelhantes aos da sílica ativa. Ambas aceleram o processo de hidratação do cimento Portland porque são constituídas por partículas extremamente finas que atuam como pontos de nucleação para formação do hidróxido de cálcio, como também reagem rapidamente com este produto de hidratação. A diferença é que na metacaulinita, independente do teor de incorporação, a reação pozolânica alcança o seu período máximo entre 7 e 14 dias, enquanto que na sílica ativa, dependendo do percentual, os efeitos da sua reação pozolânica podem ser significativos por períodos posteriores (WILD et al., 1995; WILD et al., 1996).

O que diferencia o resíduo do beneficiamento do caulim (RBC) dos depósitos naturais de argila caulínica são justamente as características mencionadas no parágrafo anterior. Enquanto os depósitos naturais podem possuir quantidades elevadas de quartzo, que reduz a reatividade da pozolana em razão desse mineral ser uma fase inerte do ponto de vista pozolânico; o RBC depositado nas lagoas, além de ser extremamente fino, apresenta percentagens ínfimas de quartzo por causa do desareamento, etapa do beneficiamento que separa o quartzo da caulinita.

Em outras palavras, o processo industrial de beneficiamento, que proporciona características especiais ao caulim para ser utilizado pela indústria de fabricação de papel, acabou também acarretando ao resíduo, de forma involuntária, qualidades excelentes para que possa vir a ser uma matéria-prima de primeira qualidade para a produção da metacaulinita de alta reatividade.

¹ Significa em inglês *right of mine*. Em português, minério proveniente da mina.

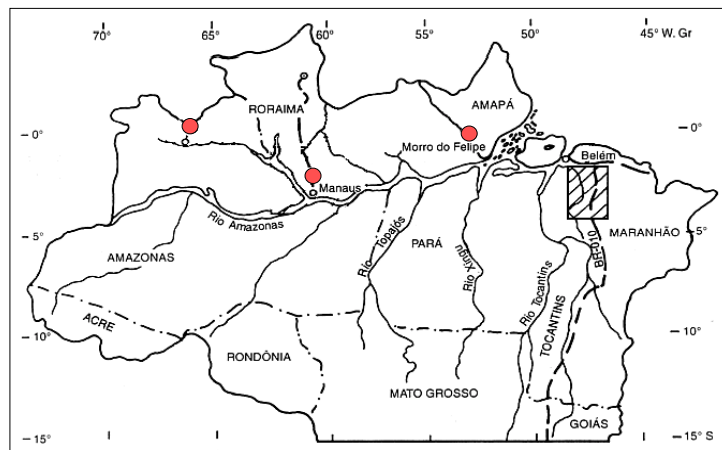


Figura 1 - Localização das jazidas de caulim da Amazônia



Figura 2 - Deposição dos resíduos caulíníticos em lagoas de sedimentação (Foto: Oscar Cabral, Revista Veja, 13 de nov. de 1991)

Além da facilidade de reciclagem e de manejo deste resíduo, a produção de uma metacaulinita altamente reativa para o mercado da construção civil pode vir a ser muito interessante do ponto de vista econômico para as empresas geradoras do RBC, tendo em vista que o preço de venda deste tipo de pozolana no mercado é de aproximadamente US\$ 420,00 a tonelada², enquanto que o preço do produto final destas empresas, o caulim “coating” para a indústria do papel, varia entre US\$ 130,00 e US\$ 140,00 a tonelada.

Todos os aspectos até então mencionados, dão indícios do sucesso que pode vir a ser a reciclagem do RBC como matéria-prima na produção de uma pozolana de alta reatividade, inclusive caracterizando-se como uma

situação rara dentro da reciclagem de resíduos, na qual o resíduo pode vir a se tornar um produto com maior valor agregado que o próprio produto principal.

Obviamente se faz necessária uma análise mais detalhada de viabilidade econômica desta reciclagem, levando-se em consideração fatores relacionados à capacidade de absorção do novo produto no mercado assim como as mudanças que possam ocorrer no preço do concorrente com vistas a assegurar o mercado.

O presente trabalho teve como objetivo avaliar de forma preliminar a viabilidade técnica de reciclagem do RBC procedente das indústrias localizadas no estado do Pará como matéria-prima para a produção de uma pozolana de alta reatividade denominada metacaulinita.

² Preço atual de comercialização da sílica ativa no mercado da construção civil (cotação 12/2001).

Pesquisa experimental

Materiais empregados

As composições físicas e químicas dos aglomerantes empregados na pesquisa experimental são mostradas na Tabela 1.

As composições químicas dos aglomerantes foram obtidas por fluorescência de raios X (fusão com tetraborato de lítio), por via úmida (complexometria) e por fotometria de chama (Na_2O e K_2O). O valor de SiO_2 livre deriva de ensaio de dissolução seletiva com ácido pirofosfórico (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND, 1988).

Esta última análise foi incluída no trabalho com o intuito de verificar se o teor de quartzo é expressivo na metacaulinita procedente do RBC, em razão da sílica cristalina (SiO_2) ser uma fase indesejável uma vez que é inerte (alta estabilidade física e química) e de dureza expressiva (dificulta a moagem).

A massa específica foi determinada de acordo com as prescrições da NBR 06474 - “Cimento Portland e Outros Materiais em Pó: Determinação da Massa Específica”. As determinações da curva granulométrica e do diâmetro médio das partículas foram realizadas por granulômetro de difração a laser, enquanto que a área superficial específica foi por adsorção de nitrogênio (BET).

Cimento

O cimento utilizado foi o cimento Portland composto CP II F 32 disponível comercialmente no mercado brasileiro. Esse tipo de cimento é constituído por 90 a 94% de clínquer e gipsita e de 6 a 10% de material carbonático.

Sílica ativa

A sílica ativa utilizada no estudo foi um subproduto proveniente da obtenção do silício-metálico, que está disponível comercialmente no mercado brasileiro.

Metacaulinita

A metacaulinita estudada foi proveniente da calcinação e moagem do RBC em condições controladas. As curvas termodiferenciais (ATD) e as difratometrias de raios X (DRX), tanto do RBC “in natura” quanto do material transformado (metacaulinita), são mostradas nas Figuras 3 e 4. Constata-se, tanto pela ATD, quanto pela DRX, que o RBC é constituído basicamente por uma caulinita mal cristalizada³.

Fica evidenciado também que as condições de calcinação impostas ao RBC no experimento produziram um material muito bem calcinado, visto que no termograma da metacaulinita não se observa o pico endotérmico referente a desidroxilação da caulinita entre 450° e 600°C (o que significa a ausência total de caulinita residual), mas somente o pico exotérmico correspondente à nucleação da mulita a partir da metacaulinita pré-existente entre 975 e 985°C.

O espectro de raios X confirma o resultado da análise térmica diferencial. O caráter eminentemente amorfo e a

ausência de raia de difração correspondentes à caulinita indicam o elevado grau de desidroxilação desta pozolana, fato este que é corroborado pelo reduzido valor de perda ao fogo de 1,70% (Tabela 1). Foram também detectados picos referentes ao anatásio e ao quartzo em proporções ínfimas (fases pozolanicamente inertes).

A Tabela 2 compara algumas características físicas e químicas da metacaulinita produzida a partir do RBC com outra que é comercializada nos EUA como uma pozolana de alta reatividade destinada à produção de concreto de alto desempenho (CALDARONE et al., 1994). A metacaulinita estudada apresenta as mesmas características da pozolana comercializada e atende todos os requisitos para argila calcinada das normas americana (ASTM - C 618) e indiana (IS 1344). Estas constatações demonstram as potencialidades deste material.

Agregados

Para o ensaio de determinação da atividade pozolânica foi empregada a areia normal do IPT, de acordo com a NBR 5752 (ABNT, 1992a). O agregado miúdo empregado para as misturas de concreto foi uma areia de cava, quartzosa e muito fina (módulo de finura de 1,8). O agregado graúdo utilizado nas misturas de concreto foi um seixo de cava com diâmetro máximo característico de 19mm, constituído basicamente de quartzo. A abrasão *Los Angeles* deste agregado graúdo foi superior a 60%.

Superplastificante

O aditivo utilizado na moldagem das misturas de concreto foi o superplastificante de trimetil-melamina sulfonada condensada com formaldeído, contendo 39% de sólidos com densidade de 1,12g/cm³.

Avaliação da atividade pozolânica

A avaliação da atividade pozolânica da metacaulinita seguiu as diretrizes e o método de ensaio descrito na norma brasileira NBR 5752 (ABNT, 1992a) - “Materiais Pozolânicos: Determinação da Atividade Pozolânica - Índice de Atividade Pozolânica com Cimento Portland”. A norma afere o índice de atividade pozolânica (IAP) de uma adição mineral com cimento Portland. O IAP é a relação entre os valores de resistência à compressão de uma argamassa com 65% de cimento e 35% de pozolana e de uma argamassa de referência (100% de cimento como aglomerante).

Três traços de argamassa foram misturados mecanicamente, sendo um de referência, um com a metacaulinita e o outro com sílica ativa. A inclusão desta última pozolana nesse trabalho teve como objetivo comparar a reatividade da metacaulinita com a da adição mineral considerada de maior reatividade pozolânica.

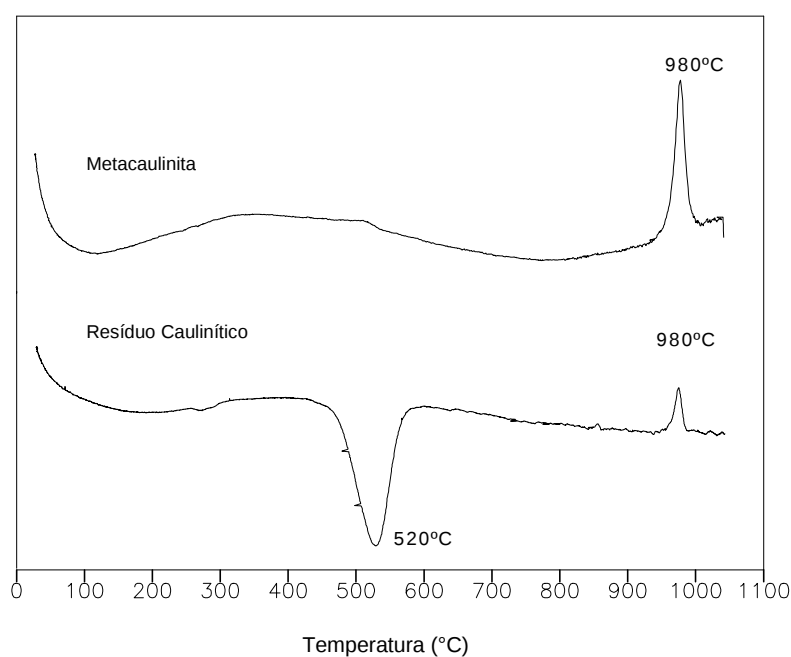
Os métodos convencionais de avaliação da atividade pozolânica normalmente prescrevem uma quantidade pré-estabelecida de materiais que não possibilita determinar a proporção ideal entre a pozolana e o ativador, seja esse cimento Portland ou cal hidratada, na qual a pozolana reage com a totalidade de hidróxido de cálcio, proporcionando a maior resistência mecânica.

³ Apenas uma raia de difração no intervalo 2 θ de 20 a 22°

Características	Determinações	Cimento	Metacaulinita	Sílica ativa
Análise química(%)	óxido de silício (SiO ₂) - total	19,82	50,38	96,00
	óxido de alumínio(Al ₂ O ₃)	4,54	43,29	0,06
	óxido de ferro(Fe ₂ O ₃)	2,64	1,94	0,04
	óxido de cálcio(CaO)	59,80	0,05	0,17
	óxido de magnésio(MgO)	3,28	0,10	< 0,10
	óxido de titânio(TiO ₂)	-	1,94	0,01
	óxido de sódio(Na ₂ O)	-	0,03	0,51
	óxido de potássio(K ₂ O)	-	0,01	0,49
	óxido de enxofre(SO ₃)	2,42	-	-
	óxido de fósforo(P ₂ O ₅)	-	0,19	-
	óxido de cálcio livre(CaO)	1,19	-	-
	C (total)	-	-	0,63
	Perda ao fogo	4,52	1,70	1,80
	óxido de silício (SiO ₂) - livre	-	0,20	-
Composição Bogue (%)	C ₃ S	57,30	-	-
	C ₂ S	9,64		
	C ₃ A	7,56		
	C ₄ AF	8,03		
Características físicas	diâmetro médio, µm	-	1,5	0,16
	massa específica, kg/dm ³	3,16	2,57	2,22
	área específica, m ² /kg	316	14,15	16,20

Tabela 1 - Características físicas e químicas dos aglomerantes

Análise Térmica Diferencial

**Figura 3** - Termogramas do resíduo caulínítico “in natura” e da metacaulinita

Difração de Raio-X

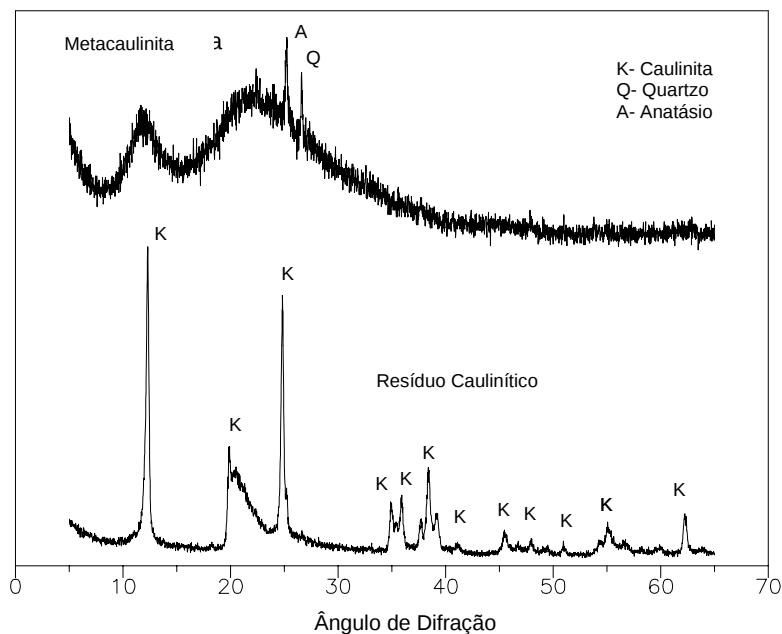


Figura 4 - Difrátogramas de raios X do resíduo caulinitico “in natura” e da metacaulinita

Determinações	Metacaulinita RBC	Metacaulinita (11)	Prescrições IS 1344	Prescrições ASTM 618
SiO ₂ + Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	> 93%	> 95%	> 70%	> 70%
SiO ₂	50,38%	52 %	> 40%	-
Diâmetro médio	1,56µm	1,5µm	-	-
Partículas > 45 µm	0,5%	-	< 12%	< 34%
área superficial específica	14,15m ² /kg*	16,5 m ² /kg*	≥ 3200 cm ² /g **	-

*adsorção de nitrogênio

**superfície específica Blaine

Tabela 2 - Comparação entre as características físicas e químicas das metacaulinitas

Um método proposto por pesquisadores franceses do INSA permite esta determinação através da análise em conjunto de resultados de termogravimetria e de resistência à compressão em pastas (ZAMPIERI, 1993; AMBROISE et al., 1985). Entretanto, como o estudo teve caráter preliminar, preferiu-se adotar um dos métodos prescritos pela norma brasileira.

Avaliação das propriedades do concreto

Proporcionamento das misturas de concreto

O proporcionamento dos materiais foi baseado no método de dosagem EPUSP/IPT (HELENE; TERZIAN, 1993). Nas misturas utilizadas para produção dos concretos, a sílica ativa e a metacaulinita foram empregadas como adição à massa de cimento (10%). Foram moldadas

misturas de concreto com relações água/aglomerante de 0,39, 0,47 e 0,64. O fato da menor relação água/aglomerante ter sido um valor elevado para concreto de alto desempenho, no caso 0,39, é atribuído à baixa qualidade do agregado graúdo, que rompe para os níveis de resistência alcançados com essa relação água/aglomerante.

O abatimento de tronco de cone das misturas ficou estipulado em 70±10mm. O teor de argamassa considerado adequado para proporcionar coesão e acabamento às misturas de concreto foi de 43%. A composição e o abatimento dos concretos utilizados no experimento são mostrados na Tabela 3.

Ensaio realizados

Nesta pesquisa experimental, optou-se pela avaliação de uma propriedade mecânica do concreto, no caso a

resistência à compressão simples aos 28 dias, e outra relacionada com o mecanismo de transporte de água por absorção capilar.

O procedimento do teste de absorção adotado na pesquisa foi uma adaptação do ensaio proposto por Kelham (1988), no qual consiste em monitorar, ao longo do tempo, o acréscimo de peso da amostra à medida que a mesma vai absorvendo água. O ensaio termina quando o peso se estabiliza, ou seja, a taxa de absorção se torna muito lenta, indicando que o concreto está efetivamente saturado. Neste trabalho, a taxa de absorção do concreto foi calculada para as primeiras 25 horas e não quando ocorresse a estabilização do peso da amostra, como foi proposto pelo autor. Maiores explicações sobre este ensaio podem ser encontradas no trabalho de Barata (1998).

Moldagem, cura e preparação dos corpos-de-prova

Foram moldados exemplares cilíndricos em forma metálica de 95x190mm e prismáticos em forma de madeira de 100x100x100mm para os ensaios de resistência à compressão simples e de absorção capilar, respectivamente. O adensamento foi executado através de vibrador mecânico e realizado em duas camadas, independente da forma do corpo-de-prova.

Os exemplares de ambos os ensaios foram retirados das formas 24 horas após a moldagem. Em seguida foram colocados em câmara úmida com umidade relativa superior a 95% e temperatura de $23\pm 2^{\circ}\text{C}$, por um período de 27 dias. No ensaio de resistência à compressão, os exemplares foram rompidos com 28 dias de idade.

No ensaio de absorção capilar, logo após a remoção da câmara úmida, os exemplares prismáticos foram serrados ao meio, resultando em amostras com espessura de ensaio de 50mm. No mesmo dia, foram colocados em uma estufa a 105°C até atingirem a constância de massa. Em seguida, armazenados em um dessecador por 24 horas antes do ensaio. Para obter uma situação mais próxima da realidade, ou seja, avaliar a influência do efeito parede sobre o empacotamento do concreto, a superfície acabada de concreto junto às formas é que foi exposta à água.

Resultados e discussão

Atividade pozolânica

Os resultados do ensaio de determinação do IAP com cimento Portland CP II F 32 são mostrados na Tabela 4.

A porcentagem de água requerida pela argamassa com metacaulinita foi 29% superior à exigida pela argamassa de referência. A extrema finura dessa pozolana ($\phi_{50\%}$ entre 1 e $2\mu\text{m}$) fez com que a quantidade de água dessa argamassa (necessária para obtenção de uma consistência padrão de $225\pm 5\text{mm}$) **ultrapassasse** o limite máximo de 115% exigido pela norma brasileira NBR 12653 (ABNT, 1992b) para argilas calcinadas. A excessiva demanda de água dessa argamassa demonstra que o uso dessa pozolana em misturas de concretos de alto desempenho, assim como o da sílica ativa, está vinculado ao emprego de aditivos plastificantes e superplastificantes.

O IAP da metacaulinita de 103% foi bastante superior ao mínimo de 75% estipulado pela NBR 12653 (ABNT, 1992b), mostrando que o RBC, quando calcinado e moído em condições controladas, proporciona uma pozolana com reatividade extremamente elevada.

A argamassa produzida com a metacaulinita estudada apresentou um IAP similar ao da argamassa com sílica ativa. Contudo, este resultado não permite que a diferença de reatividade entre as pozolanas seja efetivamente avaliada em virtude das relações água/aglomerante das argamassas não terem sido as mesmas, tendo em vista a diferença de finura entre as pozolanas, requerendo assim quantidades de água distintas para a obtenção de uma consistência padrão (Tabela 4). O ensaio de Chapelle seria mais adequado para tal finalidade.

De todo modo, a comparação direta entre estas pozolanas no trabalho pode ser observada de forma mais conclusiva nas misturas de concreto, nas quais as relações água/aglomerantes foram mantidas constantes através do uso de aditivos superplastificantes.

Água/agl.	Teor adição (%)	CP	AM	Quantidades (kg/m^3)		água	Aditivo SP (l/m^3)		Abatimento (mm)	
				AG	AS ou MC		SA	MC	SA	MC
0,39	0	505	409	1217	0	194	0	0	70	
	10	505	409	1217	50,5	214	5,14	3,65	70	65
0,47	0	448	470	1214	0	209	0	0	65	
	10	448	470	1214	44,8	229	1,48	1,24	85	60
0,64	0	286	641	1218	0	182	0	0	60	
	10	286	641	1218	28,6	200	0,36	0,82	65	55

CP = cimento Portland, AM = agregado miúdo, AG = agregado graúdo, SP = superplastificante, SA = sílica ativa, MC = Metacaulinita

Tabela 3 - Composição e abatimento das misturas de concreto

Argamassa	Água requerida* (%)	Consistência padrão (225±5 mm)	Relação água/aglom	f _c médio 28d (Mpa)	IAP (%)
Metacaulinita	129,12	228,7	0,68	33,38	102,68
Sílica ativa	132,30	223,5	0,73	33,69	103,63
Referência (CP)	100,00	227,2	0,49	32,51	100,00

*em relação à argamassa de referência

Tabela 4 - Resultados do ensaio de atividade pozolânica com cimento CP II F 32.

Propriedades do concreto

Resistência à compressão

Os concretos com metacaulinita apresentaram resistências à compressão bastante superiores às dos concretos de referência, em torno de 40% para as relações água/aglomerante média e elevada (0,47 e 0,64). Para o concreto com relação água/aglomerante reduzida, no caso 0,39, esse aumento já não foi tão expressivo, em torno de 9%. Isto se deve a baixa resistência do agregado graúdo empregado, que acabou sendo o limitador da resistência do concreto.

Os valores de resistência dos concretos com metacaulinita, em comparação com o concreto com sílica ativa, foram similares para todas as relações água/aglomerante estudadas (Figura 5). Estes resultados, associados ao fato da metacaulinita ser extremamente fina e constituída

essencialmente por uma fase pozolanicamente ativa (caulinita desordenada estruturalmente), ratificam as afirmações de diversos pesquisadores que essa adição mineral proporciona às misturas de concreto os mesmos efeitos (*filler* e pozolânico) que os da sílica ativa (WILD et al., 1995; WILD et al., 1996). Conseqüentemente, seu uso pode se tornar viável para as mesmas aplicações - produção de concretos de alto desempenho.

Para tanto, torna-se necessário avaliar a influência desta metacaulinita nas propriedades dos concretos produzidos com agregados de melhor qualidade, de modo a observar a ação desta pozolana nas misturas de concreto de alta resistência (relação água/aglomerante inferior a 0,40), assim como investigar outras idades para avaliar o desenvolvimento de resistência e diversos percentuais de incorporação com vistas à obtenção do teor ótimo para cada aplicação.

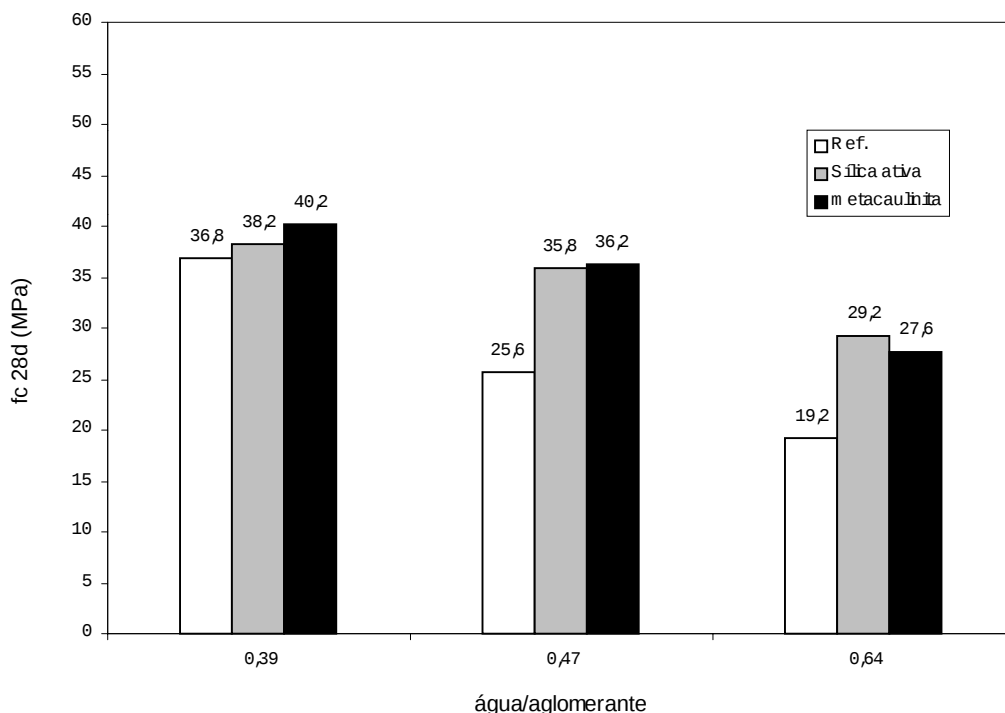


Figura 5 - Resistência à compressão dos concretos de referência e com adição de 10% de metacaulinita e sílica ativa

Taxa de absorção capilar

As taxas de absorção capilar dos concretos com adição de 10% de metacaulinita foram significativamente inferiores às dos concretos de referência e ligeiramente superiores às das misturas com sílica ativa, para todas as relações água/aglomerante estudadas (Figura 6).

Este comportamento dos concretos com sílica ativa podem ser consequência da maior finura dessa pozolana, que proporcionou um empacotamento mais pronunciado das partículas do que a metacaulinita.

Diversos autores afirmam que a incorporação da metacaulinita em pastas e argamassas de cimento Portland proporciona a formação de uma estrutura de poros de tamanhos menores (AMBROISE et al., 1994; BREDY et al., 1989).

No experimento, a adição da metacaulinita nas misturas de concreto possivelmente ocasionou o mesmo fenômeno, reduzindo deste modo a penetração de água por absorção capilar.

A metacaulinita estudada demonstra potencialidade para ser empregada na produção de concretos nos quais a baixa permeabilidade seja uma propriedade requerida. Entretanto, outros aspectos relacionados à durabilidade, como a questão da carbonatação dos concretos com adições minerais e do ataques por sulfatos, também devem ser avaliados.

Conclusões

O método escolhido de avaliação da atividade pozolânica, apesar das limitações, deu indícios que a metacaulinita estudada possui uma elevada reatividade com o cimento Portland empregado, tendo em vista o valor elevado para o IAP, 103%. Isto é atribuído a sua elevada área superficial específica e à grande quantidade de caulinita desordenada, características que levam a crer que essa adição mineral apresente os mesmos mecanismos de ação da sílica ativa.

Para determinar a proporção ideal entre o cimento Portland e a metacaulinita ou identificar as diferenças de reatividade com a sílica ativa, torna-se necessária a realização de ensaios mais eficientes na aferição da atividade pozolânica, como, por exemplo, o ensaio de Chapelle ou método proposto por pesquisadores franceses do INSA.

As propriedades avaliadas dos concretos com a incorporação de metacaulinita foram significativamente superiores às dos concretos de referência. Em comparação com os concretos com sílica ativa, as resistências à compressão e as taxas de absorção capilar foram similares.

Estes resultados, apesar de serem preliminares, já dão indicativos que o rejeito do beneficiamento do caulim, ao ser calcinado e moído em condições controladas, provavelmente possa vir a ser empregado, assim como a sílica ativa, na produção de concretos de alto desempenho como um insumo de alto valor agregado.

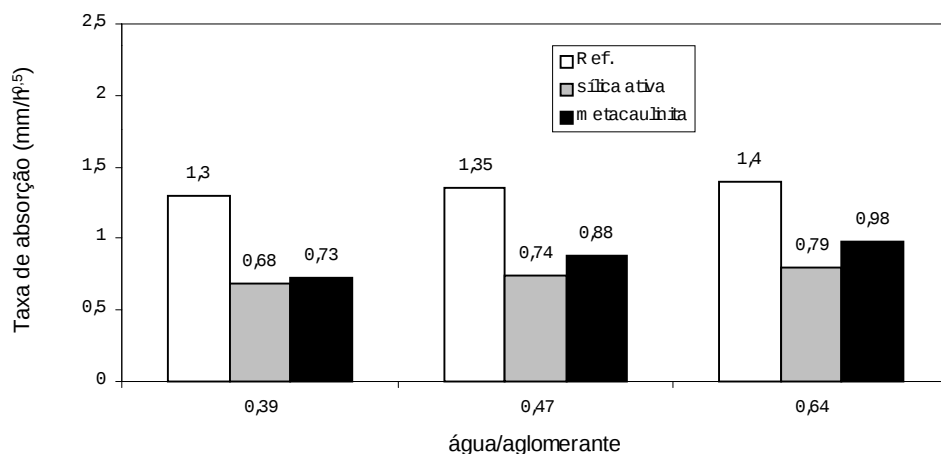


Figura 6 - Taxa de absorção capilar (25 horas) dos concretos de referência e com adição de 10% de sílica ativa e metacaulinita

Referências bibliográficas

- AMBROISE, J.; MAXIMILIEN, S.; PÉRA, J. Properties of metakaolin blended cements. **Advanced Cement Based Materials**, v. 1, n. 4, p. 161-168, 1994.
- AMBROISE, J.; MURAT, M.; PÉRA, J. Hydration reaction and hardening of calcined clays and related minerals: IV Experimental conditions for strength improvement on metakaolinite minicylinders. **Cement and Concrete Research**, New York, v. 15, p. 83-88, 1985.
- ANGÉLICA, R.S.; COSTA, M.L. de; NEVES, R.de F.; BARATA, M.S. O Caulim na Amazônia: da mina ao rejeito mineral. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOQUÍMICA, 7.; SIMPÓSIO DE GEOQUÍMICA DOS PAÍSES DO MERCOSUL, 2001, Curitiba, PR. **Boletim de Resumos...** Curitiba: Sociedade Brasileira de Geoquímica, 2001. P. 55-56.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND. Departamento de Química. Influência da sílica livre no processo de fabricação do cimento Portland e sua determinação quantitativa. In: REUNIÃO DE TÉCNICOS DA INDÚSTRIA DO CIMENTO, 38., 1988, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABCP, 1988.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 5752**: Materiais pozolâmicos: determinação de atividade pozolâmica com cimento Portland: índice de atividade pozolâmica com cimento. Rio de Janeiro, 1992a.
- _____. **NBR 12653**: Materiais Pozolâmicos. Rio de Janeiro, 1992b.
- BARATA, M.S. **Concreto de Alto Desempenho no Pará**: estudo da viabilidade técnica e econômica de produção de concreto de alto desempenho com os materiais disponíveis em Belém através do emprego de adições de sílica ativa e metacaulim. 1998. 164 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
- BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Departamento Nacional de Produção Mineral. **Sumário Mineral**. Belém: [S.n.], 1998.
- _____. **Sumário Mineral**. Brasília: [S.n.], 2000. v.20.
- BREDY, P.; CHABANNET, M.; PÉRA, J. Microstructure and porosity of metakaolin blended cements. In: MATERIALS RESEARCH SOCIETY SYMPOSIUM, 1989, **Proceedings...**, [S.l.]: MRS, 1989. v. 136, p. 275-279.
- CALDARONE, M.A.; GRUBER, K.A.; BURG, R.G. High-reactivity metakaolin: a new generation mineral admixture. **Concrete International: design and construction**, Detroit, v. 16, n. 11, p. 37-40, 1994.
- FLORES, S.M.P. **Aproveitamento do rejeito de caulim na produção de alumina para cerâmica e sílica de baixa granulometria**. 2000. 191 f. Tese (Doutorado em Geologia) - Curso de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Universidade Federal do Pará, Belém.
- HELENE, P.R.L.; TERZIAN, P. **Manual de dosagem e controle do concreto**. São Paulo: PINI, 1993.
- JOHN, V.M. Pesquisa e desenvolvimento de mercado para resíduos. In: WORKSHOP SOBRE RECICLAGEM E REUTILIZAÇÃO DE RESÍDUOS COMO MATERIAL DE CONSTRUÇÃO CIVIL, 1997, São Paulo. **Anais...** São Paulo: EPUSP; ANTAC, 1997. p. 21-30.
- KELHAM, S. A water absorption test for concrete. **Magazine of Concrete Research**, London, v. 40, n. 143, p. 106-110, Jun. 1988.
- SILVA, A.; STILIANIDI FILHO, B.; BRAGA, J.B.P.; AZEVEDO, L.O.R. Pará: a maior província mineral da Terra. **Revista Nosso Pará**, Belém, n. 3, p. 78-89, dez. 1996.
- WILD, S.; SABIR, B.B.; KHATIB, J.M. Factors influencing strength development of concrete containing silica fume. **Cement and Concrete Research**, New York, v. 25, n. 7, p. 1567-1580, Out. 1995.
- WILD, S.; KHATIB, J.M.; JONES, A. Relative strength, pozzolanic activity and cement hydration in superplasticised metakaolin concrete. **Cement and Concrete Research**, New York, v. 26, n. 10, p. 1537-1544, Out. 1996.
- ZAMPIERI, V.A. **Cimento Portland aditivado com pozolanas de argilas calcinadas**: fabricação, hidratação e desempenho mecânico. 1993. 233 f. Tese (Doutorado em Geociências) - Programa de Pós-Graduação em Mineralogia e Petrologia, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo.