ENG MAT CON
CONGRESSO ONLINE DE ENGENHARIA DE MATERIAIS
27 A 30 de abril 2021
ISBN: 978-65-89908-00-5

COMPARAÇÃO DE CARACTERÍSTICAS DO RESÍDUO DE PEDRA CARIRI VISANDO SEU USO COMO PRECURSOR DE CIMENTO REFRATÁRIO

DIAS; Raíssa Barros[1], GONÇALVES; Lívia Kelly Bezerra[2], SILVA; Magno de Lima Silva[3], FARIAS; Beatriz Maria Nunes de[4], PRADO; Ana Candida de Almeida[5]

RESUMO

A rocha calcária calcítica possui o carbonato de cálcio ($CaCO_3$) como principal constituinte, o qual é usado em diversos fins industriais, inclusive como uma das matérias-primas para a fabricação de cimentos refratários. Considerando sua disponibilidade no resíduo Pedra Cariri, em Nova Olinda-CE, fez-se a extração, coleta, beneficiamento e caracterização do mesmo. Seguidamente, comparou-se os percentuais de calcita e dolomita do resíduo, obtidos por FRX e DRX, com parâmetros de fichas técnicas de carbonato de cálcio comerciais. Por fim, utilizando os pós como precursores, preparou-se formulações para obtenção do cimento refratário de alta pureza. A possibilidade escolhida consiste em 80% de alumina e 20% do resíduo na composição química real, a fim de formar as fases CA, CA2 e C12A7. Valores de calcita e dolomita do resíduo (92,3% e 4,7%, respectivamente) mostraram-se inferiores aos parâmetros industriais. Contudo, os teores dos principais componentes após a formulação estão de acordo com os limites propostos para cimentos refratários aluminosos do tipo IV.

Palavras-chave: pedra cariri; carbonato de cálcio; formulação, cac.

[1] Graduanda em Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Cariri, raissabarrosdias@gmail.com
[2] Graduanda em Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Cariri, livia.kelly1125@gmail.com
[3] Graduando em Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Cariri, magnolima9@gmail.com
[4] Graduanda em Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Cariri, beatriz.m.n.f10@gmail.com
[5] Doutora em Geologia Regional, Universidade Federal do Cariri, ana.prado@ufca.edu.br

ABSTRACT

Calcitic limestone rocks have calcium carbonate ($CaCO_3$) as the main constituent, which is used in several industrial purposes, including as one of the raw materials for the manufacture of refractory cements. Considering its availability in the Pedra Cariri waste, in Nova Olinda-CE, it was extracted, collected, processed and characterized. Then, the percentages of calcite and dolomite of the residue, obtained by FRX and DRX, were compared with parameters of commercial calcium carbonate data sheets. Finally, using powders as precursors, formulations were made to obtain high-purity refractory cement. The chosen possibility consists of 80% alumina and 20% of the residue in the actual chemical composition, in order to form the phases CA, CA2 and C12A7. Calcite and dolomite values of the residue (92.3% and 4,7%, respectively) were lower than those of industrial parameters. However, the contents of the main components after formulation are in accordance with the proposed limits for type IV aluminum refractory cements.

Keywords: pedra cariri; calcium carbonate; formulation; cac.

INTRODUÇÃO

As rochas carbonatadas mais comercializadas, em todo o mundo, são calcário e dolomito. Os calcários são rochas sedimentares compostas, basicamente, por calcita ($CaCO_3$), enquanto os dolomitos são também rochas sedimentares compostas, basicamente, pelo mineral dolomita $[CaMg(CO_3)]_2$ (SAMPAIO; ALMEIDA, 2008).

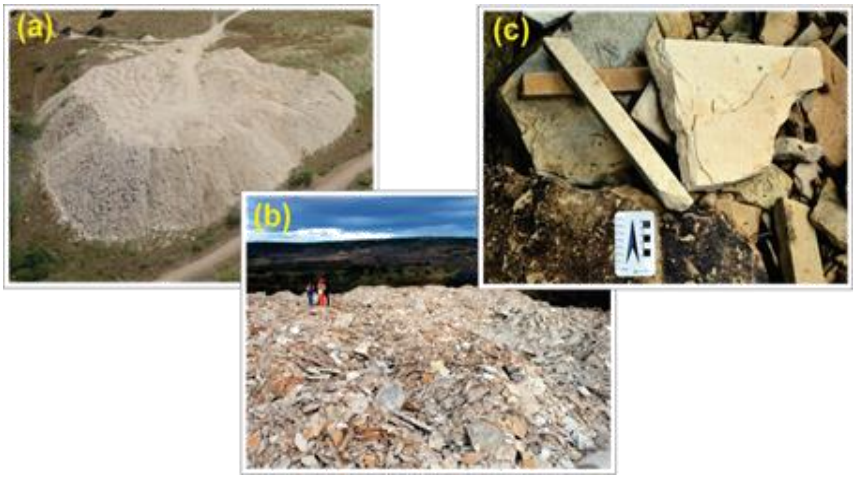
O carbonato de cálcio se apresenta na natureza em seis diferentes fases: calcita, aragonita, vaterita, monohidrato cálcico, hexahidratado e amorfo. Industrialmente, são empregados os carbonatos de cálcio sintéticos, conhecidos como precipitados, com estruturas cristalinas calcítica e aragonítica, e os carbonatos de cálcio de origem natural. Estes últimos, oriundos de terrenos calcários, são de fase calcítica e os carbonatos de fase amorfa, extraídos de depósitos cretáceos, constituídos por sedimentos de moluscos e crustáceos marinhos (LEVI-KALISMAN *et al*., 2002; KATZ; MILWSKI, 1987 *apud* CHÁVEZ, 2007).

Segundo dados da Agência Nacional de Mineração, as reservas lavráveis de calcário no Brasil estão relativamente bem distribuídas pelas regiões e, como em muitos países, representam centenas de anos de produção nos níveis atuais. Os estados que mais se destacam no contexto brasileiro são: Minas Gerais, Mato Grosso do Sul, Paraná e

Goiás, que juntos detêm quase 60% das reservas medidas de calcário do país, além de São Paulo, Bahia, Ceará, Mato Grosso e Rio de Janeiro (BRASIL, 2019).

No Sul do Estado do Ceará, o carbonato de cálcio pode ser encontrado, precisamente na região do Cariri, nos municípios de Nova Olinda e Santana do Cariri (SILVA, 2019). Nesses locais, ocorre a extração do calcário laminado, conhecido popularmente como Pedra Cariri, extensivamente aplicados como piso e revestimento. Esse material, quando extraído, acumula uma grande pilha de rejeitos (Figura 1).

Figura 1: Pilha de rejeito da Pedra Cariri. (a) vista área da pilha de rejeito; (b) topo da pilha com pessoas sobre ela; (c) detalhe dos fragmentos que compõem a pilha de rejeito.



Fonte: Silva *et al*., 2016.

A Pedra Cariri é composta por calcário calcítico de alta pureza, constituído majoritariamente por carbonato de cálcio ($CaCO_3$). Devido às suas propriedades químicas, físicas e estruturais, o $CaCO_3$ possui variadas possibilidades de aplicações como manufatura de papeis, borracha, plásticos, vidros, têxteis, tintas, vernizes, indústria alimentícia, pasta dental, cosméticos, químicos, farmacêuticos, entre outros (SOUTO, 2008). Outra importante viabilidade de uso é relacionada à fabricação de cimento refratário (NASCIMENTO *et al*., 2019).

Além do carbonato de cálcio, para a fabricação do cimento, utiliza-se alumina (Al_2O_3). É comum em cimentos além dos óxidos de cálcio e alumínio, conter outros elementos. Estes interferem nas fases obtidas após a fabricação do cimento e em suas propriedades, como a sua refratariedade, definindo alguns tipos de cimento (Tabela 1).

Tabela 1: Cimentos hidráulicos

Tipo de cimento	**Faixa de composição de óxido (%)**				**Principais fases mineralógicas**	**Refratariedade (°C)**
	Al_2O_3	**CaO**	**SiO_2**	**Fe_2O_3**		
I – Portland (não refratário)	5-12	53-63	17-25	2-4	C3S / β-C2S	480 a 560
II – Baixa Pureza (refratário)	39-50	35-42	4,5-9,0	7-16	CA / CA2 / C12A7	1300 a 1500
III – Pureza Intermediária (refratário)	55-66	26-36	3,5-6,0	1-3	CA / CA2 / C12A7	1430 a 1550
IV – Alta Pureza (refratário)	70-90	9-28	<0,3	<0,4	CA / CA2 / C12A7 / α-Al_2O_3	1680 a 1900

Fonte: Freitas (1993) *apud* Raad (2008).

Os cimentos do tipo IV apresentam teores baixos de SiO_2 e Fe_2O_3, maiores valores de óxido de alumínio e menores valores da CaO do que os demais cimentos. Contudo o teor deste último óxido ainda é considerável (9 a 28%).

Considerando-se o amplo uso do carbonato de cálcio da indústria manufatureira, o acúmulo de rejeitos produzidos pela extração do calcário laminado no Sul do Ceará e a possibilidade de sua utilização na produção de cimentos refratários, este artigo tem como objetivo fazer uma comparação das características dos resíduos da Pedra Cariri com os parâmetros de fichas técnicas dos carbonatos de cálcio, visando seu uso como precursor de cimento refratário.

METODOLOGIA

Para a realização deste trabalho, foram utilizados: (i) o resíduo da Pedra Cariri coletado de uma jazida situada no município de Nova Olinda (CE) previamente beneficiado pelos processos de britagem e moagem a úmido, seguido de peneiramento em malha ABNT 500 mesh; (ii) bem como, alumina alfa comercial A-2G com teor de no mínimo 98,4% de Al_2O_3 especificado em ficha técnica produzida pela empresa Alcoa Alumínio S/A.

As amostras foram caracterizadas via difração de raios X (DRX) utilizando-se um difratômetro PANalytical modelo Xpert Pro MPD, com tensão de 40 kV e corrente 40 mA e fluorescência de raios X (FRX) em equipamento Rigaku modelo ZSX Primus II

equipado com tubo de Rh e 7 cristais analisadores. Os resultados encontrados pelas análises foram utilizados para posteriores cálculos.

No sentido de realizar a comparação de características do resíduo de Pedra Cariri com os parâmetros de carbonatos de cálcio comerciais, efetuou-se pesquisa bibliográfica na literatura a fim de se obter as fichas técnicas com informações de diferentes produtos. Foram obtidas 8 fichas e destas, selecionou-se as dos produtos de marca Cape Verde Chemicals, Pooltécnica Química Ltda e Quimidrol Comércio Indústria Importação Ltda por serem as únicas a exibirem teores $MgCO_3$ que pudessem ser confrontados aos do resíduo em questão.

Visando investigar o uso desse resíduo carbonático como potencial matéria-prima precursora de cimentos de aluminato de cálcio (CACs), baseando-se nos resultados alcançados mediante FRX e DRX, foi realizada análise racional e determinou-se o percentual de carbonato de cálcio e de outros minerais presentes no resíduo da Pedra Cariri.

Sendo assim, o procedimento foi fundamentado no diagrama de fases do sistema (CaO-Al_2O_3) e os cálculos estequiométricos tiveram como embasamento o intervalo para cimentos hidráulicos do grupo IV da Tabela 1 proposta por Freitas (1993) *apud* Raad (2008). A classificação escolhida consiste nos cimentos hidráulicos de alta pureza e refratariedade, cujas propriedades são relacionadas à composição principal, teores de impurezas e refratariedade dos mesmos.

Por fim, utilizou-se uma proporção ideal de Al_2O_3 e resíduo para calcular a formulação mais propícia para a obtenção das fases CA ($CaO.Al_2O_3$), CA2 ($CaO.2Al_2O_3$) e C12A7 ($12CaO.7Al_2O_3$). A possibilidade escolhida para alcançar a composição desejada corresponde a uma porcentagem de 80% de Al_2O_3 e 20% do resíduo. O cálculo da composição química real envolveu a multiplicação da contribuição dessas matérias-primas pelo teor de cada óxido presente na análise química da massa.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Tabela 2, demonstra os resultados da análise química (FRX) da Pedra Cariri. A mesma, apresenta 53,16% de óxido de cálcio, o que a torna uma fonte riquíssima deste óxido.

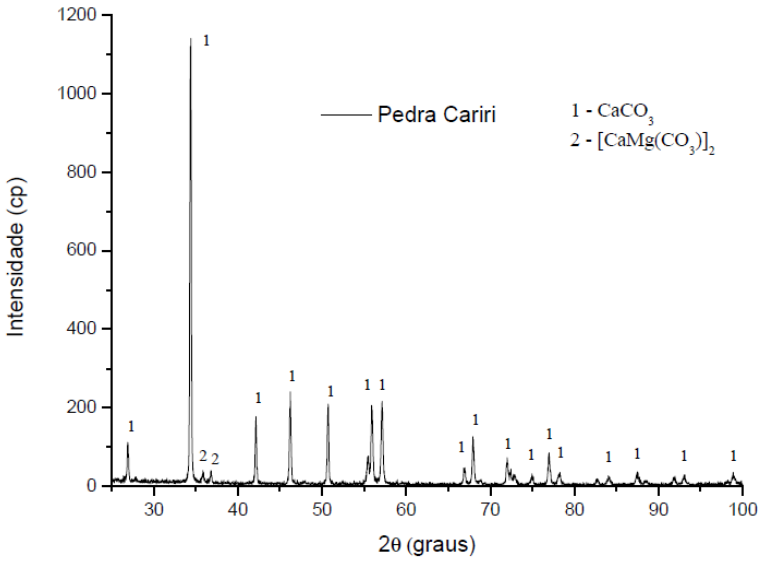
Tabela 2: Análise química da Pedra Cariri (% massa)

Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	SO_3	Cl	K_2O	CaO
0,07	1,03	0,31	0,56	0,02	0,09	0,01	0,02	53,16
MnO	**Fe_2O_3**	**ZnO**	**Ga_2O_3**	**SrO**	**ZrO_2**	**PbO**	**P.F.**	**Total**
0,24	0,76	0,03	Nd	0,11	Nd	0,01	43,58	100,00

Fonte: Dados da pesquisa; Nd – Não detectado; P.F.: Perda ao fogo

A Figura 2 representa o difratograma de raios X (DRX) da Pedra Cariri, corroborando com os dados obtidos no FRX, tornando evidente a alta quantidade de calcita ($CaCO_3$) e picos de menor intensidade característicos de dolomita $[CaMg(CO_3)]_2$.

Figura 2: DRX da Pedra Cariri



Fonte: Dados da pesquisa.

Os cálculos da análise racional referentes à porcentagem em peso dos constituintes da amostra no resíduo, indicam 92,3% de calcita ($CaCO_3$) e 4,7% de dolomita ($MgCO_3$). Diante disso, comparou-se com os valores das fichas técnicas de carbonato de cálcio comerciais, elaboradas pelas empresas Cape Verde Chemicals, Pooltécnica Química Ltda e Quimidrol Comércio Indústria Importação Ltda, que contém um teor entre 98,0 e 100,0% de $CaCO_3$ e o máximo de $MgCO_3$ equivalente a 0,50%.

Podemos assim, considerar que as especificações do carbonato das três marcas diferem da composição encontrada no resíduo. Além disso, a quantidade dos minerais calcita e dolomita totaliza 97,0% da composição do resíduo, restando ainda 3,0% de constituintes não identificados. Pela análise química, além dos óxidos de cálcio, magnésio e perda ao fogo, o resíduo da pedra cariri contém os óxidos Fe_2O_3, SiO_2, Al_2O_3 e um residual de perda ao fogo nos teores de 0,76%, 0,56%, 0,31 e 0,73%, respectivamente. Estes últimos elementos podem perfazer aluminossilicatos, silicatos, óxidos ou hidróxidos que por estarem em percentuais menores não foram possíveis de serem identificados na DRX.

A partir da Tabela 1, que evidencia a composição principal de alguns cimentos hidráulicos e os teores de impurezas presentes nos mesmos, realizou-se o cálculo da formulação para obtenção das fases CA, CA2 e C12A7 do cimento aluminato de cálcio. De acordo com a expressão abaixo, obteve-se a composição real da alumina na mistura formulada:

$$99{,}4*0{,}8 + 0{,}31*0{,}2 = 79{,}6\% \text{ de } Al_2O_3 \qquad \text{(Eq. 1)}$$

O mesmo raciocínio foi empregado para determinar o teor real dos demais componentes, e os resultados alcançados estão demonstrados na Tabela 3:

Tabela 3 - Formulação para obtenção do CAC

Composto	**Dados F.T. $CaCO_3$**	**Pedra Cariri (P.C.)**	**Alumina**	**Composição da formulação (80% alumina e 20%P.C.)**
Al_2O_3	-	0,31	99,4	79,6
CaO	-	55,1	-	11,2
Fe_2O_3	-	0,76	0,012	0,16
SiO_2	-	0,56	0,008	0,12
MgO	-	1,03	-	0,21
Calcita	>99% ou 98%	92,37	-	18,47
Dolomita	>0,5	1,43	-	0,28

Fonte: Dados da pesquisa.; F.T. - Ficha Técnica; P.C.- Pedra Cariri.

Comparando a composição química calculada em uma formulação contendo 80% de Alumina comercial A-2G e 20% de resíduo de Pedra Cariri com o disposto na Tabela 1 (FREITAS, 1993 *apud* RAAD, 2008), obtêm-se valores dos óxidos de alumínio, cálcio, ferro e silício dentro dos limites propostos para cimentos refratários aluminosos do tipo IV.

Na presente tabela não é especificado valores limítrofes de MgO neste cimento. Assim, não é possível precisar a influência da presença de dolomita e, consequentemente de MgO, no resíduo da Pedra Cariri em maior quantidade do que um carbonato de cálcio comercial para a obtenção de cimentos refratários aluminosos do tipo IV.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

As rochas carbonatadas mais comercializadas, em todo o mundo, são calcário e dolomito. No sul do estado do Ceará, ocorre a extração do calcário laminado, conhecido como Pedra Cariri, após ensaios de FRX, DRX e análises racionais, foi possível confirmar que a mesma é composta por 92,3% de calcita e 4,7% de dolomita. A partir das análises químicas multiplicadas pela faixa de composição escolhida para a fabricação de cimentos hidráulicos, obteremos os teores de 79,6%, 11,2%, 0,16%, 0,12%, 0,21% para os óxidos de alumínio, cálcio, ferro, silício e magnésio, respectivamente e 18,47% de calcita e 0,28% dolomita.

Os percentuais teóricos de Al_2O_3, CaO, SiO_2 e Fe_2O_3 da formulação proposta é compatível com o descrito na literatura para a obtenção de cimentos refratários de alta alumina. Cabendo a futura realização de testes para averiguar se após a sinterização irá se obter as fases de interesse (CA, CA2, C12A7) e se a presença de dolomita e, consequentemente de MgO interfere na obtenção destas fases.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fundação Cearense de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico - FUNCAP e à Pró-Reitoria de Pesquisa, Pós-Graduação e Inovação – PRPI da Universidade Federal do Cariri pelo suporte financeiro por meio de bolsas de iniciação científica e tecnológica para a realização deste trabalho.

REFERÊNCIAS

BRASIL. Agência Nacional de Mineração. Sumário Mineral. 2019. 201 p. Disponível em: https://www.gov.br/anm/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/sumario-mineral/sumariomineral_2017 . Acesso em 24 Mar. 2021.

CHÁVEZ, Manuel Alpire. **Influência do carbonato de cálcio nas propriedades físicas da espuma de EVA**. 2007. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2007. Disponível em: http://dspace.sti.ufcg.edu.br:8080/xmlui/handle/riufcg/10750 . Acesso em: 24 mar. 2021.

LEVI-KALISMAN, Y.; WEINER, S.; ADDADI, L; SAGI, I. Structural differences between biogenic amorphous calcium carbonate phases using X-ray absorption spectroscopy. **Advanced Functional Material**, 12. No 1, Jan/ 2002.

NASCIMENTO, J. E. F., NÓBREGA, A. C. V., FERREIRA, H. C., Neves, G. A., & SANTANA, L. N. L.. . Cinza de biomassa rica em calcário como material carbonático em sistemas cimentícios de base Portland. **Cerâmica**, São Paulo , v. 65, n. 373, p. 85-91, Jan. 2019. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0366-69132019000100085&lng=en&nrm=iso. Acesso em: 24 Mar. 2021.

RAAD, Henrique Jardim. **Influência das Condições de Mistura e Moldagem na Permeabilidade de Concretos Refratários Aluminosos.** Dissertação (Mestrado em Construção Civil) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte - MG, 2008. Disponível em: https://repositorio.ufmg.br/handle/1843/ISMS-7NHKUG Acesso em: 4 Mar. 2021.

SAMPAIO, João Alves; ALMEIDA, Salvador Luiz Matos de. Calcário e Dolomito. Rochas e Minerais Industriais – **CETEM**/2008, 2ª Edição. Disponível em: https://www.cetem.gov.br/agrominerais/livros/16-agrominerais-calcario-dolomito.pdf Acesso em: 24 Mar. 2021.

SILVA, Cristiano Alves da; DUARTE, Cynthia Romariz; SOUTO, Michael Vandesteen Silva; SANTOS, André Luis Silva dos; AMARO, Verenando Eustaquio; BICHO, Cristina Prando; SABADIA, José Antonio Beltrão. Avaliação da acurácia do cálculo de volume de pilhas de rejeito utilizando vant, gnss e lidar. **Bol. Ciênc. Geod.**, sec. Artigos, Curitiba, v. 22, no1, p.73 - 94, jan-mar, 2016. Disponível em: https://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1982-21702016000100073 . Acesso em: 25 Mar. 2021.

SILVA, Paulo Victor Nobre. **Adequação dos resíduos de serragem da Pedra Cariri para a produção de argamassas**. 2019. Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) - Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Curso de Engenharia Metalúrgica, Fortaleza, 2019. Disponível em: http://www.repositorio.ufc.br/bitstream/riufc/49244/1/2019_tcc_pvnsilva.pdf Acesso em: 24 Mar. 2021.

SOUTO, Eliane Cristina Silva. **Estudo de condições operacionais para obtenção de carbonato de cálcio precipitado**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia - MG, 2008. Disponível em: https://repositorio.ufu.br/bitstream/123456789/15107/1/Eliane.pdf. Acesso em: 24 Mar. 2021.