

Caracterização dos resíduos cauliniticos das indústrias de mineração de caulim da amazônia como matéria-prima para produção de pozolanas de alta reatividade

(Characterization of kaolin wastes from kaolin mining industry from the amazon region as raw material for pozzolan production)

M. S. Barata, R. S. Angélica

Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém, PA

msb@amazon.com.br, angelica@ufpa.br

Resumo

As regiões do Rio Capim e do Rio Jari são os principais distritos cauliniticos da Região Amazônica, detentores das maiores reservas brasileiras de caulim de alta qualidade para aplicações como cobertura de papel. O caulim é lavrado e beneficiado por três grandes companhias que são responsáveis pela geração de aproximadamente 500 mil de toneladas anuais de um resíduo decorrente da etapa de centrifugação. Esse resíduo, na forma de polpa, é depositado em lagoas de sedimentação que ocupam grandes extensões de áreas. O objetivo da pesquisa foi investigar as características físicas, químicas e mineralógicas dos resíduos processados da Região do Jari e do Capim, de modo a avaliar se atendem aos requisitos como matéria-prima para a produção de uma pozolana de alta reatividade, o metacaulim, adição mineral que incorporada ao cimento Portland proporciona alto desempenho às misturas de concreto e argamassas. Os resíduos foram caracterizados por difração de raios X, análise térmica, espectroscopia de infravermelho, microscopia eletrônica de varredura, fluorescência de raios X e difração a laser. Ambos os resíduos são constituídos por no mínimo 92% de caulinita de baixa granulometria, cujas áreas superficiais específicas são superiores a 8 m²/g e os diâmetros médios de partículas inferiores a 1 µm. Os teores de sílica livre (quartzo) não foram superiores a 3%. O alto grau de concentração de caulinita destes resíduos dispensa os rígidos parâmetros de controle de remoção de impurezas, normalmente empregados na produção deste tipo de pozolana. O caulim do Rio Jari, com quantidade de defeitos na estrutura cristalina superior ao da caulinita do Rio Capim, proporcionou maior grau de desidroxilação a uma temperatura mais baixa quando calcinado, indicando a possibilidade de redução de gastos com energia para a produção da adição mineral. Os resultados das análises foram convergentes e apontam ambos os caulins estudados como excelentes matérias-primas para a produção do metacaulim de alta reatividade.

Palavras-chave: caulim, resíduo, cimento Portland, adição mineral, pozolana, metacaulim.

Abstract

Capim and Jari are the two most important kaolin mining districts of the Brazilian Amazon region. They encompass the major Brazilian reserves of high quality kaolin for the paper coating industry. The kaolin is mined and processed by three major companies responsible for about 500,000 ton of a residue mainly composed of kaolinite. The wastes come mainly from the centrifugation phase of the kaolin beneficiation process and their final destinations are huge sedimentation basins that occupy large areas. The main purpose of this work is to evaluate the physical, chemical and mineralogical characteristics of the kaolin wastes processed from the Capim and Jari region, in order to obtain metakaolinite, a high reactive pozzolan for the cement industry. When incorporated to ordinary Portland cement such pozzolans increases the concrete and mortars performance. All the residues studied in this work were characterized by means of: X-ray diffraction analysis, differential thermal analysis, infrared spectroscopy, scanning electron microscopy, X-ray fluorescence spectrometry and laser diffraction. Both residues are mainly constitutes by at least 92% of low granulometry kaolinite with specific surface area above 8 m²/g and mean diameter below 1 µm. Free silica (quartz) contents are below 3%. The high concentration of kaolinite in these residues dispenses rigid control parameters for removal of impurities usually employed in pozzolan production. The Jari kaolin exhibits high disordered kaolinite in comparison with the high ordered kaolinite of the Capim region and gives rise to higher desidroxilation degree at lower temperatures. It points to energy saving and reducing costs during the production of a pozzolan. The results are satisfactory and reveal that both kaolin wastes are excellent raw material for the production of high reactive metakaolin.

Keywords: kaolin, waste, Portland cement, mineral admixture, pozzolan, metakaolin.

INTRODUÇÃO

O Estado do Pará é uma das regiões mais privilegiadas do planeta em termos de exploração de recursos minerais.

Muitos dos projetos de mineração em andamento no Estado possuem destaque mundial por causa da qualidade do produto, mas também pela magnitude de suas jazidas e dos volumes de produção, o que faz com que as indústrias

instaladas (de beneficiamento ou transformação) sejam também responsáveis pela geração de significativas quantidades de resíduos ou subprodutos, que são lançados e depositados no meio ambiente. A prática de deposição em aterros ou lagoas de sedimentação, no atual estágio das legislações de proteção ambiental no Brasil, tornou-se cara, perigosa e complicada para as empresas geradoras dos resíduos. Na Europa, há uma tendência de mudança dessas diretrizes, visando a substituição da atual regulamentação, que é fundamentada no controle rigoroso dos aterros, por uma nova estratégia que objetiva tanto a redução do volume de resíduos como a sua reciclagem, seja esta primária ou secundária. Essa legislação almeja reduzir o volume de resíduos através de uma nova abordagem, denominada “from cradle to grave”, ou, do berço à sepultura, na qual se procura definir, já durante a concepção de um produto, quais as opções de reciclagem quando do término de sua vida útil [1]. O objetivo de inviabilizar os aterros é induzir, de forma compulsória, o aparecimento de novas soluções que agreguem valor ao resíduo, diferentemente da simples deposição. De fato, entre reduzir o volume de resíduos e reutilizá-los, a segunda alternativa é a única capaz de proporcionar benefícios econômicos e ambientais. Um exemplo dessas vantagens é a produção de cimento Portland. A incorporação de pozolanas e de materiais cimentícios como adições minerais permite que sejam produzidos cimentos sem que haja a utilização de boa parte da matéria-prima, principalmente o calcário, possibilitando não somente uma economia neste insumo, mas também reduções substanciais na liberação de CO₂ para a atmosfera e no consumo de energia, uma vez que esses materiais são incorporados em teores que variam entre 14 e 70% sobre a massa de cimento, diminuindo de modo representativo a quantidade de clínquer a ser produzido. Uma destas pozolanas é o metacaulim de alta reatividade (MCAR), empregado como substituição parcial do cimento Portland na produção de argamassas e concretos de alto desempenho, materiais de alta resistência mecânica e elevada durabilidade frente a ambientes agressivos. Sua fabricação consiste da calcinação (a temperaturas moderadas) e moagem de argilas com alto teor de caulinita. Como depósitos de caulins com alto teor de pureza (> 90% de caulinita) são relativamente raros, a matéria-prima (caulim) necessita de algum tipo de beneficiamento que remova os minerais inertes e conseqüentemente aumente a concentração do mineral pozolanicamente ativo, a caulinita [2-6]. Dentre os mais diversos tipos de resíduos gerados da intensa atividade mineral desenvolvida no Estado do Pará destacam-se os provenientes das indústrias de mineração de caulim, que beneficiam este minério para aplicações como revestimento e carga de papel. As jazidas exploradas são a do Morro do Felipe, na região do Rio Jari, localizada no Amapá, e as do distrito caulínico do Rio Capim, a nordeste do Estado do Pará. A principal característica destes depósitos de caulim é a alta pureza, com teores de caulinita acima de 90%, e a elevada alvura [7, 8].

No processo de beneficiamento do caulim são gerados vários tipos de resíduos. O mais importante em termos de

quantidade é o procedente das etapas de centrifugação, separação magnética, branqueamento químico e filtragem, que é constituído basicamente por caulinita de baixa granulometria. Estima-se que no Estado do Pará as quantidades depositadas deste resíduo caulínico processado (RC) sejam superiores a 10 milhões de toneladas. Estes números são significativos e se configuram como um problema tanto de ordem financeira quanto ambiental. As deposições se tornam onerosas porque são realizadas em lagoas de sedimentação, que requerem permanentes obras de movimentação de terra e grandes áreas para suas construções, além, é claro, do constante monitoramento para evitar vazamentos ocasionados pela ruptura das barragens de contenção [9]. O objetivo do trabalho foi caracterizar os RC de modo a avaliar suas potencialidades de utilização como matéria-prima para a fabricação do MCAR.

MATERIAIS E MÉTODOS

Foram estudados dois tipos de resíduos caulínicos processados, um procedente de uma indústria que beneficia o caulim do Rio Jari (RCJ) e o outro do distrito caulínico do Rio Capim (RCC). O programa experimental consistiu na caracterização química, física e mineralógica dos resíduos através de técnicas instrumentais de análise.

A preparação das amostras dos resíduos processados RCC e RCJ consistiu na captação da polpa de resíduos dos tanques de coleta, antes do lançamento nas lagoas; decantação do material sólido através de solução de sulfato de alumínio; prensagem da solução decantada em filtro prensa; secagem das placas em estufa a 110 °C; degradação manual das placas em pequenos torrões; e por último, secagem e pulverização do material em moinho de martelo.

A composição mineralógica foi determinada por difração de raios X (DRX), espectroscopia de infravermelho (IV), análise termogravimétrica (ATG). A micromorfologia das partículas foi analisada através da microscopia eletrônica de varredura. Na DRX foi avaliada a quantidade de defeitos das caulinitas através do Índice de Hinckley (IH) [10]. As amostras foram submetidas às análises por DRX pelo método do pó (amostra total). O equipamento utilizado para as análises de DRX foi o difratômetro Philips PW 1050, equipado com goniômetro de varredura vertical e tubo de cobre de 1,5 kW de potência ($\lambda_{CuK\alpha} = 1,54060 \text{ \AA}$), com monocromador, além de gerador de tensão e corrente ajustados para 45 kV e 35 mA, respectivamente. Os registros foram feitos de 5° a 65° 2 θ .

Para análise termogravimétrica foi utilizado o equipamento PL Thermal Sciences com analisador térmico simultâneo STA 1000/1500, Stanton Redcroft Ltd., com forno cilíndrico vertical, conversor digital acoplado a um microcomputador. A taxa de aquecimento foi 20 °C/min, com temperatura inicial e final de 30 a 1000 °C, respectivamente, com ~5 mg de amostra pulverizada em cadinhos de alumina.

Para as análises de infravermelho foi utilizado o espectrômetro Perkin-Elmer 1760X FT-IR, faixa espectral 4000 a 400 cm⁻¹, com medições a cada 4 cm⁻¹. A preparação da amostra consistiu em confeccionar pastilhas prensadas a

700 kg/m², sob vácuo, constituídas por 200 g de brometo de potássio e 0,7 g de amostra pulverizada.

As análises de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas no microscópio eletrônico de varredura Leo1430VP. As amostras pulverizadas foram diretamente dispostas em quantidades ínfimas no suporte de alumínio com 10 mm de diâmetro e sua fixação ao mesmo com fita adesiva de carbono. Para a metalização das amostras foi utilizado o metalizador Emitech K550X, a partir da interação entre um alvo de Au puro e íons de Ar, a 2×10^{-1} mbar e 25 mA durante 2,5 min, resultando na deposição de uma película com espessura média ~15 nm. Para este tipo de amostra, as imagens foram geradas por detecção de elétrons secundários, com aceleração de 20 kV.

As análises químicas foram feitas por fluorescência de raios X (fusão com tetraborato de lítio) para os seguintes óxidos: SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, CaO, MgO, MnO, K₂O, Na₂O, TiO₂ e Pb₂O₅, além da perda ao fogo. Foram também determinados os teores de SiO₂ livre com ensaio de dissolução seletiva com ácido pirofósforico [11].

As características físicas avaliadas foram a massa específica, a distribuição granulométrica das partículas e a área de superfície específica (BET). A massa específica foi determinada de acordo com as prescrições da NBR 6474 que prevê o emprego do frasco volumétrico de “Le Chatelier”. As determinações da curva granulométrica e do diâmetro médio das partículas (DMP) foram feitas em granulômetro laser Cilas 715E701. A área de superfície específica foi determinada no aparelho Nova 1000 Quantachrome, que utiliza o princípio da adsorção de nitrogênio na superfície do sólido pela técnica BET.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os difratogramas de raios X das amostras totais dos caulins estudados são mostrados na Fig. 1. Ambos resíduos são constituídos essencialmente pelo mineral caulinita. Em ambos foram observadas quantidades ínfimas de quartzo e anatásio como minerais acessórios.

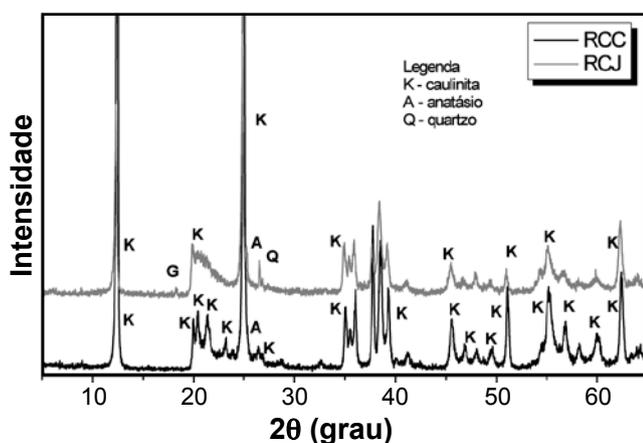


Figura 1: Difratogramas de raios X das amostras dos resíduos caulínicos.

[Figure 1: X-ray diffraction patterns of kaolin wastes samples.]

O fato dos resíduos serem constituídos basicamente por caulinita mostra a excelente qualidade como matéria-prima para a produção da MCAR, pois a fabricação dessa pozolana somente é possível pela calcinação de argilas contendo teores mínimos de 90% de caulinita [2]. Esses teores são muito raros de se alcançar naturalmente em depósitos econômicos de caulins, daí a necessidade do beneficiamento da matéria prima. A demanda por um rígido controle de produção acaba restringindo o MCAR a aplicações especiais devido ao alto custo de beneficiamento da matéria-prima [3]. No caso dos caulins da Amazônia, a alta pureza faz com que até mesmos os resíduos, produtos do descarte do processo de beneficiamento, sejam caulins também de alta pureza para os critérios de fabricação das pozolanas, sem que haja a necessidade da aplicação de rígidos parâmetros de controle para remoção de impurezas, aspecto esse que pode reduzir os custos da pozolana fabricada a partir desses caulins. Outro ponto relevante para a reatividade das pozolanas é a quantidade de defeitos na estrutura cristalina da caulinita. Estudos indicam que caulinitas com maior quantidade de defeitos são as mais apropriadas para a produção da metacaulinita porque proporcionam maiores taxas de desidroxilação e, conseqüentemente, maior reatividade [4, 5, 12]. No RCC a caulinita possui baixa quantidade de defeitos, pois apresenta picos agudos e de alta intensidade nos ângulos 2θ de 12,46° a 25,05° e tripletes com reflexões bem individualizadas localizados entre 35° e 40° 2θ (2,55 a 2,24 Å). No caso do RCJ a caulinita possui uma quantidade de defeitos superior a da RCC uma vez que o primeiro triplete situado entre 19,9° e 23,8° 2θ (4,70 a 3,73 Å) encontra-se sob a forma de uma banda associada a um único pico bem individualizado. Já os outros dois tripletes, localizados entre 35° e 40° 2θ (2,55 a 2,24 Å), são compostos por três picos também bem individualizados e agudos, semelhantes ao da caulinita do RCC (Fig. 1). Embora a caulinita do RCJ seja considerada com alto grau de defeitos por conta do primeiro triplete, pois apresenta desordem ao longo do eixo b, sendo caracterizada como uma caulinita do tipo “fire-clay” [13], as reflexões são bem desenvolvidas, o que denota um grau de desordem limitado. A quantificação do grau de cristalinidade das caulinitas foi determinada pelo método de Hinckley, conhecido como índice de cristalinidade de Hinckley. O IH determinado para a amostra com menor quantidade de defeitos, no caso o RCC, foi de 1,30. Para a amostra do RCJ, em razão da maior quantidade de defeitos, o IH foi 0,3. Essas diferenças na quantidade de defeitos entre uma caulinita e outra também foram identificadas na IV. Os resultados demonstram, para ambas as amostras, essencialmente a presença da caulinita. O RCC apresentou bem definidas as quatro bandas de vibração O-H e apenas um pico em 1104 cm⁻¹, além das duas bandas de deformação Al-OH em 913 cm⁻¹ e 936cm⁻¹, o que denota o baixo grau de defeitos dessa caulinita (Fig. 2).

A amostra do RCJ apresentou as quatro bandas de vibração O-H, todavia a intensidade da banda 3668 cm⁻¹ foi fraca e inferior à da banda 3650 cm⁻¹, além da banda em 1104 cm⁻¹ ser bastante larga, tendendo a formar picos

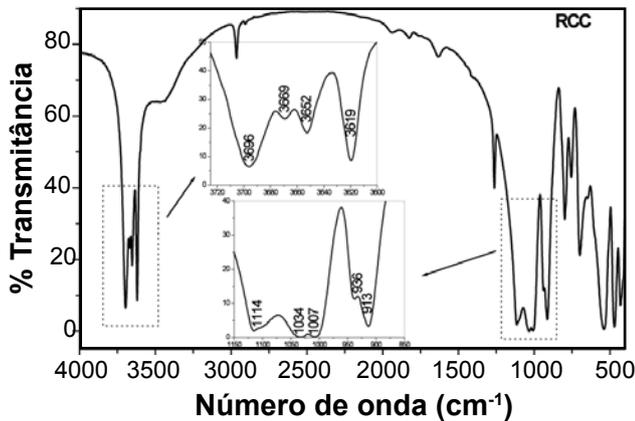


Figura 2: Espectro na região do infravermelho do resíduo RCC.

[Figure 2: Infrared spectrum of RCC kaolin waste.]

distintos, o que mostra um certo grau de desordem dessa caulinita (Fig. 3). A presença dessa quarta banda, mesmo com intensidade fraca, mostra que o mineral não apresenta uma desordem muito acentuada. Esse fato foi constatado na difração de raios X (Fig. 1), tendo em vista que, embora a caulinita do RCJ possua um grau de defeitos superior ao da RCC, apresenta tripletes com reflexões bem definidas entre os ângulos 2θ de 35° e 40° . Os resultados de IV ratificaram todas as conclusões obtidas na difração de raios X a respeito da maior ou menor quantidade de defeitos nas caulinitas dos resíduos avaliados.

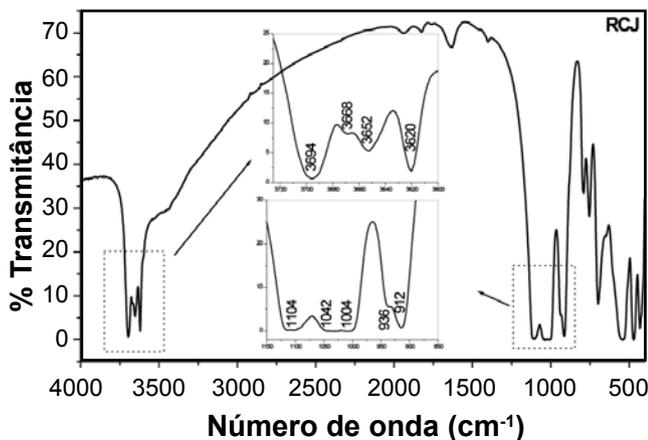


Figura 3: Espectro na região do infravermelho do resíduo RCJ.

[Figure 3: Infrared spectrum of RCJ kaolin waste.]

As curvas de análise termogravimétrica dos resíduos são apresentadas na Fig. 4. Na Tabela I são mostrados os valores das temperaturas de início e fim da liberação da água estrutural das caulinitas. Cabe salientar que as perdas de massa mostradas na Tabela I são exclusivamente associadas à desidroxilação das caulinitas, calculadas para os intervalos de temperatura apresentados, não sendo consideradas as perdas referentes à água de umidade e adsorvida.

Os dois RC apresentaram perdas de massa abaixo do valor teórico da caulinita, 13,96% [14]; contudo, os resultados são expressivos e indicam no mínimo 92% de caulinita

Tabela I - Resultados da análise termogravimétrica das amostras dos resíduos.

[Table I - Results of termogravimetric analysis of kaolin waste samples.]

Amostra	T_i ($^\circ\text{C}$)	T_f ($^\circ\text{C}$)	P_m %	ΔT ($T_f - T_i$) ($^\circ\text{C}$)	$P_m / \Delta T$ (% / $^\circ\text{C}$)
RCJ	456	622	12,97	166	0,078
RCC	478	700	12,78	222	0,056

T_i : temperatura inicial da desidroxilação, T_f : temperatura final da desidroxilação, P_m : perda de massa na faixa ΔT , ΔT : faixa de temperatura referente à desidroxilação da caulinita, $P_m / \Delta T$: taxa de desidroxilação.

para o resíduo de menor percentual, o que os caracteriza como caulins de alta pureza, aspecto esse já constatado anteriormente pelas outras análises mineralógicas (difração de raios X e infravermelho). No termograma do RCJ foi detectada gibbsita por meio da perda de massa de 0,41%, na faixa de temperatura entre 264°C e 380°C . Esse percentual corresponde a 0,74% de gibbsita no RCJ.

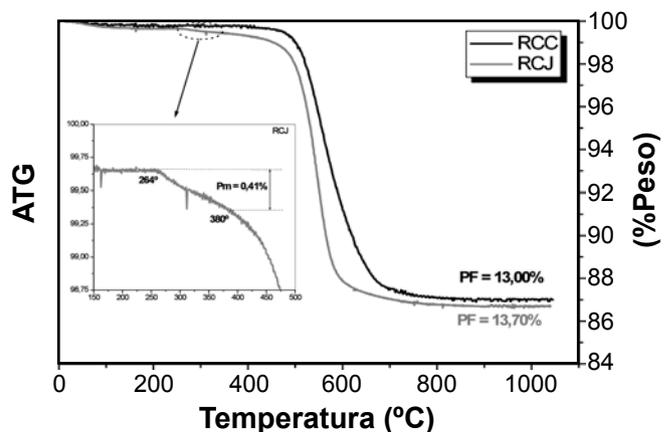


Figura 4: Curvas de análise termogravimétrica dos resíduos caulínicos.

[Figure 4: Thermogravimetric curves of kaolin wastes.]

No RCJ as temperaturas de início e fim da desidroxilação foram mais baixas que as observadas no RCC por causa da maior quantidade de defeitos da sua caulinita, que demanda, em relação à caulinita com baixo grau de defeitos (RCC), uma menor quantidade de energia para transformá-la em metacaulinita. No RCC foi necessária uma quantidade de energia maior não somente para iniciar a desidroxilação como também para finalizá-la, visto que a faixa para completar a destruição total da caulinita com baixo grau de defeitos foi 222°C , enquanto que para a com maior grau de defeito, RCJ, foi 166°C . A taxa de desidroxilação, que é a razão entre a perda de massa percentual em função da temperatura, representa muito bem este comportamento. Enquanto que para o RCC a taxa foi $0,06\%/^\circ\text{C}$, para a caulinita do RCJ o valor encontrado foi $0,08\%/^\circ\text{C}$ (Tabela I). Esses resultados mostram excelente

concordância com outros trabalhos a respeito das caulinitas com alto grau de defeitos, que proporcionaram as maiores taxas de desidroxilação e, conseqüentemente, as maiores reatividades [5, 12]. A caulinita do RCJ consiste de cristais tabulares, pseudo-hexagonais, euédricos a subédricos, estes últimos em razão de partículas com formas irregulares (Fig. 5). A granulometria das partículas é extremamente fina e altamente heterogênea, com populações granulométricas distintas, nas quais se observam, na grande maioria, cristais bem individualizados, com tamanhos inferiores a $1 \mu\text{m}$ e a presença de agrupamentos maiores de cristais, com diâmetros diversos, variando entre $3 \mu\text{m}$ e $40 \mu\text{m}$. Em amostra de caulim “in natura” não se verifica a presença de agregados de partículas [7], ao passo que no resíduo isto se torna muito mais freqüente. Esse aspecto é atribuído ao fato do resíduo ser constituído pelos minerais descartados no processo de beneficiamento, dentre os quais as partículas maiores de caulinitas. Contudo, ainda assim o resíduo mantém algumas características do caulim “in natura” como a baixa granulometria e a existência de uma orientação mais nítida com empilhamento de partículas tabulares na forma de feixes. No resíduo, assim como no caulim “in natura”, não foram identificadas estruturas vermiculares do tipo “booklets” como são observadas na caulinita do RCC.

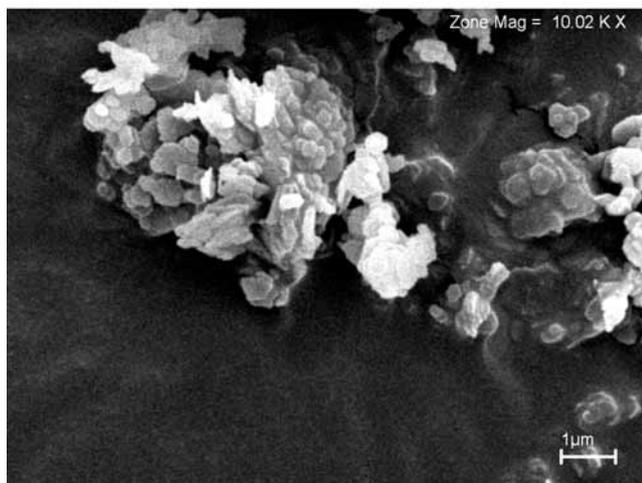


Figura 5: Micrografia do RCJ obtida em microscópio eletrônico de varredura.

[Figure 5: SEM micrograph of RCJ kaolin waste.]

O RCC é composto essencialmente por agregados vermiculares (“booklets”) e na forma de leque, bem desenvolvidos, euédricos a subédricos, além de partículas maiores de quartzo (Fig. 6). No caulim “in natura” do Rio Capim, foram distinguidas duas populações granulométricas, com cristais maiores dispersos e agrupados [8]. No resíduo não ficou tão evidenciada a presença desses cristais individualizados, mas sim de agregados de partículas, a grande maioria descartada no processo de beneficiamento, mais especificamente na etapa de centrifugação, com diâmetros que variam de 5 a $15 \mu\text{m}$, podendo atingir até $30 \mu\text{m}$.

As composições químicas dos RC são mostradas na Tabela II. Os resultados mostram que os caulins são

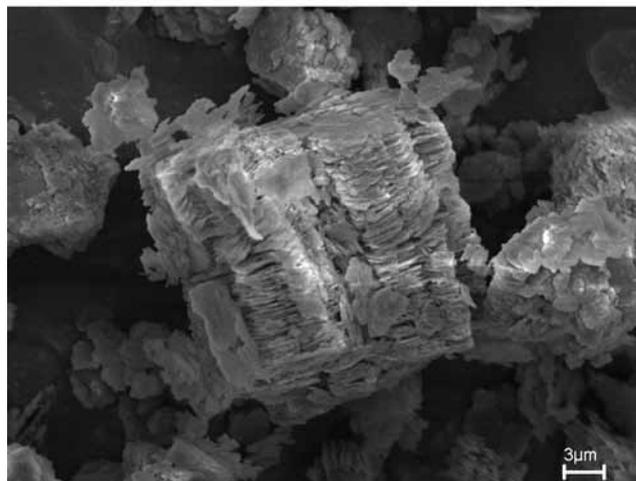


Figura 6: Micrografia do RCC obtida em microscópio eletrônico de varredura.

[Figure 6: SEM micrograph of RCC kaolin waste.]

constituídos basicamente por caulinita (fase pozolanicamente ativa), tendo em vista as similaridades dos valores de perda ao fogo e da relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de todas as amostras com os percentuais teóricos da caulinita, 13,96% e 1,18%, respectivamente [6]. Os valores de perda ao fogo apontados na análise química foram semelhantes aos obtidos na ATG.

O RCJ foi o que apresentou a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e o valor

Tabela II - Resultados da análise química das amostras de caulim.

[Table II - Results of chemical analysis of kaolin wastes samples.]

Determinações (%)	Amostras	
	RCJ	RCC
SiO_2	43,80	46,90
Al_2O_3	37,10	38,20
Fe_2O_3	2,10	0,73
TiO_2	2,20	0,78
Na_2O	0,26	0,18
K_2O	0,05	0,07
CaO	0,03	0,01
MgO	0,31	0,31
MnO	< 0,01	< 0,01
P_2O_5	0,21	0,03
P.F.	13,87	13,57
TOTAL	99,94	100,79
SiO_2 livre	0,23	2,42
SiO_2 reativo	43,57	44,48
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3^*$	1,174	1,164

*Para efeito de cálculo utilizou-se o SiO_2 potencialmente reativo ($\text{SiO}_2 - \text{SiO}_2$ livre).

de perda ao fogo mais próximos do ideal para o mineral caulinita, assim como a menor quantidade de sílica livre (quartzo), 0,23%. Os valores de Fe_2O_3 e TiO_2 nesse resíduo são bastante elevados, superiores a 2%. No caulim “in natura” processado os teores de Fe_2O_3 e TiO_2 também não são desprezíveis, entre 1 e 2% [7]. Na difração de raios X foi identificado o anatásio como mineral associado ao TiO_2 , enquanto que nenhum mineral de óxido ou hidróxido de ferro foi detectado nas análises mineralógicas, o que leva a crer que os percentuais de Fe reconhecidos na análise química estejam associados à estrutura cristalina da caulinita, fato que já fora citado anteriormente [7, 15], indicando a substituição parcial do Al pelo Fe, aspecto esse responsável pela desordem detectada ao longo do eixo b da cela unitária da caulinita do RCJ. O RCC foi o caulim que apresentou o teor de quartzo mais elevado dentre os resíduos estudados, 2,42%, enquanto que os percentuais de Fe_2O_3 e TiO_2 foram os mais reduzidos, 0,69% e 0,80%, respectivamente, o que explica a elevada alvura desse resíduo. O titânio foi identificado na difração de raios X na forma de anatásio. Os teores de quartzo (sílica livre), 0,23 e 2,42%, sobre a massa do material “in natura” dos resíduos cauliniticos, são desprezíveis e não comprometem a reatividade pozolânica dos caulins quando calcinados. Somente teores de quartzo e mica acima de 10% (sobre a massa total do material calcinado) é que prejudicam de modo significativo as propriedades pozolânicas do material [2]. Os teores entre 1 e 2% de Fe_2O_3 e TiO_2 no RCJ não comprometem a alvura deste caulim; pelo contrário, apresenta uma alvura elevada, quase comparada a do RCC. Os álcalis se encontram em percentagens reduzidas, porém não desprezíveis como observados nos caulins “in natura” [7, 8]. O percentual de Na_2O para os caulins das jazidas normalmente situa-se entre 0,01% e 0,07% [7], ao passo que nos resíduos verificou-se de 0,18% a 0,41%. Esses valores são atribuídos ao uso de produtos à base de sódio (hexametáfosfato de sódio) como agentes dispersantes em algumas etapas do beneficiamento.

A Tabela III mostra as determinações das características físicas avaliadas e a Fig. 7 apresenta as distribuições granulométricas de todos os caulins estudados.

Tabela III - Resultados da análise física das amostras dos resíduos.

[Table III - Results of physical analysis of the kaolin wastes samples.]

Determinações (%)	Amostras	
	RCC	RCJ
Massa específica (kg/dm ³)	2,57	2,53
Área de superfície específica (m ² /g)	8,80	14,80
Diâmetro médio das partículas (µm)	0,9-1,0	0,4-0,5

Os valores reduzidos de massa específica, na ordem de 2,53 e 2,57 kg/dm³, indicam que todos os caulins são constituídos basicamente por caulinita, com baixos teores de outros minerais secundários como, por exemplo, quartzo,

muscovita, anatásio e gibbsita, ratificando os resultados encontrados nas análises química e mineralógica. Com relação à finura, constata-se que os resíduos são caulinitas extremamente finas, com diâmetros médios entre 0,5 e 1,0 µm e áreas superficiais específicas variando de 8,80 m²/g a 14,80 m²/g. No caso do RCC a granulometria ligeiramente maior é consequência das características micromorfológicas das partículas, formadas em grande parte por agregados vermiculares, com diâmetros entre 5 e 15 µm e 63% das partículas abaixo de 2 µm (Fig. 6). Entretanto, na análise da distribuição granulométrica houve uma divergência do que fora observado na microscopia eletrônica de varredura, pois o DMP dessa caulinita ficou situado entre 0,9 e 1 µm. Essa diferença é atribuída à preparação das amostras para a análise granulométrica por difração a laser, que emprega um agente dispersante a base de sódio no ensaio, ao passo que na microscopia eletrônica de varredura não houve essa preocupação.

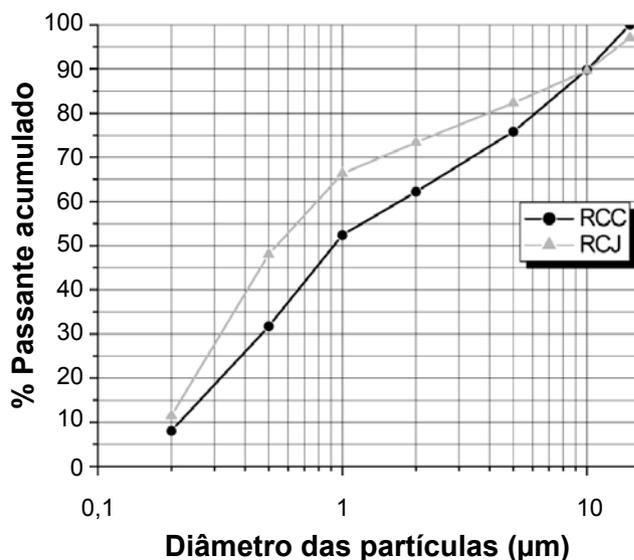


Figura 7: Distribuição granulométrica dos resíduos cauliniticos. [Figure 7: Particle size distribution of kaolin wastes.]

Com relação à área de superfície específica, é possível que a diferença de quase 50% no valor do RCC para o RCJ se deva à presença dos agregados vermiculares anteriormente comentados, que reduz a área superficial de contato das partículas individualizadas da caulinita do RCC. A reatividade e o desempenho de uma metacaulinita não estão associados somente à quantidade de fase pozolanicamente ativa presente (caulinita), mas também à finura e, conseqüentemente, à área de superfície específica. Sob essa ótica, ambos os RC estudados atendem a estes critérios.

CONCLUSÕES

Os teores de caulinitas dos resíduos cauliniticos processados, tanto do Rio Jari quanto do Rio Capim, são bastantes elevados, sendo superiores, no mínimo, a 92%.

Tanto no RCC quanto no RCJ, o anatásio e o quartzo foram identificados como minerais acessórios. O RCC foi o que apresentou o maior teor de quartzo, 2,42%; contudo, são percentuais desprezíveis que não comprometem a qualidade dos materiais como matéria-prima para a produção de MCAR. A caulinita do RCJ possui estrutura com grau de defeitos superior ao da RCC, com desordem ao longo do eixo b da cela unitária. A caulinita do RCC possui baixo grau de defeitos. A maior quantidade de defeitos na estrutura da caulinita do RCJ é um aspecto favorável à produção da MCAR em comparação ao RCC, uma vez que proporciona uma maior taxa de desidroxilação. Isso significa que o resíduo que possui a caulinita com maior quantidade de defeitos, o RCJ, pode produzir pozolanas de alta reatividade a um menor custo energético em relação ao resíduo com caulinita com menor grau de defeitos, no caso o RCC. Todos os caulins são constituídos por partículas extremamente finas. O RCJ é constituído por partículas com diâmetros inferiores a $0,5 \mu\text{m}$ e área superficial específica elevada, $14,8 \text{ m}^2/\text{g}$. O RCC foi o caulim de granulometria mais grossa, com diâmetro médio entre $0,9$ e $1 \mu\text{m}$ e área superficial específica de $8,8 \text{ m}^2/\text{g}$. Os resultados de todas as análises foram convergentes e apontam os dois resíduos caulíníficos estudados como matérias primas excelentes para a produção do MCAR, tendo em vista serem constituídos essencialmente por caulinita de baixa granulometria, com destaque para o RCJ, que, além da alta pureza e finura, possui maior grau de defeitos na estrutura cristalina. Além destas características, a alta pureza desses resíduos faz com que não seja necessária a aplicação de rígidos parâmetros de controle para remoção de impurezas, aspecto esse que pode reduzir os custos de fabricação da pozolana. Em suma, levando-se em consideração como critérios para definição da matéria-prima os aspectos de pureza, maior ou menor quantidade de defeitos da estrutura cristalina e finura, o RCC e principalmente o RCJ atenderam a todos estes requisitos. Contudo, são necessários ensaios para avaliação da atividade pozolânica destes resíduos, levando-se em conta diversas temperaturas de calcinação com vistas a investigar o efeito da quantidade de defeitos na atividade pozolânica.

REFERÊNCIAS

- [1] D. Lemarchand, *VI Feira Internacional de Meio Ambiente Industrial*, S. Paulo (2004). Disponível em: <http://www.abcp.org.br/sala_de_imprensa/noticias/fimai/palestra1.pdf>, acesso em 14-02-2006.
- [2] J. Ambroise, S. Martin-Calle, J. Pera, Proc. 4th Int. Conf. Fly Ash, Silica Fume, Slag, and Natural Pozolans in Concrete, Eds.: Am. Concrete Inst., Istanbul, Turquia **2** (1993) 731.
- [3] G. G. N. Rocha, *Caracterização microestrutural do metacaulim de alta reatividade*, Diss. Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG (2005) 96p.
- [4] J. Ambroise, M. Murat, J. Pera, Cement Concrete Res. **15** (1985) 261.
- [5] V. A. Zampieri, Diss. Mestrado, *Mineralogia e mecanismos de ativação e reação das pozolanas de argilas calcinadas*, Universidade de S. Paulo, SP (1989) 191p.
- [6] M. Murat, Cement Concrete Res. **13** (1983) 511.
- [7] A. L. S. Duarte, *Caulim do Morro do Felipe, Baixo Rio Jari, contexto geológico e gênese*, Diss. Mestrado, Universidade Federal do Pará, Belém, PA (1996) 132p.
- [8] B. Kotschoubey, W. Truckenbrodt, B. Hieronymus, Rev. Bras. Geoci. (1996) 71.
- [9] M. S. Barata, *Aproveitamento dos resíduos caulíníficos das indústrias de beneficiamento de caulim da região amazônica como matéria prima para fabricação de um material de construção (pozolanas)*, Tese Dr., Universidade Federal do Pará, Belém, PA (2007) 396p.
- [10] D. N. Hincley, Clays Clays Mineralogy **11** (1963) 229.
- [11] Associação Brasileira de Cimento Portland, 38^a Reunião de Técnicos da Indústria do Cimento, S. Paulo, SP (1988) 25.
- [12] G. Kakali, T. Perraki, S. Tsivilis, E. Bandogiannis, Appl. Clay Sci. **20** (2001) 73.
- [13] P. Souza Santos, *Ciência e Tecnologia de Argilas*, 2^a Ed., Edgard Blücher, S. Paulo, SP (1989) 60.
- [14] R. E. Grim, Cerâmica **9** (1963) 35.
- [15] F. Coura, E. N. Meori, R. S. Kern, Anais 24^o Cong. Bras. Geologia, Eds.: SBE, Goiânia, GO, **5** (1986) 2284. (Rec. 30/11/2010, Rev. 16/04/2011, Ac. 24/05/2011)