



**CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE
MINAS GERAIS**



Dissertação de Mestrado

Isabella de Souza Moraes

Filito sericítico como material cimentício suplementar

Belo Horizonte

2018



Isabella de Souza Morais

Filito sericítico como material cimentício suplementar

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, como requisito para obtenção de título de Mestre em Engenharia de Materiais.

Área de concentração: Ciência e Desenvolvimento de Materiais

Linha de Pesquisa: Seleção, Processamento e Caracterização

Orientador: Prof. Dr. Augusto Cesar da Silva Bezerra

Coorientador: Prof.^a Dr.^a Ivete Peixoto Pinheiro

Belo Horizonte

2018

Morais, Isabella de Souza.

M827f Filito sericítico como material cimentício suplementar / Isabella de Souza Moraes. . – 2018.

73 f. : il., fotos, grafs.

Orientador: Augusto Cesar da Silva Bezerra

Coorientadora: Ivete Peixoto Pinheiro

Dissertação (mestrado) – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, Belo Horizonte, 2018
Bibliografia.

1. Cimento Portland. 2. Filito. 3. Caracterização tecnológica de rochas. I. Bezerra, Augusto Cesar da Silva. II. Pinheiro, Ivete Peixoto. III. Título.

CDD: 620.135



CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS
DIRETORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO
“FILITO SERICÍTICO COMO MATERIAL CIMENTÍCIO
SUPLEMENTAR”

Autora: Isabella de Souza Morais

Orientador: Prof. Dr. Augusto César da Silva Bezerra

A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Dissertação:

Prof. Dr. Augusto César da Silva Bezerra (ORIENTADOR)
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET/MG

Prof.ª. Dr.ª. Ivete Peixoto Pinheiro (COORIENTADORA)
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET/MG

Prof. Dr. Paulo Renato Perdigão de Paiva
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET/MG

Prof.ª. Dr.ª. Cristina Guimarães Cesar
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET/MG

Belo Horizonte, 20 de Junho de 2018.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus por guiar meus passos e me abençoar com saúde e vigor para construir esse trabalho.

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Augusto Cesar da Silva Bezerra por todo o conhecimento compartilhado, pela disponibilidade e paciência.

À minha coorientadora Prof.^a Dr.^a Ivete Peixoto Pinheiro pela atenção e sugestões sempre oportunas neste trabalho.

Ao meu gestor Luiz Carlos Vannucci pelo incentivo diário, pelas oportunidades proporcionadas e pelos ensinamentos, os quais valorizo com muito orgulho.

Ao meu noivo Pedro pelo companheirismo nos ensaios de laboratório e por me ensinar a sonhar sempre mais alto. Aos meus pais Elza e Edson por todo o apoio e incentivo e aos meus avós Elza e Paulo por falarem com tanto entusiasmo das minhas pesquisas, me inspirando ainda mais. À minha avó Elisabeth e à toda a família que me acompanhou nessa fase de tanto aprendizado.

Ao meu grande amigo Jeozadaque Lima de Araújo pelo apoio incondicional, por facilitar a logística da minha rotina, por auxiliar na coleta de material e confecção de corpos de prova, e por tornar divertidas as situações adversas ao longo desse trabalho.

À Vallourec Mineração pelo material disponibilizado para os estudos e pelos dados internos compartilhados.

À equipe do Laboratório de Mecânica dos Pavimentos e Materiais, do Departamento de Engenharia de Transportes do CEFET-MG, em especial ao técnico Richard Rodrigues Barreto pelo auxílio nos ensaios laboratoriais.

Ao meu colega de mestrado Luciano Fernandes de Magalhães pelos trabalhos realizados em conjunto e pela experiência compartilhada.

Aos professores do Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais do CEFET-MG pela dedicação e ensinamentos.

À empresa Óxido de Ferro Morgan pela oportunidade de realizar a calcinação do material e à Brennand Cimentos pela colaboração nos ensaios laboratoriais.

Às agências de fomento CNPQ e FAPEMIG pela disponibilização de recursos para participação em congressos e investimentos em equipamentos, facilitando o desenvolvimento da pesquisa.

RESUMO

As rochas consideradas estéreis na mineração são extraídas da cava e dispostas em pilhas, gerando passivos ambientais e custos consideráveis. O filito sericítico representa grande parte do estéril nas minas de ferro do Quadrilátero Ferrífero. A indústria cimenteira tem utilizado materiais cimentícios suplementares (MCS) como substituição parcial do clínquer no cimento Portland. O presente trabalho avaliou o uso do filito como MCS, e para isso, o mesmo foi caracterizado por meio de análise granulométrica e termogravimétrica (TGA). Depois foi realizada redução granulométrica em escala industrial e tratamento térmico em quatro diferentes temperaturas (300, 500, 700 e 900 °C) em forno rotativo. Os produtos foram caracterizados por meio das técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), fluorescência de raios X (FRX), granulometria a laser (GL) e difração de raios X (DRX). Para avaliação do filito como MCS foram realizados ensaios de calor de hidratação, condutividade elétrica em solução de hidróxido de cálcio e determinação do Índice de Desempenho com Cimento Portland. Foram produzidos novos cimentos com substituição de 25% de um cimento com adições reduzidas pelo filito. Esses cimentos foram avaliados por meio da resistência à compressão, resistência à flexão aos 28 dias, massa específica, índice de vazios e absorção de água. A composição química por FRX do filito indicou os óxidos SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 e a análise por DRX exibiu a presença de caulinita, quartzo, goethita, hematita e muscovita na forma de sericita, minerais esses formados predominantemente pelos óxidos citados anteriormente. O uso do filito reduziu o calor de hidratação, reduzindo a porosidade levando a um aumento da durabilidade. Os resultados de condutividade elétrica e Índice de Desempenho com Cimento Portland mostraram que os filitos tratados termicamente em 700°C e 900°C possuem bom desempenho para a produção de cimento Portland. Dentro dos parâmetros avaliados as amostras de filitos testadas podem ser utilizadas em composições de cimento Portland pozolânico (CP IV) de classe de resistência 32, de acordo com a NBR 5736 (1991).

PALAVRAS-CHAVE: filito sericítico, estéril, material cimentício suplementar, cimento Portland.

ABSTRACT

The sterile rocks in mines are extracted from the pit and disposed in piles, generating environmental liabilities and considerable costs. The sericitic phyllite represents much of the sterile in the iron mines of the Ferriferous Quadrangle. The cement industry has used supplementary cementitious materials (SCMs) partially replacing clinker in Portland cement. The present work evaluated use of sericitic phyllite as SCM, and for this, it was initially characterized by granulometric analysis by wet sieving and thermogravimetric analysis (TGA). A granulometric reduction was then carried out in an industrial scale pendular mill and thermal treatment at four different temperatures (300, 500, 700 e 900°C) in an industrial rotary kiln. The products were characterized by scanning electron microscopy (SEM), X ray fluorescence (XRF), laser granulometry (LG) and X ray diffraction (DRX). For the characterization of the material as SCM, hydration heat tests, electrical conductivity in calcium hydroxide solution and determination of the Portland Cement Performance Index were performed. New cements were produced by replacing 25% of a cement with reduced additions by phyllite. The properties of these cements were evaluated by compressive strength, flexural strength at 28 days, dry density, void ratio and water absorption tests. The sericitic phyllite FRX composition indicated the oxides SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 and the XRD analysis indicated the presence of kaolinite, quartz, goethite, hematite and muscovite in the form of sericite, minerals formed predominantly by the oxides previously mentioned. The use of the phyllite reduced the hydration heat thus reducing the porosity and increasing durability. The results of the electrical conductivity in calcium hydroxide solution and the Performance Index with Portland Cement showed that the phyllites heat treated at 700°C and 900°C have good performance for the production of cement. Within the evaluated parameters the phyllite samples tested can be used in pozzolan Portland cement compositions (CP IV) of strength class 32, according to NBR 5736 (1991).

KEY WORDS: sericitic phyllite, sterile, supplementary cementitious materials, Portland cement.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Quadrilátero ferrífero.....	14
Figura 2 - Classificação das adições minerais para concreto estrutural	21
Figura 3 - Uso e disponibilidade global de materiais cimentícios suplementares em comparação à produção de cimento Portland.....	24
Figura 4 - Fases anidras e hidratadas do cimento Portland.....	28
Figura 5 - Fluxograma das atividades	30
Figura 6 - Imagem de Satélite da Mina Pau Branco	32
Figura 7 - Mina Pau Branco	32
Figura 8 - Talude de filito sericítico	33
Figura 9 - Filito sericítico acondicionado em big bag	36
Figura 10 - Ponto de amostragem do filito sericítico na Mina Pau Branco.....	37
Figura 11 - Fotografia de moinho pendular utilizado na empresa Verdés.....	39
Figura 12 - Desenho esquemático do moinho pendular	39
Figura 13 - Forno rotativo utilizado nos ensaios de tratamento térmico.....	41
Figura 14 - Equipamento utilizado para a medição do calor de hidratação das pastas	43
Figura 15 - Estrutura montada para a pesagem dos corpos de prova submersos ...	47
Figura 16 - Curva de TGA da amostra de filito sericítico moído sem tratamento térmico	50
Figura 17 - Micrografia obtida da amostra de filito sericítico moído sem tratamento térmico (1000x)	51
Figura 18- Micrografia obtida da amostra de filito sericítico moído sem tratamento térmico (5000x)	52
Figura 19 - Amostras de filito sericítico após processamento mecânico e térmico ...	53
Figura 20 - Curvas granulométricas do cimento com adições reduzidas e das amostras de filito	54
Figura 21 - Difractogramas das amostras de filito moído com e sem tratamento térmico	56
Figura 22 - Curva calorimétrica semi adiabática	58

Figura 23 - Taxa da variação da temperatura semi adiabática	58
Figura 24 - Resultados do Índice de Desempenho com Cimento Portland.....	61
Figura 25 - Resistência à compressão dos cimentos com filitos.....	62
Figura 26 - Resistência à flexão do cimento com adições reduzidas e com filitos....	63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Tipos de Cimento Portland normalizados no Brasil	19
Tabela 2 - Materiais utilizados.....	31
Tabela 3 - Características químicas e físicas do cimento Portland CPII-F-32	34
Tabela 4 - Características químicas e físicas do cimento Portland CPV - ARI MAX.	35
Tabela 5 - Coordenadas do ponto de coleta da amostra	37
Tabela 6 - Composição das pastas.....	44
Tabela 7 - Critérios de classificação do material avaliado	44
Tabela 8 - Composição das argamassas utilizadas no ensaio de determinação do Índice de Desempenho com Cimento Portland	45
Tabela 9 - Composição granulométrica da amostra de filito sericítico <i>in natura</i>	49
Tabela 10 - Composição química da amostra de filito sericítico moído sem tratamento térmico	54
Tabela 11 - Características granulométricas do cimento com adições reduzidas e das amostras de filito	55
Tabela 12 - Ensaio de condutividade elétrica	59
Tabela 13 - Resultados do Índice de Desempenho com Cimento Portland.....	61
Tabela 14 - Resultados de absorção de água, índice de vazios e massa específica	64

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
2 OBJETIVOS.....	13
2.1 Objetivo geral	13
2.2 Objetivos específicos	13
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
3.1 Quadrilátero Ferrífero	14
3.2 Filitos.....	15
3.3 Cimento Portland	18
3.4 Materiais cimentícios suplementares (MCS)	20
3.5 Outros materiais estudados como materiais cimentícios suplementares...	23
3.6 Reações de Hidratação do Cimento Portland.....	27
4 MATERIAIS E MÉTODOS	30
4.1 Materiais.....	31
4.1.1 Filito sericítico.....	31
4.1.2 Cimento Portland CII-F-32	33
4.1.3 Cimento Portland CPV	34
4.1.4 Areia normal.....	35
4.1.5 Água	36
4.2 Métodos.....	36
4.2.1 Caracterização das amostras de filito	38
4.2.2 Caracterização do filito como pozolana	42
4.2.3 Caracterização do cimento.....	46
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	49
5.1 Caracterização das amostras.....	49
5.1.1 Análise granulométrica por peneiramento.....	49
5.1.2 Análise termogravimétrica (TGA)	50
5.1.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	51
5.1.4 Análise visual	52
5.1.5 Fluorescência de raios X (FRX)	53
5.1.6 Análise granulométrica a laser	54
5.1.7 Difração de raios X (DRX).....	55

5.2 Caracterização do filito como pozolana.....	57
5.2.1 Calor de hidratação	57
5.2.2 Ensaio de condutividade elétrica em solução de hidróxido de cálcio.....	59
5.3 Caracterização do cimento.....	62
5.3.1 Resistência à compressão	62
5.3.2 Resistência à flexão	63
5.3.3 Absorção de água, índice de vazios e massa específica.....	64
6 CONCLUSÃO	66
7 PUBLICAÇÕES	68
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	69

1 INTRODUÇÃO

Segundo a NBR 11172 (1990) o cimento Portland é obtido por meio da moagem de clínquer Portland, que é composto em sua maior parte de silicatos e aluminatos de cálcio provenientes da queima de uma mistura homogênea de calcário e argila. Durante a moagem do clínquer é adicionado uma ou mais formas de sulfato de cálcio.

A substituição parcial do clínquer por outros materiais no processo de fabricação do cimento Portland é uma estratégia antiga da indústria do cimento para a obtenção de vantagens ambientais, técnicas e econômicas. Esses materiais, historicamente, são amplamente conhecidos como adições minerais, entretanto, mais recentemente receberam o nome materiais cimentícios suplementares (MCS).

O uso de MCS na produção de cimento Portland é uma prática comum e necessária, principalmente devido a dois fatores, redução nas emissões de CO₂ e no consumo de matéria-prima. Apesar do concreto de cimento Portland ser considerado um material sustentável com pegada de carbono reduzida (SCRIVENER; JOHN; GARTNER, 2016), o mesmo é o material mais consumido do mundo (ASHBY, 2012), o que gera impactos significativos na produção de cimento Portland, devido ao volume de produção.

A produção de cimento Portland é a principal emissora de gases de efeito estufa no planeta. Essa emissão é gerada principalmente pela descarbonatação do carbonato de cálcio (CaCO₃) do calcário na produção do clínquer. Com isso, a substituição parcial do clínquer gera uma redução direta nas emissões, além do mais, os MCS podem ser provenientes de resíduos industriais e suas reciclagens possibilitarão a redução da necessidade de matérias primas não renováveis (GARCIA et al., 2015). Como a produção de clínquer e a disposição de rejeitos são dispendiosas para as indústrias cimenteiras e mineradoras, respectivamente, a possibilidade de transformar estéreis em produtos de alto valor agregado para a produção de cimento Portland, possibilitará ganhos para ambos os seguimentos industriais.

A promoção da utilização de subprodutos como rochas estéreis está relacionada à sustentabilidade do processo de fabricação do cimento Portland. Ainda podem ser utilizados subprodutos industriais como resíduos de cerâmica vermelha (GARCIA, et al., 2015), caulim calcinado (OLIVEIRA; BARBOSA, 2006), lama vermelha (RIBEIRO; LABRINCHA; MORELLI, 2011), cinzas volantes, sílica de fumo, cinzas vegetais, escória de aciaria, escória granulada de alto forno (FONSECA, 2010), cinzas de lodo de esgoto (COSTA, 2014), vidros moídos, cinzas de combustão de biomassa e resíduos de conchas de ostras e mexilhões (PARIS et al., 2016).

Ao contrário de outros segmentos industriais, as minerações de ferro ainda não possuem aplicações consolidadas para seus resíduos ou subprodutos, impulsionando a necessidade do desenvolvimento de pesquisas nesse âmbito. Dessa forma, nesse trabalho foi realizado o estudo em busca da verificação da viabilidade do uso da rocha estéril filito sericítico como material cimentício suplementar, propondo uma destinação nobre a um material que representa um passivo ambiental e econômico.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Avaliar o potencial do filito sericítico como material cimentício suplementar em substituição parcial do clínquer no cimento Portland.

2.2 Objetivos específicos

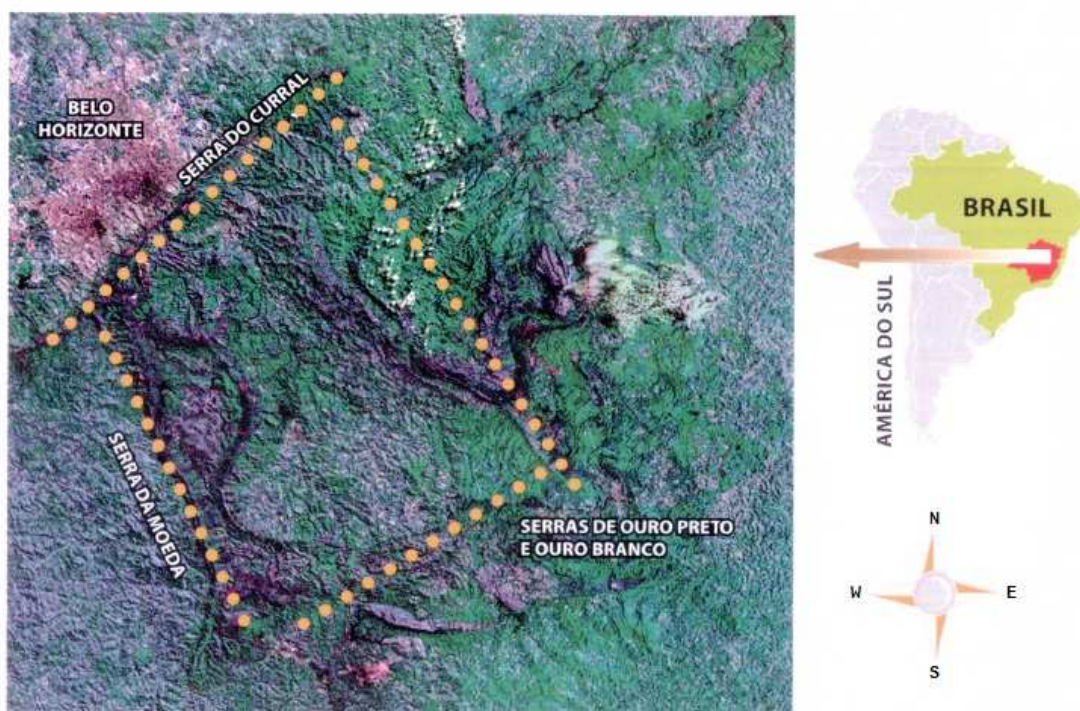
- Avaliar o melhor processamento do filito sericítico a partir da análise da caracterização física, química, térmica e mineralógica das amostras submetidas à moagem e diferentes parâmetros de tratamento térmico, de modo a atender aos requisitos de materiais pozolânicos.
- Avaliar o filito sericítico como material cimentício suplementar verificando sua influência nas propriedades mecânicas e de durabilidade do cimento Portland.
- Avaliar os cimentos produzidos com filito quanto à resistência mecânica e durabilidade.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Quadrilátero Ferrífero

O Quadrilátero Ferrífero é uma área de cerca de 7.000 quilômetros quadrados no centro do estado de Minas Gerais, no Brasil. Essa região representa 1,2% da área total do estado e é composta pela Serra da Moeda, Serra do Curral, Serras do Gandarela e Serras de Ouro Preto e Ouro Branco, formando uma estrutura geológica cuja forma se assemelha a um quadrado. O local é conhecido pela alta densidade de riquezas minerais, entre elas o minério de ferro, minério de manganês, ouro, bauxita e algumas pedras preciosas, como topázio e esmeralda. Dentre as unidades lito estratigráficas que compõem o Quadrilátero Ferrífero (Figura 1) estão o Embasamento Cristalino, o Supergrupo Rio das Velhas, o Supergrupo Minas e o Grupo Itacolomy. O Supergrupo Minas é composto por quatro grupos: Caraça, Itabira, Piracicaba e Sabará, e o Grupo Itabira é o de maior relevância econômica, visto que contém o minério de ferro da Formação Cauê (ROESER; ROESER, 2010; ROSIÈRE; CHEMALE JR, 2010).

Figura 1 - Quadrilátero ferrífero



Fonte: Castro, Nalini Júnior, Lima (2011).

Ocorrem na Formação Cauê as formações ferríferas mais espessas do Supergrupo Minas, variando entre 200 e 300m. Essa formação contém predominantemente os itabiritos, que são rochas bandadas de hematitas, magnetitas ou martitas e minerais de ganga. Estes minerais podem ser quartzo, dolomita e anfibólitos, designando os tipos de itabiritos: quartzo-itabirito, itabirito dolomítico e itabirito anfibolítico (HENSLEY; ROSIÈRE; HAGEMANN, 2017).

Sobreposta à formação Cauê está a Formação Batatal, que pertence ao Grupo Caraça e contém principalmente os filitos, algumas passagens de metachert e de formação ferrífera. Esta formação tem espessura variável de alguns metros a mais de 200m, contém quantidades significativas de clorita, grafita, material carbonático e pode conter quartzo em algumas regiões. O filito sericítico compõe predominantemente a Formação Batatal, mas também pode ser observada a presença de filitos grafitosos e carbonáticos. As bandas de filito podem ocasionalmente conter hematitas próximo ao contato com a Formação Cauê (DORR, 1969).

3.2 Filitos

Os filitos são rochas foliadas de granulação fina, intermediária entre as rochas ardósia e xisto. Apesar dos filitos possuírem a mesma origem das ardósias (metamorfismo do argilito), apresentam grãos maiores devido ao metamorfismo ainda mais avançado, caracterizado por temperaturas mais elevadas, duração mais longa nas condições metamórficas ou atividade mais intensa de fluidos permeantes. Essas rochas possuem superfície de clivagem preferencial, permitindo facilmente sua ruptura, e brilho sedoso conferidos pelas lâminas de mica e pela clorita, portanto, seus componentes essenciais são filossilicatos e quartzo. Os filitos podem estar associados aos minerais de óxido de ferro (representados por octaedros de magnetita ou lâminas de hematita), feldspato potássico, turmalina, rutílio, epídoto e tianita (WILLIAMS, 1970; MELO; THAUMATURGO, 2012). As rochas metassedimentares alteradas como filitos sericíticos e quartzo xistos, ricas em filossilicatos, podem apresentar propriedades aglomerantes quando calcinadas em temperaturas elevadas, calcinação essa que provoca desestruturação da caulinita e de outros argilominerais (MATTEO, 2005).

“A aplicação de rochas filíticas se torna ampla no meio industrial em razão de sua granulação e poder de sinterização em baixa temperatura, entretanto estas rochas possuem grandes variações em suas características.” (ANGELERI et al., 1960 apud MORETO, 2006; RIBEIRO et al., 2000 apud MORETO, 2006). As cores dos filitos variam de bege a violeta, e de avermelhado a cinza e preto, de acordo com sua composição. Devido à alta variabilidade de constituintes dos filitos, das quais suas propriedades específicas dependem, assim como seus potenciais usos, é necessário caracterizar os materiais de cada região antes de definir sua aplicação. No sudeste da Espanha, os filitos são utilizados como matérias primas para algumas aplicações específicas devido às suas propriedades de compactação, sua permeabilidade baixa e sua abundância. As aplicações mais comuns compreendem revestimentos impermeabilizantes e materiais de selagem de barragens e também de aterros de resíduos urbanos (GARZÓN; SÁNCHEZ-SOTO; ROMERO, 2010).

O município de Itapeva no Estado de São Paulo é conhecido por sua produção no setor mineral com destaque para o filito e o calcário. Nessa região se encontra a Mineração Itapeva, que extrai, beneficia e comercializa os filitos, que são diferenciados por cor e possuem diferentes propriedades e aplicações. O material de cor branca, creme, creme esverdeado ou cinza claro é comercializado como substituto parcial das argilas brancas, caulins e feldspatos em massas de cerâmica branca, realizando a função de fundente durante a queima, representando um produto de menor custo. O material de cor rósea, vermelha ou roxa é o material de maior volume na mineração, e suas porções mais claras são comercializadas como plastificantes para argamassas ou como carga mineral inerte em ramos de ração animal, adubo, sal mineral, fertilizante, inseticida, borracha, plástico, tintas e selantes, após passarem por processo de moagem e homogeneização. O material de cor cinza escuro possui comercialização mais limitada, e apenas suas frações mais claras são aproveitadas através da homogeneização com o material rósea para as aplicações anteriormente citadas (MORETO, 2006).

Valera et al. (2002) investigaram a utilização dos filitos brancos dessa região como *filler* para plastisóis a base de PVC. As propriedades desses plastisóis foram comparadas com as de outros contendo o carbonato de cálcio, comumente utilizado como *filler* nessa aplicação. Os plastisóis contendo filito apresentaram melhores

propriedades mecânicas e maior estabilidade térmica em comparação aos outros, confirmando a viabilidade do uso do filito nessa aplicação. Os filitos dessa região ainda foram avaliados como matéria prima de fabricação de cimento geopolimérico. Foram caracterizados dois tipos de filito, chamados pelos autores de filito branco e filito creme. Os dois possuem alto teor de quartzo, aproximadamente 50% da composição total, concentração elevada de muscovita e concentração média de caulinita, ambos considerados filossilicatos, somando cerca de 40% da amostra. O quartzo realiza a função de fíler nos cimentos e auxilia na estabilização das tensões de compressão, já os filossilicatos são minerais passíveis de ataque alcalino na formação dos compósitos geopoliméricos, contribuindo com a eficácia do processo de ataque e elevando a resistência à compressão. Essa composição torna esses materiais estratégicos para a produção de cimento geopolimérico, possibilitando a substituição do cimento Portland em aplicações estruturais (MELO; THAUMATURGO, 2012).

Silva, Rabelo e Fagury Neto (2014) também avaliaram a aplicação do filito para a produção de materiais geopoliméricos. Foram avaliadas as resistências mecânicas das misturas contendo filito não tratado termicamente e tratado em 550°C e com adições variadas de metacaulim. O filito foi considerado um excelente precursor para geopolímeros, apresentando resultados satisfatórios de resistência mecânica, principalmente quando tratado termicamente. Com adições de 50% de metacaulim foi observado aumento significativo de resistência à compressão nos corpos de prova com idades de 7 e 28 dias.

Oliveira et al. (2015) verificaram a influência da substituição da cal hidratada pelo filito em argamassas de cimento e cal para aplicação em revestimentos. O estudo foi motivado pelo fator econômico, já que o custo de aquisição do filito em comparação com a cal hidratada é menor, assim como as proporções utilizadas nos traços, e pelo fator de saúde dos trabalhadores, que estarão menos expostos à inalação do produto (as partículas de filito não ficam dispersas no ar como as de cal) e não estarão sujeitos ao ressecamento acentuado das mãos. Os resultados obtidos mostraram que as argamassas com filito possuem qualidade inferior às de cal hidratada, porém, as quantidades de cada material utilizadas nos traços das

argamassas foram diferentes, sendo 1:0,4:6,5 (cimento, filito, areia) e 1:2:8 (cimento, cal hidratada, areia).

3.3 Cimento Portland

O cimento Portland é um pó fino que possui propriedades aglomerantes, aglutinantes ou ligantes e que fica em estado endurecido após entrar em contato com a água, não retornando ao seu estado inicial (ABCP, 2002). Representa o produto mais fabricado na Terra em massa, e é o precursor do concreto, a segunda substância mais utilizada no mundo após a água (SCRIVENER; JOHN; GARTNER, 2016).

O clínquer Portland é o constituinte principal do cimento Portland. Sua obtenção é por meio de uma extensa operação que começa com a extração das matérias primas (calcário e argila), seguida por britagem, moagem, homogeneização, queima em temperaturas próximas a 1450°C em forno rotativo e resfriamento em resfriador industrial (para garantir que as transformações mineralógicas desencadeadas pela calcinação não sejam revertidas no processo de retorno à temperatura ambiente). O cimento Portland é obtido por meio da moagem do clínquer Portland com a adição de pequenas quantidades de sulfato de cálcio (3 a 5% em massa) (ZAMPIERI, 1989 *apud* BATTAGIN, 2011).

De acordo com a NBR 11172 (1990), existem diversos tipos de cimento Portland. Um deles é o cimento Portland comum, chamado de CPS (Cimento Portland Comum Simples). Se houverem adições minerais de até 5% nesse tipo de cimento, ele é chamado de CPI-S. Se essas adições forem superiores a 5% e inferiores a 34% para escória granulada de alto forno, 14% para pozolana e 10% para fíler, o cimento passa a ser chamado de CPPII-E (Cimento Portland Composto com Escória), CPPII-Z (Cimento Portland Composto com Pozolana) ou CPPII-F (Cimento Portland Composto com Fíler), respectivamente. Quando a proporção das escórias de alto forno ou pozolanas é maior que 34% e 14% respectivamente, os cimentos são classificados como cimento Portland de alto forno (CPIII) e cimento Portland Pozolânico (CPIV). Há outros tipos que possuem baixo percentual de adição, como o caso do Cimento Portland de Alta Resistência Inicial (CPV ARI), que possui no

máximo 5% de adição de fíler calcário. Os cimentos resistentes a sulfatos são designados pela sigla inicial de seu tipo, acrescida de RS. O cimento que apresenta teor mínimo ou ausência de ferro (Fe_2O_3) é classificado como Cimento Portland Branco (CPB), e o cimento Portland para Poços Petrolíferos (CPP) é o cimento que apresenta características favoráveis para tal aplicação.

A Tabela 1 correlaciona os tipos de cimento, suas respectivas siglas, classes e conteúdo de seus componentes.

Tabela 1 - Tipos de Cimento Portland normalizados no Brasil

Nome técnico do cimento Portland	Sigla	Classes de resistência mecânica	Conteúdo dos componentes (%)			
			Clínquer + gesso	Escória granulada de alto forno	Pozolana	Fíler calcário
Comum	CPI	25,32,40	100	0		
Comum com adição	CPI-S	25,32,40	99-95	1-5		
Composto com escória	CPII-E	25,32,40	94-56	6-34	0	0-10
Composto com Pozolana	CPII-Z	25,32,40	94-76	0	6-14	0-10
Composto com Fíler	CPII-F	25,32,40	94-90	0	0	6-10
Alto-forno	CPIII	25,32,40	65-25	35-70	0	0-5
Pozolânico	CPIV	25,32	85-45	0	15-50	0-5
Alta Resistência Inicial	CPV-ARI	-	100-95	0	0	0-5
Resistente a Sulfatos	RS	25,32,40	A composição depende do tipo original do qual é derivado.			
Branco	CPB	25,32,40	-	-	-	-
Poços Petrolíferos	CPP	25,32,40	-	-	-	-

Fonte: Adaptado de Battagin (2011).

3.4 Materiais cimentícios suplementares (MCS)

O reaproveitamento de subprodutos na construção civil como agregados e fílers para a construção de edifícios, estradas e outras infraestruturas é comumente proposto. Além de reduzir o volume de resíduos descartados em aterros, essa prática reduz o uso de materiais naturalmente extraídos, reduzindo assim a pegada de carbono e o impacto da indústria da construção sobre o meio ambiente. No entanto, do ponto de vista ambiental a aplicação mais desejada é aquela em que o material descartado substitui ou suplementa um aglomerante, ou seja, reduz a utilização do clínquer de cimento Portland, que é obtido através de um processo que consome elevada quantidade energética e resulta em alta liberação de dióxido de carbono. Os materiais alternativos usados para substituir parte do clínquer no cimento Portland são denominados materiais cimentícios suplementares (MCS) ou adições minerais (PARIS et al., 2016).

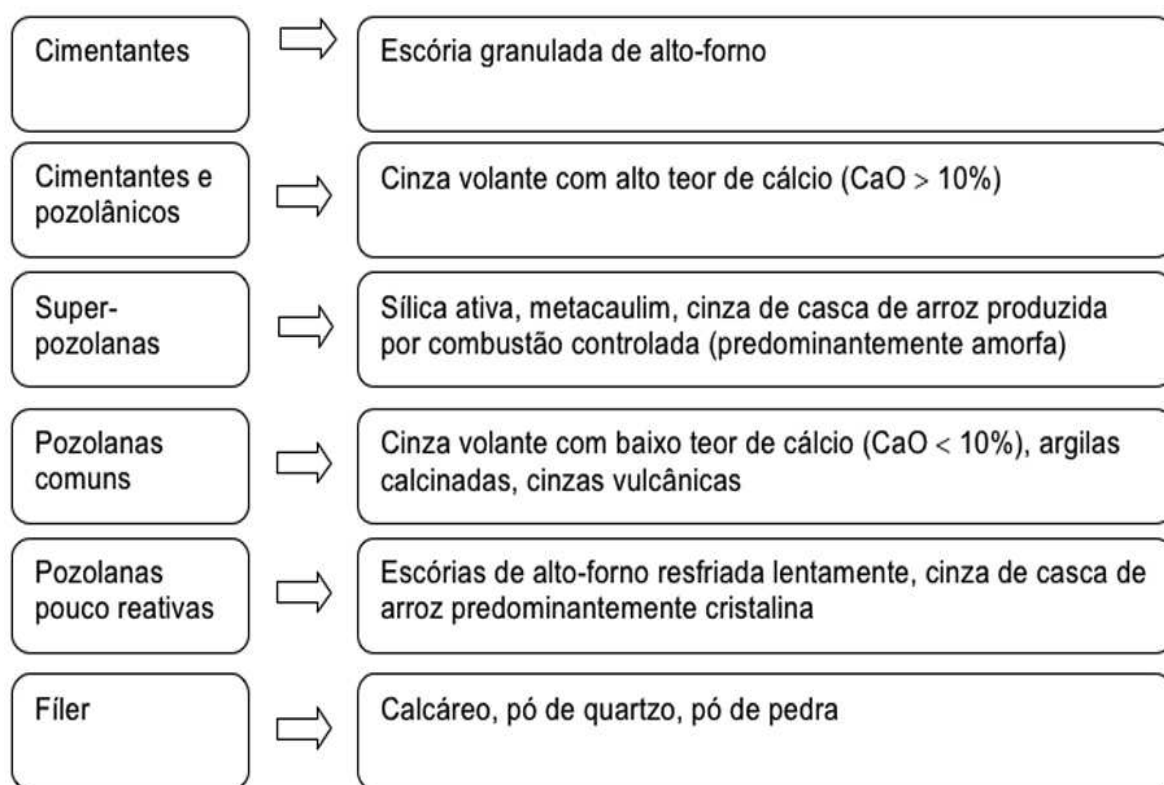
Durante a queima no processo de produção do clínquer, o calcário (CaCO_3) passa por uma reação de descarbonatação, gerando óxido de cálcio (CaO) e dióxido de carbono (CO_2). O volume de gás carbônico gerado nessa reação química representa 60% das emissões provenientes da produção do cimento Portland, e os outros 40% são associados à queima de combustível. Uma das áreas principais que podem oferecer reduções substanciais nas emissões globais de CO_2 relacionadas à fabricação do cimento é o aumento do uso materiais cimentícios suplementares como substituições parciais do clínquer no cimento Portland (SCRIVENER; JOHN; GARTNER, 2016).

Além das vantagens ambientais relacionadas à redução da emissão de gases poluentes (a produção de cada tonelada de clínquer gera aproximadamente uma tonelada de CO_2), o uso das adições minerais em substituição ao clínquer gera vantagens técnicas e econômicas (BATTAGIN, 2011). Quanto às vantagens técnicas, pode-se obter aumento de resistência mecânica, elevando a resistência à compressão e tração, e da durabilidade do concreto, reduzindo a porosidade, a permeabilidade, a liberação de calor no processo de hidratação e reduzindo ou inibindo a reação álcali agregado. Os benefícios econômicos estão associados à redução de consumo de cimento Portland e à minimização da demanda energética,

uma vez que o processo de fabricação do clínquer consome substancial quantidade de energia (OLIVEIRA, et al., 2006).

As adições minerais podem ser classificadas como materiais cimentantes, pozolanas e fílers (RILEM, 1998 *apud* MOLIN, 2011). A classificação das adições minerais pode ser observada na Figura 2, assim como os exemplos de materiais que formam cada grupo.

Figura 2 - Classificação das adições minerais para concreto estrutural



Fonte: Adaptado de Mehta e Monteiro (2014) e Rilem (1998 *apud* MOLIN, 2011).

Os materiais cimentantes reagem de maneira similar ao cimento Portland, onde mistura resultante endurece durante uma reação hidráulica irreversível formando produtos aglomerantes como o C-S-H sem a dependência de reação com o hidróxido de cálcio formado na hidratação prévia do cimento. Seu processo de auto hidratação é lento, mas pode ser acelerado na presença de hidróxido de cálcio e gipsita quando é utilizado em substituição ou adição no cimento, assim como as escórias granuladas de alto forno (FONSECA, 2010).

As pozolanas são materiais silicosos ou silicoaluminosos que possuem a capacidade de reagir com o hidróxido de cálcio liberado pela hidratação dos silicatos no cimento Portland, resultando em uma produção adicional de silicatos e aluminatos de cálcio hidratados, que são compostos mais estáveis do cimento hidratado e possuem propriedades aglomerantes (OLIVEIRA; BARBOSA, 2006). Assim, a reação pozolânica é a reação química entre o hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2 ou CH) resultante do processo de hidratação do cimento e o material pozolânico, formando principalmente silicato de cálcio hidratado (C-S-H) adicional, composto que confere resistência ao cimento (BATTAGIN, 2011).

Segundo Picanço, Angélica e Barata (2012):

De modo geral, as pozolanas são oriundas de depósitos naturais, ou resultantes de subprodutos industriais ou produzidas artificialmente. As pozolanas naturais procedem de ambientes geológicos distintos, como os depósitos piroclásticos, cujos materiais são enriquecidos com fases vítreas, assim como os produtos das suas alterações secundárias como os vidros alterados por processos hidrotermais e as zeólitas.

Os materiais que foram submetidos a tratamentos térmicos ou os subprodutos industriais com atividade pozolânica são definidos como pozolanas artificiais (NBR 12653, 2014). De forma geral, as melhores pozolanas artificiais são compostas por teores elevados de caulinita, e os feldspatos e muscovitas são os minerais primários que comumente dão origem a esse argilomineral. A calcinação se faz necessária para transformar a caulinita em um composto amorfo de sílica e alumina resultante do processo de desidroxilação da caulinita, denominado metacaulinita. Isso ocorre nas temperaturas a partir de 550°C , quando acontece a perda da hidroxila na forma de água, provocando colapso e desarranjo da estrutura cristalina da argila, tornando-a mais reativa. A temperatura de calcinação das argilas possui relação direta com a atividade pozolânica do produto formado (MATTEO, 2005; OLIVEIRA; BARBOSA, 2006).

Segundo Picanço, Angélica e Barata (2012) visto que as pozolanas possuem grãos menores que os do cimento, elas também podem exercer efeito filer no concreto ou argamassa, preenchendo espaços vazios entre os agregados e o aglomerante, modificando sua microestrutura. Os filers são materiais particulados finos, inertes ou

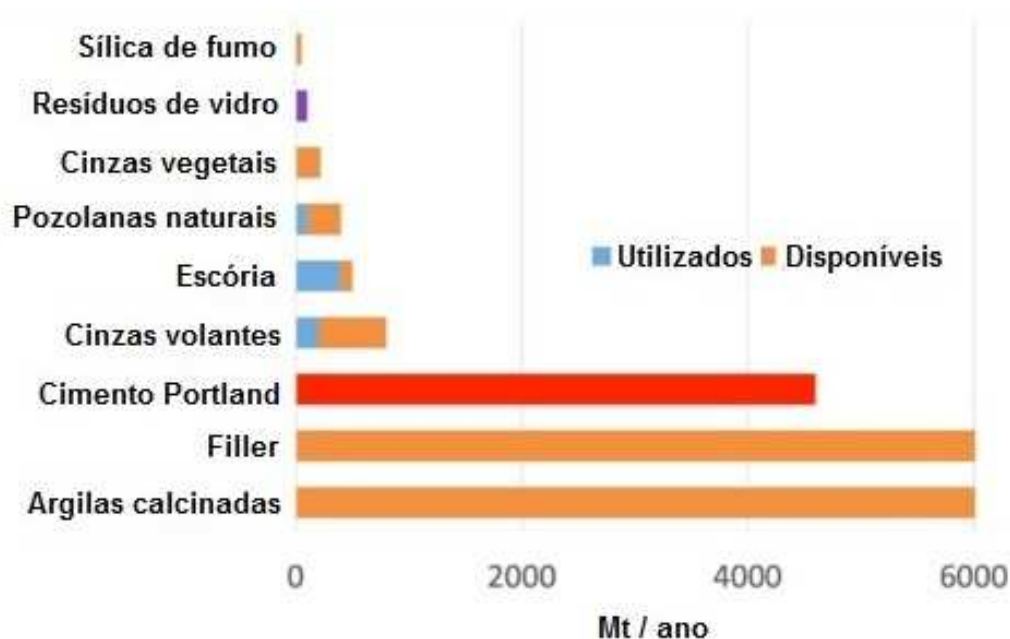
pouco reativos que são produzidos através do processo de moagem. O uso do fíler para preencher espaços vazios ou diluir matérias primas de maior custo é comum em outras indústrias além da cimenteira, incluindo a de plásticos. Como esses materiais não requerem calcinação, o uso dos mesmos se torna interessante sob o ponto de vista econômico e ambiental, visto que não há custo com combustíveis para queima e não há emissão de CO_2 na atmosfera. Uma vez que muitos minerais podem ser usados como fílers, eles estão disponíveis em diversas regiões em quantidades abundantes. O fíler de calcário tornou-se o substituto de clínquer mais utilizado globalmente, com um teor médio de cerca de 7%, que se mantém constante desde 2010. Até 10% de fíler calcário pode ser adicionado sem exercer influências negativas nas propriedades mecânicas e físicas dos concretos e argamassas, visto que uma fração do calcário reage com a alumina disponível no meio para formar fases de carboaluminato que contribuem para resistência mecânica e durabilidade, além de que as partículas mais finas também aumentam a nucleação do C-S-H formando uma microestrutura mais densa. Os níveis mais baixos de adição, tipicamente em torno de 5%, podem até melhorar estas propriedades (SCRIVENER; JOHN; GARTNER, 2016). Outros exemplos de adições minerais não reativas são os materiais utilizados para dar coloração às argamassas e concretos, como é o caso do pó de tijolo (FONSECA, 2010).

3.5 Outros materiais estudados como materiais cimentícios suplementares

Alguns resíduos industriais têm sido amplamente pesquisados como materiais cimentícios suplementares, como escórias granuladas de alto forno, sílica de fumo, cinzas de casca de arroz, cinzas de bagaço de cana de açúcar, cinzas volantes (FONSECA, 2010), cinzas de lodo de esgoto (COSTA, 2014), cinzas de palha de trigo, cinzas de casca de avelã (GANESAN; RAJAGOPAL; THANGAVEL, 2007), vidros moídos, cinzas de combustão de biomassa, cinzas de combustível de óleo de palma e resíduos de conchas de ostras e mexilhões. Muitos outros materiais tem o potencial de servir como um MCS viável, mas seu uso é limitado em parte devido ao baixo reconhecimento de sua disponibilidade e influência no desempenho dos concretos e argamassas (PARIS et al., 2016).

Pode-se observar na Figura 3 a quantidade global produzida de cimento Portland em contraste com a quantidade utilizada e disponível dos principais MCS. Apesar de ser o material cimentício suplementar mais disponível, as fontes de cinzas volantes são limitadas globalmente a cerca de 15% do consumo de cimento e ainda é esperado que essa disponibilidade diminua, enquanto a demanda global por cimento Portland tende a aumentar. Uma vez que o movimento em direção a materiais de construção ambientalmente corretos está se fortalecendo, é de grande interesse da indústria da construção considerar materiais alternativos que anteriormente não foram candidatos para reutilização (PARIS, et al., 2016).

Figura 3 - Uso e disponibilidade global de materiais cimentícios suplementares em comparação à produção de cimento Portland



Fonte: Adaptado de Scrivener, John, Gartner (2016).

Uma alternativa desenvolvida para materiais cimentícios suplementares de baixa emissão de CO₂ é a utilização de combinações otimizadas de argilas calcinadas com calcário moído. Tais combinações representam uma fonte de matéria prima relativamente barata e amplamente disponível capaz de substituir até 50% de clínquer enquanto mantém desempenho semelhante aos cimentos existentes, que contém, em média, apenas cerca de 20% de substituição. Aumentar o nível médio de substituição de clínquer no cimento até 40%, por exemplo, poderia evitar até 400

milhões de toneladas de emissão de CO₂ anualmente (SCRIVENER; JOHN; GARTNER, 2016).

A utilização de resíduos nas múltiplas áreas da engenharia representa uma solução sustentável para algumas das questões ambientais e para os problemas relacionados à gestão desses passivos, principalmente quando utilizados como materiais cimentícios suplementares (FONSECA, 2010). Dentre os vários resíduos agroindustriais estão as cinzas de casca de arroz, cinzas de palha de trigo, cinzas de casca de avelã e cinzas de bagaço de cana de açúcar. A influência da utilização das cinzas de bagaço de cana de açúcar de uma empresa indiana como material cimentício suplementar foi verificada a partir da substituição de diferentes percentuais de cimento Portland por esse resíduo em corpos de prova de concreto. Os corpos de prova foram moldados com diferentes substituições do cimento pelas cinzas e passaram por ensaios mecânicos e de permeabilidade, permitindo definir como 20% o percentual ideal de substituição do cimento por esse material, sem prejudicar as propriedades do concreto. As vantagens dessa substituição consistem no desenvolvimento de resistência mecânica nas primeiras idades, redução na absorção de água aos 90 dias de cura e resistência ao ataque de cloretos, influenciando diretamente a durabilidade das estruturas de concreto. (GANESAN; RAJAGOPAL; THANGAVEL, 2007).

Ribeiro, Labrincha e Morelli (2011) utilizaram a lama vermelha em 30% de substituição do cimento Portland para avaliar sua atividade pozolânica. O principal resíduo do processo de produção de alumínio foi utilizado sem calcinação prévia, visando o menor requerimento de energia e tempo, reduzindo custos. Alguns dos componentes químicos da lama vermelha se assemelham com os do filito, como Al₂O₃, Fe₂O₃ e SiO₂, diferentemente de outros componentes como Na₂O e CaO. Essa substituição se mostrou viável para aplicações não estruturais, possibilitando a reutilização de um passivo do beneficiamento da bauxita, contribuindo com a sustentabilidade do processo.

A atividade pozolânica do caulim calcinado proveniente do estado da Paraíba também foi avaliada através da substituição pelo cimento Portland em argamassas. Foram testadas três temperaturas de calcinação (700, 800 e 900°C) e duas faixas

granulométricas (passante em 200# e 325#). Os índices de atividade pozolânica obtidos com cal e cimento superaram os percentuais mínimos exigidos para serem considerados materiais pozolânicos em todas as temperaturas e granulometrias testadas, indicando que a temperatura de calcinação de 700°C é suficiente para garantir a reação pozolânica do material, fato que ainda pode ser comprovado através do desaparecimento dos picos de caulinita nos difratogramas, evidenciando sua transformação em metacaulinita (OLIVEIRA; BARBOSA, 2006).

Seguindo um programa experimental similar ao citado anteriormente, Picanço, Angélica e Barata (2012) avaliaram a aplicação do arenito zeolítico da região Nordeste do Brasil como material cimentício suplementar. Foram estudadas as influências do teor pureza (percentual de zeolitas naturais e argilominerais na amostra) e da temperatura de calcinação na atividade pozolânica desse material, localizado próximo a várias fábricas de cimento Portland que produzem cimentos sem a incorporação de pozolanas devido à baixa disponibilidade de depósitos locais de pozolanas naturais. A temperatura de calcinação de 500°C ocasionou diminuição da intensidade dos picos das zeolitas e esmectitas (argilominerais) no difratograma da amostra, evidenciando a destruição dessas estruturas cristalinas, aumentando a reatividade do material. Os índices normativos de pozolanicidade com cal e cimento Portland foram atingidos pela amostra calcinada nessa temperatura, comprovando a viabilidade de utilização do arenito zeolítico como adição pozolânica em cimento Portland.

Além da baixa disponibilidade dos materiais cimentícios suplementares comumente utilizados, a reestruturação da indústria em busca de energias renováveis aumentou a reciclagem de alguns materiais como os metais, o que levará ao declínio de alguns MCS como as escórias de alto forno e as cinzas volantes. Novos MCS precisarão, portanto, assumir esse papel. Finalmente, a crescente pressão social em direção à gestão sustentável de resíduos e à eficiência de recursos em uma economia circular continuará impulsionando futuras ampliações e diversificações do uso dos MCS (SNELLINGS, 2016).

3.6 Reações de Hidratação do Cimento Portland

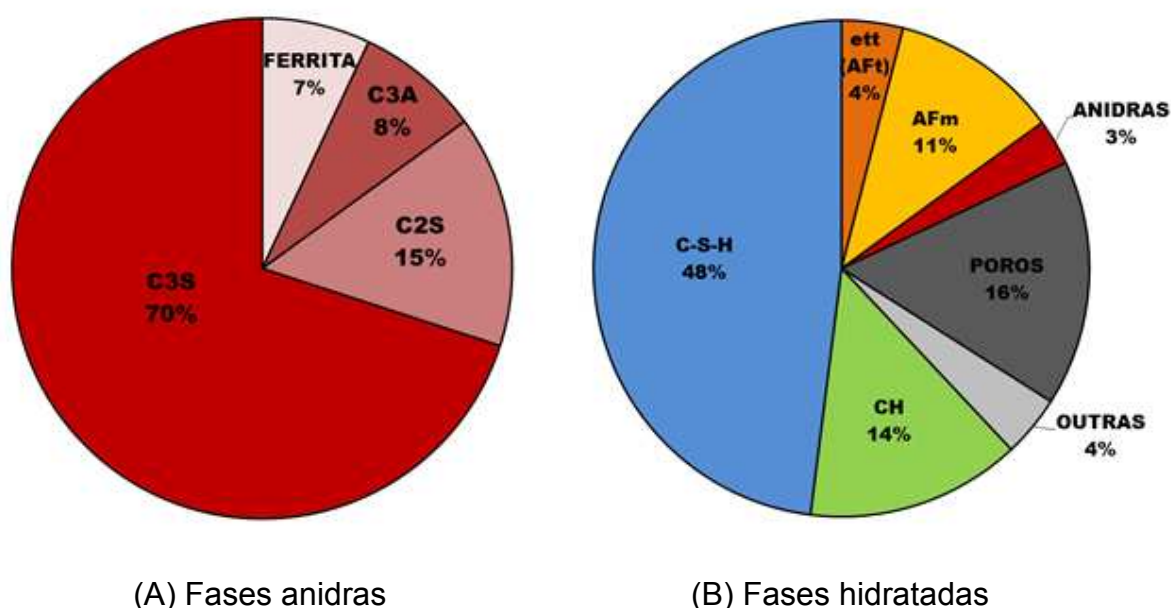
Os óxidos importantes para o processo de hidratação do cimento Portland consistem nos óxidos de cálcio, silício e alumínio, que formam as fases com atividade hidráulica significativa, os silicatos e aluminatos de cálcio. Um cimento Portland típico é composto pelas fases silicato tricálcico ou alita (C_3S), silicato dicálcico ou belita (C_2S), aluminato tricálcico (C_3A) e ferroaluminato tetracálcico ou ferrita (C_4AF). Após a dispersão das partículas de cimento na água, é possível realizar diferentes moldagens com a pasta. Os grãos do cimento então são dissolvidos e os íons presentes reagem com a água, iniciando a chamada reação de hidratação. Nesse processo, os constituintes anidros se transformam em produtos hidratados, incorporando em sua estrutura cristalina íons OH^- e formando novos sólidos de maior volume que unem os demais grãos. É nessa etapa que o sulfato de cálcio (gesso) adicionado na moagem do clínquer reage com o C_3A realizando o efeito de retardador de pega para que não haja enrijecimento imediato da pasta. Assim, a hidratação dos aluminatos tem relação direta com o endurecimento e a pega do concreto, e os silicatos hidratados conferem resistência mecânica ao cimento (CINCOTTO, 2011; MEHTA; MONTEIRO, 2014).

Existem três fatores essenciais nas propriedades do cimento para a reação de hidratação: a solubilidade dos constituintes que deve ser elevada para a formação dos produtos hidratados, a área específica que tem relação direta com a solubilidade (quanto maior essa área, maior o contato entre as partículas e a água, favorecendo a dissolução) e a reatividade das fases do clínquer, que deve ser alta para que a interação e formação dos produtos ocorram de forma mais rápida. Dessa forma, o fenômeno inicial da hidratação é chamado de dissolução-precipitação (CINCOTTO, 2011). Além da influência da composição mineralógica do clínquer e das adições do cimento, a reação de hidratação também depende da relação água-cimento, temperatura, procedimentos de cura e outros fatores físicos (FONSECA, 2010).

Na Figura 4 pode-se observar as fases anidras e hidratadas do cimento Portland, sendo esta última composta principalmente por: silicato de cálcio hidratado (C-S-H), hidróxido de cálcio ou portlandita (CH), ambos formados através da hidratação dos

silicatos de cálcio (C_3S e C_2S), tri sulfoaluminato de cálcio hidratado ou etringita (AFt) e mono sulfoaluminato de cálcio hidratado (AFm) formados pela hidratação dos aluminatos de cálcio (C_3A e ferrita). É importante que esses produtos apresentem volumes maiores que os observados no cimento dissolvido e baixa solubilidade para que possam permanecer estáveis por um longo período de tempo (SCRIVENER; JOHN; GARTNER, 2016).

Figura 4 - Fases anidras e hidratadas do cimento Portland



Fonte: Adaptado de Scrivener, John, Gartner (2016).

Parte da água presente na pasta é consumida na reação inicial de hidratação, e parte é evaporada, formando os poros, vazios e capilares. No estado sólido da pasta ainda é possível observar fases anidras. A reação de hidratação então continua por meio do mecanismo de hidratação por difusão, quando a água presente nos poros é difundida através dos produtos hidratados e promove a hidratação das frações anidras das partículas (CINCOTTO, 2011).

Os materiais cimentícios suplementares reagem com o hidróxido de cálcio formado no processo de hidratação do cimento, gerando silicatos de cálcio hidratado adicionais, compostos estáveis e resistentes do cimento hidratado. Esses compostos se precipitam nos canais capilares da pasta de cimento enrijecida,

aumentando sua impermeabilidade e, portanto, contribuindo com sua durabilidade. Os MCS também podem reagir fisicamente com os produtos de hidratação do cimento Portland, exercendo efeito fíler e provocando refinamento da estrutura de poros, visto que suas partículas podem agir como pontos de nucleação para os produtos de hidratação formados (MATTEO, 2005; GARCIA et al., 2015).

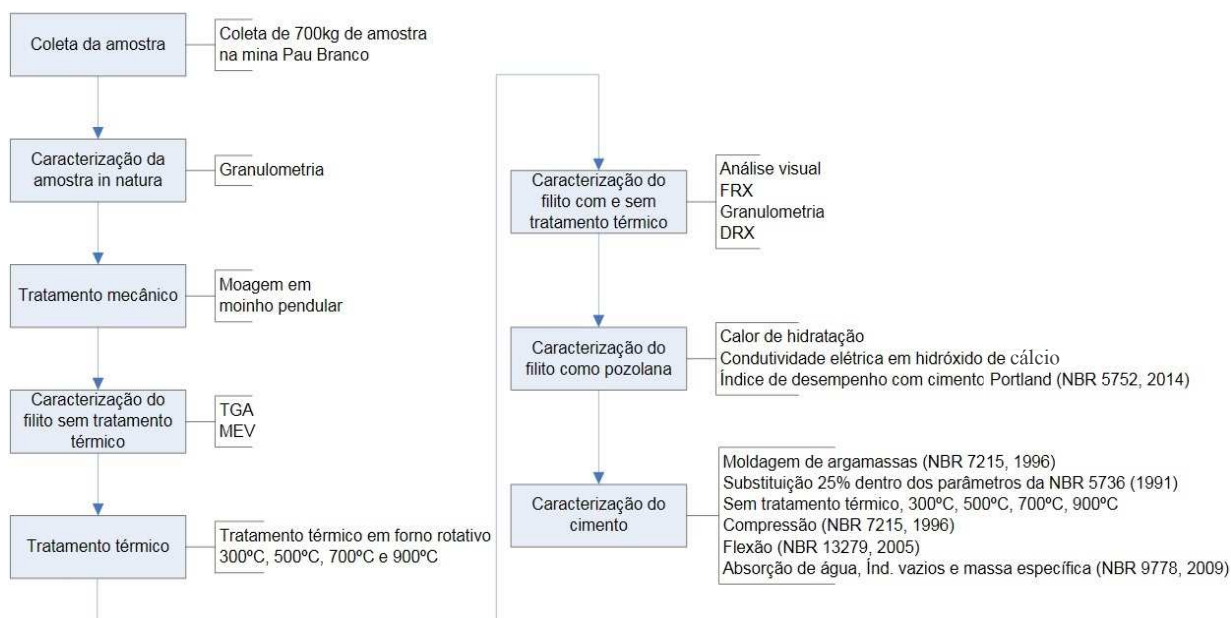
As reações de hidratação do cimento Portland são exotérmicas, ou seja, há liberação de calor provocando aumento de temperatura do sistema durante a expansão dos produtos hidratados. Após esse fenômeno acontece o endurecimento da pasta e a evaporação de parte da água, ocasionando redução de temperatura do sistema e diminuição de volume do sólido. Essas variações de temperatura ocasionam as fissuras de origem térmica, que estão diretamente relacionadas com a penetração de agentes agressivos, prejudicando a durabilidade dos concretos (ROJAS et al., 1993; SOUZA; MORENO JR, 2010).

A utilização dos materiais cimentícios suplementares, especialmente de pozolanas, reduz o calor liberado pelo cimento durante as reações de hidratação. Isso acontece tanto pela substituição parcial do clínquer pelo MCS, ocasionando efeito de diluição e reduzindo sua contribuição na liberação de calor, quanto devido à reação pozolânica ser lenta e tardia, acontecendo em um maior período de tempo onde o calor pode ser diluído e liberado apenas após o endurecimento da pasta, minimizando os fenômenos de variação de volume e de perda de água. Dessa forma é obtida uma pasta de cimento mais íntegra, com menos fissuras e maior durabilidade (GARCIA; AGUILAR; ZAMORANO, 2017; LANGAN; WENG; WARD, 2002).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

O filito sericítico foi coletado na mina Pau Branco, que pertence à Vallourec Mineração. Foram coletados cerca de 700kg de material para a realização do programa experimental, que compreendeu uma rota de processamento envolvendo tratamento mecânico e térmico. Foram testadas quatro diferentes temperaturas de tratamento térmico, gerando produtos com características distintas, avaliados por uma etapa de caracterização preliminar e uma etapa de caracterização voltada para sua atividade pozolânica. Para a avaliação do aglomerante desenvolvido, foi realizada a dosagem das argamassas com substituições de 25% em massa do cimento Portland pelos filitos moídos com e sem tratamento térmico, valor intermediário dos limites quantitativos de materiais pozolânicos na composição do cimento Portland CPIV (NBR 5736, 1991) e que segue o padrão de substituição adotado no ensaio de determinação do Índice de Desempenho com Cimento Portland. Os corpos de prova foram submetidos a ensaios de caracterização física. Na Figura 5 é apresentado o fluxograma do trabalho.

Figura 5 - Fluxograma das atividades



Fonte: Autoria própria

4.1 Materiais

Os materiais utilizados nessa pesquisa estão contemplados na Tabela 2, com os respectivos fornecedores e cidades de origem.

Tabela 2 - Materiais utilizados

Material	Fornecedor	Origem
Filito sericítico	Vallourec Mineração	Brumadinho – MG
Cimento Portland CPII-F-32	Companhia Nacional de Cimento	Sete Lagoas – MG
Cimento Portland CPV ARI MAX	Companhia Nacional de Cimento	Sete Lagoas – MG
Areia	Instituto de Pesquisas Tecnológicas	São Paulo – SP
Água	COPASA-MG	Belo Horizonte – MG

Fonte: Autoria própria

4.1.1 Filito sericítico

O depósito de minério da mina Pau Branco possui condição semelhante à dos depósitos das minas de ferro presentes no Quadrilátero Ferrífero, onde o filito da Formação Batatal é a rocha encaixante do minério de ferro da Formação Cauê (HENSLEY; ROSIÈRE; HAGEMANN, 2017). O trabalho utilizou o filito sericítico como material cimentício suplementar, visto que este compõe predominantemente a Formação Batatal (DORR, 1969) e, portanto, está presente na grande maioria das minas de ferro do Quadrilátero Ferrífero. Na cava é possível observar os filitos da mina Pau Branco no Talude Oeste e a formação ferrífera no Talude Leste, representados na Figura 6 e na Figura 7. A pilha de estéril é composta pelas rochas com teor de ferro inferior a 45% e pelos itabiritos compactos. Nessa mina existem aproximadamente 50 milhões de toneladas de filitos e 450 milhões de toneladas de minério de ferro (recurso dentro do decreto) (VALLOUREC, 2017).

Figura 6 - Imagem de Satélite da Mina Pau Branco



Fonte: Vallourec, 2017

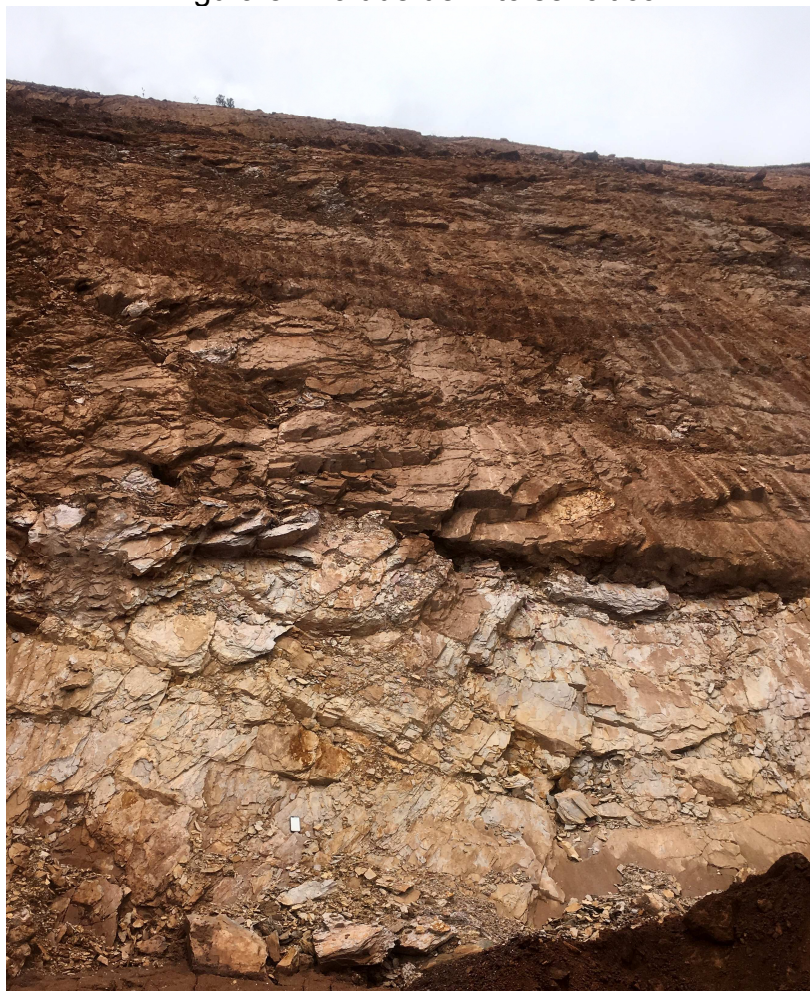
Figura 7 - Mina Pau Branco



Fonte: Autoria própria

Na Figura 8 é possível visualizar a face do talude em que o material foi coletado. O talude possui 10m de altura, 7,4m de largura e ângulo de inclinação da face igual a 45°.

Figura 8 - Talude de filito sericítico



Fonte: Autoria própria

4.1.2 Cimento Portland CP II-F-32

O cimento Portland CP II-F-32 foi empregado nas moldagens das pastas de cimento utilizadas no ensaio de determinação do calor de hidratação e na moldagem dos corpos de prova de argamassa para o ensaio de determinação do Índice de Desempenho com cimento Portland aos 28 dias, ambos realizados na Brennand Cimentos. Esse tipo de cimento possui concentrações entre 96 e 100% de clínquer e sulfato de cálcio, com adições de 6 a 10% de fíler calcário (NBR 11578, 1997). As principais características químicas e físicas do cimento Portland CP II-F-32 podem ser observadas na Tabela 3.

Tabela 3 - Características químicas e físicas do cimento Portland CII-F-32

Ensaio	Resultado	Exigências NBR 11578/ 1997
MgO (%)	1,57	≤ 6,5
SO ₃ (%)	2,78	≤ 4,0
Na ₂ Oeq (%)	0,20	-
K ₂ O (%)	1,05	-
Resíduo na peneira #325 (%)	3,69	-
Água de consistência normal (%)	28,6	-
Início de pega (min)	120	≥ 60
Fim de pega (min)	180	≤ 600

Fonte: Adaptado Cimento Nacional (2017).

4.1.3 Cimento Portland CPV

O cimento Portland CPV – ARI MAX foi utilizado nesse trabalho devido ao seu baixo percentual de adições e sua disponibilidade comercial no estado de Minas Gerais. De acordo com a NBR 5733 (1991), esse tipo de cimento possui concentrações entre 95 e 100% de clínquer e sulfato de cálcio, com adições de até no máximo 5% de material carbonático, sendo o cimento comercial que mais se aproxima da composição de clínquer e gesso puros e por essa razão será chamado ao longo do trabalho de cimento com adições reduzidas. Pode ser observado na Tabela 4 suas principais características, que cumprem as exigências da NBR 5733 (1991).

Tabela 4 - Características químicas e físicas do cimento Portland CPV – ARI MAX

Ensaio	Resultado	Exigências NBR 5733/ 1991
Resíduo Insolúvel – RI (%)	0,91	≤ 1,0
Perda ao Fogo – PF (%)	4,41	≤ 4,5
MgO (%)	1,49	≤ 6,5
SO ₃ (%)	3,06	≤ 4,5
CO ₂ (%)	2,84	≤ 3,0
Na ₂ O _{eq} (%)	0,67	-
K ₂ O (%)	0,92	-
Área específica (cm ² /g)	4.938	≥ 3.000
Massa específica (g/cm ³)	3,02	-
Módulo de Finura #75 µm (nº 200) (%)	0,23	≤ 6,0
Resíduo na peneira #325 (%)	2,61	-
Água de consistência normal (%)	28,5	-
Início de pega (min)	100	≥ 60
Fim de pega (min)	160	≤ 600
Expansibilidade à quente (mm)	0,0	≤ 5,0

Fonte: Adaptado Cimento Nacional (2017).

4.1.4 Areia normal

A areia normal utilizada como agregado miúdo nos experimentos foi adquirida no Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo (IPT). Foram utilizadas areias classificadas em quatro frações granulométricas: material retido nas peneiras nº 100 (0,169mm), nº 50 (0,297mm), nº 30 (0,59mm) e nº 16 (1,19mm) (NBR 7214, 2015).

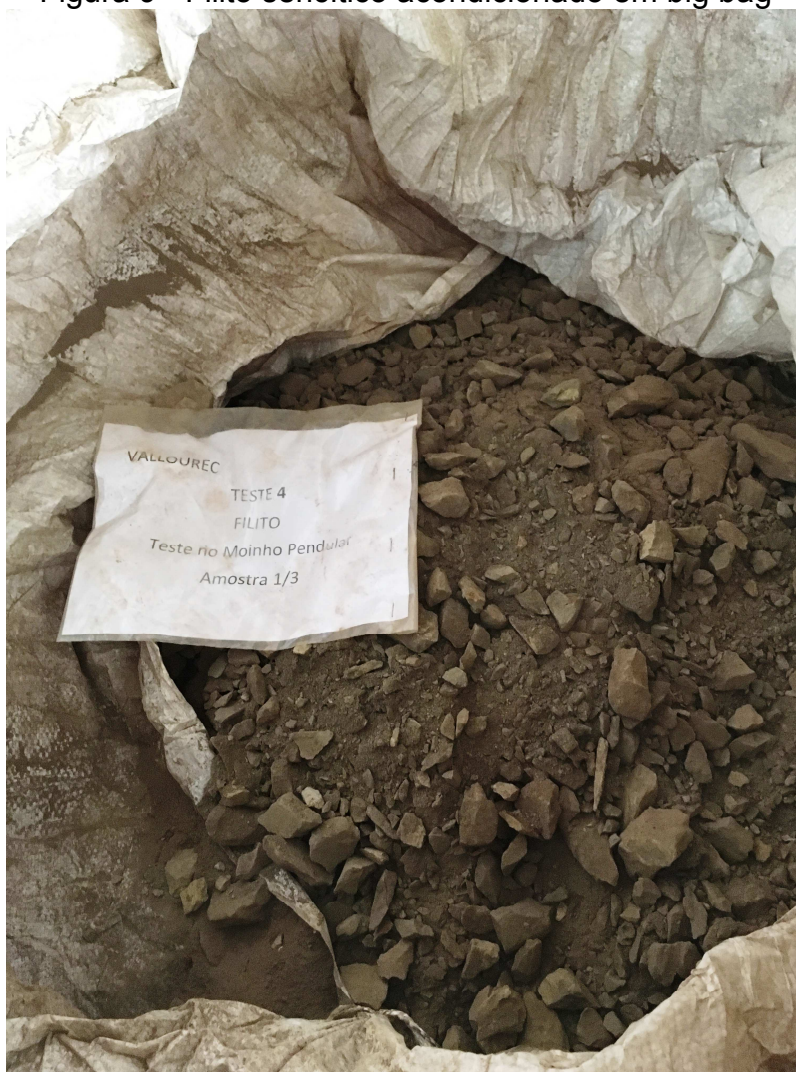
4.1.5 Água

A água utilizada foi potável, fornecida pela Companhia de Saneamento de Minas Gerais (COPASA) disponível em torneiras nos laboratórios dos Departamentos de Engenharia de Transportes e Engenharia de Materiais do CEFET-MG e nos laboratórios da Brennand Cimentos.

4.2 Métodos

Para a realização da pesquisa foram coletados aproximadamente 700kg de material com o auxílio de uma retroescavadeira de pequeno porte, e o material foi acondicionado em um grande saco (big bag), conforme ilustrado na Figura 9.

Figura 9 - Filito sericítico acondicionado em big bag



Fonte: Autoria própria

As coordenadas do ponto de coleta foram obtidas com o auxílio de GPS GARMIN modelo MAP 60CSX e estão representadas no sistema UTM, referenciadas ao Meridiano Central nº 45°00'W, fuso 23 tendo como DATUM o SIRGAS 2000. Estas coordenadas estão listadas na Tabela 5, e a localização desse ponto pode ser visualizada na Figura 10.

Tabela 5 - Coordenadas do ponto de coleta da amostra

Coordenadas Norte	Coordenadas Este	Cota/ altitude
7770779,529	606409,324	1400,744

Fonte: Autoria própria

Figura 10 - Ponto de amostragem do filito sericítico na Mina Pau Branco



Fonte: Vallourec, 2017

4.2.1 Caracterização das amostras de filito

4.2.1.1 Análise granulométrica por peneiramento

A determinação granulométrica do filito sericítico como coletado foi realizada no Laboratório Físico da Vallourec Mineração. O ensaio e os cálculos do módulo de finura e dimensão máxima característica do filito sericítico foram realizados de acordo com a NBR NM 248 (2003). Foi utilizado peneirador suspenso da marca Solotest, com a frequência de 60Hz. As peneiras utilizadas foram circulares (8") com aberturas de 25mm, 12,5mm, 8mm, 4,8mm, 2,4mm, 1,2mm, 0,600mm, 0,300mm, 0,150mm, 0,075mm e 0,045mm, e a amostra foi peneirada durante três minutos. Os resultados obtidos subsidiaram os parâmetros de moagem utilizados no processamento do material.

4.2.1.2 Tratamento mecânico

O material foi moído em sua umidade natural utilizando moinho pendular de escala semi industrial da empresa Verdés, localizada em Itu - SP. As variáveis utilizadas no ensaio foram: rotação do moinho 1180rpm, rotação do ventilador primário 1770rpm e rotação do separador dinâmico 500rpm. A Figura 11 e a Figura 12 mostram uma foto e um desenho do equipamento, respectivamente.

Figura 11 - Fotografia de moinho pendular utilizado na empresa Verdés



Fonte: Autoria própria

Figura 12 - Desenho esquemático do moinho pendular



Fonte: Catálogo Verdés, 2016

4.2.1.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise térmica foi utilizada para identificar as temperaturas em que se observam os pontos de maior variação de perda de massa da amostra, definindo assim as temperaturas utilizadas para o tratamento térmico. O analisador térmico utilizado foi da marca SHIMADZU DTA – 60H, no Laboratório de Análises Térmicas do Departamento de Química do CEFET-MG. O aquecimento foi realizado em cadinho de platina sob atmosfera dinâmica de nitrogênio (100ml/min), com intervalo de medição entre 24°C até 1100°C e taxa de aquecimento de 5°C/min.

4.2.1.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para a avaliação microestrutural das amostras foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura de baixo vácuo da marca Hitashi, modelo TM 3000 com magnitude de aumento de 15 a 30.000, aceleração variável entre 5kV e 15kV e detector de elétrons retroespalhados.

4.2.1.5 Tratamento Térmico

O tratamento térmico do filito foi realizado em forno rotativo de escala industrial na empresa Óxido de Ferro Morgan, localizada em Rio Acima – MG. A capacidade de alimentação do equipamento é de 300kg por hora, atingindo temperaturas de 30°C até 950°C. Foi utilizado sentido anti-horário de rotação do forno, com 2rpm de velocidade e o tempo total de residência em cada temperatura foi de uma hora. As temperaturas definidas para tratamento térmico foram fundamentadas nos resultados obtidos nas análises térmicas (300°C, 500°C, 700°C e 900°C). A imagem do forno rotativo utilizado pode ser vista na Figura 13.

Figura 13 - Forno rotativo utilizado nos ensaios de tratamento térmico



Fonte: Autoria própria

4.2.1.6 Análise Visual

Após o processamento mecânico e térmico do filito, as amostras obtidas foram caracterizadas. Foi realizada análise visual nas amostras moídas com e sem tratamento térmico nas diferentes temperaturas para a observação da coloração e aspecto granulométrico obtidos em cada tipo de processamento.

4.2.1.7 Fluorescência de raios X (FRX)

Para a determinação da composição química da amostra foi utilizado o método de fluorescência de raios X. O ensaio foi realizado no laboratório químico da Vallourec Mineração, com o Espectrômetro Epsilon 3^x, da Panalytical, utilizando pastilhas de pó prensadas. Foram quantificados os percentuais dos óxidos Fe_2O_3 , SiO_2 , Al_2O_3 , MnO , P_2O_5 , MgO , TiO_2 , K_2O e CaO . Para a quantificação da perda ao fogo ou perda por calcinação (PPC) foi utilizado método interno da Vallourec, que determina pesar 1g de amostra em cadinho de porcelana, levar ao forno tipo mufla à temperatura de

1000°C durante uma hora, aguardar o resfriamento natural da amostra e realizar a pesagem novamente, obtendo-se a diferença de massa após a calcinação.

4.2.1.8 Análise granulométrica a laser

A análise granulométrica do material processado foi realizada no laboratório de Caracterização de Materiais do Departamento de Engenharia de Materiais do CEFET-MG. Foi utilizado equipamento Cilas 1090 *Laser Particle Size Analyzer*. A amostra foi dispersada em ultrassom por 60 segundos, e o grau de obscuração do ensaio foi de 15%.

4.2.1.9 Difração de raios X (DRX)

A determinação das fases cristalinas foi realizada utilizando difratômetro de raios X da marca SHIMADZU, modelo XRD-7000, com tubo de raios X de cobre com tensão de 40 kV e corrente elétrica de 30,0 mA, ângulo de varredura de 2θ de 10 a 80° e passo de 2°/min. Para a análise e comparação dos difratogramas foi utilizado o software Match! 3 e o banco de dados Crystallography Open Database Inorganic, revisão 173445 de 04 de janeiro de 2016.

4.2.2 Caracterização do filito como pozolana

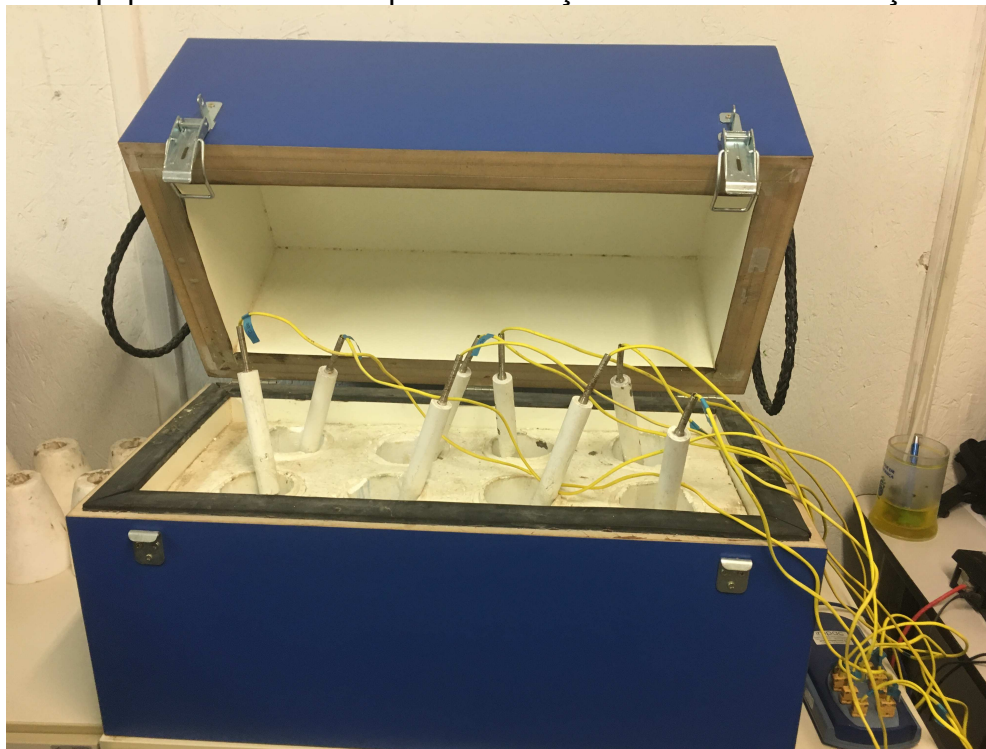
4.2.2.1 Calor de hidratação

Para a avaliação da atividade pozolânica do filito moído com e sem tratamento térmico foram realizados ensaios de calor de hidratação, condutividade elétrica em solução de hidróxido de cálcio e determinação do Índice de Desempenho com Cimento Portland.

A medição do calor de hidratação das pastas foi realizada na Brennand Cimentos conforme procedimento interno da empresa, que consiste na utilização de um calorímetro semi adiabático que permite verificar a variação da quantidade de calor gerado e dissipado por minuto durante a reação de hidratação das pastas. O calorímetro semi adiabático utilizado é composto por 8 termopares tipo K

conectados à porta amostras revestidos com isopor, conforme pode ser observado na Figura 14.

Figura 14 - Equipamento utilizado para a medição do calor de hidratação das pastas



Fonte: Autoria própria

A pasta referência foi moldada utilizando 624g de cimento Portland CPII-F-32, obtendo uma relação água/cimento de 0,40 em massa. Nas outras pastas o cimento foi substituído pelo filito na proporção de 25% em massa, valor intermediário dos limites quantitativos de materiais pozolânicos na composição do cimento Portland CPIV (NBR 5736, 1991) e que segue o padrão de substituição adotado no ensaio de determinação do Índice de Desempenho com Cimento Portland, mantendo a relação água/aglomerante da pasta referência. As quantidades dos materiais utilizados na composição das pastas podem ser observadas na Tabela 6.

Tabela 6 - Composição das pastas

Pasta	Materiais (g)			Relação Água/ Cimento
	Cimento Portland CPII-F-32	Filito	Água	
Referência	624,0	0	249,6	0,40
Filito	468,0	156	249,6	0,40
Filito 300°C	468,0	156	249,6	0,40
Filito 500°C	468,0	156	249,6	0,40
Filito 700°C	468,0	156	249,6	0,40
Filito 900°C	468,0	156	249,6	0,40

Fonte: Autoria própria

4.2.2.2 Ensaio de condutividade elétrica em solução de hidróxido de cálcio

O método de condutividade elétrica em solução de hidróxido de cálcio proposto por Luxan, Madruga e Saavedra (1989) consiste na medição da variação de condutividade elétrica sofrida por solução saturada de hidróxido de cálcio após ser adicionado o material supostamente pozolânico. A condutividade inicial foi medida em 200mL de solução saturada de Ca(OH)_2 a 40°C com água destilada, utilizando condutímetro da marca AKROM (KR30). Foram adicionados 5g do material testado na solução, e após agitação constante durante 120 segundos a condutividade foi medida novamente. A partir da diferença da condutividade elétrica da solução antes e após a adição do material testado, é possível classificá-lo de acordo com a Tabela 7.

Tabela 7 - Critérios de classificação do material avaliado

Classificação do material	Variação de condutividade elétrica ($\Delta\text{mS/cm}$)
Não pozolânico	< 0,4
Pozolanidade Variável	>0,4 <1,2
Boa pozolanidade	>1,2

Fonte: Adaptado de LUXAN, MADRUGA e SAAVEDRA, 1989

4.2.2.3 Índice de Desempenho com Cimento Portland

Para a determinação do Índice de Desempenho com Cimento Portland aos 28 dias foi realizada a moldagem de argamassas conforme a NBR 5752 (2014), que determina a avaliação do material supostamente pozolânico através de sua substituição em 25% em massa do cimento Portland na composição da argamassa testada. O ensaio foi realizado na Brennand Cimentos, localizada em Sete Lagoas – MG, utilizando cimento CII-F-32 produzido pela empresa, filito sericítico (não tratado termicamente e tratado em 300°C, 500°C, 700°C e 900°C), areia normal e água. Na argamassa referência foi utilizada uma proporção de cimento/areia de 1:3 em massa e fator água/cimento de 0,48 em massa. A areia normal foi utilizada em quatro frações de tamanhos diferentes (# 16, 30, 50 e 100) em quantidades iguais. Nas outras argamassas o cimento foi substituído pelo filito na proporção de 25% em massa com a constante aglomerante/areia e a relação água/aglomerante fixadas conforme a dosagem da argamassa referência. As quantidades dos materiais utilizados na composição de cada argamassa podem ser conferidas na Tabela 8.

Tabela 8 - Composição das argamassas utilizadas no ensaio de determinação do Índice de Desempenho com Cimento Portland

Argamassa	Materiais (g)				Relação Água/ Cimento
	Cimento Portland CII-F-32	Filito	Areia	Água	
Referência	624,0	0	1872,0	300,0	0,48
Filito	468,0	156,0	1872,0	300,0	0,48
Filito 300°C	468,0	156,0	1872,0	300,0	0,48
Filito 500°C	468,0	156,0	1872,0	300,0	0,48
Filito 700°C	468,0	156,0	1872,0	300,0	0,48
Filito 900°C	468,0	156,0	1872,0	300,0	0,48

Fonte: Autoria própria

Ainda de acordo com a NBR 5752 (2014), foram preparados corpos de prova em moldes cilíndricos de aço de 50 mm de diâmetro e 100 mm de altura e aos 28 dias de idade esses corpos de prova foram rompidos e foi calculado o Índice de

Desempenho com Cimento Portland. De acordo com a NBR 12653 (2014) esse índice deve ser superior a 90% para o material estar em conformidade com este requisito físico dos materiais pozolânicos.

4.2.3 Caracterização do cimento

4.2.3.1 Resistência à compressão

Para avaliar o desempenho do aglomerante desenvolvido foi realizada a dosagem das argamassas com substituições de 25% em massa do cimento Portland pelos filitos moídos com e sem tratamento térmico, valor intermediário dos limites quantitativos de materiais pozolânicos na composição do cimento Portland CPIV (NBR 5736, 1991) e que segue o padrão de substituição adotado no ensaio de determinação do Índice de Desempenho com Cimento Portland. Para os ensaios de resistência à compressão simples aos 28 dias de idade, resistência à flexão aos 28 dias de idade, absorção de água, índice de vazios e massa específica foram moldados corpos de prova com as mesmas quantidades de materiais mostradas na Tabela 8, porém utilizando o cimento CPV no lugar do cimento CPII-F-32 devido à sua disponibilidade comercial e ao seu baixo percentual de adições, sendo o cimento comercial que mais se aproxima da composição de clínquer e gesso puros. Foram utilizadas formas de aço prismáticas de 160mm de comprimento e 40mm de altura para a confecção dos corpos de prova utilizados nos ensaios de tração na flexão e para os demais ensaios foram utilizados moldes cilíndricos de aço de 50 mm de diâmetro e 100 mm de altura.

Para o rompimento dos corpos de prova utilizados nos ensaios de resistência à compressão foi utilizado o Equipamento Universal de Ensaio da marca EMIC e os softwares TESC e Vmaq, do Laboratório de Mecânica dos Pavimentos e Tecnologia dos Materiais do CEFET-MG.

4.2.3.2 Resistência à flexão

O ensaio de resistência à flexão aos 28 dias foi realizado no mesmo equipamento, seguindo as diretrizes estabelecidas na NBR 13279 (2005).

4.2.3.3 Absorção de água, índice de vazios e massa específica

O ensaio de determinação de absorção de água, índice de vazios e massa específica das argamassas endurecidas foi realizado de acordo com a NBR 9778 (2005). Esse ensaio foi realizado no Laboratório de Mecânica dos Pavimentos e de Tecnologia dos Materiais do CEFET-MG. Para a pesagem dos corpos de prova submersos foi utilizado um recipiente constituído de um cesto de arame, conforme se pode observar na Figura 15.

Figura 15 - Estrutura montada para a pesagem dos corpos de prova submersos



Fonte: Autoria própria

4.2.3.4 Análise dos dados

A análise dos resultados foi feita através do método de análise de variância “ANOVA: Fator Único” no software Microsoft Excel, ao nível de significância de 5%. Essa função realiza a análise de variância simples, que investiga a hipótese de que as médias de várias amostras são iguais. O resultado da ANOVA fornece o valor estatístico de “F” (variância entre os grupos), de “P” (probabilidade) e de “F α ” (valor crítico), e a partir desses valores, pode-se concluir que:

- as médias de todos os conjuntos de dados selecionados são iguais se $F < F_{\alpha}$ ($p > \alpha$);
- as médias de um ou mais conjuntos de dados selecionados são diferentes se $F > F_{\alpha}$ ($p < \alpha$).

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização das amostras

5.1.1 Análise granulométrica por peneiramento

A Tabela 9 mostra os resultados da análise por peneiramento. A dimensão máxima característica do filito sericítico é de 25mm, e o módulo de finura é 2,26. O material possui 53,63% de material retido na malha de 0,045mm, e de acordo com os requisitos estabelecidos pela NBR 12653 (2014), para ser classificado como pozolana o material pode apresentar o percentual máximo de 20%. Uma vez estabelecida a necessidade de cominuição do material, a análise granulométrica abaixo foi utilizada para definir a parametrização da moagem.

Tabela 9 - Composição granulométrica da amostra de filito sericítico *in natura*

Peneiras (mm)	Material Retido (g)	Porcentagem em massa		
		% retido simples	% retido acumulado	% passante acumulado
+ 25,0	9,44	0,53	0,53	99,47
+ 12,5	152,46	8,57	9,10	90,90
+ 8,0	119,47	6,71	15,81	84,19
+ 4,8	146,64	8,24	24,05	75,95
+ 2,4	118,98	6,69	30,74	69,26
+ 1,2	66,16	3,72	34,46	65,54
+ 0,600	39,79	2,24	36,69	63,31
+ 0,300	74,17	4,17	40,86	59,14
+ 0,150	49,83	2,80	43,66	56,34
+ 0,075	79,10	4,45	48,11	51,89
+ 0,045	98,27	5,52	53,63	46,37
-0,045	825,13	46,37	100,00	0,00
Total	1779,44	100,00		

Fonte: Autoria própria

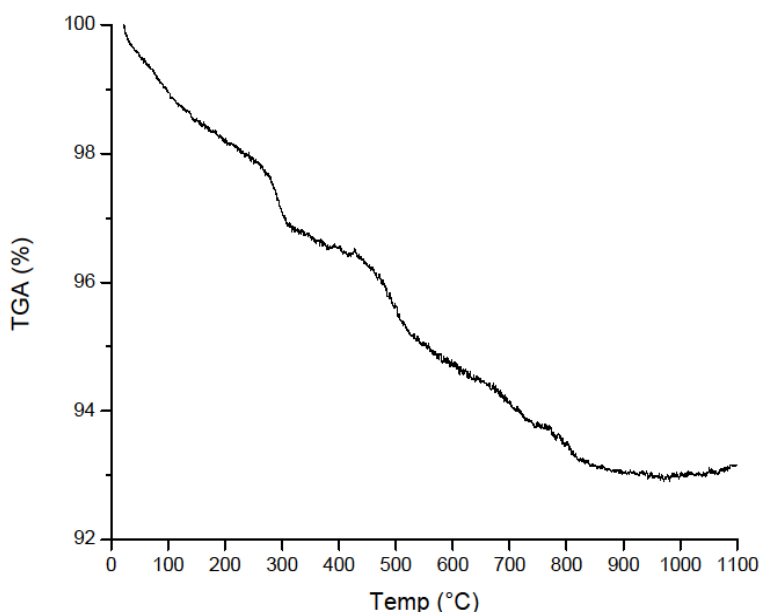
5.1.2 Análise termogravimétrica (TGA)

A curva de TGA é mostrada na Figura 16, podendo-se observar a perda de massa sofrida pela amostra de acordo com o aumento da temperatura. Entre 50 e 200°C, há uma perda de massa que pode estar associada à retirada da água adsorvida na superfície das partículas (FERRARI et al., 2000). No intervalo entre 200 e 300°C, a perda de massa observada possivelmente está associada à desidroxilação de goethita, formando hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) (MAGALHÃES, 2008).

Na faixa de temperatura entre 450°C e 900°C há uma perda de massa de aproximadamente 3,1%, podendo estar associada à desidroxilação da caulinita e da sericita visto que a formação da metacaulinita se inicia a cerca de 500°C, com temperaturas ótimas entre 700 e 900 °C (SANTOS, 1992) e as muscovitas finamente divididas como as sericitas sofrem perdas dos grupos OH^- em temperaturas próximas a 600°C, podendo chegar até 950°C (MELO; THAUMATURGO, 2012).

Após 900°C não são mais observadas perdas de massa na amostra. A partir das análises dessa curva, as temperaturas de tratamento térmico do filito sericítico foram definidas em 300°C, 500°C, 700°C e 900°C.

Figura 16 - Curva de TGA da amostra de filito sericítico moído sem tratamento térmico

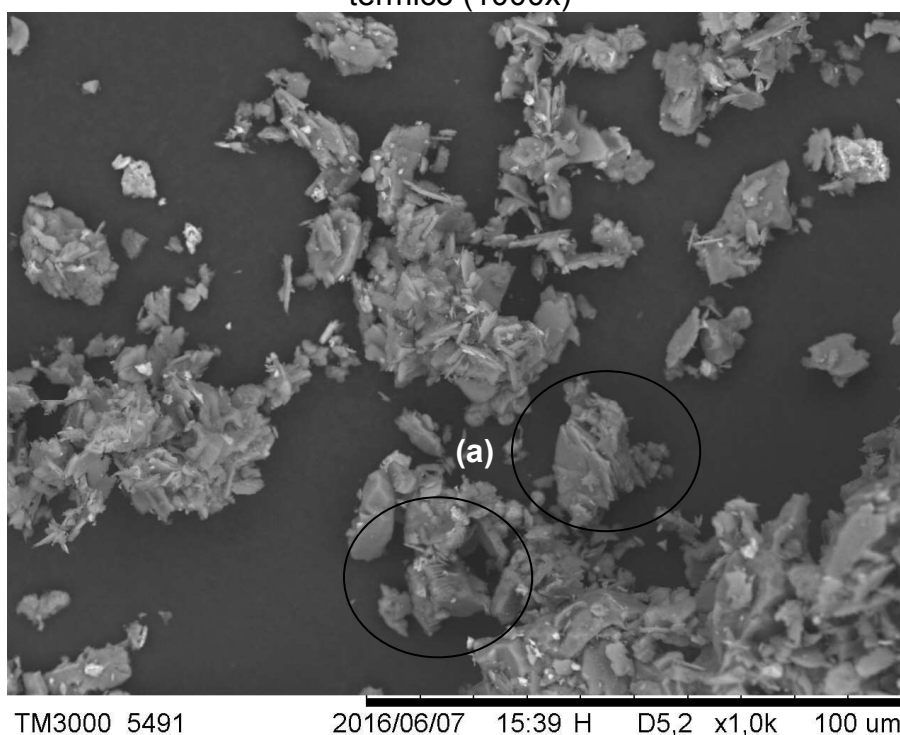


Fonte: Autoria própria

5.1.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As Figura 17 e 18 mostram as micrografias obtidas da amostra de filito sericítico moída sem tratamento térmico com um aumento de 1000x e 5000x, respectivamente. Pode ser notada a presença de estruturas lamelares (Fig. 17 a) aparentemente de caulinita. Na Figura 18 pode ser vista essa estrutura com maior ampliação.

Figura 17 - Micrografia obtida da amostra de filito sericítico moído sem tratamento térmico (1000x)



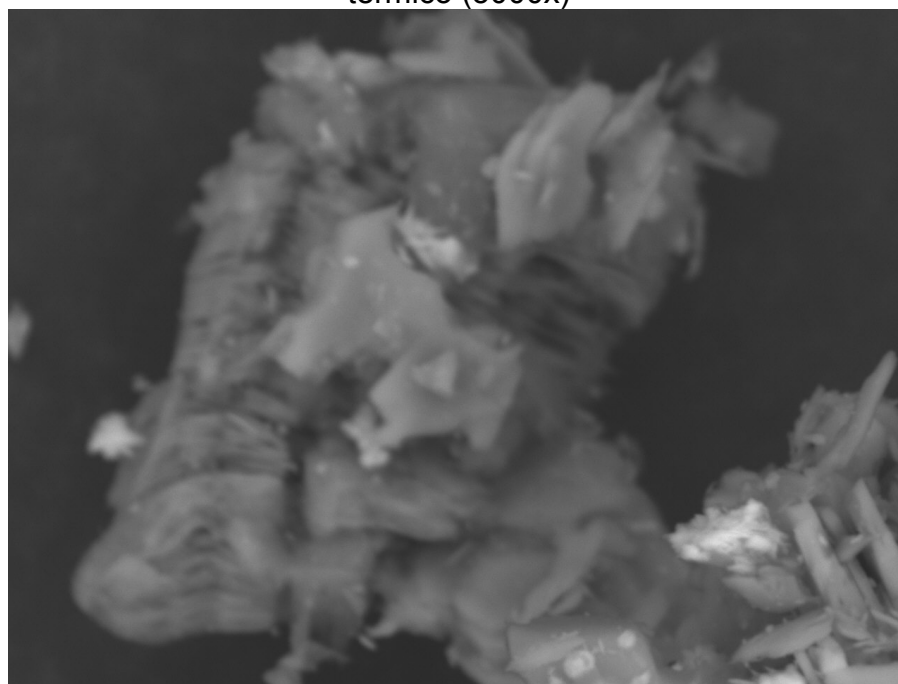
TM3000_5491

2016/06/07 15:39 H D5,2 x1,0k 100 um

CEFET-MG - DET

Fonte: Autoria própria

Figura 18- Micrografia obtida da amostra de filito sericítico moído sem tratamento térmico (5000x)



TM3000_5500

2016/06/07 16:15 H D5,2 x5,0k 20 um

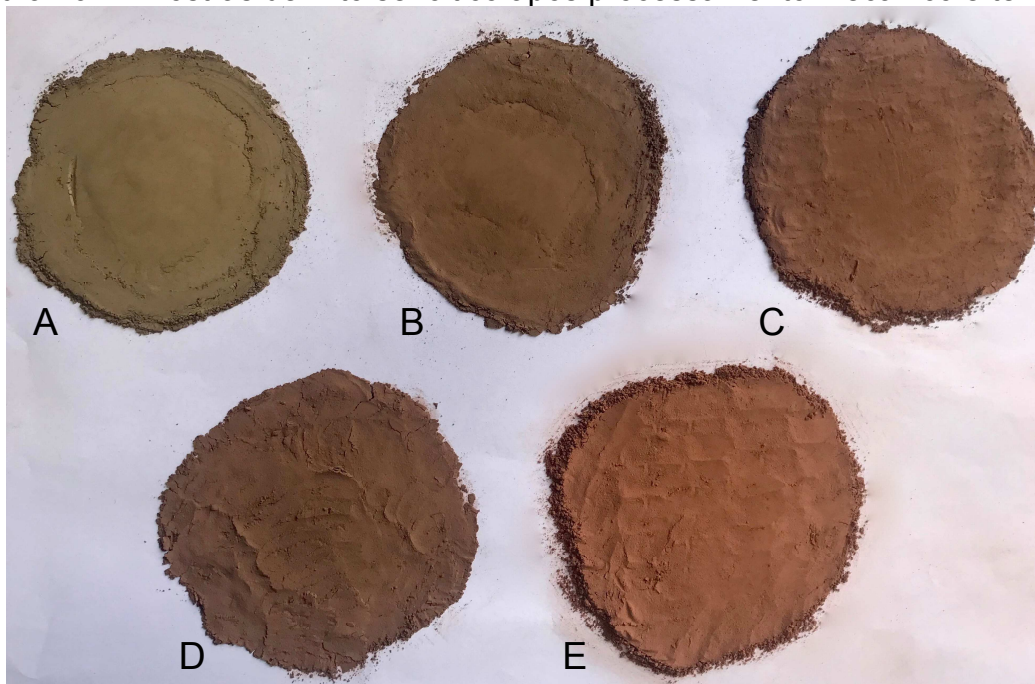
CEFET-MG - DET

Fonte: Autoria própria

5.1.4 Análise visual

Pode-se observar na Figura 19 que as amostras de filito apresentam variação de coloração de acordo com a temperatura de tratamento térmico. O filito moído sem tratamento térmico (A) apresenta coloração amarelada, já o filito tratado em 300°C (B) apresenta leve escurecimento de cor, que se intensifica nas amostras tratadas nas temperaturas mais elevadas. O filito tratado termicamente em 500°C (C) possui coloração avermelhada, o tratado em 700°C (D) apresenta coloração amarronzada e o tratado em 900°C (E) possui aspecto alaranjado. A granulometria de todas as amostras é similar visualmente.

Figura 19 - Amostras de filito sericítico após processamento mecânico e térmico



(A) Filito, (B) Filito 300°C, (C) Filito 500°C, (D) Filito 700°C e (E) Filito 900°C

Fonte: Autoria própria

5.1.5 Fluorescência de raios X (FRX)

Através da análise de fluorescência de raios X foi possível identificar o percentual quantitativo de cada óxido presente na amostra, conforme listado na Tabela 10. A soma dos percentuais de Fe_2O_3 , SiO_2 e Al_2O_3 compõem praticamente toda a amostra. Essa análise pode ser validada através da análise de DRX, uma vez que os minerais quartzo, muscovita (sericita), hematita, goethita e caulinita são formados predominantemente por esses óxidos. O material cumpre os requisitos técnicos de composição química de materiais pozolânicos definidos pela NBR 11653 (2014) visto que os percentuais de SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 somam 87,4, enquanto o valor mínimo preconizado para a classe N de materiais pozolânicos (pozolanas naturais e artificiais) é de 70%. O percentual de perda ao fogo ou perda por calcinação (PPC) também atende aos requisitos normativos para essa classe, uma vez que possui valor inferior a 10%.

Tabela 10 - Composição química da amostra de filito sericítico moído sem tratamento térmico

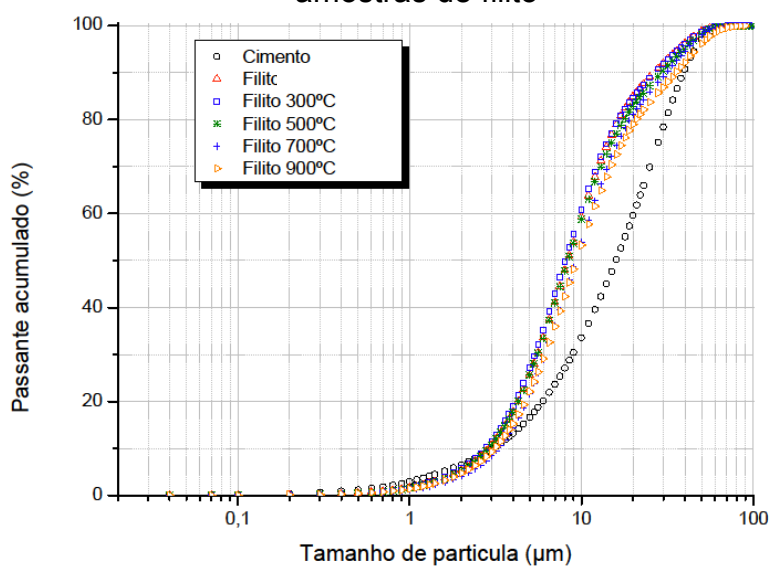
Óxido	Teor (% em massa)
Fe_2O_3	13,9
SiO_2	54,3
Al_2O_3	19,2
MnO	0,20
P_2O_5	0,14
MgO	1,27
TiO_2	0,81
K_2O	5,06
CaO	0,02
PPC	4,88

Fonte: Autoria própria

5.1.6 Análise granulométrica a laser

As curvas granulométricas do cimento CPV (cimento com adições reduzidas), do filito moído com e sem tratamento térmico podem ser vistas na Figura 20. Na Tabela 11 estão representados os parâmetros D Médio, D10, D50 e D90, que representam o diâmetro médio e os diâmetros em que 10%, 50% e 90% dos grãos são passantes.

Figura 20 - Curvas granulométricas do cimento com adições reduzidas e das amostras de filito



Fonte: Autoria própria

Tabela 11 - Características granulométricas do cimento com adições reduzidas e das amostras de filito

Material	D Médio (μm)	D10 (μm)	D50(μm)	D90(μm)
Cimento com adições reduzidas	18,88	3,04	15,92	39,21
Filito	11,83	2,88	8,33	26,48
Filito 300°C	11,69	2,76	8,04	26,74
Filito 500°C	12,44	2,88	8,36	29,39
Filito 700°C	13,33	3,28	9,24	31,36
Filito 900°C	14,41	3,13	9,35	35,62

Fonte: Autoria própria

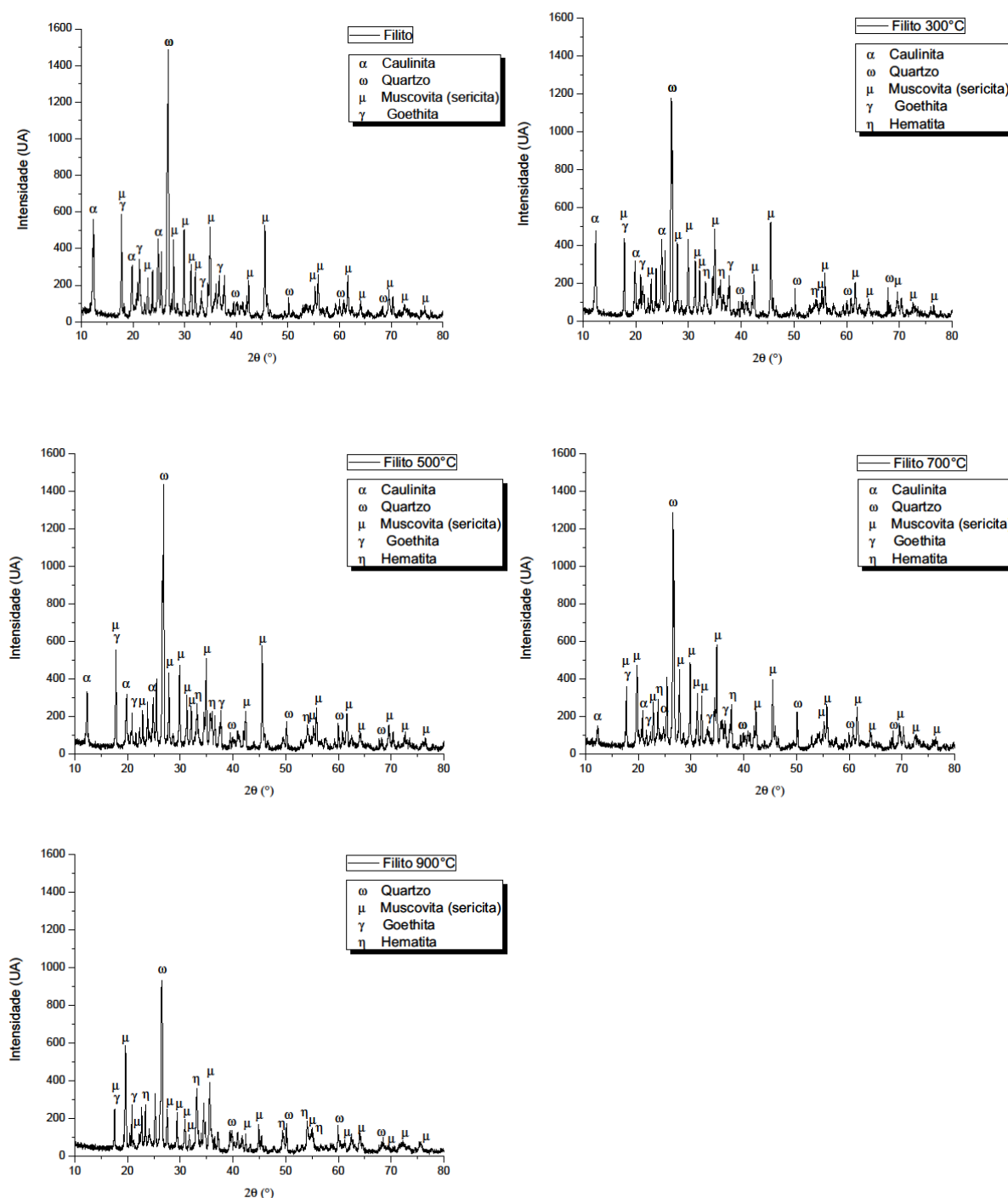
As curvas granulométricas das amostras de filito são similares, com diâmetros médios de 11,69μm a 14,41μm, enquanto o cimento Portland com adições reduzidas apresentou diâmetro médio de 18,88μm. A curva granulométrica do filito tratado termicamente em 900°C ficou levemente deslocada para a direita, caracterizando tamanhos de partícula ligeiramente maiores que as demais amostras.

O processamento das amostras foi eficiente visto que todas elas apresentaram menos de 20% de material com diâmetro superior a 0,045mm, atendendo ao requisito físico para materiais pozzolânicos preconizado pela NBR 12653 (2014).

5.1.7 Difração de raios X (DRX)

Os minerais presentes predominantemente nas amostras de filito sericítico são caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) (Crystallography Open Database (COD) 9009234), quartzo (SiO_2) (COD 9013321), muscovita na forma de sericita ($\text{KAl}_2(\text{Al Si}_3\text{O}_{10})\text{OH}_2$) (COD 1011049), goethita (FeOOH) (COD 10008766) e hematita (Fe_2O_3) (COD 9002160). Os difratogramas com indicação das fases cristalinas presentes nas amostras de filito moído com e sem tratamento térmico podem ser visualizados na Figura 21.

Figura 21 - Difratomogramas das amostras de filito moído com e sem tratamento térmico



Fonte: Autoria própria

Nota-se a diminuição da intensidade dos picos de goethita e aparecimento dos picos de hematita a partir da amostra tratada termicamente em 300°C, temperatura que está dentro da faixa verificada na análise térmica (de 200°C a 300°C) para a perda dos grupos OH⁻ da goethita (MAGALHÃES, 2008). Os picos de caulinita também

apresentaram menor intensidade a partir da amostra tratada em 500°C, até desaparecerem na amostra tratada em 900°C, confirmando a faixa de temperatura ótima de quebra da estrutura cristalina da caulinita formando a metacaulinita (ILIĆ, MITROVIĆ e MILIČIĆ, 2010). Os difratogramas das amostras tratadas termicamente em 700°C e 900°C ainda apresentaram diminuição da intensidade dos picos de muscovita na forma de sericita, indicando desidroxilação desse mineral, conforme verificado em estudos anteriores (MELO e THAUMATURGO, 2012).

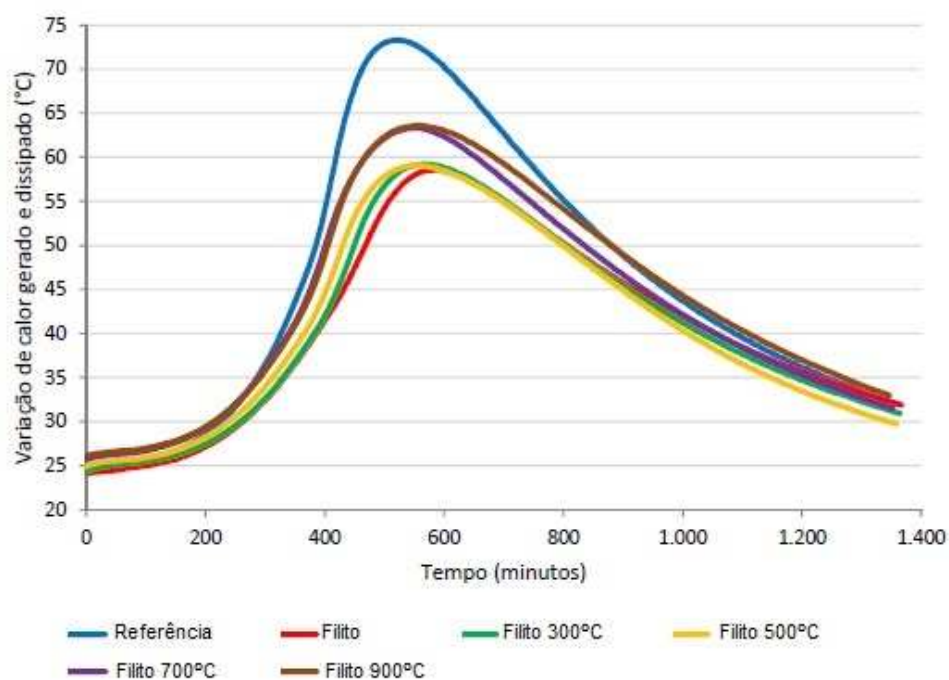
A quantificação estimada da caulinita no filito moído foi de 7%, tendendo a zerar no filito termicamente tratado em 900°C, fato que pode ser confirmado através da redução progressiva de intensidade dos picos dessa fase nos difratogramas. A redução dos picos das fases com o aumento da temperatura indica a ocorrência da remoção da água presente nos vazios dos minerais e da água integrante da estrutura cristalina dos mesmos, formando produtos amorfos e reativos que não aparecem no difratograma, como por exemplo a metacaulinita. Observou-se modificação mais efetiva da estrutura cristalina do filito a partir do tratamento térmico em 700°C, o que de acordo com Picanço, Angélica e Barata (2012) aumenta a reatividade do material e consequentemente melhora sua pozolanicidade.

5.2 Caracterização do filito como pozolana

5.2.1 Calor de hidratação

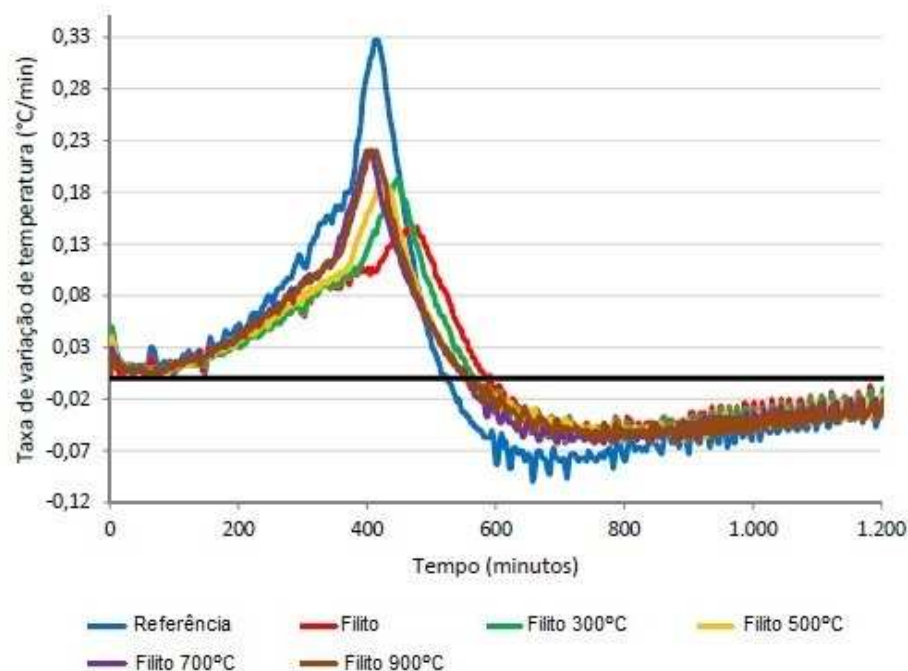
A Figura 22 apresenta a variação de calor gerado e dissipado durante as reações de hidratação da pasta referência, moldada com cimento CII-F-32, e das pastas com 25% de substituição em massa do cimento pelos filitos processados, determinada no calorímetro semi adiabático. Na Figura 23 pode-se observar a taxa de variação de temperatura dessas pastas.

Figura 22 - Curva calorimétrica semi adiabática



Fonte: Adaptado Cimento Nacional (2018).

Figura 23 - Taxa da variação da temperatura semi adiabática



Fonte: Adaptado Cimento Nacional (2018).

A substituição de 25% do cimento Portland pelos filitos modificou a intensidade dos picos da curva calorimétrica semi adiabática, assim como da taxa da variação da temperatura. Os picos de todas as pastas contendo as diferentes substituições

foram menores em relação ao pico da pasta referência, indicando redução no calor gerado e dissipado na reação de hidratação do cimento Portland, bem como menor velocidade de aumento de temperatura durante esse processo. As pastas contendo o filito moído e os tratados termicamente em 300°C e 500°C, ocasionaram ainda retardamento de formação do pico de velocidade da reação.

A redução do calor de hidratação e a diminuição da velocidade da reação podem aumentar a durabilidade das argamassas e concretos, visto que uma quantidade menor de água é evaporada no processo de hidratação do cimento e o fenômeno de variação de volume é minimizado, reduzindo as fissuras de origem térmica e a permeabilidade ocasionada pelo movimento da água na pasta cimentícia, ou seja, redução da permeabilidade nas mesmas condições de trabalhabilidade (GARCIA; AGUILAR; ZAMORANO, 2017; LANGAN; WENG; WARD, 2002).

5.2.2 Ensaio de condutividade elétrica em solução de hidróxido de cálcio

Os resultados obtidos no ensaio de determinação da atividade pozolânica por condutividade elétrica são expressos na Tabela 12. Observando o aumento da variação da condutividade (final – inicial) das soluções contendo os filitos tratados termicamente em comparação com as soluções contendo filito não tratado termicamente, pode-se inferir que o tratamento térmico alterou o nível de pozolanicidade dos filitos.

Tabela 12 - Ensaio de condutividade elétrica

Amostra	Condutividade inicial (mS/cm)	Condutividade final (mS/cm)	Variação de condutividade (Δ mS/cm)
Filito	7,75	7,17	0,58
Filito 300°C	7,81	7,09	0,72
Filito 500°C	7,69	6,56	1,13
Filito 700°C	7,73	6,28	1,45
Filito 900°C	7,62	6,34	1,28

Fonte: Autoria própria

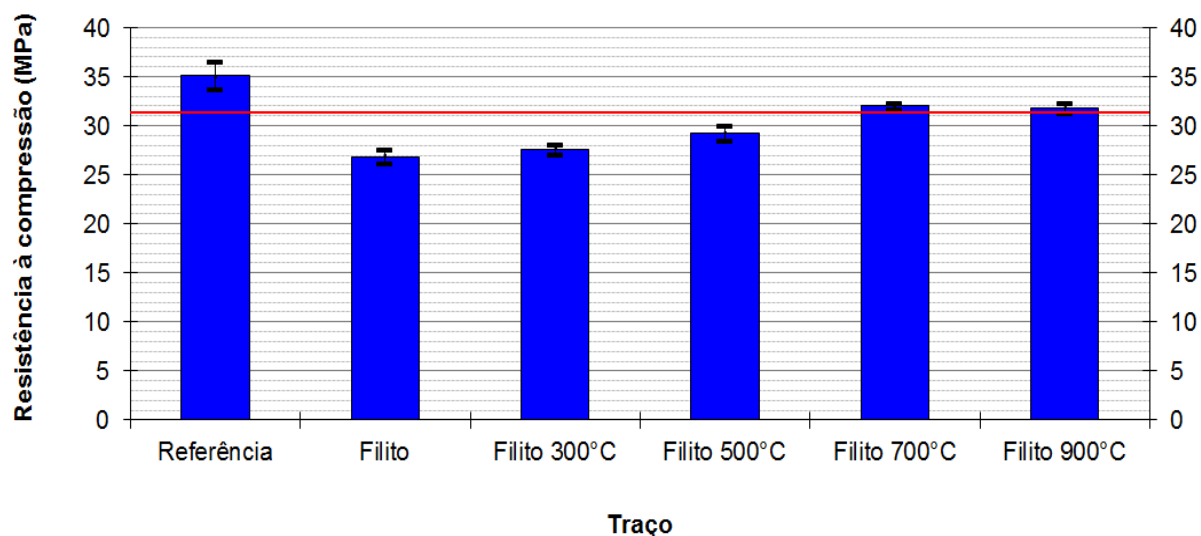
O aumento de condutividade das soluções pode estar associado ao consumo de hidróxido de cálcio do meio pelos filitos, formando silicatos de cálcio hidratados adicionais e reduzindo a quantidade de íons cálcio e hidroxilas disponíveis na solução.

Os resultados de variação de condutividade indicam que o filito não tratado termicamente e os tratados em 300°C e 500°C apresentam pozolanicidade variável segundo os parâmetros propostos por Luxan, Madruga e Saavedra (1989), já que a variação da condutividade elétrica da solução ficou entre 0,4 e 1,2 mS/cm e os filitos tratados termicamente em 700°C e 900°C apresentaram boa pozolanicidade, visto que a adição de ambos nas soluções provocou variação de condutividade elétrica superior a 1,2 mS/cm. Assim, é possível verificar que o tratamento térmico acima de 700°C, segundo esse método, confere propriedades pozolânicas aos filitos e essa temperatura pode estar associada à transformação da caulinita em metacaulinita, composto amorfo e reativo de sílica e alumina (YUN-MING, et al., 2016).

5.2.3 Índice de Desempenho com Cimento Portland

Na Figura 24 são apresentados os resultados obtidos para o ensaio de determinação do Índice de Desempenho com Cimento Portland aos 28 dias (NBR 5752, 2014) dos corpos de prova referência e dos filitos processados. As médias são compostas pelo resultado de quatro corpos de prova com desvios relativos máximos inferiores a 6%, conforme descrito na NBR 7215 (1996). A linha vermelha no gráfico indica a resistência à compressão aos 28 dias mínima exigida pela NBR 12653 (2014) para as argamassas preparadas com o material testado, que representa 90% da resistência alcançada pelo corpo de prova referência. Na Tabela 13 são apresentados os valores de resistência à compressão obtidos e os índices calculados após o ensaio.

Figura 24 - Resultados do Índice de Desempenho com Cimento Portland



Fonte: Autoria própria

Tabela 13 - Resultados do Índice de Desempenho com Cimento Portland

Argamassa	Resistência à compressão 28 dias (MPa)	Índice de Desempenho com Cimento Portland (%)
Referência	35,13	-
Filito	26,85	76
Filito 300°C	27,60	79
Filito 500°C	29,25	83
Filito 700°C	32,03	91
Filito 900°C	31,85	91

Fonte: Autoria própria

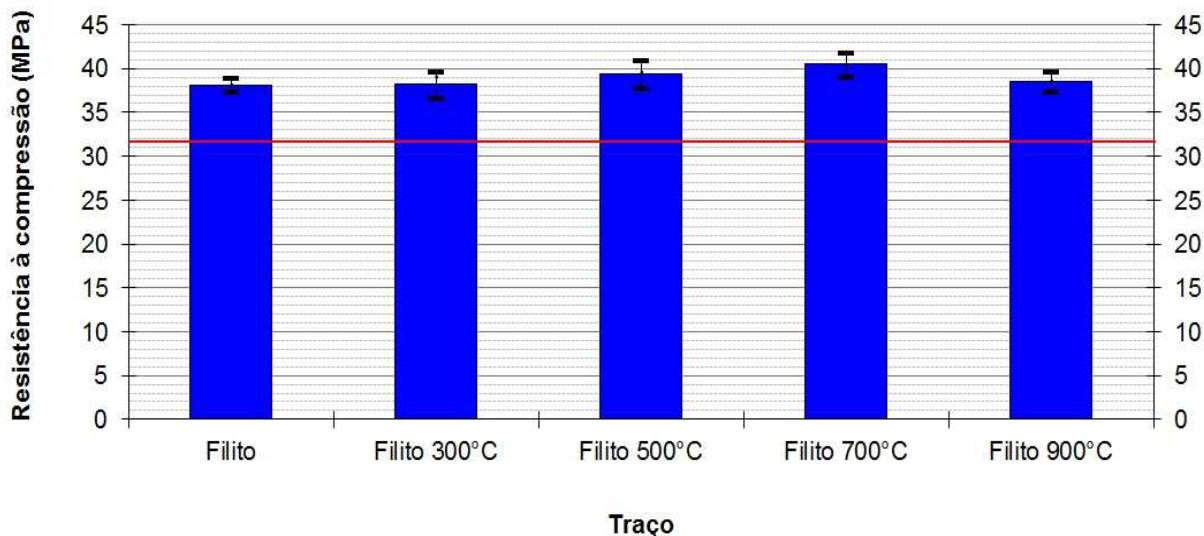
Os resultados do Índice de Desempenho com Cimento Portland aumentaram de acordo com a elevação da temperatura de tratamento térmico do filito sericítico até 700°C, podendo-se confirmar a constatação obtida através do ensaio proposto por Luxan, Madruga e Saavedra (1989) de que o tratamento térmico alterou o nível de pozolanicidade dos filitos. Após essa temperatura o resultado se manteve no mesmo patamar, portanto, os filitos tratados em 700°C e 900°C superaram a resistência mecânica mínima preconizada pela NBR 12653 (2014) para materiais pozolânicos e a temperatura de tratamento térmico de 700°C é suficiente para obter uma argamassa de resistência adequada aos requisitos normativos.

5.3 Caracterização do cimento

5.3.1 Resistência à compressão

Na Figura 25 podem ser observados os resultados de resistência à compressão obtidos para os corpos de prova moldados com os cimentos produzidos, com 25% em massa de filitos processados e 75% em massa de cimento Portland com adições reduzidas. Todos os traços apresentaram resistência à compressão superior a 32MPa (linha horizontal vermelha no gráfico), podendo ser utilizados em composições de cimento Portland pozolânico (CP IV) de classe de resistência 32, de acordo com a NBR 5736 (1991). As médias são compostas pelo resultado de quatro corpos de prova com desvios relativos máximos inferiores a 6%, conforme descrito na NBR 7215 (1996). Foi verificado através do método de análise de variância ANOVA que os resultados obtidos são válidos e estatisticamente diferentes ($p < \alpha$).

Figura 25 - Resistência à compressão dos cimentos com filitos



Fonte: Autoria própria

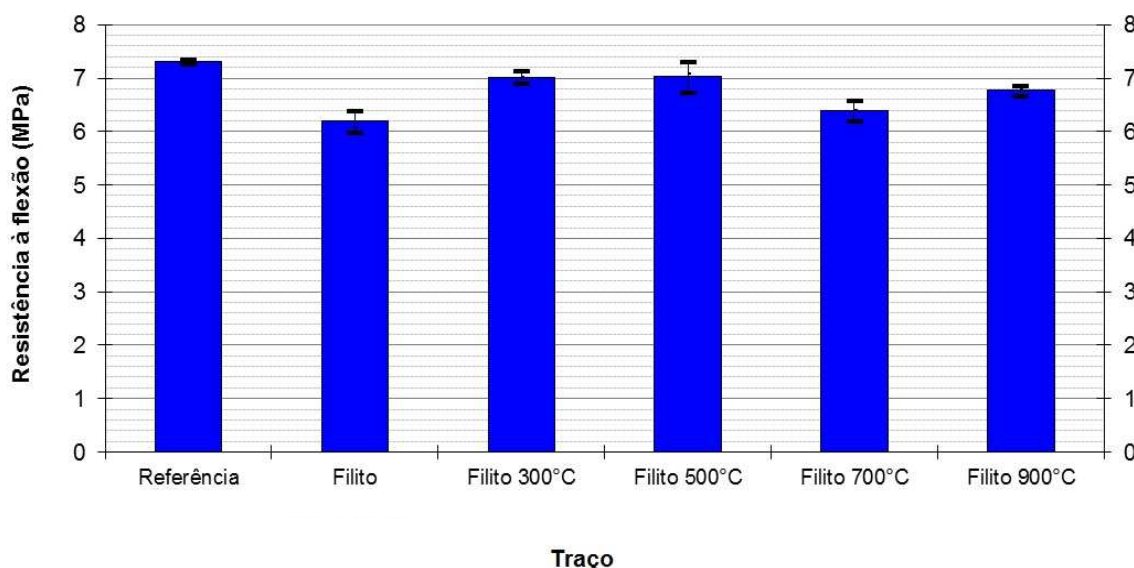
Nesse ensaio, assim como no ensaio proposto por Luxan, Madruga e Saavedra (1989) e de determinação do Índice de Desempenho com Cimento Portland, observou-se melhora gradativa dos resultados de acordo com o aumento de temperatura de tratamento térmico dos filitos até 700°C. Foi percebida leve redução da resistência à compressão do cimento com o filito tratado termicamente em 900°C em relação ao tratado em 700°C, mas isso pode estar dentro da faixa do erro

experimental, visto que ambos apresentaram Índice de Desempenho com Cimento Portland equivalente, ou pode ser explicado pelo fato da granulometria ligeiramente mais grossa do filito tratado em 900°C ter reduzido levemente sua reatividade.

5.3.2 Resistência à flexão

Pode-se observar na Figura 26 os resultados de resistência à flexão dos corpos de prova com 100% de cimento Portland com adições reduzidas (referência) e com 25% em massa de filitos processados e 75% em massa de cimento Portland com adições reduzidas. Os corpos de prova moldados com cimento puro foram utilizados como referência uma vez que a NBR 5736 – cimento Portland pozolânico (1991) não prescreve valores e não exige o ensaio de resistência à flexão. As médias são compostas pelo resultado de três corpos de prova com desvios absolutos máximos inferiores a 0,3 MPa, conforme descrito na NBR 13279 (2005).

Figura 26 - Resistência à flexão do cimento com adições reduzidas e com filitos



Fonte: Autoria própria

Através do método de análise de variância ANOVA, foi verificado que ao nível de 0,05 as médias das resistências à flexão não são significativamente diferentes para o cimento referência (sem filito) e para os cimentos com filitos processados, ou seja, os resultados obtidos de resistência à flexão mostraram que a substituição do cimento Portland com adições reduzidas pelos filitos não influencia a tensão de

ruptura à flexão. Portanto, o filito moído com e sem tratamento térmico pode substituir o cimento Portland em 25% sem prejudicar o desempenho na resistência à flexão.

5.3.3 Absorção de água, índice de vazios e massa específica

Os resultados dos ensaios de determinação de absorção de água, índice de vazios e massa específica dos corpos de prova com 100% de cimento Portland com adições reduzidas (referência) e com 25% em massa de filitos processados e 75% em massa de cimento Portland com adições reduzidas são apresentados na Tabela 14. Os corpos de prova moldados com cimento puro foram utilizados como referência uma vez que a NBR 5736 – cimento Portland pozolânico (1991) não prescreve valores e não exige os ensaios de absorção de água, índice de vazios e massa específica. As médias são compostas pelo resultado de quatro corpos de prova, superando a quantidade mínima de amostras descrita na NBR 9778 (2009).

Tabela 14 - Resultados de absorção de água, índice de vazios e massa específica

Argamassa	Absorção (%)	Índices de vazios (%)	Massa específica seca (g/cm ³)
Referência	7,82	16,71	2,14
Filito	8,58	18,15	2,12
Filito 300°C	8,48	18,01	2,12
Filito 500°C	8,63	18,25	2,11
Filito 700°C	9,16	19,30	2,11
Filito 900°C	8,60	18,15	2,11

Fonte: Autoria própria

O aumento sutil observado nos resultados de absorção de água pode estar relacionado à granulometria mais fina dos filitos em relação ao cimento Portland com adições reduzidas, o que confere à eles maior superfície específica e consequentemente maior demanda de água de amassamento, obtendo-se uma massa mais seca, que tem menor compactação. Por essa razão, pode haver aumento de porosidade em relação ao cimento Portland com adições reduzidas, aumentando a absorção de água e o índice de vazios das argamassas produzidas,

e diminuindo sua massa específica seca (GANESAN; RAJAGOPAL; THANGAVEL, 2007).

Não foram encontrados parâmetros normatizados para absorção de água para cimentos, mas para concretos o limite de absorção é de 10% NBR 12653 (2014), e todos os valores obtidos são inferiores a esse percentual. Foi calculada a diferença percentual entre a média dos resultados obtidos para os cimentos com filitos e os resultados do cimento com adições reduzidas, obtendo-se variações de 11,13% na absorção de água, 9,93% no índice de vazios e 1,40% na massa específica, na razão dos cimentos com filitos para o cimento referência. Mesmo que o método de análise de variância ANOVA tenha apresentado os resultados como distintos, acredita-se que variações médias dos cimentos com filitos em relação ao cimento com adições reduzidas não são relevantes ao ponto de influenciar os parâmetros de durabilidade das argamassas e concretos.

6 CONCLUSÃO

O presente trabalho concluiu que é possível utilizar o filito sericítico processado como material cimentício suplementar, visto que este apresentou as propriedades necessárias para o uso proposto. O processamento da rocha por meio de moagem é necessário para que a mesma possa ser utilizada como pozolana, uma vez que sua granulometria é superior ao preconizado pela NBR 12653 (2014) para materiais pozolânicos. Após a realização da moagem foi verificado que os filitos atendem aos requisitos granulométricos descritos na norma, apresentando menos de 20% de material retido na malha de 0,045mm.

O óxido principal presente nas amostras analisadas é o SiO_2 , seguido de Al_2O_3 e Fe_2O_3 . O material atende à determinação química da NBR 12653 (2014) para a classe N de materiais pozolânicos (pozolanas naturais e artificiais). Os minerais que compõem o filito sericítico são caulinita, quartzo, muscovita na forma de sericita, goethita e hematita. Esses minerais são formados predominantemente pelos óxidos SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 , encontrados na análise de FRX. Verificou-se redução progressiva na intensidade dos picos dos difratogramas dos filitos processados de acordo com o aumento da temperatura de tratamento térmico, principalmente no pico da caulinita, que diminuiu consideravelmente na amostra tratada em 700°C, até desaparecer na amostra tratada em 900°C, indicando a geração de metacaulinita, que está intimamente relacionada à reatividade dos argilominerais cauliníticos.

A utilização de todas as amostras de filito provocou redução de calor gerado e dissipado na reação de hidratação das pastas de cimento, assim como diminuição do pico de velocidade de reação, o que diminui a formação de fissuras de origem térmica e aumenta a durabilidade das argamassas e concretos. O filito sericítico moído, tratado termicamente ou não, pode ser utilizado em composições de cimento Portland pozolânico (CP IV) de classe de resistência 32, de acordo com a NBR 5736 (1991), atendendo aos parâmetros de resistência à compressão requeridos. Os novos cimentos produzidos com os filitos possuem resistência à flexão compatível com a observada no cimento Portland com adições reduzidas, indicando que o filito moído com e sem tratamento térmico pode substituir o cimento Portland em 25% sem prejudicar o desempenho na resistência à flexão. Foi percebido sutil aumento

na absorção de água desses novos cimentos devido à granulometria reduzida dos filitos quando comparada com a do cimento, aumentando a área superficial do sistema e demandando maior quantidade de água de amassamento. No entanto os valores não são relevantes ao ponto de influenciar os parâmetros de durabilidade das argamassas e concretos.

Assim, é possível verificar que o tratamento térmico a partir de 700°C melhorou alguns os requisitos dos cimentos produzidos. Essa temperatura de tratamento pode estar associada à transformação da caulinita em metacaulinita, composto amorfo de sílica e alumina que confere reatividade ao material. A utilização desse estéril possibilitará a redução do consumo de clínquer na produção do cimento, contribuindo para a redução da pegada de carbono da indústria cimenteira e transformando um passivo ambiental e econômico em uma nova fonte de renda para a mineração.

7 PUBLICAÇÕES

Durante o curso foram desenvolvidos os seguintes trabalhos:

1) Artigo: “Sericitic Phyllite as Addition in Portland Cement”

Status: aceito para publicação em 09/2017.

Revista: Materials Science Forum

Apresentado em banner no 22º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (CIBECIMAT). 6 a 10 de novembro de 2016, Natal, RN, Brasil.

2) Artigo: “Iron ore tailing as addition to partial replacement of Portland cement”

Status: aceito para publicação em 09/2017.

Revista: Materials Science Forum

3) Artigo: “ Resistência ao ataque ácido de cimento Portland com adição de rejeito de minério de ferro” apresentado oralmente no 59º Congresso Brasileiro do Concreto – IBRACON. 31 de outubro a 3 de novembro de 2017, Bento Gonçalves, RS, Brasil.

4) Artigo: “ Otimização de dosagem de concreto com rejeito de minério de ferro para produção de blocos de pavimentação” apresentado oralmente no 59º Congresso Brasileiro do Concreto – IBRACON. 31 de outubro a 3 de novembro de 2017, Bento Gonçalves, RS, Brasil.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASHBY, M. F. **Materials and sustainable development**. Ed. Elsevier, 2015. 312p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND (ABCP). **Guia básico de utilização do cimento Portland**. 7.ed. São Paulo, 2002. 28p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 5733**: cimento Portland de alta resistência inicial. Rio de Janeiro, 1991.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 5736**: cimento Portland pozolânico. Rio de Janeiro, 1991.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 5752**: materiais pozolânicos – determinação do índice com cimento Portland aos 28 dias. Rio de Janeiro, 2014.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6136**: blocos vazados de concreto simples para alvenaria - requisitos. Rio de Janeiro, 2014.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7214**: areia normal para ensaio de cimento - especificação. Rio de Janeiro, 2015.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7215**: cimento Portland - determinação da resistência à compressão. Rio de Janeiro, 1996.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 9778**: argamassa e concreto endurecidos - determinação da absorção de água, índice de vazios e massa específica. Rio de Janeiro, 2005.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 11578**: cimento Portland composto - Especificação. Rio de Janeiro, 1997.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 11172**: aglomerantes de origem mineral. Rio de Janeiro, 1990.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 12653**: materiais pozolânicos – requisitos. Rio de Janeiro, 2014.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13279**: argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos - determinação da resistência à tração na flexão e à compressão. Rio de Janeiro, 2005.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR NM 248**: agregados - determinação da composição granulométrica. Rio de Janeiro, 2003.

BATTAGIN, A. F. Cimento Portland. In: ISAIA, G. C. **Concreto**: ciência e tecnologia. São Paulo: IBRACON, 2011. 1v.

CASTRO, P. T.; NALINI JÚNIOR, H. A.; LIMA, H. M. **Entendendo a mineração no Quadrilátero Ferrífero/ Understanding mining around the Quadrilatero Ferrifero**. Belo Horizonte: Ecológico, 2011. 93 p.

CIMENTO NACIONAL. **Certificado de ensaios em cimento CPII-F-32..** Sete Lagoas, 2017. (Relatório interno)

CIMENTO NACIONAL. **Certificado de ensaios em cimento CPV - ARI MAX.** Sete Lagoas, 2017. (Relatório interno).

CIMENTO NACIONAL. **Relatório de ensaio de calorimetria semi-adiabática.** Sete Lagoas, 2018. (Relatório interno).

CINCOTTO, M. A. Reações de hidratação e pozolânicas. In: ISAIA, G. C. **Concreto: ciência e tecnologia**. São Paulo: IBRACON, 2011. 1v.

COSTA, F. M. S. **Estudo da viabilidade da utilização de cinza de lodo de esgoto como adição em argamassa de cimento Portland**. 2014. 122f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal. 2014.

CRYSTALLOGRAPHY open database inorganic, revisão 173445, jan. 2016. (Banco de dados).

DANA, E. S.; HURLBUT, C. S. **Manual de mineralogia**. 2. ed. Nova Iorque: Reverté S.A., 1960. 160 p.

DORR, J. V. N. **Physiographic, stratigraphic and structural development of the Quadrilatero Ferrifero Minas Gerais, Brazil**. U.S. Geological Survey Professional Paper, 641-A. U.S. Geological Survey. 110p., 1969.

FERRARI, K. R. et al. Observações do comportamento das matérias primas cerâmicas na queima. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 44., 2000, São Pedro. **Anais...** São Pedro: ABCERAM, 2000. p. 43901-43913.

FONSECA, G. C.; **Adições minerais e as disposições normativas relativas à produção de concreto no Brasil: uma abordagem epistêmica**. 2010. 105f. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte. 2010.

GANESAN, K.; RAJAGOPAL, K.; THANGAVEL, K. Evaluation of bagasse ash as supplementary cementitious material. **Cement and Concrete Composites**, v.29, p. 515-524, 2007.

GARCIA, E. et al. Avaliação da atividade pozolânica dos resíduos de cerâmica vermelha nos principais ceramistas do Estado de S. Paulo. **Cerâmica**, São Paulo, v.61, n.368, p.251-258, abr. jun. 2015.

GARCIA, E. I.; AGUILAR, M. O. A.; ZAMORANO, G. L. Y. Calcium sulphate anhydrite based composite binders; effect of Portland cement and four pozzolans on

the hydration and strength. **Cement and Concrete Composites**, v.82, p. 227-233, 2017.

GARZÓN, E.; SÁNCHEZ-SOTO, P. J.; ROMERO, E. Physical and geotechnical properties of clay phyllites. **Applied Clay Science**, Amsterdã, v.48, p. 307-318, 2010.

GARZÓN, E. et al. Phyllite clay cement composites having improved engineering properties and material applications. **Applied Clay Science**, Amsterdã, v.114, p. 229-233, 2015.

HENSLER, A. S.; ROSIÈRE, C. A.; HAGEMANN, S. G. Iron oxide mineralization at the contact zone between phyllite and itabirite of the Pau Branco deposit, Quadrilátero Ferrífero, Brazil - implications for fluid-rock interaction during iron ore formation. **Economic Geology**, USA, v. 112, p. 941-982, 2017.

ILIĆ, B. R.; MITROVIĆ, A. A.; MILIČIĆ, L. R. Thermal treatment of kaolin clay to obtain metakaolin. **Hem. Ind**, Sérvia, v.64, n.4, p.351–356, 2010.

KHANAM, N. G. et al. Flexural and compressive properties of coir/silk fiber reinforced hybrid composites. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v.29, n.14, p. 2124-2127, 2009.

LANGAN, B. W.; WENG, K.; WARD, M. A. Effect of silica fume and fly ash on heat of hydration of Portland cement. **Cement and Concrete Research**, v.32, p. 1045-1051, 2002.

LUXAN, M. P.; MADRUGA, F.; SAAVEDRA, J. Rapid evaluation of pozzolanic activity of natural products by conductivity measurement. **Cement and Concrete Research**, USA, v. 19, p. 63-68, 1989.

MAGALHÃES, F. **Síntese e caracterização de óxidos de ferro e compósitos para aplicações no tratamento redox de efluentes aquosos**. 2008. 215f. Tese (Doutorado) – Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

MATTEO, J. A. G. **Aplicação como pozolanas artificiais de alteritas e argilas sedimentares do município de Itaú de Minas, MG**. 2005. 102f. Dissertação (Mestrado) – Recursos Minerais e Hidrogeologia, Universidade de São Paulo, São Paulo. 2005.

MEHTA, P. M.; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto: microestrutura, propriedades e materiais**. São Paulo, 2. ed., 2014, 751p.

MELO, L. G. A.; THAUMATURGO, C. Filito: um material estratégico para fabricação de novos cimentos. **Revista Militar de Ciência e Tecnologia**, Rio de Janeiro, v.29, p. 10-24, abr. jun. 2012.

MOLIN, D. C. C. D. Adições minerais. In: ISAIA. G. C. **Concreto: ciência e tecnologia**. São Paulo: IBRACON, 2011. 1v.

MORETO, A. L. R. **Características química, mineralógica e tecnológica dos filitos da região de Itapeva-SP empregados na indústria de cerâmica**. 2006. 96f. Dissertação (Mestrado) - Geologia Exploratória, Universidade Federal do Paraná, Curitiba. 2006.

OLIVEIRA, M. P.; BARBOSA, N. P. Potencialidades de um caulim calcinado como material de substituição parcial do cimento Portland em argamassas. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v.10, n.2, p. 490-496, 2006.

OLIVEIRA, T. F. et al. The effect of the substitution of hydrated lime with phyllite on mortar quality. **Applied Clay Science**, Amsterdã, v.105-106, p. 113-117, 2015.

PARIS, J. M. et al. A review of waste products utilized as supplements to Portland cement in concrete. **Journal of Cleaner Production**, Gainesville, Ouro Preto, v.121, p. 1-18, fev. 2016.

PICANÇO, M. S.; ANGÉLICA, R. S.; BARATA M. S. Atividade pozolânica de arenito zeolítico da região Nordeste do Brasil. **R. Esc. Minas**, Ouro Preto, v.65, n.2, p. 161-167, abr. jun. 2012.

RIBEIRO, D. V.; LABRINCHA, J. A.; MORELLI, M. R. Potential use of natural red mud as pozzolan for Portland cement. **Materials Research**, São Carlos, v.14, n.1, p. 60-66, 2011.

ROESER, H. M. P.; ROESER, P. A. O Quadrilátero Ferrífero –MG, Brasil: aspectos sobre sua história, seus recursos minerais e problemas ambientais relacionados. **Geonomos**, v.18, n.1, p. 33-37, 2010.

ROJAS, S. M. I. et. al. The influence of different additions on Portland cement hydration heat. **Cement and Concrete Research**, v.23, n.1, p. 46-54, 1993.

ROSIÈRE, C.A.; CHEMALE JR, F. Itabiritos e minérios de ferro de alto teor do Quadrilátero Ferrífero – uma visão geral e discussão. **Geonomos**, v.8, n.2, p. 27-43, 2000.

SANTOS, P. S. **Ciência e Tecnologia de argilas**, 2. ed. revisada e ampliada, São Paulo: Edgard Blücher, 1992. 1v.

SOUZA, A. A. A.; MORENO JR, A. L. Efeito de altas temperaturas na resistência à compressão, resistência à tração e módulo de deformação do concreto. **Revista IBRACON de Estruturas e Materiais**, São Paulo, v.3, n.4, p.432-448, 2010.

SCRIVENER, K. L.; JOHN, V. M.; GARTNER, E. M. Eco-efficient cements: potential, economically viable solutions for a low-CO₂, cement-based materials industry. **UNEP Report**, Paris, 2016.

SILVA, K. D.; RABELO, A. A.; FAGURY NETO, E. Desenvolvimento de geopolímeros a partir de filito e caulim do estado do Pará. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS - CBECIMAT, 21., 2014, Cuiabá. **Anais...** Cuiabá: CBECIMAT, 2014. p. 884-891.

SNELLINGS, R. Assessing, Understanding and Unlocking Supplementary Cementitious Materials. **RILEM Technical Letters**, v. 1, p. 50-55, ago. 2016.

VALERA, T. S. et al. The effect of phyllite as a filler for PVC plastisols. In: ANNUAL TECHNICAL CONFERENCE OF THE SOCIETY OF PLASTICS – 60° ANTEC, 2002, California. **Proceedings...** California: ANTEC, 2002. v.60, n.3, p. 3949-3953.

VALLOUREC MINERAÇÃO. Relatório do mapeamento geológico. (Relatório interno). Brumadinho, 2017. 204p.

VERDÉS. Catálogo Moinhos Pendulares. Itu, 2016.

WILLIAMS, H. **Petrografia**: uma introdução ao estudo das rochas em seções delgadas. Traduzido por: Ruy Ribeiro Franco. São Paulo: Polígono e Editora da Universidade de São Paulo, 1970. 424p.

YUN-MING, L. et. al. Structure and properties of clay-based geopolymer cements: a review. **Progress in Material Science**, v.83, p.595–629, 2016.