

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS**  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CONSTRUÇÃO CIVIL

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO TERMO-MECÂNICO NAS  
PROPRIEDADES DO RESÍDUO DE ARDÓSIA**

Autor: Filipe Miranda Fuscaldi  
Orientador: Prof. Dr. White José Dos Santos  
Coorientador: Prof. Dr. Abdias Magalhães Gomes

Belo Horizonte  
julho/2018

FILIPPE MIRANDA FUSCALDI

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO TERMO-MECÂNICO NAS  
PROPRIEDADES DO RESÍDUO DE ARDÓSIA**

Dissertação apresentada a Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Construção Civil. Área de concentração: Tecnologia na Construção Civil. Linha de pesquisa: Resíduos como Materiais de Construção Civil.

Orientador: Prof. Dr. White José dos Santos

Coorientador: Prof. Dr. Abdias Magalhães Gomes

Belo Horizonte

Escola de Engenharia da UFMG

2018


FILIFE MIRANDA FUSCALDI

**"ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO TERMO-MECÂNICO NAS  
PROPRIEDADES DO RESÍDUO DE ARDÓSIA"**

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Construção Civil e aprovada em sua forma final pelo Mestrado em Construção Civil do Departamento de Engenharia de Materiais e Construção da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais.

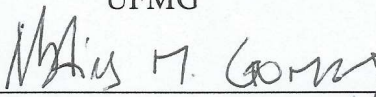
Belo Horizonte, 03 de julho de 2018

BANCA EXAMINADORA



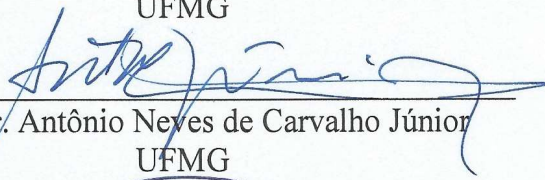
---

Prof. Dr. White José dos Santos  
Orientador  
UFMG



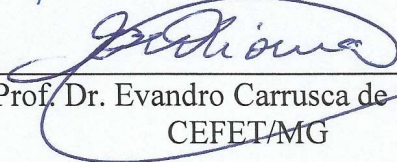
---

Prof. Dr. Abdias Magalhães Gomes  
Coorientador  
UFMG



---

Prof. Dr. Antônio Neves de Carvalho Júnior  
UFMG



---

Prof. Dr. Evandro Carrusca de Oliveira  
CEFET/MG

Dedicado a minha família

## AGRADECIMENTOS

Ao orientador, Prof. Dr. White José dos Santos, por sua grande sabedoria e consideração com que conduziu este processo.

Ao DEMC e seus professores pela oportunidade de poder realizar minha pesquisa, em especial à Prof<sup>a</sup>. Maria Teresa Paulino Aguilár, membro da banca de qualificação, ao Prof. Antônio Júnior, membro da banca de defesa e ao Prof. Abdias Magalhães Gomes que além de participar como coorientador, ofereceu todo o suporte e incentivo para este sonho se concretizar.

Agradeço a empresa Magalhães Gomes – Engenharia Sustentável que me apoiou e pode viabilizar ensaios necessários para a pesquisa, bem como a Phosther, através do Professor Sidney Nicodemos e da engenheira Cristina. Também deixo meus agradecimentos a Ilda, Prof<sup>a</sup>. Cláudia Caldeira e Prof<sup>a</sup>. Andreia Bicalho do DEMIN que também contribuíram para o trabalho.

Agradeço ao Cleber Eustáquio, por seu enorme apoio ao trabalho, oferecendo um grande suporte na execução da pesquisa na parte experimental. Agradeço ao Dener Janssen, ao Centro de Produção Sustentável de Pedro Leopoldo/MG.

Agradecimento a empresa Pevex Pedras Naturais pela contribuição de sua matéria prima, gentilmente cedida através de Ronaldo Valadares e apoio do funcionário Sanior.

Agradeço também ao Prof. Evandro Carrusca, um grande pesquisador que tive oportunidade de conhecer.

Agradecimento também a Prof<sup>a</sup>. Maria Irene Yoshida do departamento de Química da UFMG que gentilmente me recebeu e contribuiu com as análises térmicas. Agradeço ao Prof. Claudio Lúcio do Departamento de Engenharia de Minas pela autorização de uso das dependências do LTR UFMG – Laboratório de Tecnologia de Rochas.

Agradecimento a meu primo Leonardo Fuscaldi e ao Thiago Malet pelo companheirismo e ajuda na coleta dos materiais de estudo e ao grande amigo Eng. Alexandre Melo Sant'anna.

Minha gratidão também aos colaboradores Ederson (Dedé), Ricardo A. Barbosa do Laboratório de Concreto da Escola de Engenharia da UFMG, além da bolsista Fernanda Galvão, Ana Paula pelo acompanhamento e assistência no trabalho e ao Bolsista Leonardo que me ajudou no ensaio de Chapelle.

Aos amigos que acompanharam de perto esta trajetória e que de alguma forma me apoiaram nesta etapa.

*“A sociedade só poderá compartilhar a  
cidadania de maneira efetiva,  
quando as pessoas romperem paradigmas  
errados.*

*Ser solidário é ajudar o próximo para  
podermos crescer juntos...”*

*Filipe Fuscaldi*

## RESUMO

A mineração representa um importante setor dentro da economia brasileira, com influência direta no desenvolvimento do país, contudo, é responsável por grandes impactos ao meio-ambiente e pela geração de passivos ambientais. No intuito de se minimizar estes problemas, a busca por soluções de aproveitamento dos resíduos tem se tornado comum. Este trabalho contempla o estudo da forma de tratamento termo-mecânica (calcinação e moagem) do resíduo de ardósia na tentativa de ativar suas propriedades pozolânicas. O programa experimental consistiu em avaliar propriedades físicas e mecânicas de compósitos cimentícios com a adição de resíduo de ardósia sob variações de temperaturas de ativação (500° C a 1000° C), além do resíduo "*in natura*". Por meio de ensaios e experimentos o desempenho do tratamento térmico em resíduos de ardósia, foi feita a avaliação de alteração nas características físicas, alterações na microestrutura, e o processo de amorfização, além da atividade pozolânica. Conforme os resultados obtidos, o material apresentou indícios de pozolanicidade quando submetido a moagem em moinho de bolas, por um tempo de 2 horas com material "*in natura*", e mais 1 hora após calcinado a 1000° C, ou seja, quando a granulometria atingiu valores abaixo 38 µm, além disto, pode ser visto que o material sofreu alterações em sua estrutura ao passar pelo processo de beneficiamento. Ensaios de compressão mostraram ainda que resultados com a ardósia "*in natura*" atingiram valores de resistência ainda superiores em relação aos calcinados, portanto, em linhas gerais, o trabalho mostrou que a ardósia pode ser bem empregada tanto como pozolana, pois apresentou um potencial de ativação pozolânica, quanto como fíler.

Palavras-chave: Beneficiamento de resíduos. Rochas ornamentais. Resíduos de Ardósia. Adições Minerais. Materiais Pozolânicos. Ativação pozolânica.

## ABSTRACT

Mining represents an important sector within the Brazilian economy, with a direct influence on the country's development, however, it is responsible for major environmental impacts and the generation of environmental liabilities. In order to minimize these problems, the search for waste recovery solutions has become common. The aim of this study was to evaluate changes in slate residue properties after the thermo-mechanical treatment process (calcination and grinding) in an attempt to activate its pozzolanic properties. The experimental program consisted in evaluating the physical and mechanical properties of cementitious composites with the addition of slate residue under variations of activation temperatures (500° C to 1000° C) and "*in natura*". Two forms of cooling were used, slow cooling and abrupt cooling. By means of tests and experiments the performance of the thermal treatment in slate residues, was made the evaluation of alteration in the physical characteristics, alterations in the microstructure, and the amorphization process, besides the pozzolanic activity. Results from the evaluation of pozzolanicity showed that pozzolanicity appeared when the material was subjected to a longer exposure time in the ball mill (1 hour after ball milling), that is, when the granulometry reached values below 38 µm, in addition, it can be seen that the material underwent changes in its structure when passing through the beneficiation process.

In general, the work showed that the slate can be worked as much as pozolana, because it presented a potential of pozzolanic activation, as filler, because according to the results of compression presented higher values.

Keywords: Processing of ornamental stones. Slate waste. Mineral Additions. Pozolanic Materials. Pozolanic activation.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Região produtora de ardósia .....	27
Figura 2 – Frente de lavra de ardósia cinza .....	29
Figura 3 – Esquema do metamorfismo da argila e seus derivados.....	29
Figura 4 – Variações cromáticas da ardósia em Minas Gerais. ....	31
Figura 5 – Extração de ardósia – Mina de extração de ardósia em Minas Gerais. ....	35
Figura 6 – Isosterma de adsorção .....	46
Figura 7 – Fenômeno da difração de raio-x.....	51
Figura 8 – Desenho esquemático do microscópio eletrônico de varredura .....	52
Figura 9 – Pátio da empresa com pilhas de resíduos de ardósia.....	55
Figura 10 – Localização onde foram recolhidas as amostras de ardósia.....	56
Figura 11 – Material coletado no pátio da empresa.....	56
Figura 12 – Preparação para medir a massa unitária .....	57
Figura 13 – Procedimento do ensaio de Chapman.....	58
Figura 14 – Fluxograma elaborado para os ensaios da pesquisa.....	61
Figura 15 – Moinho de bolas .....	62
Figura 16 – Muflas utilizadas para o beneficiamento térmico da amostra.....	63
Figura 17 – Amostras de resíduo de ardósia .....	63
Figura 18 – Cadinho confeccionado para o experimento de resfriamento brusco.....	64
Figura 19 – Processo de resfriamento brusco .....	65
Figura 20 – Material durante estabilização da temperatura após resfriamento brusco ....	66
Figura 21 – Medidor de umidade.....	66
Figura 22 – Equipamento CILAS 1190 .....	67
Figura 23 – Cálculo da densidade real .....	68
Figura 24 – Equipamento Bulk Density Haver .....	68
Figura 25 – Equipamento NOVA 1200e Surface Area & Pore Size Analyzer .....	69
Figura 26 – Equipamento de microscopia eletrônica de varredura .....	69
Figura 27 – Difratômetro da PANalytical Empyrean.....	70
Figura 28 – Aparelho Ray ny EDX-720 Energy dispersive X-Ray Spectrometer.....	71
Figura 29 – Banho Maria – Banho Dubnoff NT 232.....	73
Figura 30 – Cura das amostras “ <i>In natura</i> ” moída e Calcinação moída.....	74
Figura 31 – Moldagem dos corpos de prova 2 x 4 cm .....	75
Figura 32 – Prensa MTS Systems Corporation - Rock Mechanics Test system .....	75
Figura 33 – Gráfico das curva granulométricas das amostras .....	80

Figura 34 – Gráfico das curva de adosrção e desorção das amostras no método BET ...	82
Figura 35 – Sequência de imagens geradas por MEV.....	84
Figura 36 – Difrátometria de raio-x amostras de resíduo de ardósia .....	87
Figura 37 – Difrátometria da fração da amostra de ardósia em diferentes condições .....	90
Figura 38 – Curva da perda de massa em função do tempo .....	98
Figura 39 – Análise térmica.....	101
Figura 40 – Teores de hidróxido de cálcio fixados, por atividade pozolânica.....	103
Figura 41 – Resultado do ensaio de compressão utilizando metodologia DEMETER ...	104
Figura 42 – Ensaio de compressão aos 28 dias com cimento + resíduo .....	105

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Classificação, composição e características das adições minerais para concreto .....	10
Tabela 2 – Classificação da atividade pozolânica em função da condutividade .....	17
Tabela 3 – Produção brasileira de rochas ornamentais (mercado interno e externo) .....	24
Tabela 4 – Composição mineralógica média modal das ardósias Bambuí .....	30
Tabela 5 – Composição química média das ardósias Bambuí .....	32
Tabela 6 – Composição química da ardósia, calculada por absorção atômica .....	33
Tabela 7 – Classificação dos poros de acordo com seu diâmetro.....	47
Tabela 8 – Principais ensaios realizados no trabalho .....	60
Tabela 9 – Teste no moinho de bancada do laboratório - CPS LGG UFMG.....	76
Tabela 10 – Massa específica real, aparente, área superficial e porosidade.....	77
Tabela 11 – Análise $D_{10}$ , $D_{50}$ $D_{90}$ e Diâmetro médio das amostras de ardósia .....	79
Tabela 12 – Diâmetro médio dos poros.....	83
Tabela 13 – Porcentagem em massa das fases identificadas - Difractometria de Raios X	90
Tabela 14 – Tabela de moagem do resíduo de ardósia – “ <i>in natura</i> ” e calcinada .....	92
Tabela 15 – Composição química, via Fluorescência de raio-X – EDX .....	93
Tabela 16 – Análise Química .....	93
Tabela 17 – Valores da composição química da ardósia.....	94
Tabela 18 – Resultados obtidos com o Ensaio de Chapelle .....	102
Tabela 19 – Consumo médio de diferentes pozolanas .....	102
Tabela 20 – Tabela Resumida dos ensaios realizados.....	119

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

°C – Graus Célsius (Medida de temperatura)

A/C – Relação Água Cimento

ABIROCHAS – Associação Brasileira da Indústria de Rochas Ornamentais

ABCP – Associação Brasileira de Cimento Portland

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

ACI – American Concrete Institute

ASHTO – American Association of State of Highway Transportation Officials

ASTM – “American Society for Testing and Materials” - Sociedade Americana de Testes e Materiais

B.E.T. – “Brunauer, Emmett, Teller” - Área superficial específica

BS – British Standards

BS EN – British Standard European Norm

C500-2h – Amostra calcinada a 500° C, por 2 horas

C500-5h – Amostra calcinada a 500° C, por 5 horas

C750-2h – Amostra calcinada a 750° C, por 2 horas

C750-5h – Amostra calcinada a 750° C, por 5 horas

C1000-2h – Amostra calcinada a 1000° C, por 2 horas

C1000-5h – Amostra calcinada a 1000° C, por 5 horas

C1000-2h- “RB” ou “CT” – calcinada a 1000° C, por 2 horas com resfriamento brusco

C1000-5h- “RB” ou “CT” – calcinada a 1000° C, por 5 horas com resfriamento brusco

CNI – Confederação Nacional da Indústria

CO<sub>2</sub> – Dióxido de carbono

CPs – Corpos de Prova

CPS – Centro de Produção Sustentável

CSH ou C-S-H – Silicato de Cálcio Hidratado

CT – Choque térmico

DEMC – Departamento de Engenharia de Materiais e Construção

DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial

DTA – Análise Térmica Diferencial

DTG – Termogravimetria Derivada

EAF – Escória de Alto Forno

EDS / EDX / EDAX – “Energy Dispersive X-ray Spectrometry”: Espectroscopia dispersiva em energia

EUA – Estados Unidos da América

FA – Cinza volante

FEAM – Fundação Estadual do Meio Ambiente

FTIR – Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

FRX – Espectrometria de Fluorescência de Raios-X

IN – Amostra “*In natura*”

IP – “Portland-Pozzolan Cement”: Cimento Portland-Pozolânico

IPT – Instituto de Pesquisas Tecnológicas

IS – “Portland-Slag Cement”: Cimento Portland-Escória

LBRO – Lama do beneficiamento de rochas ornamentais

LGG – Laboratório de Geopolímeros e Geomateriais

LRD – “Laser ray diffraction”: Difração a Laser

NBR – Norma Brasileira

NM – Norma Mercosul

MEV / SEM “Scanning Electron Microscopy” – Microscopia Eletrônica de Varredura

MK – Metacaulim

MPa – Megapascal

PIB – Produto Interno Bruto

PPC – Perda por calcinação

Ref. – Amostra referência

RHA – cinza de casca de arroz

SCBA – Cinza de cana de açúcar

SF – Sílica ativa

SiO<sub>2</sub> – Óxido de silício (Sílica)

TG / TGA – Termogravimetria / Análise termogravimétrica

UFMG – Universidade Federal de Minas Gerais

XRD – “X-ray Diffraction”: Difração de Raio-X (Análise Mineralógica)

XRF – “X-Ray Fluorescence Analyser”: Fluorescência de Raios X (Análise Química)

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
1.1	Justificativa	3
<b>2</b>	<b>OBJETIVO</b>	<b>5</b>
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>6</b>
3.1	Adições Minerais	6
3.1.1	Adições Pozolânicas	8
3.1.2	Adições Cimentantes	13
3.1.3	Fíler	13
3.1.4	Avaliação da atividade pozolânica	14
3.2	Beneficiamento de resíduos	19
3.2.1	Tratamento mecânico	19
3.2.2	Tratamento térmico	20
3.2.3	Ativadores químicos	23
3.3	Ardósia	24
3.3.1	Aspectos Gerais	24
3.3.2	Principais características da ardósia	28
3.3.3	Composição	30
3.3.4	Exploração, beneficiamento e impactos ambientais	34
3.3.5	Pesquisas de resíduos de ardósia para adição em cimento	36
3.4	Caracterização do resíduo	43
3.4.1	Densidade real	43
3.4.2	B.E.T.	44
3.4.3	Área específica	45
3.4.4	Composição Química:	48
3.4.5	Composição Mineralógica:	50
3.4.6	MEV (Microscópio eletrônico de varredura)	52
3.4.7	Análise Térmica	52
<b>4</b>	<b>PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b>	<b>55</b>
4.1	Materiais	55
4.2	Ensaio Preliminares	57
4.2.1	Massa específica unitária	57
4.2.2	Ensaio de massa específica real	58
4.2.3	Ensaio de peneiramento	59
4.3	Etapas da pesquisa	59
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E ANÁLISES</b>	<b>76</b>
5.1	Avaliação das características físicas	76
5.2	Avaliação da alteração microestrutural do resíduo	85
5.3	Avaliação Mineralógica	87
5.4	Avaliação Química	92
5.5	Análise térmica	95
	<b>CONCLUSÕES</b>	<b>107</b>
	<b>SUGESTÕES DE FUTUROS TRABALHOS</b>	<b>110</b>
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>111</b>
	<b>APÊNDICE A – Título do Apêndice</b>	<b>119</b>
	<b>ANEXO A – Relatórios de análise Mineralógica</b>	<b>120</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O setor da mineração representa um dos pilares da economia brasileira e suas atividades fomentam o desenvolvimento do país através da extração de matéria prima que é exportada ou capaz de gerar diversos produtos que são utilizados no cotidiano. Na composição setorial, a indústria da mineração em Minas Gerais possui números representativos, com 10,8% do PIB industrial do Estado, relativos a extração de minerais metálicos, 0,8% de extração de minerais não metálicos (CNI, 2018).

Este setor representa um nicho relevante na economia nacional (LOES<sup>1</sup>, 1998 e POPP<sup>2</sup>,1992 *apud* FREITAS, 2013) e contribui de forma efetiva para a geração de energia do país e é responsável por uma ampla geração de empregos (CORRÊA, 2010).

Conforme estimativa da ABIROCHAS (2017), o Brasil em 2016, produziu 9,3 milhões de toneladas de rochas ornamentais, colocando o país entre os maiores exportadores mundiais, exportando para 120 países, entre eles, Estados Unidos, China e Itália. Em 2016, Espírito Santo, Minas Gerais, Bahia, Ceará, e Rio Grande do Norte foram os maiores exportadores de rochas ornamentais do Brasil. O Espírito Santo foi o grande destaque, responsável por 75% do volume físico e 81% do total do faturamento.

Com alta variedade existente, Frascá (2014), agrupa as rochas ornamentais em contexto comercial em granitos, que compreendem as rochas silicáticas (metamórficas e ígneas), e são constituídos basicamente por minerais félsicos (quartzo, feldspato alcalino e plagioclásio), que são responsáveis pela alta dureza dessas rochas; os mármorees que compreendem as rochas carbonáticas, tanto de origem sedimentar (calcários) quanto metamórfica. Com o desenvolvimento do

---

<sup>1</sup> LOES, R. Ações do IBAMA na recuperação de áreas degradadas. Viçosa, 1998

<sup>2</sup> POPP, J. Mineração e proteção ambiental: o único caminho possível. Curitiba. 1992

setor de materiais pétreos e de tecnologias, essas designações sofreram alterações e incluem “quartzitos”, “arenitos”, “calcários”, “travertinos” e ardósias. A ardósia é o tipo de rocha ornamental de menor valor econômico e é composta sobretudo por rochas sedimentares ou metamórficas de composição pelítica de baixo grau metamórfico e com clivagem ardosiana.

Não obstante os benefícios proporcionados pela atividade mineradora, tem-se os impactos desencadeados pelo setor em detrimento ao meio ambiente. Podem ser citados, dentre eles, a poluição dos solos, do ar, dos rios e lençóis freáticos que podem comprometer os recursos hídricos, a poluição sonora das máquinas e equipamentos, o elevado índice de desperdício de matéria prima (aproveitamento industrial inferior a 15% do volume extraído no caso da ardósia), a descaracterização dos terrenos, alterando as formas de relevo que se transformam em enormes crateras, afetam a cobertura vegetal em virtude do desmatamento, erosão no solo e acúmulo de materiais em pilhas de bota-fora. Além disto, também é possível a ocorrência de remanejamento das comunidades no entorno do local explorado (OLIVEIRA, 2001, 2017; FERNANDES E ARAUJO, 2016; MECCHI e SANCHES, 2010).

Análogo a este cenário e da mesma forma, a indústria da construção, representando 24,2% do PIB Industrial de Minas Gerais e 25% do PIB Industrial brasileiro, conforme indicado pela CNI (2018) também aparece como grande cúmplice neste cenário. O cimento Portland é um dos principais insumos da indústria, e um dos materiais mais consumidos no planeta (ABCP, 2002). No Brasil, sua produção em 2015 alcançou a marca de 65 milhões de toneladas (SNIC, 2016), permitindo o país estar presente no seleto grupo dos maiores produtores de cimento do mundo. Apesar de sua importância notória, seu modo de obtenção é algo questionado pela consequência dos impactos sociais e ambientais intrínsecos neste processo. (MAURY e BLUMENSCHHEIN, 2012).



## 1.1 Justificativa

As adições minerais incorporadas nos materiais a base de cimento contribuem na redução de poluição gerada, pois a produção de CO<sub>2</sub> intrínseca no processo de fabricação do cimento diminui. Para se produzir uma tonelada de clínquer, é lançado no ambiente cerca de 1 tonelada de gás carbônico. Com adições minerais, a média mundial de emissão de CO<sub>2</sub> é de 750kg e no Brasil o índice é de 600kg por tonelada de cimento (DAL MOLIN, 2011).

Perante o desafio de buscar soluções mais sustentáveis e eficientes na produção de cimento, essa pesquisa se justifica através do estudo dos tratamentos mecânicos e térmicos em resíduos de ardósia de modo a ativar suas propriedades pozolânicas para utilizá-las em compósitos cimentícios. Diversas pesquisas têm sido realizadas envolvendo o aproveitamento e incorporação de resíduos de ardósia. O que se observa de maneira geral no cenário atual é que a ardósia tem sido estudada em diversas vertentes, como Oliveira (2001) avaliou o aproveitamento industrial de resíduos de ardósia como insumo mineral na fabricação de cimento, Silva<sup>3</sup>, (2005 *apud* FEAM, 2014; OLIVEIRA, 2017) por sua vez, estudou o resíduo de ardósia após expansão térmica e percebeu que a ardósia expandia ao ser avaliada, alcançou a pozolanicidade nos métodos físico e químico, resultado semelhante encontrado por Frías *et al.* (2013), que sugere a ativação térmica (1000° C por 2 horas) para a produção de um novo material cimentício para a produção de cimentos eco eficientes.

Carvalho *et al.* (2007) estudaram o aproveitamento de resíduos de ardósia e perceberam que as inserções das partículas de ardósia não influenciaram de forma relevante a resistência mecânica do polipropileno, sendo um método viável para a produção de materiais com propriedades mecânicas análogas ao polipropileno puro e coloração semelhantes às da ardósia, além de um custo inferior, corroborando

---

<sup>3</sup> SILVA, Maria Eugênia de Castro. Caracterização de Produtos Gerados no Processo de Expansão Térmica de Rejeitos de Ardósia. Belo Horizonte: UFMG, 2005

com Pimenta (2010) que patenteou o uso de misturas de resíduos de ardósia como material pozolânico e escórias básicas em substituição parcial do clínquer ou qualquer pozolana envolvida no processo, em cimentos pozolânicos de classe CPII Z ou CPIV. Resíduo de ardósia junto com demais materiais provenientes de rochas ornamentais em marmorarias, sendo utilizados como adição (ALMADA *et al.*, 2016) e como substituição de parte de cimento em argamassas de revestimento (MELO *et al.*, 2015). Percebe-se resultados positivos no que tange as propriedades mecânicas e indicadores de durabilidade, sendo identificado o efeito fíler como o responsável pelos bons resultados.

Conforme visto, o cenário atual demonstra uma grande demanda de resíduo sendo gerada, mas associado a um alto desperdício, entretanto, diversas pesquisas evidenciam o potencial do uso de resíduo de ardósia como produto para a indústria da construção, após processo de beneficiamento, portanto, traz motivação para seu estudo. E este trabalho se propõe a estudar o beneficiamento do resíduo de ardósia, observando as mudanças percebidas ao longo da evolução da temperatura de calcinação (“*In natura*”, 500° C, 750° C, 1000° C) e para os casos de calcinação a 1000° C, avaliando a atividade pozolânica da ardósia, tanto no resfriamento lento, quanto brusco.

## 2 OBJETIVO

### *Objetivo Geral:*

O objetivo deste trabalho é estudo da influência do tratamento termomecânico nas propriedades do resíduo de ardósia com resfriamento lento e brusco.

### *Objetivos Específicos:*

- Analisar a alteração nas características físicas;
- Identificar possíveis alterações na microestrutura;
- Averiguar o efeito nos arranjos cristalinos e processo de amorfização;
- Verificar possibilidade de ativação pozolânica com o processo de tratamento a 1000° C com resfriamento lento e brusco.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Adições Minerais

A American Society for Testing and Materials, ASTM C125 (2001), em seu entendimento afirma que, adição é qualquer material (exceto água, agregado, cimento hidráulico ou fibras) incorporados como elementos constituintes na mistura concreto ou argamassa e adicionado à massa imediatamente antes ou durante a mistura. A adição de materiais finamente moídos ao concreto, é prática comum na moderna tecnologia de concreto. A adição mineral interage química e fisicamente com os produtos da hidratação do clínquer ou do cimento Portland, modificando a microestrutura da pasta (SILVA, 2007).

Conforme Mehta e Monteiro (2008), as adições minerais são normalmente acrescentadas ao concreto em quantidades que variam entre 20 a 70% por massa de material cimentício total. Elas se caracterizam por serem materiais silicosos, insolúveis moídos finamente. De acordo com Gonçalves e Margarido<sup>4</sup> (2012 *apud* FERREIRA, 2015) as adições minerais devem ser chamadas de minerais cimentícios, pois estão na reação de hidratação, contribuindo para a produção de mais material ligante, silicatos e/ou aluminatos de cálcio hidratado (CSH e/ou CAH), responsáveis por mais compactidade microestrutura e maior resistência mecânica.

Ferreira (2015) ainda cita a capacidade das adições minerais na produção de efeitos químicos e físicos na microestrutura do concreto. O efeito químico é relacionado ao fato de, em presença de água, o material reagir com o hidróxido de cálcio ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) ou aluminato de cálcio ( $\text{Ca(AlO}_2)_2$ ), originando o silicato de cálcio hidratado, com a velocidade da reação dependendo da superfície específica das partículas, de sua composição química e do arranjo cristalino. Dentre os efeitos físicos gerados por adições no concreto, tem-se:

---

<sup>4</sup> GONÇALVES, M.C.; MARGARIDO, F. Ciência e Engenharia de Materiais de Construção. v 1. ed. IST Press, 2012

- A alteração da microestrutura da zona de transição, pois as adições podem influenciar no movimento das partículas de água, promovendo a diminuição da água de exsudação e acúmulo de água livre retida sobre agregados;
- O efeito microfíler, que por causa do preenchimento dos vazios, aumenta a densidade da mistura;
- Refinamento da estrutura de poros devido à ação das pequenas partículas das adições como pontos de nucleação para os produtos hidratados.

As adições minerais são uma alternativa na criação dos chamados cimentos com adições, criados com o uso de escórias granuladas de alto-forno, materiais pozolânicos e com fíler calcário na composição dos mesmos. Pode-se destacar algumas adições:

- Sulfato de cálcio que é adicionado no cimento Portland em quantidade que varia de 2 a 5% e atua como retardador de pega na pasta de cimento e evita que ele endureça instantaneamente, durante as reações e hidratação. O sulfato de cálcio é encontrado no cimento Portland sob sua forma hidratada, a gipsita (gesso) ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) (BATTAGIN, 2011);
- Escória granulada de alto-forno que é um subproduto da indústria siderúrgica, oriunda do tratamento de minério de ferro para fabricação de ferro-gusa em altos-fornos. É obtida sob forma granulada por resfriamento brusco, constituído em sua maior parte de silicatos e aluminossilicatos de cálcio (ABNT NBR 5735, 2014; BATTAGIN, 2011);
- Conforme a ABNT NBR 5736 (1999) as pozolanas podem ser classificadas como naturais e artificiais. Com exceção de terra diatomácea, caracterizado por materiais de origem organogênica, as pozolanas naturais são derivadas de rochas e minerais vulcânicos e as artificiais, são oriundas de subprodutos industriais ou que passaram por tratamentos térmicos. Elas podem ser subdivididas em argilas calcinadas (submetidas a temperaturas entre 500 a 900° C) que adquirem propriedades de reação como hidróxido de cálcio; Cinzas Volantes (provenientes da combustão do carvão pulverizado ou granulado) entre outros materiais (BATTAGIN, 2011). Os aluminossilicatos com estrutura desordenada não são estáveis quando expostos a soluções alcalinas e este é o motivo dos vidros

vulcânicos terem atividade pozolânica com o calcário ou cimento em meio aquoso (MEHTA e MONTEIRO, 2008);

- A sílica amorfa, elemento fundamental presente nas pozolanas, tem reação com o hidróxido de cálcio formado na hidratação do cimento. Sílica ativa é um subproduto resultante do processo de obtenção do ferro-silício e silício-metálico, produzidos em fornos elétricos onde a temperatura passa de 2000° C. No processo de redução de quartzo para silício, o monóxido de silício gasoso (SiO) produzido, é transportado a parte superior do forno (temperaturas mais baixas), onde sofre a oxidação em contato com o ar e forma SiO<sub>2</sub>, que condensa formando partículas com diâmetro médio de 0,1µm (inferior ao cimento) em condição amorfa (SILVA, 2007; DAL MOLIN, 2011 MEHTA e MONTEIRO, 2008);
- Materiais carbonáticos, que são materiais finamente moídos com diâmetro médio, próximos do cimento e devido à sua ação física, trazem melhorias ao concreto quando adicionados em quantidades menores de 15% sobre a massa de cimento (NEVILLE<sup>5</sup>, 1995 *apud* DAL MOLIN, 2011).

### 3.1.1 Adições Pozolânicas

As pozolanas naturais são utilizadas após passarem por ativação térmica ou mesmo em estado bruto “*in natura*”, por motivos econômicos e ambientais, em alguns lugares do mundo, uma gama de subprodutos industriais tem sido fonte primária de adições minerais no concreto. O aproveitado de um subproduto pozolânico e/ou cimentício em substituição parcial ao cimento Portland no concreto remete a uma economia considerável de energia e de custo dentro do processo de produção por tornar o produto final mais homogêneo, fornecer um ganho na trabalhabilidade do concreto fresco, melhorar a resistência do concreto à expansão causada pela reação álcali-agregado e ataque por sulfato e à fissuração térmica, menores elevações de temperatura em virtude de um menor calor de hidratação durante as reações na mistura (MEHTA e MONTEIRO, 2008).

---

<sup>5</sup> NEVILLE, A. M. Chloride Attack of Reinforced Concrete:An Overview. Materials and Structures (1995)

Segundo Mehta e Monteiro (2008), usuários de misturas de concreto de alta resistência podem observar fissurações térmicas em elementos estruturais grandes em resposta ao elevado consumo de cimento, logo, em alguns casos, a diminuição do risco de fissurações térmicas, é um bom argumento que justificaria a substituição parcial do cimento por pozolanas.

As adições minerais podem ser classificadas como materiais pozolânicos (como a cinza volante de baixo teor de cálcio, sílica ativa, entre outros), materiais cimentícios ou cimentantes (como o caso da escória granulada de alto-forno), enquanto outras são tanto cimentantes quanto pozolânicas (como as cinzas volantes com alto teor de cálcio) e ainda materiais não reativos (como fíler calcário) (DAL MOLIN, 2011; MEHTA e MONTEIRO, 2008). Através da Tabela 1 é possível observar a classificação das adições minerais de acordo com sua composição química e mineralógica, além de suas características pozolânicas e/ou cimentantes.

A maioria das pozolanas naturais são oriundas de rochas e minerais vulcânicos, as terras diatomáceas são compostas de opalina ou sílica hidratada amorfa. O material pozolânico em estado bruto, normalmente vem misturado com minerais argilosos e deve ser ativado termicamente para aumentar suas propriedades pozolânicas (MEHTA e MONTEIRO, 2008). A utilização de materiais pozolânicos para fins de construção não é novidade, apesar disto, ainda necessita de muitos estudos para um melhor aproveitamento deste tipo de tecnologia.

Em linhas gerais, os materiais pozolânicos não possuem propriedades ligantes relevantes, mas para que isto aconteça, essas propriedades devem ser ativadas. De acordo com Mehta e Monteiro (2008) e a ABNT NBR 5736 (1999) as adições pozolânicas são classificadas como materiais silicosos ou silicoaluminosos que sozinhos, de forma independente, possuem uma atividade aglomerante escassa ou nula, contudo, quando finamente divididos e em presença de água, reagem com o hidróxido de cálcio à temperatura ambiente.

Tabela 1 – Classificação, composição e características das adições minerais para concreto

Classificação	Composição química e mineralógica	Características da partícula
<b>Cimentantes e pozolânicas</b>		
Escória granulada de alto-forno (cimentante)	Silicato vítreo em maior parcela, contendo sobretudo cálcio, magnésio, alumínio e sílica. Componentes cristalinos do grupo melilita podem estar presentes em pequenas quantidades.	O material não-processado é da dimensão da areia e possui de 10 a 15% de umidade. Antes de ser utilizado, é seco e triturado em partículas menores de 45 µm (cerca de 500 m <sup>2</sup> /kg Blaine). As partículas possuem espessura áspera.
Cinzas volantes com alto teor de cálcio (cimentantes e pozolânicas)	Silicato vítreo em maior parcela, contendo sobretudo cálcio, magnésio, alumínio e álcalis. A baixa quantidade de matéria cristalina presente geralmente consiste de quartzo e C <sub>3</sub> A; cal livre e periclásio podem estar presentes. C $\bar{S}$ e C <sub>4</sub> A <sub>3</sub> $\bar{S}$ podem estar presentes no caso de carvões com alto teor de enxofre. O carbono não queimado é menor que 2%.	O pó corresponde de 10 a 15% de partículas maiores de 45 µm (normalmente de 300 a 400 m <sup>2</sup> /kg Blaine). A maioria das partículas são esferas com diâmetro menor que 20 µm. A superfície da partícula normalmente é lisa, mas não tão limpa quanto as cinzas volantes com baixo teor de cálcio.
<b>Pozolanas altamente reativas</b>		
Sílica ativa condensada (Microsílica)	Abrange essencialmente sílica pura na forma não-cristalina	Pó extremamente fino, consistindo em esferas sólidas de 0,1 µm de diâmetro médio (área superficial específica de cerca de 20 m <sup>2</sup> /g por adsorção de nitrogênio). As partículas normalmente são menores do que 45 µm, mas são altamente celulares (área superficial específica de 40 a 60 m <sup>2</sup> /g, por adsorção de nitrogênio).
Cinza de casca de arroz	Consiste fundamentalmente de sílica pura na forma não-cristalina	As partículas normalmente são menores do que 45 µm, mas são altamente celulares (área superficial específica de 40 a 60 m <sup>2</sup> /g, por adsorção de nitrogênio).
<b>Pozolanas comuns</b>		
Cinza volante com baixo teor de cálcio	Na maior parte silicato vítreo contendo alumínio, ferro e álcalis. A pequena parcela de matéria cristalina presente consiste geralmente de quartzo, mulita silimanita, hematita e magnetita.	O pó corresponde a 15-30% de partículas maiores do que 45 µm (normalmente 200 a 300 m <sup>2</sup> /kg Blaine). A maioria das partículas são esferas sólidas com diâmetro médio de 20 µm. Cenóferas e plerosferas podem estar presentes.
Materiais naturais	Além de vidro de aluminossilicato, as pozolanas naturais contêm quartzo, feldspato e mica	As partículas são moídas a menos de 45 µm e têm textura áspera.
<b>Pozolanas pouco reativas</b>		
Escória de alto-forno resfriada lentamente, cinzas de forno, escória de caldeira, palha de arroz queimada em campo	Consistem essencialmente de materiais de silicato cristalino e somente uma pequena quantidade de matéria não cristalina	Os materiais devem ser pulverizados em partículas de dimensões muito finas para desenvolver alguma atividade pozolânica. As partículas moídas são de textura áspera.

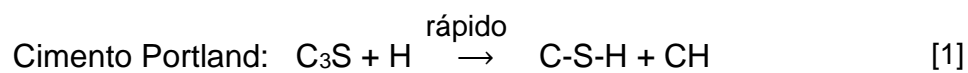
Fonte: (MEHTA e MONTEIRO, 2008) – adaptado



A ABNT NBR 12653 (2015) ainda cita diferentes vertentes da origem pozolânica, das quais tem-se as pozolanas naturais, cuja procedência é dada pela formação vulcânica, em geral de caráter petrográfico ácido ou de origem sedimentar. As pozolanas artificiais, materiais resultantes de processos industriais ou procedentes de tratamento térmico com atividade pozolânica.

Além deles, ainda se tem os materiais provenientes da calcinação das argilas, submetidas a temperaturas em torno de 500°C a 900°C, para se garantir a reatividade com o hidróxido de cálcio. É citado ainda, as cinzas volantes, que são resíduos finos que resultam da combustão do carvão mineral pulverizado ou granulado com atividade pozolânica. Existem ainda materiais não tradicionais como escórias siderúrgicas ácidas, cinzas de resíduos vegetais e rejeito de carvão mineral (ABNT NBR 5736, 1999; ABNT NBR 12653, 2015).

Mehta e Monteiro (2008) comparam o cimento Portland (equação 1) e o cimento Portland pozolânico (equação 2), em relação a principal reação de formação do C-S-H:



É denominada reação pozolânica, a reação acima entre a pozolana e o hidróxido de cálcio. Mehta e Monteiro (2008) destacam três fatores desta reação para a importância técnica do uso de cimentos pozolânicos e cimentos com escória: (1) a velocidade da reação é lenta, com isto as taxas de liberação de calor e desenvolvimento da resistência também são lentas, (2) ao invés da reação produzir hidróxido de cálcio, ela o consome, contribuindo para a durabilidade da pasta hidratada perante ambientes ácidos e por último (3), a respeito da distribuição do tamanho dos poros nos cimentos hidratados com substituição parcial de escória de alto forno “Portland-Pozzolan Cement” (IP) e, de Cimento Portland-Pozolânico “Portland-Slag Cement” (IS), indicaram que os produtos da reação possuem eficiência para preenchimento de espaços capilares, contribuindo para melhoria da

resistência e impermeabilidade do sistema. As adições pozolânicas reagem com hidróxido de cálcio para formar um produto de reação semelhante ao C-S-H em composição e propriedades. A reação pozolânica é acompanhada também por uma redução no volume total e tamanho dos poros capilares.

Os materiais pozolânicos são capazes de influir em diversas propriedades do concreto, como o calor de hidratação, a retração de secagem, na resistência à tração, módulo de deformação, durabilidade e na reologia, que é afetada quando as partículas das adições possuem diâmetros médios inferiores ao do cimento, aumentando o consumo de água e modificando a coesão e viscosidade do concreto no estado fresco. Outra vantagem está relacionada ao aumento da resistência ao ataque por sulfatos, por reduzir a quantidade de hidróxido de cálcio responsável pela reação que produz material expansivo. O aumento da resistência mecânica à tração e à compressão é associado ao uso destes materiais por causa do refinamento dos poros e grãos e, apresentar uma melhora na microestrutura da zona de transição. Esta melhora na zona de transição ainda atenua os efeitos maléficados relacionados à reação álcali-agregado, pois ocorre uma redução de porosidade e implica no não favorecimento da absorção de álcalis. Além disto, com uso das adições, observou-se que a porosidade capilar é reduzida por causa dos silicatos e silicoaluminatos de cálcio hidratados que precipitam nos poros diminuindo a permeabilidade e afetando a durabilidade. O uso das adições ainda contribui para reduzir a difusão de cloretos, a entrada de água e oxigênio no concreto, atenuando a corrosão das armaduras (FERREIRA, 2015; ISAIA, 2007; MEHTA E MONTEIRO, 2008).

Conforme Massazza (1998), a designação de atividade pozolânica corresponde a todas as reações referentes aos constituintes ativos das pozolanas, o  $\text{Ca(OH)}_2$  e a água, além disto, vias de regra, ele está atrelado a quantidade máxima de hidróxido de cálcio que pode reagir com a pozolana (depende da relação  $\text{Ca(OH)}_2$ /fases ativas e de equilíbrio entre as frações de cal combinada e livre no sistema) e a taxa com a qual esta combinação acontece (relacionado com a superfície específica das partículas) (COOK, 1986; CORDEIRO, 2009).

### 3.1.2 Adições Cimentantes

Diferente do que ocorre nas adições pozolânicas, conforme Mehta e Monteiro (2008), para ser auto-cimentante, não é necessário hidróxido de cálcio para formar produtos cimentício, com C-S-H, com é o caso da escória de alto forno granulada finamente que apesar de ao se hidratar, a quantidade de produtos cimentantes gerados e sua formação mais lenta poderiam inviabilizar seu uso, quando utilizada conjuntamente com cimento Portland, sua hidratação acelera em consequência da presença de hidróxido de cálcio e gipsita.

As escórias de alto-forno são oriundas durante a produção do ferro-gusa. De acordo com Isaia (2007), quando resfriada lentamente, a escória de alto forno, perde energia térmica e forma fases cristalinas. Como a escória cristalina não possui capacidade aglomerante, é aplicada apenas como agregado. Quando a escória é posta sob efeito de resfriamento brusco na saída do alto-forno, é obtido um produto granular e vítreo, pois ela se solidifica tão rapidamente que o tempo de solidificação é insuficiente para permitir a formação de núcleos cristalinos, com isto ela apresenta nível de energia mais alto, já que retém a energia da cristalização e é termicamente menos estável que a escória cristalina.

### 3.1.3 Fíler

Segundo Dal Molin (2011), o fíler é uma adição mineral finamente moída e não possui atividade química, ou seja, sua atuação está pautada no efeito físico de empacotamento granulométrico e ação como pontos de nucleação para a hidratação dos grãos de cimento.

No Brasil, resíduos que atuam como fíler são alvos de estudos e podem ser usados, desde que sejam finamente moídos, como é o caso do lodo das estações de tratamento de esgoto pós calcinação, o resíduo do corte de granito e a cinza da combustão do eucalipto (GEYER, 2001; GONÇALVES, 2000; VASKE, 2010, *apud* DAL MOLIN, 2011)

Segundo a ABNT NBR 11578 (1991) limita o conteúdo de material carbonático em 10% para cimentos compostos e especificando que este material usado como adição, deve no mínimo ter 85% de  $\text{CaCO}_3$ .

É importante ressaltar que apesar do fíler não apresentar reações em termos químicos, ele pode influenciar de forma relevante para a mistura, onde sua maior atuação corresponde aos efeitos físicos que pode proporcionar. Os materiais carbonáticos devem ser entendidos como materiais provenientes de rochas calcárias. Eles são minerais finamente moídos, que apresentam carbonato de cálcio em sua constituição, assim como o próprio calcário, então conhecido como fíler calcário. O fíler é a denominação genérica que se dá aos materiais finos que passam na peneira de tamanho 0,075 mm. De modo geral, ele é quimicamente inerte, ou seja, não possui atividade pozolânica (ABCP, 2002; NEVILLE e BROOKS, 2013; RIBEIRO *et al.*, 2011).

#### 3.1.4 Avaliação da atividade pozolânica

Segundo Donatello *et al.* (2010), uma gama de métodos de ensaio para avaliar a atividade pozolânica, relatada na literatura e que podem ser categorizados como:

- Métodos diretos: monitorizam a presença de  $\text{Ca(OH)}_2$  e sua redução ao longo do tempo, à medida que a reação pozolânica prossegue.
- Métodos indiretos: aferem propriedades físicas e mecânicas de uma amostra e indica a extensão da atividade pozolânica.

São exemplos de métodos diretos, empregando métodos analíticos tais como a difração de Raios-X (XRD), análise termogravimétrica (TGA) o teste de Frattini, o ensaio de Chapelle modificado, o método Luxan *et al.* (1989) de condutividade elétrica e a titulação química clássica. São exemplos de métodos indiretos, ensaios que envolvem a medição de propriedades tais como resistência à compressão, termogravimetria, termodiferencial, condutividade elétrica, índice de atividade pozolânica (ABNT NBR 5752, 2014; DONATELLO *et al.*, 2010).

A análise química, segundo a ABNT NBR 12653 (2015), fixa os requisitos exigíveis, no que tange as características e composição de materiais pozolânicos para uso como adição. Carvalho (2013 *apud* FERREIRA, 2015), cita a análise química semiquantitativa por espectrometria de fluorescência de raio-X como um ensaio prático e rápido para a determinação dos elementos na amostra desejada, além de representar um método de análise passível de ser aplicado em uma grande diversidade de elementos. A fonte de raio-X é usada para ionizar níveis internos dos átomos de maneira a excitar a amostra. Quando o material retorna ao seu estado fundamental, ocorre então a liberação de energia acumulada em forma de um fóton X, que caracteriza o elemento, sendo capaz de ser quantificada a composição da amostra estudada.

De acordo com Donatello *et al.* (2010), o teste de Frattini é um método direto que envolve a titulação química para determinar os teores de álcalis de  $\text{OH}^-$  e óxido de cálcio dissolvidos na solução de cimento e a pozolana. Este método é usado para medir a atividade pozolânica do metacaulim, entre outras. Uma outra versão mais simplificada do método é o ensaio da cal saturada, pois não é necessário se esperar o fim da reação com o cimento. A pozolana é misturada com uma solução saturada de cal com cimento e água e a quantidade de cal fixada pela pozolana é determinada pela medição do cálcio residual dissolvido.

O método de Chapelle modificado, conforme preconizado pela norma ABNT NBR 15895 (2010), determina o índice de atividade pozolânica por meio do teor de hidróxido de cálcio fixado, válidos para pozolanas naturais e artificiais, argilas calcinadas, cinzas volantes, sílica ativa e metacaulim, materiais cuja a fase amorfa, tem capacidade de se fixar com hidróxido de cálcio.

Em linhas gerais, para o ensaio, deve-se preparar uma solução composta de 1 g do material pozolânico, 2 g de  $\text{CaO}$  e adicionar 250 ml de água destilada. Em seguida esta solução deve ser colocada em banho-maria, ligando a agitação.

O banho-maria deve ser pré-aquecido a temperatura de 90° C e deve-se manter a agitação por 16 h, e em seguida, resfriar na água corrente. Deve ser adicionado então 250 mL de sacarose previamente preparada. O recipiente deve ser fechado e agitado por 15 minutos. Em seguida deve ser filtrado cerca de 100 mL. A solução é então titulada com solução de HCl 0,1 M, usando indicador de fenolftaleína (1 g/L). O volume de ácido clorídrico gasto deve ser registrado. Então o mesmo procedimento deve ser realizado para uma amostra sem material pozolânico. A equação 3 é usada para determinar o Índice Pozolânico:

$$I = \frac{28x(v_3 - v_2)xFc}{m} x 1,32 \quad [3]$$

Onde:  $I$  = Índice pozolânico

$m$  é a massa do material pozolânico (g);

$v_2$  é o volume de HCl 0,1 M consumido no ensaio (mL);

$v_3$  é o volume de HCL 0,1 M consumido no ensaio em branco (mL);

$Fc$  é o fator de correção do HCl para uma concentração de 0,1 M;

1,32 é a relação molar de  $\text{Ca(OH)}_2/\text{CaO}$

Conforme Luxan *et al.* (1989), a avaliação da atividade pozolânica é objeto do desenvolvimento de diversos métodos, tamanha a complexidade do termo "pozolanicidade", uma vez que existem diferentes mecanismos da interação pozolana-hidróxido de cálcio e existe uma variação considerável na natureza dos materiais que exibem esta propriedade. A metodologia de Luxan *et al.* (1989) se resume em preparar a solução saturada de hidróxido de cálcio, com água destilada e aferir a condutividade elétrica inicial da solução à 40° C. Após isto, é adicionada uma quantidade determinada do material a ser estudado e voltar a medir com intuito de comparar a condutividade ao longo do tempo. Caso o material tenha atividade pozolânica, a condutividade da mistura deverá cair, em virtude da menor disponibilidade de íons  $\text{OH}^-$  e  $\text{Ca}^{+2}$ . Segundo Luxan *et al.* (1989), foi estabelecido uma faixa de valores para classificar a pozolanicidade dos materiais em relação à condutividade elétrica, apresentado na Tabela 2.

*Tabela 2 - Classificação da atividade pozolânica em função da condutividade*

Classificação do material	Variação na condutividade de acordo com o método proposto (mS/cm)
Não pozolânico	Menor que 0,4
Pozolanicidade variável	Entre 0,4 e 1,2
Boa pozolanicidade	Maior que 1,2

*Fonte: Luxan (1989)*

No Brasil, a ABNT NBR 5752 (2014), especifica um método para se determinar o índice de atividade pozolânica com cimento Portland aos 28 dias. Os materiais pozolânicos devem ser coletados e ensaiados passando antes somente por uma secagem em estufa, isto é, da maneira em que serão usados.

De acordo com a norma, para o caso de materiais já prontos para uso, os materiais pozolânicos devem ser ensaiados da mesma forma que serão usados, sem preparação, com exceção de secagem em estufa à 105° C por 24 h. Para o caso de um material a ser beneficiado ou para prospecção de novos materiais, a amostra deverá ser preparada, ou seja, além da secagem, a amostra deve ser moída, de modo que o resíduo na peneira de 45 µm (325 mesh) seja inferior a 20%. Com isto, deve-se preparar duas diferentes dosagens de argamassa, uma (Argamassa A) como referência, no qual é usado o traço (1:3), apenas com cimento, areia padrão IPT e água. O outro traço (Argamassa B) será feito dosando o material pozolânico como substituto parcial (25%) do cimento, areia padrão IPT e água.

O índice de desempenho pozolânico aos 28 dias é calculado pela equação 4:

$$I = \frac{f_{cB}}{f_{cA}} \times 100 \quad [4]$$

Onde:  $I$  = Índice de desempenho com cimento Portland aos 28 dias, em (%)

$f_{cB}$  = resistência média aos 28 dias da argamassa B (com material pozolânico), em MPa

$f_{cA}$  = resistência média aos 28 dias da argamassa A (sem material pozolânico), em MPa.

A ABNT NBR 11578 (1991) determina que a atividade do material pozolânico utilizado como adição, conforme mostrado acima, deve apresentar no mínimo 75% aos 28 dias. Em relação a outras técnicas, este método possui um período mais prolongado, pois a determinação do índice de desempenho exige um período de 28 dias conforme a ABNT NBR 5752, (2014).

Além do longo período, para a realização do ensaio, o ganho de resistência avaliado no IAP, pode não estar relacionado com a reatividade do resíduo, conforme Labib (2005) em seus estudos, houveram casos em que a ardósia foi usada como o agregado denso em concreto e que foram resistentes a intemperismo e baixa porosidade e os principais minerais contidos são relativamente estáveis e inertes. Bonavetti *et al.* (1999) por sua vez, observa que resultados mostram que o efeito fíler de calcário pode aumentar a força do concreto em idades muito precoces devido ao aumento da hidratação dos grãos de clínquer. Gobbi (2014) por sua vez, em sua análise crítica a respeito ao IAP, em argamassa com cimento Portland NBR 5752 (2012) e com cal hidratada NBR 5751 (2012), realizou ensaios utilizando o método em conjunto com a DRX e fez questionamentos que as normas citadas, desconsideram parâmetros relevantes à atividade pozolânica, como o teor de material amorfo, a área específica e a taxa de reação ao longo do tempo, pontos que exercem influência à resistência da argamassa, tendo em vista que algumas pozolanas apresentam baixo desempenho quando avaliadas por meio de resistência a compressão de argamassas, entretanto conseguem adquirir grande fixação de cal na formação de compostos hidratados.

As análises termodiferenciais e termogravimétricas são muito difundidas no que tange o estudo de materiais cimentícios por causa das transformações ocorridas ao material ao serem submetidas ao aquecimento. A termogravimetria é capaz de determinar a variação da massa em função da temperatura. A análise termodiferencial por sua vez, monitora durante o aquecimento, as diferenças de temperatura entre a amostra e o material de referência. Os compostos presentes nas amostras são identificados por este método devido aos processos endotérmicos ou exotérmicos que são registrados por deflexões, assim, a



identificação ocorre pela posição, forma ou intensidade dos picos observados nos gráficos gerados (FERREIRA, 2015).

Silva (2007) também cita os métodos para avaliação de atividade pozolânica, como determinação de resistência mecânica, a difração de raio-X a determinação do consumo de CH por termogravimetria e determinação do calor de hidratação por meio de técnicas calorimétricas. Para Cincotto (2011), o primeiro requisito para a caracterização da atividade pozolânica é a identificação dos minerais presentes e a quantificação vítrea ou amorfa por difratometria de raio-X, método de Rietveld. A determinação quantitativa dos elementos presentes por fluorescência de raio-X, ou por via úmida complementam os resultados.

## **3.2 Beneficiamento de resíduos**

Conforme, Santos (2014) o beneficiamento é a ação em que se submete um resíduo à operações e/ou processos que tenham intuito torná-lo em condições para que sejam utilizados como matéria-prima ou produto. O presente trabalho busca o beneficiamento dos resíduos originados da extração de ardósia, em busca de sua ativação pozolânica e incorporação em matrizes cimentícias. Existem diferentes formas de ativação dos resíduos:

### *3.2.1 Tratamento mecânico*

O tratamento mecânico é, em suma, quando o material desejado passa por um processo de moagem, podendo proporcionar expressivas mudanças nas propriedades dos materiais a ele submetidos. O efeito de moagem é percebido pelo aumento da superfície específica ou da finura do cimento e pelo estreitamento da curva de distribuição de tamanho de partículas se o volume de produção for mantido constante. O agente de moagem tem influência nas forças de atração das partículas do cimento. Com a moagem a medida que os grãos vão ficando menores, as forças de atração termodinâmicas, físicas mecânicas e químicas resultam em

forte adesão das partículas que se aglomeram e cobrem a superfície interna do moinho. Com a aglomeração e as superfícies internas cobertas, não há incremento da superfície específica do cimento, devido a camada de cobertura amortecer o choque entre as bolas (ISAIA, 2011).

Para a ativação do resíduo de ardósia, Frías (2014) usou ardósias originadas da Espanha e os resíduos de ardósia ativados foram triturados até tamanhos de partículas menores que 63  $\mu\text{m}$  em uma argamassa.

### 3.2.2 *Tratamento térmico*

Uma metodologia já consolidada para o beneficiamento de resíduos é a calcinação, ou seja, a queima, o tratamento térmico aplicado ao material para a modificação da sua estrutura. Apresenta-se alguns estudos a respeito do tratamento térmico e/ou ativação de resíduos.

Conforme da Silva (2007), o metacaulim é uma adição mineral aluminossilicosa, empregada como adição mineral na fabricação de concretos especiais, obtida da calcinação (temperatura cerca de 600° C e 900° C) de alguns tipos de argila. As argilas não têm atividade pozolânica, exceto quando, por meio do tratamento térmico, a estrutura cristalina dos argilominerais seja transformada em uma estrutura amorfa. Quando a caulinita é submetida à temperatura de calcinação, é percebida a remoção dos íons de hidroxila de sua estrutura cristalina, resultando na destruição do arranjo atômico. Forma com isto, um material amorfo, termodinamicamente instável, chamado metacaulinita ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ), responsável pela atividade pozolânica. Em temperaturas acima de 900° C são formados compostos cristalinos que não têm capacidade aglomerante.

Frías (2014) em seu trabalho calcinou o resíduo a 1000° C por um período de 2 horas em um forno de laboratório elétrico. De acordo com Frías (2013), que examinou o efeito das condições de ativação na mineralogia, além da formação e evolução da fase hidratado que se formam durante a reação pozolânica em 28 dias,

estas são condições de ativação adequadas para sua utilização como pozolana em fabricação de cimento.

- Silva e Peres (2006) estudaram a expansão térmica de resíduos de ardósia, como potencial de criar produtos adequados para uso na construção civil, sobretudo como material pozolânico para a fabricação de cimento. Foram estudadas as propriedades da ardósia antes e depois da expansão térmica, e após as experiências preliminares, a taxa de aquecimento foi ajustada a 5° C/min até 600° C e depois a 15° C/min até a temperatura de calcinação (1170 e 1190° C). O tempo de calcinação a cada temperatura de calcinação foi ajustado para 5 e 10 min e os produtos de expansão térmica foram caracterizados por difração de raios-X, análises químicas, análises microscópicas, determinação da massa específica, absorção de água e a resistência mecânica. No caso da amostra com ardósia calcinada os resultados indicaram a atividade pozolânica. O resultado pelo método de argamassa também confirmou a atividade pozolânica da amostra com ardósia calcinada. A ardósia termicamente expandida apresentou um nível de atividade pozolânica maior do que o limite mínimo padrão e da argamassa de referência.

Conforme o estudo de Silva e Peres (2006), a temperatura de calcinação é relevante em relação aos parâmetros de expansão térmica: grau de expansão, massa específica e resistência mecânica dos produtos. Os produtos da expansão térmica das ardósias, devido ao seu carácter pozolânico, representam uma alternativa tecnicamente viável para a utilização de resíduos da extração e beneficiamento de ardósias. A ardósia natural não apresenta atividade pozolânica, mas a sua composição química é compatível com a sua utilização como adição mineral ao clínquer.

Uliana (2014) em seu trabalho de dissertação de mestrado, tratou termicamente o LBRO em diferentes condições, além do tratamento base de secagem ao ar livre por 48 horas, seguido de estufa a 100° C e o tratamento com temperaturas variando entre 1100 e 1500° C, no intuito de identificar o ponto de fusão dos resíduos para obter material vítreo após o resfriamento, gerando assim um composto amorfo

(situação ideal para aplicação como pozolana). Para isto foram usados uma mufla (onde o material foi aquecido até 1200° C com taxa de 10°C/min, por 2 horas e resfriando lentamente) e um forno tubular (onde eram aquecidas rapidamente e mantidas as temperaturas por 2 horas e em seguida sendo resfriadas em água com temperatura ambiente).

Cao e Yao (2010), fizeram experimentos com os resíduos de ardósia por meio da calcinação observaram em seu estudo que o resíduo de ardósia apresenta pouca atividade em idades precoces, entretanto quando a razão de resíduo é 10% no cimento, o ensaio de compressão é próximo da referência, ou seja, da amostra de cimento. Entretanto segundo eles, a atividade cimentícia não aumenta significativamente através da calcinação. O pó de ardósia finamente moída foi calcinado a 500° C, 650° C e 800° C no forno e removido após 2 horas mantendo a temperatura constante, porém a atividade cimentante do pó de ardósia não foi significativamente melhorada através da calcinação e este processo se mostrou ineficaz.

Como o controle de qualidade durante a produção e transporte do concreto é algo complexo, Sandberg e Benini (2008), apresentaram o uso da calorimetria como teste de rotina em seu controle tecnológico, de modo a se conseguir dados precisos do comportamento em período crítico, pelo monitoramento da hidratação do cimento. Como a hidratação dos cimentícios é decorrência de reações químicas exotérmicas de constituintes do cimento, o monitoramento pode ser mensurado como total de calor acumulado. Os principais testes de calorimetria são o adiabático e isotérmico. Enquanto no calorímetro adiabático, o calor de hidratação é medido pelo acompanhamento do fluxo de calor da amostra perante uma condição de isolamento térmico, evitando perda de calor, no calorímetro isotérmico, o calor de hidratação é mensurado pela determinação do fluxo de calor da amostra, ao passo que ela e o ambiente em que se encontra, são mantidos em temperaturas quase constantes. Enquanto um sistema isotérmico ou adiabático “ideal” é quase intangível de se conseguir, o uso de teste de calorímetro semi-adiabático apresenta-se como uma aproximação viável. O estudo conclui que dentre as

diversas recomendações para o uso do calorímetro semi-adiabático, ele pode ser usado para comparar misturas de diferentes marcas ou tipos de cimento, comparar a interação cimento/aditivos, avaliar a reatividade dos cimentos compostos, etc.

### 3.2.3 *Ativadores químicos*

Mais um método que pode ser citado na tentativa de modificar propriedades de materiais de modo a otimizá-las é através de intervenção química, no qual o material é submetido por exemplo, por produtos químicos como ácidos e bases. Os meios mais conhecidos de ativação química são (REGOURD, 1997; MELO NETO, 2002 *apud* REPETTE, 2007):

- ativação por sulfatos alcalinos: o sulfato de sódio, com capacidade de aumentar o pH da solução, o sulfato de cálcio, entretanto, não eleva o pH de maneira significativa.
- ativação por álcalis: hidróxidos alcalinos, sais não silicosos de ácidos fracos e sais silicosos com um metal alcalino como (Na, K ou Li).
- ativação mista: uso combinado de ativadores químicos distintos, no intuito de otimizar a hidratação e conferir melhora nas propriedades no estado fresco e endurecido para o cimento.

Como pode ser observado, em linhas gerais a ativação química vai trabalhar com a alteração do PH do material, podendo aumentá-lo ou reduzi-lo. Cao e Yao (2010) fizeram estudos sobre estimulação da atividade cimentícia de pós de ardósia e foi discutida a ação cimentícia do resíduo de ardósia no cimento e analisado o efeito da calcinação e dos agentes químicos sobre a atividade cimentícia do pó de ardósia. Para o resíduo substituindo 30% do cimento (que obteve 72,9% da resistência a compressão em relação a referência), foi usado diferentes ativadores químicos ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), sendo que foram obtidos bons resultados nas primeiras idades (3 dias) sobretudo quando foi usado 1%, 3 ou 5% de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 0,5% de  $\text{NaOH}$ , 1% de  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  e 5% de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , obtendo valores maiores que a referência. Quando o teor de ativadores químicos  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  é de 1% a 5% e  $\text{NaOH}$  de 0,5%, a resistência à compressão nas primeiras idades da

pasta de resíduo de ardósia-cimento é melhorada e o efeito de  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  na estimulação da atividade do resíduo de ardósia não é o ideal.

### 3.3 Ardósia

#### 3.3.1 Aspectos Gerais

Conforme a ABIRROCHAS (2017) o Brasil fechou o ano de 2016 produzindo 9.3 milhões de toneladas de rochas ornamentais (Tabela 3). Mesmo esta produção sofrendo uma queda em relação aos anos anteriores, ainda sim é um valor bastante considerável, colocando o país entre os maiores exportadores mundiais, exportando rochas ornamentais para 120 países, principalmente para Estados Unidos, China e Itália.

*Tabela 3 – Produção brasileira de rochas ornamentais (mercado interno e externo)*

Período	Mercado Externo (t)	Mercado interno (t)	Produção Total (t)
2011	2.900.000 (-3,0%)	6.100.000 (+3,2%)	9.000.000 (+1,1%)
	32,2%	67,8%	100%
2012	3.000.000 (+3,4%)	6.300.000 (+3,3%)	9.300.000 (+3,3%)
	32,3%	67,7%	100%
2013	3.600.000 (+20,0%)	6.900.000 (+10,0%)	10.500.000 (+13,0%)
	34,3%	65,7%	100%
2014	3.437.000 (-4,5%)	6.693.000 (-3,0%)	10.130.000 (-3,5%)
	33,9%	66,1%	100%
2015	3.260.000 (-5,0%)	6.240.000 (-7,0%)	9.500.000 (-6,2%)
	34,3%	65,7%	100%
2016	3.400.000 (+4,5%)	5.900.000 (-5,0%)	9.300.000 (-2,1%)
	36,6%	63,4%	100%

Fonte: (ABIRROCHAS, 2017)

Em 2016, Espírito Santo, Minas Gerais, Bahia, Ceará, e Rio Grande do Norte foram os maiores exportadores no Brasil. O Espírito Santo foi o grande destaque,

responsável por 75% do volume físico e 81% do total do faturamento. Com a alta variedade de rochas ornamentais existentes, Frascá (2014) sintetiza e agrupa as rochas ornamentais em contexto comercial em granitos, que compreendem as rochas silicáticas (metamórficas e ígneas), e são constituídos basicamente por minerais félsicos (quartzo, feldspato alcalino e plagioclásio), que são responsáveis pela alta dureza dessas rochas; os mármorees que compreendem as rochas carbonáticas, tanto de origem sedimentar (calcários) quanto metamórfica.

Com o desenvolvimento do setor de materiais pétreos e de tecnologias, essas designações sofreram alterações e incluem “quartzitos”, “arenitos”, “calcários”, “travertinos” e ardósias. Ardósia é o tipo de rocha ornamental de menor valor econômico e é composta sobretudo por rochas sedimentares ou metamórficas de composição pelítica de baixo grau metamórfico e com a clivagem ardosiana (FRASCÁ, 2014).

Do ponto de vista ambiental, a extração de ardósia, (material escolhido como objeto deste estudo), não é diferente do cimento, seu consumo traz consigo questionamentos, sobretudo a respeito do modo como é realizado, da destinação dos rejeitos, das enormes perdas durante a produção e isto está intimamente associada aos nocivos impactos ambientais (FRASCÁ, 2014).

Oliveira (2017) destaca este problema lembrando que o aproveitamento da rocha extraída na lavra de ardósia é próximo de 10% de recuperação, dependendo do estágio de exploração da lavra, ou seja, se estiver no início de produção ou com adversidade geológicas, possui um aproveitamento cerca de 7% e uma lavra com ótimo potencial exploratório, pode chegar a um rendimento de 12%. Com isto, 90% da extração é considerada rejeitos, sendo que parte deste material é utilizado como brita, entretanto, a parcela mais significativa do total é descartada sem conformidade com a legislação ambiental.

Já não é novidade a procura por materiais alternativos para aplicação na construção civil, a cada ano vem crescendo o número de pesquisas com este

intuito. Motivos não faltam para isto, além da preservação do meio ambiente, a preocupação com o esgotamento de reservas minerais e a crescente geração de resíduos sólidos, é preciso reavaliar a produção do clínquer, que é principal fonte de emissão de CO<sub>2</sub> na fabricação de cimento.

Neste contexto, pode-se dizer que o reaproveitamento de resíduos surge como uma grande alternativa para o cenário contemporâneo, atuando de forma a amenizar as consequências da extração mineral desenfreada. Neste trabalho, a ideia é que, através do aproveitamento do material descartado no processo de extração e beneficiamento das ardósias, busca-se promover um desenvolvimento sustentável e redução de custos na produção de cimento além de fazer com que os compostos cimentícios tenham melhores desempenhos.

Despontando como líder brasileira no setor de rochas ornamentais e revestimentos, a região sudeste representa 75% do mercado no Brasil, além disto, concentra um dos maiores parques mundiais de beneficiamento e comercialização deste produto (FEAM, 2014). O estado de Minas Gerais tem uma ótima localização em relação aos grandes mercados regionais e vias de exportação do país e, além disto, é dono de um alto potencial geológico pela diversidade de rochas existentes em seu território. Com estas vantagens, o estado é o segundo maior polo minerador brasileiro em quantidade, volume físico e valor de exportações no setor, além de ser o primeiro em diversidade de materiais extraídos. É estimada a existência de 200 frentes ativas de lavra em Minas Gerais, com uma produção de 2 milhões de toneladas/ano distribuídas por mais de 50 municípios e contando com extrações de granitos, ardósias, quartzitos, entre outras (FEAM, 2014).

A partir da década de 80, Minas Gerais teve grandes taxas de crescimento no que tange a extração de rochas ornamentais e de revestimento, com destaque para granitos, ardósias e quartzitos. Este crescimento, em função da demanda internacional, aconteceu, mas não alinhado pelo surgimento de polos industriais e de uma base adequada e competitiva para produtos beneficiados e com maior valor agregado. A viabilização e abertura deste nicho foi fomentada por importadores estrangeiros, que diante da falta de cultura setorial e políticas governamentais para





A província da Ardósia de Minas Gerais está inserida em uma área poligonal em torno de 7.000 km<sup>2</sup> e abrange os municípios de Papagaios, Curvelo, Pompéu, Paraopeba, Caetanópolis, Felixlândia, Leandro Ferreira, Martinho Campos e Pitangui (Figura 2). No distrito do Rio Pará, são produzidas ardósias cinzentas, no distrito do Riacho da Areia, ardósias escuras (negras ou grafite), no distrito do Rio Paraopeba, ardósias cinzentas e/ou cinza-ferrugem e no distrito de Felixlândia, ardósias verdes e/ou roxas (FEAM, 2014).

As ardósias são rochas pelíticas com baixo metamorfismo, de derivação sedimentar e com orientação planar preferida de minerais tabulares e prismáticos, isto é, desenvolvem planos preferenciais de partição (delaminação) correspondentes à denominada “clivagem ardosiana”, de modo que se partem segundo superfícies notavelmente planas. Por causa da clivagem, blocos/placas de ardósia podem ser “abertos” em leitos com superfície plana contínua. São homogêneas e possui textura afanítica e dureza média, com densidade de 2,7 g/cm<sup>3</sup>, além disto, seus principais componentes são a mica branca, quartzo e clorita (BARBOSA, 1974 *apud* CHIODI FILHO *et al.*, 2003; FEAM, 2014).

O principal local para a atividade de extração e beneficiamento da ardósia é o município de Papagaios, detendo 60% da produção total, em grande parte de ardósias cinzentas. As jazidas são lavradas a céu aberto em encosta e em cava. Algumas pedreiras de ardósia cinza e grafite possuem até 400 m de extensão e mais de 50 m de profundidade (Figura 2) (CHIODI FILHO e KISTEMANN, 2014).

### 3.3.2 Principais características da ardósia

A ardósia, que em inglês é Slate, ardoise em francês, pizarra em espanhol, Schiefer em alemão, ardesia em italiano (GROSSI SAD *et al.*, 1998), é definida como rocha metamórfica que possui granulação extremamente fina, semelhante aos constituintes de argilas. Ela provem do metamorfismo de baixo grau de vasas e argilas.



Figura 2 – Frente de lavra de ardósia cinza, com destaque para a regularidade e horizontalidade do piso. FEAM (2014)

As argilas, ao se sedimentarem, passam a argilitos e folhelhos, que pelo aumento da temperatura da pressão, passam a ardósias e filitos e com o metamorfismo intenso, a xistos e gnaisses, de acordo com a Figura 3. Frascá (2007) também chama atenção para as características da ardósia, uma rocha de granulação muito fina, composta essencialmente por micas, clorita e quartzo, resultada do metamorfismo dos folhelhos (Figura 3), com os quais muitas vezes se confundem pelas sutis modificações que sofrem nesta transformação.



Figura 3 – Esquema do metamorfismo da argila e seus derivados. (GROSSI SAD et al., 1998).

A ardósia possui uma propriedade notável, conhecida por clivagem ardosiana, resultado de fenômenos de recristalização sobre pressão, que lhe consente o desdobramento em lâminas delgadas e largas. Nos folhelhos a clivagem é paralela aos planos de estratificação, enquanto nas ardósias, ela corta os referidos planos. (DANA, J., 1969 *apud* OLIVEIRA, 2017; HURLBUT JR., 1978 *apud* PALHARES et al., 2012; GROSSI SAD et al., 1998)

Conforme Grossi Sad *et al.* (1998), a definição de ardósia é baseada na variedade de estrutura xistosa (clivagem ardosiana). Esta estrutura está relacionada com a orientação comum dos minerais tabulares e prismáticos paralelos a um plano e está presente em boa parte das rochas metamórficas.

### 3.3.3 Composição

As ardósias resultam de sedimentos muito finos de modo geral. Seus principais compostos são a mica branca, quartzo, clorita verde claro e grafita opaca, (Tabela 4). Além deles, é possível a ocorrência de carbonatos, turmalina, titanita, rutilo, feldspato, óxidos de ferro e pirita (GROSSI SAD *et al.*, 1998). Segundo Campos *et al.* (2004), a composição mineralógica das ardósias inclui: quartzo, filossilicatos e illita. Uma pequena parcela de outros minerais também pode ser encontrada como óxidos de ferro e sulfetos e carbonatos.

Tabela 4 – Composição mineralógica média modal das ardósias Bambuí

Minerais (%)	Ardósia Negra	Ardósia Cinza	Ardósia Verde
Quartzo	24 – 26	26 – 30	30 – 32
Mica Branca	31 – 33	32 – 34	34 – 36
Clorita	20 – 23	18 – 20	18 – 20
Feldspato	12 – 15	12 – 15	14 – 15
Carbonato	3 – 5	2 – 3	0,5 – 1
Óxido de Ferro	2 – 3	2 – 3	2 - 3
Material Carbonoso	0,5 – 1	0.2 – 0.6	< 0.1

Fonte: Chiodi filho *et al.* (2003)

Conforme Grossi Sad *et al.* (1998), comumente as ardósias têm planos de estratificação conservados, classificados como laminação (espessura menor que 10 mm). As ardósias denominadas comercialmente de "Ardósia Verde" podem ter planos de estratificação mais espessos que 10 mm (leito), alternados com lâminas mais finas. É possível se encontrar ardósias com uma gama de cores distintas (Figura 4). O bandamento da coloração existente nas ardósias verde e cinza, observado no plano de corte normal à estratificação pode, parcialmente, estar relacionado a um processo diagenético de difusão; apesar disso, a observação de campo sugere que é provocado por variações de composição.

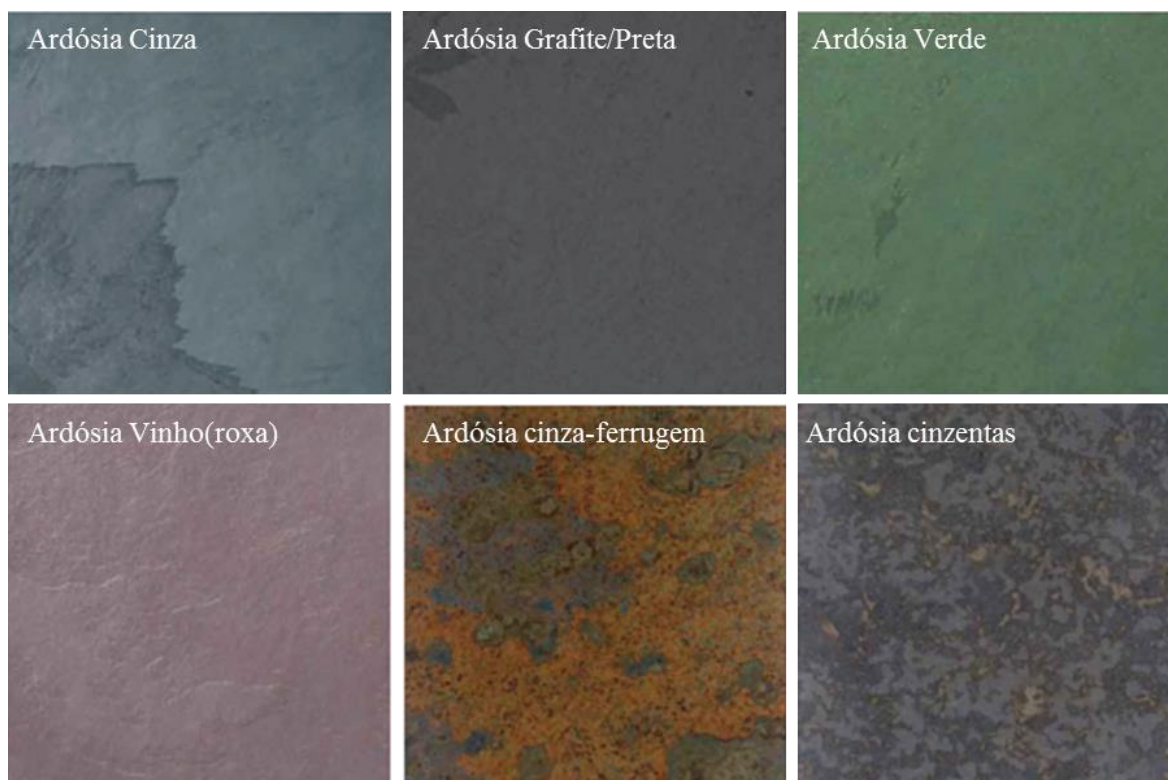


Figura 4 – Variações cromáticas da ardósia em Minas Gerais.  
 Fonte: Adaptado de Chiodi Filho e Kistemann (2014)

As ardósias "Verdes" têm aspecto e textura síltica, com planos de partição um tanto escalavrados. Conforme Grossi Sad *et al.* (1998) a estratificação nem sempre é discernível em amostras de mão. Sua textura clástica mostra arranjo uniforme, marcado pela presença de grãos de quartzo com tamanho ao redor de 0,1 mm ou menor. As ardósias "Cinzentas" por sua vez, apresentam cor relativamente uniforme e não se observa mesoscopicamente os planos de estratificação. A superfície dos planos de clivagem é um tanto áspera, esse aspecto sendo mais discreto que nas ardósias "verdes". Não são observados minerais orientados, pois a clivagem não é observada através do exame de amostras de mão (GROSSI SAD, CHIODI FILHO e KISTEMANN, 1998).

As ardósias escuras ("Grafite" e "Negra") exibem superfícies de partição um tanto escalavradas, mas superfícies lisas são comuns; superfícies discretamente rugosas podem ocorrer. A laminação é claramente marcada por alternâncias de cor (negro e cinza escuro), cada lâmina tendo 0,3 mm de espessura, em média, mas se observa tendência das lâminas mais claras de se apresentarem mais espessas.

Estrias de movimentação, contidas nos planos de partição geralmente podem ser observadas (GROSSI SAD et. al., 1998).

Conforme Grossi Sad, *et al.* (1998), o acervo de dados químicos em relação às ardósias é carente. As análises disponíveis não são completas, sob o ponto de vista de elementos maiores (óxidos) e não se dispõe de análises de elementos menores e elementos traço, incluindo elementos terras-raras.

Conforme a Tabela 5, são apresentados dados químicos médios para uma variedade de ardósia da província da ardósia. Conforme Grossi Sad, *et al.* (1998) a sílica é o óxido dominante e está contida no quartzo, nos filossilicatos (representados por sericita-illita-clorita) e no plagioclásio sódico. A alumina está contida sobretudo nos filossilicatos e, no plagioclásio (em menor teor), do mesmo modo que a soda ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) e a potassa ( $\text{K}_2\text{O}$ ). Parte da potassa está presente como sericita.  $\text{MgO}$  e  $\text{FeO}$  compõem a clorita, parte do  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ocorre como hematita e parte, junto com  $\text{FeO}$ , como magnetita; Enxofre (S) ocorre como piritita,  $\text{P}_2\text{O}_5$  como apatita (não observada ao microscópio). Os óxidos  $\text{CaO}$  e  $\text{CO}_3$  representam calcita. O óxido  $\text{TiO}_2$  deve ocorrer como rutilo e seus produtos hidratados (leucóxênio).

Tabela 5 – Composição química média (% em peso) das ardósias Bambuí

Óxidos	Preta	Cinza	Verde	Roxa
$\text{SiO}_2$	60,95	62,85	64,45	61,20
$\text{TiO}_2$	0,74	0,79	0,85	0,84
$\text{Al}_2\text{O}_3$	15,97	15,47	15,40	16,60
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	1,80	1,86	2,30	4,50
$\text{FeO}$	4,82	4,57	4,35	3,00
$\text{MnO}$	0,10	0,11	0,12	0,12
$\text{MgO}$	3,07	2,82	2,65	2,70
$\text{CaO}$	1,62	1,16	0,35	0,37
$\text{Na}_2\text{O}$	1,70	1,72	1,50	1,20
$\text{K}_2\text{O}$	3,67	3,77	3,85	5,10
$\text{H}_2\text{O}^+$	3,28	2,97	2,99	3,30
$\text{CO}_2$	1,27	0,91	0,27	0,29
$\text{P}_2\text{O}_5$	0,16	0,16	0,14	0,12
C	0,47	0,28	0,07	0,11
Total	99,62	99,44	99,29	99,45
$\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$	0,46	0,46	0,39	0,23
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$	9,39	8,99	10,27	13,83
$\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$	2,68	2,46	1,89	0,67

Fonte: (GROSSI SAD et. al., 1998 apud FEAM, 2014)

Conforme Campos (2004) a Tabela 6, apresenta resultados da composição química da ardósia em situações distintas, seja em planta processada (Lama) e em pedreiras (escória), originados de um estudo de viabilidade de beneficiamento do material como matéria-prima para peças estruturais sinterizadas. Neste caso, a lama pode ser introduzida diretamente no processo, enquanto a escória precisaria ser moída e peneirada antes. A escória de pedreira foi triturada para um tamanho inferior a 320  $\mu\text{m}$ .

Tabela 6 – Composição química da ardósia, calculada por absorção atômica

Óxidos	Planta Processada (Lama)	Pedreira (Escória)
SiO <sub>2</sub>	54,9 – 50,7	55,4 – 51,3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22,4 – 20,0	22,8 – 21,5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + FeO	13,5 – 11,8	13,3 – 11,7
K <sub>2</sub> O	6,0 – 5,7	7,1 – 6,4
Outros óxidos <sup>a</sup>	8,3 – 6,7	6,0 – 5,0
Perda ao fogo	7,8	3,6

Fonte: (CAMPOS *et al.*, 2004)

Conforme Campos (2004) análise química das amostras coletadas mostram como componentes principais a sílica, a alumina e os óxidos de ferro que corrobora com Vieira *et al.* (1999), que diz que a análise da composição da maioria dos resíduos de rocha apresenta uma alta porcentagem de minerais como SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que poderia ser usado como matéria-prima.

Embora a composição dependa da formação da área, as variedades de ardósia são classificadas de acordo com a cor (Figura 4), o que depende, por sua vez, da composição e do tamanho do grão do clorito, densidade, coeficiente de absorção de água, entre outros (BATES; JACKSON, 1987 *apud* CAMPOS *et al.*, 2004).

### 3.3.4 *Exploração, beneficiamento e impactos ambientais*

Para Chiodi Filho e Kistemann (2014), o principal foco de extração e beneficiamento de ardósias é o município de Papagaios (60% da produção total), com ardósias cinzentas (na maior parte). As jazidas são lavradas a céu aberto, em encosta e em cava. As cavas têm piso regular e normalmente plano (devido à clivagem horizontalizada).

A taxa de recuperação na lavra de ardósias é ínfima, não ultrapassando 10% a 15% na fase de pleno desenvolvimento de uma pedreira. Se considerarmos a fase inicial de desenvolvimento, a taxa média final de recuperação na lavra deve se situar em 5% a 10%. Este valor é compatível ao noticiado para outros centros mundiais de lavra de ardósia, por exemplo, da região da Galícia, na Espanha (CHIODI FILHO e KISTEMANN, 2014).

Além disto, não são novidades os impactos desencadeados pela exploração da ardósia em detrimento ao meio ambiente (Figura 5), envolvendo, a poluição dos solos, do ar, a poluição dos rios e lençóis freáticos que podem comprometer os recursos hídricos, a poluição sonora das máquinas e equipamentos, o elevado índice de desperdício de matéria prima, a descaracterização dos terrenos, alterando as formas de relevo que se transformam em enormes crateras, afetam a cobertura vegetal em virtude do desmatamento, erosão no solo e acúmulo de materiais em pilhas de bota-fora. Além disto, também é possível a ocorrência de remanejamento das comunidades no entorno do local explorado (FERNANDES e ARAUJO, 2016; MECCHI e SANCHES, 2010; OLIVEIRA, 2001).

Conforme a FEAM (2014) aponta, dentro do panorama atual, alguns meios de utilização para os resíduos de ardósia, dentre eles, é citado o uso do material como brita para uso rodoviário, inclusive já usada com sucesso em pavimentos de trechos que ligam o município de Papagaios e seu entorno. Para recapeamento de um trecho de 10 km da BR-040, por exemplo, foram usadas cerca de 7.000 toneladas de brita de ardósia. Outra aplicação viável para o resíduo é utilizá-lo na indústria



cerâmica, melhorando o desempenho do produto final, podendo melhorar a resistência mecânica, além de ser observado que a adição de duas matérias primas, ardósia e chamote (rejeito da indústria cerâmica) equilibra a quantidade de quartzo livre na mistura, adapta a plasticidade da massa ao processo de extrusão, entre outros.



Figura 5 - Extração de ardósia - Mina de extração de ardósia em Minas Gerais.  
Fonte: (ONU BR, 2016)

Além dos exemplos citados anteriormente, o rejeito de ardósia ainda tem sido usado na indústria do cimento, no desenvolvimento de cimentos com adições. A Holcim utilizou este material em seus estudos para fabricação de seu cimento pozolânico (CP IV), a aplicação da pesquisa de mestrado de Oliveira (2001), na própria empresa, foram base para este novo produto. A empresa acredita que em um futuro próximo, discuta-se o aproveitamento da própria ardósia e não somente seu resíduo como insumo industrial (FEAM, 2014).

FEAM (2014) ainda menciona a alternativa de uso de produtos de ardósia termicamente expandida, como é o caso da empresa North Carolina Co. que produz e comercializa todo seu portfólio de produtos, intitulado “stalite”, obtidos a partir deste processo. A empresa produz agregados leves, por aquecimento e expansão térmica de ardósias em forno rotativo, após separação de impurezas que interferem no processo de obtenção do produto final. A “zona de queima” pode atingir temperaturas de 1200° C, quando a ardósia torna plástica o suficiente para permitir a expansão de gases, formando massas de células pequenas que, à medida que a ardósia expandida resfria, as células continuam proporcionando leveza ao

agregado. O material então é exposto a um resfriamento forçado, britado, separado e classificado por tamanho. A aplicação é variada, podem ser usados em concreto estrutural, capeamento de asfalto, peças de alvenaria, horticultura, de modo a compor o solo estrutural, entre outras.

### 3.3.5 Pesquisas de resíduos de ardósia para adição em cimento

Apresenta-se neste capítulo uma síntese de algumas pesquisas relacionadas ao uso de resíduos de ardósia.

- Oliveira (2001) estudou o aproveitamento industrial de resíduos de ardósia como insumo mineral na fabricação de cimento em substituição à argila. Seu trabalho confrontou dados de parâmetros técnicos da farinha convencional usada em fábrica, com a argila na sua composição e a farinha em desenvolvimento, empregando finos de ardósia, sendo aprovado o uso de aparas de ardósia na forma de brita fina, como constituinte da farinha de cru (usando 85% de calcário e 15% de ardósia), em substituição à argila para fabricação de clínquer, sendo atestado após avaliação do grau de clínquerização de farinhas. Centurione & Battagin (2000, *apud* OLIVEIRA, 2001) afirmam que a aptidão à clínquerização advém da capacidade da farinha em transformar em um clínquer de boa qualidade e de forma viável, tendo como principais influenciadores para aptidão, suas composições química, mineralógica e granulométrica.
- Conforme Catarino *et al.* (2003), em artigo sobre os produtos cerâmicos obtidos a partir de resíduos de rocha, a primeira parte deste trabalho consistiu de um estudo laboratorial realizado por prensagem uniaxial dos pós para moldar e sinterizar no ar utilizando uma mufla, em seguida foi feito os procedimentos de sinterização e avaliação do efeito de alguns parâmetros do processamento, como a distribuição de tamanho de partícula dos finos dos resíduos da rocha, a pressão de compactação e ciclos da sinterização (taxa de aquecimento e resfriamento, temperatura de sinterização). Os testes de sinterização mostraram que a densidade das amostras sinterizadas aumentou gradualmente até 1150 - 1170° C e depois começou a diminuir. A etapa seguinte da pesquisa foi feita em escala industrial. Após verificar que o tamanho de partícula da matéria-prima era um

parâmetro relevante, a atomização foi usada para homogeneizar o tamanho das partículas e assegurar a alimentação adequada dos sistemas de prensagem. Além disso, a atomização é a melhor maneira de tratar resíduos muito finos, tanto por razões econômicas quanto técnicas. As telhas foram então pressionadas uniaxialmente a 40 MPa e posteriormente sinterizadas a temperaturas cerca de 1150° C e as propriedades dos produtos finais se mostraram adequadas para pavimentos.

- CAMPOS *et al.* (2004) trabalharam com resíduos de ardósia recuperados como matéria-prima para a fabricação de ladrilhos sinterizados. Uma vez que a atividade de exploração de telhados de ardósia gera grandes quantidades de rejeitos de pedreira e lama das ferramentas de corte, são necessários esforços de modo a combater os riscos ambientais associados. A recuperação da lama e dos rejeitos como matéria-prima para a fabricação de peças sinterizadas estruturais poderia ser uma resposta à demanda. O estudo, realizou a caracterização do material e uma avaliação das propriedades finais, além de examinar a matéria-prima e o seu comportamento durante a compactação para determinar se o uso da tecnologia é adequado. Seguindo os estágios de desenvolvimento da pesquisa, foi realizada a caracterização mineralógica por análise química e difração de raios-X, análise térmica, que forneceu os dados do processo de sinterização. As propriedades das amostras sinterizadas foram verificadas por: densidade, alteração das dimensões da amostra, perda de volume, decremento de massa, resistência à flexão de três pontos, absorção de água e permeabilidade e comportamento de desgaste, tentando garantir seu comportamento. Na análise térmica diferencial, neste caso, os ensaios foram realizados em ar até 1400° C com uma taxa de aquecimento e arrefecimento de 3° C/min. Como resultado, a caracterização das partículas de ardósia e todas as medições apresentaram que os materiais obtidos a partir de resíduos de ardósia são adequados para utilização como matéria-prima para ladrilhos cerâmicos, pois suas propriedades estão em conformidade o que é visto para ladrilhos cerâmicos convencionais. O estudo concluiu também que a pressão de compactação não é o fator determinante nesta rota de processamento se as amostras não tiverem sido sinterizadas adequadamente. A sílica amorfa formada por sinterização a 1150° C melhora as propriedades auxiliando sua difusão.

- Em sua tese de doutorado, Silva, (2005 *apud* FEAM, 2014; OLIVEIRA, 2017), estudou a caracterização de produtos gerados no processo de expansão térmica de rejeitos de ardósia, que abordou ensaios de expansão térmica de distintos tipos de ardósias presentes em Papagaios e seu entorno. O estudo demonstrou que a ardósia "*in natura*" não apresentou características pozolânicas para argamassa no cimento quando avaliada por método físico e químico, entretanto, a ardósia expandia ao ser avaliada, alcançou a pozolanicidade nos dois métodos. Foi verificado ainda que, apesar da expansão térmica, a composição química das ardósias não variou de forma expressiva, o mesmo acontecendo com a massa específica, logo o tratamento térmico é viável.
- Silva e Peres (2006) abordaram em seu artigo, a expansão térmica de resíduos de ardósia entre os caminhos tecnológicos para a reciclagem de resíduos de ardósia de mineração e beneficiamento. Ele enfatiza a expansão térmica como uma ideia atraente, com potencial de criar produtos adequados para uso na construção civil, sobretudo como material pozolânico para a fabricação de cimento. O estudo teve o intuito de analisar as propriedades da ardósia antes e depois da expansão térmica, buscando as razões de expansão e as variáveis que afetam as características e propriedades dos produtos. Após as experiências preliminares, a taxa de aquecimento foi ajustada a 5° C/min até 600° C e depois a 15° C/min até a temperatura de calcinação (1170 e 1190° C). O tempo de calcinação a cada temperatura de calcinação foi ajustado para 5 e 10 min e os produtos de expansão térmica foram caracterizados por difração de raios-X, análises químicas, análises microscópicas, determinação da massa específica, absorção de água e a resistência mecânica. Os resultados da atividade pozolânica pelo método químico relacionados às ardósias naturais não confirmaram sua pozolanicidade. Entretanto, no caso da amostra com ardósia calcinada, os resultados indicaram a atividade pozolânica. O resultado pelo método de argamassa também confirmou a atividade pozolânica da amostra com ardósia calcinada. A ardósia termicamente expandida apresentou um nível de atividade pozolânica maior do que o limite mínimo padrão e da argamassa de referência. Conforme Silva e Peres (2006), a pozolanicidade da ardósia tratada termicamente não depende da sua composição química, mas se a sílica presente nela está num

estado amorfo que pode ser ativado para reagir facilmente com o  $\text{Ca(OH)}_2$  libertado durante a hidratação do cimento para formar compostos C-S-H adicionais para contribuir ao desenvolvimento de resistência do cimento. O estudo concluiu que a temperatura de calcinação é relevante em relação aos parâmetros de expansão térmica, como o grau de expansão, massa específica e resistência mecânica dos produtos. A expansão das ardósias ocorre na direção perpendicular à sua clivagem, conforme observado nas amostras produzidas, indicando uma estreita correlação entre estrutura, composição mineralógica e expansão térmica. Os produtos de expansão térmica das ardósias, devido ao seu caráter pozolânico, representam uma alternativa tecnicamente viável para a utilização de resíduos da extração e beneficiamento de ardósias. A ardósia natural não apresenta atividade pozolânica, mas a sua composição química é compatível com a sua utilização como adição mineral ao clínquer.

- Carvalho *et al.* (2007) estudaram o aproveitamento de resíduos de ardósia em polipropileno, sendo a caracterização por espectroscopia no infravermelho (FTIR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) contendo 5 e 10% de ardósia geraram amostras com características ópticas similares à rocha original. As análises por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) indicaram que as modificações químicas no polipropileno melhoraram parcialmente a resistência interfacial entre o polímero e as partículas de ardósia. A inserção das partículas de ardósia não influenciou de forma relevante a resistência mecânica do polipropileno, sendo um método viável para a produção de materiais com propriedades mecânicas análogas ao polipropileno puro e coloração semelhantes às da ardósia, além de um custo inferior.
- Para Barluenga e Hernández-Olivares (2010) sua pesquisa se destinou a obter uma argamassa de cimento autonivelante de baixa densidade que contenha resíduos de ardósia de pedreira, que possam ser utilizados como camada de nivelamento de substrato para fins de revestimento.
- Cao e Yao (2010) fizeram estudos sobre estimulação da atividade cimentícia de pós de ardósia e foi discutida a ação cimentícia do resíduo de ardósia no cimento e analisado o efeito da calcinação e dos agentes químicos sobre a atividade

cimentícia do pó de ardósia. Os resultados mostram que o resíduo de ardósia tem uma baixa atividade nas primeiras idades (3 dias) e quando a razão de substituição é de 10%, a resistência à compressão de 28 dias é próxima da pasta de cimento pura. O pó de ardósia finamente moída foi calcinado a 500 °C, 650 °C e 800 °C no forno e removido após 2 horas mantendo a temperatura constante, porém a atividade cimentante do pó de ardósia não foi significativamente melhorada através da calcinação e este processo se mostrou ineficaz. Quando o teor de ativadores químicos  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  é de 1% a 5% e  $\text{NaOH}$  de 0,5%, a resistência à compressão nas primeiras idades da pasta de resíduo de ardósia-cimento é melhorada e o efeito de  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  na estimulação da atividade do resíduo de ardósia não é o ideal. Para o experimento, o resíduo foi usado substituindo de 0 a 40% em massa o cimento, com relação água/cimento “a/c” de 0,3. A cura de 24 horas, em 20° C. Para o resíduo substituindo 30% do cimento (que obteve 72,9% da resistência a compressão em relação a referência), foram usados diferentes ativadores químicos ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), sendo que foram obtidos bons resultados nas primeiras idades (3 dias) sobretudo quando foram usados 1%, 3% ou 5% de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 0,5% de  $\text{NaOH}$ , 1% de  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  e 5% de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , obtendo valores maiores que a referência. Concluíram que usando o pó de resíduo de ardósia como a mistura ativa se tem uma boa perspectiva, entretanto, a composição, desempenho e atividade cimentante do pó de ardósia de áreas distintas são diferentes, de modo que o pó de ardósia continua a exigir uma investigação aprofundada.

- Em seu artigo Villa-Córdoba *et al.* (2012) estudou ornamentos chamados *tezcacuitlapilli*, cuja matéria prima é descrita como de ardósia e pigmentos. Suas análises revelaram que três tipos diferentes de ardósia foram usadas na sua fabricação. O pigmento branco contém gesso, enquanto os pigmentos ocre, amarelo e vermelho contêm ferro óxido. Estes ornamentos foram identificados como provenientes de Teotihuacan no México.
- O trabalho de dissertação realizado por Resende (2012), propôs analisar o comportamento de concretos mediante adições de escória de alto-forno e de resíduos de ardósia moídos. Foi avaliado o comportamento do concreto submetido a variações de percentual de adições de escória de alto-forno e ardósia

moídos. Foram realizadas análises das superfícies específicas utilizando o permeâmetro de Blaine, avaliou-se as propriedades do concreto em relação à resistência à compressão a partir de ensaios de ultrassonografia e módulo de elasticidade estático e dinâmico. Foi concluído que a ardósia adicionada à escória de alto-forno e ao cimento e aditivo polifuncional nas dosagens determinadas, promove melhoria na resistência do concreto e contribui de modo sustentável, pois fomenta o aproveitamento de pilhas de rejeito do material que até então seria descartado.

- O uso de resíduos de ardósia como adição, conforme Santos *et al.* (2013), foi aplicado na produção de concreto com função não estrutural, através da substituição de parte dos agregados por diferentes porcentagens de ardósia moída (5%, 10%, 15% e 50%) inseridas na mistura com cimento. Foi avaliado o desempenho do resíduo por meio de testes de resistência mecânica à compressão. Para o ensaio, o resíduo de ardósia usado, gerado nas etapas de extração e beneficiamento da rocha, passaram por tratamentos que consistiram na retirada de impurezas (suspensão do pó em água), peneiramento a úmido na peneira #400, decantação, sifonamento e secagem em estufa a 120° C por 24h e obteve como melhor resultado as amostras que possuíam a substituição com 15%, resultado que superou, inclusive, o corpo de prova de referência (sem nenhuma substituição), trazendo um indício de efeito pozolânico, mas por causa da heterogeneidade do resíduo nos locais de extração, sugere-se que os concretos gerados devam ser usados com função não estrutural.
- Uliana *et al.* (2015) estudaram o desempenho da lama do beneficiamento de rochas ornamentais (LBRO), que pode atuar como fíler em matrizes cimentícias substituindo o cimento quando em baixos teores de substituição (5%) pós-tratamento térmico e moagem como pozolanas em matrizes cimentícias como substituto do cimento e perceberam que o emprego desta aplicação é uma alternativa promissora e tem alto potencial para uso em materiais de construção. Apresentaram valores superiores nas resistências à compressão axial e módulo de elasticidade, mas destacaram que é necessário investir em técnicas mais adequadas de resfriamento brusco para obter material amorfo. O tratamento térmico foi realizado em mufla, à temperatura de até 1200° C em uma taxa de

10°C/min, permanecendo com temperatura por 2 horas e resfriando lentamente após este período conforme a inércia do forno.

- Frías *et al.* (2014) apresentam aspectos científicos e técnicos de misturas de matrizes de cimento contendo resíduos de ardósia, originados da província de Leão na Espanha, e propõe uma maneira possível para reutilização do resíduo gerado do processo de extração de ardósia, que habitualmente são descartados em aterros e geram problemas técnicos, econômicos sociais e ambientais. O estudo sugere a ativação térmica para a produção de um novo material cimentício para a produção de cimentos eco eficientes. Foram avaliadas as propriedades químicas, mineralógicas e pozolânicas dos resíduos ativados a 1000° C por 2 horas, bem como as principais propriedades dos cimentos, misturados com 10% e 20% de cinzas de ardósia. Os resultados obtidos indicam uma alta atividade pozolânica, sobretudo nas idades iniciais.
- Zipf *et al.* (2016) estudaram a eficiência de tratamentos simplificados para a reutilização de águas cinzas usando filtração de areia e também de resíduos de ardósia, ambos seguidos por filtros granulados de carvão ativado. O monitoramento do sistema feito por 28 semanas, usou como parâmetros a análise de pH, turbidez, cor aparente, demanda bioquímica de oxigênio (DBO) demanda química de oxigênio (DQO), surfactantes, coliformes totais e coliformes termotolerantes. Ambos os sistemas apresentaram boas eficiências na remoção de surfactantes. A análise não encontrou diferenças significativas entre as respostas dos dois sistemas, que atestam a fato de que o lixo de ardósia pode ser um substituto da areia.
- Santos *et al.* (2016) avaliou o uso de resíduo de ardósia como fíler em argamassas de revestimento de parede de teto alcançou resultados que indicam que a argamassa cuja adição de 20% de resíduos de ardósia obteve os melhores resultados dentre as porcentagens pesquisadas (0%, 10%, 20% e 30%). Este traço com 20% de resíduos de ardósia, foi classificado como de alta resistência à compressão e à aderência à tração, bom coeficiente de capilaridade e alta densidade e embora tenha apresentado baixa resistência à tração na flexão, sendo adequada ao uso na construção civil.



- Oliveira (2017) avaliou em seu projeto de doutorado a influência da adição de rejeitos de ardósia no comportamento da argamassa composta de mistura ternária de cimento Portland, ardósia finamente moída e escória de alto forno finamente moída, sem uso de aditivos dispersantes. Para isto, foram implementadas as etapas de ensaios de cominuição transformando brita de ardósia em pó, a caracterização física e química dos materiais constituintes da mistura ternária, a moldagem dos corpos de prova com a substituição parcial de cimento Portland em dosagens distintas, variando o rejeito de ardósia e escória de alto forno e para cada uma foram realizados ensaios avaliando a resistência a ruptura da interface pasta-adições minerais. Além disto, foram feitas análises microestruturais nos corpos de prova com melhor resistência a ruptura, aplicando fluorescência de Raio-X, difratometria de raio-X, determinação da área superficial de amostras analisadas pelo processo de área específica superficial (B.E.T.) e Microscopia eletrônica de varredura (MEV). O estudo conclusivo deste trabalho confirmou a possibilidade do emprego de resíduos de ardósia e escória de alto forno, micronizados como adição mineral na argamassa em substituição parcial do cimento Portland. A amostra com maior índice médio de resistência à compressão aos 28 dias, composta de 60% de cimento, 10% de ardósia e 30% de escória e com granulometria passante na peneira 0,075 mm atingiu 50,10 MPa enquanto a amostra de referência, apenas com cimento Portland chegou a 55,90 MPa.

### **3.4 Caracterização do resíduo**

#### *3.4.1 Densidade real*

DNER (1994) apresenta os procedimentos para o cálculo da densidade real, que em linhas gerais, se baseia na pesagem do picnômetro vazio (P1), também com o picnômetro com certa quantidade de amostra (P2) e com o picnômetro coberto com água mais a amostra (P3) e também o picnômetro cheio de água (P4), aquecendo posteriormente para a retirada de ar. O resultado é expresso em número adimensional, conforme equação 5.

$$Dt = \frac{P2 - P1}{(P4 - P1) - (P3 - P1)} \quad [5]$$

Onde:  $Dt$  = densidade real do solo;

$P1$  = Peso do picnômetro vazio e seco;

$P2$  = Peso do picnômetro mais amostra;

$P3$  = Peso do picnômetro mais amostra mais água;

$P4$  = Peso do picnômetro mais água.

### 3.4.2 B.E.T.

Uma medida absoluta da superfície específica pode ser obtida pelo método de adsorção de nitrogênio (B.E.T.). Segundo Dal Molin (2007), a metodologia de B.E.T. é muito usada na caracterização de superfície específica e porosidade de materiais porosos e/ou microporos como cerâmicas, argilas, solos, carvões, entre outros. O método B.E.T. se baseia na determinação de isotermas de adsorção de gás nitrogênio em baixas pressões e temperaturas, para mensurar a superfície interna de materiais sólidos. O método fornece o volume de poros e microporos, superfície específica, diâmetro máximo e médio dos poros, distribuição do tamanho dos poros e densidade real. Em geral, é necessária uma quantidade de 10 mg a 100 mg para a realização do ensaio.

O B.E.T., baseado nos estudos de Brunauer, Emmett e Teller é usado para medir a área superficial e a porosidade (OLIVEIRA, 2017; NEVILLE, 2016). Conforme Dal Molin (2007), a granulometria por difração a laser é um método de análise de distribuição de tamanho de partículas, usado para determinar a curva granulométrica de pós finos, como cimentos e cerâmicas. Esta técnica é pautada no princípio (difração Fraunöffer) de que, quanto menor o tamanho da partícula, maior o ângulo de difração de um feixe luminoso que atravessa uma população de partículas. Como a maioria das partículas não são perfeitamente esféricas, a estimativa do tamanho das partículas pode diferir do real, são usadas transformações matemáticas complexas (transformada de Fourier inversa) e calcula-se estatisticamente o tamanho das partículas.

### 3.4.3 Área específica

Conforme Teixeira *et al.* (2001), para a determinação da área específica de um sólido, em geral, é preciso determinar a quantidade de um adsorvato necessária para envolver uma monocamada na superfície de um adsorvente, portanto, é importante se conhecer a relação entre o gás e sólido no procedimento de adsorção, pois como via de regra os adsorvatos usados para esse fim são gases. Em linhas gerais, quando o sólido é submetido a um gás em um sistema hermético e sob temperatura constante, ele passa a adsorver o gás, acarretando em um aumento da massa deste sólido e também uma diminuição de pressão do gás. Ao longo do tempo, a massa do sólido e a pressão do gás tendem a estabilizar e ter um valor constante. Portanto quantidade de gás adsorvida pode ser obtida pelo decréscimo de pressão em virtude da aplicação das leis dos gases ou pela massa de gás adsorvida pelo sólido.

Teixeira *et al.* (2001) ainda cita que a criação de uma isoterma de adsorção é importante no sentido de se conseguir dados a respeito da área específica e da estrutura porosa de um dado sólido pelo fato de sua forma mostrar características do material de maneira mais evidente.

Conforme literatura disponível, são conhecidas diferentes formas de isotermas, variações de seis tipos principais, conforme Figura 6.

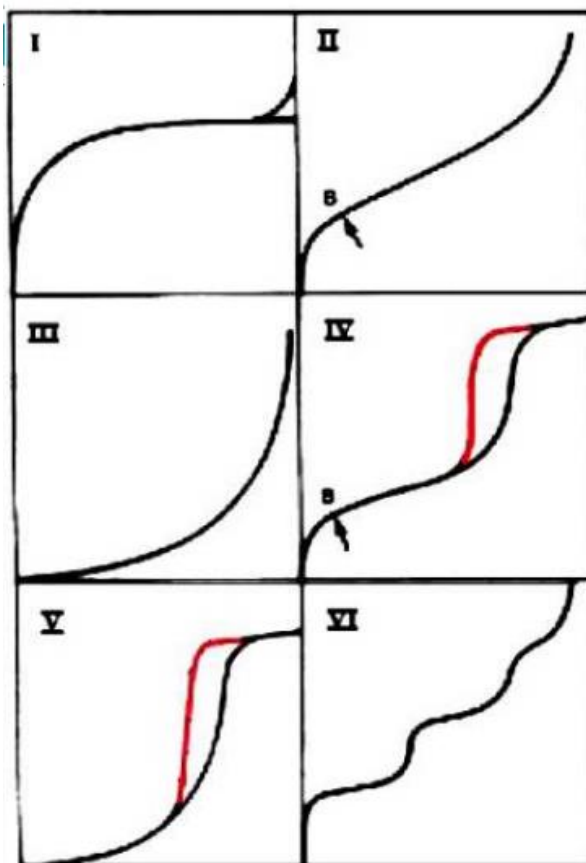


Figura 6 – Isotermas de adsorção conforme BRUNAUER (tipo I - V) e PIERCE (Tipo VI)  
 Fonte: Schons, Elenice<sup>6</sup> (2013)

É usual expressar a quantidade de gás adsorvida pelo seu volume  $V_a$  em condições padrões de temperatura e pressão ( $0^\circ\text{C}$  e 760 torr), e a pressão é expressa pela pressão relativa  $P/P_0$ , isto é, a relação entre a pressão de trabalho e a pressão de vapor do gás na temperatura utilizada (TEIXEIRA *et al.*, 2001).

O resultado da isoterma sofre da influência dos tamanho dos poros quando é realizada a adsorção a de acordo com o formato das curvas definidas, foi convencionada uma classificação em função do tamanho dos poros, conforme Greeg e Sing (1982) na Tabela 7.

---

<sup>6</sup> Disponível em: [https://cetm\\_engminas.catalao.ufg.br/up/596/o/fen\\_int\\_5.pdf](https://cetm_engminas.catalao.ufg.br/up/596/o/fen_int_5.pdf)

Tabela 7 – Classificação dos poros de acordo com seu diâmetro

<b>Terminologia</b>	<b>Diâmetro</b>
Microporos	< 20 Å (2 nm)
Mesoporos	Entre 20 e 500 Å ~ (2 e 50 nm)
Macroporos	>500 Å ~ (50nm)

Fonte: Greeg e Sing (1982)

Consoante ao que explica Dal Molin (2007), a porosimetria por intrusão de mercúrio, serve como metodologia experimental na determinação do volume total, tamanho médio e distribuição do tamanho dos poros, superfície específica, densidade e estrutura de sólidos não compreensíveis. Segundo o LMPT (2012), a porosimetria por injeção de mercúrio é uma técnica experimental para caracterizar diversos aspectos dos materiais porosos e pós. Proposta por Washburn (1921 *apud* LMPT, 2012), que sugeriu ser possível obter a distribuição de diâmetros de poros por meio de dados pressão-volume durante a penetração de um material poroso pelo mercúrio.

Foi aplicada por Henderson *et al.* (1940 *apud* LMPT, 2012) e vem se desenvolvendo a partir deste momento. Conforme o LMPT (2012) esta técnica é baseada no fato do mercúrio apresentar um comportamento de fluido não-molhante e por isto não penetra de maneira espontânea em pequenos furos ou fissuras dos materiais, sem que se aplique pressão sobre ele.

Com ação de vácuo sobre uma amostra de sólido poroso dotado de um capilar num recipiente preenchido com mercúrio, com o aumento da pressão sobre o líquido, o mesmo penetrará nos poros da amostra reduzindo seu nível no capilar. Registra-se a redução do nível de mercúrio no capilar em conjunto com a pressão aplicada e uma curva porosimétrica é obtida informando o volume de poros do material que foi penetrado pelo mercúrio a uma dada pressão (LMPT, 2012).

#### 3.4.4 Composição Química:

O entendimento das propriedades dos materiais é de modo geral, é feito por meio da análise de sua estrutura e fatores que influenciam seu desempenho. Neste sentido, ter a visão microestrutural do material é essencial para compreender as interações existentes perante o contexto entre microestrutura-defeitos-propriedades e isto auxilia identificar as propriedades dos materiais quando estas relações são determinadas. Em relação a isto, diversas técnicas são aplicadas em caráter microestrutural (DAL MOLIN, 2007).

A análise química está associada a técnicas com propósito de conhecer a composição de uma amostra, de forma quantitativa e qualitativa, por meios químicos e físicos. Ela pode ser realizada da forma clássica, por meio de uma abordagem estequiométrica, onde sua composição pode ser determinada por gravimetria, volumetria, fotometria. Apesar de ser um método preciso, sua desvantagem está relacionada com o tempo despendido.

Outra forma para identificar os compostos, é através da espectroscopia e Dal Molin (2007) cita algumas variantes como, a espectroscopia de infravermelho, que é capaz de identificar um composto, determinar a composição das misturas, monitorar as reações das misturas e ajudar na dedução da estrutura molecular. A espectroscopia Raman é usada para determinar estruturas moleculares e as composições dos materiais. Ela, assim como a de infravermelho, fornece as frequências características de diversos grupos funcionais, porém cada método possui sua faixa específica, sendo que, algumas frequências que podem ser observadas em um, não serão no outro.

A espectroscopia de absorção atômica, é a técnica de elemento único para a análise de traços de metal de amostras farmacêuticas, metalúrgicas, biológicas e atmosféricas e é pautada na medida da radiação absorvida pelos átomos em estado fundamental de uma chama, pois conforme Harris e Bertolucci (1978 *apud* DAL MOLIN, 2007), parte da premissa que determina que os átomos livres em um

estado estável podem absorver luz a um certo comprimento de onda e esta absorção de luz é intrínseca a cada elemento.

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear, permite determinar as propriedades de uma substância por meio da correlação da energia absorvida e a frequência, na faixa de mega-hertz (MHz) do espectro eletromagnético, através das transições entre níveis de energia rotacionais dos átomos ou íons presentes na amostra, sob influência de um campo magnético e irradiação de ondas de rádio. (SILVA, MENEZES E TAVARES, 1996; SIBILIA *et al.*, 1988 *apud* DAL MOLIN, 2007)

Em linhas gerais, a espectrometria de fluorescência de raio-X (FRX) é um método analítico multi-elementar, em grande parte, não-destrutivo, que permite identificar elementos presentes em amostras, bem como obter a concentração de cada um, ou seja, dados qualitativos da composição elementar do material desejado (OLIVEIRA, 2017).

A análise da radiação fluorescente pode ser feita de duas formas: Separando os comprimentos de onda da radiação ou por classificação das energias dos fótons. (GERWINSKI e GOETZ, 1987, OLIVEIRA, E.<sup>7</sup>, 2011 *apud* OLIVEIRA, 2017)

Dal Molin (2007) menciona que a espectroscopia por fluorescência de raios X está pautada no conceito do átomo sendo bombardeado com raios X em um tubo sob alta voltagem, sendo que alguns de seus elétrons são ejetados pela energia do fóton e com isto ocorre a transição de elétrons entre os orbitais, onde um fóton pode ser emitido e esta luz fluorescente é denominada raio-X característico da amostra que é a diferença de energia entre os orbitais ocupados pelo elétron em transição.

---

<sup>7</sup> OLIVEIRA, Edgar Adrian de. *Confiabilidade metrológica na determinação de espécies químicas em materiais siderúrgicos por espectrometria de fluorescência de raios-X*. Orientadores: Mauricio Nogueira Frota, Ricardo Queiroz Aucelio, Alessandra Licursi Maia Cerqueira da Cunha. 2011. 115 f. Dissertação (Mestrado em Metrologia para a Qualidade e Inovação). Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro, 2011.

Esta diferença de energia é característica intrínseca de cada elemento, de modo que determinando a energia do fóton emitido, é possível determinar a identidade do elemento.

Oliveira (2017) utilizou em sua pesquisa a FRX para identificar os óxidos ou elementos químicos presentes nas amostras das argamassas e quantificar seus teores em cada amostra (semi-quantitativo). Segundo Neville, (1982 *apud* ISAIA, 2007), as pozolanas são constituídas sobretudo por SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e anidrito sulfídrico (SO<sub>3</sub>) e técnicas como a fluorescência de raios-X e a termogravimetria (TG) usadas para determinação da composição química. A proporção de anidrito sulfídrico deve ser menor ou igual a 5% para evitar expansão pela formação de etringitas já no período inicial de hidratação.

#### 3.4.5 Composição Mineralógica:

Segundo Cullity<sup>8</sup> (1987 *apud* GOBBO, 2003) a difração de raio-X (DRX) representa o fenômeno de interação entre o feixe de raios-x que incide e os elétrons dos átomos de um material, isto é, a técnica consiste na incidência da radiação na amostra e na detecção dos fótons difratados. Após sua incidência, o fóton altera sua trajetória, embora tenha a mesma fase e energia quando incidido, de tal modo que a onda eletromagnética é instantaneamente absorvida pelo elétron e reemitida.

Segundo Gobbo (2003), partindo da existência de dois ou mais planos de uma estrutura cristalina, a difração de raios-X ocorrerá pela diferença da trajetória percorrida pelos raios-X e o comprimento de onda da radiação incidente, fenômeno que satisfaz a Lei de Bragg (equação 6), em que um feixe monocromático de determinado comprimento de onda incide sobre um cristal a um determinado ângulo (Figura 7), denominado ângulo de Bragg, de onde se tem:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad [6]$$

---

<sup>8</sup> CULLITY, B. D. (1978) Elements of X-ray diffraction. 2 ed. Addison Wesley Publishing Co., Inc, New York, 555p.



Onde:  $\theta$  = ângulo medido entre feixe incidente (ângulo de Bragg)

$d$  = distância entre os planos de átomos

$\lambda$  = comprimento de onda

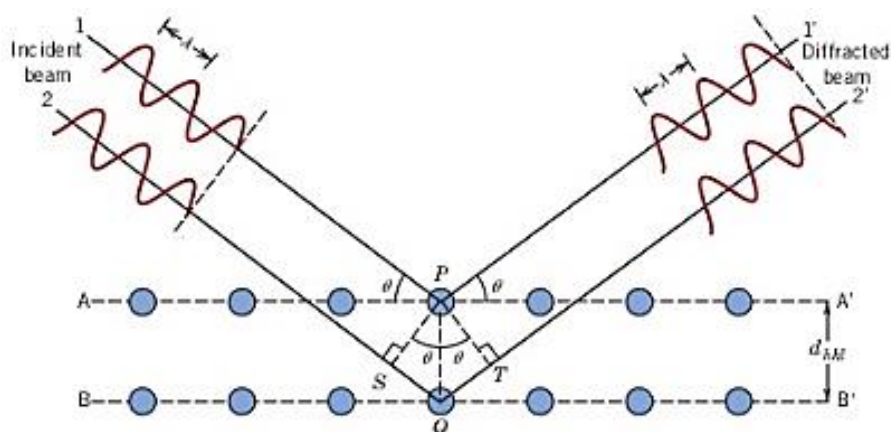


Figura 7 – Fenômeno da difração de raio-x (Lei de Bragg)

Fonte: Maliska A.<sup>9</sup> (2011)

De acordo com Albers *et al.* (2002) a técnica de difração de raios-X, além de ser amplamente utilizada para determinação de fases cristalinas em materiais cerâmicos, é a mais indicada para este fim. Em argilas, devido a grande quantidade de quartzo e seu alto grau de orientação, dificultam a identificação e caracterização das demais fases.

Segundo Dal Molin (2007), é usada para informar sobre a estrutura, composição e estado de materiais policristalinos. Apesar de se obter os elementos químicos presentes na amostra, a análise química não fornece como eles são ligados, sendo insuficiente para identificar fases polimórficas. Gobbo (2003) explica que o método Rietveld, tem como base a simulação de todo o difratograma, ao contrário de outros métodos que se baseiam na intensidade dos picos característicos de fases. Este procedimento permite refinar os parâmetros geométricos das fases presentes, os métodos precedentes e também considera características cristalográficas.

---

<sup>9</sup> Maliska, Ana (2011) EMC 5732 Estrutura Cristalina de Sólidos – UFSC  
Disponível em: <<https://www.slideshare.net/daphiny/intro-estrutura-cristalina>>

### 3.4.6 MEV (Microscópio eletrônico de varredura)

Segundo Dedavid *et al.* (2007) um microscópio eletrônico de varredura (Figura 8) consiste em um aparelho que utiliza um feixe de elétrons no lugar de fótons utilizados em um microscópio óptico convencional, o que permite solucionar o problema de resolução relacionado com a fonte de luz branca.

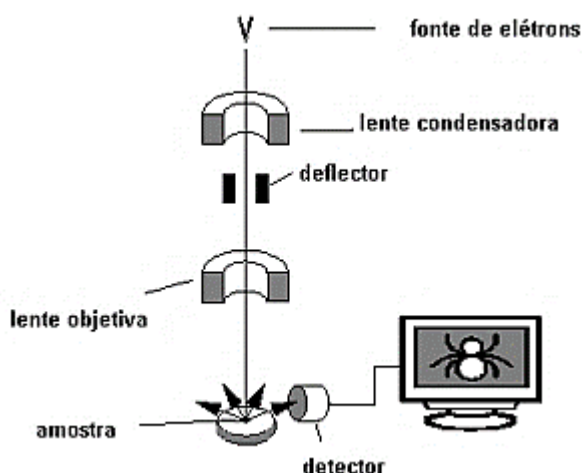


Figura 8 – Desenho esquemático do microscópio eletrônico de varredura  
Fonte: (DEDAVID , GOMES e MACHADO, 2007)

O MEV é a análise microestrutural através de imagens de corpos de prova selecionados. Oliveira (2017) empregou a microscopia eletrônica na caracterização morfológica e no estudo de composição elementar. Foram separadas amostras de fragmento dos Corpos de prova (CPs) padrões das misturas, em seguida foram preparados em uma seção polida de cada amostra e metalizados para análise microestrutural por meio de imagem.

### 3.4.7 Análise Térmica

Conforme o Comitê de nomenclatura da confederação Internacional de Análises Térmicas, ICTAC e adotada pela União internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) e segundo pela Sociedade Americana de Testes de materiais (ASTM), a análise térmica (AT) abrange o estudo da relação entre uma propriedade

da amostra e sua temperatura à medida que a amostra é aquecida ou resfriada de maneira controlada (ICTAC 2014; ARÉVALO *et al*, 2017).

Segundo CETEM (2010) as técnicas mais usadas pela mineralogia aplicada, são as análises termodiferencial e a termogravimétrica.

### **Análise Termogravimétrica (TGA)**

Conforme Reed<sup>10</sup> (1988 *apud* PALHARES, 2017), o procedimento em linhas gerais envolve os três elementos: (1) A balança: Uma dada amostra é colocada em uma balança, com seu peso controlado durante o processo de mudança de temperatura controlados, ou em condições isotérmicas. (2) O Forno: A termobalança fornece as curvas de variação de peso em função do tempo ou da temperatura, através de um processo sucessivo e (3) O Registrador: A interpretação dos resultados é realizada pela análise da curva gerada pelos pontos da variação da massa versus temperatura, ou tempo, e pela observação dos patamares e depressões, comparados com amostras de referência.

### **Análise Térmica Diferencial (DTA)**

Conforme Ionashiro (2005), a técnica de análise térmica diferencial (DTA) se resume em um forno aquecido eletricamente com suporte de duas câmaras similares. Em cada uma delas, se coloca a junção de um termopar. Em uma célula se coloca a amostra e na outra o material referência, com capacidade térmica similar à amostra, então os dois materiais são aquecidos linearmente e mensura de maneira contínua a diferença de temperatura entre ambos (amostra, objeto de estudo e o material referência termicamente inerte) em função da temperatura do forno ou do tempo. Conforme CETEM (2010), na análise termodiferencial, as diferenças de temperatura entre uma amostra desejada e um padrão composto de um material referência inerte, enquanto estes dois materiais são submetidos a

---

<sup>10</sup> REED, J.S. Introduction to the Principles of Ceramic Processing. New York: Wiley-Interscience, 1988.

regimes iguais de mudança de temperatura, podem apresentar efeitos de natureza endotérmica, que envolvem mudança de fase, desidratação, decomposição e inversão de cristalinidade, ou podem ser exotérmicas, que são atribuídas aos processos de oxidação, recristalização ou colapso de estruturas defeituosas.

## 4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Este capítulo contempla a apresentação dos materiais e procedimentos utilizados com intuito de realizar a pesquisa. Em linhas gerais, a amostra coletada de resíduo de ardósia foi caracterizada por métodos físicos e químicos, em seguida, foi beneficiada, através de processos de moagem e calcinação e caracterizada novamente com foco na atividade pozolânica.

### 4.1 Materiais

Para esta pesquisa, foram realizados ensaios nos resíduos de ardósia coletados no pátio de uma empresa (Figura 9), situada na cidade de Papagaios/MG (Figura 10). Inicialmente a ardósia foi coletada em 4 situações diferentes (Figura 11) e consiste em: brita 0, muito difundida na construção, sobretudo em lajes de concreto; brita 1, utilizada em fundações, enchimento de cavas; aparas de ardósia, usadas para fazer blocos, bloquetes; pó fino, usado quando se quer obter um acabamento mais fino em blocos. O material recolhido foi recolhido de forma aleatória e sem especificações adicionais, a partir de pilhas de aparas, britas e pós dispostos no pátio da empresa.



(a) *Figura 9 – (a) Pátio da empresa com pilhas de resíduos de ardósia. Foto: Autor;*  
(b) *Coleta de material para caracterização – Papagaios/MG. Foto: Leonardo Fuscaldi (2017)*

Após a pré-seleção do material, foi decidido fazer o estudo apenas com o material mais fino, por ser mais viável, evitando a utilização de outros equipamentos, como britadores.



## 4.2 Ensaios Preliminares

Os ensaios foram realizados nos laboratórios Escola de Engenharia da UFMG, SGS Geosol e Phoster.

### 4.2.1 Massa específica unitária

Conforme Ribeiro *et al.* (2011) a massa unitária é a relação entre a massa dos sólidos e seu volume, incluindo os vazios, sob condições de compactação determinadas, prescritas pela NM 45 (2006). Após secagem em estufa, onde se manteve por 24h ( $105 \pm 5^\circ\text{C}$ ), a amostra foi colocada no recipiente (caixote) de volume conhecido (5 litros), onde foi aferida sua massa e os resultados foram registrados (Figura 12).



Figura 12 – Preparação para medir a massa unitária. Fotos: Autor (2017)

Pode-se calcular a massa unitária com a equação 7:

$$\gamma_a = \frac{M_s}{V_a} \quad [7]$$

Onde:  $\gamma_a$  = massa unitária expressa em kg/dm<sup>3</sup>;

$M_s$  = massa seca = ( $M_{\text{massa + recipiente}} - M_{\text{recipiente}}$ ) em kg;

$V_a$  = Volume aparente = Volume do recipiente.

#### 4.2.2 Ensaio de massa específica real

Conforme ABNT NBR 9776 (1987) e ABNT NBR NM 52 (2009), a determinação da massa específica de agregados miúdos por meio do frasco de Chapman, após secagem em estufa, onde se manteve por 24h ( $105 \pm 5^\circ\text{C}$ ), a amostra foi submetida ao ensaio de Chapman (Figura 13), onde a água é introduzida no frasco até a marca de 200 cm<sup>3</sup> e em seguida, colocadas 500 g da amostra de resíduo. A água e a amostra então foram devidamente agitadas para eliminação de bolhas de ar. Após o procedimento foi registrada a leitura.

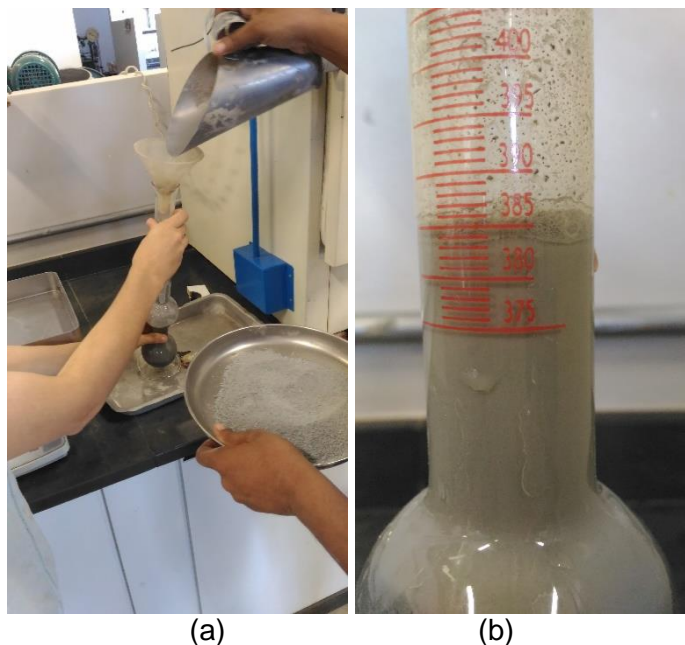


Figura 13 – Procedimento do ensaio de Chapman. ABNT 9776 (1987)  
Fotos: Autor (2017)

Pode-se calcular a massa específica do agregado miúdo mediante Equação 8.

$$\gamma = \frac{500\text{g}}{L - 200\text{ml}} \quad [8]$$

Onde:  $\gamma$  = massa específica do agregado miúdo; deve ser expressa em g/cm<sup>3</sup>;

$L$  = leitura do frasco (volume ocupado pelo conjunto água-agregado miúdo).



### 4.2.3 Ensaio de peneiramento

Após a amostra estudada passar pelo período de 24h no processo de secagem em estufa com temperatura mantida em  $105 \pm 5^\circ\text{C}$ , 200 g desta amostra foi separada e submetida ao peneiramento em peneira #200 (0,075 mm) em um período de 10 minutos utilizando de agitação manual do operador. Ao fim do período a amostra passante foi registrada. Destaca-se que não foi usado o peneiramento elétrico pois existem espaços entre o encaixe das peneiras, o que faria com que muito material fosse perdido. Portanto, foi usado o método de peneiramento manual.

Após o ensaio de peneiramento, foi percebido que o volume de amostra passante era inferior a 15%, inviabilizando a utilização do material no estado em que se encontra. Constatou-se a necessidade de se trabalhar com o material moído, pois além de poder ter um material mais fino, se tem um melhor controle da granulometria, ou seja, uma material mais homogêneo, pois por se tratar de um resíduo coletado no pátio de fábrica, é necessário se considerar a aleatoriedade das propriedades granulométricas da amostra.

### 4.3 Etapas da pesquisa

O intuito do trabalho é estudar o beneficiamento do resíduo de ardósia oriundo da pilha de rejeito da empresa PEVEX, na região de Papagaios/MG. Para isto o material foi coletado e passou por um processo de beneficiamento (moagem e calcinação) do material. A partir disto, foram feitos ensaios de caracterização apresentados no esquema da Tabela 8 e Figura 14. Antes de ser realizado o tratamento mecânico, o material foi levado a uma estufa para retirada de umidade. Com base na literatura de trabalhos anteriores (MELO, 2016), o material foi mantido por 24 horas a uma temperatura de  $105 \pm 5^\circ\text{C}$  e depois conduzidos para a realização dos ensaios de caracterização. A caracterização do material “*in natura*”, abrange a composição química, mineralógica, análise térmica e caracterização física, sendo realizadas análises físicas antes e depois da moagem.

Tabela 8- Principais ensaios realizados no trabalho

MÉTODOS	CARACTERIZAÇÃO	ENSAIO	DETALHES	NORMA / MÉTODO	LOCAL DO ENSAIO
Coleta de resíduo Secagem	- -			ABNT NBR 10007 (2004) Secagem em estufa	UFMG
Beneficiamento	Tratamento Térmico	Calcinação	3 Temperaturas: 500, 750, e 1000° C	Mufla elétrica	CPS
	Tratamento Mecânico	Moagem	Peneira #200	Moinho de Bolas	
	Tamanho das partículas	Granulometria laser	Equipamento Cilas 1190 líquido		Phosther
	Área específica	Adsorção de nitrogênio - B.E.T.	Adsorção área superficial e na desorção a porosidade	B.E.T.	UFMG e CPS
	Porosimetria				UFMG
	Análise microestrutural	MEV			Laboratório Phosther
	Massa específica real			ABNT NBR 23 (2001)	CPS
	Massa unitária			ABNT NBR NM 45 (2006)	CPS
	Composição química	Análise Química fluorescência		FRX	GeoSol
Composição mineralógica	Difração de raios-X		DRX	DEMIN/UFMG	
Análise térmica	Termogravimetria				
Avaliação de pozolanicidade	Análise Térmica	TGA, DTA			Departamento Química/UFMG
	Avaliação Atividade Pozolânica	Chapelle Modificado		ABNT NBR 15895 (2010) NBR 5752 (2014)	UFMG CPS
Adicionais	Resistência à compressão			DEMETER e ABNTNBR 5752 (2014)	CPS / UFMG
	Análises térmicas	Termogravimetria			Laboratório Phosther e Química UFMG
	Análise microestrutural	Microscopia (MEV)		MEV	Laboratório Phosther

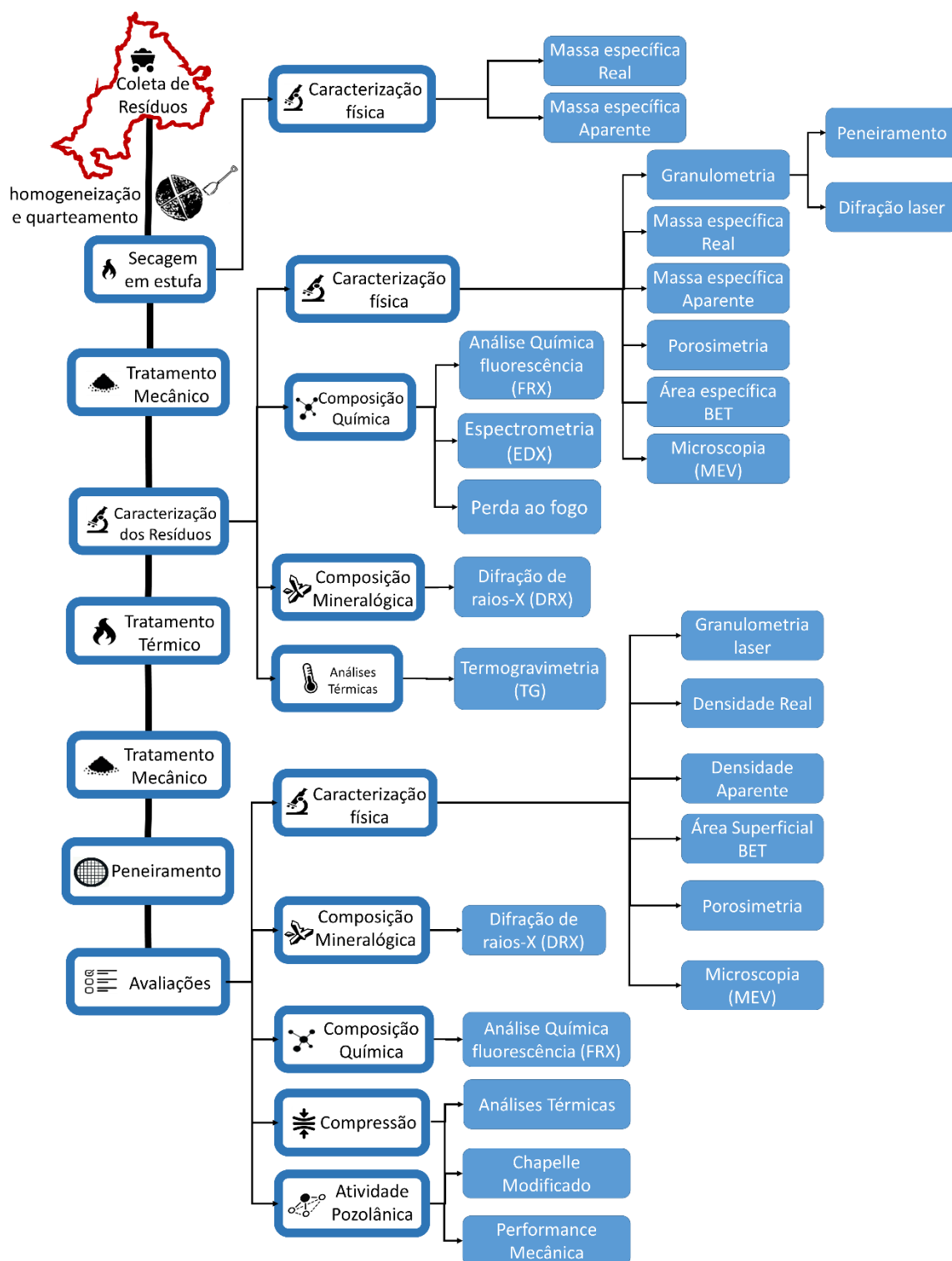


Figura 14 – Fluxograma elaborado para os ensaios da pesquisa. Fonte: Autor (2018)

O procedimento do tratamento mecânico, envolve a cominuição do material em um moinho de bolas e em seguida realizando o peneiramento para ajuste granulométrico. O material passou por um processo de moagem, utilizando o

equipamento moinho de bolas com motor da marca GROSCHOPP Germany, com as especificações: Nr 8330766, Wk 0167004, 1~Mot RPM 90-60, IP 23, 110/220 V, 1,6/0,8 A, 70W, 50Hz, conforme Figura 15 (b):



Figura 15 – (a) Bolas de ferro usadas como corpo moedor; (b) Especificações do equipamento; (c) Moinho de bolas em funcionamento - Fotos: Autor (2017)

Em relação ao custo de cominuição de material para ajuste de granulometria, de 0,075 mm para 0,044 mm para as partículas de ardósia, acarreta em um aumento de custo final. Oliveira (2017) cita que a preparação do material com 0,075 mm possui custo próximo de R\$ 50,00/tonelada, enquanto o custo de moagem do material para maior percentual passante na peneira 0,044 mm tem um custo equivalente a R\$ 400,00/tonelada, logo, a princípio, para este trabalho foi procurado usar apenas o material passante na peneira 0,075 mm, não preocupando que ela tivesse passado na peneira 0,044 mm, porém após os ensaios sem sucesso em ativar o material, foi realizada a cominuição do resíduo e o material foi submetido a novos ensaios.

Após a moagem do material, foi realizado um processo de peneiramento e depois as amostras foram submetidas ao tratamento térmico em uma mufla, o qual foram expostas a distintas temperaturas (500° C, 750° C e 1000° C) com taxa de 10°C/min e mantendo-se constante por um período de 2 horas e 5 horas. As muflas são da Empresa Fornos Lavoisier MOD 402 D, 220 Volts, 3960 Watts, com capacidade para 1200° C (Figura 16). Após a retirada da mufla, as amostras são armazenadas no laboratório em local aberto para seu resfriamento em temperatura ambiente.

Para o procedimento de calcinação, a mufla foi ligada e se chegou à temperatura desejada, a amostra foi exposta aos períodos de permanência determinados acima. Esses valores foram presumidos, segundo análise de literatura para trabalhos

anteriores, como trabalhos de Uliana (2014) e Oliveira (2017), que foram usados tratamento térmico e buscou-se por valores aproximadamente similares.



Figura 16 – Muflas utilizadas para o beneficiamento térmico da amostra.  
Foto: Autor (2017)

Após a calcinação a ardósia sofreu um processo de aglomeração e foi necessário novamente a utilização do moinho. (Figura 17).



(a)



(b)

Figura 17 – Amostras de resíduo de ardósia: (a) Resíduo "*In natura*" moído (esq.) e resíduo calcinado a 1000° C por 5 horas (dir.); (b) Resíduos de ardósia calcinados a 500° C, 750° C e 1000° C por 2 horas e por 5 horas, moídos. Fonte: Autor (2017)

Na primeira tentativa de moagem, após a calcinação, o material foi submetido ao equipamento por quatro minutos, nas próximas tentativas, o material foi exposto por um período maior, que variou de 30 minutos a uma hora, para se ter uma fragmentação maior.

Conforme Uliana *et al.* (2015) que estudaram lama do beneficiamento de rochas ornamentais, pós-tratamento térmico e moagem como pozolanas em matrizes cimentícias e perceberam que o emprego desta aplicação é uma alternativa promissora e tem alto potencial para uso em materiais de construção, e após a aplicação de tratamento térmico ao LBRO, pode produzir uma pozolana, mas que para melhores resultados foi sugerido o desenvolvimento de novas pesquisas para técnicas adequadas para resfriamento brusco, que resultem em material predominantemente amorfo.

Além das amostras moídas “*in natura*” e calcinadas nas temperaturas de 500° C, 750° C e 1000° C, foi realizado outro procedimento, que após a amostra ser moída e calcinada a uma temperatura de 1000° C por 2 horas, ela seria resfriada utilizando um processo de choque térmico, ou resfriamento brusco, em que um cadinho com a amostra seria resfriado em um recipiente com gelo. Para este ensaio foi confeccionado um cadinho personalizado de ferro fundido com tampa e um braço suporte. O cadinho possui medidas externas de 10 cm de diâmetro e 13 cm de altura (Figura 18).



Figura 18 – Cadinho confeccionado para o experimento de resfriamento brusco.  
Fonte: Autor (2017)

Para a realização do procedimento, foi disposto um recipiente com uma base refratária para o recipiente não sofrer nenhum dano (Figura 18). Dentro dele foi colocada água até a altura aproximadamente de metade do cadinho e adicionado 2,5 Kg de gelo, com isto a temperatura chegou a 14,9° C e após tirar o cadinho da mufla a uma temperatura de 1000° C foi colocado diretamente dentro do recipiente onde ocorreu o resfriamento brusco e continuou lá até a estabilização com a temperatura ambiente.



Figura 19 – Processo de resfriamento brusco. Fonte: Autor (2017)

Percebeu-se que após a retirada do material, a amostra estava fundida (torrão), ou seja, alcançou uma pequena coesão que necessitou ser macerada com um pilão de louça e levada ao moinho de panelas onde permaneceu por 4 minutos para retornar ao estado de pó. Além disto, ela apresentou regiões com diferentes colorações, uma com coloração escura, pertencente a região periférica, ou seja, mais próxima da parede do cadinho e outra região com coloração clara, oriunda da região interna, sem contato com a parede do cadinho, conforme Figura 20.

Após limpeza do material para remoção de detritos ocasionados no processo de resfriamento, a amostra foi separada entre a parte clara e a parte escura e foram levadas para análises em laboratório.

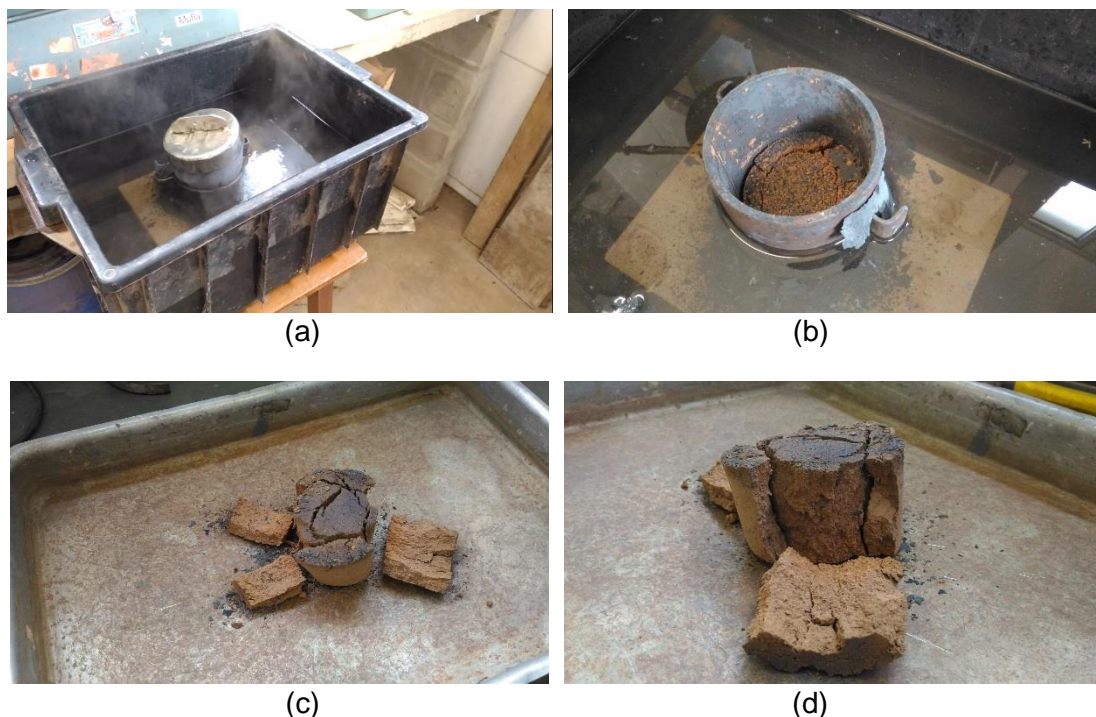


Figura 20 – (a e b) Material durante estabilização da temperatura após resfriamento brusco (c e d) Retirada do material do cadinho. Fonte: Autor (2017)

Após os procedimentos de preparação da amostra, todas foram separadas em sacos plásticos e etiquetadas para serem enviadas aos ensaios relacionados. Para a detecção de umidade foi utilizado o equipamento: OHAUS modelo: MB25 10/2014 mín: 0,1g máx: 110g – por Toledo do Brasil (Figura 21).



Figura 21 – Medidor de umidade. Fonte: Autor (2017)



As amostras foram encaminhadas para análise granulométrica e análise química, com o intuito de comparação entre as amostras “*in natura*” e calcinada de modo a identificar as possíveis mudanças de fase dos materiais com o processo de ativação térmica e mecânica. Foram avaliadas:

- Peneiramento da amostra: tempo e porcentagem retida nas peneiras 75 e 45 micras.
- A difração a laser realizada no laboratório Phosther, no Equipamento analisador de tamanho de partículas modelo CILAS Particle Size Analyzer 1190 L/D – Líquido/Seco (Figura 22). Foi realizado em modo úmido utilizando água deionizada Milli-Q, com tempo de ultrassom de 60 minutos e Obscuração 10. A obscuração é um parâmetro relacionado a quantidade de amostra que se usa, ou seja, a amostra é colocada de acordo com o grau de obscuração atingido.



Figura 22 – Equipamento CILAS 1190. Fonte: Autor (2017)

#### a) Massa específica Real

Para aferir a massa específica real, ou seja, a massa da unidade de volume, sem contabilizar os vazios entre os grãos, foram utilizados os picnômetros, conforme Figura 23:



Figura 23 – Cálculo da densidade real (Ensaio Picnômetro) – DNER-ME 093/94 (1994)  
Fonte: Autor (2017)

Conforme já citado, os cálculos são realizados a partir da equação 5.

#### b) Massa específica Aparente

Para medir da Massa específica aparente, foi utilizado o equipamento Bulk Density Haver (Figura 24). Os ensaios foram realizados no laboratório do Centro de Produção Sustentável em Pedro Leopoldo/MG, sob responsabilidade do Técnico de laboratório Cléber Eustáquio que auxiliou na condução das atividades.



(a) (b)  
Figura 24 – Equipamento Bulk Density Haver. Fonte: Autor (2017)

#### c) BET

O ensaio foi realizado em um aparelho *NOVA 1200e Surface Area & Pore Size Analyzer – Quantachrome Instruments* (Figura 25) com atmosfera de nitrogênio. Realizou-se análises para determinar a área superfície das amostras “*In natura*” e de amostras moídas por um períodos de 4 minutos e calcinadas por 5 horas. Após este ensaio um novo material foi moído com tempos de permanência maiores (de 30 min. a 1 hora) e foram realizados novos ensaios.



Figura 25 – Equipamento NOVA 1200e Surface Area & Pore Size Analyzer – Quantachrome Instruments. Fonte: Autor (2017)

d) MEV (microscópio eletrônico de varredura)

As imagens foram obtidas com aparelho TESCAN VEJA 3 XMU – MEV (Figura 26), realizado no laboratório Phosther de Santa Luzia/MG. As escalas utilizadas variam de 2 $\mu$ m a 20 $\mu$ m.



Figura 26 – Equipamento de microscopia eletrônica de varredura  
Fonte: Autor (2017)

Com este equipamento, em função da temperatura exposta, pode-se verificar se a morfologia das partículas mudou e se pode haver mudança no potencial do mineral beneficiado.

Foi usada a seguinte configuração do Equipamento:

- Detector SE – elétron secundário
- Energia utilizada no equipamento: 20kV
- Distância da amostra - WD: Distância de trabalho

#### e) Composição Mineralógica

Por meio da difratometria de Raios X (DRX), foi realizada a caracterização das fases cristalinas / quantificação de fases pelo método Rietveld. Foi realizado no laboratório da Escola de Engenharia no departamento de Engenharia de Minas a Difratometria de Raios X (DRX), para caracterização das fases cristalinas das amostras. As amostras do resíduo de ardósia foram submetidas a análises semi-quantitativas por difratometria de Raio-X (DRX) pelo difratômetro da PANalytical Empyrean (Figura 27). O modo de análise é pautado na comparação de valores das distâncias interplanares e das intensidades de picos nos difratogramas das amostras avaliadas e uma amostra de referência (resultados detalhados no ANEXO A).

A configuração do equipamento para o ensaio foi feita com os seguintes parâmetros:

- Ângulo  $2\theta$ : de 3 a  $90^\circ$ ;
- Variação de  $0,06^\circ$  a cada 3s;
- Tensão: 40 kv;
- Corrente: 40 mA.



Figura 27 - Difratômetro da PANalytical Empyrean  
Fonte: Autor (2017)

Segundo os relatórios apresentados com os resultados do ensaio, a quantificação de fases pelo método Rietveld é um método matemático que faz uso da difração de raios X para conseguir refinamento de célula unitária, refinamento de estrutura

cristalina e análise quantitativa de fases. O software utilizado pelo método de Rietveld foi o HighScore Plus.

#### f) Composição Química

A análise química foi realizada no Laboratório SGS – GEOSOL – Laboratórios LTDA em Vespasiano/MG, onde foram realizadas as análises de óxidos totais por fusão com tetraborato de lítio e leitura por XRF - fluorescência de raios X (semi-quantitativa). Foram enviadas duas amostras de aproximadamente 30 gramas, contendo resíduos de ardósia moída “*in natura*” e ardósia moída e calcinada por 1000° C por 5 horas.

A análise química por difração de Raio-x foi realizada no laboratório Phosther. É uma análise semi-quantitativa realizada a vácuo. Para isto foi usado o aparelho Ray ny EDX-720 Energy dispersive X-Ray Spectrometer da Shimadzu (Figura 28).

Este equipamento gera uma análise semi-quantitativa pois não tem curva de calibração, ou seja, ele dá um indício dos elementos presentes, entretanto, não quer dizer que esse valor é real, mas sim é comparativo.

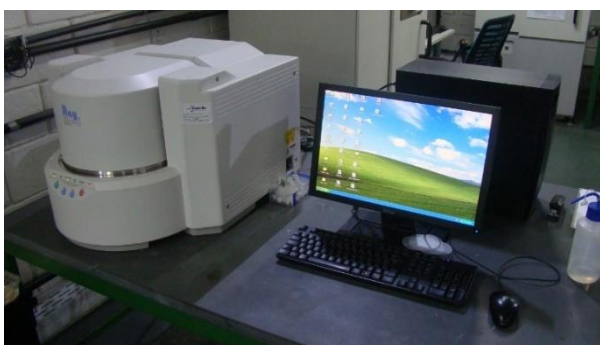


Figura 28 – Aparelho Ray ny EDX-720 Energy dispersive X-Ray Spectrometer da Shimadzu. Fonte: Autor

Conforme configurações do equipamento, os elementos que são varridos na tabela periódica compreendem a seguinte faixa: Do Sódio ao Escândio (Na-Sc) com 15 kV de energia utilizada e do Titânio ao Urânio (Ti-U), com 50 kV de energia utilizada, ou seja, se houver elementos fora desta faixa, eles não serão lidos, transforma os elementos em 0, faz balanço de massa. Porém não é um problema do equipamento

propriamente, e sim uma limitação da própria técnica utilizada e quando se cita que foi usado EDX, já é pressuposto isto, é uma limitação da técnica.

#### g) Análise Térmica

Para a análise térmica, foram feitas corpos de prova de cimento com resíduo em diferentes situações e após 30 dias em uma câmara úmida, os corpos foram retirados e rompidos. O resíduo de cada um tipo desses corpos de prova foram finamente moídos e usados para as análises. Foram feitos corpos de prova cilíndricos de 2 x 4cm, com: (1) Somente cimento (referência); (2) 70% Cimento + 30% Resíduo "*in natura*" (3) 70% Cimento + 30% Resíduo calcinado à 1000° C mantido por 2 horas e resfriamento lento e (4) 70% Cimento + 30% Resíduo calcinado à 1000° C mantido por 2 horas e resfriamento brusco.

Para a realização do experimento de análises térmicas foi utilizado o aparelho Shimadzu DTG-60H.

Foram considerado os parâmetros: temperatura inicial de 30° C, aquecimento de 10° C/min até 1000°C e atmosfera de gás Nitrogênio (20 ml/min).

#### Avaliação de atividade pozolânica

Para a análise da atividade pozolânica nas amostras foi realizado o método de Chapelle modificado, ABNT NBR 15895 (2010). Para este ensaio, a princípio foi utilizada o resíduo de ardósia calcinada a 1000° C e confinada por 5 horas. Além da ardósia foram feitos também testes em uma amostra em branco, Sílica ativa (SA), Metacaulim e Cinza de casca de arroz (CCA), conforme Figura 29 (a) e (b).

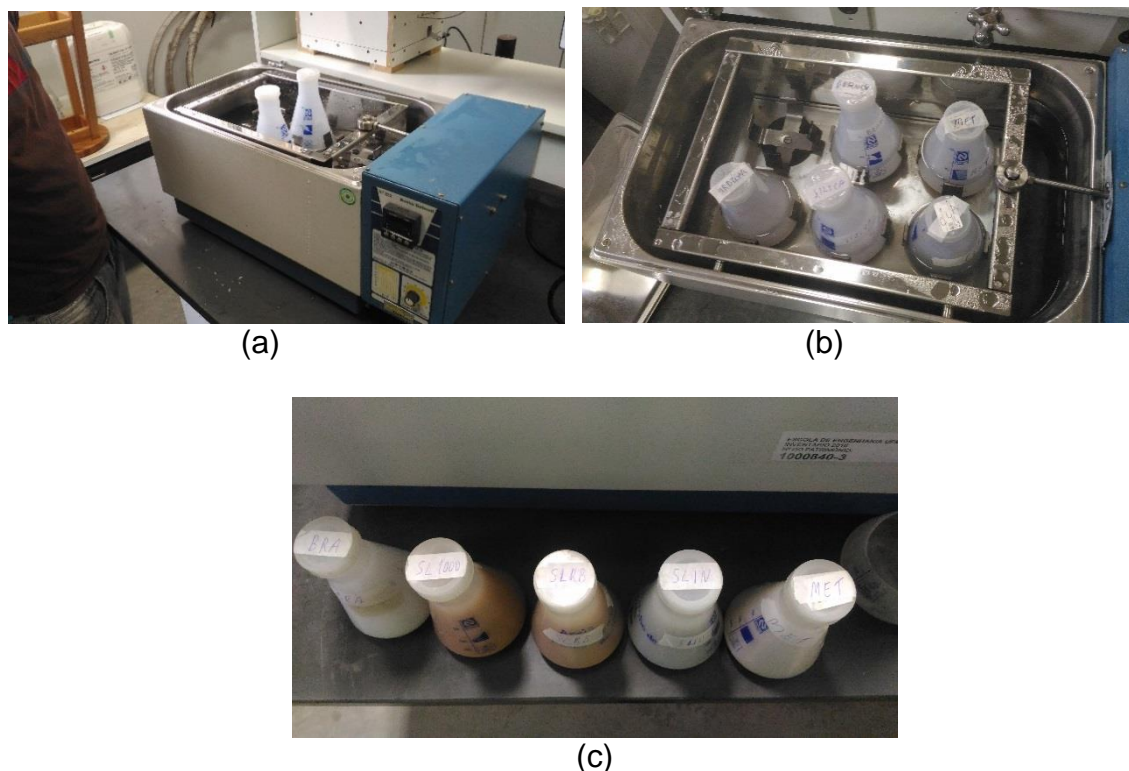


Figura 29 – (a) Banho Maria – Banho Dubnoff NT 232 (b) Primeiros ensaios (c) Amostras posteriores. Fonte: Autor (2017)

O teste então foi refeito utilizando amostras de resíduo de ardósia em diferentes condições e sobretudo utilizando um material mais fino que anteriormente: (1) Resíduo de ardósia calcinado à 1000° C, confinado por 2h e submetido a resfriamento brusco; (2) Resíduo de ardósia calcinado à 1000° C, confinado por 2h e submetido a resfriamento lento; (3) Resíduo de ardósia “*in natura*”; (4) Amostra padrão do laboratório (Metacaulim) e (5) Amostra em branco, Figura 29 (c).

O método para análise de performance mecânica utilizado neste trabalho, foi baseado no método da empresa DEMETER TECHNOLOGIES. Através de um processo que permite calcinar solos a base de argila caulinita, desenvolvido pela empresa DEMETER TECHNOLOGIES, com fins de obter produto pozolânico que reage com cal na presença de água, o ensaio para avaliação de performance mecânica, baseado na norma NF P 98-104<sup>11</sup>, são feitos por ensaios de resistência a compressão em corpos de prova cilíndricos moldados com 2 cm de diâmetro por 4 cm de altura. Segundo LGG (2016), o procedimento realizado, para a preparação

<sup>11</sup> NF P 98-104: juillet 1991 - Assises de chaussées : essai de réactivité des pouzzolanes à la chaux

da pasta é feita a mistura com 60% do resíduo e 40% de cal hidratada sendo blendadas com auxílio de uma argamassadeira por 1 minuto. Após 1 minuto é jogada água lentamente, observa-se o fundo do recipiente para não deixar o material se aglomerar. O processo deve ser realizado em um período de cerca de 5 minutos e a argamassa deve apresentar uma consistência de uma argamassa fina, sendo controlada por um ensaio Vicat para uma altura entre 1 e 10 mm para uma amostra aceitável (LGG, 2016).

Para o processo de cura (Figura 30) os corpos são colocados submersos em água por período de 24h, 48h e 72h para serem rompidos. Para a preparação das formas, é preciso untá-las e com apoio de uma espátula, colocam-se as pastas até cobrir todos os furos e toma-se cuidado para a retirada de bolhas de ar. O rompimento é realizado em uma prensa, com as seguintes especificações: Prensa CONTENCO PAVITEST – com capacidade de carga de 5 Toneladas e precisão de 1 kgf.

Este ensaio com a metodologia DEMETER foi realizado com amostras da primeira remessa: “*in natura*”, 500° C – confinada por 2h, 1000° C – por 2h, 1000° C – por 5h e 1000° C – por 2h com resfriamento brusco, onde foram feitos ensaios quando o material de apresentava mais grosso.

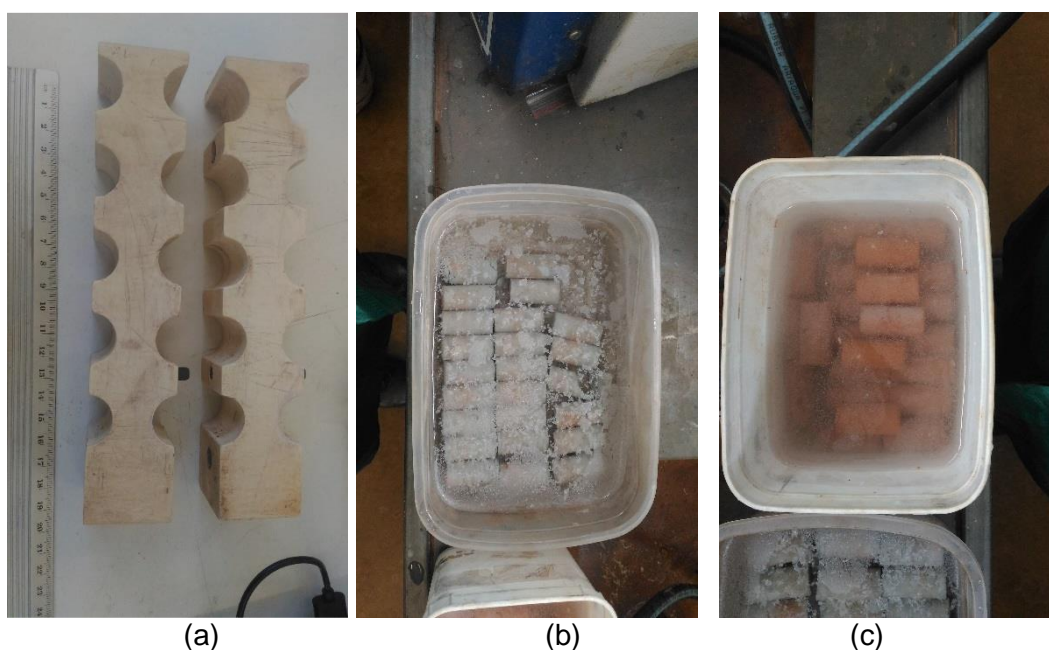


Figura 30 – Processo de cura das amostras de resíduo de ardósia “*In natura*” moída e Calcinação moída. Fonte: Autor (2017)



Após a confecção dos corpos de prova utilizando a metodologia DEMETER, foram realizados outros ensaios de compressão, utilizando matérias mais finas para poder avaliar a evolução da resistência mecânica, entretanto, a confecção dos corpos de prova, adaptado da ABNT 5752 (2014), foi feita com argamassa de cimento e com resíduo de ardósia em diferentes situações: Foram feitos corpos de prova cilíndricos (Figura 31), de dimensões 2 x 4 cm com: (1) Somente cimento (referência); (2) 70% Cimento + 30% Resíduo “*in natura*” (3) 70% Cimento + 30% Resíduo calcinado à 1000° C mantido por 2 horas e resfriamento lento e (4) 70% Cimento + 30% Resíduo calcinado à 1000° C mantido por 2 horas e resfriamento brusco e após 28 dias em uma câmara úmida, os corpos foram retirados e rompidos na prensa, Figura 32.



Figura 31 – Moldagem dos corpos de prova 2 x 4 cm. Fonte: Autor (2018)



Figura 32 – Prensa MTS Systems Corporation - Rock Mechanics Test system, Model No. 315.02, Force: Comp 2853 KN). Fonte: Autor (2018)

## 5 RESULTADOS E ANÁLISES

Neste capítulo são expostos os resultados e análises alcançados ao longo da pesquisa.

### 5.1 Avaliação das características físicas

Antes da preparação da amostra, elas se encontravam com teor em torno de apenas 15% de material passante na peneira de 75  $\mu\text{m}$ , então para se aumentar a eficiência foi feita a moagem de material. Após preparação da amostra, a mesma passou pelo moinho de bolas e foi para a análise granulométrica e obteve os resultados indicados na Tabela 9.

Tabela 9 – Teste no moinho de bancada do laboratório - CPS LGG UFMG

Umidade inicial (%)	5,65	
Umidade Final após secagem (%)	0,2	
Massa de corpo moedor	6,9	Kg
Massa de Ardósia seca	0,6	Kg
Tempo de moagem	01:45	h
Peneiras (Micras)	Retido (%)	Passante (%)
75	23,40	76,60
45	26,20	73,8

Amostra de ardósia “*in Natura*”. Fonte: Autor (2017)

Nos primeiros ensaios, a amostra “*in natura*” foi moída por 1 hora e 45 minutos, e ainda por mais 4 minutos em virtude da aglomeração dos resíduos após ser calcinada. Após a moagem, a amostra “*in natura*” obteve 23,40% retido na peneira 200 (75  $\mu\text{m}$ ) e o resíduos calcinados a 1000° C ficaram abaixo de 20% na peneira 200 (75  $\mu\text{m}$ ) conforme pode ser visto na Tabela 20 do Apêndice.

A Tabela 10 apresenta os ensaios de massa específica real e aparente. Percebe-se que na fase preliminar, o material fino recolhido e sem passar por nenhum processo de beneficiamento, apresentou uma massa específica real de 2,70 g/cm<sup>3</sup> e o método utilizado foi o frasco de Chapman. Uma nova amostra recolhida e a pesquisa passou a ser em função desta nova amostra. A amostra, também sem beneficiamento, foi submetida a um novo ensaio e sua densidade real média foi de 2,62 g/cm<sup>3</sup>.

Tabela 10 – Massa específica real, aparente, área superficial e porosidade (cc/g)

	Massa específica real (g/cm <sup>3</sup> )	Massa específica aparente (g/cm <sup>3</sup> )	Área Superficial (m <sup>2</sup> /g)	Porosidade Volume Total de Poros (cc/g)
Pré-Amostra “ <i>in natura</i> ” - sem moer <sup>12</sup>	2,700	1,370	-	-
Amostra “ <i>in natura</i> ” - sem moer	2,620	1,330	-	-
“ <i>In natura</i> ” – moída	2,490	0,758	5,754 <sup>2</sup>	0,017 <sup>2</sup>
IN			3,893 <sup>1</sup>	
C500-2h			2,497 <sup>1</sup>	
C500-5h			4,852 <sup>1</sup>	
C750-2h			4,065 <sup>1</sup>	
C750-5h			3,991 <sup>1</sup>	
C1000-5h	2,530	0,766	1,028 <sup>2</sup>	0,002 <sup>2</sup>

Ensaio realizado em: 1 – Laboratório Phosther e 2 – UFMG. Os demais foram no CPS  
Fonte: Autor

Analisando os resultados, observa-se que a massa específica real das amostras de ardósia “*in natura*” sem moer, sofreram pequena variação (2,92%). Esta variação é plausível, tendo em vista que foram utilizados métodos diferentes de medição, pois a pré-amostra foi realizada com a técnica de Chapman, ABNT 9776 (1987) e a amostra com a técnica do picnômetro, DNER-ME 093/94 (1994), além disto, apesar das amostras serem oriundas da mesma empresa, foram coletadas em épocas diferentes, que é um fator que gera a heterogeneidade das amostras, típico de resíduos.

Comparando agora apenas a amostra da nova coleta, em que a pesquisa foi pautada para fazer os demais ensaios, tem-se que a massa específica real da amostra “*in natura*” sem moer foi de 2,62 g/cm<sup>3</sup>, a massa específica real da amostra “*in natura*” moída foi de 2,49 g/cm<sup>3</sup>, a massa específica real da amostra calcinada a 1000° C por 5 horas e moída foi de 2,53 g/cm<sup>3</sup>. Se por um lado, o processo de calcinação pode gerar perda de material, no ensaio de perda ao fogo, como pode ser visto na Tabela 20 do apêndice, por outro lado, este aumento da massa

<sup>12</sup> A Pré-Amostra “*in natura*” corresponde à amostra coletada no período de triagem e seleção de materiais para a pesquisa. Após selecionada, foi realizada uma nova coleta com a qual o estudo foi pautado.

específica real pode indicar que o processo de moagem que a amostra calcinada 1000° C foi submetida, teve um tempo de permanência curto e não foi suficiente para contribuir com a ativação do material, conforme mostra a Tabela 20 do apêndice. Nos primeiros ensaios, o tempo de moagem foi de 4 minutos após a calcinação.

Conforme a Tabela 10, o valores das massas específicas aparentes foram maiores quando o resíduos foram caracterizados nas formas em que foram coletados (1,37 g/cm<sup>3</sup> na pré-amostra ou 1,33 g/cm<sup>3</sup> na amostra), ou seja, sem nenhum processo de beneficiamento. Ao ser moída, a redução em sua densidade aparente chegou a 44,67%, (0,758 g/cm<sup>3</sup>) devido ao aumento da área superficial e da finura do material incorporando mais vazios entres as partículas. Quando foi calcinada, o valor de sua massa específica aparente média apresentou um leve aumento para 0,766 g/cm<sup>3</sup> (1,05%), que pode ter sido ocasionado devido a aglomeração do material e/ou pelo fechamento dos poros ao ser submetido a temperatura de 1000° C.

Conforme a Tabela 10, observa-se que, em relação aos valores da área superficial, a amostra C500-2h, correspondente à temperatura de 500° C por 2 horas, apresenta um valor (2,497 m<sup>2</sup>/g), 56,6% menor que em situação “*in natura*” (5,754 m<sup>2</sup>/g), sinalizado que o material apresenta uma granulometria mais grossa. Este pode ser um indício da aglomeração dos grãos do resíduo após calcinado e que durante o processo de moagem o material não teve um tempo de permanência no moinho suficiente para que o material ficasse mais fino. Conforme a Tabela 10, pode se observar que a área superficial da amostra calcinada a 1000° C (5754 m<sup>2</sup>/kg), sofreu uma queda de 82,13% em relação à amostra “*in natura*” (1028 m<sup>2</sup>/kg).

Conforme resultados apresentados relativos a granulometria, na fase preliminar quando foram realizados os ensaios de massa unitária, massa específica real e massa específica aparente, foi percebido que mesmo selecionando o material mais fino das quatro amostras coletadas no pátio da empresa, ainda seria necessário se fazer um tratamento de cominuição dos grãos. Sua massa unitária foi de 1,37 g/cm<sup>3</sup>,

sua massa específica real 2,70 g/cm<sup>3</sup> e no teste de peneiramento manual, a porcentagem passante pela peneira 0,075 mm foi na ordem de 14,4%.

Conforme apresentado nos resultados, após a coleta e a moagem de uma nova coleta realizada no moinho de bolas, a porcentagem passante na peneira 0,075 mm aumentou consideravelmente. Conforme a norma NBR 12653 (ABNT, 2012), os requisitos em relação a materiais pozolânicos no que tange ao material retido na peneira 45 µm, é preconizado que o material retido seja até 34%, logo o obtido no ensaio (26,20%) foi aprovado. Entretanto com a atualização da norma, a NBR 12653 (ABNT, 2015), preconiza o valor de até 20% retido na peneira 45 µm, ou seja, como foi obtido 26,20%, o material não atingiu o necessário para se adequar a norma em vigor, mesmo passando por um processo de moagem de 1 hora e 45 minutos. Apesar disto, Frías *et al.* (2014), que trabalhou com o resíduo de ardósia ativado, sendo usado partículas menores que 63 µm e analisadas por granulometria a laser. Destaca-se ainda, Silva e Peres (2006), que trabalharam com resíduos de ardósia ativados com amostras com no máximo 34% retida na peneira 0,044 mm e também obtiveram êxito ao ativar o material através de expansão térmica.

Todas as amostras analisadas pela difração à laser, com exceção da amostra “*in natura*” foram calcinadas por resfriamento lento. Seguem os resultados, conforme Tabela 11 e Figura 33.

Tabela 11 – Análise D<sub>10</sub>, D<sub>50</sub> D<sub>90</sub> e Diâmetro médio das amostras de ardósia

	<i>In natura</i> moída	500° C calcinada 2h	500° C calcinada 5h	750° C calcinada 2h	750° C calcinada 5h	1000° C calcinada 2h
D <sub>10</sub> (µm)	1,57	47,55	48,15	48,03	47,53	47,47
D <sub>50</sub> (µm)	9,86	56,88	58,38	58,29	56,8	56,58
D <sub>90</sub> (µm)	70,6	73,37	73,95	73,81	73,29	73,09
D <sub>med</sub> (µm)	23,90	59,00	59,99	59,89	58,94	58,78

Fonte: Autor (2017)

O tamanho dos grãos do resíduo é um dado muito relevante, tendo em vista sua influência nas reações, na velocidade de hidratação e na resistência mecânica adquirida, ou seja, os resíduos mais finos, possuem uma superfície específica

maior e tem um potencial de reação maior, Toledo (2016). De acordo com o exposto na Tabela 11, as amostras calcinadas apresentam o diâmetro médio maior que a amostra “*in natura*” moída. Este pode ser um indício de que o processo de moagem das amostras foi insuficiente para se obter melhores resultados no que tange a ativação pozolânica do material.

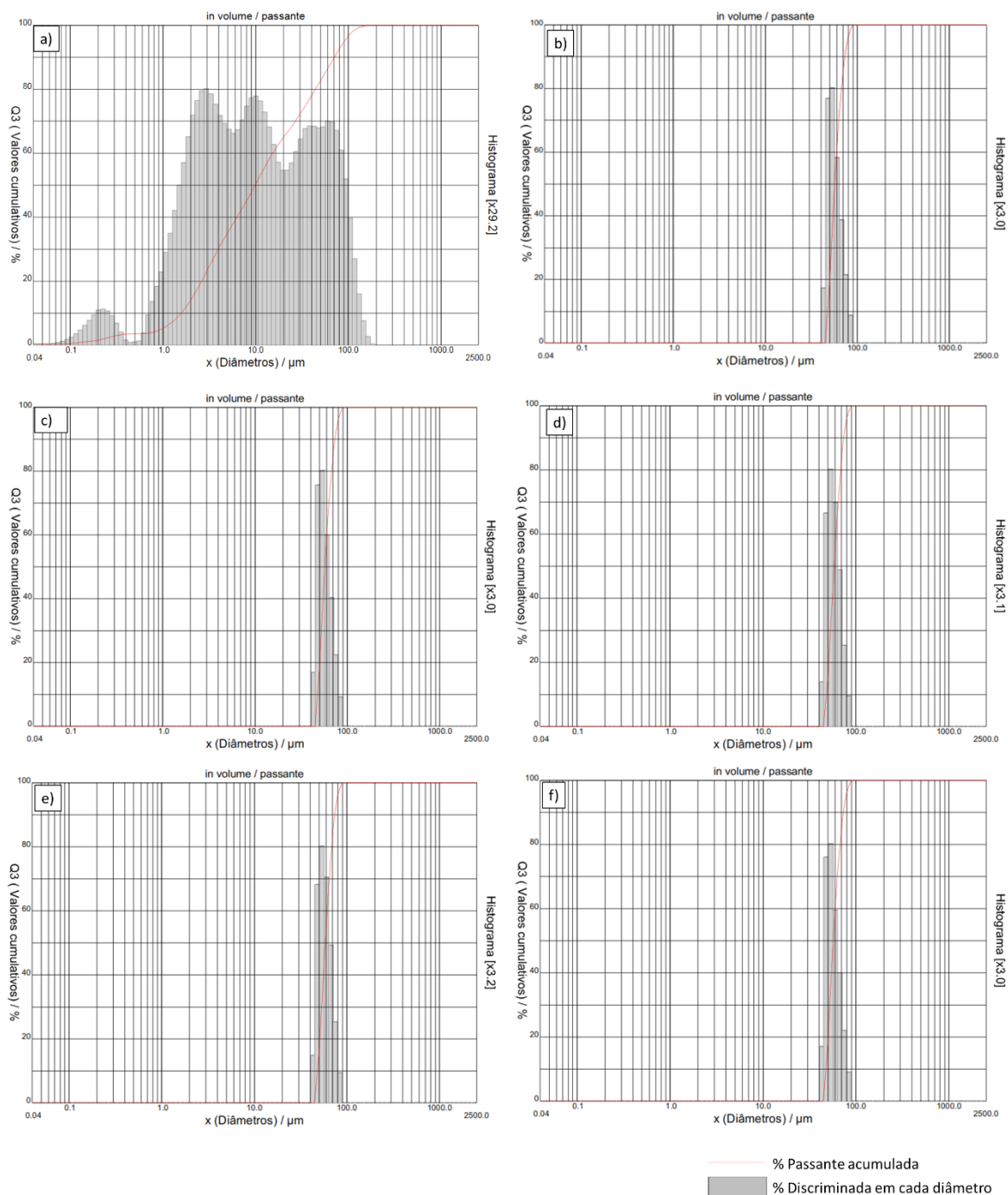
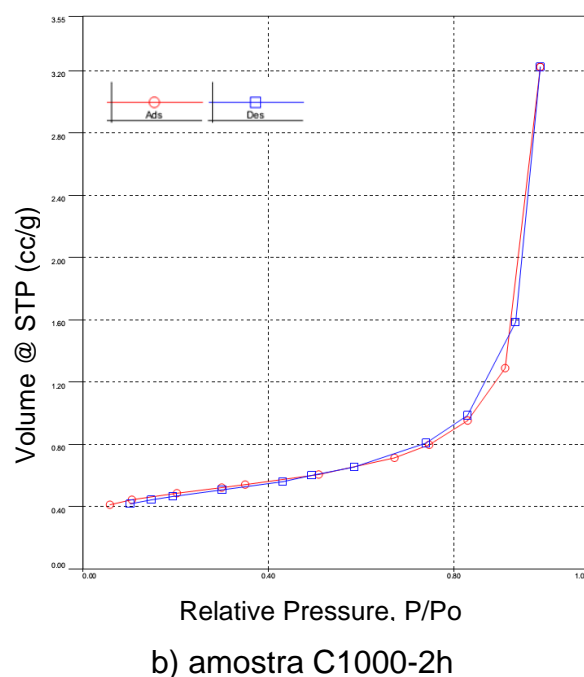
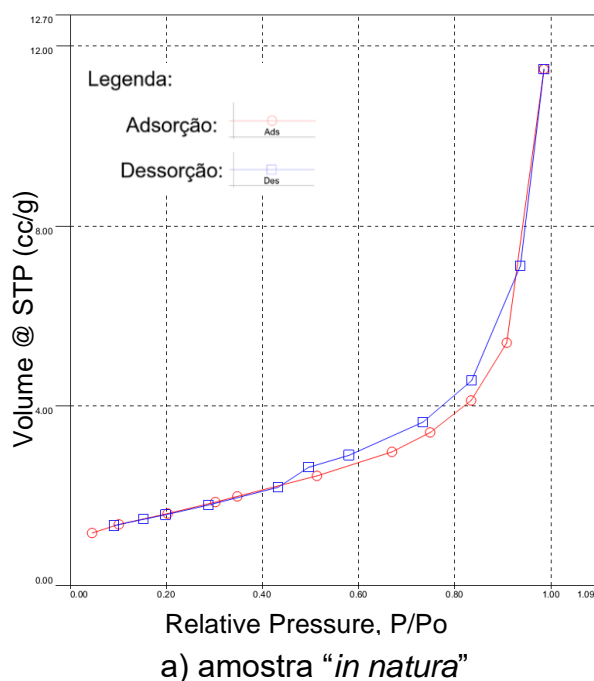
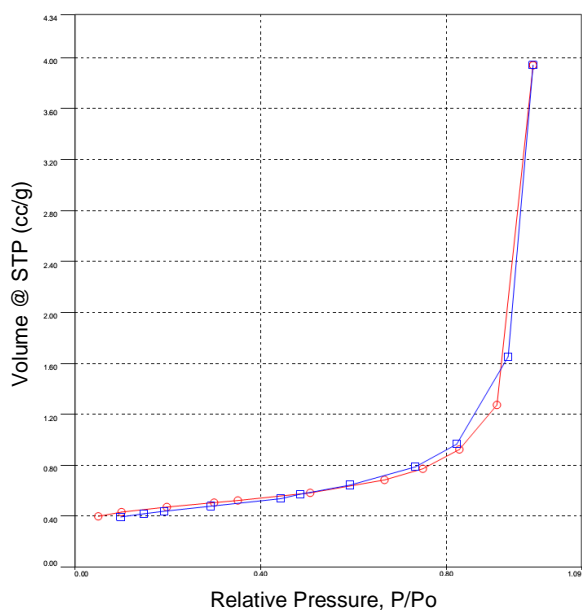


Figura 33 – Gráfico das curva granulométricas das amostras: (a) *In Natura*; (b) (f) 1000°C-2h; (c) 500°C-2h; (d) 500°C-5h; (e) 750°C-2h; (f) 750°C-5h; Fonte: Autor (2017)

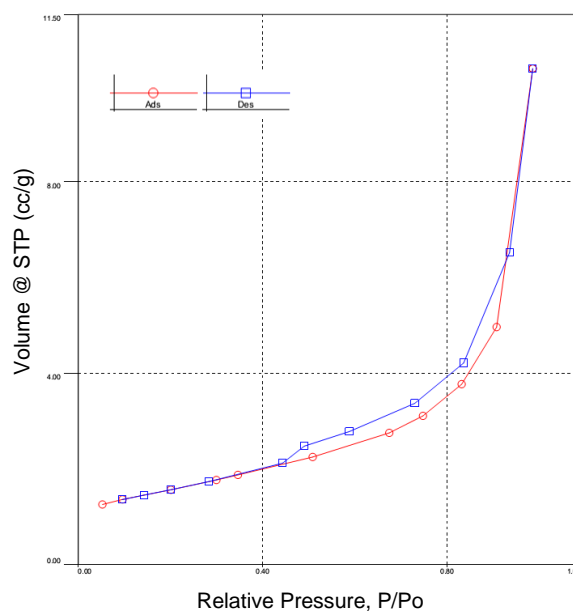
Os resultados apresentados indicam que, em relação a amostra “*in natura*”, que apresentou  $D_{10}$  de  $1,57\mu\text{m}$ , as amostras apresentaram resultados superiores, chegando a mais de 2900% de diferença. O  $D_{50}$  apresentou diferenças de 492% e o  $D_{90}$ , ficou mais próximo, com variações de 4,74%. Conforme os dados apresentados, a ardósia “*in natura*” apresenta 50% de seu material inferior a  $10\mu\text{m}$ , que vai de encontro a Catarino (2003) onde a ardósia se adequou à confecção de telhas cerâmicas.

Nos gráficos de porosidade (Figura 34) percebe-se que existe uma histerese diferenciada entre as amostras “*in natura*”, indicando uma presença de poros, por outro lado, ao analisar os demais gráficos, pode-se perceber a semelhança apresentada pelas curvas das amostras calcinadas a  $1000^\circ\text{C}$ , tanto com resfriamento lento, quanto resfriamento brusco. Ao se analisar as curvas de porosidade das amostras calcinadas a  $1000^\circ\text{C}$ , em virtude do tempo de permanência, percebe-se que as curvas são similares em sua forma, entretanto, a curva relativa à amostra com tempo de permanência de 2 horas apresenta valores que alcançam valores de pico superiores aos encontrados na amostra de 5 horas, o que corrobora com os dados apresentados na Tabela 10, onde mostra que o volume total de poros da amostra “*in natura*” corresponde a  $0,017\text{ cc/g}$  e a calcinada a  $1000^\circ\text{C}$  a  $0,002\text{ cc/g}$ .

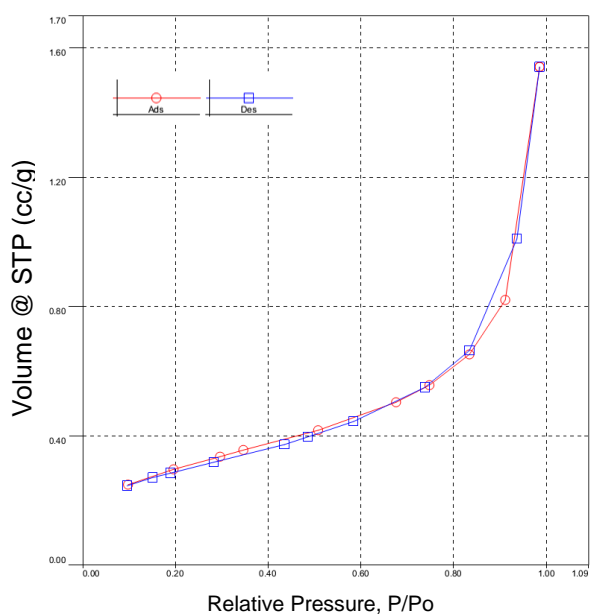




c) amostra C1000-2h- RB



d) amostra "in natura" – 2ª remessa



e) amostra C1000-5h

Figura 34 – Gráfico das curva de adsorção e desorção das amostras no método BET: (a) *In Natura*; (b) 1000°C-2h; (c) 1000°C-2h com choque térmico; (d) *In Natura*; (e) 1000°C -5h  
 Fonte: Autor (2018)



Conforme ensaio em laboratório, seguem resultados referentes ao diâmetro médio dos poros na Tabela 12:

Remessa	<i>In natura</i>	1000° C 2h	1000° C 2h Resf. Brusco	1000° C - 5h
1	123,48	-	-	92,77
2	119,52	130,16	164,90	-

Fonte: Autor (2018)

Conforme pode ser observado na Tabela 12, todas as amostras correspondem a uma faixa de diâmetro de poros entre 90 e 170 Å, ou seja, conforme Gregg e Sing (1982), estas amostras se enquadram na categoria correspondente a mesoporos (20 a 500 Å). É possível que esses valores sejam relativos ao espaço vazio gerado pela aglomeração após o processo de calcinação, conforme pode ser visto na Figura 35. Utilizando escalas próximas a grandeza desse diâmetro médio, 100 Å = 10 nm, pode se observar vazios com este tamanho.

No gráfico da Figura 34, correspondente as amostras “*in natura*”, (a) e (d), podem ser observados dois ramos distintos, sendo que o inferior (vermelho) apresenta a quantidade de gás adsorvida com o aumento da pressão relativa e, o ramo superior (azul) mostra a quantidade de gás dessorvida no processo inverso, caracterizando isotermas de sólidos mesoporosos.

Segundo Teixeira *et al.* (2001) quando a condensação se dá dentro dos poros, onde as forças de atração são superiores em virtude da proximidade entre moléculas, esta pode ocorrer a pressões inferiores as de sólidos não porosos. A evaporação, porém, é dificultada pelo formato do poro, portanto os diferentes caminhos caracterizam uma histerese entre os processos de adsorção e dessorção.

Os demais gráficos da Figura 34 (b) (c) (e) apresentam as linhas mais próximas uma da outra, com uma histerese menor, se aproximando de isotermas do tipo III, caracterizadas por sistemas onde as moléculas do adsorvato apresentam maior interação entre si do que com o sólido.

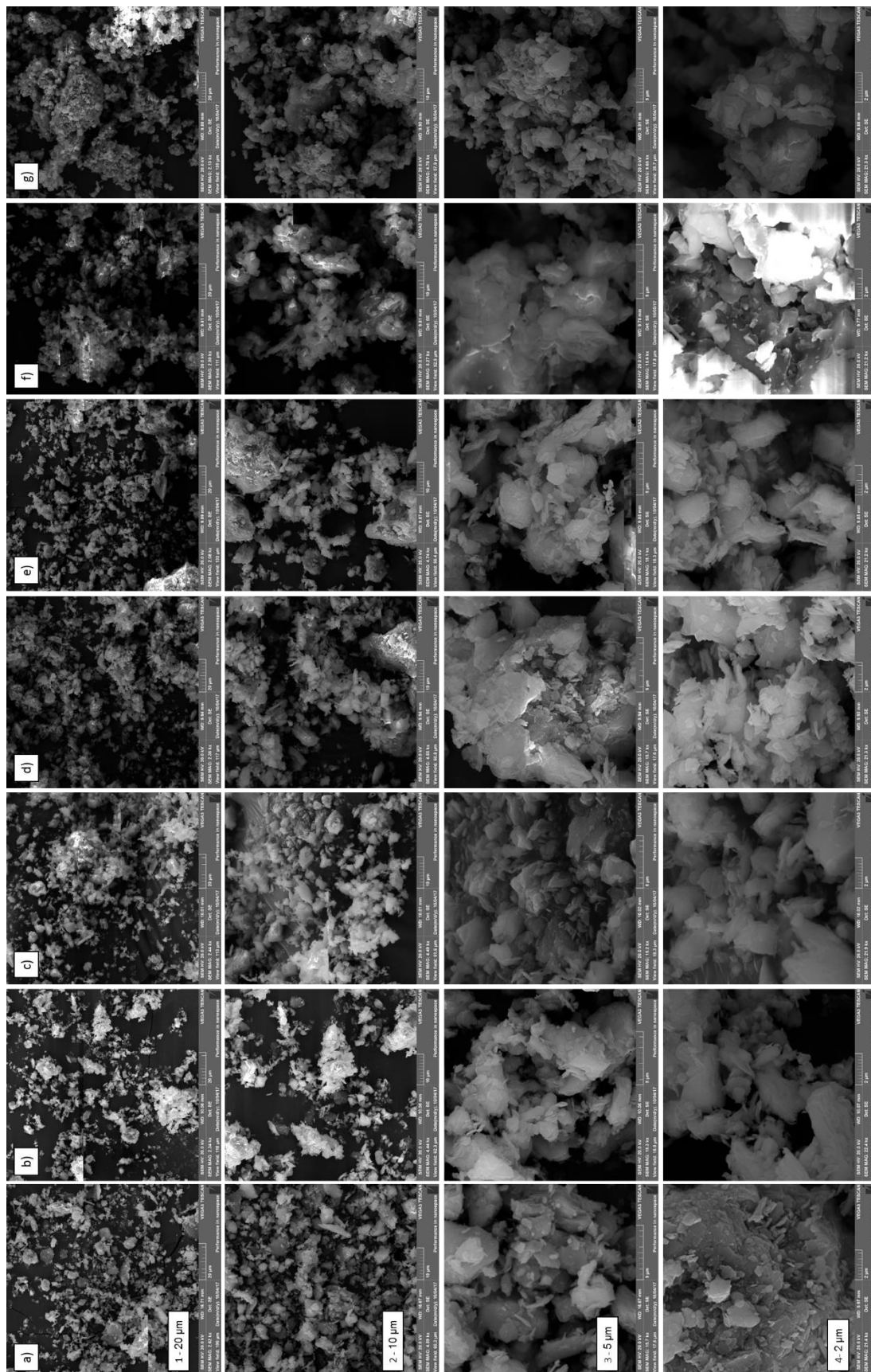


Figura 35 – Sequência de imagens geradas por MEV: a) IN, b) C500-2h, c) C500-5h, d) C750-2h, e) C750-5h, f) C1000-2h, g) C1000-5h.  
Fonte: (Autor) – Laboratório Phoster

## 5.2 Avaliação da alteração microestrutural do resíduo

O uso do MEV permitiu imagens detalhadas da estrutura do resíduo em diferentes condições e escalas (Figura 35). É válido lembrar que as imagens obtidas pelo MEV, representam as regiões específicas de onde foram retiradas as imagens da amostra e como não é garantida a homogeneidade do material, estas imagens podem não representar todo o material.

No MEV as análises são realizadas sob o preceito de que os materiais mais densos e de massa específica maior, tem cores mais claras, logo, pode se perceber uma variação de coloração na amostra "*In natura*", que pode indicar elementos com densidades maiores como a Moscovita (2,80~2,90 g/cm<sup>3</sup>), a calcita (2,72 g/cm<sup>3</sup>), o quartzo (2,65 g/cm<sup>3</sup>) ou até a clorita (2,60~2,90 g/cm<sup>3</sup>), segundo valores típico de densidade dos minerais, conforme Rebolledo (2017).

Conforme a Tabela 11, a amostra calcinada a 1000<sup>o</sup> C por 2h possui um diâmetro médio de 58,78 µm, o que representa um aumento de 68% em relação a amostra "*in natura*" (23,90 µm). Ao se observar a Figura 35, especialmente as escalas de 20 µm e 10µm, é possível perceber que a amostra "*in natura*" se apresenta mais fina que o resíduo composto pela amostra calcinada a 1000<sup>o</sup> C por 2h, corroborando com as informações apresentadas na figura 11. As imagens ainda mostram que além do material calcinado a 1000<sup>o</sup> C por 2h apresentar um diâmetro médio maior que o resíduo "*in natura*", é também é possível perceber a formação de blocos, ou seja, o material calcinado a 1000<sup>o</sup> C por 2h se encontrou mais aglutinado em relação ao resíduo "*in natura*".

Conforme a Tabela 10, a amostra calcinada a 1000<sup>o</sup> C por 5h, apresentou o valor de porosidade (volume total de poros) menor do que a amostra "*in natura*". Além disto a área superficial da amostra C1000-5h foi menor (1,028 m<sup>2</sup>/g) do que a amostra "*in natura*" (5,754 m<sup>2</sup>/g), o que pode ter influenciado em sua baixa reatividade. Segundo a Tabela 12, a segunda remessa de amostras (onde as amostras foram submetidas a um processo de moagem por um período maior), apresentou um aumento no diâmetro médio dos poros nas amostras calcinadas,

em relação à primeira remessa e conforme a Figura 55, o material relativo às amostras da segunda remessa tiveram um desempenho maior com os teores de cálcio fixados por atividade pozolânica (método de Chapelle).

Outro detalhe que pode ser observado nas imagens está relacionado com a forma do material, isto é, o resíduo apresentou características lamelares, que ficam mais evidentes, sobretudo na escala de 2  $\mu\text{m}$  e condiz com o que se apresenta na literatura.

A partir da escala faixa de 10  $\mu\text{m}$  pode ser visto com maior evidência o resíduo em forma de placas aderidas umas a outras, condizentes com a estrutura lamelar da ardósia. Já em relação a coluna, pode ser percebido que o material calcinado possui partículas menores do que o material "*in natura*", entretanto pode ser percebido que eles estão mais aglutinados, o que remete ao fato que a calcinação fundiu o material e acabou tendo estruturas maiores.

Ao se observar isoladamente, por exemplo os casos de 500° C a 2h e de 5h, a 10 $\mu\text{m}$ , pode se perceber que já houve uma pequena mudança na morfologia. Sua microestrutura que eram placas bem definidas no material "*in natura*" se formaram blocos, como se o resíduo tivesse sofrido uma expansão. Pode ser percebida uma variação de cor, incluindo borrões mais claros, que podem sinalizar a presença de quartzo.

Na mesma escala de 10 $\mu\text{m}$ , no caso de 750° C a 2h e de 5h, é possível se ver materiais com densidades diferentes, tendo em vista a evidente diferenciação de cor, análogo ao que aconteceu no caso de 500° C, na escala de 750° C podemos observar que a medida que foi aumentado o tempo de exposição, o resíduo se apresenta mais aglutinado, entretanto já não é evidente a estrutura de placas que podia ser observada nas temperaturas anteriores. Já na temperatura de 1000° C, já podemos notar a cristalização do material, a formas mais cúbicas. Em escalas mais aproximadas como de 5  $\mu\text{m}$  é possível ver a maior aglutinação do material, evidenciando que o material fundiu.

### 5.3 Avaliação Mineralógica

Os resultados das análises de difração de raio-X (DRX) que podem ser vistos na Figura 36, foram obtidos a partir dos resíduos moídos da ardósia “*in natura*” e calcinada a 1000° C com resfriamento lento e com resfriamento brusco. Este ensaio foi realizado no intuito da identificação de fases cristalinas e amorfas presentes nas amostras.

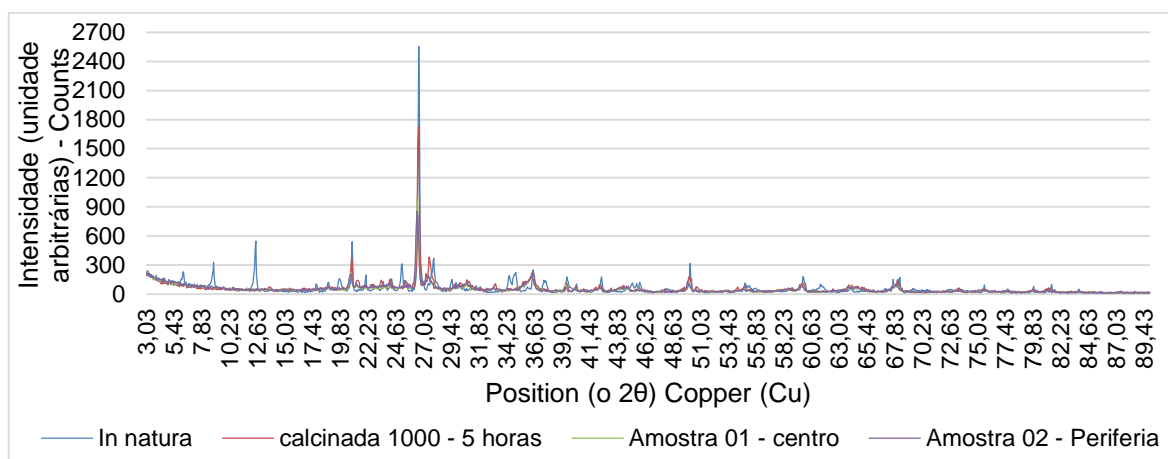


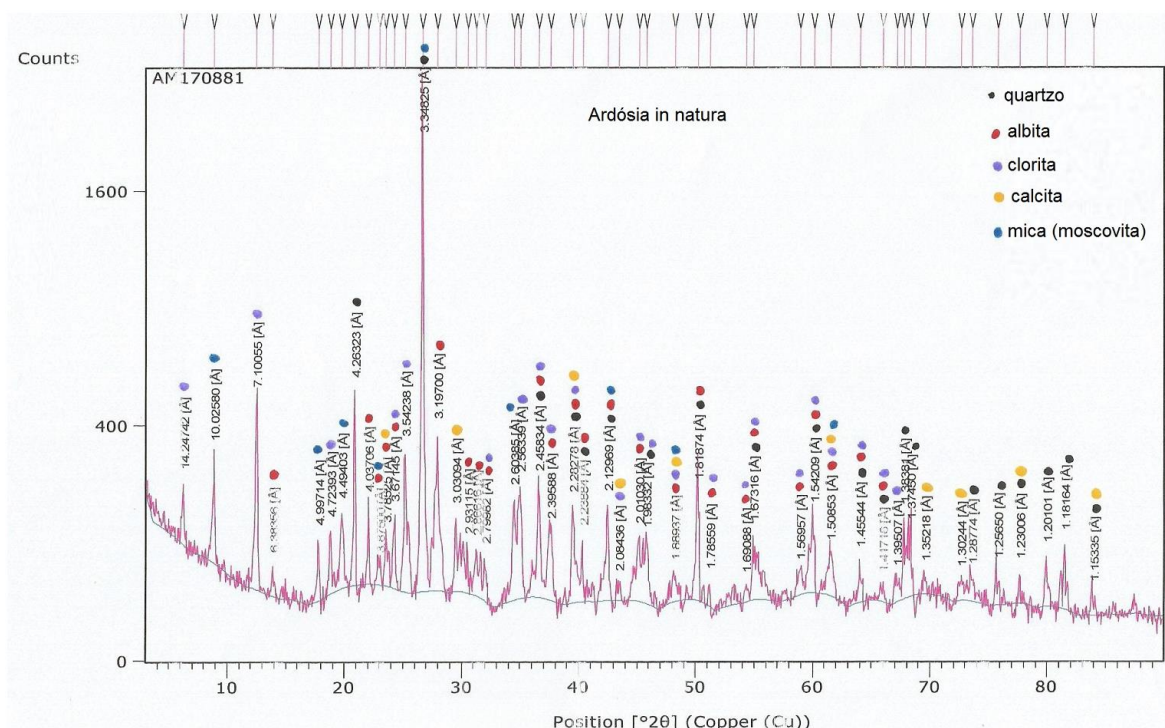
Figura 36 – Difratometria de raio-x amostras de resíduo de ardósia  
Fonte: Autor

Conforme Figura 36 e Figura 41 observa-se que a amostra “*in natura*” possui vários picos ao longo do gráfico devido a cristalografia dos compostos, que a medida que a amostra foi calcinada, esses picos desapareceram, como no caso quando o valor de  $2\theta$  na ardósia “*in natura*” era  $6,21^\circ$ ,  $8,85^\circ$  e  $12,51^\circ$  atingindo picos de 231 e 329 e 549 respectivamente e após a calcinação esses valores caíram de 58 a 92%. A curva encontrada neste trabalho é semelhante aos encontrados por Frías (2013).

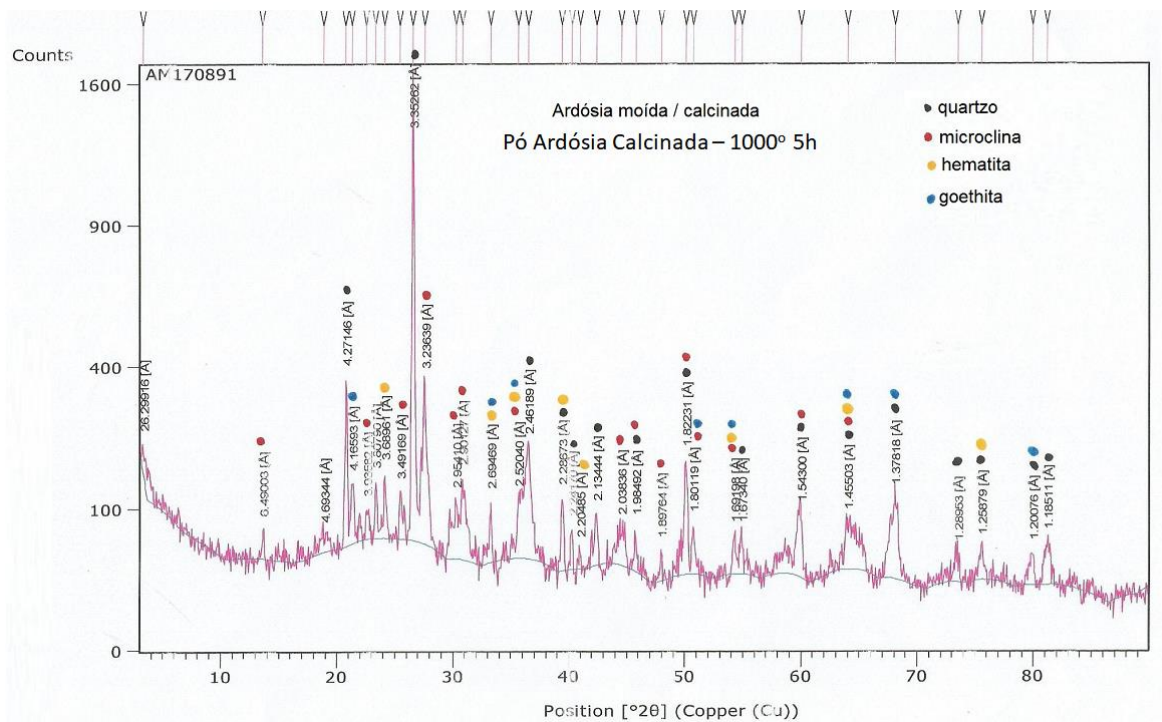
Existiram casos também de atenuação de pico, como no caso quando o valor de  $2\theta$  na ardósia “*in natura*” era  $26,61^\circ$  e alcançou seu maior pico, que foi de 2555 e após calcinada, obteve o valor de 1720, ou seja, uma redução de valor de 32% para amostras calcinadas a 5 horas com resfriamento lento, obteve o valor de 625, ou seja, uma redução de 75% para amostras calcinadas a 2 horas com resfriamento brusco, onde a amostra permaneceu na região central do cadinho e por último, obteve o valor de 563, ou seja, uma redução de 77% para amostras calcinadas a 2 horas com resfriamento brusco, onde a amostra permaneceu na região periférica,

em contato com as paredes do cadinho. Foram realizados testes em 4 amostras diferentes, gerando um relatório para cada amostra (Anexo A).

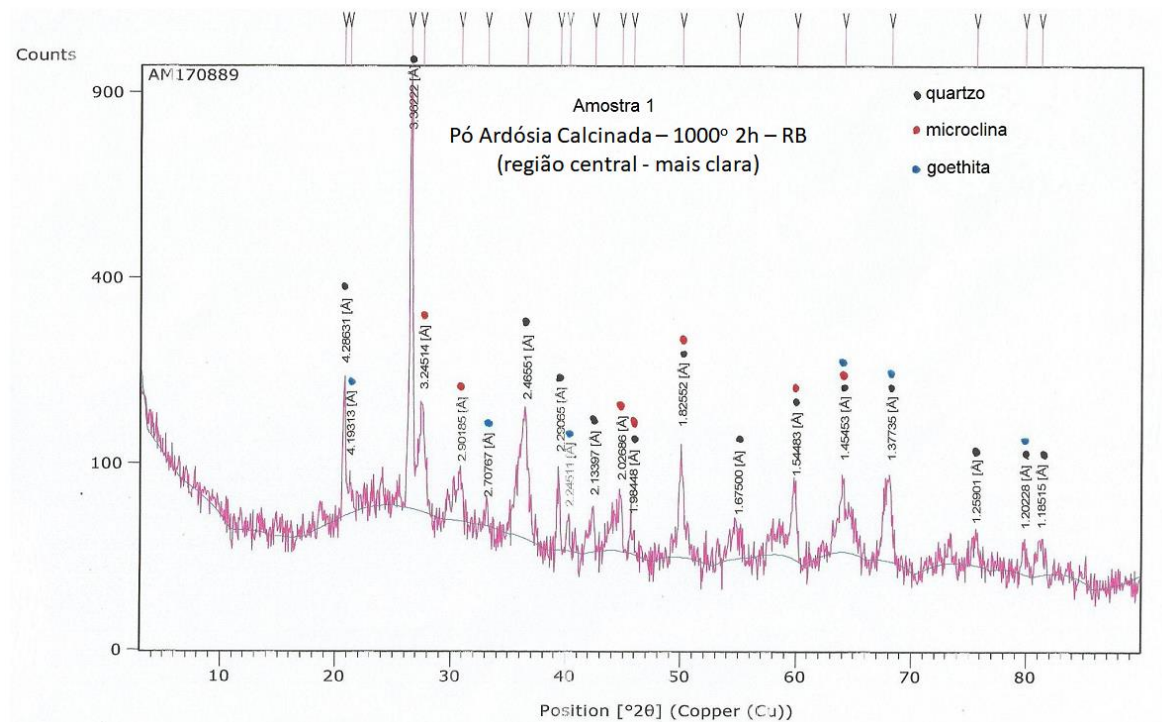
Conforme pode ser observado pela Tabela 13, os resultados para as fases cristalinas identificadas relativas ao resíduo da amostra Ardósia “*in natura*”, apresentaram uma presença majoritária de Quartzo ( $\text{SiO}_2$ ), com 32,4%, além de 27,4% de mica (moscovita)  $((\text{KNa})(\text{AlMgFe})_2(\text{Si}_3\text{Al}_{0,9})\text{O}_{10}(\text{OH})_2)$ , 19,5% de Albita  $(\text{K}_{0,2}\text{Na}_{0,8}\text{AlSi}_3\text{O}_8)$ , 19,4% de Clorita  $(\text{Mg}_{4,882}\text{Fe}_{0,22}\text{Al}_{1,881}\text{Si}_{2,95}\text{O}_{10}(\text{OH})_8)$  e com menos quantidade, 1,2% de Calcita  $(\text{Ca}(\text{CO}_3))$ . Parâmetros estatísticos: Gof 1,711 e Wrp de 0,220.



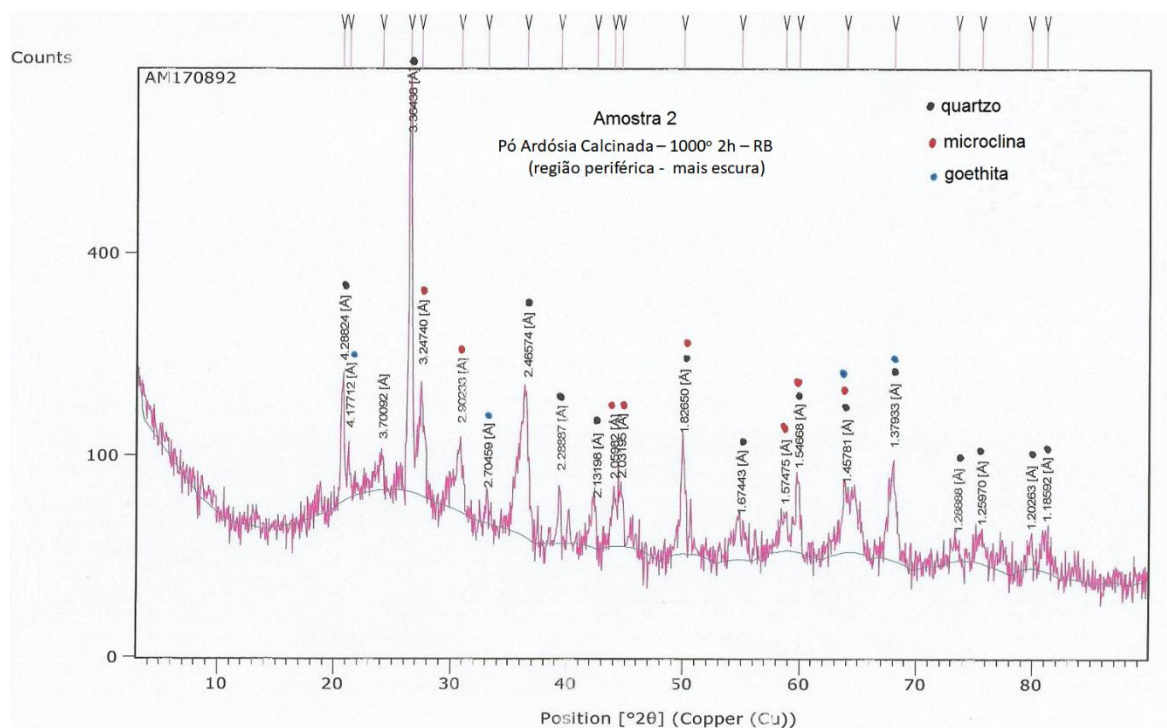
a) Figura 37 - Amostra de ardósia moída “*in natura*”



b) Figura 38 - Amostra de ardósia moída e calcinada a 1000° C por 5 horas



c) Figura 39 - Amostra de ardósia moída e calcinada a 1000° C por 2 horas via Resfriamento brusco, região central.



d) Figura 40- Amostra de ardósia moída e calcinada a 1000° C por 2 horas via Resfriamento brusco, retirada da região periférica, junto a parede do cadinho.

Figura 41 – Difratometria da fração da amostra de ardósia em diferentes condições  
Fonte: Laboratório de Raio X – Departamento de Engenharia de Minas

O resíduo que foi retirado da região central do material calcinado a 1000° C por 2 horas e foi submetido a um resfriamento brusco (correspondente à amostra da área mais clara), teve como fases cristalinas identificadas e quantificação em massa de 1,8% de Goethita (FeO(OH)), 55,7% de Microclina ( $K_{0,94}Na_{0,06}Al_{1,01}Si_{2,99}O_8$ ) e 42,5% Quartzo ( $SiO_2$ ). A microclina é um mineral silicato potássico do grupo dos feldspatos. Parâmetros estatísticos: Gof 1,710 e Wrp de 0,243.

Tabela 13 – Porcentagem em massa das fases identificadas - Difratometria de Raios X

	"In natura" (%)	C1000-5h	C1000-2h-RB (periférica)	C1000-2h-RB (centro)
Albita	32,4			
Calcita	1,2			
Clorita	19,4			
Moscovita	27,4			
Quartzo	32,4	36,5	37,4	42,5
Goethita		7,5	0,6	1,8
Hematita		0,6		
Microclina		55,4	62,0	55,7

Fonte: Autor (2017)



Conforme a Tabela 13, o resíduo de ardósia moída calcinada a 1000° C por 5 horas com resfriamento lento teve como fases identificadas a Goethita, Hematita, Microclina e Quartzo. Esta amostra teve como fases cristalinas identificadas e quantificação em massa de 7,5% de Goethita (FeO(OH)), 0,6% Hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 55,4% de Microclina (K<sub>0,94</sub>Na<sub>0,06</sub>Al<sub>1,01</sub>Si<sub>2,99</sub>O<sub>8</sub>) e 36,5 Quartzo (SiO<sub>2</sub>). Parâmetros estatísticos: Gof 2,017 e Wrp de 0,266.

Do material calcinado a 1000° C por 2 horas com resfriamento brusco, o resíduo que foi retirado de sua região mais próxima às paredes do cadinho, ou seja, da região periférica do resíduo, (amostra da área mais escura), teve como fases cristalinas identificadas e quantificação em massa de 0,6% de Goethita (FeO(OH)), 62% de Microclina (K<sub>0,94</sub>Na<sub>0,06</sub>Al<sub>1,01</sub>Si<sub>2,99</sub>O<sub>8</sub>) e 37,4 de Quartzo (SiO<sub>2</sub>). Parâmetros estatísticos: Gof 1,829 e Wrp de 0,254.

De acordo com os relatórios apresentados com os resultados do ensaio, os parâmetros estatísticos da qualidade do ajuste ( $\chi^2$ ) ou GOF (goodness of fit) com valores iguais ou inferiores a ~3,0 estão na faixa de valores admissíveis. O fator estatístico que se refere à qualidade do refinamento de estrutura cristalina (Rwp) ofereceu valores baixos indicando um refinamento de boa qualidade.

Conforme os resultados apresentados neste trabalho, os minerais encontrados pela difração de raios-x na amostra “*in natura*” foram a Albita, Calcita, Clorita, além do Quartzo. Em sua análise mineralógica, os principais minerais identificados por Villa-Córdoba *et al.* (2012) nas ardósias foram o Quartzo (SiO<sub>2</sub>), mica moscovita ou illite e a albita de feldspato, todos eles componentes típicos desses materiais. Outros minerais também foram encontrados mas em fases secundárias, como Illita + gesso, carbonato de cálcio, calcita, silicato de sódio e alumínio silicato de potássio e alumínio, cálcio hidratado e sulfato de ferro, entre outros. Frías (2014) em seu trabalho que utilizou resíduo de ardósia ativado, através da XRD, chegou aos seguintes valores para o resíduo ativado por 1000° C por 2 horas: Mica: 18%, Quartzo: 54%, Potássio Feldspato: 16%, “Plagioclase”: 12% e Dolomita 2%

## 5.4 Avaliação Química

A Tabela 14 apresenta o parâmetro da perda ao fogo após a calcinação (processo de reação química por decomposição térmica). Foram realizados ensaios utilizando amostras de ardósia moída “in natura” (4,26 %) e beneficiada (0,39 %).

Tabela 14 – Perda por calcinação do resíduo de ardósia – “in natura” e calcinada

<b>Ardósia ‘in natura’ após moagem</b>				
Amostra	Massa do cadinho	Massa do cadinho + amostra antes da calcinação	Massa do cadinho + amostra após calcinação	PPC*
1	19,8091	20,8068	20,7646	4,23
2	23,4236	24,4109	24,3686	4,28
Média				<b>4,26</b>
<b>Resíduo de Ardósia após moagem e calcinação 1000°C por 5 horas</b>				
1	23,4229	24,4228	24,4189	0,39
2	20,1680	21,1692	21,1652	0,40
Média				<b>0,39</b>

\* PPC – Perda por calcinação. Fonte: Autor (2017)

Conforme a Tabela 15, a amostra “In natura” apresenta entre os principais índices, 4,016% de Cálcio, 43,269% de Si, 24,376% de Al, 16,709% de Fe e 9,274% de K.

Após o ser levado ao forno e submetido à temperatura de 500° C por 2 horas de permanência no forno, o valor de Cálcio foi reduzido para 3,71%, ao submetido à temperatura de 500° C por 5 horas de permanência no forno, o valor de Cálcio de 3,856 % e pode se observar que a medida que vai se aumentando a permanência e a temperatura de calcinação, há um aumento na porcentagem deste elemento, a ponto de que quando se chega a 1000° C com 5 horas, o índice de Cálcio chega a 4,16%, ou seja, um índice maior que o obtido ‘In natura’.

A partir da Tabela 16, os resultados obtidos indicam a decomposição térmica do FeO, o elemento que sofreu consideravelmente uma variação, sendo reduzido de 5,17% para menos de 0,14% após o processo de calcinação a 1000° C.

Tabela 15 – Composição química, via Fluorescência de raio-X – EDX

Elemento	In natura (%)	Ardósia a 500° por 2h (%)	Ardósia a 500° por 5h (%)	Ardósia a 750° por 2h (%)	Ardósia a 750° por 5h (%)	Ardósia a 1000° por 2h (%)	Ardósia a 1000° = 1000° 5h (%)	CP calcinado por 1000 por 5h (%)
Ca	4.016 ± 0.038	3.710 ± 0.035	3.856 ± 0.036	3.834 ± 0.036	4.075 ± 0.038	4.043 ± 0.038	4.160 ± 0.039	55.686 ± 0.156
Si	43.269 ± 0.596	42.507 ± 0.584	42.676 ± 0.604	44.396 ± 0.602	43.727 ± 0.600	42.165 ± 0.597	43.309 ± 0.605	15.155 ± 0.334
Al	24.376 ± 1.057	26.194 ± 1.122	23.490 ± 0.994	23.471 ± 0.980	22.570 ± 0.953	25.050 ± 1.102	22.857 ± 1.067	12.389 ± 2.334
Fe	16.709 ± 0.063	16.162 ± 0.061	18.110 ± 0.068	16.828 ± 0.063	17.385 ± 0.064	17.361 ± 0.063	17.843 ± 0.067	11.553 ± 0.064
K	9.274 ± 0.076	8.696 ± 0.073	9.161 ± 0.076	9.007 ± 0.075	9.313 ± 0.077	8.784 ± 0.075	9.179 ± 0.077	2.970 ± 0.033
Ti	1.402 ± 0.029	1.196 ± 0.025	1.494 ± 0.031	1.409 ± 0.029	1.460 ± 0.030	1.432 ± 0.028	1.444 ± 0.030	0.901 ± 0.026
Sr	0.106 ± 0.004	0.100 ± 0.004	0.115 ± 0.004	0.116 ± 0.004	0.119 ± 0.004	0.111 ± 0.004	0.115 ± 0.004	0.720 ± 0.007
Mn	0.295 ± 0.014	0.249 ± 0.012	0.309 ± 0.014	0.295 ± 0.012	0.311 ± 0.013	0.283 ± 0.012	0.299 ± 0.013	0.195 ± 0.017
Ag		0.053 ± 0.008	0.082 ± 0.009				0.025 ± 0.009	0.124 ± 0.014
S	0.217 ± 0.007	0.454 ± 0.014	0.407 ± 0.013	0.510 ± 0.015	0.660 ± 0.019	0.294 ± 0.010	0.328 ± 0.011	0.084 ± 0.038
Zr	0.105 ± 0.004	0.095 ± 0.004	0.117 ± 0.004		0.108 ± 0.004	0.104 ± 0.004	0.113 ± 0.004	0.071 ± 0.006
Cr	0.042 ± 0.010	0.047 ± 0.010	0.045 ± 0.011		0.048 ± 0.010	0.110 ± 0.011	0.095 ± 0.011	0.067 ± 0.017
Rb								0.048 ± 0.006
Zn	0.055 ± 0.006	0.059 ± 0.006	0.063 ± 0.007	0.064 ± 0.006	0.064 ± 0.006	0.072 ± 0.006	0.066 ± 0.006	0.036 ± 0.008
P		0.066 ± 0.112			0.050 ± 0.012	0.062 ± 0.121		
V	0.050 ± 0.015		0.037 ± 0.016	0.054 ± 0.015	0.053 ± 0.016	0.048 ± 0.015	0.055 ± 0.016	
Ni		0.024 ± 0.006				0.041 ± 0.006	0.033 ± 0.007	

Fonte: Laboratório Phoster – Santa Luzia/MG (2017)

Conforme Tabela 16, percebe-se que os outros elementos não tiveram uma variação relevante. O SiO<sub>2</sub> permaneceu na casa dos 60%, mas crescendo de 60,5% para 63,2%, assim como Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que foi de 7,09 para 7,4. O CaO também pouco variou, indo de 1,73 para 1,80 quando calcinado. O MgO também pouco variou, assim como TiO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O e o MnO.

Tabela 16 – Análise Química

Análises	FeO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	MnO	LOI
Unidade	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
Resíduo Ardósia Natural	5,17	60,5	16,2	7,09	1,73	3,24	0,79	0,164	1,88	3,78	0,11	4,49
Resíduo Ardósia Calcinação 1000°C 5h	<0,14	63,2	16,9	7,41	1,80	3,39	0,82	0,168	1,95	4,01	0,12	0,38

Fonte: Laboratório SGS – GEOSOL – Laboratórios LTD

De acordo com a Tabela 17 onde foram apresentados valores típicos para a composição da ardósia na região da província da ardósia, segundo Grossi Sad *et*

al. (1998), pode-se perceber que com exceção do  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , os valores apresentaram semelhança com o perfil das ardósias preta e cinza (Tabela 17).

Tabela 17 – Valores da composição química da ardósia

Análise Química (%)	Este trabalho "in natura"	Este trabalho calcinado 1000° C 5h	Ardósia Preta FEAM (2014)	Ardósia Cinza FEAM (2014)	Barluenga Olivares (2010)
$\text{SiO}_2$	60,5	63,2	60,95	62,85	55,3
$\text{Al}_2\text{O}_3$	16,2	16,9	15,97	15,47	23
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	7,09	7,41	1,8	1,86	4
FeO	5,17	0,14	4,82	4,57	4,4
CaO	1,73	1,8	1,62	1,16	0,5
MgO	3,24	3,39	3,07	2,82	2,5
$\text{SO}_3$					-
$\text{Na}_2\text{O}$	1,88	1,95	1,7	1,72	1,3
$\text{K}_2\text{O}$	3,78	4,01			3,2
$\text{H}_2\text{O}$					4,5
$\text{TiO}_2$	0,79	0,82	0,74	0,79	
$\text{P}_2\text{O}_5$	0,164	0,168	0,16	0,16	
MnO	0,11	0,12			
Outros					1,3
LOI (%)	4,49	0,38			

Adaptado por autor (2018)

Frias (2014) através de XRF, utilizando resíduo de ardósia ativado a 1000° C, calcinados por 2 horas, chegou a valores seguintes:  $\text{SiO}_2$ : 62,74%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 18,55%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ : 6,8%, CaO: 1,13%, MgO: 2,3%,  $\text{Na}_2\text{O}$ : 1,18 %,  $\text{K}_2\text{O}$ : 4,26,  $\text{TiO}_2$ : 1,15%  $\text{P}_2\text{O}_5$ : 0,23,  $\text{SO}_3$ : 0,21 e LOI: de 0%.

Comparado com os valores obtidos neste trabalho, com os elementos ativados por Frias (2014), lembrando que, neste trabalho, as amostras avaliadas foram calcinadas a 1000° C com período maior de permanência de 5 horas e de Frias (2014) por um período de 2 horas, tem-se que a concentração dos elemento de Frias (2014) apresentaram maior porcentagem para  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$   $\text{TiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  e  $\text{SO}_3$ , para os demais elementos, apresentam valores abaixo da amostra deste trabalho, como:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , FeO, CaO, MgO,  $\text{Na}_2\text{O}$  e MnO.

Em relação as propriedades, conforme preconiza a NBR 12653 (ABNT, 2015), a propriedade  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{FeO}_3$  deve ser maior que 50% para classe E e maior que 70% para as classes N e C, no entanto, a amostra em estudo atingiu 83,79% para a amostra "in natura" e 87,51% para em situação de beneficiamento, moída e

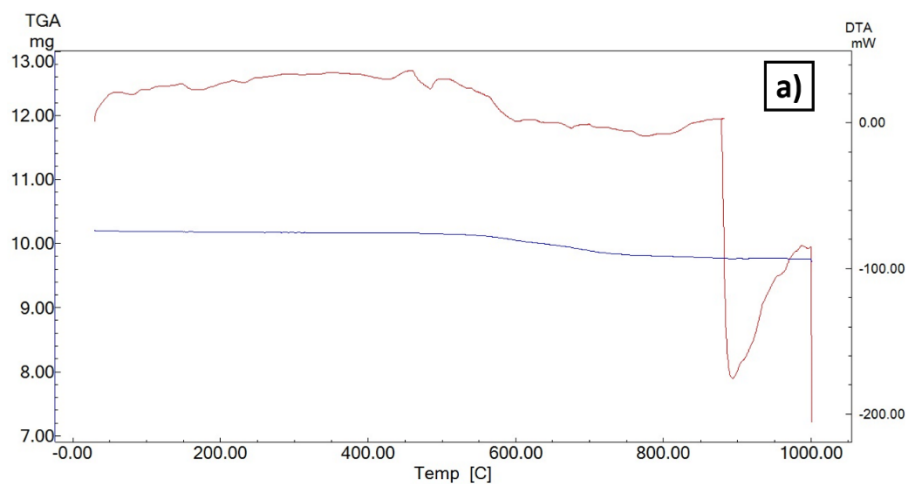
calcinação a 1000° C por 5 horas, ou seja, em ambos os casos, foram superados os valores preconizados. A NBR 12653 (ABNT, 2015) ainda preconiza que os teores Alcalis disponíveis em Na<sub>2</sub>O para todas as classes devem ter até 1,5 % para as classes N, C e E, entretanto, o teor de Na<sub>2</sub>O atingido é de 1,88 para a amostra “*in natura*” e 1,95 % para a amostra calcinada a 1000° C por 5 horas.

Em seu trabalho, Villa-Córdoba *et al.* (2012) encontra composição elementar da ardósia (Tabela 11) das mesmas amostras foi determinada por espectroscopia de dispersão de energia (EDS) com um espectrômetro EDAX DX-4, e os elementos identificados pelo EDS para as ardósias foram sempre: Si, Al, O>Mg, K, Na, S, Ti, Fe. Logo semelhante ao dados obtidos neste trabalho.

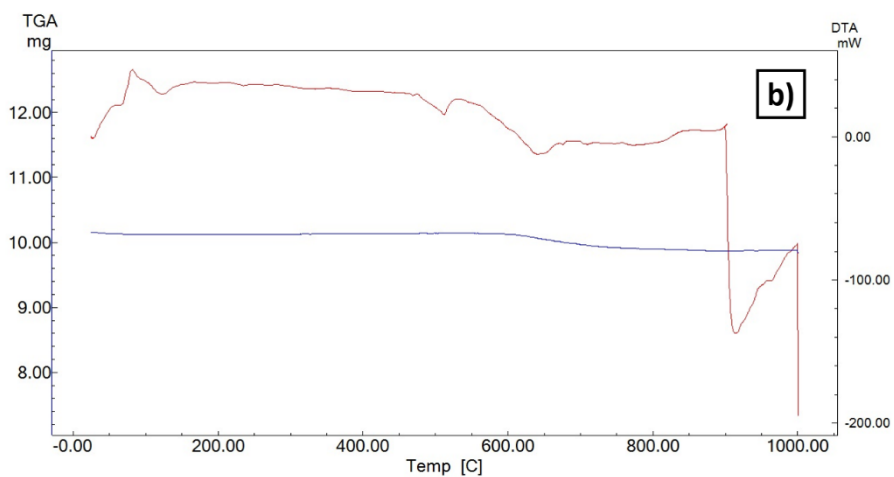
Os resultados apresentados para a perda ao fogo apresentaram valores semelhantes realizados em laboratórios diferentes, no ensaio de perda por calcinação (PPC) o resíduo apresentou um perda de 4,49% para amostra “*in natura*” e 0,38 para a amostra calcinada a 1000° C e na análise química, 4,49% e 0,38% respectivamente. Outros ensaios também obtiveram resultados similares, conforme Tabela 20 no apêndice. A perda ao fogo (LOI) por calcinação da amostra a 405° C e/ou 1000° C sofreu uma variação, de 4,49% para 0,38%, o que vai de encontro e confirma o resultado apresentado na Tabela 14 que chegou a resultados similares. CAMPOS *et al.* (2004) apresentam (Tabela 6) valores encontrados de 7,8% para amostras de lama na Planta processada e de 3,6% para escória da Pedreira, enquanto os valores encontrados neste estudo são de 4,49%.

## 5.5 Análise térmica

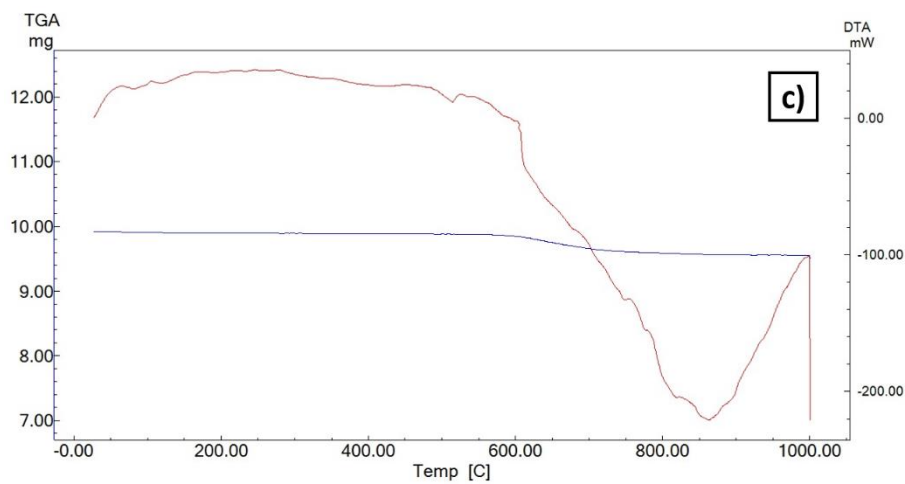
Os gráficos abaixo apresentam os resultados da análise termogravimétrica (TGA) e análise térmica diferencial (DTA), com elas é possível ver possíveis mudanças na estruturação dos resíduos em diferentes condições de beneficiamento (Figura 49).



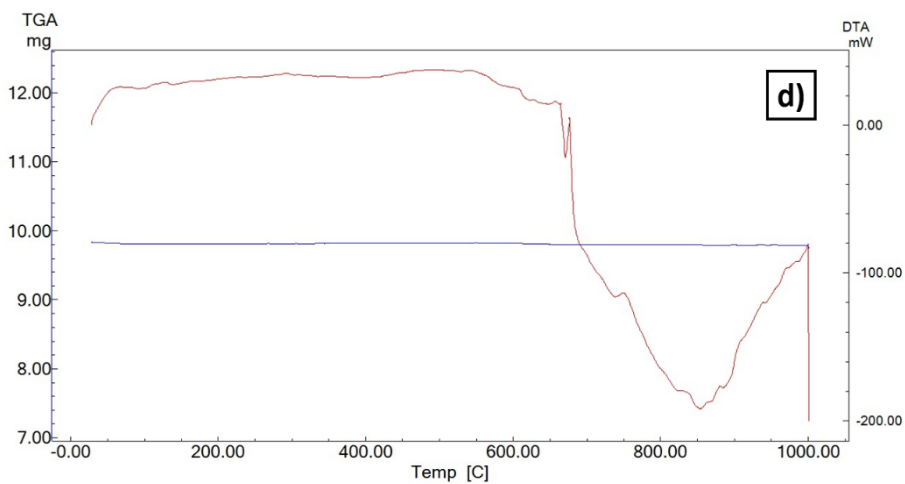
a) Figura 42 – Resíduo de ardósia moído – Amostra “*In natura*”



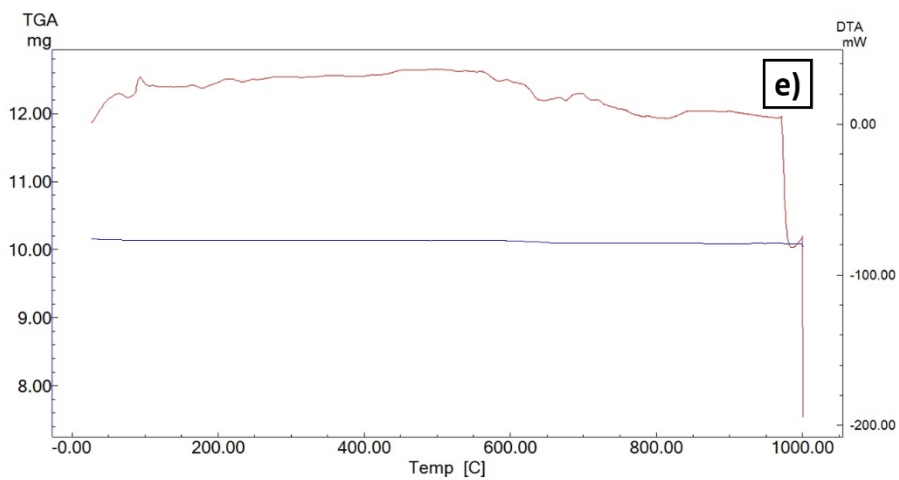
b) Figura 43 – Ardósia calcinada 500°C – 2 horas



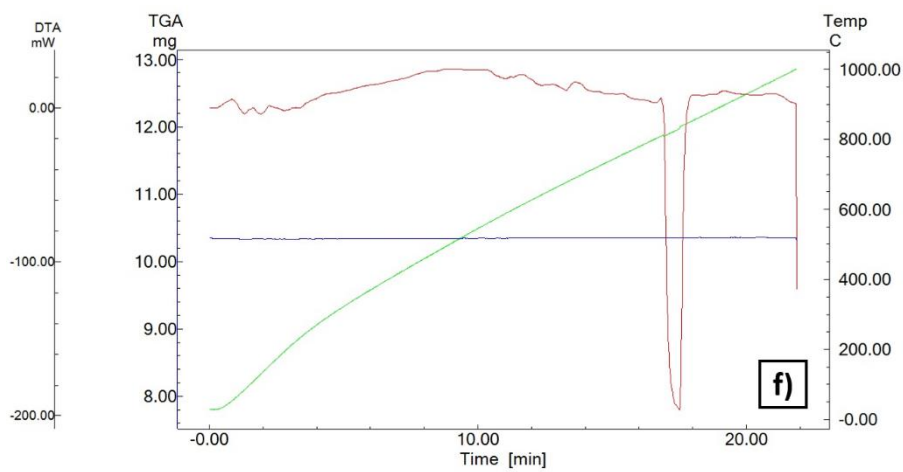
c) Figura 44 – Ardósia calcinada 500°C – 5 horas



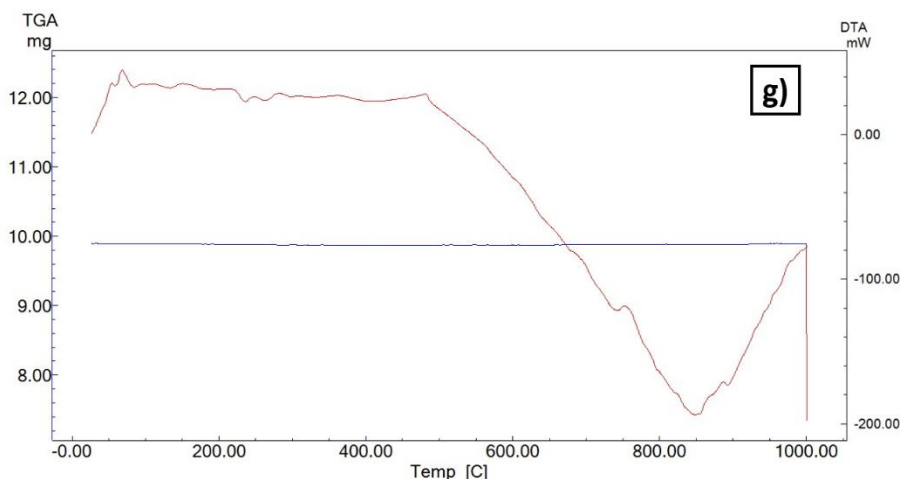
d) Figura 45 – Ardósia calcinada 750°C – 2 horas



e) Figura 46 – Ardósia calcinada 750°C – 5 horas



f) Figura 47 – Ardósia calcinada 1000°C – 2 horas



g) Figura 48 – Ardósia calcinada 1000°C – 5 horas

Figura 49 – Curva da perda de massa em função do tempo. a) IN, b) C500-2h, c) C500-5h, d) C750-2h, e) C750-5h, f) C1000-2h, g) C1000-5h

Os gráficos da análise térmica, indicam onde há perda de massa, ou seja, onde houve decomposição, e por consequência, atribuída à mudança mineralógica cristalográfica. Com exceção do gráfico f) em que a massa foi analisada em função do tempo, o restante foi analisado em função da temperatura. Na amostra “*in natura*”, a amostra inicial foi usada 10,2g e após o ensaio teve uma perda de massa de 4,87%, que condiz com o que foi apresentado no ensaio PPC e na análise química. Pode ser percebido que a ardósia “*in natura*” na faixa entre 500 a 750g foi onde que a curva mais se acentuou. Através da curva DTA é possível se observar picos endotérmicos na ordem dos 900° C sinalizando indícios de fusão, perda de massa da amostra. Este pico endotérmico também pode ser encontrado em b) C500-2h na mesma faixa de temperatura. Em c) C500-5h e em d) C750-2h é visto que o pico endotérmico se torna maior e é semelhante em g) C1000-5h; em f) C1000-2h é possível reconhecer alterações mais abruptas quando se estabelece temperaturas acima de 800° C, onde tem um pico endotérmico, quando se tem um tempo de calcinação entre 16 a 18 minutos. A perda de massa desta amostra foi de 0,43%, coerente ao que foi apresentado na Tabela 20.

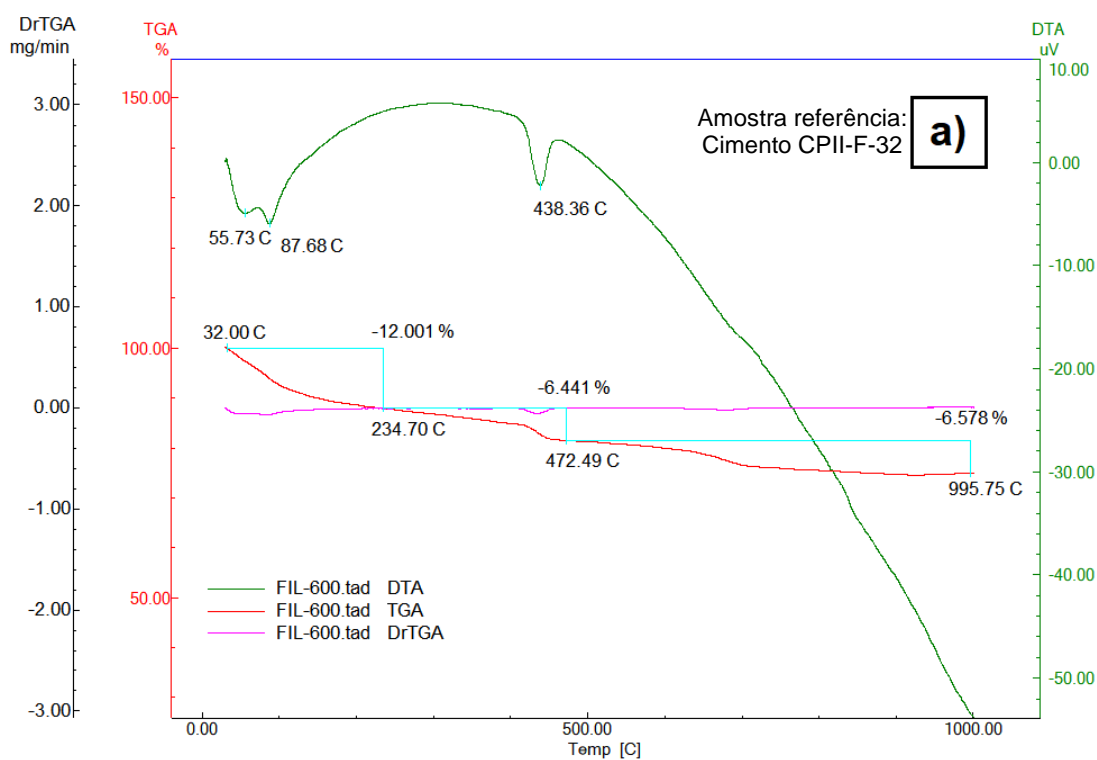
Além dos ensaios realizados nas amostras de resíduos, foram feitas análises térmicas com as amostras após serem feitos corpos de prova com cimento. Foi realizada a análise termogravimétrica e sua derivada, no intuito de identificar possíveis mudanças na estrutura dos compósitos em função da adição dos



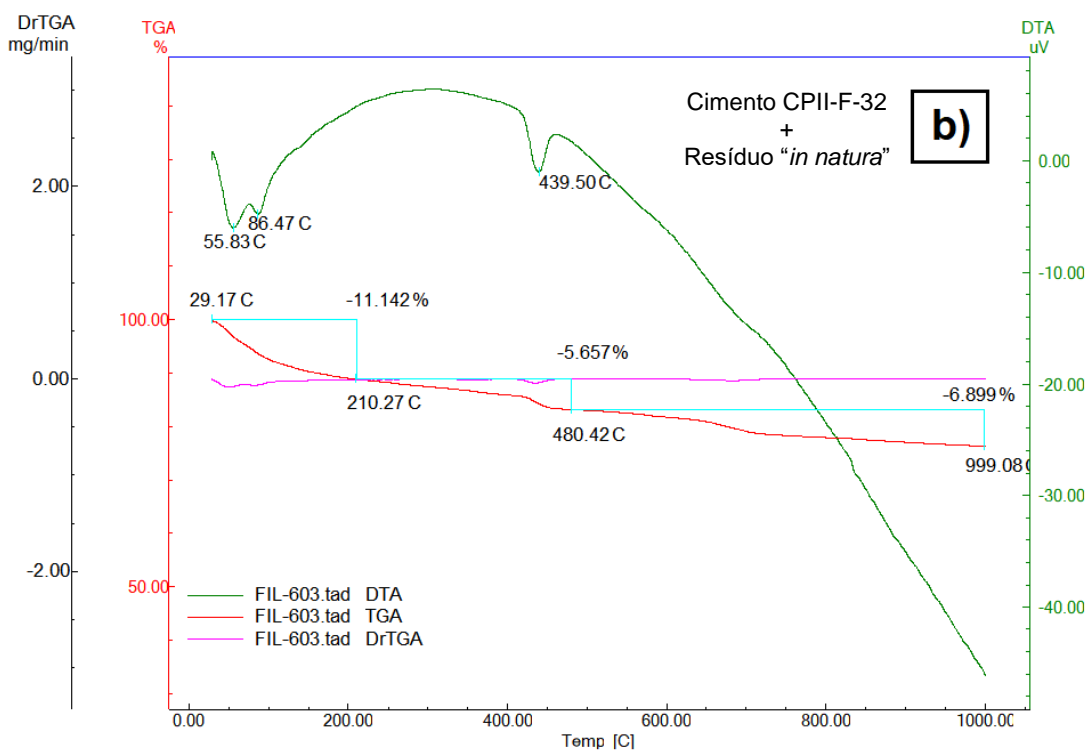
resíduos de ardósia. Com a técnica da termogravimetria, é possível realizar a análise térmica e obter informações de uma dada amostra, por meio da variação de sua massa, em função da temperatura ou do tempo, e este processo acontece enquanto a amostra fica submetida a temperaturas controladas., onde foram coletados os resíduos do corpo de prova feitos da mistura do resíduo com o cimento CII-F-32, que foram moídos, encaminhado para análise e o resultado pode ser acompanhado no gráfico da Figura 54.

Ao analisar a Figura 54 percebe-se nas curvas de análise térmica que todos os gráfico apresentados mostram curvas muito semelhantes, inclusive com os mesmos pontos acentuados, próximos a temperatura de 500° C. É interessante notar o comportamento similar tanto da reação do resíduo calcinado a 1000° C quando dele "*in natura*", entretanto ao se comparar as resistências, existiram diferenças relevantes.

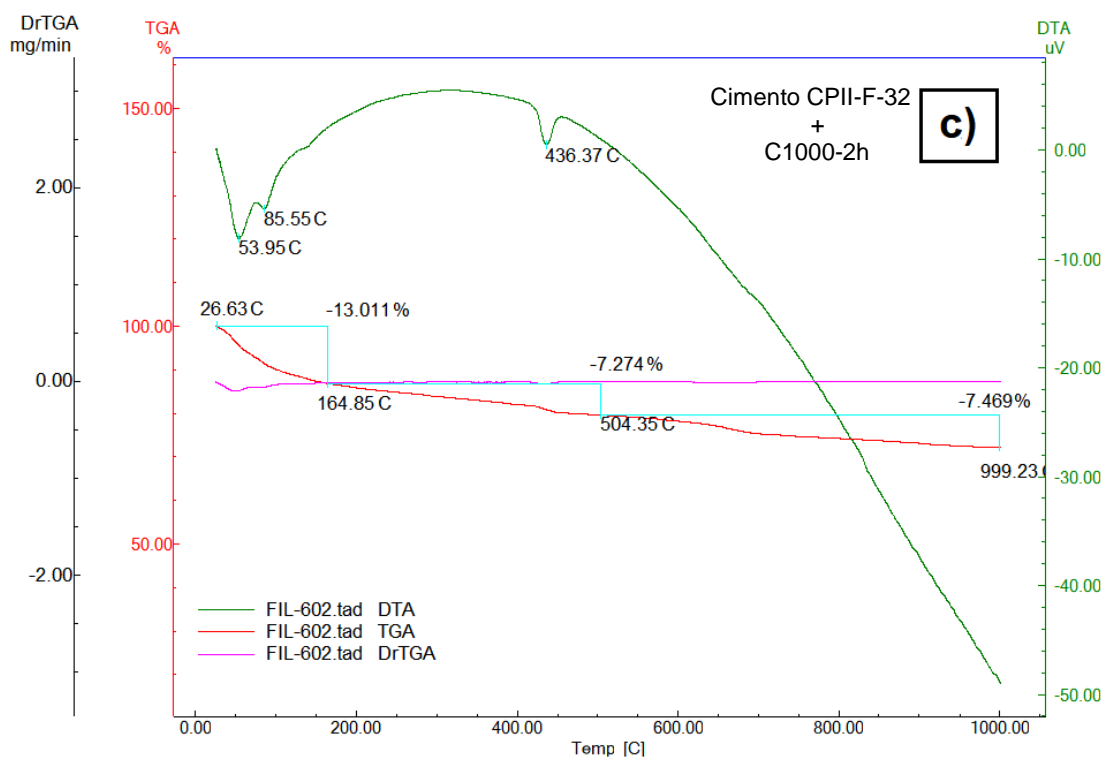
Através da Figura 54, ficou demonstrado que o efeito térmico na análise térmica não alterou de forma significativa, mesmo sendo realizado um aquecimento, ao se calcinar a 1000° C, não se percebe grandes mudanças nos resultados das amostras neste ensaio. Percebe-se pelo ensaio de difração de raio-x que existem alterações na mineralogia da amostra calcinada e "*in natura*", pelo rearranjo dos cristais, contudo, isto não foi perceptível pela TG, no qual o comportamento se manteve mesmo após o processo de queima.



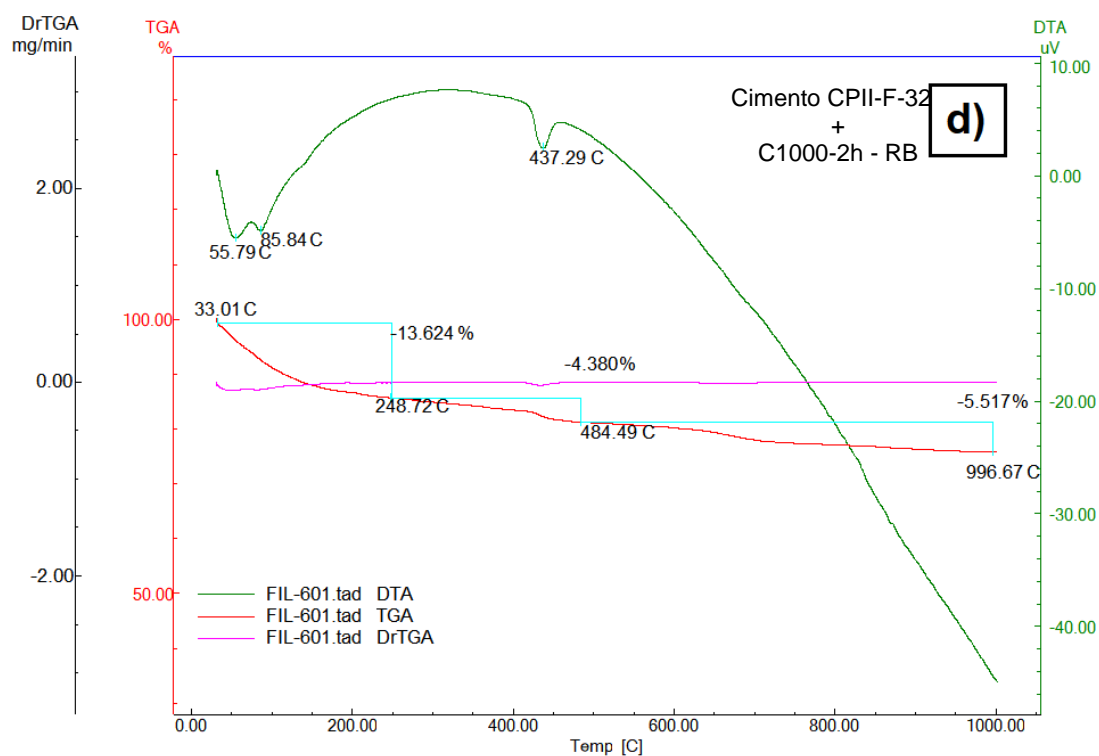
a) Figura 50 - Amostra referência: Cimento CII-F-32



b) Figura 51 - Cimento CII-F-32 + Resíduo "in natura"



c) Figura 52 - Cimento CII-F-32 + C1000-2h



d) Figura 53 - Cimento CII-F-32 + C1000-2h-RB

Figura 54 – Análise térmica: a) amostra referência com cimento CII-F-32, b) cimento + resíduo de ardósia “*in natura*”, c) cimento + resíduo de ardósia calcinada 1000 C e d) cimento + resíduo de ardósia calcinada 1000 C com resfriamento brusco.

Realizou-se ainda o método Chapelle modificado, sendo anotado V1 e V2, relativo ao volume obtido, ou seja, foram realizadas 2 titulações. Também foi utilizado a média dos valores de amostra Branco de referência. A média desses valores foi usada para o cálculo de Fc, que por sua vez, foi usado para a padronização do HCl, e então tirada a média. A massa de material “m” colocada no banho, neste caso, foi de 1 grama.

Conforme a Tabela 18, o resíduo de referência utilizado foi o Metacaulim, que apresentou o índice de atividade pozolânica de 565,9 mg/g. O resíduo de ardósia C1000-5h obteve o índice de atividade pozolânica de 144,1 mg/g, que além de ter sido o menor valor entre as amostras ensaiadas, não atingiu o mínimo para classificação da adição mineral como pozolana.

Tabela 18 – Resultados obtidos com o Ensaio de Chapelle

<b>Amostra</b>	<b>Sigla</b>	<b>I (mg/g)</b>
Ardósia - C1000-5h	SL	144,1
Metacaulim	MK	565,9
Cinza de casca de arroz	CCA ou RHA	857,6
Sílica Ativa	AS ou SF	277,7

Fonte: Laboratório de caracterização de materiais de construção civil e mecânica – UFMG (2017)

Quarcioni *et al.* (2015) aborda o método de Chapelle para a determinação da reatividade de materiais pozolânicos (Tabela 19), empregando-se proporções em massa de cal e pozolana de 1:1, conforme proposto originalmente por Chapelle e 2:1 como preconizado em normas técnicas francesas e brasileiras. A Tabela 19 apresenta o consumo médio de diferentes pozolanas, como a Cinza de cana de açúcar (SCBA), cinza de casca de arroz (RHA), sílica ativa (SF), cinza volante (FA) e metacaulim (MK). Conforme pode ser observado, o valor do pó de ardósia moído e calcinado a 1000°C por 5 horas ( $I = 144,11 \text{ mg Ca(OH)}_2/\text{g}$ ), valor abaixo do estimado para classificação da adição mineral como pozolana (Figura 55).

Tabela 19 – Consumo médio de diferentes pozolanas testados com proporções de 1g e 2g de CaO (g de CaO/g de adição)

	SCBA		RHA		FA		MK		SF	
Valores médios	1g	2g	1g	2g	1g	2g	1g	2g	1g	2g
	279	298	622	864	269	403	656	842	755	1089

Fonte: Quarcioni *et al.* (2015)

Após este primeiro teste, foi realizado outro ensaio com 4 amostras, resíduo de ardósia “*in natura*” moída, resíduo de ardósia calcinado a 1000° C com resfriamento lento e com resfriamento brusco, além da amostra de metacaulim padrão do laboratório e o resultado pode ser visto na Tabela 20 do apêndice e no gráfico da Figura 55.

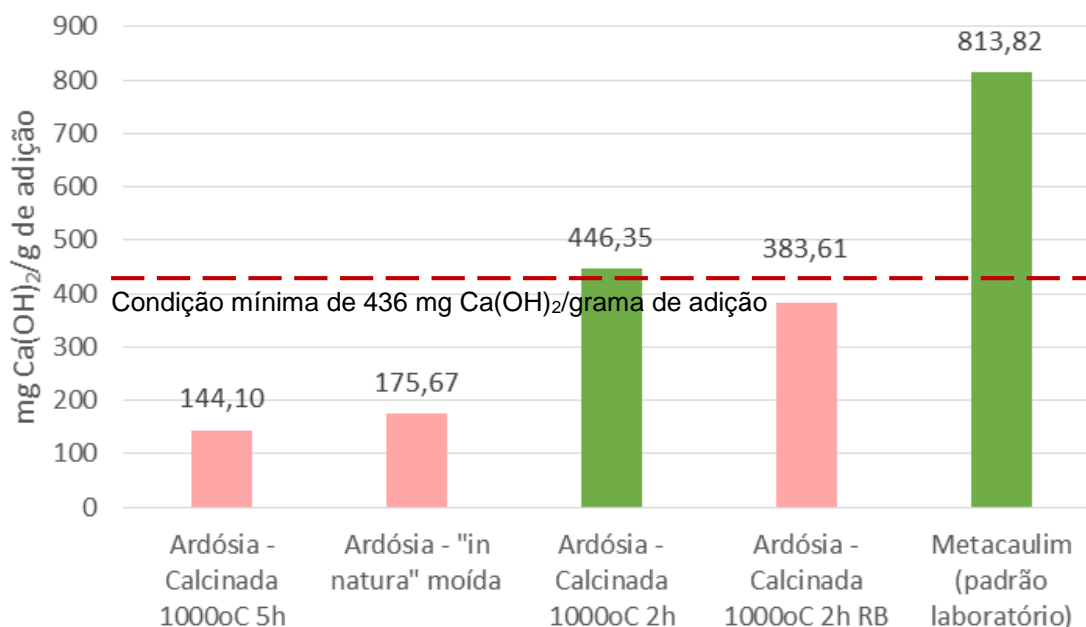


Figura 55 – Teores de hidróxido de cálcio fixados, por atividade pozolânica, segundo o método Chapelle modificado preconizado pela NBR 15895 (2010) - Fonte: autor (2018)

Conforme é mostrado pela Figura 55, além do metacaulim, que foi usado como uma referência, o valor de consumo de cal referente a amostra do resíduo calcinado a 1000° C por 2 horas e resfriamento lento, foi superior ao consumo de 436 mg Ca(OH)<sub>2</sub>/g de adição (CaO x 1,32), respectivo a 330 mg CaO/g de adição, valor mínimo estabelecido por Raverdy *et al.*<sup>13</sup> (1980 *apud* HOPPE FILHO *et al.*, 2017) para classificação da adição mineral como pozolana. O valor da ardósia calcinada a 1000° C por 5h atingiu não só um valor bem abaixo da referência para pozolana, como ficou abaixo do valor da Ardósia “*in natura*”. Isto pode ter acontecido por que conforme visto, a amostra fez parte da primeira remessa, que teve um processo de moagem reduzido e pode ter comprometido o ensaio. A ardósia “*in-natura*”,

<sup>13</sup> RAVERDY M., BRIVOT F., PAILLERE A.M., DRON, R. “Appreciation de l'activite pouzzolanique des constituants secondaires”, In: *7th Int. Congr. Chem. Cem.* Paris, 1980.

conforme esperado segundo literatura vigente, não é reativa em seu estado, logo, condiz com seu valor abaixo da referência estabelecida para pozolanas. A amostra C1000-5h-“RB” ficou 12% abaixo da referência estabelecida para pozolanas, resultado que pode ter sido influenciado pelo tempo de moagem reduzido em relação ao da amostra C1000-2h que ficou 30 minutos a mais no moinho de bolas, apesar disso, é válido observar sua evolução pois a amostra C1000-5h-“RB” atingiu 383,61 mg CaO/g representando 84,48% de ganho em relação a “*in natura*”

Foram feitos dois métodos de ensaios de compressão distintos, um com cal, utilizando a metodologia DEMETER e outro ensaio compressão utilizando argamassa de cimento, adaptado da ABNT 5752 (2014). Os resultados são apresentados na Figura 56 e na Figura 57.

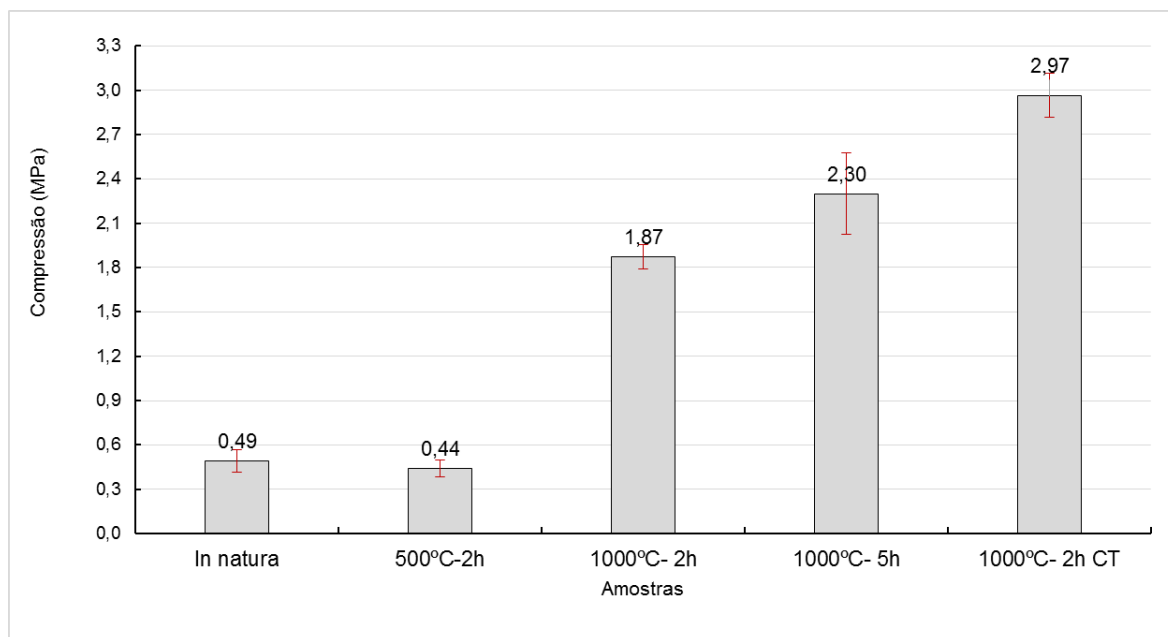


Figura 56 – Resultado do ensaio de compressão utilizando metodologia DEMETER com cal – resultado com 72h após moldagem. Fonte: autor (2018)

Com ensaio de Performance Mecânica DEMETER, com a partir da mistura de 60% de resíduo com 40% de cal, pode se observar pela Figura 56 de resultados que ardósia “*In natura*” apresentou valores baixos de resistência variando entre 0,34 MPa e 0,56 MPa, enquanto ao ser beneficiada ao ser moída e calcinada a 1000° C por 5 horas, ela aumentou sua resistência, atingindo valores até 2,68 MPa em 72 h, representando um aumento 688,2% e 378,57% respectivamente. Segundo LGG (2016), o ensaio de performance mecânica indica a capacidade do corpo de

prova e a confiança para controle de homogeneidade do produto final. Os corpos são rompidos com 24h, 48h e 72h e é necessário um valor de 10 MPa no ensaio de compressão ao final deste período para validar a amostra como material pozolânico.

Conforme a Figura 56, o ensaio de compressão apresenta um crescimento na resistência, após o beneficiamento do material nas temperaturas de 1000° C (1,87 MPa para C1000-2h; 2,30 MPa para C1000-5h e 2,97 MPa para C1000-2h-RB), apesar desta evolução, a carga alcançada não foi suficiente para atingir o patamar de 10 MPa estipulado para validar a amostra como material pozolânico. Percebe-se também que amostra submetida ao resfriamento brusco adquiriu resultados melhores do que as amostras de resfriamento lento, entretanto, é válido observar que as amostras submetidas ao choque térmico também tiveram uma exposição maior no moinho de bolas (Tabela 20), e por consequência, eram mais finas, por isto, não se pode atribuir este resultado apenas ao processo de resfriamento.

O resultado do ensaio de compressão com pastas de cimento endurecidas (realizado com as amostras mais fina) pode ser visto no gráfico da Figura 57. O resumo dos dados também pode ser encontrado no apêndice, na Tabela 20.

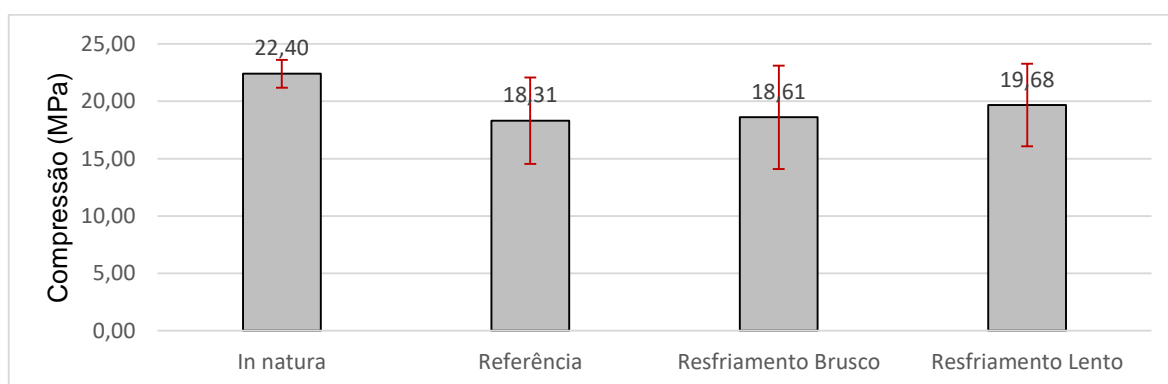


Figura 57 – Ensaio de compressão aos 28 dias com cimento + resíduo de ardósia  
Fonte: autor (2018)

Conforme a Figura 57, pode se perceber que os corpos de prova que utilizaram a adição de resíduo, tanto os corpos de prova moldados com os resíduos calcinados, quanto aos que foram feitos com adição de amostras “*in natura*”, tiveram a

resistência acima do corpo de prova de referência (apenas com cimento). Os corpos de prova que foram moldados usando cimento com adição de resíduo de ardósia “*in natura*”, alcançaram neste ensaio a maior média de resistência (22,40 MPa), fato que pode ser explicado pelo efeito fíler, ou efeito de empacotamento dos grãos, que em linhas gerais, apesar de inerte, preenche os vazios e faz com que os corpos de prova ganhem resistência.

Cao e Yao (2010) fizeram ensaios de compressão com resíduos de ardósia com concentrações que variam de 10 a 40% de resíduo por massa de cimento, com fator água cimento de 0,3 e obtiveram os melhores resultados quando foi ensaiado corpos de prova com 10% de resíduo, conseguindo uma eficiência de 98,24% em relação à referência.

Conforme já mencionado, no presente trabalho, o ensaio de compressão foi realizado com corpos de prova de referência moldados com pasta de cimento. Além deles, foram utilizados corpos de prova pasta de cimento, utilizando 70% de cimento e 30% de resíduo de ardósia. Foram utilizados resíduos de ardósia em 3 condições diferentes: ardósia moída “*in natura*”, moída e calcinada a 1000° C por 2 horas com resfriamento lento e com resfriamento brusco. Os resultados apresentados mostraram que a média de todas as amostras ficaram acima da referência.



## CONCLUSÕES

Nesta seção o autor apresenta as conclusões geradas a partir dos resultados e das análises dos resultados. De acordo com a análise dos dados e a interpretação dos resultados alcançados neste trabalho, foi possível concluir que:

- Em relação as características físicas, a ardósia ao passar pelo processo de beneficiamento, em relação a granulometria, aumentou o diâmetro médio da amostra, que pode ser resultado do material que se fundiu, conforme visto nas análises MEV.
- Ao final do processo de beneficiamento foi observado que a ardósia moída e calcinada a 1000° C teve o valor de sua área superficial (1,028 m<sup>2</sup>/g para C1000-5h; 1,532 m<sup>2</sup>/g para C1000-2h e 1,479 m<sup>2</sup>/g para C1000-2h-RB) reduzida em até cerca de 5 vezes seu valor em relação à amostra “*in natura*” (5,754 m<sup>2</sup>/g). Após moagem do material “*in natura*”, ele foi calcinado e após este processo, houve indício de aglutinação após calcinação e isto pode ter interferido no efeito da ativação pozolânica, pois a presença de granulometria elevada pode interferir na reatividade do material.
- Os resultados apresentados na análise química, indicaram que após a calcinação, a ardósia diminui seu índice de perda ao fogo, obtendo uma diminuição de 90,7%.
- em relação a mineralogia, também é possível concluir que a ardósia sofreu alterações em sua estrutura, a difratometria identificou diferentes fases após o processo de calcinação tanto no resfriamento lento, quanto no resfriamento brusco, que pode ser visto pela diminuição dos picos apresentados.
- A princípio, ao se trabalhar com resíduos moídos por apenas 4 minutos no moinho de bolas, após calcinado, o presente trabalho, conforme resultados obtidos em ensaios como de Chapelle e de performance mecânica, não obteve indícios suficientes que comprovem a ativação do material com os parâmetros usados. Entretanto, ao se fazer o ensaio com materiais expostos a um tempo de moagem, maior, foi percebido que, após calcinado a 1000° C, quanto maior foi o tempo de permanência do resíduo de ardósia no moinho de bolas, maior foi seu potencial pozolânico.

- Ao se refazer os ensaios com amostras calcinadas a 1000° C com tempo de permanência de 2 horas e com maior tempo de exposição no moinho de bolas, foi possível obter indícios de ativação pozolânica através do ensaio de Chapelle, tanto no resfriamento lento, quanto no resfriamento brusco. Não foi possível comparar a eficiência entre o resfriamento brusco e resfriamento lento, tendo em vista que os métodos de moagem tiveram tempos de exposição distintos. O resíduo submetido ao resfriamento lento obteve um desempenho melhor no ensaio de atividade pozolânica de Chapelle do que o de resfriamento brusco, entretanto, o resíduo de resfriamento lento foi submetido a um tempo de exposição superior no moinho, portanto ele era mais fino, fato que pode influenciar diretamente no desempenho.
- O ensaio de performance mecânica DEMETER mostrou que apesar de não ter sido suficiente para atestar a pozolanicidade pois o resultado foi abaixo e distante do limite proposto conforme preconizado pela norma (10 MPa em 72 horas), a resistência à compressão aumentou após o beneficiamento do material, além do possível efeito de enchimento (Fíler) citado neste trabalho.
- Com base nos resultados apresentados de atividade pozolânica, é possível perceber que a ardósia apresentou indícios de atividade, embora este trabalho sugira ensaios com materiais mais finos, de modo a conseguir resultados melhores.
- Com base nos resultados obtidos neste trabalho e na literatura, a ardósia mostra grande potencial como resíduo para a construção civil, entretanto, assim como outros materiais passíveis de beneficiamento, ela não é homogênea, ou seja, suas propriedades podem ter grandes variações, dependendo do local de obtenção, portanto, estes materiais sempre devem ser alvos de estudos.
- Com base nos resultados obtidos neste trabalho, foi percebido no ensaio de compressão com pastas de cimento endurecidas (Figura 57) que foi alcançado um melhor desempenho quando se utilizou corpos de prova moldados com 70% Cimento e 30% Resíduo “in natura” (26,31 MPa). O resíduo de ardósia moída em estado “in natura” não apresenta indícios de ativação pozolânica, entretanto, conforme ensaio de compressão mostrou, os corpos de prova moldados com esta material foram capazes de superar os valores dos corpos de prova de referência (18,31 MPa), moldados apenas com cimento. e isto pode ser atribuído ao efeito fíler. O desempenho dos corpos de prova moldados com 70% de cimento e 30% resíduo calcinado à 1000° C por 2 horas de permanência (19,68 MPa), que deu

indícios de ativação pozolânica através do ensaio de Chapelle, também foi capaz de superar o corpo de prova de referência, entretanto não foi superior ao corpo de prova moldado com 70% Cimento e 30% Resíduo “in natura”.

## SUGESTÕES DE FUTUROS TRABALHOS

- Como sugestão para futuros trabalhos, é interessante que se faça um estudo de viabilidade do beneficiamento do resíduo de ardósia, de modo a cruzar informações de custo-benefício. Apesar da atitude nobre que é o reaproveitamento de resíduos, que gera passivos ambientais, o processo de beneficiamento é um passo que consome muita energia e demanda uma grande logística.
- Também é válido o estudo da ativação da ardósia utilizando uma granulometria menor do que a usada neste trabalho, utilizando outros equipamentos mais eficientes de moagem.
- Outra sugestão, seria o estudo para um aperfeiçoamento do método de choque térmico, que pode apresentar resultados distintos do método tradicional.
- Uma outra sugestão seria um estudo comparativo completo em diferentes situações, envolvendo o resíduo de ardósia atuando como fíler e o resíduo de ardósia ativado.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABCP - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND. **Guia Básico de utilização do Cimento Portland** - (BT 106). 7<sup>a</sup>. ed. São Paulo: ABCP, 2002. 28 p. ISBN BT-106.
- ABIROCHAS - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE ROCHAS. Boletim Informativo - **Balanco das Exportações e Importações Brasileiras de Rochas Ornamentais em 2016**. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE ROCHAS ORNAMENTAIS. Brasília, p. 13. 2017.
- ALBERS, A. P. F.; MELCHIADES, F. G.; MACHADO, R.; BALDO, J. B.; BOSCHI, A. O. **A simple method for the characterization of clay minerals by X-ray diffraction**, São Paulo, v. 48, n. 305, p. 34-37, Mar. 2002.  
Disponível em:  
<[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0366-69132002000100008&lng=en&nrm=iso](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0366-69132002000100008&lng=en&nrm=iso)>. Acesso em: 30 dez. 2017.  
<http://dx.doi.org/10.1590/S0366-69132002000100008>.
- \_\_\_\_\_. **NBR 11578**. Cimento Portland composto. ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. Rio de Janeiro, p. 5. 1991.
- \_\_\_\_\_. **NBR 12653**. Materiais Pozolânicos – Requisitos. ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. Rio de Janeiro, p. 10. 2015.
- \_\_\_\_\_. **NBR 15895**. Materiais Pozolânicos – Determinação do teor de hidróxido de cálcio fixado – Método Chapelle modificado. ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. Rio de Janeiro, p. 6. 2010.
- \_\_\_\_\_. **NBR 5735**. Cimento Portland de alto-forno. ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. Rio de Janeiro, p. 6. 1991.
- \_\_\_\_\_. **NBR 5736**. Cimento Portland pozolânico. ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. Rio de Janeiro, p. 5. 1999.
- \_\_\_\_\_. **NBR 5752**. Materiais Pozolânicos - Determinação do índice de desempenho com cimento Portland aos 28 dias. ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. Rio de Janeiro, p. 8. 2014.
- \_\_\_\_\_. **NBR 9776**. Agregados - Determinação da massa específica de agregados miúdos por meio de frasco de Chapman. ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. Rio de Janeiro, p. 3. 1987.
- ALMADA, B. S.; CARDOSO, L. B.; MELO, L. S. C.; HEIDERICK, O.; BARBOSA, R. A.; SILVEIRA, S. F.; SILVA, N. C. S.; AGUILAR, M. T. P.; DOS SANTOS, W. J. **Propriedades mecânicas e indicadores de durabilidade de argamassas de revestimento com adição de resíduos da indústria de mármore**. Congresso brasileiro do concreto. Belo Horizonte: [s.n.]. 2016. p. 15.

- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM. C125 Standard Terminology Relating to Concrete and Concrete Aggregates. [S.l.]: [s.n.], 2001.
- ARÉVALO, A. M. Z.; CASTELLAR, G. C.; LOZADA, W. V.; ARIZA, I. P.; RÍOS, J. S. V.; BAUTISTA, M. M. C. Conceptual approach to thermal analysis and its main applications. *Prospect. Barranquilla*, v. 15, n. 2, p. 117-125, Dezembro. 2017. Disponível em: <[http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S1692-82612017000200117&lng=en&nrm=iso](http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1692-82612017000200117&lng=en&nrm=iso)>. Acesso em: 28 Janeiro 2018. <http://dx.doi.org/10.15665/rp.v15i2.1166>.
- BARLUENGA, G.; HERNÁNDEZ-OLIVARES,. **Self-levelling cement mortar containing grounded slate from quarrying waste**. *Construction and Building Materials*, 2010. 1601–1607.
- BATTAGIN, Arnaldo Forti. Cimento Portland. In: ISAIA, G. C. **Concreto: Ciência e Tecnologia**. 1a. ed. São Paulo: IBRACON, 2011. p. 185-232
- BONAVETTI, V.; DONZA, H.; RAHHAL, V.; IRASSAR, E. F. **High-Strength Concrete With Limestone Filler Cements**. Special Publication (1999), volume 186, páginas 567-580.
- CAO, Mingli; YAO, Hang. **Study on stimulating the cementitious activity of waste slate powder**, Department of Civil Engineering, Dalian University of Technology. China, 2010.
- CAMPOS, M.; VELASCO, F.; MARTÍNEZ, M. A. **Recovered slate waste as raw material for manufacturing sintered structural tiles**. *Journal of the European Ceramic Society*, 2004. 811–819.
- CARVALHO, G. M. X.; MANSUR, H. S.; VASCONCELOS, W. L; ORÉFICE, R. L. **Obtenção de Compósitos de Resíduos de Ardósia e Polipropileno. Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, 17, nº 2, junho 2007. 98-103. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/po/v17n2/a08v17n2.pdf>>.
- CATARINO, L.; SOUZA J.; MARTINS I. M.; VIEIRA M. T.; OLIVEIRA M. M. **Ceramic products obtained from rock wastes**. *Journal of Materials Processing Technology*, p. 843–845, 2003.
- CETEM - CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL. TRATAMENTO DE MINÉRIOS. 5ª. ed. Rio de Janeiro: Ed. LUZ, Adão Benvindo; SAMPAIO, João Alves e FRANÇA, Sílvia Cristina, 965 p., 2010.
- CHIODI FILHO; RODRIGUES, D. P.; ARTUR, A. C. **Ardósias de Minas Gerais, brasil: características geológicas petrográficas e químicas**. *Geociências UNESP, Rio Claro/SP*, v. 22, p. 119-127, 2003.
- CHIODI FILHO, C.; KISTEMANN, D. **Plano de ação para sustentabilidade do setor de rochas ornamentais - Ardósia em Papagaios**. FEAM - Fundação Estadual do Meio Ambiente. [S.l.], p. 128. 3 Vol., 2014.

- CINCOTTO, M. A. **Reações de hidratação e Pozolânicas**. In: ISAIA, Geraldo C. Concreto: Ciência e Tecnologia. 1a. ed. São Paulo: IBRACON, p. 381-413, 2011.
- CNI. Perfil Estados - Portal da Indústria, 2014. Disponível em: <<http://perfilestados.portaldaindustria.com.br/estado/mg>>. Acesso em: 31 janeiro 2018.
- COOK, D.J. **Calcined clay, shale and others soils**. In: SWAMY, R.N. Cement replacement materials, London: Blackie and Son Ltd, 1986. cap. 2, p.40-72.
- CORDEIRO, L. N. C. **Análise da variação do índice de amorfismo da cinza de casca de arroz sobre a atividade pozolânica**. 2009. 98f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 2009.
- CORRÊA, T. E. **A mineração e seus efeitos socioeconômicos**. Belo Horizonte: Ministério de Minas e Energia. 8 junho 2010. p. 25.
- DAL MOLIN, Denise Carpena Coitinho. **Adições Minerais**. In: ISAIA, Geraldo C. Concreto: Ciência e Tecnologia. 1a. ed. São Paulo: IBRACON, 2011. p. 261-309
- DAL MOLIN, Denise Carpena Coitinho. Técnicas Experimentais para estudo da Microestrutura. In: ISAIA, Geraldo C. Concreto: Ciência e Tecnologia. 1a. ed. São Paulo: IBRACON, 2007. p. 403-436
- DEDAVID, B.; GOMES, I.; MACHADO, G. **MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA - Aplicações e preparação de amostras Aplicações e preparação de amostra - Materiais Poliméricos, metálicos e semicondutores**. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007. 60 p. ISBN 978-85-7430-702-2.
- DNER - DEPARTAMENTO NACIONAL DE ESTRADAS E RODAGENS **DNER-ME 093/94**. Solos - determinação da densidade real - Método de ensaio (1994)
- DONATELLO, S.; TYRER, M.; CHEESEMAN, C. R. **Comparison of test methods to assess pozzolanic activity**. Cement & Concrete Composites 32, p. 121 -127, 2010.
- FEAM. **Plano de ação para sustentabilidade do setor de rochas ornamentais - Ardósia em Papagaios**. FEAM - Fundação Estadual do Meio Ambiente. [S.l.], p. 128. 2014. 3 Vol.
- FERNANDES, R. C.; ARAUJO, R. **Mineração no Brasil: crescimento econômico e conflitos ambientais**. In: GUIMARÃES, Paulo E.; CEBADA, Juan D. P. Conflitos Ambientais na Indústria Mineira e Metalúrgica: O passado e o presente. Évora e Rio de Janeiro: CICP, 2016. p. 65-88. Brasil: ISBN 978-85-8261-047-3 Disponível em: <

[http://www.cetem.gov.br/images/publicacoes/livros/caimm/livroEVORA\\_separatas\\_07-06-16\\_Parte2.pdf](http://www.cetem.gov.br/images/publicacoes/livros/caimm/livroEVORA_separatas_07-06-16_Parte2.pdf)>.

- FERREIRA, R. T. **Influência da requeima na pozolanicidade de cinzas de bagaço de cana-de-açúcar de diferentes características.** p. 80. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). UFMG. Programa de Pós-graduação em Construção Civil, Belo Horizonte, 2015.
- FRASCÁ, M. H. B. O. **Tipos de rochas ornamentais e características tecnológicas.** In: vidal, f. V.; azevedo, h. C. A.; castro, n. F. Tecnologia de rochas ornamentais: pesquisa, lavra e beneficiamento. Rio de Janeiro: [s.n.], 2014. p. 57. ISBN 987-85– 8261-005-3.'
- FRASCÁ, M. H. B. O., **Rocha como material de Construção.** Cap. 15. In: Isaia, G. C. Materiais de Construção Civil e Princípios de Ciência e Engenharia dos Materiais. São Paulo, Instituto Brasileiro do Concreto IBRACON, 2007 p.437-479
- FREITAS, L. D. O. **Alternativas metodológicas e tecnológicas para a restauração ecológica de pilhas de rejeito de rochas ornamentais.** Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais / CETEC. [S.l.], p. 27. 2013.
- FRÍAS, M.; VILLA, R. V.; GARCIA, R.; SOTO I.; MEDINA, C.; ROJAS, M.I. S. **Scientific and technical aspects of blended cement matrices containing activated slate wastes.** Cement & concrete composites, p. 19–25, 2014.
- FRÍAS, M.; VILLA, R. V.; GARCIA, R.; ROJAS, M. I. S.; VALDÉS A. J. **The Influence of Slate Waste Activation Conditions on Mineralogical Changes and Pozzolan Behavior.** J. Am. Ceram. Soc., 2276–2282, 2013.
- GERWINSKI, W.; GOETZ, D. **Multielement analysis of standard reference materials with total reflection X-ray fluorescence (TXRF).** Fresenius Z Anal Chem (1987), v. 327, p. 690-693, Springer-Verlag 1987.
- GOBBI, Andressa. **ATIVIDADE POZOLÂNICA DE ADIÇÕES MINERAIS PELAS NBR 5751/2012 E NBR 5752/2012: UMA ANÁLISE CRÍTICA A PARTIR DE MÉTODOS COMPLEMENTARES.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Universidade Federal do Paraná, Programa de Pós-graduação em Engenharia de Construção, Curitiba, 2014.
- GOBBO, A. L. **Os compostos do clínquer Portland: sua caracterização por difração de raios-x e qualificação por refinamento de Rietveld.** 2003. 157 f. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Geociências, USP, São Paulo-SP, 2003.
- GREGG, S. J.; SING, K. S. W.; Adsorption, Surface Area and Porosity; Academic Press; Second edition, London; p 25, 1982.



- GROSSI SAD, J. H.; CHIODI FILHO, C.; KISTEMANN, D. C. **Panorama do setor de ardósias do estado de Minas Gerais, Brasil** - Volume 1. [S.l.]. 1998.
- HOPPE FILHO, J.; GOBBI, A.; PEREIRA, E.; MEDEIROS, M. H. F. Atividade pozolânica de adições minerais para cimento Portland (Parte I): Índice de atividade pozolânica (IAP) com cal, difração de raios-X (DRX), termogravimetria (TG/DTG) e Chappelle modificado. *Matéria* (Rio J.), Rio de Janeiro, v. 22, n. 3, e11872, 2017.
- IONASHIRO, M. **giolito, Fundamentos da Termogravimetria, Análise Térmica Diferencial, Calorimetria Exploratória Diferencial**, São Paulo: Giz. Editora, 96 p. 2005.
- ISAIA, G. C. **MATERIAIS DE CONSTRUÇÃO CIVIL e Princípios de Ciência e Engenharia de Materiais**. São Paulo: IBRACON, v. 1, 2007. 1712 p.
- ISAIA, G. C. **Concreto: Ciência e Tecnologia**. 1ª. ed. São Paulo: IBRACON, v. 1, 2011.
- ICTAC. LEVER, T.; HAINES, P.; ROUQUEROL, J.; CHARLESLEY, E. L.; ECKEREN, P. V.; BURLETT, D. J. **ICTAC nomenclature of thermal analysis (IUPAC Recommendations 2014)**. 2014. Disponível em: <[http://www.ictac.org/ICTAC-IUPAC-TA\\_Nomenclature\\_2014.pdf](http://www.ictac.org/ICTAC-IUPAC-TA_Nomenclature_2014.pdf)>. Acesso em: 20 janeiro 2017.
- LABIB, W.; EDEN, N. **An investigation into the use of slate waste aggregate in concrete**, Built of Environment, Liverpool John Moores University, Liverpool, L33AF, UK, 2005.
- LGG - Laboratório de Geotecnologia e Geomateriais. **Manual de práticas laboratoriais** – Março de 2016
- LMPT. **Porosimetria por Injeção de Mercúrio**. Laboratório de meios porosos e propriedades termofísicas, 2012. Disponível em: <[http://www.lmpt.ufsc.br/pesquisa\\_micro\\_porosimetria.php](http://www.lmpt.ufsc.br/pesquisa_micro_porosimetria.php)>. Acesso em: 20 janeiro 2017.
- LUXAN. M.P., Madruga F. . S Saavedra J. **Rapid evaluation of pozzolanic activity of natural products by conductivity measurement**. *Cement and Concrete Research*, v. 19, p. 63-68, 1989.
- MASSAZZA, F. Cap. 10 - **Pozzolana and Pozzolanic Cements**. In Hewlett, P. C. (ed.), *Lea's chemistry of cement and concrete*, 4th edition, Arnold Publishers, London, p.471-631, 1998.
- MAURY, M. B.; BLUMENSCHHEIN, R. N. **Produção de cimento: Impactos à saúde e ao meio ambiente. Sustentabilidade em Debate**, Brasília, 3, junho 2012. 75-96.

- MECHI, A.; SANCHES. **Impactos ambientais da mineração no Estado de São Paulo**. ESTUDOS AVANÇADOS (USP. IMPRESSO), São Paulo, vol.24, n. 68, 2010. 12.
- MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **CONCRETO, Microestrutura. Propriedades e Materiais**. 1ª. ed. São Paulo: IBRACON, 2008.
- MELO, L. S. C.; HEIDERICK, O.; ALMADA, B. S.; DUTRA, J. B. M.; SARMENTO, L. M.; TEIXEIRA, M. L. C., OLIVEIRA, C. F.; AGUILAR, M. T. P.; DOS SANTOS, W. J. **Análise da viabilidade do emprego de lama abrasiva de marmoraria em substituição parcial ao agregado miúdo para a confecção de argamassas de revestimento**. Anais do 57º Congresso brasileiro do Concreto. Bonito: [s.n.]. 2015. p. 15.
- MELO, L. S. C.; ALMADA, B. S.; BUBANI, L. C.; DUTRA, J. B. M.; DOS SANTOS, W. J.; AGUILAR, M. T. P. **Estudo do desempenho de argamassas para fins estruturais confeccionadas com resíduos de rochas ornamentais de origens distintas em substituição parcial ao cimento Portland**. II Congresso Luso-Brasileiro de materiais de Construção Sustentáveis. [s.n.]. 2016. p. 11.
- NEVILLE, A. M. **Propriedades do Concreto**. 5ª. ed. Porto Alegre - RS: bookman, 2016.
- NEVILLE, A. M.; BROOKS, J. J. **Tecnologia do concreto**. 2ª. ed. Porto Alegre: bookman, 2013.
- OLIVEIRA, E. C. de. **Aproveitamento industrial de resíduos de ardósia como insumo mineral na Fabricação de cimento**. Belo Horizonte: [s.n.], 2001. 232 p. Dissertação (Mestrado) – UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS.
- OLIVEIRA, E. C. de. **Comportamento de misturas ternárias constituídas de cimento Portland, ardósia e escória de alto forno finamente moídas e sem uso de aditivos dispersantes**. 2017. 202 f. Tese (Doutorado) – UNIVERSIDADE FEDERAL DE OURO PRETO.
- ONU BR. Nações Unidas - Brasil, 2016. Disponível em: <<https://nacoesunidas.org/pacto-global-da-onu-promove-debate-sobre-impacto-da-industria-extrativista-na-agenda-2030/>>. Acesso em: 15 abril 2016.
- PALHARES, Luciana Boaventura. **Estudo da estabilidade e comportamento de suspensões aquosas de pó de ardósia para aplicação em processamento cerâmico**. 2017. 245 f. Tese (Doutorado) – UNIVERSIDADE FEDERAL DE OURO PRETO, 2017.
- PALHARES, L.; MOREIRA, B. H.; PERINI, P. C. **Reaproveitamento de resíduos de ardósia na fabricação de peças cerâmicas pela técnica de colagem de barbotinas**. PÓS EM REVISTA DO CENTRO UNIVERSITÁRIO NEWTON PAIVA, Belo Horizonte, n. 6, p. 5, 2012. ISSN 2176 7785.

- PIMENTA, F. T. **Ardósia em Cimentos Pozolânicos**. PI 1003671-7 A2, 2010.
- QUARCIONI, V. A.; CHOTOLI, F.F.; COELHO, A.C.V.; CINCOTTO, M.A. **Indirect and direct Chapelle's methods for the determination of lime consumption in pozzolanic materials**. Rev. IBRACON Estrut. Mater., São Paulo, v. 8, n. 1, p. 1-7, Feb. 2015 . Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S1983-41952015000100002&lng=en&nrm=iso](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1983-41952015000100002&lng=en&nrm=iso)>. Acesso em 22 Jan. 2018. <http://dx.doi.org/10.1590/S1983-41952015000100002>
- REBOLLEDO, J. F. R. **ENSAIO NO4: Determinação da massa específica dos sólidos**. Departamento de Engenharia Civil e Ambiental - Universidade de Brasília, 2017. Disponível em: <<https://www.passeidireto.com/arquivo/43324891/ensaio-no-4-determinacao-da-massa-especifica-dos-solidos>>
- RESENDE, W. V. **A influência de adições de escória de alto-forno e ardósia finamente moídas nas propriedades do concreto**. Belo Horizonte: [s.n.], 2012. Dissertação (Mestrado).
- REPETTE, Wellington Longuini. **Cimentos Especiais de base mineral** In: ISAIA, Geraldo C. MATERIAIS DE CONSTRUÇÃO CIVIL e Princípios de Ciência e Engenharia de Materiais. 1a. ed. São Paulo: IBRACON, 2007. p. 795-832
- RIBEIRO, C. C.; PINTO, J. D. D. S.; STARLING, T. **Materiais de Construção Civil**. 3. ed. Belo Horizonte: UFMG, 2011.
- SANDBERG, P.; BENINI, H. **O Uso da Calorimetria como uma Técnica de Controle Tecnológico de Materiais**. IBRACON. Concreto & Construções. 51º ed. São Paulo: 2008. p. 22-26. ISSN: 1809-7197. Disponível em: <[http://ibracon.org.br/publicacoes/revistas\\_ibracon/rev\\_construcao/pdf/Revista\\_Concreto51.pdf](http://ibracon.org.br/publicacoes/revistas_ibracon/rev_construcao/pdf/Revista_Concreto51.pdf)>
- SANTOS, C. G.; PALHARES, L. B.; ROSA, E.D.C; CRUZ, E.F.; COSTA, M. M. **Adição de rejeitos de extração de ardósia em concreto**. Pós em Revista, p. 4, 12 novembro 2013. ISSN 21767785. Disponível em: <<http://blog.newtonpaiva.br/pos/e8-eng15/>>.
- SANTOS, W. J. **Desenvolvimento de metodologia de dosagem de argamassas de revestimento e assentamento**. Viçosa: [s.n.], 2014. 179 p. Tese (Doutorado) – UNIVERSIDADE FEDERAL DE VIÇOSA.
- SANTOS, W. J.; REIS, A. P. V.; DUQUE, D. J. P.; SCHUAB, M. R.; COSTA, V. M. **Estudo da utilização do resíduo de ardósia como fíler em argamassas de revestimento de parede e teto**. Sodebras, v. 11, n. 121, janeiro 2016. ISSN 1809-3957.
- SCHONS, Elenice. FENÔMENOS INTERFACIAIS – Aula 5 – Adsorção, isotermas e filmes monomoleculares. CETM, UFG, 2013.

SILVA, M. E. M. C.; PERES. **Thermal expansion of slate wastes. Minerals Engineering**, 2006. 518–520.

SILVA, Maristela Gomes da. Cimentos Portland com Adições Minerais. In: ISAIA, Geraldo C. **Materiais de construção civil e Princípios de Ciência e Engenharia de Materiais**. 1a. ed. São Paulo: IBRACON, 2007. p. 761-793

SNIC. O Cimento no Brasil. SNIC - Sindicato Nacional da Indústria do Cimento, 2016. Disponível em:  
<[http://snic.org.br/pdf/Historia\\_do\\_Cimento\\_no\\_Brasil.pdf](http://snic.org.br/pdf/Historia_do_Cimento_no_Brasil.pdf)>. Acesso em: 8 dezembro 2016.

TEIXEIRA, Viviane Gomes; COUTINHO, Fernanda M. B.; GOMES, Ailton S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. *Quím. Nova*, São Paulo, v. 24, n. 6, p. 808-818, Dez. 2001.

TOLEDO, Julia F. **Estudo da reatividade do resíduo de ardósia como adição em matrizes cimentícias**. Ouro Preto: 2016 Monografia (Graduação)

ULIANA, Juliana G. **Estudo de tratamento térmico para aplicação da lama do beneficiamento de rochas ornamentais como substituição parcial de cimento**. 2013. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Universidade Federal do Espírito Santo, Centro Tecnológico, Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, Vitória, 2014.

ULIANA, J. G; CALMON, J. L.; VIEIRA, G. L.; TEIXEIRA J.E.S.L.; NUNES E. **Tratamento térmico da lama do beneficiamento de rochas ornamentais: aplicação como pozolana em matrizes cimentícias**. *IBRACON Structures and materials Journal*, volume 8, 5 abril 2015.

VIEIRA, M. T.; CATARINO, L; OLIVEIRA, M; SOUSA, J; TORRALBA, J.M.; CAMBRONERO, L.E.G.; GONZÁLEZ-MESONES, F.L.; VICTORIA, A. **Optimization of the sintering process of raw material wastes. Journal of Materials Processing Technology**, 1999. 97-101.

VILLA-CÓRDOBA, T.; . LOPES-PALACIOS, J. A.; JIMENEZ-REYES, M.; TENÓRIO D. **Characterization of slate ornaments from Teotihuacan by nuclear and conventional techniques. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, Budapeste, 292, junho 2012. 1249–1258. Disponível em: <<http://link.springer.com/article/10.1007/s10967-012-1648-7>>.

ZIPF, M. S.; PINHEIRO, I. G.; CONEGERO, M. G. **Simplified greywater treatment systems: Slowfilters of sand and slate waste followed by granular activated carbon**. *Journal of Environmental Management*, 2016. 119-127.

## APÊNDICE A – Título do Apêndice

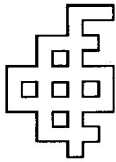
Tabela 20 – Tabela Resumida dos ensaios realizados

Núm.	Amostra	Tempo de moagem (Moinho de bolas)	Peneiramento Retido na peneira (%)		Perda ao fogo (%)	Área superficial MBET (m <sup>2</sup> /g)	Diâmetro médio (µm)	Diâm. Méd. poros (Å)	Porosidade cc/g	Massa espec. Real (g/cm <sup>3</sup> )	Massa espec. Aparente (g/cm <sup>3</sup> )	Chapelle mg de Ca(OH) <sub>2</sub> /g	Compressão (MPa) DEMETER (Cal) (72h)			
			#75	#45									MED	MAX		
01	Pré-amostra "in natura" sem moer	-	-	-	-	-	-	-	-	2,7	1,37	-	-	-		
02	Ardósia - "in natura" sem moer	-	-	-	-	-	-	-	-	2,62	1,33	-	-	-		
03	Ardósia - "in natura" moída	1 hora + 45 minutos	-	-	-	3,893	23,9	-	-	-	-	-	-	-		
04	C500-2h	1:45 i.n. + 4 min. após calcinada	-	-	-	2,497	59	-	-	-	-	-	-	-		
05	C500-5h	1:45 i.n. + 4 min. após calcinada	-	-	-	4,852	59,99	-	-	-	-	-	-	-		
06	C750-2h	1:45 i.n. + 4 min. após calcinada	-	-	-	4,065	59,89	-	-	-	-	-	-	-		
07	C750-5h	1:45 i.n. + 4 min. após calcinada	-	-	-	3,991	58,94	-	-	-	-	-	-	-		
08	Ardósia - Calcinada 1000° C 5h	1:45 i.n. + 4 min após calcinada	>20	-	0,38	1,028	21,04	123,34	0,0024	2,53	0,7658	144,10	2,3	2,68		
09	Ardósia - Calcinada 1000° C 2h	1:45 i.n. + 4 min após calcinada	-	-	-	-	58,78	-	-	-	-	-	-	-		
10	Ardósia - "in natura" moída	1 hora + 45 minutos	23,40	26,20	4,49	5,754	23,90	92,77	0,0178	2,49	0,7578	-	0,49	0,56		
11	Ardósia - Calcinada 1000° C 2h RB	1:45 i.n. + 20 min após calcinada	>20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,97	3,18		
12	Metacaulim (padrão laboratório)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	565,9	-	-		
												<b>Compressão (MPa) com Cimento (28 dias)</b>				
			<b>#45:</b>	<b>#38:</b>											<b>MED</b>	<b>MAX</b>
13	Ardósia - in natura moída	3 horas	-	23,60	4,26	5,368	-	119,52	0,0160	-	0,7389	175,67 *	22,40	30,15		
14	Ardósia - Calcinada 1000° C 2h	2 horas IN + 1 h após calcinado	1,50	4,30	0,51	1,532	-	130,16	0,0050	-	0,7128	446,35	19,68	22,74		
15	Ardósia - Calcinada 1000° C 2h RB	2 horas IN + 30 min após calcinado	2,00	6,20	0,54	1,479	-	164,90	0,0061	-	0,7046	383,61	18,61	22,85		
16	Metacaulim (padrão laboratório)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	813,82	-	-		
17	Referência - Pasta Cimento	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	18,31	23,51		

\* Para o ensaio de Chapelle, foi usada a granulometria 100% passante na peneira #38 ; i.n. = "in natura".

FONTE: AUTOR (2018)

**ANEXO A – Relatórios de análise Mineralógica**



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS**  
**ESCOLA DE ENGENHARIA**  
**Departamento de Engenharia de Minas**  
**FUNDAÇÃO CHRISTIANO OTTONI**

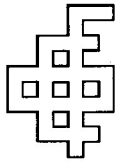


***RELATÓRIO TÉCNICO 35/2017***

## **Caracterização das fases cristalinas**

Novembro de 2017

**Departamento de Engenharia de Minas – EE.UFMG**  
**Av. Antônio Carlos, 6627 – Escola de Engenharia Bloco 2 – Pampulha – 31270-901 - Belo Horizonte, MG**  
**Tel: 31 3409-1860 Fax: 31 3409-1966 [www.demin.ufmg.br](http://www.demin.ufmg.br)**



Relatório: 35/2017  
Interessado: Abdias

## **1. INTRODUÇÃO**

O presente relatório apresenta os resultados obtidos na caracterização das fases cristalinas, através da técnica de difratometria de raios X, de 01 amostra.

## **2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL**

A amostra foi submetida a análise semi-quantitativa por Difratometria de Raios X (DRX), realizadas em um Difratômetro da PANalytical Empyrean, utilizando radiação  $\text{CuK}\alpha$  e cristal monocromador de grafita. O método de análise se baseia na comparação dos valores das distâncias interplanares e das intensidades dos picos nos difratogramas das amostras analisadas e uma amostra de referência, utilizando o padrão do banco de dados PDF-2 do ICDD – International Centre for Diffraction Data.

Os padrões do banco de dados PDF-2 do ICDD utilizados para a identificação das fases cristalinas foram:

Tabela I: Fases identificadas

Fases Identificadas	Fórmula	Código
Goethita	$\text{FeO(OH)}$	81-0464
Microclina	$\text{K}_{0,94}\text{Na}_{0,06}\text{Al}_{1,01}\text{Si}_{2,99}\text{O}_8$	76-0831
Quartzo	$\text{SiO}_2$	88-2302

## **3. RESULTADOS**

### **3.1. Difratometria de Raios X**

Os resultados da análise semiquantitativa por Difratometria de Raios X da amostra são apresentados na Tabela II. O difratograma indexado da amostra é mostrado na Figura 1.



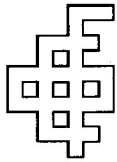


Tabela II: Identificação de fases cristalinas por difração de raios X

Amostra	Fases Cristalinas Identificadas
Amostra 1	Quartzo, microclina, goethita

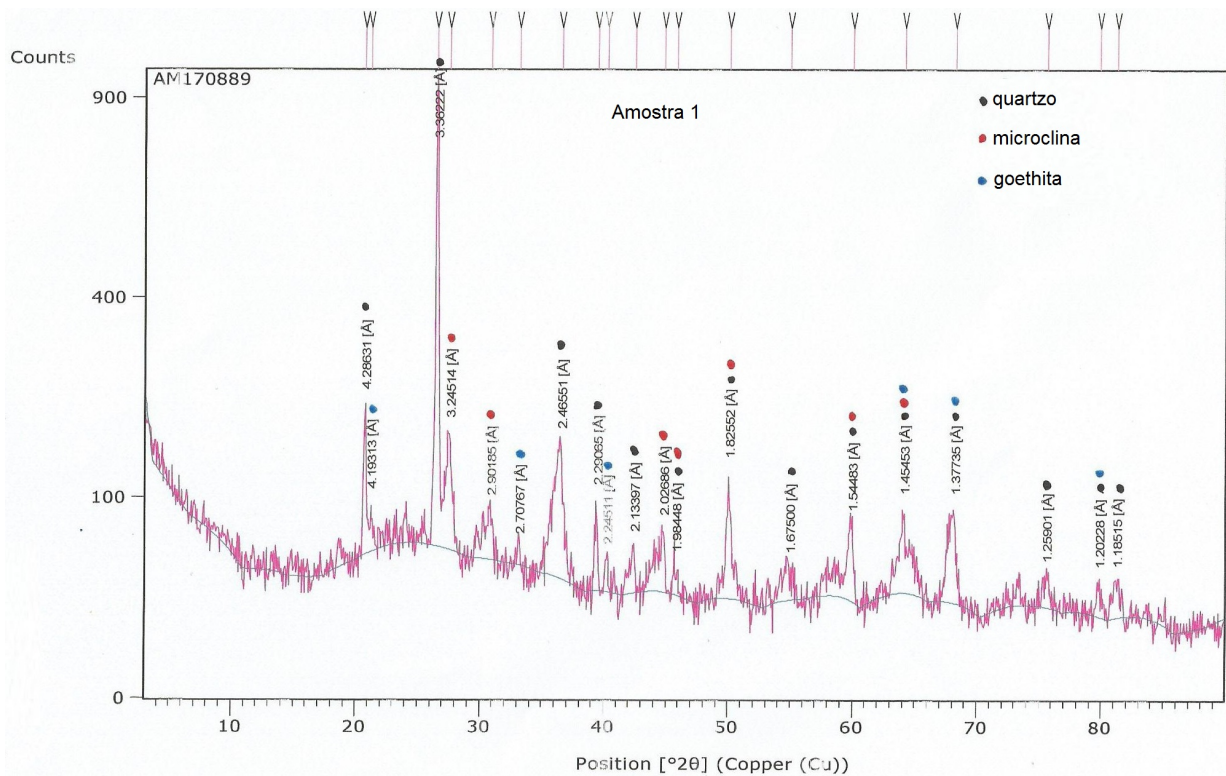
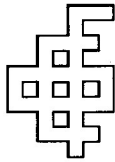


Figura 1: Difratograma de raios X da Amostra 1.

### Quantificação de fases pelo método Rietveld

É um método matemático que faz uso da difração de raios X para realizar refinamento de célula unitária, refinamento de estrutura cristalina e análise quantitativa de fases. O programa de software do método de Rietveld utilizado foi o HighScore Plus.

Os indicadores estatísticos da qualidade do ajuste ( $\chi^2$ ) ou GOF (goodness of fit) com valores iguais ou abaixo de ~3,0 estão dentro da faixa de valores aceitáveis. O fator estatístico que se refere à qualidade do refinamento de estrutura cristalina (Rwp) apresentou valores baixos mostrando um refinamento de boa qualidade.



**FUNDAÇÃO CHRISTIANO OTTONI**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MINAS**  
**EE.UFMG**  
**Laboratório de Raios X**



Tabela III: Porcentagem em massa das fases cristalinas identificadas (%).

Amostra	Quartzo	Microclina	Goethita	Gof (goodness of it)	Wrp
Amostra 1	42,5	55,7	1,8	1,710	0,243

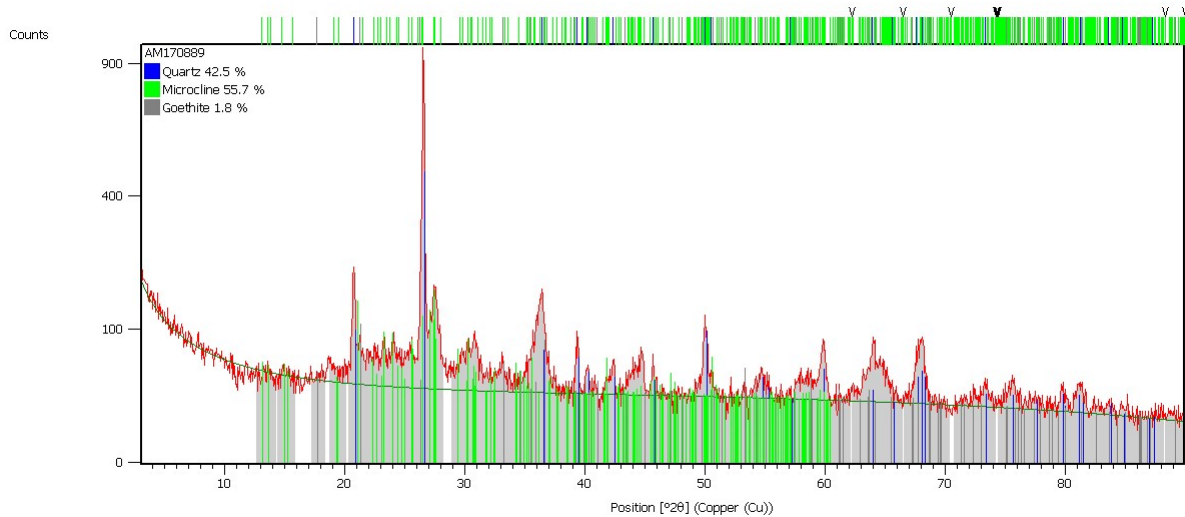


Figura 2: Refinamento Rietveld para a Amostra 1.

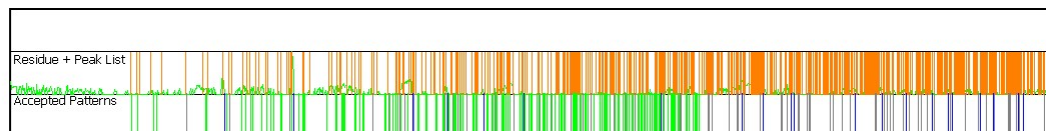
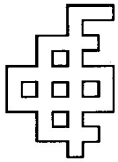


Figura 3: Resíduo da Amostra 1.

Belo Horizonte, 30 de Novembro de 2017.

*Andréia Bicalho Henriques*

Andréia Bicalho Henriques  
Professora Adjunta  
Doutora em Tecnologia Mineral



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS**  
**ESCOLA DE ENGENHARIA**  
**Departamento de Engenharia de Minas**  
**FUNDAÇÃO CHRISTIANO OTTONI**

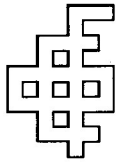


***RELATÓRIO TÉCNICO 36/2017***

## **Caracterização das fases cristalinas**

Novembro de 2017

**Departamento de Engenharia de Minas – EE.UFMG**  
**Av. Antônio Carlos, 6627 – Escola de Engenharia Bloco 2 – Pampulha – 31270-901 - Belo Horizonte, MG**  
**Tel: 31 3409-1860 Fax: 31 3409-1966 [www.demin.ufmg.br](http://www.demin.ufmg.br)**



Relatório: 36/2017  
Interessado: Abdias

## **1. INTRODUÇÃO**

O presente relatório apresenta os resultados obtidos na caracterização das fases cristalinas, através da técnica de difratometria de raios X, de 01 amostra.

## **2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL**

A amostra foi submetida a análise semi-quantitativa por Difratometria de Raios X (DRX), realizadas em um Difratômetro da PANalytical Empyrean, utilizando radiação  $\text{CuK}\alpha$  e cristal monocromador de grafita. O método de análise se baseia na comparação dos valores das distâncias interplanares e das intensidades dos picos nos difratogramas das amostras analisadas e uma amostra de referência, utilizando o padrão do banco de dados PDF-2 do ICDD – International Centre for Diffraction Data.

Os padrões do banco de dados PDF-2 do ICDD utilizados para a identificação das fases cristalinas foram:

Tabela I: Fases identificadas

Fases Identificadas	Fórmula	Código
Goethita	$\text{FeO(OH)}$	81-0464
Hematita	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	89-0598
Microclina	$\text{K}_{0,94}\text{Na}_{0,06}\text{Al}_{1,01}\text{Si}_{2,99}\text{O}_8$	76-0831
Quartzo	$\text{SiO}_2$	88-2302

## **3. RESULTADOS**

### **3.1. Difratometria de Raios X**

Os resultados da análise semiquantitativa por Difratometria de Raios X da amostra são apresentados na Tabela II. O difratograma indexado da amostra é mostrado na Figura 1.

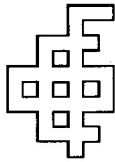


Tabela II: Identificação de fases cristalinas por difração de raios X

Amostra	Fases Cristalinas Identificadas
Ardósia moída / Calcinada	Quartzo, microclina, hematita, goethita

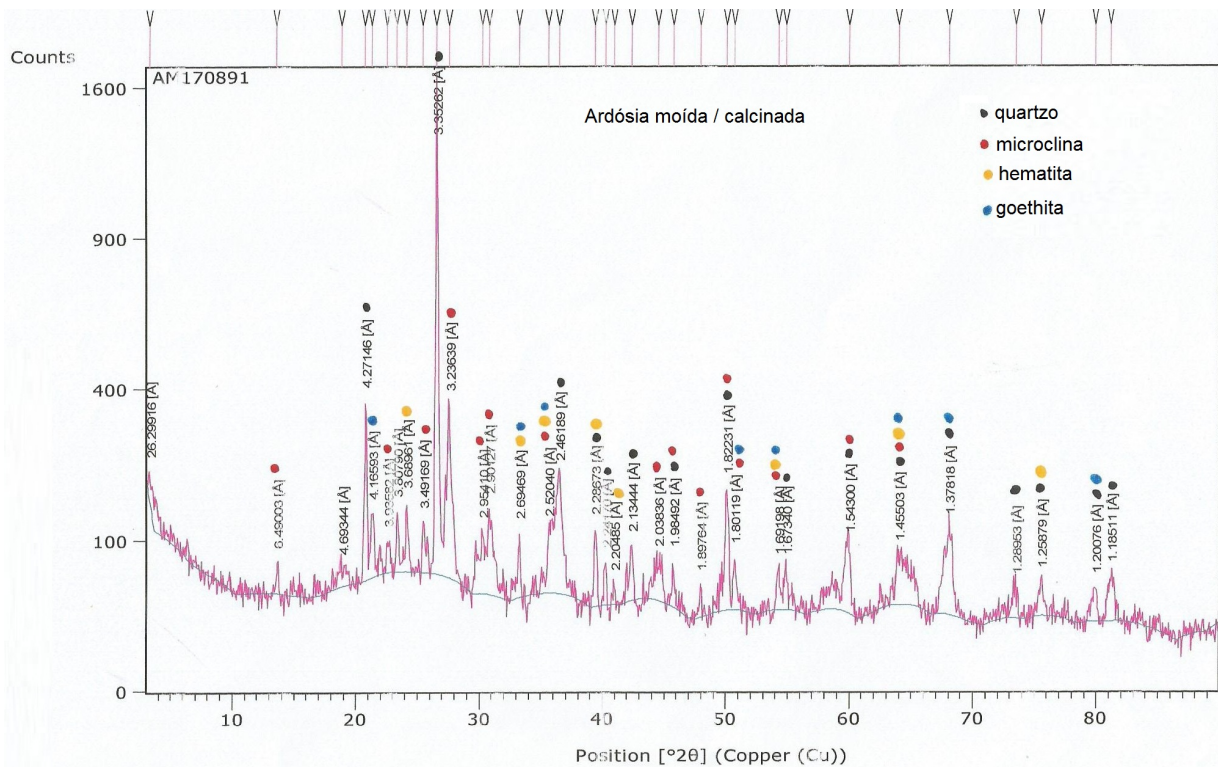


Figura 1: Difratoograma de raios X da amostra Ardósia moída / Calcinada.

### Quantificação de fases pelo método Rietveld

É um método matemático que faz uso da difração de raios X para realizar refinamento de célula unitária, refinamento de estrutura cristalina e análise quantitativa de fases. O programa de software do método de Rietveld utilizado foi o HighScore Plus.

Os indicadores estatísticos da qualidade do ajuste ( $\chi^2$ ) ou GOF (goodness of fit) com valores iguais ou abaixo de ~3,0 estão dentro da faixa de valores aceitáveis. O fator estatístico que se refere à qualidade do refinamento de estrutura cristalina (Rwp) apresentou valores baixos mostrando um refinamento de boa qualidade.

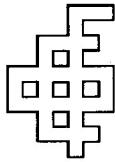


Tabela III: Porcentagem em massa das fases cristalinas identificadas (%).

Amostra	Quartzo	Hematita	Microclina	Goethita	Gof (goodness of it)	Wrp
Ardósia moída / Calcinada	36,5	0,6	55,4	7,5	2,017	0,266

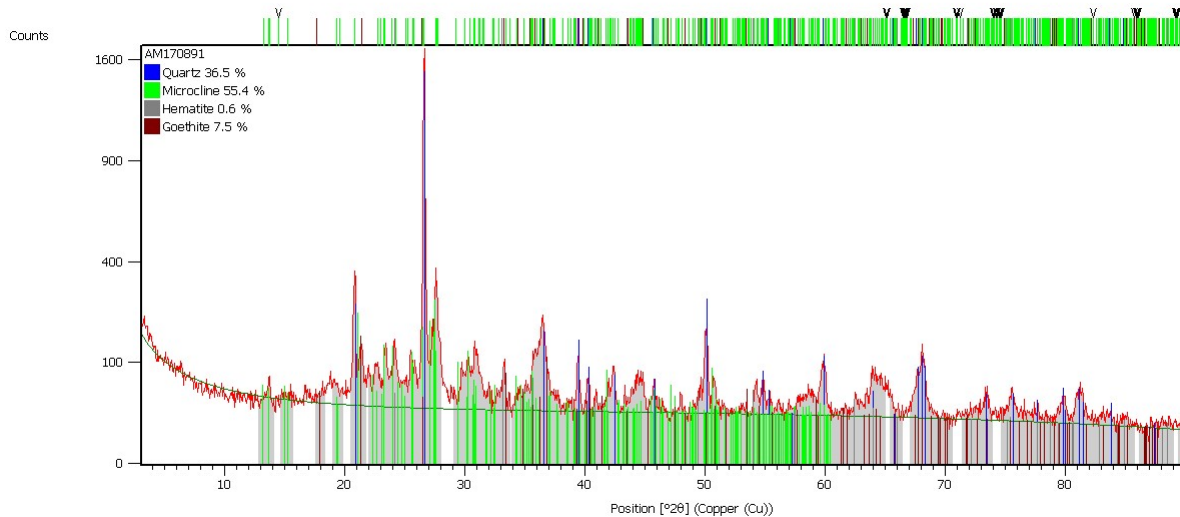


Figura 2: Refinamento Rietveld para a amostra Ardósia moída / Calcinada.

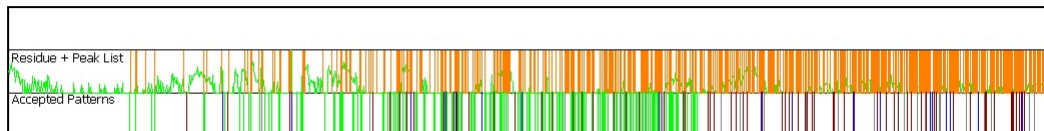
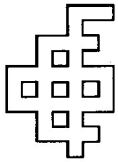


Figura 3: Resíduo da amostra Ardósia moída / Calcinada.

Belo Horizonte, 30 de Novembro de 2017.

Andréia Bicalho Henriques  
Professora Adjunta  
Doutora em Tecnologia Mineral



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS**  
**ESCOLA DE ENGENHARIA**  
**Departamento de Engenharia de Minas**  
**FUNDAÇÃO CHRISTIANO OTTONI**

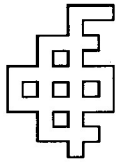


***RELATÓRIO TÉCNICO 37/2017***

## **Caracterização das fases cristalinas**

Novembro de 2017

**Departamento de Engenharia de Minas – EE.UFMG**  
**Av. Antônio Carlos, 6627 – Escola de Engenharia Bloco 2 – Pampulha – 31270-901 - Belo Horizonte, MG**  
**Tel: 31 3409-1860 Fax: 31 3409-1966 [www.demin.ufmg.br](http://www.demin.ufmg.br)**



Relatório: 37/2017

Interessado: At. Abdias

## **1. INTRODUÇÃO**

O presente relatório apresenta os resultados obtidos na caracterização das fases cristalinas, através da técnica de difratometria de raios X, de 01 amostra.

## **2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL**

A amostra foi submetida a análise semi-quantitativa por Difratometria de Raios X (DRX), realizadas em um Difratômetro da PANalytical Empyrean, utilizando radiação  $\text{CuK}\alpha$  e cristal monocromador de grafita. O método de análise se baseia na comparação dos valores das distâncias interplanares e das intensidades dos picos nos difratogramas das amostras analisadas e uma amostra de referência, utilizando o padrão do banco de dados PDF-2 do ICDD – International Centre for Diffraction Data.

Os padrões do banco de dados PDF-2 do ICDD utilizados para a identificação das fases cristalinas foram:

Tabela I: Fases identificadas

Fases Identificadas	Fórmula	Código
Goethita	$\text{FeO(OH)}$	81-0464
Microclina	$\text{K}_{0,94}\text{Na}_{0,06}\text{Al}_{1,01}\text{Si}_{2,99}\text{O}_8$	76-0831
Quartzo	$\text{SiO}_2$	88-2302

## **3. RESULTADOS**

### **3.1. Difratometria de Raios X**

Os resultados da análise semiquantitativa por Difratometria de Raios X da amostra são apresentados na Tabela II. O difratograma indexado da amostra é mostrado na Figura 1.



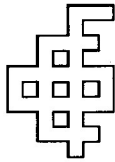


Tabela II: Identificação de fases cristalinas por difração de raios X

Amostra	Fases Cristalinas Identificadas
Amostra 2	Quartzo, microclina, goethita

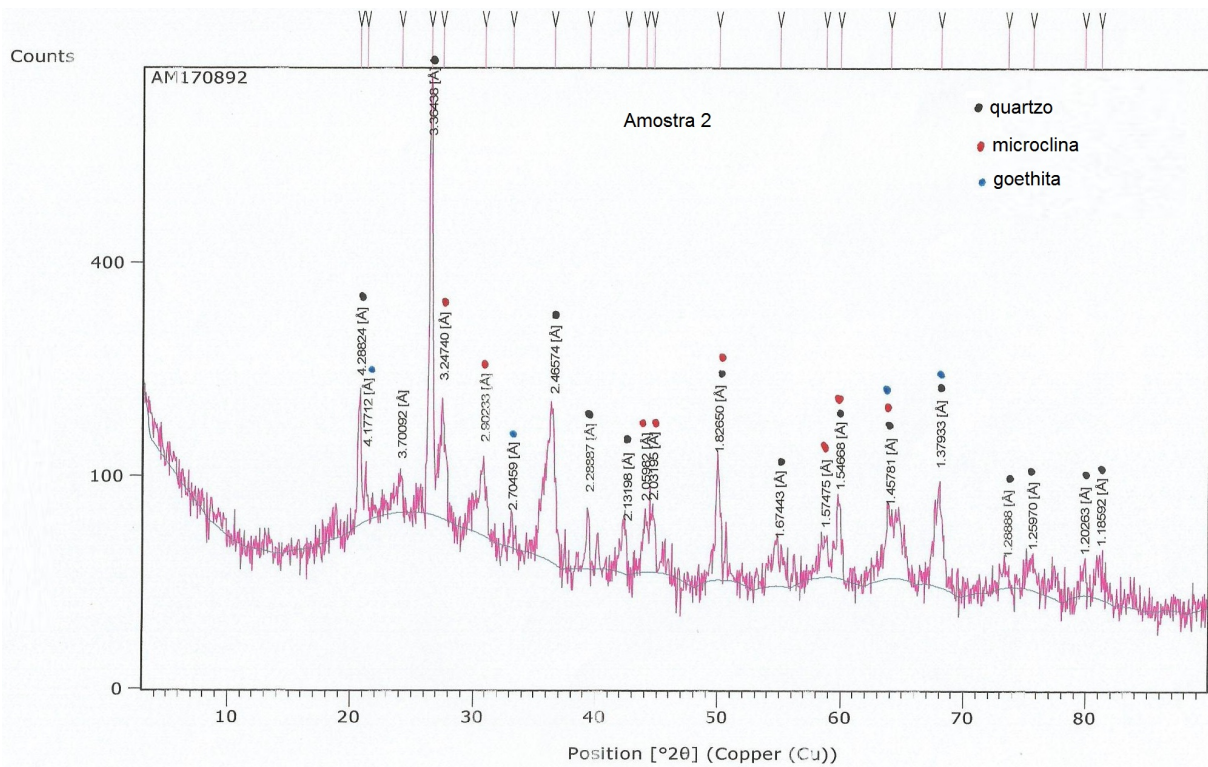
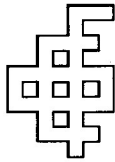


Figura 1: Difratoograma de raios X da Amostra 2.

### Quantificação de fases pelo método Rietveld

É um método matemático que faz uso da difração de raios X para realizar refinamento de célula unitária, refinamento de estrutura cristalina e análise quantitativa de fases. O programa de software do método de Rietveld utilizado foi o HighScore Plus.

Os indicadores estatísticos da qualidade do ajuste ( $\chi^2$ ) ou GOF (goodness of fit) com valores iguais ou abaixo de ~3,0 estão dentro da faixa de valores aceitáveis. O fator estatístico que se refere à qualidade do refinamento de estrutura cristalina (Rwp) apresentou valores baixos mostrando um refinamento de boa qualidade.



**FUNDAÇÃO CHRISTIANO OTTONI**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MINAS**  
**EE.UFMG**  
**Laboratório de Raios X**



Tabela III: Porcentagem em massa das fases cristalinas identificadas (%).

Amostra	Quartzo	Microclina	Goethita	Gof (goodness of it)	Wrp
Amostra 2	37,4	62,0	0,6	1,829	0,254

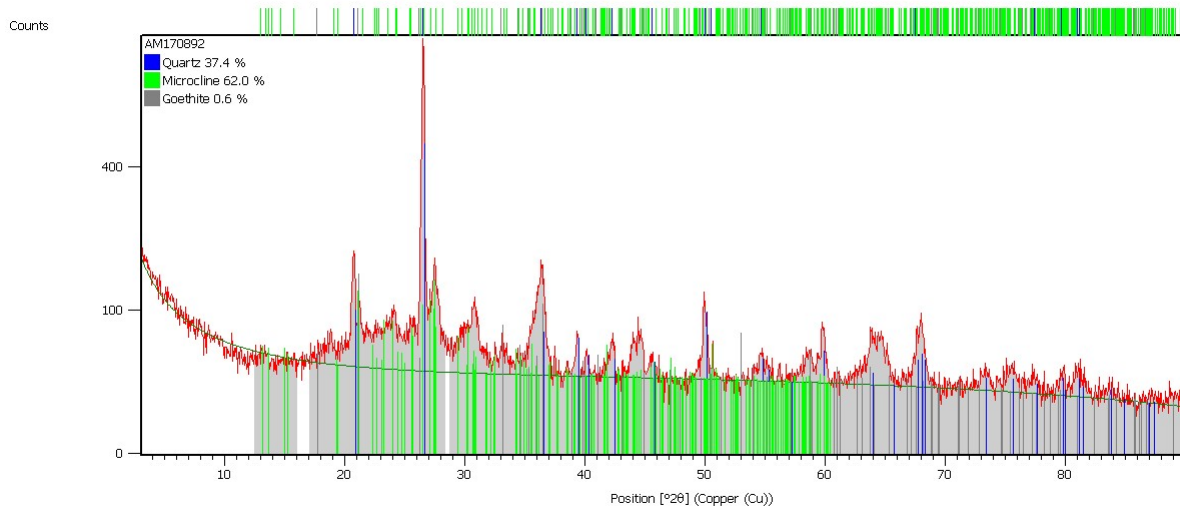


Figura 2: Refinamento Rietveld para a Amostra 2.

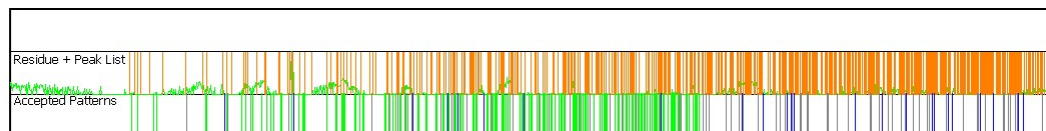
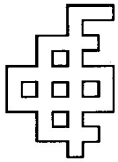


Figura 3: Resíduo da Amostra 2.

Belo Horizonte, 30 de Novembro de 2017.

*Andréia Bicalho Henriques*

Andréia Bicalho Henriques  
Professora Adjunta  
Doutora em Tecnologia Mineral



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS**  
**ESCOLA DE ENGENHARIA**  
**Departamento de Engenharia de Minas**  
**FUNDAÇÃO CHRISTIANO OTTONI**

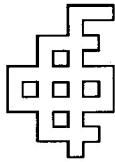


***RELATÓRIO TÉCNICO 38/2017***

## **Caracterização das fases cristalinas**

Novembro de 2017

**Departamento de Engenharia de Minas – EE.UFMG**  
**Av. Antônio Carlos, 6627 – Escola de Engenharia Bloco 2 – Pampulha – 31270-901 - Belo Horizonte, MG**  
**Tel: 31 3409-1860 Fax: 31 3409-1966 [www.demin.ufmg.br](http://www.demin.ufmg.br)**



Relatório: 38/2017

Interessado: At. Abdias

## **1. INTRODUÇÃO**

O presente relatório apresenta os resultados obtidos na caracterização das fases cristalinas, através da técnica de difratometria de raios X, de 01 amostra.

## **2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL**

A amostra foi submetida a análise semi-quantitativa por Difratometria de Raios X (DRX), realizadas em um Difratômetro da PANalytical Empyrean, utilizando radiação  $\text{CuK}\alpha$  e cristal monocromador de grafita. O método de análise se baseia na comparação dos valores das distâncias interplanares e das intensidades dos picos nos difratogramas das amostras analisadas e uma amostra de referência, utilizando o padrão do banco de dados PDF-2 do ICDD – International Centre for Diffraction Data.

Os padrões do banco de dados PDF-2 do ICDD utilizados para a identificação das fases cristalinas foram:

Tabela I: Fases identificadas

Fases Identificadas	Fórmula	Código
Albita	$\text{K}_{0,2}\text{Na}_{0,8}\text{AlSi}_3\text{O}_8$	83-2215
Calcita	$\text{Ca}(\text{CO}_3)$	88-1807
Clorita	$\text{Mg}_{4,882}\text{Fe}_{0,22}\text{Al}_{1,881}\text{Si}_{2,96}\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	87-2496
Moscovita	$(\text{KNa})(\text{AlMgFe})_2(\text{Si}_{3,1}\text{Al}_{0,9})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	07-0042
Quartzo	$\text{SiO}_2$	88-2302

## **3. RESULTADOS**

### **3.1. Difratometria de Raios X**

Os resultados da análise semiquantitativa por Difratometria de Raios X da amostra são apresentados na Tabela II. O difratograma indexado da amostra é mostrado na Figura 1.

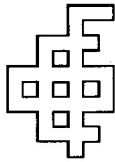


Tabela II: Identificação de fases cristalinas por difração de raios X

Amostra	Fases Cristalinas Identificadas
Ardósia in natura	Quartzo, albita, clorita, calcita, moscovita

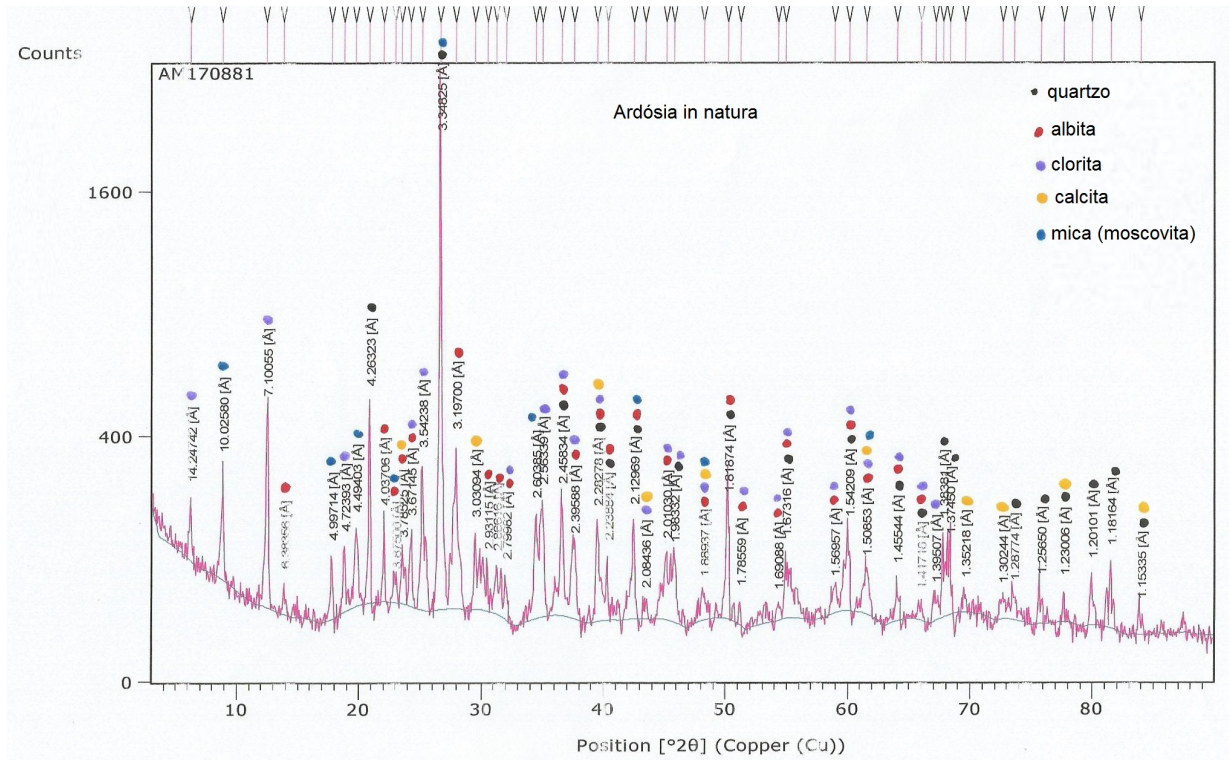


Figura 1: Difratoograma de raios X da amostra Ardósia in natura.

### Quantificação de fases pelo método Rietveld

É um método matemático que faz uso da difração de raios X para realizar refinamento de célula unitária, refinamento de estrutura cristalina e análise quantitativa de fases. O programa de software do método de Rietveld utilizado foi o HighScore Plus.

Os indicadores estatísticos da qualidade do ajuste ( $\chi^2$ ) ou GOF (goodness of fit) com valores iguais ou abaixo de ~3,0 estão dentro da faixa de valores aceitáveis. O fator estatístico que se refere à qualidade do refinamento de estrutura cristalina (Rwp) apresentou valores baixos mostrando um refinamento de boa qualidade.

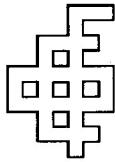


Tabela III: Porcentagem em massa das fases cristalinas identificadas (%).

Amostra	Quartzo	Moscovita	Albite	Clorita	Calcita	Gof (goodness of fit)	Wrp
Ardósia in natura	32,4	27,4	19,5	19,4	1,2	1,711	0,220

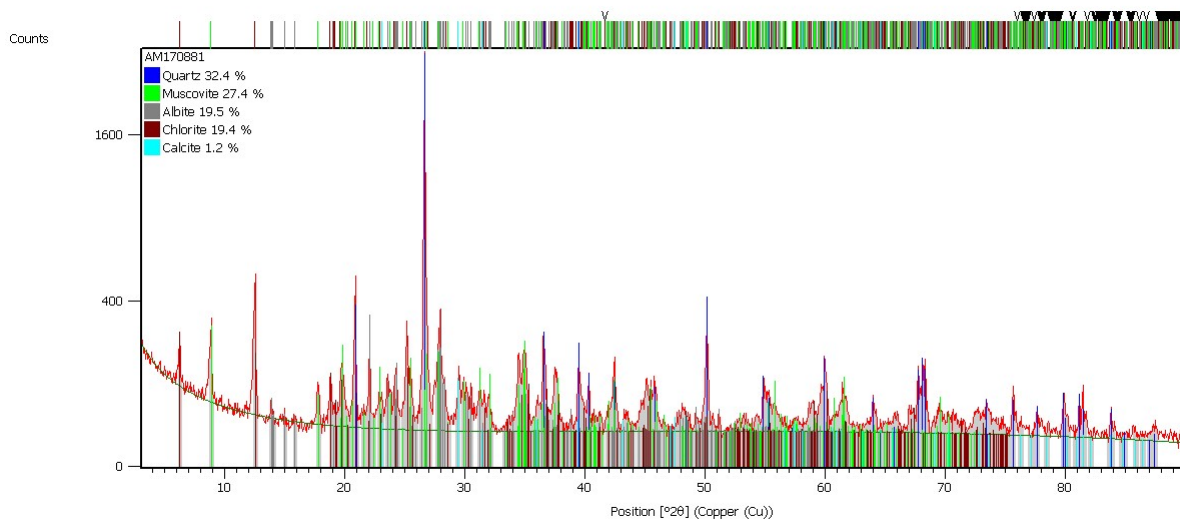


Figura 2: Refinamento Rietveld para a amostra Ardósia in natura.

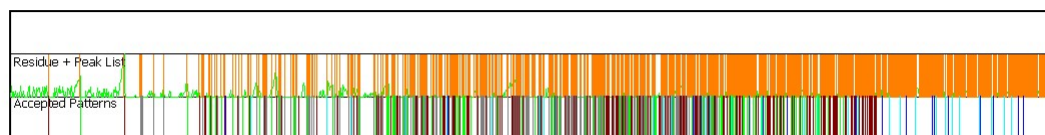


Figura 3: Resíduo da amostra Ardósia in natura.

Belo Horizonte, 30 de Novembro de 2017.

Andréia Bicalho Henriques  
Professora Adjunta  
Doutora em Tecnologia Mineral