

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS**

**CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DOS REJEITOS FINOS DO  
BENEFICIAMENTO DA BAUXITA, VISANDO SUA UTILIZAÇÃO COMO  
ARGILA POZOLÂNICA**

**LUCAS SERRA STAHL**

**Monografia nº 20/27.**

**Orientadora: Dra Eliana Satiko Mano  
Coorientador: Prof. Arthur Pinto Chaves**

**SÃO PAULO  
2021**

## RESUMO

A utilização dos rejeitos provenientes do beneficiamento da bauxita como pozolana tem recebido destaque nos últimos anos como uma alternativa para sua reutilização. Atrelado a isso, os recentes acidentes envolvendo barragens reacenderam a preocupação com seu uso e destinação desses materiais, colocando em pauta a necessidade de rotas que possibilitem sua reutilização.

Neste contexto, o presente trabalho objetivou caracterizar e avaliar o potencial dos rejeitos provenientes do beneficiamento da bauxita da Companhia Brasileira de Alumínio - CBA, para sua utilização como pozolana.

A caracterização da amostra abrange classificação granulométrica, análises químicas, difração de raios-X e ensaios térmicos. Correlacionando os resultados deste trabalho com os apresentados na bibliografia é possível estimar o potencial que esses rejeitos apresentam.

Os resultados obtidos neste trabalho indicam o aumento da concentração de caulinita nas granulometrias mais finas da amostra sua transformação para metacaulinita ocorrendo na faixa de 300 a 500°C. Frente a isso, há evidências do potencial que a amostra pode apresentar para a obtenção da metacaulinita através dos ensaios térmicos, visando sua utilização como argila pozolana.

Pozolana é um material sílico-aluminoso que quando substituído parcialmente ao cimento proporciona melhorias nas propriedades físicas e químicas dos concretos e argamassas.

## ABSTRACT

The use of tailings from the mining process of bauxite has received considerable attention in recent years as an alternative for the reuse of materials that are disposed in the tailings dams of mining enterprises. Related to this, the recent accidents involving these dams have raised concerns about the use and destination of such tailings, showing the need to find alternative routes for the reuse of these materials.

In this context, the aim of the present study was to evaluate the potential of tailings from the mining process of bauxite from Companhia Brasileira de Alumínio -CBA -, for its use as pozzolanic material.

The samples characterization was composed by particle size distribution, chemical analysis, X-ray diffraction and thermal analysis. Comparing the results of this study with those observed in the literature sought to estimate the potential that these tailings present for their reuse as pozzolanic material.

The results obtained in this work indicate the presence of kaolinite in the sample and its transformation into metacaulinite in the range of 300 to 500°C through thermal analysis. In this context, there is evidence of the potential that the sample can present to obtain metakaolin through thermal tests aiming at use as pozzolanic.

Pozzolanic is a material that when partially replaced to cement providing improvements in the physical and chemical properties of concrete and mortars. In view of this, there is evidence of the potential that the sample can present to obtain metakaolin through thermal tests aiming at its use as pozzolan clay.

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2. METAS E OBJETIVOS .....</b>	<b>2</b>
<b>3. LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO .....</b>	<b>2</b>
<b>3.1. Preparação da amostra e caracterização .....</b>	<b>2</b>
<b>3.2.1. Homogeneização e quarteamento .....</b>	<b>2</b>
<b>3.2.2. Peneiramento .....</b>	<b>3</b>
<b>3.2.3. Cyclosizer.....</b>	<b>4</b>
<b>3.2.4. DRX.....</b>	<b>5</b>
<b>3.2.5. FRX.....</b>	<b>6</b>
<b>3.2.6. ICP-MS.....</b>	<b>6</b>
<b>3.2.7. ATG.....</b>	<b>7</b>
<b>3.2. Materiais pozolânicos.....</b>	<b>7</b>
<b>3.3. Trabalhos prévios .....</b>	<b>8</b>
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>10</b>
<b>4.1. Materiais .....</b>	<b>10</b>
<b>4.2. Métodos .....</b>	<b>10</b>
<b>4.2.1. Preparação das amostras .....</b>	<b>10</b>
<b>4.2.2. Classificação granulométrica .....</b>	<b>12</b>
<b>4.2.3. Cyclosizer.....</b>	<b>12</b>
<b>4.3.4. DRX.....</b>	<b>13</b>
<b>4.3.5. Análises Químicas (FRX e ICP-MS).....</b>	<b>14</b>
<b>4.3.6. ATG.....</b>	<b>14</b>
<b>5. RESULTADOS OBTIDOS .....</b>	<b>14</b>
<b>5.1. Peneiramento e distribuição granulométrica .....</b>	<b>14</b>
<b>5.2. Cyclocizer.....</b>	<b>16</b>
<b>5.3. FRX e ICP-MS .....</b>	<b>17</b>
<b>5.4. DRX .....</b>	<b>18</b>

<b>5.5. ATG .....</b>	<b>19</b>
<b>5.6. Dificuldades e alterações no projeto .....</b>	<b>20</b>
<b>6. INTERPRETAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....</b>	<b>20</b>
<b>7. CONCLUSÕES .....</b>	<b>21</b>
<b>8. BIBLIOGRAFIA .....</b>	<b>23</b>

## 1. INTRODUÇÃO

A reutilização de rejeitos do processamento mineral se torna uma alternativa importante não só por questões econômicas, mas principalmente ambientais, agravados após os recentes acidentes envolvendo barragens de rejeitos. Segundo ANM 2020, somente no Brasil, existem 842 barragens de rejeitos, destas, 62 são classificadas de médio risco e 56 como de alto risco.

Alguns trabalhos como Medina (2011), Potapova & Dmitrieva (2019) e Barata & Angélica (2012), destacam o potencial dos rejeitos finos do processamento de bauxita na utilização como argila pozolânica, principalmente quando apresentam quantidade significativa de caulinita e tratados termicamente para obtenção da metacaulinita. Com base nestes trabalhos, esse estudo apresenta os resultados da caracterização de uma amostra do rejeito do beneficiamento mineral da bauxita da CBA - Companhia Brasileira de Alumínio, visando sua utilização como pozolana.

O estudo de caracterização da amostra compreendeu: preparação física da amostra (homogeneização e quarteamento); ensaios granulométricos por peneiramento e *cyclosizer*; análises químicas (FRX e ICP-MS); difratometria de raios X (DRX) e ensaios termogravimétricos (ATG).

A bauxita é uma rocha de coloração avermelhada, com mais de 40% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , formada como resultado da ação dos processos de intemperismo químico que agem sobre as rochas em superfície e subsuperfície (Sampaio et al., 2008). As bauxitas brasileiras são geralmente compostas de gibbsita (hidróxido de alumínio), óxidos/hidróxidos de ferro, argilominerais (principalmente caulinita), óxidos de titânio e, por ventura, um pouco de quartzo.

A usual rota de extração de alumínio da bauxita é a hidrometalúrgica, através da lixiviação por soda cáustica, conhecida como processo *Bayer*; no entanto, antes da lixiviação, o minério passa por etapas de cominuição e peneiramento, a fim de reduzir os teores de contaminantes (sílica reativa) que se concentram nas frações mais finas do minério (<0,3-0,1 mm). São estes rejeitos finos, composto principalmente por argilominerais (caulinita), quartzo fino e hidróxidos de ferro, que é caracterizado neste trabalho.

Segundo Barata & Angélica, 2012; Laureano, 2014; Barbosa, 2019; a transformação da caulinita para metacaulinita, que ocorre nas faixas de

temperatura de 400 a 500°C, é o principal vetor para o material apresentar propriedades pozolânicas. Isso acontece pois o processo de formação da metacaulinita ocorre com sua desidroxilação (perda de OH), que resulta em um composto reativo e amorfó.

Pozolanas são materiais silicosos com grande quantidade de alumínio e elevados teores de sílica reativa, que sozinhos não apresentam atividades aglomerantes, mas, quando finamente moídos e na presença de água, reagem com hidróxidos de cálcio formando compostos derivados de silicato de alumínio que possuem com propriedades aglomerantes. Sua adição, juntamente com o cimento confere melhorias nas propriedades físicas de concretos e argamassas (Sabir et al., 2001).

## 2. METAS E OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é caracterizar a amostra e avaliar o seu potencial como argila pozolânica, visando sua reutilização.

Para tanto, faz-se necessário a realização das seguintes metas:

- Caracterizar quimicamente e mineralogicamente a amostra.
- Analisar através do ensaio térmico a transformação da caulinita para metacaulinita.
- Avaliar o potencial da amostra correlacionando com resultados já conhecidos na bibliografia.

## 3. LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO

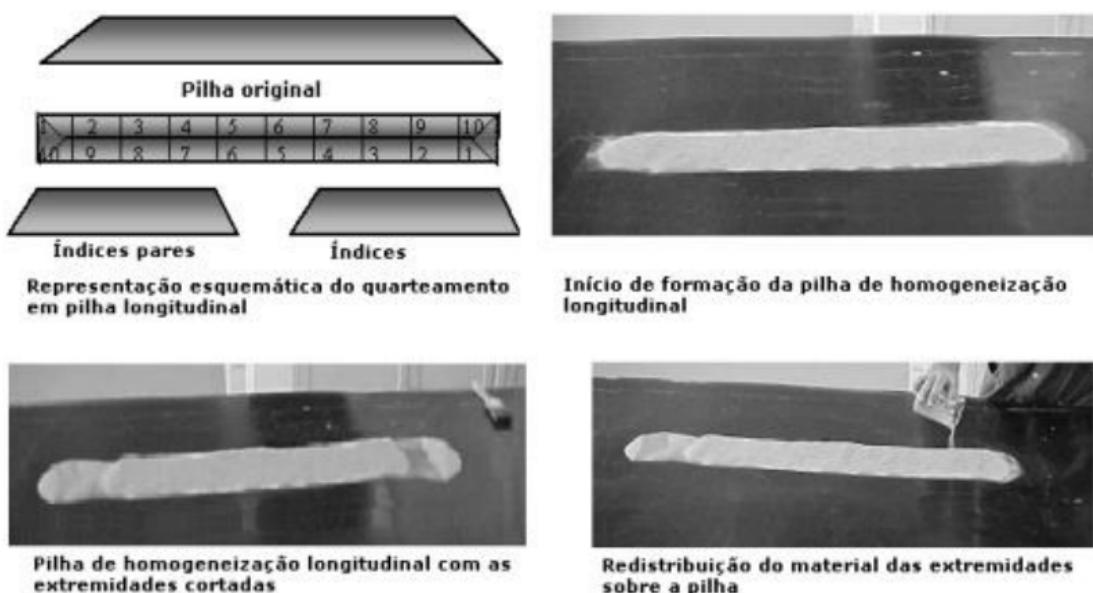
### 3.1. Preparação da amostra e caracterização

#### 3.2.1. Homogeneização e quarteamento

A representatividade da amostra é um dos parâmetros a ser controlado durante sua manipulação, ou seja, a homogeneização e quarteamento devem refletir em alíquotas de menores massas a distribuição e características da amostra original.

O método de homogeneização mais utilizado é a pilha de homogeneização, de cone ou longitudinal, devido a seu baixo custo, sua praticidade e pela quantidade de material que pode ser manipulado.

Para construção de uma pilha em cone, o material é colocado sobre uma lona quadrada. Os vértices do quadrado são levantados, fazendo com que o material da base da pilha de um dos lados seja rearranjado no topo da pilha, em cada passada (Chieregati, 2007). Já para a construção de pilhas longitudinais, o material é distribuído, longitudinalmente, em uma bancada, mediante sucessivas passagens. Construída a pilha, as extremidades são recolhidas e novamente espalhadas sobre seu centro (Chaves, 2012). Na Figura 1, temos a representação para a construção de uma pilha longitudinal.



**Figura 1:** Esquema para a construção de uma pilha longitudinal (Sampaio et al., 2007)

### 3.2.2. Peneiramento

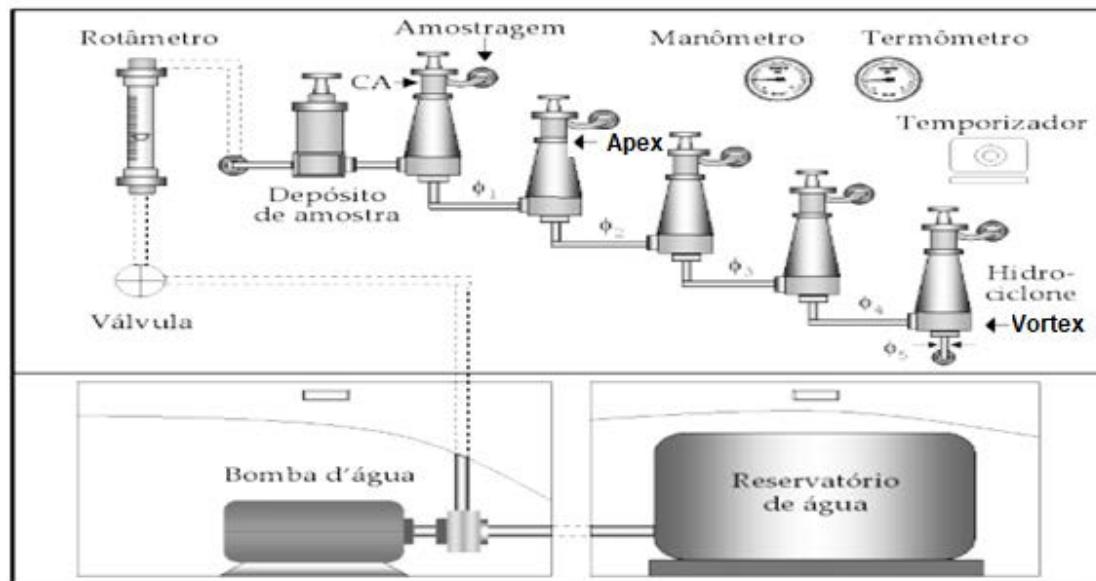
O peneiramento consiste na classificação de partículas pelo seu tamanho, podendo ser realizado tanto via seca quanto via úmida, porém a presença de argilominerais pede que o peneiramento seja a úmido, pois partículas finas aderidas nas superfícies dos grãos são arrastadas pela água em direção às malhas mais finas das peneiras, permitindo assim a classificação mais precisa das granulometrias finas (Carriso, 2004).

Após a secagem e pesagem de cada fração granulométrica, a curva de distribuição granulométrica é obtida a partir da % retida ou passante em cada peneira, totalizando 100% da amostra. Os parâmetros utilizados, são: abertura em mm, que corresponde à abertura das peneiras utilizadas no ensaio; peso (g) refere-se a massa da fração retida na peneira e as porcentagens retidas e passantes em cada peneira.

### 3.2.3. Cyclosizer

Os *cyclosizers* são equipamentos classificadores que se baseiam nos conceitos de centrifugação em meio aquoso para acelerar a taxa de deposição das partículas. Utilizados na determinação da distribuição granulométrica de amostras inferiores a 0,074mm (Sampaio & Silva, 2007).

O circuito completo do cicloclassificadores está ilustrado na Figura 2, o equipamento consiste basicamente em: cinco hidrociclones conectados e instalados em séries, rotâmetro com escala de L/h (litros por hora), bomba de água, reservatório de água para a alimentação, manômetro e um termômetro.



**Figura 2:** Esquema ilustrativo do cyclosizer (Modificado de: Sampaio & Silva, 2007).

A classificação granulométrica no cyclosizer é o resultado da interação dos cinco hidrociclones, onde a fração grossa é armazenada nas CA (câmeras de amostras), situadas logo acima do apex dos hidrociclones, e a fração fina,

descarregada pelo vórtex, alimenta o próximo circuito e, assim, sucessivamente. O resultado desta interação é a separação granulométrica armazenada em cada CA dos cinco hidrociclos, sendo armazenado no primeiro, a granulometria mais grossa e a descarregada no último vórtex (*over*), a mais fina.

Nos hidrociclos a entrada tangencial de água pela seção cônica e as formas cilíndricas dos ciclones submetem as partículas a uma aceleração centrífuga. Essa aceleração faz com que as partículas de maior diâmetro atinjam a parede mais rapidamente e ascendam, por movimentos helicoidais, no hidrociclos para a CA onde são armazenadas. As partículas mais finas no líquido remanescente são descarregadas pela saída do vórtex, seguindo espirrais descendentes.

Dentro desse sistema de hidrociclos, as variáveis que agem para a determinação das dimensões da separação granulométrica em cada hidrociclos são: vazão, temperatura da água, massa específica das partículas e o tempo de elutrição (decantação).

Para a realização das análises, é colocado por ciclo cerca de 50 ml de polpa (minério + água) no alimentador e, em seguida, acoplado no cyclosizer. Com equipamento montado, abre-se a válvula de água e define-se a vazão para o período de alimentação, após essa etapa, tem-se a elutrição, realizada em vazão inferior por cerca de 20 minutos. Encerrado o período de elutrição, o material é separado e armazenado em cada hidrociclo, com o *overflow* do ensaio como o material passante no último ciclo. Concluído o ensaio, todo o material é coletado e seco na estufa, sendo posteriormente pesado.

### 3.2.4. DRX

A análise por difratometria de raios X é uma técnica utilizada para a identificação de minerais, a partir da interação dos feixes de raios X difratados na amostra.

A difratometria de raios X baseia-se no bombardeamento de raios X característicos sobre uma amostra. Após colidirem com o material, os raios X são dispersos, porém mantém sua frequência e comprimento de onda (Jenkins & Snyder, 1996). Nessa colisão, os elétrons dos átomos são excitados, tornando-se

uma fonte de emissão de ondas eletromagnéticas, fenômeno que gera a dispersão dos raios.

A partir dessa difração, que é resultado da interação dos raios X com as estruturas cristalinas dos minerais, é possível a determinação de um difratograma com a intensidade da radiação difratada em função do ângulo de incidência ( $n\lambda=2d\sin\theta$  - Lei de Bragg). Sua interpretação leva a identificação das estruturas cristalinas dos minerais presentes, uma vez que é conhecido o padrão difratométrico de cada mineral.

### 3.2.5. FRX

A espectrometria por fluorescência de raios X (FRX) é uma técnica analítica utilizada para a identificação de elementos químicos presentes em uma amostra, sendo capaz de realizar análises qualitativas e quantitativas dos elementos.

As análises de FRX são baseadas na irradiação de raios X sobre os átomos de determinada amostra fazendo com que tenha a remoção de um elétron da camada interna. Com a perda desse elétron, o átomo se torna instável e se reorganiza para ocupar o espaço deixado livre. Essa transição é acompanhada pela emissão de um fóton de raios x, chamado fotoelétrico.

Cada elemento químico tem um padrão de emissão dos fótons quando são excitados pelos raios X incidentes, a partir do conhecimento desses padrões é possível qualificar e quantificar a composição química de uma determinada amostra (Nagata *et al.*, 2001).

### 3.2.6. ICP-MS

A espectrometria de massa com plasma acoplado é um dos métodos analíticos com maior eficiência para determinação de um grande número de elementos da tabela periódica presente em uma determinada amostra, tendo seu limite de detecção na ordem de ppm (parte por milhão) (Severo *et al.*, 2004).

Seu princípio consiste na ionização dos átomos de uma amostra para a geração de partículas eletricamente carregadas (íons). Com a introdução de um campo magnético esses íons são acelerados adquirindo velocidades e trajetórias diferentes, que dependem da sua massa e, promovendo assim, uma separação

dos íons gerados. A determinação dos elementos presentes se faz pela razão da massa do átomo e sua carga iônica gerada (Rollinson, 1993)

### 3.2.7. ATG

As análises termogravimétricas (TG) são utilizadas para determinar as faixas de temperaturas que ocorrem reações exotérmicas e endotérmicas. A amostra durante o ensaio é continuamente pesada enquanto a temperatura sobe em uma taxa constante e controlada.

Está técnica estabelece uma relação entre a variação da massa da amostra (perda ou ganho) em determinadas temperaturas e tempo. Possibilitando conhecer as alterações que o aquecimento provoca e relacionar com possíveis mudanças de fases cristalinas e liberação de substâncias voláteis, como perda de água intersticial ou superficial e desidroxilação.

## 3.2. Materiais pozolânicos

Pozolanas são compostos silicosos, naturais ou artificiais, que contém elevado teor de sílica reativa. A principal propriedade da adição dos materiais pozolânicos na produção de concretos e argamassas é sua capacidade de combinar com os hidróxidos de cálcio (CH) presentes nos cimentos.

Pelo alto teor de sílica reativa essa combinação resulta na formação de silicatos de cálcio (CSH), aluminatos de cálcio (CAH) e aluminossilicatos hidratados de cálcio (CASH); compostos mais estáveis e com propriedades aglomerantes que, adicionados aos concretos e a argamassas levam a um refinamento da distribuição dos tamanhos dos poros e, consequentemente, melhorias nas propriedades mecânicas e durabilidade (Andrade *et al.*, 2018). O refinamento do tamanho dos poros está relacionado com a precipitação dos CSH, CAH e CASH que preenche as cavidades do cimento, adicionando maior resistência e impermeabilidade ao sistema.

Por suas características a metacaulinita se tornou uma pozolana de boa qualidade, conferindo melhorias nas propriedades quando usadas como aditivo suplementar ao cimento. Sendo um silicato aluminoso reativo quando submetido a tratamento térmico.

A Tabela 1 apresenta os requisitos químicos estabelecidos pela ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas, para a classificação de matérias pozolânicos.

**Tabela 1:** Classificações de materiais pozolânicos

Propriedades	Classe de material pozolânico		
	N	C	E
$\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$	$\geq 70$	$\geq 70$	$\geq 50$
$\text{SO}_3$	$\leq 4$	$\leq 5$	$\leq 5$
Teor de umidade	$\leq 3$	$\leq 3$	$\leq 3$
Perda ao fogo	$\leq 10$	$\leq 6$	$\leq 6$
Álcalis disponíveis em $\text{Na}_2\text{O}$	$\leq 1,5$	$\leq 1,5$	$\leq 1,5$

Fonte: NBR 12653/2012

Diversos outros materiais também podem ser utilizados como pozolana, tais como: cinzas voláteis, sílica ativa, cinza da casca de arroz e cinza do bagaço da cana-de-açúcar (Santos et al, 2016; Filho, 2008).

### 3.3. Trabalhos prévios

A utilização de metacaulinita, como material pozolânico, vem recebendo atenção considerável nos últimos anos. Os artigos de Barata & Angélica, 2012; Laureano, 2014; Medina, 2011; Oliveira & Barbosa 2006; Barbosa, 2019, discutem como rejeitos argilosos podem ser uteis, se utilizados como aditivos de cimento para confecção de concretos e argamassas com melhor durabilidade.

A caulinita é um filossilicato composto pela sobreposição de folhas tetraédricas de Si conectadas a folhas octaédricas de Al, classificada como um argilomineral. Em sua ligação o Si é combinado somente a átomos de oxigênio, enquanto a folha de Al se liga também ao grupo OH. A proporção composicional da caulinita é  $\text{SiO}_2$  (46,54%)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (39,50%) e  $\text{H}_2\text{O}$  (13,96%) (Silva e Santana, 2013). O processo de ativação da atividade pozolânica ocorre através da desidroxilação do mineral, onde a quebra e ruptura da estrutura cristalina leva à formação de uma fase de transição de alta reatividade (Sabir et al, 2001).

A metacaulinita é um produto amorfó, resultante do processo de desidroxilação da caulinita que ocorre quando esta é exposta a temperaturas acima de 400° C; podendo adquirir propriedade pozolânica. As reações de modificações da caulinita pelos processos térmicos são descritas pelas expressões abaixo (Silva e Santana, 2013; Ptácek et al, 2010). Como é destacado, o processo de desidroxilação ocorre entre 450° e 650°C, que consiste na remoção da hidroxila presente na estrutura do mineral.

(I)	450 °C a 650 °C (endotérmico)	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ Caulinita → Metacaulinita
(II)	925 °C a 1050 °C (endotérmico)	$2(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2) \rightarrow 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 + \text{SiO}_2$ Metacaulinita → Espinélio + Sílica amorfa
(III)	>1050 °C (exotérmico)	$3(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2) \rightarrow 2(3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2) + 5 \text{ SiO}_2$ Espinélio → Mulita + Sílica amorfa

A desidroxilação da caulinita em atmosferas normais resulta em uma perda de massa de 13,76% (Shvarzman et al., 2003), que corresponde a transição da reação (II), caracterizando-se por um evento endotérmico na faixa de 450 até 900°C.

Para a identificação da desidroxilação da caulinita e, consequentemente, a formação de metacaulinita é comparado os resultados obtidos nas análises de DRX da amostra tratada *in natura* com a amostra resultante do ensaio térmico. A caulinita apresenta pico característico ( $d_{001}$ ) = 7 Å ( $2\theta = 12^\circ$ ) (Barata & Angélica, 2012). Assim, uma vez comparando os difratogramas para a amostra *in natura* e a resultante do tratamento térmico, o pico característico da caulinita não estará presente na amostra tratada termicamente, sugerindo a perda da hidroxila e ruptura de sua estrutura cristalina.

Outro ponto importante de se destacar é a presença da sílica e seu comportamento no material. A sílica presente ocorre nas formas reativa e não reativa, sendo a não reativa relacionada ao quartzo, e a reativa a caulinita.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1. Materiais

O material de estudo é constituído pelos resíduos finos da etapa de beneficiamento mineral da bauxita da CBA. A amostra foi gerada durante o processo de centrifugação, sendo constituída, essencialmente, por argilominerais, quartzo e óxidos/hidróxidos de ferro.

A amostragem foi de responsabilidade da CBA e na Figura 3 é ilustrado o contexto atual da mineração situada na cidade de Miraí-MG.



**Figura 3:** Imagem de satélite da unidade da CBA localizada em Miraí-MG (Google Earth, 2020)

### 4.2. Métodos

#### 4.2.1. Preparação das amostras

Foi recebida uma amostra de cerca de 6,6 Kg de rejeito fino de bauxita (Figura 4). Primeiramente, a amostra foi homogeneizada pelo método de pilha alongada (Figura 5) e, então, quarteada em três partes para prosseguir nas etapas de caracterização mineral. Três alíquotas representativas foram geradas da amostra original, cada uma com cerca de 2 kg.



**Figura 4:** Amostra composta pelos rejeitos finos do beneficiamento da bauxita (Lucas Stahl, 2020, acervo pessoal).



**Figura 5:** Homogeneização do material pelo método de pilha alongada, para realização do quarteamento da amostra (Lucas Stahl, 2020, acervo pessoal).

#### 4.2.2. Classificação granulométrica

Após o quarteamento da amostra, uma das alíquotas foi selecionada para a etapa de classificação por faixa granulométrica e, posteriormente, para a caracterização mineral.

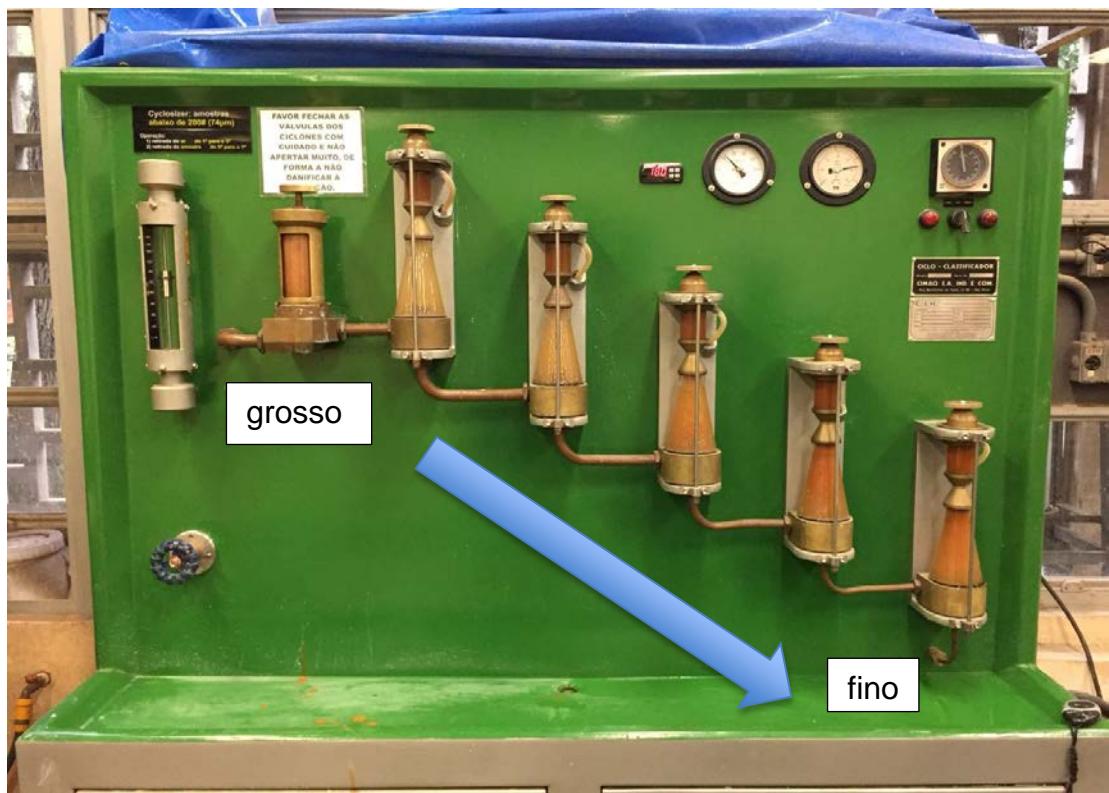
A classificação granulométrica consistiu de peneiramento a úmido utilizando as seguintes peneiras: 0,595; 0,250; 0,125 e 0,074 mm (30, 60, 120 e 200#, respectivamente); seguida pela classificação no cyclosizer do material passante em 0,074 mm (Figura 6).



**Figura 6:** Etapa de classificação da amostra por peneiramento em meio úmido (Lucas Stahl, 2020, acervo pessoal).

#### 4.2.3. Cyclosizer

O material abaixo de 0,074 mm, gerado na etapa anterior de peneiramento, foi submetido à classificação por cyclosizer. Neste equipamento, a amostra em forma de polpa é inserida no depósito de amostra/amostrador (50 ml por ciclo), e, posteriormente, introduzida no primeiro ciclone através da abertura de alimentação (Figura 7).



**Figura 7:** Cyclosizer classificando o material, nesta etapa temos 6 produtos classificados (Lucas Stahl, 2020, acervo pessoal).

No total foram processados 200 ml, ou seja, ( $4 \times 50\text{ml} = 200\text{ml}$ ) quatro ciclos e a Tabela 2 define os parâmetros de cada ciclo.

**Tabela 2:** Parâmetros utilizados e obtidos em cada ciclo. Vazão (L/h), tempo (min), pressão (Pa).

Ciclo	Vazão A	Vazão E	Tempo A	Tempo E	Pressão A	Pressão B	T(°C)
1	850	750	5	20	48	36	17,8
2	850	750	5	20	46	35	19,3
3	850	750	5	20	47	36	19,4
4	850	750	5	20	48	35	19,3

#### 4.3.4. DRX

Neste trabalho, foram realizadas duas coletas de padrões difratométricos. Foram utilizadas aproximadamente 5g de cada amostra para a realização das coletas. A primeira coleta foi realizada em uma amostra *in natura* do “over” e, a

segunda, foi realizada com a mesma amostra após o ensaio de ATG. A escolha da utilização da amostra “over” para estes ensaios foi pautada nas observações que os argilominerais se concentram preferencialmente nas menores granulometrias, esperando encontrar as maiores concentrações de caulinita.

Os difratogramas foram coletados em um equipamento DRX-04 Panalytical – Empyrean, com tubo de Cu, tensão de 40-45 kV/mA e ângulo inicial de 2,5°, passo angular de 0,02° e tempo de passo 150 s. As interpretações qualitativas foram realizadas com o software HighScore Plus.

#### **4.3.5. Análises Químicas (FRX e ICP-MS)**

As análises químicas (FRX e ICP-MS) foram realizadas nos laboratórios da empresa parceira desse trabalho, a CBA, seguindo as normas e procedimentos internos.

#### **4.3.6. ATG**

O comportamento térmico dos materiais foi analisado pelo equipamento da *Netzsch*, modelo STA 449F1. A amostra encaminhada para o ensaio foi a proveniente dos ensaios de classificação no cyclosizer na faixa denominada “over”, constituindo a granulometria mais fina do ensaio.

Aproximadamente de 5 a 8 mg da amostra foi colocado em um cadiño de platina. Analisou-se o comportamento térmico dos compósitos no intervalo de temperatura de 0 a 1.000°C a 10°C/min.

### **5. RESULTADOS OBTIDOS**

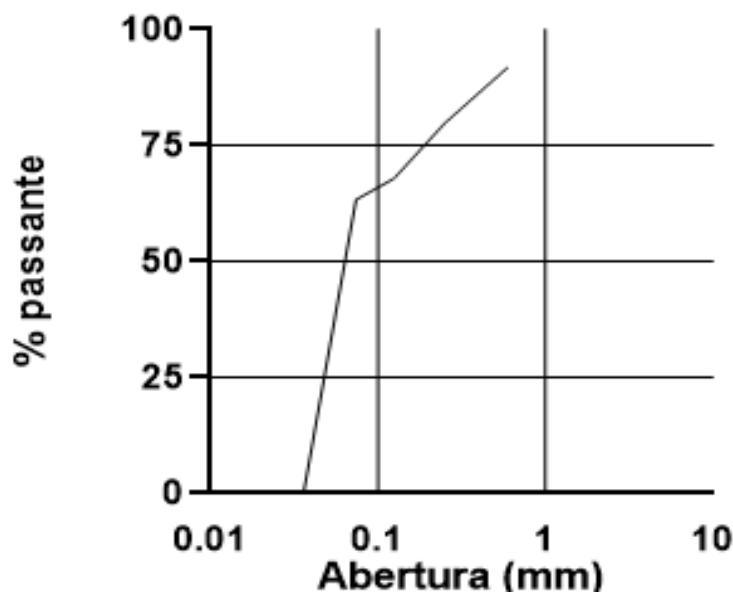
#### **5.1. Peneiramento e distribuição granulométrica**

Os resultados do peneiramento são apresentados na Tabela 3 e na Figura 8. De modo geral, a amostra é composta por 63% de material abaixo de 0,074 mm.

**Tabela 3:** Dados obtidos da etapa de classificação granulométrica por peneiramento a úmido.

Distribuição Granulométrica por peneiramento				
Peneira (#)	Abertura (mm)	Massa retida (g)	% retida	% passante
30	0,595	181,48	8,2	91,8
60	0,250	267,75	12,0	79,8
120	0,125	263,61	11,9	67,9
200	0,074	103,74	4,7	63,3
<200	-0,074	1405,86	63,3	0
<b>Total</b>		<b>2222,44</b>	<b>100</b>	

### Curva de Distribuição Granulométrica



**Figura 8:** Curva de distribuição granulométrica elaborada a partir dos resultados do peneiramento.

A Figura 9, mostra os produtos gerados no peneiramento, o material inferior a 0,074 mm foi recolhido e visando uma separação mais eficiente deste material fino foi direcionado a classificação no *cyclosizer*.



**Figura 9:** Amostras retidas em cada peneira, destaca-se que a granulometria abaixo de 0,074mm foi direcionada para o cyclosizer (Lucas Stahl, 2020, acervo pessoal).

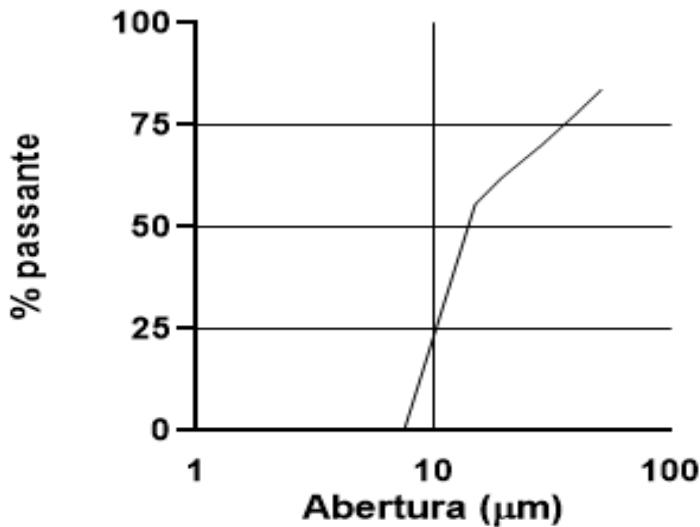
## 5.2. Cyclocizer

Os resultados das análises do cyclosizer são apresentados na Tabela 4 e na Figura 10. Cerca de 55% da amostra está abaixo de 10 micrômetros, sendo o material passante no vórtex do último ciclo classificado como “over”.

**Tabela 4:** Distribuição granulométrica por ciclos.

Ciclo	Diâmetro efetivo ( $\mu\text{m}$ )	Diâmetro efetivo corrigido ( $\mu\text{m}$ )	Peso retido (g)	Peso retido corrigido (g)	Peso retido (%)	Passante acumulado (%)	Retido acumulado (%)
I	50,9	36,6	28,90	28,90	16,4	83,6	16,4
II	39,9	28,7	10,50	10,50	6,0	77,7	22,3
III	28,7	20,6	13,30	13,30	7,5	70,1	29,9
IV	19,4	13,9	14,30	14,30	8,1	62,0	38,0
V	15,0	10,8	11,50	11,50	6,5	55,5	44,5
Over			97,90	97,90	55,5	0,0	100,0
Total			176,40	176,40	100,0		

## Curva de Distribuição Granulométrica



**Figura 10:** Gráfico com a distribuição granulométrica por porcentagem passante em cada ciclo.

### 5.3. FRX e ICP-MS

Na Tabela 5, é apresentado os resultados das análises químicas (FRX e ICP-MS) por faixa granulométrica da amostra. De forma geral, a concentração de sílica total ocorre preferencialmente nas granulometrias mais grossas, e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e sílica reativa se concentrando nas faixas granulométricas mais finas.

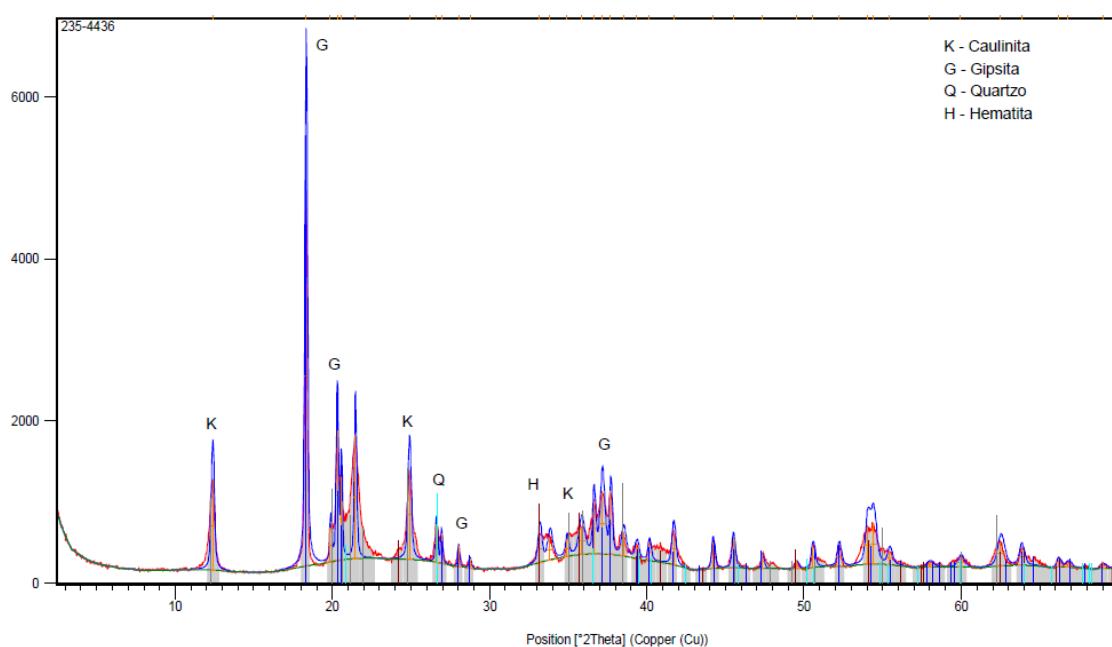
**Tabela 5:** Resultados das análises químicas apresentados por faixas granulométricas.

AMOSTRA	SiO <sub>2</sub> (Total)	SiO <sub>2</sub> (Reativa)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Massa
	XRF	ICP-MS	XRF	S-TIT	Gramas
TF T.Q	20,62	6,97	20,75	22,40	42,90
TF +30#	15,49	3,64	14,23	38,90	35,93
TF +60#	>25	1,64	10,84	26,40	44,70
TF +120#	>25	1,30	8,84	19,00	42,94
TF +200#	>25	1,36	11,91	19,80	30,61
TF CICLO 1	>25	2,31	18,34	21,50	28,99
TF CICLO 2	21,44	4,48	23,72	26,20	10,50
TF CICLO 3	16,32	5,35	25,72	26,70	13,39
TF CICLO 4	12,52	6,31	27,49	27,70	14,39
TF CICLO 5	11,10	7,30	28,66	26,80	11,50
TF OVER	18,69	12,78	26,59	18,30	37,92

## 5.4. DRX

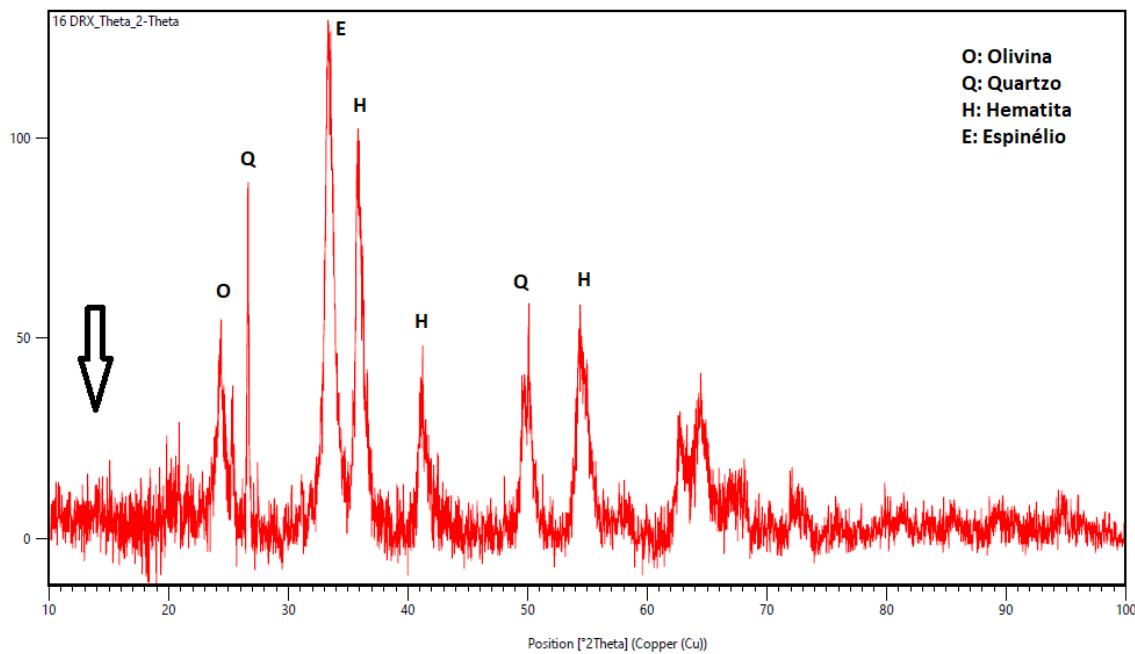
O difratograma obtido para a amostra “over” proveniente dos ensaios granulométricos no *cyclosizer* é apresentado na Figura 11. Nele é identificado a presença dos seguintes minerais: caulinita, gibbsita, quartzo e hematita.

Por sua vez, o difratograma da amostra proveniente do ensaio térmico (ATG) é apresentado na Figura 12. Nele é possível observar a mudança no comportamento do difratograma da amostra tratada termicamente, devido ao aumento no grau de desordenamento das estruturas cristalinas dos minerais. Os minerais identificados no difratograma dessa amostra foram a olivina, quartzo, hematita e espinélio.



**Figura 11:** Difratograma interpretado para a amostra “over”.

Importante destacar que no difratograma da Figura 12, o pico característico da caulinita  $d_{001} = 7\text{\AA}$  ( $2\theta = 12^\circ$ ) não é mais identificado, sugerindo que a temperatura alcançada foi suficiente para transformação em metacaulinita.

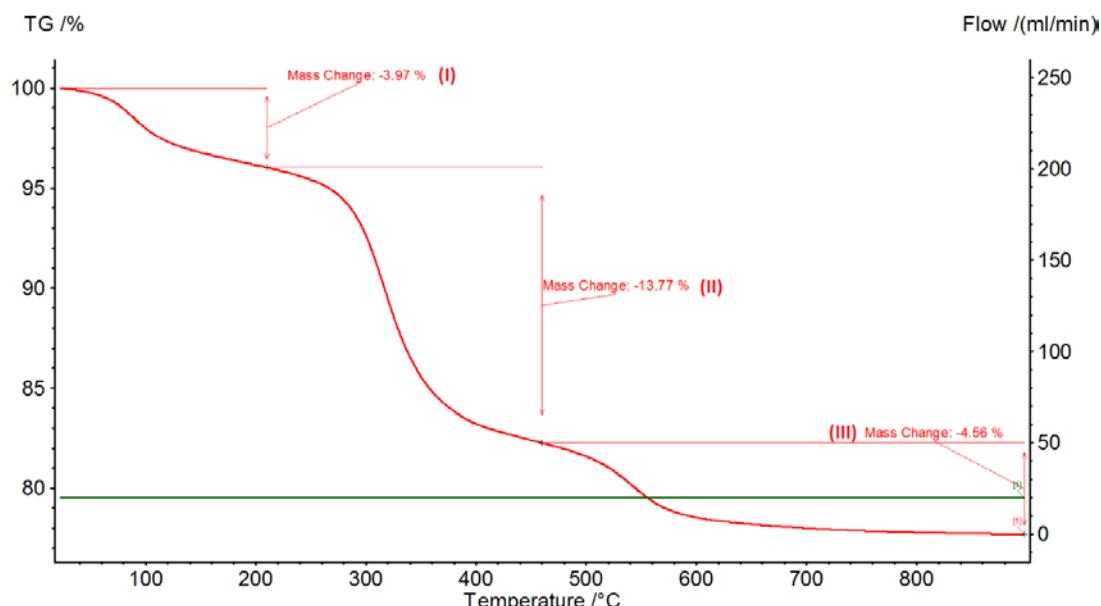


**Figura 12:** Difratograma interpretado para a amostra “over” proveniente dos ensaios térmicos (ATG), com destaque para a perda do pico característico de 7 $\text{\AA}$  ( $2\theta = 12^\circ$ ).

## 5.5. ATG

O ensaio térmico (ATG) foi realizado com o “over” resultante do *cyclosizer*, afim de determinar a temperatura de transformação da caulinita em metacaulita.

O resultado do ensaio é apresentado na Figura 13, onde é possível observar a ocorrência de reações endotérmicas (I e II) e exotérmicas (III) e as variações na massa relacionadas com o aumento na temperatura.



**Figura 13:** Gráfico gerado a partir das análises térmicas (ATG)

## **5.6. Dificuldades e alterações no projeto**

O cronograma das atividades, originalmente proposto, sofreu algumas alterações em razão da pandemia do corona vírus. A coleta e envio da amostra pela empresa atrasou cerca de 4 meses. Além disto, o acesso e disponibilidade dos laboratórios de preparação de amostras e análises mineralógicas do Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo da Escola Politécnica - USP foi interrompido por ordem da diretoria, o que representou dificuldades na manipulação da amostra nas primeiras etapas de preparação, homogeneização e separação das alíquotas a serem enviadas para as análises químicas e mineralógicas.

Com o cronograma já alterado devido aos diversos atrasos e dificuldades encontradas, não foi possível a realização de todas as análises originalmente propostas para a avaliação do potencial da amostra como pozolana.

Os parâmetros obtidos no ensaio de ATG serviriam de subsídio para ensaios físicos de calcinação, que produziriam metacaulinita e que seria adicionada aos concretos para testar na Associação Brasileira de Cimento Portland (ABCP) o aumento de resistência ou seu índice de atividade pozolânica.

## **6. INTERPRETAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS**

Os ensaios de classificação por peneiramento apontaram que mais de 60% da amostra é constituída por material abaixo de 0,074mm, sendo que destes, cerca de 30% do total da amostra possui granulometria abaixo de 10  $\mu\text{m}$ , como constatado através do ensaio no *cyclosizer*, sendo classificada como argila muito fina.

Esses resultados serviram como base para o planejamento das próximas etapas da caracterização, uma vez que são nas granulometrias mais finas do rejeito da bauxita que se espera encontrar as maiores concentrações de caulinita.

Interpretando os resultados obtidos nas análises químicas, realizados por faixas granulométricas, e também nas análises mineralógicas (DRX), da amostra over, observa-se que nas maiores granulometrias estão as maiores concentrações de  $\text{SiO}_2$  total da amostra, sugerindo maior concentração do quartzo. Enquanto nas granulometrias mais finas ( $<10\mu\text{m}$ ), tem-se o aumento progressivo das

concentrações de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e da sílica reativa, relacionadas a maior presença de hematita/goethita e caulinita ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  e sílica reativa).

A partir da análise termo gravimétrica (ATG) foi possível analisar o comportamento das transformações dos minerais e suas perdas de massas relacionadas. Na Figura 13, são identificadas três perdas de percentual de massa em temperaturas diferentes: (I), entre 100° e 200°C (3,97% da massa) relacionada à perda de água residual na amostra; (II), entre 200° e 500°C (13,77% da massa) correspondente à desidroxilação da caulinita e (III) de 500° a 1000°C (4,56 %) indicando possivelmente a formação de espinélio.

Além disso, outro dado importante observado nas análises de DRX e ATG é a perda do pico característico  $d_{001} = 7\text{\AA}$  ( $2\theta = 12^\circ$ ) da caulinita, sugerindo que tenha ocorrido quebra ou colapso da estrutura cristalina com a desidroxilação e formação de metacaulinita, como é destaco na Figura 12.

## 7. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos nas análises químicas (FRX e ICP-MS) e de DRX confirmaram a presença da caulinita na amostra, indicando suas maiores concentrações nas granulometrias mais finas. Tal interpretação é baseada na proporção de sílica reativa e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  que são observadas e também pelo fato do argilomineral caulinita se concentrar preferencialmente nas menores granulometrias.

Adicionalmente, a curva de ATG, é comparável com as curvas obtidas por Silva e Santana, 2013; Ptácek et al, 2010; Shvarzman et al., 2003, onde é descrito a transformação para metacaulinita entre 300° e 500°C, com a perda de 13,7% da massa, atribuída à desidroxilação da caulinita.

Outro indicativo da transformação da caulinita para a metacaulinita, com o colapso de sua estrutura cristalina, é a perda do pico característico de  $d_{001} = 7\text{\AA}$  no padrão difratométrico da amostra tratada termicamente.

Uma vez confirmada a presença de caulinita na amostra e, conhecendo a condição de temperatura em que ocorre sua transformação para metacaulinita, é possível considerar o potencial deste material como pozolana através da rota de tratamento estabelecida por Barata & Angélica, 2012; Laureano, 2014; Medina, 2011; Oliveira & Barbosa 2006; Barbosa 2019. Porém, para se testar diretamente

seus resultados quando misturadas ao cimento para confecção de concretos e argamassas se faz necessário a realização de ensaios físicos. Sendo que esses ensaios estavam previstos no escopo inicial do projeto, alterado devido as adversidades e dificuldades proporcionadas pela pandemia do Covid 19.

## **8. BIBLIOGRAFIA**

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2012, Materiais pozolânicos: Requisitos, NBR 12653:2012, 3p.

Andrade, D. S. et al., 2018, Chemical and mechanical characterization of ternary cement pastes containing metakaolin and nanosilica. Construction And Building Materials, [s.l.], v. 159, p.18-26.

ANM - Agência Nacional de Mineração, 2020, Report Semanal Barragens de Mineração. Obtido no site: <https://www.gov.br/anm/pt-br/assuntos/barragens>.

Barata, M. S., Angélica, R. S., 2012, Caracterização dos resíduos cauliníticos das indústrias de mineração de caulim da Amazônia como matéria-prima para produção de pozolanas de alta reatividade. Cerâmica, vol.58, n.345, 36-42p.

Barbosa, E.P., 2019, Estudo da produção e caracterização de metacaulinita para utilização como material cimentício suplementar, Tese de Mestrado, Manaus, Universidade Federal do Amazonas,19-40p.

Carrisso, R.C.C. e Correia, J.C.G., 2004, Classificação e peneiramento. In: Luz, A. B.,Sampaio, J. A. e Almeida, S. L. M. (Ed.). Tratamento de minérios. 4a ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, p.197-240.

Chaves, A. P., 2012, Manuseio de sólidos granulométricos. São Paulo. Oficina de textos.

Chieregati, A. C.,2007, Reconciliação proativa em empreendimentos mineiros. REM: Revista. Escola de Minas, Ouro Preto, v.61, n.3, 297-302p.

Filho, J.H, 2008, Sistema cimento, cinza volante e cal hidratada: mecanismo de hidratação, microestrutura e carbonatação de concreto, [Tese de Doutorado] São Paulo, Universidade de São Paulo.

Google Earth, 202020, Imagens de satélite de obtida pelo aplicativo Google Earth. Disponível na internet no sítio <http://earth.google.com/intl/pt/>.

Jenkins, R., Snyder, R. L., 1996, Introduction to X-ray Powder Diffractometry. WileyInterscience, vol. 138p.

Laureano, J.L., 2014, Redução da alcalinidade disponível da lama vermelha mediante composição com argila para uso como aditivo suplementar ao cimento Portland [Tese de Mestrado] Criciúma, Universidade do Extremo Sul Catarinense.

Medina, E.A., 2011, Pozolanicidade do metacaulim em sistemas binários com cimento Portland e hidróxido de cálcio, [Tese de Mestrado], São Paulo, Universidade de São Paulo.

Nagata, N., Bueno, M. I. M. S., Peralta-Zamora, P. G., 2001, Métodos matemáticos para correção de interferências espectrais e efeitos interelementares na análise quantitativa por fluorescência de raios X. Química Nova, v. 24, n. 4, 531-539p.

Oliveira, M.P., Barbosa, N.P., 2006, Potencialidades de um caulim calcinado como material de substituição parcial do cimento Portland em argamassas, Revista Brasileira de Engenharia agrícola e Ambiental, vol.10 n.2, Campina Grande.

Potapova, E., Dmitrieva, E., 2019 The effect of metakaolin on the process of hydration and hardening of cement, Materialstoday Proceedings, vol 19, 2193-2196p.

Ptácek, P. et al., 2010, Isothermal kinetic analysis of the thermal decomposition of kaolinite: The thermogravimetric study. Thermochimica Acta, [s.l.], v. 501, n. 1-2, 24-29p.

Rollinson, H. R., 2003, Using Geochemical Data: Evaluation, Presentation, Interpretation. London: Longman Scientific & Technical, 352 p.

Sabir, B.B., Wild, D.E., Bai, J., 2001, Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: a review. *Cement & Concrete Composites*, London UK, v23, 441-454p.

Sampaio, J.A., França, S.A., Braga, P. F. A., 2007, Tratamento de minérios: Práticas laboratoriais. Rio de Janeiro. CETEM/MCT, 3-34p.

Sampaio, J. A., Silva, F. A. N. G., 2007, Análise granulométrica por peneiramento. IN: Tratamento de Minérios: práticas laboratoriais. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2007. 55-72p.

Sampaio, J.A., Andrade, M.C., Dutra, A.J.B., 2008, Rochas & Minerais Industriais: Usos e Especificações, CETEM-MCT: Centro de Tecnologia Mineral, Rio de Janeiro, 311- 337p.

Santos, T.A., Argolo, R.A., Andrade, H.M.C., Ribeiro, D.V., 2016, Influência da temperatura de calcinação na pozolanicidade da cinza do bagaço de cana-de-açúcar, /congresso brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Natal, Brasil.

Severo, M. I. G., Barbier, F., Oliveira, A. H., Loustalot, M. F. G.; Carneiro, C. G., Silva, M. R. S., 2004, INAA and ICP-MS Methods for Biological Tissues Studies. Revista de Física Aplicada e Instrumentação, v. 17, n. 3, 110-115p.

Silva, S.M., Santana, G. P., 2013, Caulinita: estrutura cristalina, técnicas físicas de estudo e adsorção. *Scientia Amazonia*, v. 2, 54-70p.

Shvarzman, A., et al., 2003, The effect of dehydroxylation/amorphization degree on pozzolanic activity of kaolinite. *Cement And Concrete Research*, [s.l.], v. 33, n. 3, p.405-416.