



Nilton Cesar Almeida Queiroz

Produção de cimento composto com resíduo de caulim e adição de nanotubo de carbono: Análise do comportamento mecânico.

TESE DE DOUTORADO

Instituto de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil

Orientador: Prof. Dr. Alcebíades Negrão Macêdo

Belém – Pará – Brasil

2025

Universidade Federal do Pará
Instituto de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil



Nilton Cesar Almeida Queiroz

**Produção de cimento composto com resíduo de caulim e
adição de nanotubo de carbono: Análise do
comportamento mecânico.**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação
em Engenharia Civil da Universidade Federal do
Pará, como requisito parcial para obtenção do
Título de Doutor em Engenharia Civil

Área de concentração: Engenharia de construção
civil.

Orientador: Profº. Dr. Alcebíades Negrão Macêdo.

Belém, 03 de abril de 2025

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) de acordo com ISBD
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do Pará
Gerada automaticamente pelo módulo Ficat, mediante os dados fornecidos pelo(a)
autor(a)**

Q3p Queiroz, Nilton Cesar Almeida.

Produção de cimento composto com resíduo de caulim e adição de nanotubo de carbono: Análise do comportamento mecânico / Nilton Cesar Almeida Queiroz, . — 2025.

133 f. : il. color.

Orientador(a): Prof. Dr. Alcebíades Negrão Macêdo

Coorientador(a): Prof. Dr. Marcelo de Souza Picanço

Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Pará,
Instituto de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em
Arquitetura e Urbanismo, Belém, 2025.

1. Resíduo de Caulim. 2. Metacaulim. 3. Nanotubo de Carbono. 4. Cimento. 5. Adições Minerais. I. Título.

CDD 624



PRODUÇÃO DE CIMENTO COMPOSTO COM RESÍDUO DE CAULIM E ADIÇÃO DE NANOTUBO DE CARBONO: ANÁLISE DO COMPORTAMENTO MECÂNICO

AUTOR:

NILTON CÉSAR ALMEIDA QUEIROZ

TESE SUBMETIDA À BANCA EXAMINADORA
APROVADA PELO COLEGIADO DO PROGRAMA DE
PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL DO
INSTITUTO DE TECNOLOGIA DA UNIVERSIDADE
FEDERAL DO PARÁ, COMO REQUISITO PARA
OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM
ENGENHARIA CIVIL NA ÁREA DE ESTRUTURAS E
CONSTRUÇÃO CIVIL.

APROVADO EM: 03 / 04 / 2025.

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Alcebiades Negrão Macêdo
Orientador (UFPA)

Prof. Dr. Mateus Antonio Nogueira Oliveira
Membro Externo (UFMG)

Prof. Dr. Rodrigo Rodrigues da Cunha
Membro Externo (IFPA)

Prof. Dr. Oscar Jesus Choque Fernandez
Membro Externo (IFPA)

Prof. Dr. Marcelo de Souza Picanço
Membro Interno (UFPA)

Documentário assinado digitalmente
gov.br DENÍO RAMAM CARVALHO DE OLIVEIRA
Data: 26/05/2025 09:55:59-0300
Verifique item <https://validar.ifc.gov.br>

Prof. Dr. Dênio Ramam Carvalho de Oliveira
Coordenador do PPGEC / ITEC / UFPA

Visto:

Dedico esta tese ao meu filho Elison, à minha filha Liz e minha esposa Syme por me fazerem feliz todos os dias.

Agradecimentos

Dificilmente alguém consegue desenvolver sozinha qualquer atividade que requer tantos esforços e o presente trabalho ora concluído não foi diferente. É maravilhoso chegar ao fim de uma jornada e sentir o sabor da conquista e quando a se mergulha no passado, saber e reconhecer que não estava sozinha, que haviam energias celestiais e pessoas que estavam torcendo e contribuindo direta ou indiretamente pelo seu sucesso. É impossível listar em poucas linhas as pessoas que contribuíram para a realização deste trabalho, contudo, mesmo correndo o risco de esquecer alguns, me sinto orgulhoso e agradecido de citar aquelas que foram fundamentais para esta vitória. Desde já, por todo o sempre, minha gratidão:

A Deus, que como sempre em toda a minha vida, foi minha principal fonte de energia em todos os momentos de glória e dificuldades, a quem sempre entreguei em suas mãos todo meu destino e que se tivesse que ser, seria por sua vontade vencer e saborear a glória da conquista.

Ao Professor Alcebíades Negrão Macêdo, que me sinto honrado por aceitar em me orientar e sempre incentivar para a conclusão deste trabalho.

A minha esposa Syme Souza Queiroz, que ultrapassa os limites de um estado civil e conjugal, meu ombro amigo, parceira para todo o sempre de onde recebo afeto, amor, carinho, compreensão, respeito, e muito incentivo. Me derreto em qualificá-la. Minha fonte de inspiração, minha admiração e meu muito obrigado.

Aos meus filhos Elison e Liz, perdão se falhei e se fui ausente em algum momento, mas este trabalho não é só por mim, tenham certeza que sempre fiz pensando em vocês. Amores da minha vida, obrigado por todo o sempre.

Ao meu pai Raimundo Queiroz (meu velho Branco), minhas irmãs em especial Irah e Suely que sempre me apoiaram quando precisei.

Minhas mães Dolvina e Lourdes (*in memorian*), sei que onde estivem, estão felizes com esta conquista.

Ao amigo de todas as horas, Professor Rodrigues Cunha por todo apoio, incentivo e orientação. Amigo, penso que sem a sua contribuição, talvez não fosse possível a realização desse trabalho. Toda minha gratidão a você.

Ao Professor Marcelo Picanço que me coorientou nesta pesquisa, meu muito obrigado pelas orientações.

Aos demais Professores e colegas do Doutorado, por todo apoio.

Ao amigo José Luiz Pinto Soares Filho da Totalmix, obrigado pelo uso do laboratório da empresa. Seu apoio foi fundamental para a realização deste trabalho.

Ao meu amigo e colega Professor Kleber Roberto Matos pela parceira durante todo o período de nossos estudos. Obrigado pelo apoio e incentivo de sempre.

Ao amigo e colega Professor Oscar Choque Fernandez, fundamental com orientações e contribuições, minha gratidão.

Ao amigo Lucas Castro, menino de todas as horas na preparação e ensaios dos materiais. Sua colaboração foi imprescindível. Sempre serei grato.

Ao amigo e colega Professor Vitor Branco, grato pelo apoio de sempre.

À minha ex-aluna e futura colega Ana Beatriz e demais colaboradores da empresa Totalmix, meu muito obrigado pela disponibilidade em me ajudar. Serei grato para sempre.

Aos meus alunos da graduação do IFPA, Marison Franco, Ramon Santos, Diogo Porfírio e Ricardo, feliz em saber que pude contar com vocês.

Aos colegas do IFPA, Rogério Bentes, Rosinaldo, Ramon e Raimunda por todo apoio laboratorial.

Ao Instituto Federal do Pará, por disponibilizar os laboratórios de solos, resistência dos materiais, concreto, asfalto, fundição, química, mineração e Engenharia de materiais para realização da maioria dos tratamentos e ensaios desta pesquisa em especial aos colegas da construção civil.

À UFPA/ PPGEC por oportunizar o desenvolvimento esse trabalho

A Totalmix controle tecnológico, por todo apoio laboratorial, que tornou possível a conclusão desta tese.

Ao colega Engenheiro Químico da CIBRASA Sergio Alves, por todo apoio e orientação no início desse trabalho.

À Imerys S.A, por ceder o material para estudo desta tese.

A Cemento Verde do Brasil, por ceder o clínquer e gipsita para realização da pesquisa.

À Cemento ELO, por ceder parte da estrutura para ensaios laboratoriais.

À Apodi Cimentos, pela disponibilidade das informações e contribuições.

“Às vezes encontramos nosso destino no caminho que tomamos para evitá-lo”.

Provérbio Chinês “in filme Kong Fu Panda”

RESUMO

QUEIROZ, N. C. A. **Produção de cimento composto com resíduo de caulim e adição de nanotubo de carbono: Análise do comportamento mecânico.** Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Universidade Federal do Pará. Belém, 2025.

O cimento Portland demanda grande quantidade de extração de argila e calcário, alto consumo de energia e emite quantidade considerável de dióxido de carbono para atmosfera no processo de fabricação. O Estado do Pará, Brasil, concentra grandes empresas beneficiadoras de gerando também, resíduos de caulim quando do processo de beneficiamento. Tendo vista a preocupação ambiental, várias pesquisas têm sido desenvolvidas objetivando reduzir os impactos ambientais gerados pelas indústrias minerárias e cimentícias, introduzindo novas adições minerais, resíduos industriais e nanotecnologia na produção do cimento. Esta pesquisa tem por objetivo analisar o comportamento mecânico de um cimento composto com características de CP IV-Z32 produzido com Resíduo de Caulim (RC) proveniente indústria beneficiadora de caulim localizada no município de Barcarena/PA em substituição ao clínquer e com Nanotubos de Carbono (NTC's) como reforço na matriz de cimento. Foram realizadas caracterizações físicas, químicas e mineralógicas dos materiais, assim como tratamentos térmicos do RC em temperaturas de 450°C até 1000°C, além da determinação dos Índices das Atividades Pozolânicas (IAP's) por ensaios mecânicos do RC calcinado *in natura*. Posteriormente foram elaboradas 13 misturas cimentícias com diferentes teores de RC e NTC's, a partir das quais foram produzidas as argamassas e rompidas à compressão axial nas idades 1 a 91 dias conforme diretrizes da NBR 7215 (ABNT 2019) e comparadas com cimento CPIV-Z32. Os resultados obtidos demonstram a viabilidade técnica do aproveitamento do RC calcinado a 700°C como adição pozolânica em substituição ao clínquer no cimento Portland em teores de 50% e 60%, superando em até 57% o estabelecido pela norma, assim como apresenta melhora em torno de 7% das resistências mecânicas quando utilizado NTC's em teores de 0.5% em adição. O RC quando utilizado no estado *in natura* em substituição parcial ao clínquer não atinge os valores normativos de resistência à compressão, porém apresenta características sugestivas para uso como filler na matriz de cimento. O uso desse rejeito de caulim na indústria cimentícia pode contribuir com a redução dos impactos ambientais gerados pela cadeia da produção do cimento e do caulim.

Palavras-chave: Resíduo de Caulim. Metacaulim. Nanotubo de Carbono. Cimento. Adições Minerais.

ABSTRACT

QUEIROZ, N. C. A. **Production of composite cement with kaolin residue and addition of carbon nanotube: Analysis of mechanical behavior.** Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Universidade Federal do Pará. Belém, 2025.

Portland cement requires a large amount of clay and limestone extraction, high energy consumption and emits considerable amounts of carbon dioxide into the atmosphere during the manufacturing process. The state of Pará, Brazil, is home to large beneficiation companies that also generate kaolin waste during the beneficiation process. In view of environmental concerns, several studies have been carried out with the aim of reducing the environmental impacts generated by the mining and cement industries by introducing new mineral additions, industrial waste and nanotechnology in cement production. This research aims to analyze the mechanical behavior of a composite cement with CP IV-Z32 characteristics produced with Kaolin Reject (CR) from a kaolin beneficiation industry located in the city of Barcarena/PA, replacing clinker and Carbon Nanotubes (CNTs) as reinforcement in the cement matrix. Physical, chemical and mineralogical characterizations of the materials were carried out, as well as heat treatments of the RC at temperatures from 450°C to 1000°C, in addition to the determination of the Pozzolanic Activity Indexes (IAP's) by mechanical tests of the RC calcined in natura. Subsequently, 13 cement mixtures with different RC and NTC's contents were prepared, from which the mortars were produced and broken under axial compression at ages of 1 to 91 days according to the guidelines of NBR 7215 (ABNT 2019) and compared with CPIV-Z32 cement. The results obtained demonstrate the technical feasibility of using RC calcined at 700°C as a pozzolanic addition to replace clinker in Portland cement at levels of 50% and 60%, exceeding the standard established by up to 57%, as well as presenting an improvement of around 7% in mechanical resistance when using NTCs at levels of 0.5% in addition. When RC is used in its natural state as a partial replacement for clinker, it does not reach the normative values of compressive strength, but it presents characteristics suggestive for use as a filler in the cement matrix. The use of this kaolin waste in the cement industry can contribute to the reduction of environmental impacts generated by the cement and kaolin production chain.

Keywords: Kaolin waste. Metakaolin. Carbon Nanotubes. Cement. Mineral Additions.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Principais compostos do cimento Portland	30
Tabela 2 – Limites de composição do cimento Portland (percentagem em massa	33
Tabela 3 - Requisitos químicos	34
Tabela 4 - Requisitos físicos	34
Tabela 5 - Propriedades do cimento CP II-F-32	57
Tabela 6 - Composição química do RC e as amostras calcinadas entre 450 a 1000°C	65
Tabela 7 - Composição química do resíduo de caulim (RC)	80
Tabela 8 - Requisitos químicos ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$) para pozolanas comparados com valores de outros estudos	86
Tabela 9 - Índice de atividade pozolânica (IAP), com cal e cimento, deste estudo em comparação com outros estudos	87
Tabela 10 – Proporções das misturas cimentícias elaboradas	99
Tabela 11 – Resultado de ensaio da perda ao fogo	104
Tabela 12 - Resultado dos tempos de início e fim de pega	105
Tabela 13 - Composição química das misturas cimentícias obtidas por FRX ...	110
Tabela 14 - Composição química das argamassas obtidas por FRX	111

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Reserva e produção mundial cimento	20
Figura 2 – Nanotubos de Carbono de Paredes Simples (SWCNT). b) Nanotubo de Carbono de Paredes Múltiplas.....	23
Figura 3 – Estrutura de desenvolvimento da tese	29
Figura 4 – (a) Arranjo de átomos de carbono em um diamante. (b) Arranjo de átomos de carbono em uma folha de grafite	42
Figura 5 – (a) Nanotubo de paredes simples. (b) Nanotubos de paredes múltiplas	43
Figura 6 – Microscopia de eletrônica de transmissão (MET)	43
Figura 7 – Esquema de sintetização do nanotubo de carbono	45
Figura 8 - Microfissura na pasta de cimento com adição de NTC agindo como ponte de aderência	47
Figura 9 – Localização geográfica do rejeito de caulim	56
Figura 10 - Resultados de massas específicas do RC <i>in natura</i> , gipsita e amostras calcinadas	60
Figura 11 - Granulometria do resíduo de caulim <i>in natura</i> e amostras calcinadas	61
Figura 12 - Índice de finura da gipsita, resíduo de caulim e amostras calcinadas	62
Figura 13 - Área específica (Baline) da gipsita, resíduo de caulim e amostras calcinadas	63
Figura 14 - Difratogramas de raios-X dos RC <i>in natura</i> e calcinadas em diferentes temperaturas	64
Figura 15 - Resultados das análises Termogravimétrica e Calorimetria Exploratória Diferencial TG/DSC do resíduo de caulim	66
Figura 16 - Resultados dos índices de atividade pozolânica (IAP) com hidróxido de cálcio para resíduo de caulim <i>in natura</i> e amostras calcinadas	67
Figura 17 - Resultados dos índices de atividade pozolânica (IAP) com cimento para resíduo de caulim <i>in natura</i> e amostras calcinadas	68
Figura 18 - Localização da mina de Ipixuna e da planta de beneficiamento da Imerys em Barcarena	77

Figura 19 - Padrão de difração de raios X do resíduo de caulim e análise de quantificação AGFI para a cristalinidade da caulinita. (M:Muscovita; K:Caulinita; Q:Quartzo).....	81
Figura 20 - Análise térmica de RC	83
Figura 21 - Microestruturas a1), b1), c1) e mapeamento a2), b2), c2) do resíduo caulinítico observado por MEV/EDS	84
Figura 22 - Índices de atividade pozolânica (IAP) utilizando cal e resíduo de caulim	87
Figura 23 - Índices de desempenho da atividade pozolânica (IAP) usando resíduos de caulim e cimento	88
Figura 24 – Resultados das massas específicas	101
Figura 25 – Resultados de área específicas e índice de finura das misturas ...	102
Figura 26 – Distribuição granulométrica das misturas cimentícias	103
Figura 27 (a,b) – Relação entre água de hidratação e à área específica	106
Figura 28 – Resistência à compressão de CPI-NTC's	107
Figura 29 – a) - Resistência à compressão das argamassas com RC e RC+NTC. (b) – Resistência à compressão das melhores misturas	108
Figura 30 – Resistência à compressão do RC <i>in natura</i>	109
Figura 31 – Difratogramas de raios-X das misturas cimentícias	112
Figura 32 – Microestrutura e microcomposição química da argamassa RCin11	114
Figura 33 – Microestrutura e microcomposição química da argamassa RC50 ..	115
Figura 34 – Microestrutura e microcomposição química da argamassa RC60 ..	116
Figura 35 – Microestrutura e mapa de microcomposição química da argamassa RC50NTC05	117
Figura 36 – Microestrutura e mapa de microcomposição química da argamassa RC60NTC05	118
Figura 37 – Microestrutura e mapa de microcomposição química da argamassa RC60NTC05	119
Figura 38 – Microestrutura e mapa de microcomposição química da argamassa CPI IV. A) Portlandita; B) Etringita; C) CSH e agregado miúdo quartzo	120

LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

ABCP – Associação Brasileira de Cimento Portland

CP – Corpo de Prova

CTNano – Centro de Tecnologia de Nanomateriais

CVD – Chimical Vapour Desposition

IAP – Índice de Atividade Pozolânica

DRX – Difração de raio-X

FRX – Fluorescência de raio-X

NBR – Norma Brasileira

ANM – Agência Nacional de Mineração

IBRAN – Instituto Brasileiro de Mineração

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

EDS – Espectrometria de Energia Dispersiva

C-S-H – Carbonato de Calcio Hidratado

C_3S – Silicato tricálcico (Alita)

C_2S – Silicato dicálcico (Belita)

C_3A – Aluminato tricálcico (Fase aluminato)

C_4AF – Ferro aluminato tetracálcico (Fase ferrito)

CO_2 – Dióxido de Carbono

SiO_2 – Dióxido de silício

SO_3 – Anídrico sulfúrico

Al_2O_3 – Óxido de alumínio

K_2O – Óxido de potássio

Fe_2O_3 – Óxido de ferro

TiO_2 – Óxido de titânio

MgO – Óxido de magnésio

Mpa – Mega pascal

PF – Perda ao fogo

BaO – Óxido de bário

CaO – Óxido de Cálcio

$\text{C}_6\text{ASH}_{32}$ – Sulfato alumínio de cálcio (Etringita)

NiO – Oxido de níquel
Na₂O₃ – Oxido de sódio
ZnO – Óxido de zinco
Ca(OH₂) – Hidróxido de cálcio
NTC – Nanotubo de carbono
CNT – Carbon Nanotubes
MWCNT – Multi Walled Carbon Nanotube
SWCNT – Simgle Wall Carbon Nanotube
NTCPM – Nanotubo de carbono de paredes múltiplas
NTCPM – Nanotubo de carbono de paredes simples
CADAM – Caulim da Amazônia S.A.
RC – Rejeito de Caulim
PPSA – Pará Pigmentos S.A.
IRCC – Imerys Rio Capim Caulim S.A.
Mg – Magnésio
S – Enxofre
K – Potássio
Ti – Titânio
Fe – Ferro
CCA – Cinza de casca de arroz
CV – Cinza Volante
RFVM – Resíduo de fibra de vidro moído

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	
ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.	
1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS E RELEVÂNCIA DO TEMA	
ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.	
1.2 JUSTIFICATIVA	
ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.	
1.3 OBJETIVOS	
ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.	
1.3.1 Geral	
Erro! Indicador não definido.	
1.3.2 Específicos	
Erro! Indicador não definido.	
1.4 DELIMITAÇÃO DA PESQUISA	
ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.	
1.5 ESTRUTURA DA TESE	
ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.	
2 REVISÃO DA BIBLIOGRAFIA	
ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.	
2.1 CONSIDERAÇÃO INICIAIS.....	
ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.0	
2.2 ADIÇÕES MINERAIS	
ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.1	
2.2.1 Materiais pozolânicos	
Erro! Indicador não definido.3	
2.3 CAULIM	
ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.5	
2.3.1 Minerologia e ocorrências	
Erro! Indicador não definido.7	
2.3.2 Resíduo de Caulim	38
2.3.3 Metacaulim como adição mineral no cimento Portland	39

2.4 NANOTUBO DE CARBONO	ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.1
2.4.1 Produção de nanotubos de carbono	
Erro! Indicador não definido.4	
2.4.3 Nanotubos de carbono no cimento Portland e compósitos cimentícios	45
3 ARTIGO 1 CARACTERIZAÇÃO DE REJEITO DE CAULIM DA REGIÃO AMAZÔNICA PARA USO COMO POZOLANA EM CIMENTO COMPOSTO	49
3.1 INTRODUÇÃO	
ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.0	
3.2 REFERENCIAL TEÓRICO	
ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.1	
3.2.1 Adições minerais em cimento portland	
Erro! Indicador não definido.1	
3.2.2 Materiais pozolânicos	
Erro! Indicador não definido.2	
3.2.3 Caulim	
Erro! Indicador não definido.3	
3.2.4 Rejeito de Caulim	
Erro! Indicador não definido.4	
3.2.5 Metacaulim como adição mineral no cimento portland	
Erro! Indicador não definido.4	
3.3 MATERIAIS E MÉTODOS	55
3.3.1 Materiais	55
3.3.2 Métodos	57
3.3.2.1 Ensaios físicos	57
3.3.2.2 Ensaios térmicos	58
3.3.2.3 Análise mineralógica	59
3.3.2.4 Análise química	59
3.3.2.5 Ensaios mecânicos	59
3.4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	
ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.0	
3.4.1 Caracterização física	
Erro! Indicador não definido.0	

3.4.2 Caracterização mineralógica	
Erro! Indicador não definido. 3	
3.4.3 Caracterização química	
Erro! Indicador não definido. 4	
3.4.4 Caracterização térmica	65
3.4.5 Ensaios mecânicos	66
3.5 CONCLUSÃO	68
REFERÊNCIAS	

ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.**0**

4 ARTIGO 2 - ORDENAÇÃO ESTRUTURAL E TRANSFORMAÇÃO TÉRMICA DE RESÍDUOS DE CAULIM DA BACIA AMAZÔNICA: IMPLICAÇÕES PARA A REATIVIDADE POZOLÂNICA.....

ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.**3**

4.1 INTRODUÇÃO	
ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO. 4	
4.2 EXPERIMENTAL	76
4.2.1 Matéria prima	76
4.2.2. Método	77
4.2.2.1 Preparação	77
4.2.2.2 Análise química	77
4.2.2.3 Análise mineralógica	77
4.2.2.4 Análise térmica.....	78
4.2.2.5 Enasio morfológico	78
4.2.2.6 Aplicação experimental de metacaulim como pozolana.....	79
4.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES	79
4.3.1 Caracterização tecnológica do resíduo de caulim	79
4.3.1.1. Composição química	79
4.3.1.2. Caracterização mineralógica	80
4.3.1.3. Análise térmica.....	82
4.3.2 Metacaulim como fase pozolânica	85

4.4 CONCLUSÕES	ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.	89
REFERÊNCIAS	ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.	
5 ARTIGO 3 - ESTUDOS DE ARGAMASSAS CIMENTÍCIAS PRODUZIDAS COM RESÍDUO DE CAULIM AMAZÔNICO E NANOTUBO DE CARBONO.....	ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.	
ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.		0
5.1 INTRODUÇÃO	ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.	
5.2 MATERIAIS E MÉTODOS	ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.	
5.2.1 Materiais	ERRO! Indicador não definido.	
5.2.2 Métodos	Erro! Indicador não definido.	
5.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES	ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.	
5.3.1 Caracterização física	Erro! Indicador não definido.	
5.3.2 Ensaios mecânicos	Erro! Indicador não definido.	6
5.3.3 Caracterização química	Erro! Indicador não definido.	9
5.3.4 Caracterização microscópica no MEV	Erro! Indicador não definido.	
5.4 CONCLUSÕES	120	
REFERÊNCIAS.....	ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.	
6 CONCLUSÕES GERAIS.....	ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.	
ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.		5
6.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	126	
REFERÊNCIAS GERAIS	ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.	
ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.		27

1 INTRODUÇÃO

1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS E RELEVÂNCIA DO TEMA

Desde sua descoberta, o cimento Portland como aglomerante do concreto foi substituindo os principais materiais estruturais nas obras de construção civil, se tornando atualmente um dos materiais de maior consumo mundial. (Castro, 2021. Lopes, 2020).

A rocha calcária é a principal matéria prima para a fabricação do cimento Portland e é encontrada facilmente em toda a crosta terrestre. A disponibilidade desse insumo facilita o processo de fabricação e por conseguinte fomenta o uso e o abastecimento dos mercados, alavancando cada vez mais a demanda por produção em todo os continentes.

Segundo Agência Nacional de Mineração – ANM (2018), a produção mundial de cimento em 2015 totalizou 4.200 milhões de t (Mt), uma elevação de 2,4% em relação ao ano anterior (4.100 Mt). A Ásia, continente mais populoso do mundo, respondeu por aproximadamente três quartos da produção mundial de cimento. Em 2016, a China produziu 2.410 Mt, quantidade que representa 57,4% de toda a produção mundial, enquanto a Índia, segundo maior produtor, produziu 290 Mt (6,9% da produção mundial).

De acordo com Natalli *et al.* (2021) e ANM (2018), o Brasil permaneceu como o maior produtor da América Latina, com 57,6 Mt, que responderam por 1,4% da produção global. Os principais insumos na fabricação do cimento são os calcários e as argilas, dos quais existem abundantes reservas. As maiores restrições para a utilização dessas rochas na produção de cimento são as suas composições químicas e as distâncias entre as jazidas e os mercados consumidores. Por isso, mais de 90% do cimento no mundo é consumido no próprio país em que foi produzido, de acordo com a Figura 1. Esses números mostram, por um lado, a contribuição desse insumo da construção civil com a economia mundial e doméstica, por outro lado, a preocupação com impactos ambientais causados pela indústria cimentícia, tanto pela extração do material, quanto pela produção.

Figura 1 – Reserva e produção mundial cimento

Discriminação		Reserva (t)	Produção (em 10 ³ t)		
Países			2016	2015 ^(r)	(%)
01	China	As reservas de calcário e argila para cimento são abundantes em todos os países pesquisados.	2.350.000	2.410.000	57,4%
02	Índia		300.000	290.000	6,9%
03	Estados Unidos		84.300	85.900	2,0%
04	Turquia		71.400	77.000	1,8%
05	Vietnã		67.400	70.000	1,7%
06	Indonésia		58.000	63.000	1,5%
07	Arábia Saudita		61.900	61.000	1,5%
08	Japão		54.800	56.000	1,3%
09	BRASIL		65.283	57.557	1,4%
10	Rússia		62.100	56.000	1,3%
11	Coréia do Sul		51.700	55.000	1,3%
12	Egito		55.000	55.000	1,3%
13	Irã		58.600	53.000	1,3%
	Outros países		759.517	810.000	19,3%

Fonte: USGS:Mineral Commodity Summaries-2018; SNIC,2018;(r) revisado; (p) dados preliminares (adaptada, pelo autor)

Tanto a lavra das rochas quanto a produção do cimento Portland produzem um passivo ambiental em dimensões significantes. Silva (2016) comenta que a produção mundial de cimento somada a produção de concretos para aplicação em obras, gera uma quantidade de gás carbônico em torno de 5% a 8% do total do volume gases emitidos para a atmosfera. Para Rashad e Zeedan (2011), é verdadeira a tese de que cerca de 0,8 toneladas de gás carbônico é lançada na atmosfera quando se fabrica 1 tonelada de cimento, devido o processo de queima do material. Shivaprasad et al. (2024) e Park e Kang (2008), observam que além do gás carbônico também são lançados outros gases como SO₃ e NOx, provocadores e causadores da chuva ácida e do efeito estufa. Outro fator importante é o elevado consumo de energia para a fabricação do cimento. Chen et al. (2025) Rashad e Zeedan (2011), referem-se ainda que além do consumo de energia há também um grande consumo de matérias primas (calcário e argila), pois segundo os autores para produzir uma tonelada de cimento Portland são necessárias cerca de 1,5 toneladas de matéria-prima e são gastos em torno de 1700 a 1800 megajoules para produzir uma tonelada de clínquer.

Os números apresentados acima são gigantescos, tanto do ponto de vista de reserva e produção, como também referente ao consumo de energia e emissão de

poluentes na atmosfera, devido ao processo de fabricação do cimento Portland. Cabral e Azevedo (2016) comentam que Devido ao alto consumo de cimento Portland no mundo, pesquisadores, cimenteiras e afins procuram alternativas sustentáveis com relação a sua produção. Além de prolongar a vida útil das jazidas de argila e calcário, almejam-se avanços tecnológicos e maiores economias. Assim, outras fontes de matérias prima para produção de cimento Portland são continuamente pesquisadas em busca de soluções que atenuem as questões ambientais intrínsecas a essa indústria cimentícia.

Na outra ponta da exploração de jazidas a indústria da mineração se apresenta como uma potência mundial, tanto na exportação como na importação de commodities entre países produtores e consumidores. Porém, apesar de colaborar com crescimento econômico, apresenta um passivo ambiental por conta da extração, assim como um elevado consumo de energia no processo industrial.

A indústria do beneficiamento do caulim, utiliza esse material em vários processos de produção. Mantuano Neto (2006), menciona que devido às suas características, o caulim é amplamente utilizado na indústria, tendo sua principal aplicação na indústria do papel, sendo também utilizado como matéria prima para produção de Metacaulim, entre outros como: tintas, cerâmicas, borracha, plásticos, remédios, fibra de vidro, catalisadores, fertilizantes.

Segundo Leite e Souza (2010), o caulim é um tipo de argila formada essencialmente de caulinita de granulometria muito fina, possui um alto grau de pureza e geralmente apresenta cor branca após a queima. Suas principais aplicações são como agentes de enchimento e de cobertura na fabricação de papel, assim como na composição de massas cerâmicas. Ainda é usado, em menor escala, na fabricação de materiais refratários, plásticos, borrachas, tintas, adesivos, cimentos, inseticidas, produtos farmacêuticos, catalisadores, fertilizantes, cosméticos, além de cargas e enchimentos para diversas finalidades.

Para Maia et al., (2007), embora a atividade mineradora tenha uma grande importância na economia do estado do Pará, as inúmeras empresas instaladas na região, devido sua elevada produção, geram uma quantidade significativa de rejeito, que é disposto, de diversas formas, ao meio ambiente. No estado do Pará

existem três indústrias de beneficiamento de caulim para papel: Caulim da Amazônia S.A. (CADAM), Pará Pigmentos S. A. (PPSA) e Imerys Rio Capim Caulim S. A. (IRCC). Em 2005, segundo dados declarados por essas empresas a ANM, a produção de caulim beneficiado cresceu 1,3% em relação ao ano anterior, passando de 2,38 milhões de toneladas para 2,41 milhões. O Brasil detém a segunda maior reserva do mundo e o Estado do Pará é o maior produtor e exportador brasileiro tendo como mercados Bélgica, Canadá, Estados Unidos, Itália e China (Observatório da Mineração, 2022)

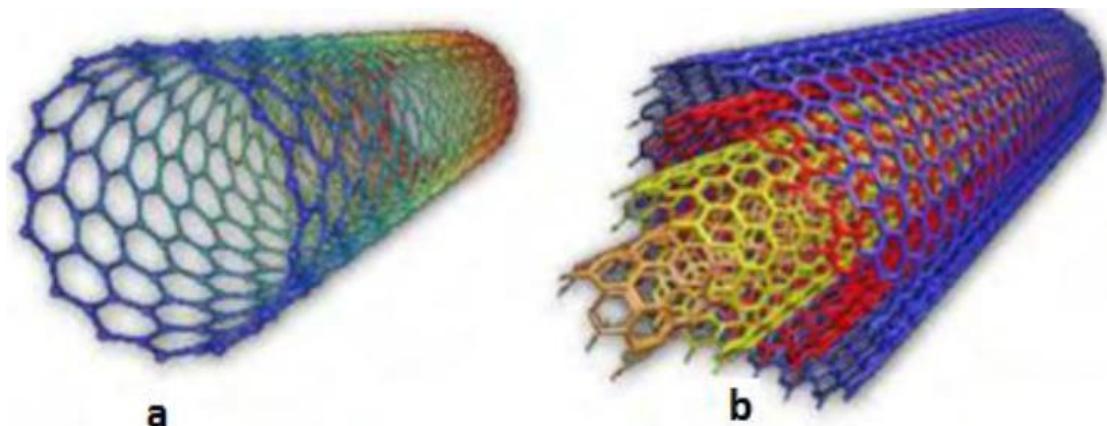
Segundo Almeida et al., (2017), a ampla mudança decorrente da globalização e dos setores industriais ocasiona questões emergenciais como o desenvolvimento sustentável. Nem sempre as empresas dos setores industriais conseguem fazer uma adequada gestão de seus resíduos, o que leva a grandes passivos de possíveis matérias primas secundárias, desde o ponto de vista da economia circular. Possíveis utilizações dos resíduos industriais vêm sendo estudadas por institutos de pesquisa e universidades, uma das alternativas que está mostrando viabilidade com o resíduo de caulim é seu uso como material constituinte do cimento Portland, em substituição parcial dos componentes como a pozolana.

Por outro, a construção civil tem demanda cada vez mais por melhoramento nos artefatos de concreto, seja pela durabilidade ou principalmente pelo ganho nas propriedades mecânicas, principalmente resistências à tração e compressão dos concretos. Um dos materiais que vem desportando como alternativa ao melhoramento das propriedades mecânicas dos concretos é o Nanotubo de Carbono (NTC) do inglês *Carbon Nanotubes (CNT)*, inserido na mistura do concreto ou adicionado na matriz do cimento.

Para Soares et al. (2023) e Melo (2009), nanotubos de carbono são folhas de átomos de carbono, em um arranjo hexagonal, enroladas de modo a formarem um cilindro (tubo), onde as paredes são átomos únicos de carbono, com diâmetro tipicamente entre um e dois nanômetros, Figura 2. Os nanotubos de carbono representam um campo de estudo muito interessante devido à dependência de suas propriedades com a sua geometria. Há vários modos de ligação dos átomos de carbono para a formação dos nanotubos e é essa forma de ligação que será

responsável pelo desempenho do material e, consequentemente, pela melhoria em suas propriedades.

Figura 2 – a) Nanotubos de Carbono de Paredes Simples (SWCNT). b) Nanotubo de Carbono de Paredes Múltiplas.



Fonte: Nascimento (2015), adaptado de Moraes, 2013.

Ainda por volta de 1970, o físico Richard Feynman já sinalizava a possibilidade de criação de novos materiais a partir da manipulação de átomo a átomo (Lemes; Félix, 2016). A partir de então, pesquisadores passaram a visualizar a possibilidade de as estruturas serem fracionadas na casa bilionésima de um metro, chegando a divisão dos materiais na estrutura nanométrica, abrindo caminho a já estabelecida conceituação da Nanociência e da Nanotecnologia e seus estudo nas mais diversas aplicações. Em 1991, Sumio Iijima consegue produzir a nível de pesquisa os nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT - Multi Walled Carbon Nanotube). Em 1993, o mesmo pesquisador consegue a produção de nanotubos de carbono de paredes simples (SWCNT - Single Wall Carbon Nanotube), (Boston, 2007).

O carbono é um dos materiais com maiores propriedades de dureza encontrados na natureza, mais especificamente o grafite e o diamante. Estudos realizados com sucesso comprovam ganhos significativos de propriedades mecânicas no uso de materiais com NCT's. Resistência à tração é uma das propriedades presentes nos NCT's, que quando comparado, por exemplo com a tração do aço, os NTC's ultrapassam em torno de 50 vezes a resistência do aço inoxidável.

Os estudos da Nanociência e Nanotecnologia, segundo Melo (2009), concentra-se na criação de novas moléculas com arquiteturas muito diferentes, resultando em propriedades muito especiais. Esse é um campo muito amplo e interdisciplinar, envolvendo a química, a física, a engenharia de materiais, a bioquímica, a biofísica, a medicina e a ciência da computação,

Ainda segundo a mesma autora, economia de energia, proteção ao meio ambiente e menor uso de matérias-primas escassas são possibilidades muito concretas do desenvolvimento em Nanotecnologia que está ocorrendo atualmente. Desde o seu descobrimento em 1991, os nanotubos de carbono (NTC) têm promovido grandes mudanças na área da engenharia de materiais. No caso específico de matrizes de cimento Portland, esses elementos de escala nanoscópica podem melhorar o desempenho das mesmas.

Com o decorrer processo de investigação do uso NTC's em aplicações na construção, diversos trabalhos foram publicados, incluindo tanto a incorporação na matriz de cimento portland quanto na mistura de argamassas e concretos. Atualmente, cimento nanoestruturado foi produzido e patenteado pela Universidade de Minas Gerais, no entanto ainda não há pesquisas científicas propondo produção de cimentos ternários em mistura com rejeitos de caulim e NTC's.

Diante do exposto, esta tese objetiva analisar o comportamento mecânico de um cimento composto com características do tipo CPIV, produzido com aproveitamento de rejeito de caulim e com adição de nanotubo de carbono. A pesquisa inclui as análises de caracterizações dos materiais utilizados, estudo dos percentuais dos materiais para preparação da mistura mais adequada e análise das propriedades mecânicas dos corpos de prova para a melhor mistura, assim com comparar seus principais resultados com um cimento comercial CPIV-Z32.

1.2 JUSTIFICATIVA

O concreto, resultante da mistura do cimento Portland com outros materiais é o principal material de construção e segundo mais consumido no mundo, perdendo apenas para o consumo da água, (Maciel 2020, Couto, 2013). Esse consumo

elevado, sem considerar outras questões, precisa melhorar a relação entre consumo e produção sobre dois aspectos: a contribuição econômica gerada pelo consumo do material, elevando positivamente a balança comercial; e o passivo ambiental produzido por conta das atividades de extração mineral associadas à produção de cimento e outras atividades minerárias, com a emissão de CO₂ para a atmosfera.

A busca por novos compostos cimentícios, tem sido objeto de pesquisa em larga escala em todos os meios científicos ligados à essa área de materiais, seja em busca de minimizar os impactos ambientais, seja pelo simples melhoramento das propriedades dos compósitos cimentícios. Associar essas duas variáveis em uma equação de forma a gerar um resultado satisfatório, do ponto de vista da manutenção do abastecimento, porém, diminuir os impactos ambientais, mantendo ou melhorando suas propriedades mecânicas é o caminho a ser percorrido.

O Estado do Pará é hoje um dos principais polos mineradores do Brasil, juntamente com o Estado de Minas Gerais. A extração de minérios está presente em praticamente todas as regiões geográficas do estado com a extração do minério de ferro, bauxita, caulim, entre outros. O caulim é um tipo de argila formada essencialmente de caulinita de granulometria muito fina, possui um alto grau de pureza e geralmente apresenta cor branca após a queima. Suas principais aplicações são como agentes de enchimento e de cobertura na fabricação de papel, assim como na composição de massas cerâmicas.

No procedimento do beneficiamento do caulim, são gerados dois tipos de rejeitos que são lançados em lagoas de sedimentação: O primeiro, cerca de 8% em relação ao volume extraído, constituído basicamente de quartzo, proveniente do desareamento é lançado em bacia de sedimentação. O segundo, considerado um valor relativamente expressivo, cerca de 26% da produção, é proveniente dos processos de centrifugação, separação magnética, branqueamento e filtragem. Devido ao grande volume é que pode ser considerado um problema ambiental devido a quantidade, e causar rompimentos e vazamentos em direção a cursos d'água, igarapés, rios e produzir turbidez da água, muito embora esse rejeito não possuir elevado grau de contaminação (Barata e Molin, 2002).

Diversos estudos, apresentam resultados satisfatórios no aproveitamento do rejeito de caulim como adição pozolânica no cimento Portland, a partir do processo de calcinação, na produção do metacalinita altamente reativa. Assim é salutar propor o aproveitamento do rejeito de caulim, proveniente da bacia do Rio Capim e beneficiado no município de Barcarena/Pa, utilizado como adição pozolânica na matriz de cimento, para fabricação de um cimento composto, pois o caulim quanto calcinado, possui excelentes propriedades aglomerantes.

Por outro lado, o avanço da Nanociênciа e da Nanotecnologia vem sendo objeto de muitas pesquisas na aplicação de nanomateriais visando melhorar o desempenho de materiais ou produzir novos materiais com melhor desempenho a partir do uso de nanopartículas. A partir da manipulação da matéria pelo ser humano há condições adequadas para alterar o comportamento dos materiais, possibilitando estimular a condução das suas propriedades para atender ao objetivo desejado.

É extremamente vasto o uso das nanopartículas nas várias áreas da ciência e suas aplicações vão desde a indústria eletroeletrônica, aeroespacial, química, passando pela medicina entre outras, chegando de modo mais recente, na indústria da construção civil por meio principalmente, do uso dos nanotubos de carbono, seja em compósitos cimentícios ou adicionado na matriz de cimento Portland.

Pesquisas desenvolvidas com adição de nanotubos de carbono nos compósitos de cimento, desde as iniciais até as mais atuais, mostram melhorias significativas das propriedades mecânicas dos concretos e argamassas, quando comparados com os compósitos de referências, uma vez que nanocompósitos com excelentes propriedades podem ser formados pela interpelação de aditivos químicos na nanoestrutura do silicato de cálcio hidratado, principalmente composto de hidratação do cimento.

Associando a adição de metacaulinita reativa, proveniente do rejeito de caulim da indústria Imerys, no município de Barcarena no estado do Pará, propõe-se a adição de nanotubo de carbono de paredes múltiplas (MWCNT) funcionalizado na matriz de cimento, possibilitando produção de alternativa cimentícia que possa

agregar equilíbrio ao meio ambiente com o aproveitamento do rejeito de caulim e melhoras das propriedades mecânicas por meio da adição de NTC's na mistura.

1.3 OBJETIVOS

1.3.1 Geral

A presente tese tem como objetivo geral analisar o comportamento mecânico de um cimento composto tipo CPVI-Z32, produzido e rejeito de caulim oriundo do processo industrial de uma empresa localizada no Estado do Pará em substituição parcial de clínquer e com adição de nanotubos de carbono.

1.3.2 Específicos

A partir do objetivo geral desta pesquisa, os seguintes aspectos específicos foram analisados:

- Caracterizar os materiais por meio de ensaios e análises químicas, físicas e térmicas, avaliando seu comportamento quando submetido a diferentes temperaturas;
- Determinar o Índice de Atividade Pozolânica (IAP) do Rejeito de Caulim (RC) calcinado nas temperaturas entre 450°C a 1.000°C, assim como no estado *in natura*;
- Produzir argamassas a partir das diferentes misturas cimentícias e avaliar a sua resistência mecânica contendo adição de NTC's e substituição de clínquer por RC;
- Avaliar o comportamento mecânico e comparar as propriedades mecânicas das argamassas da melhor mistura em relação à argamassa de referência e um cimento comercial tipo CPIV-Z32.

1.4 DELIMITAÇÃO DA PESQUISA

Por se tratar de uma pesquisa cuja proposta foi a análise da produção de um cimento composto com substituição parcial de clínquer por rejeito de caulim e adição de nanotubo de carbono, os procedimentos para avaliação das propriedades mecânicas dos compósitos foram baseados principalmente nas diretrizes da NBR

7215 (ABNT, 2019). Devido a algumas restrições de equipamentos laboratoriais, estabeleceu-se as seguintes limitações desta pesquisa:

- Tipo de nanotubo: serão utilizados nanotubos de carbono de paredes múltiplas funcionalizado, fabricados no Centro Tecnológico de Nanopartículas (CTNano) da Universidade Federal de Minas Gerais, cujas caracterizações foram fornecidas pelo fabricante;
- A dispersão dos NTC's na matriz cimentícia foi realizada em moinho de jarro por um tempo de 2 minutos;
- As propriedades mecânicas das argamassas produzidas, restringiu-se à resistência à compressão axial, estabelecida pela NBR 7215 (ABNT, 2019), nas idades de 1, 3, 7, 28, e 91 dias após a moldagem dos corpos de provas (CP's) das argamassas.
- O tipo de cimento a ser comparado é o CP IV-Z32, devido admitir o maior percentual de adição pozolânica.

1.5 ESTRUTURA DA TESE

Para efeito didático e de melhor compreensão, a presente tese foi elaborada em 6 seções, conforme mostra o organograma da Figura 3.

Figura 3 – Estrutura de desenvolvimento da tese



Fonte: autor 2025

2 REVISÃO DA BIBLIOGRAFIA

2.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

O clínquer, parte mais importante do cimento por possuir as propriedades aglomerantes, apresenta diversos constituintes químicos, dentre os quais, elege-se os principais: o óxido do cálcio (CaO), também denominada de Cal Livre, o dióxido de silício (SiO_2) denominada de sílica, o óxido de alumínio (Al_2O_3) denominado de alumina, óxido de ferro (Fe_2O_3) também chamada de hematita e em menores proporções a magnésia (MgO), o anídrico sulfúrico (SO_3), o óxido de sódio (Na_2O), o óxido de potássio (K_2O) e o óxido de titânio (TiO_2), além ainda de outros elementos presentes em quantidades insignificantes considerados como impurezas. (Ravindra e Silva 2018).

Melo (2009) comenta que a mistura de tais materiais, pulverizada finamente e homogeneizada, é levada ao forno produtor de cimento, até a temperatura de fusão incipiente, quando ocorrem as combinações químicas que geram os seguintes compostos Tabela 1.

Tabela 1 – Principais compostos do cimento Portland

Nome do composto	Composição em óxidos	Abreviatura	Nome popular
Silicato tricálcico	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C_3S	Alita
Silicato dicálcico	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C_2S	Belita
Aluminato tricálcido	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	C_3A	Fase aluminado
Ferroaluminato tetracálcico	$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	C_4AF	Fase Ferrito

Fonte: Neville, 2013 - Adaptado

OS silicatos C_3S e C_2S , são os compostos mais importantes da mistura, pois são responsáveis pela resistência da pasta de cimento hidratada. Na verdade, os silicatos no cimento não apresentam uma pureza totalmente real, haja visto que contém alguns óxidos secundários na solução sólida. Os óxidos presentes, possuem efeitos significativos no arranjo atômico, forma dos cristais e propriedades hidráulicas dos silicatos, (Neville, 2013).

O C_3S , silicato tricálcico, também denominado de Alita, é o composto que mais contribui para as resistências da pasta nas idades iniciais e representa cerca de

60% a 67% do cimento. São pequenos grãos equidimensionais incolores em formato hexagonal, já o C₂S (silicato dicálcico), denominado de Belita, são grãos arredondados, geralmente geminados e representa entre 17% e 25% do cimento e contribui significativamente para o endurecimento da pasta nas idades mais avançadas (Bauer, 1995, Neville, 2013).

O C₃A (aluminato tricálcico), forma cristais retangulares e representa entre 3% e 8% do cimento digamos que é um mal necessário à hidratação do cimento, ele contribui muito pouco para a resistência do concreto, além disso, quando a pasta de cimento endurecida é atacada por sulfatos, a formação de sulfato alumínio de cálcio (C₆ASH₃₂) denominado de etringita pode causar a desagregação do concreto. Porém esse composto é responsável pelas resistências das primeiras horas ou primeiras idades da pasta (Melo, 2009).

O ferroaluminato tretracálcido (C₄AF) é uma solução sólida e também está presente em pequenas quantidades no cimento cerca de 0,5% a 0,6%, e quando comparado com os outros três compostos, não afeta significativamente seu comportamento. Contudo, a gipsita presente na mistura, reage com C₄AF para formar sulfo-ferrito de cálcio (3CaO.Al₂O₃.3CaSO₄.32H₂O) e sua presença pode acelerar a hidratação dos silicatos. (Neville, 2013). Os demais compostos (MgO, SO₃ e os álcalis), segundo Peruzzi (2002), aparecem em proporções de respectivamente, 0,5% a 4%, 2% a 3,5%, e 0,3% a 1,2%.

Ainda segundo Melo (2009), a resistência do cimento é representada principalmente pelos silicatos, contudo, a finura do cimento também contribui no desempenho das propriedades mecânicas, pois quanto maior a finura dos grãos do cimento, maior será sua área superficial e por conseguinte sua reação será mais rápida.

2.2 ADIÇÕES MINERAIS

A presença de adições minerais na composição do cimento é algo bastante constante em todas as marcas produzidas atualmente, pois a incorporação de pozolana em percentuais significativos tem a função de manter ou melhorar as

características do cimento ao tempo que se propõe a reduzir os valores energéticos gastos com a produção de clínquer.

Uma das formas encontradas para melhorar as propriedades físicas, químicas e mecânicas do cimento Portland é por meio das adições minerais, dependendo do tipo de uso. Em geral são materiais silicosos e finamente moídos, podem ser adicionados em quantidades significantes, variando de 20% a 100% da massa de cimento, (Picanço, 2011). Para Manueto Neto (2006), as adições podem ser empregadas de duas formas: como substituição parcial do cimento ou como adição em teores variáveis em relação à massa ou volume do cimento.

Ainda segundo Picanço (2011), as prováveis razões do surgimento dos cimentos Portland composto por meio das adições minerais se deu primeiramente em função da pura economia de custo, porém nos países europeus e asiáticos isso se deve à economia de energia. Hoje, pode-se adicionar uma terceira justificativa que é em função do equilíbrio ambiental por meio do aproveitamento dos diversos tipos de rejeitos industriais lançados sobre o meio ambiente, como por exemplo o rejeito de caulim.

As investidas científicas em busca da incorporação de novos materiais disponíveis com características pozolânicas por exemplo, são alternativas que visão equilibrar o uso e aplicação do cimento para as diversas necessidades e as propriedades mecânicas. A Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT é a organização responsável pela normatização do cimento Portland no Brasil, classifica os diversos tipos e os principais constituintes de acordo com a Tabela 2.

Tabela 2 – Limites de composição do cimento Portland (percentagem em massa)

Designação normalizada	Sigla	Classe de resistência	Sufixo	Clínquer + sulfatos de cálcio	Escória granulada de alto-forno	Material pozolânico	Material carbonático
Cimento Portland comum	CP I	25, 32 ou 40	RS ou BC	95 – 100	0 – 5		
	CP I-S			90 – 94	0	0	6 – 10
Cimento Portland composto com escória granulada de alto-forno	CP II-E	25, 32 ou 40	RS ou BC	51 – 94	6 – 34	0	0 – 15
Cimento Portland composto com material pozolânico	CP II-Z			71 – 94	0	6 – 14	0 – 15
Cimento Portland composto com material carbonático	CP II-F			75 – 89	0	0	11 – 25
Cimento Portland de alto forno	CP III			25 – 65	35 – 75	0	0 – 10
Cimento Portland pozolânico	CP IV			45 – 85	0	15 – 50	0 – 10
Cimento Portland de alta resistência inicial	CP V ^a			90 – 100	0	0	0 – 10
Cimento Portland branco	Estrutural	CPB	ARI	75 – 100	–	–	0 – 25
	Não estrutural			–	50 – 74	–	26 – 50

^a No caso de cimento Portland de alta resistência inicial resistente a sulfatos (CP V-ARI RS), podem ser adicionadas escórias granuladas de alto-forno ou materiais pozolânicos.

Fonte: NBR 16697 (ABNT, 2018)

2.2.1 Materiais pozolânicos

Materiais pozolânicos, segundo a NBR 12653 (ABNT, 2014) são materiais silicosos ou silicosaluminosos, que, por si só, possuem pouca ou nenhuma atividade aglomerante, mas que quando finamente divididos e na presença de água reagem com o hidróxido de cálcio $[Ca(OH)_2]$ ou soluções alcalinas contendo Ca^{2+} à temperatura ambiente para formar compostos com atividades aglomerantes, geralmente silicatos e aluminatos de cálcio.

Ainda segundo a mesma NBR 12653 (ABNT, 2014) os materiais pozolânicos são classificados em função da sua origem, requisitos químicos e físicos em três classes: Classe N, Classe C e Classe E.

A Classe N representa as pozolanas naturais e artificiais que satisfazem os requisitos normatizados como certos materiais vulcânicos de caráter petrográfico ($SiO_2 \geq 65\%$) ácido, cherts silicosos, terras diatomáceas e argilas calcinadas. Os da Classe C são as cinzas volantes produzidas pela queima de carvão mineral em usinas termoelétricas, já os da Classe E é qualquer pozolana cujos requisitos diferem das classes anteriores, sendo que todos devem obedecer os requisitos exigidos pela NBR 12653 (ABNT, 2014).

Ainda, segundo a mesma NBR, os materiais pozolânicos devem estar em conformidade com as exigências químicas e físicas estabelecidas respectivamente nas Tabelas 3 e 4.

Tabela 3 – Requisitos químicos

Propriedades	Classe de material pozolânico		
	N	C	E
$\text{SiO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$	≥ 70	≥ 70	≥ 50
SO_3	≤ 4	≤ 5	≤ 5
Teor de umidade	≤ 3	≤ 3	≤ 3
Perda ao fogo	≤ 10	≤ 6	≤ 6
Álcalis disponíveis em Na_2O	$\leq 1,5$	$\leq 1,5$	$\leq 1,5$

Fonte: NBR 12653 (ABNT, 2014)

Tabela 4 – Requisitos físicos

Propriedades	Classe de material pozolânico		
	N	C	E
Material retido na peneira com abertura de malha de $45\mu\text{c}$	≤ 34	≤ 34	≤ 34
Índice de atividade pozolânica:			
- com cimento aos 28 dias, em relação ao controle	≥ 75	≥ 75	≥ 75
- com a cal aos 7 dias	$\geq 6 \text{ Mpa}$	$\geq 6 \text{ Mpa}$	$\geq 6 \text{ Mpa}$
- água requerida	$\leq 115 \%$	$\leq 110 \%$	$\leq 110 \%$

*Critérios de uniformidade: a massa específica e a finura de amostra não podem ter variação em relação à média estabelecida em dez ensaios consecutivos, superior a no mínimo 5% em todos os casos.

Fonte: NBR 12653 (ABNT, 2014)

Desta forma, pode-se dizer que pozolanas artificiais são materiais provenientes da calcinação de certas argilas submetidas a temperaturas, em geral, entre 500°C e 900°C , de modo a garantir a sua reatividade com o hidróxido de cálcio.

De acordo com Santos (2006), o uso de pozolanas em adição ao cimento confere ao concreto e a argamassa características como:

- menor calor de hidratação, pela troca de reações exotérmicas (hidratação do cimento), por reações atérmicas (pozolânicas);

- melhor resistência ao ataque ácido em função da estabilização do hidróxido de cálcio oriundo da hidratação do clínquer Portland e à formação um C-S-H com menor relação CaO/SiO₂ de menor basicidade;

- maior durabilidade, contribuindo para a inibição da reação álcali-agregado e diminuição do diâmetro dos poros da pasta hidratada, reduzindo o ataque do material por substâncias externas como cloreto e sulfatos.

Além disso, a substituição parcial do cimento por pozolana implica ainda na economia de energia e na redução do custo de fabricação do cimento, o que aumenta o período de exploração das jazidas de calcário e argila e, consequentemente, o período de produção da fábrica de cimento. Além disso, há um aumento da capacidade de produção sem necessidade de novos investimentos (Santos, 2006).

Como já foi salientado os materiais pozolânicos são energeticamente mais econômicos que o clínquer do cimento Portland, além da contribuição com a sustentabilidade, pois contribuem para um melhor aproveitamento dos resíduos industriais poluidores, como é caso do resíduo de caulim que ficam em bacias de decantação a céu aberto e podem a qualquer momento contaminar rios e cursos d'água.

Outras vantagens quanto se utiliza o cimento Portland composto com pozolanas em concreto é o aumento da resistência à fissuração devido à redução da reação álcali-agregado, e maior impermeabilidade (Santos 2006, Dias *et al.* 2012, Bagger *et al.* 2021a e Bagger *et al.*, 2021b). Pois quando o concreto se torna menos permeável, há uma possibilidade do aumento da durabilidade.

2.3 CAULIM

Segundo Grim (1958) citado por Luz *et al.*, (2008) o termo caulim é utilizado tanto para denominar a rocha que contém a caulinita, como o seu principal constituinte, quanto para o produto resultante do seu beneficiamento. Caulim é uma

rocha de granulometria fina, constituída de material argiloso, normalmente com baixo teor de ferro, de cor branca ou quase branca.

Pode-se definir ainda o caulim como sendo uma rocha cuja sua formação é dada por um grupo de silicatos hidratados de alumínio, principalmente caulinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e outros como a halosita- $4\text{H}_2\text{O}$ e haloisita- $2\text{H}_2\text{O}$ como argilominerais. Embora o mineral caulinita seja o principal constituinte do caulim, estão presentes outros elementos em sua composição sob forma de impurezas como areia, quartzo, palhetas de mica, grãos de feldspato, óxidos de ferro e titânio, etc., assim como outros elementos além do alumínio, silício, hidrogênio e oxigênio acham-se geralmente presentes sob forma mais complicada por vezes desconhecida. Para Santos et al., (2016) o caulim é fruto de alteração dos silicatos de alumínio que passaram por processos de intemperismo. Segundo Luz, et al., (2008) a presença de outros minerais do tipo quartzo, cristobalita, alunita, esmectita, ilita, moscovita, biotita, clorita, gipsita, feldspato, anatásio, pirita e haloisita podem prejudicar a qualidade do caulim, afetando propriedades importantes como a alvura, a brancura, a viscosidade e a abrasividade.

O caulim possui uma vasta versatilidade na aplicação industrial enquanto matéria prima e pesquisas estão sendo desenvolvidas constantemente em busca de novas aplicações. O caulim por ser um material quimicamente inerte uma larga faixa de pH possui características especiais para ser aplicado como mineral industrial; Em sua ampla maioria possui cor branca, apresenta ótimo poder de cobertura quando usado como pigmento ou como extensor em aplicações de cobertura e carga, é macio e pouco abrasivo, possui baixas condutividades de calor e eletricidade e seu custo é mais baixo que a maioria dos materiais concorrentes.

O processo de obtenção do caulim tem seu início com a remoção da camada estéril e a extração do minério bruto. Após a eliminação de areia, o material é disperso em água e transportado até o beneficiamento, onde ocorre centrifugação, remoção de ferro por separação magnética e branqueamento químico, para posteriormente o material resultante ser filtrado e secado gerando os produtos finais para embarque.

2.3.1 Mineralogia e ocorrências

Para Luz *et al.*, (2008) o caulim é constituído principalmente de caulinita, um silicato de alumínio hidratado, cuja célula unitária é expressa por $\text{Al}_4(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_8$. A caulinita é um filossilicato (argilo-mineral) com composição química teórica de 39,50% de Al_2O_3 , 46,54% de SiO_2 e 13,96% de H_2O ; no entanto, podem ser observadas pequenas variações em sua composição

Martines (2008), ressalta que as reservas mundiais de caulim são extremamente abundantes e estão distribuídas geograficamente de forma ampla, porém, segundo o autor apenas 4 países detêm 95% do total de 15 bilhões de tonenadas estimadas, representando quase que a totalidade dessa reserva: Estados Unidos (53%), Brasil (28%), Ucrânia (7%) e Índia (7%). Do percentual mundial correspondentes ao Brasil, cerca de 24,5 bilhões de toneladas, das quais 9,4 bilhões medidas são reservas de altíssima alvura, pureza e qualidade internacional para o uso na indústria de papéis especiais.

O Pará, Amazonas e Amapá são os estados brasileiros com maior concentração desse commodities, possuindo 56%, 41% e 2% respectivamente dessa reserva. Esses depósitos de caulim são do tipo sedimentar, caracterizando-se por grandes reservas com propriedades para diversas aplicações industriais, principalmente em revestimentos de papel, assim como em outros produtos como tintas, cerâmicas, borracha, plásticos, remédios, fibra de vidro, catalisadores, fertilizantes. Nas demais Unidades da Federação, verifica-se uma predominância de caulim primário, originado tanto da alteração de pegmatitos como do intemperismo de granitos, destacando-se os Estados de Minas Gerais, Paraíba, São Paulo, Goiás, Santa Catarina e Paraná, (LUZ *et al.* 2008). De acordo com Sumário Mineral do Departamento Nacional de Produção Mineral – ANM (2015) o país ocupa o 6º lugar como produtor mundial. (Mártines, 2008).

Ferreira (2010), citado por Neves e Melo Filho (2018), comentam que devido à diversidade geológica do Brasil, os solos cauliníticos são divididos de acordo com sua origem e ocorrência: Os depósitos primários ocorrem por intempéries em rochas preexistentes, devido principalmente à circulação de fluidos quentes provenientes do interior da crosta, da ação de emanações vulcânicas ácidas ou da hidratação de um silicato anidro de alumínio, seguida da remoção de álcalis, são

as alterações de rochas *in situ*. Segundo a sua origem, os caulins primários são classificados por Bristow (1987b) em: intemperizados, hidrotermais e solfataras; Os depósitos secundários são de origem sedimentar em ambientes lacustres, lagunares ou deltaicos. Estes oferecem produtos de melhor qualidade devido à pureza do material. De maneira geral, os caulins secundários apresentam menores terrores de mica e quartzo, no entanto a presença de contaminações por óxidos de ferro e titânio são bastante comuns e representativas, as quais são responsáveis pela alteração de sua cor branca original. Uma das principais características dos caulins secundários é a granulometria mais fina dos argilominerais. Nos estados do Pará e Amapá, os exemplos dessa ocorrência estão localizados no Rio Jari-AP e Rio Capim-PA. (LUZ; et al., 2008).

2.3.2 Resíduo de Caulim

Em geral, nos depósitos de formação primária estão presentes grandes quantidades de quartzo e mica, por causa destas características o caulim quando beneficiado produz grandes quantidades de rejeito, (Resende, 2013). Por outro lado, é imperativo nos dias atuais a preocupação com o meio ambiente na tentativa da equidade entre o setor produtivo e a sustentabilidade do planeta. O desenvolvimento sustentável passa pela geração da economia, abastecimento de mercado e racionalização na gestão ambiental, porém, as empresas dos setores industriais, nem sempre conseguem fazer uma adequada gestão dos resíduos que pode levar a grandes passivos ambientais . O Ideal seria viabilizar a aplicação desse material como possíveis matérias primas secundárias, como o caso do rejeito do caulim, (Almeida; Vidal; Castro, 2017).

A atividade mineral traz no momento de sua instalação e no período de operação uma contribuição para o crescimento local, dependendo do ponto de vista do sistema econômico. Por outro lado, muito embora essa atividade tenha uma elevada importância para economia paraense, as inúmeras empresas instaladas na região, devido sua elevada produção, geram uma quantidade significativa de rejeito, que é disposto, de diversas formas, ao meio ambiente. Na atividade de extração e beneficiamento do caulim no estado do Pará, existem três indústrias de beneficiamento de caulim para papel: Caulim da Amazônia S.A. (CADAM), Pará

Pigmentos S. A. (PPSA) e Imerys Rio Capim Caulim S.A. (IRCC). (MAIA at al., 2007).

Os produtos da Imerys RCC variam de acordo com o processo aplicado. A empresa tem um considerável portfólio, disponíveis em diferentes formas: líquida, em pó, granulada ou em aglomerados, fornece aditivos para as indústrias de tintas, papéis, plástico, oral care e personal care, alimentos e produtos farmacêuticos, cuja matéria prima é oriunda de jazidas localizadas na região do Rio Capim/PA, mostrada na Figura 8.

A empresa Pará Pigmentos é uma empresa produtora de pigmentos à base de caulin, principalmente para a indústria mundial de papel. Com estrutura operacional integrada, que engloba as atividades de mineração, industrialização e embarque. As demais empresas fazem parte da categoria de pequeno porte e basicamente abastecem o mercado doméstico na área de cerâmica branca, principalmente.

No caso do beneficiamento de caulin como matéria prima para os diversos produtos citados, dois tipos de rejeitos são gerados: Um proveniente do processo de desareiamento, constituído basicamente de quartzo e representa em torno de 10% do volume total; outro em quantidades mais significantes, girando em torno de 26% do total da produção bruta, originado dos processos de centrifugação, separação magnética, branqueamento e filtragem, sendo esse tipo armazenado em grandes lagoas de sedimentação. Segundo Maia et al., (2007) esse resíduo ainda é o caulin *in natura*, cuja sua composição predominante é a caulinita, porém devido a incompatibilidade de sua granulometria, seu uso para produção de papel é inadequado, contudo, é um material com grande potencial para ser empregado como matéria prima em vários processos e para diferentes tipos de aplicações. Sendo uma das viabilidades da aplicação do resíduo de caulin é utilizá-lo como matéria prima na construção civil, (Cabral; Filho; Araújo, 2009).

2.3.3 Metacaulin como adição mineral no cimento Portland

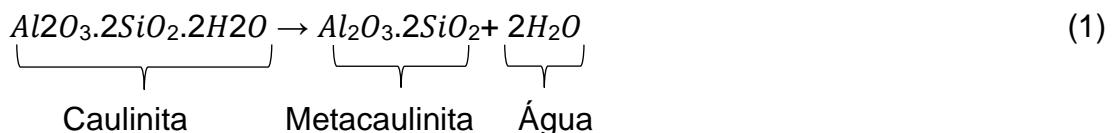
Um material para ser utilizado como adição mineral pozolânico requer primeiramente a determinação de sua reatividade. No caso de argilas cauliníticas,

essa verificação pode ser por método indireto, por meio de ensaios de resistência à compressão de argamassas de cimento Portland ou através de ensaios químicos, físicos e de análise de temperatura. Uma das características fundamentais das adições minerais de alta reatividade como a sílica da casca de arroz, a sílica ativa e o metaculim é a elevada área específica, pois essa particularidade potencializa a fixação de cal por atividade pozolânica e incrementa a resistência à compressão da matriz hidratada. A NBR 12653 (ABNT, 2014), recomenda as diretrizes para a resistência à compressão axial proporcional mínima de argamassa cimentícia pozolânica em relação à argamassa de referência. Em geral a substituição volumétrica parcial do cimento por adição mineral diminui a resistência à compressão do sistema, a ser compensada, total ou parcialmente, pelos compostos hidratados formados por atividade pozolânica. (Hoppe Filho; *et al.*, 2017).

O caulim, por si só é um material inerte, porém quando finamente dividido e submetido a temperaturas entre 500º e 900º, transforma-se em metaculim que é uma pozolana artificial, de modo a garantir a sua reatividade com o hidróxido de cálcio. Tirone *et al.* (2012) ressalta que argilas quando calcinadas nesse intervalo de temperatura, dentre elas as de origem cauliniticas, tem sido utilizadas como substituta de parte do cimento Portland com o intuito de diminuir as quantidades de dióxido de carbono produzido pelas indústrias de cimento.

A quebra da estrutura cristalina da caulinita ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$) acontece por conta da elevação da temperatura, passando por um processo denominado de desidroxilação, passando para uma fase amorfa denominada de metacaulinita ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) pela perda da hidroxila, representada pela reação 1.

Reação 1 – Mudança de fase de caulinita em metacaulinita



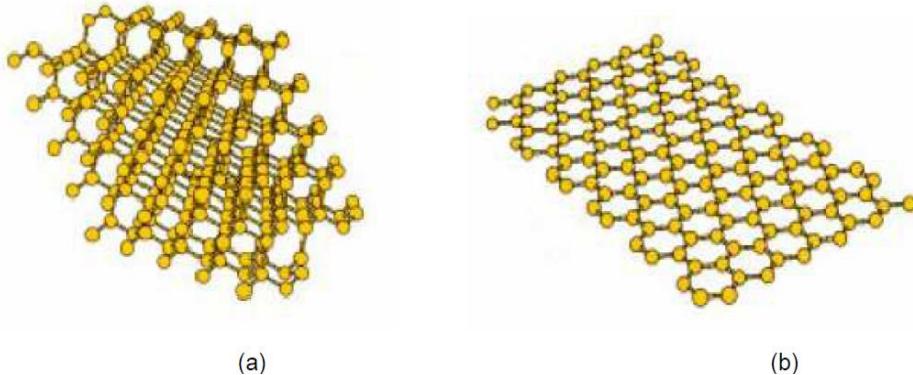
2.4 NANOTUBO DE CARBONO

A nanociência por meio da nanotecnologia é atualmente o tema presente em todas as discussões nos principais centros tecnologia, principalmente quando se trata de melhoramento das propriedades dos materiais. A produção das nanopartículas trouxe novos horizontes no desenvolvimento de novos materiais, tendo aplicação nas mais diversas áreas como tecnologia, medicina, alimentos, entre outros. Quando se trata de matérias ligados à construção civil, os nanomateriais de maior destaque na atualidade estão a nanosílica (NS) e o nanotubo de carbono (Medeiros, *et al.*, 2015).

O carbono tem importância fundamental para o ser humano, sendo um dos principais elementos químicos até hoje conhecido, daí sua utilização na formação de compostos para uso em diversos materiais como combustíveis e vestuário.

O carbono possui uma particularidade fundamental enquanto elemento químico, pois além de associar a outros elementos também pode-se encontrar na forma elementar (carbono puro). Até os anos de 1985, o carbono se apresentava em apenas duas formas ordenadas (cristalinas), denominadas de formas alotrópicas: a grafite e o diamante. O grafite se apresenta em um arranjo periódico de átomos desse elemento em que cada um deste liga-se a outros quatro átomos vizinhos simetricamente posicionados no arranjo. Já a grafite se apresenta em uma superposição de finíssimas folhas cuja sua espessura representa corresponde a de um átomo. Cada folha de grafeno é um arranjo periódico de átomos de carbono e por conseguinte cada átomo está ligado a outros três vizinhos cuja sua representação gráfica aparenta a de uma colmeia contendo anéis hexagonais, mostrado na Figura 4, (Melo, 2009).

Figura 4 – (a) Arranjo de átomos de carbono em um diamante. (b) Arranjo de átomos de carbono em uma folha de grafite

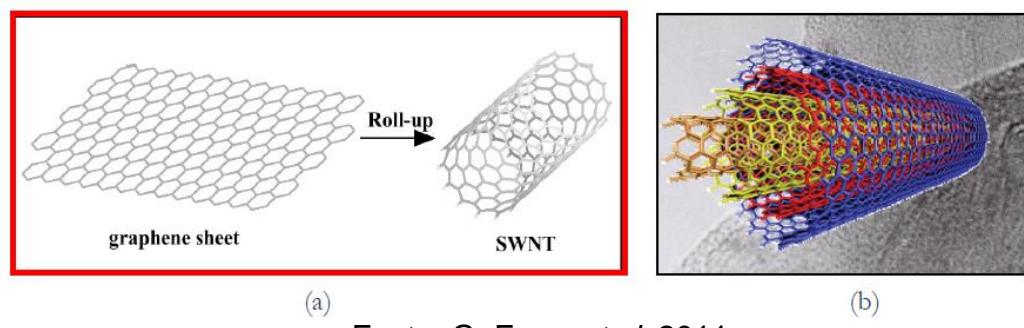


Fonte: Capaz e Chaman, 2023, citado por melo, 2009

Em 1985, os químicos Harold Kroto, James Heath, Sean O'Brien, Robert Curl e Richard Smalley descobriram os fullerenos, um terceiro tipo de carbono que são moléculas vazias (sem preenchimento interno) de carbono cuja geometria é uma superfície curva que se assemelha ao grafeno, possuindo além dos anéis hexagonais os pentagonais. Dos fullerenos, o C₆₀ é o mais conhecido, possui 60 átomos em seu arranjo, formando uma geometria similar a uma bola de futebol

Sumio Iijima 1991 comprovou a existência outra família de formas elementares de carbono: nanotubos de carbono. Nesse ano, Iijima observou nanotubos formados por múltiplas camadas de folha de grafeno e enroladas em forma cilíndrica, conforme Figura 10 (a). Em 1993, foi descoberto os nanotubos de camadas simples, formado por uma única camada de grafeno, conforme Figura 5 (b). Para Couto (2008), os NTCPM são formados a partir do enrolamento de várias camadas concêntricas de folhas de grafeno, com aproximadamente 0,34 nm distantes uma da outra, superando de forma discreta a distância intermolecular da grafite na sua forma cristalina. Quanto às demais dimensões, Balaguru e Chong (2008) consideram grossos os NTCPM que possuem entre 10 e 50 nm de diâmetro externo e 100 a 1000 nm de comprimento, já para os NTCPS estes valores baixam para 1 a 3 nm o diâmetro externo e próximo a 300 nm o comprimento.

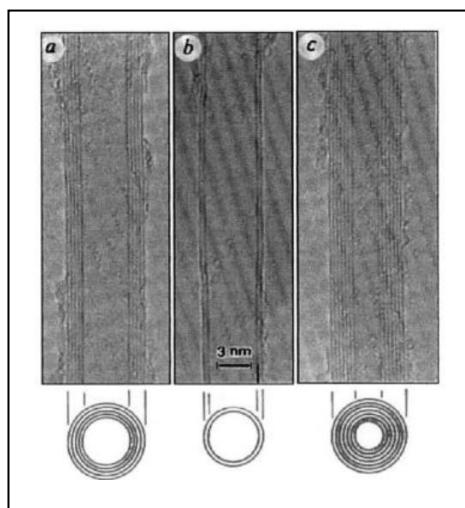
Figura 5 – (a) Nanotubo de paredes simples. (b) Nanotubos de paredes múltiplas



Fonte: G. Ferro *et al*, 2011.

Os nanotudos são invisíveis individualmente, mesmo quando utiliza-se microscópio óptico, isso porque seu diâmetro é menor que o comprimento de onda da luz visível, para a visualização individual dos nanotudos atualmente utiliza-se outros equipamentos como microscópio eletrônico de transmissão e microscópio eletrônico de varredura. No entanto, quando junta-se uma certa quantidade de nanotudos, esse usem-se em feixes que podem ser vistos a olho nú como qualquer outro material granular extremamente fino ou em pó, possuindo um aspecto de fuligem. Abaixo a Figura 6, mostra as imagens da microscopia de eletrônica de transmissão do trabalho original de Samio Iijima.

Figura 6 – Microscopia de eletrônica de transmissão (MET)



Fonte: Iijima 1991, citado por Nascimento, 2015

2.4.1 Produção de nanotubos de carbono

A produção dos NTC's teve seu processo inicial de forma tímida apenas para processos experimentais a partir dos estudos de Iijima em 1991, atualmente já há iniciativas em diversos países como a China e Brasil produzindo esse material em escalas maiores. Em destaque no Brasil na produção e comercialização de NTC's é o CTNano – Centro de Tecnologia em Nanomateriais, da Universidade Federal de Minas Gerais, origem do material que será utilizado nessa pesquisa.

Para Arcain, Sales e Sales (2014), existem duas maneiras de produzir nanomateriais, nanocomponentes e nanosistemas:

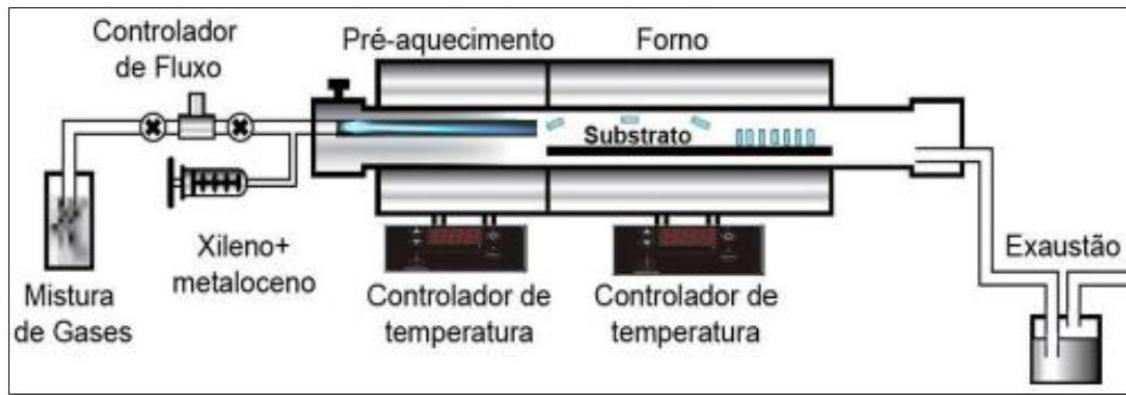
Top-down (de cima para baixo ou descendente) dedica-se à fabricação de estruturas em nanoescala, a partir de outras de maior tamanho, geralmente, por meio de processos físicos. Tradicionalmente, partículas conhecidas como submícrons são obtidas por processos “Top-down”, em que se moem materiais normais até se obter essas partículas muito pequenas, entretanto, estas possuem baixa homogeneidade granulométrica na escala nanométrica.

Bottom-up (de baixo para cima ou ascendente) o material é sintetizado “montando” a substância átomo por átomo ou molécula por molécula. Normalmente esse é um processo químico, mas pode também ser realizado fisicamente através de potentes microscópios. A sintetização de NTC's se dá por meio de diversos processos, porém três desse são os mais representativos: método de arco de corrente, ablação por laser, e CVD (Chemical Vapour Deposition).

Para Ludwing *et al.*, (2011), o processo de deposição de vapor químico catalítico (CVD) tem o maior potencial a ser usado para produção de CNT em larga escala, Figura 7. Este é um método químico que consiste na reação de decomposição de um precursor de carbono, em geral é utilizado um hidrocarboneto insaturado, na presença de um catalizador metálico, podendo ser Ferro, Cobre ou Níquel, e respeitando adequadamente a temperatura, taxa de aquecimento atmosférica inerte. Hu *et al.* (2006), cita o vapor de hidrocarboneto, metano, etileno, acetileno, xileno, benzeno ou tolueno como gases moleculares precursores para geração de nanotubo de carbono. Para Feitosa (2009), a decomposição do

precursor acontece com temperatura inferior a 1000°C, sendo que a partir da variação desse parâmetro há possibilidade de selecionar o tipo de crescimento de nanotubos por composição de paredes múltiplas ou simples.

Figura 7 – Esquema de sintetização do nanotubo de carbono



Fonte: Ferreira (2003), citado por Lemes (2016)

2.4.2 Nanotubos de carbono no cimento Portland e compósitos cimentícios

Apesar de curto espaço de tempo, entre a primeira manipulação dos primeiros nanotubos de carbono em 1991 por Iijima até o momento atual, diversos estudos já foram realizados mundo a fora com a finalidade de utilização dessa nanopartícula em diversas áreas de conhecimento. Na construção civil, sua aplicação está diretamente ligada ao reforço de compósitos cimentícios como concretos e argamassas e em matriz de cimento Portland. A produção de cimento portland nanoestruturado já é realidade no Brasil, patenteado pelo Centro de Tecnologia de Nanomateriais ligado à Universidade Federal de Minas Gerais, o qual produz também os NTC's, incluindo os que serão utilizados nesta pesquisa.

Diversos estudo tem mostrado o melhoramento nas resistências à tração e compressão do concreto, argamassas e pasta de cimento quando adicionado nanotubos de carbono. Gullani *et al.*, (2017) comenta os estudos Raki *et al.*, (2010); Lopez *et al.*, (2013); Ferro *et al.* (2014); Khushnood *et al.* (2014); Ferro *et al.* (2015); Ahmad *et al.* (2015); Khushnood *et al.*, (2016); que compósitos de cimento e concreto podem ser modificados adicionando-se partículas nano e micro-dimensionadas na matriz cimentícia. Segundo Lothenbach *et al.*, (2008); Melo

(2009); Marcondes *et al.*, (2015); Lothenbach *et al.*, (2011); Abd Elrahman e Hillemeier (2014); Barbhuiya *et al.*, (2015); Khushnood, Ahmad, Savi *et al.*, (2015); Khushnood, Ahmad, Ferro *et al.*, (2015). Wu *et al.*, (2016); as adições de nanopartículas no concreto melhoram a durabilidade, resistência mecânica, redução de porosidade e redução dos custos da construção. Li *et al.*, (2005); Vulic *et al.*, (2013); Wang *et al.*, (2013); Chuah *et al.*, (2014); Siddique e Mehta (2014); Li *et al.*, (2015); Chithra *et al.*, (2016); citados por Gullane *et al* (2017), estas adições nanométricas incluem nanosílica, grafeno, nanotubos de carbono com paredes múltiplas (MWCNTs), nano CaCO₃, nano TiO₂, entre outros.

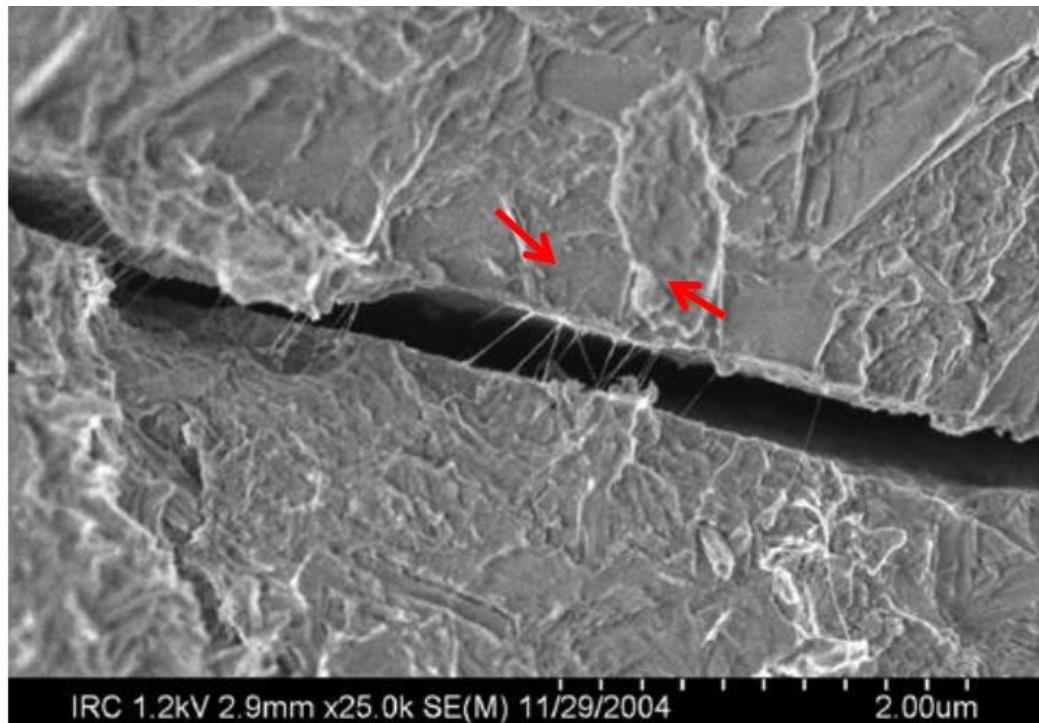
Quando se trata das adições de NTC's de carbono em concretos, argamassas e pasta, observa-se na maioria dos estudos que os incrementos das propriedades desses compósitos estão relacionados os percentuais de adicionados que variam de 0.1% a 0.5%, sendo que a partir desse último, não mais se percebe ganhos principalmente de resistência a tração e compressão, e na maioria das vezes é visível a diminuição gradual dessas propriedades quando aumenta o percentual de adição de NTC's.

Em seu trabalho preliminar, Melo (2009) variou o percentual de NTC em 0.3%, 0.5% e 0.75% em relação à massa de cimento e obteve os melhores resultados com o menor percentual, tanto para tração como compressão em relação material de referência. Medeiros *et al.*, (2015), em seu experimento para avaliar as propriedades do concreto com adição de NTC no estado fresco e endurecido utilizando a incorporação de cinco diferentes teores de NTC's em relação à massa de cimento: 0,1%, 0,2%, 0,3%, 0,4% e 0,5%, observou que a fluidez diminui com o aumento do teor de NTC's isso devido a sua elevada área superficial, assim como o perfil reológico se modifica de forma mais insinuada a partir de 0.3%, onde os três estágios (deformação elástica, plástica e enrijecimento por deformação) são visíveis. Quando à resistência à compressão há perfil crescente a partir do menor percentual (0.1%) até 0.4%, sendo que nesse último o ganho de resistência a compressão ficou em 27%, porém para o teor de 0.5% nota-se um decréscimo nessa propriedade mecânica.

Os estudos mostram que as inclusões melhoram o empacotamento de partículas e produzem o fenômenos de ponte de trinca Figura 8, densificando as

nanoestruturas. Nano partículas controlam a reação C-S-H e melhora na durabilidade do concreto Singh *et al.* (2016); Kong *et al.* (2012); Hou *et al.* (2013); Fan *et al.* (2015); Hu *et al.* (2014).

Figura 8 - Microfissura na pasta de cimento com adição de NTC agindo como ponte de aderência



Fonte: Medeiros *et al.*, (2015)

Para Marcondes *et al.*, (2015) algumas propriedades do concreto pode ser modificadas usando nanopartículas no matriz cimentícia. Quando utilizado aditivo para dispersão e quando adicionado 0.30% de NTC's no concreto com relação à massa de cimento, apresentam melhorias das resistências a compressão em 35% com dispersão e 17% sem, já para a tração os ganhos variam entre 24% e 18% respectivamente, apesar do ganho na fluidez sem a dispersão pelo aumento do slump test.

Kahidan e Shirmohammadian (2016), comentam que os melhores resultados das pesquisas mostram um aumento de 34,28% na resistência à tração do compósito à base de cimento preparado com a mistura mineral / cimento cultivada em CNTs. Nos estudos de Souza *et al.*, (2015), a adição de 0,3% de nanotubos /

nanofibras em massa não alterou as características fisico-químicas dos cimentos Portland CP-III e CP-V. Para ambos os cimentos, a presença do clínquer nanoestruturado retardou tanto o início quanto final do tempo de pega. Observou-se um ganho de 15% na resistência a tração e 43% na resistência a compressão como efeito da adição de NTCs e NFCs. Além disso, as propriedades de microestrutura também foram alteradas, incluindo um refinamento dos poros e pequeno aumento da densidade.

Neste sentido, a adição de NTC's em matriz de cimento, em teores 0.1% a 0.5% melhoram significativamente as propriedades mecânicas dos concretos, isso devido às propriedades do nanotubos em relação a outros materiais disponíveis e pelo efeito de pontes criadas pelos NTC's nos pontos de fragilidades das argamassas, combatendo os efeitos da retração.

3 ARTIGO 1 CARACTERIZAÇÃO DE REJEITO DE CAULIM DA REGIÃO AMAZÔNICA PARA USO COMO POZOLANA EM CIMENTO COMPOSTO.

RESUMO

O Estado do Pará, Brasil, concentra grandes empresas que produzem caulim no Brasil, porém também são grandes geradores de resíduos de caulim, produzidos no processo de beneficiamento. Os rejeitos de caulim (RC) estão constituídos basicamente de quartzo proveniente do desareamento assim como dos provenientes dos processos de centrifugação, separação magnética, branqueamento e filtragem. O presente trabalho apresenta a caracterização do rejeito de caulim proveniente da planta industrial localizada no município de Barcarena/Pa, visando sua utilização como pozolânica na matriz de cimento. Foram realizados ensaios físicos, químicos e mineralógicos, assim como tratamentos térmicos em temperaturas de 450°C até 1000°C, além de ensaios mecânicos para determinação dos Índices das Atividades Pozolanicas (IAP) do RC para todos os intervalos de temperatura e do material *in natura*. O rejeito possui caulinita maioritária, elevados teores de Al₂O₃ e SiO₂ e granulometria argilosa. Térmicamente a caulinita do RC se modifica estruturalmente entre 550 a 750°C, formando compostos amorfos, considerados pozolânicos. Os testes de IAP com cal e cimento superaram as resistências mínimas estabelecidas pelas normas, quando o RC calcinado em 700°C, resultados esses que indicam a utilização desse RC como pozolana na produção de cimento Portland.

Palavras-chave: Rejeito de Caulim. Caulim. Metacaulim. Cimento. Adições Minerais.

ABSTRACT

The state of Pará, Brazil, hosts large companies that produce kaolin in Brazil, but they are also significant generators of kaolin waste, produced during the beneficiation process. Kaolin residues (RC) are mainly composed of quartz from desanding, as well as from the processes of centrifugation, magnetic separation, bleaching, and filtering. This work presents the characterization of kaolin residue from the industrial plant located in the municipality of Barcarena/PA, aiming at its use as a pozzolan in the cement matrix. Physical, chemical, and mineralogical tests were carried out, as well as thermal treatments at temperatures ranging from 450°C to 1000°C, in addition to mechanical tests to determine the Pozzolanic Activity Indices (PAI) of the RC for all temperature ranges and the raw material. The residue is mainly composed of kaolinite, with high levels of Al₂O₃ and SiO₂ and clay-like granulometry. Thermally, the kaolinite in the RC undergoes structural modification between 550 and 750°C, forming amorphous compounds considered pozzolanic. The IAP tests with lime and cement exceed the minimum strengths established by standards when the RC is calcined at 700°C. These results indicate the potential use of this RC as a pozzolan in the production of Portland cement.

Keywords: Kaolin waste. Kaolin. Metakaolin. Cement. Mineral Additions.

RESUMEN

El Estado de Pará, Brasil, alberga grandes empresas que producen caolín en Brasil, pero también son grandes generadores de residuos de caolín, producidos durante el proceso de beneficiamiento. Los residuos de caolín (RC) están compuestos principalmente de cuarzo proveniente del desarenado, así como de los procesos de centrifugación, separación magnética, blanqueo y filtrado. Este trabajo presenta la caracterización del residuo de caolín proveniente de la planta industrial ubicada en el municipio de Barcarena/PA, con el objetivo de su uso como puzolana en la matriz de cemento. Se realizaron ensayos físicos, químicos y mineralógicos, así como tratamientos térmicos a temperaturas de 450°C a 1000°C, además de ensayos mecánicos para determinar los Índices de Actividad Puzolánica (IAP) del RC para todos los intervalos de temperatura y del material in natura. El residuo contiene mayoritariamente caolinita, con altos niveles de Al₂O₃ y SiO₂ y granulometría arcillosa. Térmicamente, la caolinita del RC se modifica estructuralmente entre 550 y 750°C, formando compuestos amorfos considerados puzolánicos. Los ensayos de IAP con cal y cemento superan las resistencias mínimas establecidas por las normas, cuando el RC se calcina a 700°C. Estos resultados indican el potencial uso de este RC como puzolana en la producción de cemento Portland.

Palabras clave: Residuos de caolín. Caolín. Metacaolín. Cemento. Adiciones minerales.

3.1 INTRODUÇÃO

A indústria mineral representa um peso importante na economia brasileira e mundial, tanto na exportação como na importação de commodities entre países produtores e consumidores sendo que o Estado do Pará é hoje um dos principais polos mineradores do Brasil, juntamente com o Estado de Minas Gerais. A extração de minérios está presente em praticamente todas as regiões do estado com a extração ou beneficiamento de minério de ferro, bauxita, caulim, entre outros, porém essa atividade apesar de colaborar com crescimento econômico, apresenta passivo ambiental por conta da lavra, do elevado consumo de energia assim como na geração rejeitos ou resíduos no processo industrial, a exemplo temos as industrias cimentícias que são grandes consumidoras de energia e que contribuem significativamente na emissão de CO₂ para a atmosfera na produção do clínquer (Couto, 2013).

No Estado do Pará existem três indústrias de beneficiamento de caulim para papel: Caulim da Amazônia S.A. (CADAM), Pará Pigmentos S. A. (PPSA) e Imerys Rio Capim Caulim S. A. (IRCC), sendo que em 2021 o estado produziu perto do

66% no Brasil, gerando em torno de \$US 114 milhões (FAPESPA, 2023; SINMINERAL, 2022). Segundo Maia *et al.*, (2007), apesar da importância na economia as empresas instaladas na região geram uma quantidade significativa de rejeitos que são dispostos de diversas formas no meio ambiente, frequentemente em bacias de decantação.

No procedimento do beneficiamento do caulim, são gerados dos tipos de rejeitos que são lançados em lagoas de sedimentação: O primeiro, cerca de 8% em relação ao volume extraído, é constituído basicamente de quartzo, proveniente do desareiamento e lançado em bacia de sedimentação. O segundo, cerca de 26% da produção é proveniente dos processos de centrifugação, separação magnética, branqueamento e filtragem. Devido ao grande volume é que pode ser considerado um problema ambiental e causar rompimentos e vazamentos em direção a cursos d'água, igarapés, rios e produzir turbidez da água, apesar desse rejeito não possuir elevado grau de contaminação (Barata e Molin, 2002; Leite e Souza, 2010.). O caulim quando calcinado a uma determinada temperatura, se transforma em metacaulim ou metacaulinita altamente reativa, adquirindo características cimentícias em forma de pozolana, desta forma podendo substituir parcialmente o clinquer utilizado para produção do cimento portland.

Após essas considerações, o presente estudo tem como objetivo analisar as principais propriedades físicas, química e mineralógicas, assim como o comportamento mecânico do rejeito de caulim proveniente da planta industrial localizada no município de Barcarena/Pa, com vistas a utilização como pozolâna na matriz de cimento, para fabricação de um cimento portland composto.

3.2 REFERENCIAL TEÓRICO

3.2.1 Adições minerais em cimento portland

Uma das formas encontradas para melhorar as propriedades físicas, químicas e mecânicas do cimento Portland é por meio das adições minerais, dependendo do tipo de uso. Em geral são materiais silicosos e finamente moídos, podem ser adicionados em quantidades significantes, variando de 20% a 100% da massa de cimento (Picanço *et al.*, 2011). As adições podem ser empregadas de duas formas: como substituição parcial do cimento ou como adição em teores variáveis em relação à massa ou volume do cimento. As prováveis razões do

surgimento dos cimentos Portland composto por meio das adições minerais se deu primeiramente em função da pura economia de custo, porém nos países europeus e asiáticos isso se deve à economia de energia. Hoje, pode-se adicionar uma terceira justificativa que é em função do equilíbrio ambiental por meio do aproveitamento dos diversos tipos de rejeitos industriais lançados sobre o meio ambiente, como por exemplo o rejeito de caulin (Picanço, *et al.* 2011).

3.2.2 Materiais pozolânicos

Materiais pozolânicos, segundo a NBR 12653 (ABNT, 2014) são materiais silicosos ou silicosaluminosos, que, por si só, possuem pouca ou nenhuma atividade aglomerante, mas que quando finamente divididos e na presença de água reagem com o hidróxido de cálcio $[Ca(OH)_2]$ ou soluções alcalinas contendo Ca^{2+} à temperatura ambiente para formar compostos com atividades aglomerantes, geralmente silicatos e aluminatos de cálcio.

Os materiais pozolânicos são classificados em função da sua origem, requisitos químicos e físicos em três classes: Classe N, Classe C e Classe E. A Classe N representa às pozolanas naturais e artificiais que satisfazem os requisitos normatizados como certos materiais vulcânicos de caráter petrográfico ($SiO_2 \geq 5\%$) ácido, cherts silicosos, terras diatomáceas e argilas calcinadas. Os da Classe C são as cinzas volantes produzidas pela queima de carvão mineral em usinas termoelétricas, já os da Classe E é qualquer pozolana cujos requisitos diferem das classes anteriores, sendo que todos devem obedecer os requisitos exigidos pela NBR 12653 (ABNT 2014).

As pozolanas artificiais são materiais provenientes da calcinação de certas argilas submetidas a temperaturas, em geral, entre 500°C e 900°C, de modo a garantir a sua reatividade com o hidróxido de cálcio. De acordo com Santos (2006), Dias *et al.* (2012), Bagger *et al.* (2021a) e Bagger *et al.* (2021b) o uso de pozolanas em adição ao cimento confere ao concreto e a argamassa características como:

- menor calor de hidratação, pela troca de reações exotérmicas (hidratação do cimento), por reações atérmicas (pozolânicas);
- melhor resistência ao ataque ácido em função da estabilização do hidróxido de cálcio oriundo da hidratação do clínquer Portland e à formação um C-S-H com menor relação CaO/SiO_2 de menor basicidade;

- maior durabilidade, contribuindo para a inibição da reação álcali-agregado e diminuição do diâmetro dos poros da pasta hidratada, reduzindo o ataque do material por substâncias externas como cloreto e sulfatos.

Além disso, a substituição parcial do cimento por pozolana implica ainda na economia de energia e na redução do custo de fabricação do cimento, o que aumenta o período de exploração das jazidas de calcário e argila e, consequentemente, o período de produção da fábrica de cimento. Além disso, há um aumento da capacidade de produção sem necessidade de novos investimentos (Santos, 2006).

Como já foi salientado os materiais pozolânicos são energeticamente mais econômicos que o clínquer do cimento Portland, além da contribuição com a sustentabilidade, pois contribui para um melhor aproveitamento dos resíduos industriais poluidores, como é caso do resíduo de caulim que ficam em bacias de decantação a céu aberto e podem a qualquer momento contaminar rios e cursos da água.

Outras vantagens quando se utiliza cimento Portland composto com pozolanas em concreto é o aumento da resistência à fissuração devido à redução da reação álcali-agregado, e maior impermeabilidade. Pois quando o concreto se torna menos permeável, há uma possibilidade do aumento da durabilidade.

3.2.3 Caulim

O termo caulim é utilizado tanto para denominar a rocha que contém a caulinita, como o seu principal constituinte, quanto para o produto resultante do seu beneficiamento. Caulim é uma rocha de granulometria fina, constituída de material argiloso, normalmente com baixo teor de ferro, de cor branca ou quase branca (Luz *et al.*, 2008). A estrutura dos minerais do grupo da caulinita consiste em uma sequência de duas camadas (caulinita do tipo 1:1) de folhas tetraédricas (Si–O) e octaédricas Al–O(OH) alternadas, deslocadas uma em relação à outra. A diversidade estrutural é definida pela estrutura das camadas de caulinita e seus possíveis arranjos. A caolinita possui uma sequência de empilhamento de uma camada e simetria triclinica (Bergaya e Lagaly, 2013; Trukrenbrodt, 2019). Em função de suas propriedades físicas e químicas, o caulim pode ser utilizado em uma grande variedade de produtos, com destaque para o seu uso na fabricação de papéis comuns e revestidos, cerâmicas, refratários e fibra de vidro, também na

produção de borrachas, plásticos, remédios, tintas, catalizadores e fertilizantes produtos farmacêuticos, catalisadores, fertilizantes, cosméticos, além de cargas e enchimentos para diversas finalidades (Koyova *et al*, 2022). Na indústria cimentícia, o caulim pode ser utilizado como pozolana, componente do cimento portland, na forma de metacaulim (Landro *et al*, 2017).

3.2.4 Rejeito de Caulim

O processo de obtenção do caulim tem seu início com a remoção da camada estéril e a extração do minério bruto. Após a eliminação de areia, o material é disperso em água e transportado até o beneficiamento, onde ocorre centrifugação, remoção de ferro por separação magnética e branqueamento químico, para posteriormente o material resultante ser filtrado e secado gerando os produtos finais para embarque ou manipulação. Em geral, nos depósitos de formação primária estão presentes grandes quantidades de quartzo e mica, por causa destas características o caulim quando beneficiado produz grandes quantidades de rejeito (Resende, 2013). Os rejeitos do caulim, geralmente são depositados em aterros ou lagoas de sedimentação, o que proporciona riscos ambientais, custo de manutenção, e uma rigorosa atenção ao arcabouço ambiental brasileiro pelas empresas geradoras de resíduo (Barata e Angélica 2012). Diversas pesquisas têm sido realizadas visando o reaproveitamento do rejeito do caulim, dentre os estudos está a utilização nas indústrias cimentícias e de cerâmicas, devido seu alto potencial para essas atividades (Almeida; Vidal; Castro, 2023). Uma das formas de reaproveitar o rejeito de caulim na indústria cimentícia se dá pela adição de pozolana ao cimento portland, por meio da transformação do rejeito de caolim em metacaulim para uso como pozolana.

3.2.5 Metacaulim como adição mineral no cimento portland

Um material para ser utilizado como adição mineral pozolânico requer primeiramente a determinação de sua reatividade. No caso de argilas cauliniticas, essa verificação pode ser por método indireto, por meio de ensaios de resistência à compressão de argamassas de cimento Portland ou através de ensaios químicos, físicos (BET) e de análise de temperatura. Uma das características fundamentais das adições minerais de alta reatividade como a sílica da casca de arroz, a sílica ativa e o metacaulim é a elevada área específica, pois essa particularidade

potencializa a fixação de cal por atividade pozolânica e incrementa a resistência à compressão da matriz hidratada, quando se mantém o fator água (Hoppe Filho et al, 2017). A NBR 12653 (ABNT, 2014), recomenda as diretrizes para a resistência à compressão axial proporcional mínima de argamassa cimentícia pozolânica em relação à argamassa de referência. Em geral a substituição volumétrica parcial do cimento por adição mineral diminui a resistência à compressão do sistema, a ser compensada, total ou parcialmente, pelos compostos hidratados formados por atividade pozolânica (Hoppe Filho et al, 2017).

O caulim, por si só é um material inerte, porém quando finamente dividido e submetido a temperaturas entre 500º e 900º, transforma-se em metacaulim que é uma pozolana artificial, de modo a garantir a sua reatividade com o hidróxido de cálcio. Tirone et al. (2012) ressalta que argilas quando calcinadas nesse intervalo de temperatura, dentre elas as de origem cauliniticas, tem sido utilizadas como substituta de parte do cimento Portland com o intuído de diminuir as quantidades de dióxido de carbono produzido pelas indústrias de cimento.

A quebra da estrutura cristalina da caulinita $\text{Al}_4(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_8$ acontece por conta da elevação da temperatura, ocorrendo desidroxilação, passando para uma fase amorfa denominada de metacaulinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) pela perda da hidroxila.

3.3 MATERIAIS E MÉTODOS

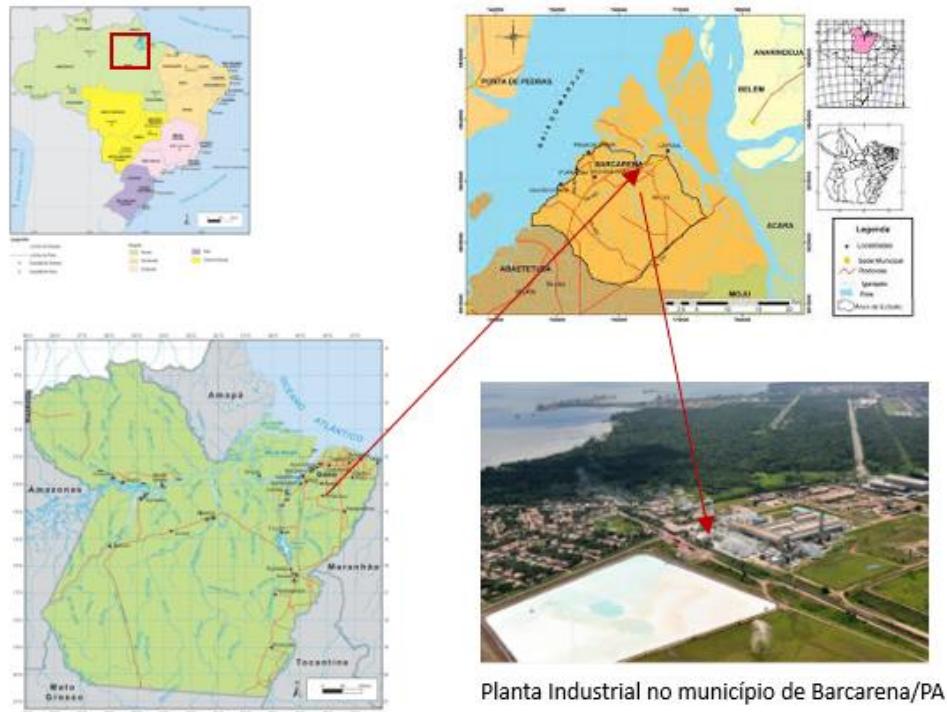
3.3.1 Materiais

- Rejeito de Caulim. O rejeito de caulim (RC) é proveniente de uma planta industrial de beneficiamento de caulim localizada no município de Barcarena/PA, distante a 15km de Belém, capital do Estado do Pará (Figura 9). O RC foi disponibilizado pela indústria local em tonéis fechados e em estado *in natura* e úmido.

O material foi secado a 105ºC pelo período de 24h de acordo com a NBR 6457 (ABNT, 2016), para realização de ensaios físicos e químicos. O material seco foi destorrado em moinho de jarros durante 15 minutos. A seguir foi realizada tratamento térmico em temperaturas, de 450º, 500º, 550º, 600º, 650º, 700º, 750º, 800º, 850º, 900º, 950º, e 1000º com tempo de 2h usando cadinho de porcelana com capacidade de 150g. Esse tratamento permitiu avaliar a melhor mistura para

utilização como pozolana. Após a calcinação foi realizado o peneiramento em peneira granulométrica 8x2", malha 325, abertura 0,045mm.

Figura 9 – Localização geográfica do rejeito de caulim



Fonte: Google Maps, adaptada pelo autor (2024)

- Clínquer. O clínquer utilizado neste trabalho é o que compõe a produção do cimento CP II-F-32 de uma indústria cimentícia do Rio Grande do Norte e que atende a granulometria passante na peneira malha 325.

- Gipsita. A gipsita, sulfato de cálcio hidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) utilizada é a mesma que compõe a produção do cimento CP II-F-32, também da indústria cimentícia do Rio Grande do Norte e que atende a granulometria passante na peneira malha 325.

- Cimento. O cimento utilizado para os ensaios de determinação de atividade pozolânica atendendo a NBR 5752: (ABNT, 2014), foi o CP II-F-32, cujas propriedades são apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5 – Propriedades do cimento CP II-F-32

Ensaios Físicos	Unidade	Valor	Norma
Massa específica	g/cm ³	3,07	ABNT NBR 16605:2017
Finura #200	%	0,18	NBR ABNT 11579:2012
Expansibilidade a quente	mm	0,6	NBR ABNT 11582:2016
Início de pega	minutos	230	ABNT NBR 16605:2017
Fim de pega	minutos	280	ABNT NBR 16605:2017
Blaine	g/cm ³	4700	NBR ABNT 6372:2015
Ensaios Químicos	Unidade	Valor	Norma
Al ₂ O ₃	%	4,18	NBR NM 11-2:2012
SiO ₂	%	18,45	NBR NM 11-2:2012
Fe ₂ O ₃	%	3,03	NBR NM 11-2:2012
CaO	%	59,93	NBR NM 11-2:2012
MgO	%	2,80	NBR NM 11-2:2012
SO ₃	%	2,68	NBR NM 16:2012
CaO Livre	%	0,89	NBR NM13:2012
Perda ao Fogo	%	7,03	NBR ABNT 17086-6:2023
Resíduo insolúvel	%	3,65	NBR ABNT 17086-4:2023

Fonte: Cimento Elo, adaptado pelo autor (2024)

- **Agregado miúdo.** A areia utilizada nas misturas foi a descrita pela ABNT (NBR 7214:2015), material padronizado, fornecido pelo Instituto de Pesquisas Tecnológicas - IPT da USP/SP

- **Água.** Á água utilizada para preparação das misturas foi água destilada.

- **Hidróxido de Cálcio.** Este material utilizado para a determinação do Índice de Atividade Pozolânica com 95% de pureza, foi adquirido no mercado de São Paulo/SP. A utilização desse material foi baseado nas caracterizações disponibilizadas pelo fabricante.

3.3.2 Métodos

3.3.2.1 - Ensaios físicos.

Massa específica. A determinação das massas específicas do clínquer, gipsita, hidróxido de cálcio, RC *in natura* e das 12 amostras calcinadas foram realizadas segundo a NBR 16605 (ABNT, 2017).

- **Teor de umidade.** O teor de umidade foi realizado para o RC em estado

saturado e seco em temperatura ambiente segundo a NBR 6457(ABNT, 2016).

- **Perda em massa.** Para observar a perda em massa do RC em diferentes temperaturas foram realizadas calcinação em temperaturas distintas de 450º a 1000ºC variando a cada 50ºC por meio de queimas em forno mufla.

- **Distribuição granulométrica, índice de finura e área específica.** Tanto o clínquer quanto a gipsita foram submetidos a ensaios de peneiramento para determinar o percentual de material retido nas peneiras 200 e 325 mesh de acordo com a NBR 11579 (ABNT, 2013) e a determinação da finura por permeabilidade ao ar (Blaine) foi realizado segundo a NBR 16372: (ABNT, 2015). O RC foi submetido a ensaios granulometricos a laser e finura por permeabilidade ao ar (Blaine).

3.3.2.2 Análises térmicas.

Para estudar a mineralogia do RC quando submetida ao aquecimento, foram realizadas analise térmica gravimétrica (ATG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC), determinando a perda em massa e o comportamento térmico (energia), respectivamente, usando o equipamento NETZSCH STA 449F3.

3.3.2.3 Análises mineralógicas

A determinação da composição mineralógica das fases do RC e avaliar a relação entre a predominância da cristalinidade com a baixa atividade ou potencial pozolânico pela presença da fase amorfá, bem como das 12 fases calcinadas, foram realizadas por difração de raios-X, método do pó. Foi usado o difratômetro Empyrean/PANalytical, com tubo de raios-X de cobalto ($K_{\text{aCo}} = 1,78901 \text{ \AA}$, convertidos para K_{aCu}) usando o software HighScore Plus. As amostras foram preparadas pelo método *backloading*.

Foram realizadas analyses morfológicas e microquímicas do RC por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Sistema de Energia Dispersiva (SED), usando o MEV VEGA 3 LMU da TESCAN.

3.3.2.4 Analises químicas

Os constituintes químicos do RC *in natura* e das 12 amostras calcinadas foram identificados em um espectrômetro de fluorescência de raios -X da BrukerS2 Ranger com tubo de Pd. Para essas analises foram confeccionadas pastilhas prensadas.

3.3.2.5 Ensaios mecânicos

- Índice de Atividade Pozolânica (IAP) com cal

A Determinação da atividade pozolânica do RC foi realizada conforme recomenda a NBR 5751 (ABNT, 2015), por meio de ensaios mecânicos de resistência a compressão normal três em corpos de prova (CP's) de argamassa nas dimensões 50mm x 100mm, tanto para o estado *in natura* do material quanto das 12 amostras calcinadas, na presença de hidróxido de cálcio - Ca(OH)₂, assim como na presença de cimento Portland. Segundo a NBR 12653 (ABNT:2014), para satisfazer as condicionantes de uma pozolana o material deve atingir um valor mínimo de resistência de 6MPa com a cal. A quantidade de água utilizada na mistura é aquela que proporciona um índice de consistência de (225±5) mm, em mesa de consistência. As quantidades dos materiais para ensaio da mistura com o hidróxido de cálcio são estabelecidas pela NBR 5751 (ABNT 2015).

- Índice de Atividade Pozolânica (IAP) com cimento portland

Para a obtenção do índice de desempenho de materiais pozolânicos com cimento foram seguidas as recomendações da NBR 5752 (ABNT, 2014). São necessárias duas misturas distintas de argamassas A e B com resistências a compressão normal aos 28 dias devendo atingir um mínimo de 90% conforme a NBR 12653 (ABNT, 2014).

Para este ensaio foram preparadas duas argamassas distintas (A e B) com índice de consistência de 225±5 mm em mesa consistência, sendo que a argamassa A foi tomada como de referência com uso exclusivo de cimento como aglomerante, areia normal nas quatro frações e água, enquanto que na argamassa B 35% referente a fração volumétrica do cimento é substituído por material pozolânico em estudo e mantendo as demais quantidades de materiais, tanto para

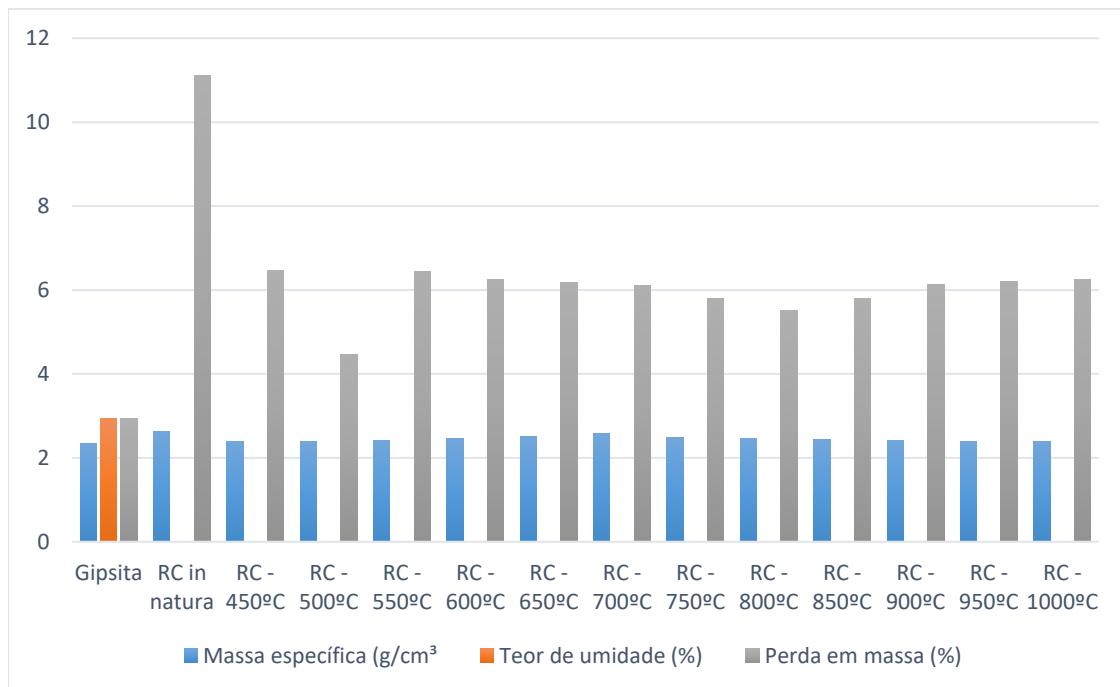
o ensaio do RC *in natura* quanto para as 12 amostras calcinadas.

3.4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.4.1 Caracterização física

Os resultados de massas específicas do RC *in natura*, gipsita e com tratamento térmico nas temperaturas de 450 a 1000°C, são mostrados na Figura 10.

Figura 10. Resultados de massas específicas do RC *in natura*, gipsita e amostras calcinadas.



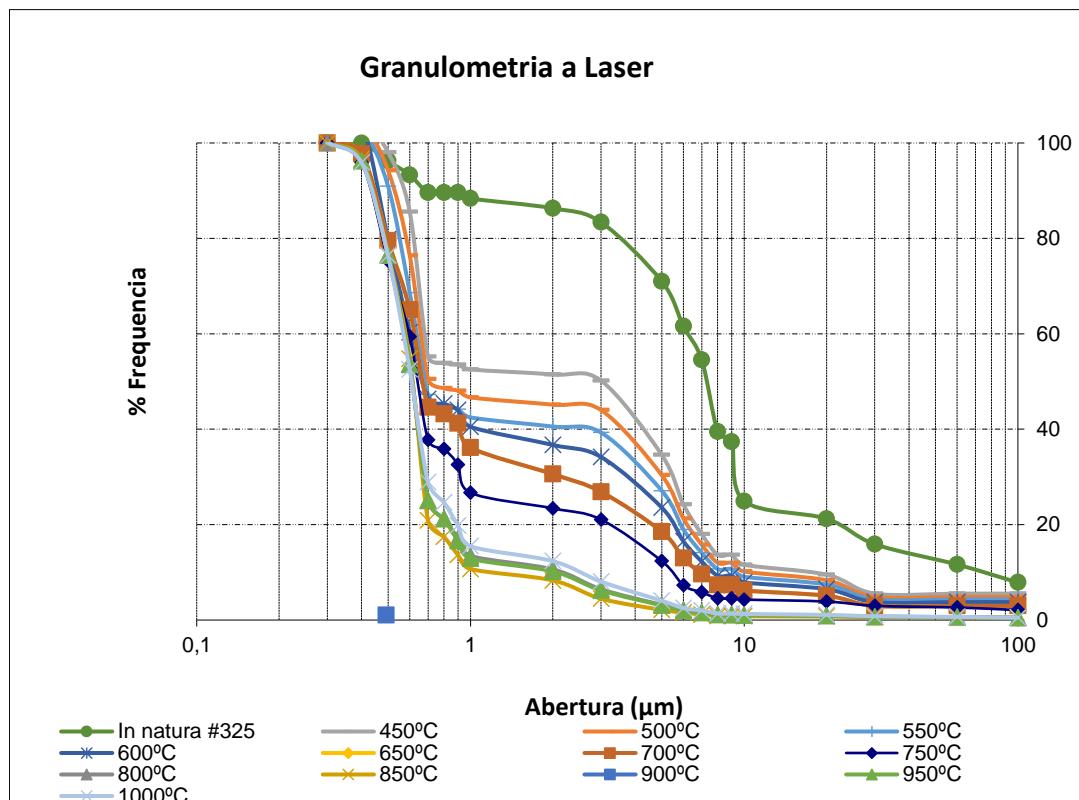
Fonte: autor (2024)

A gipsita e o RC *in natura* mostram massa específica de 2,35 e 2,62 (g/cm³), respectivamente, enquanto que o teor de umidade é 2,62 e 11,10%. Nitidamente o RC mostra o elevado teor de umidade da amostra procedente da empresa. As amostras calcinadas mostram massas específicas que variam entre 2,40 a 2,60 (g/cm³), indicando uma variação de 0,2 (g/cm³), ou seja 8%. A perda em massa do RC, excetuando em 500°C, sugere ter uma perda constante de massa. Em 500°C

a perda é atribuída as variações compostacionais do RC (caulinita), enquanto que nas outras temperaturas há uma estabilidade das fases conforme aumenta a temperatura.

A distribuição granulométrica do resíduo de caulim é mostrada na Figura 11. As curvas de distribuição das amostras mostram um comportamento gradativo, diminuído o tamanho de grão conforme aumenta a temperatura, apresentando maior retenção o material *in natura* e menor nas temperaturas acima de 850°C. A variação granulométrica das amostras calcinadas mostra o efeito que tem a temperatura exerce sobre o tamanho de grão do material, distinta do RC *in natura*. Para Silva, Borges e Berañano (2021) a relação água/cimento na mistura cimentícia é influenciada diretamente pela granulometria das partículas, pois a quantidade de água necessária para hidratação das partículas aumenta quando a dimensão das partículas diminui. Da mesma forma, a finura e a área específica são fatores que relacionam à reatividade e pozolaneicidade do material, fato que sugere sua utilização como adição pozolânica quando calcinado.

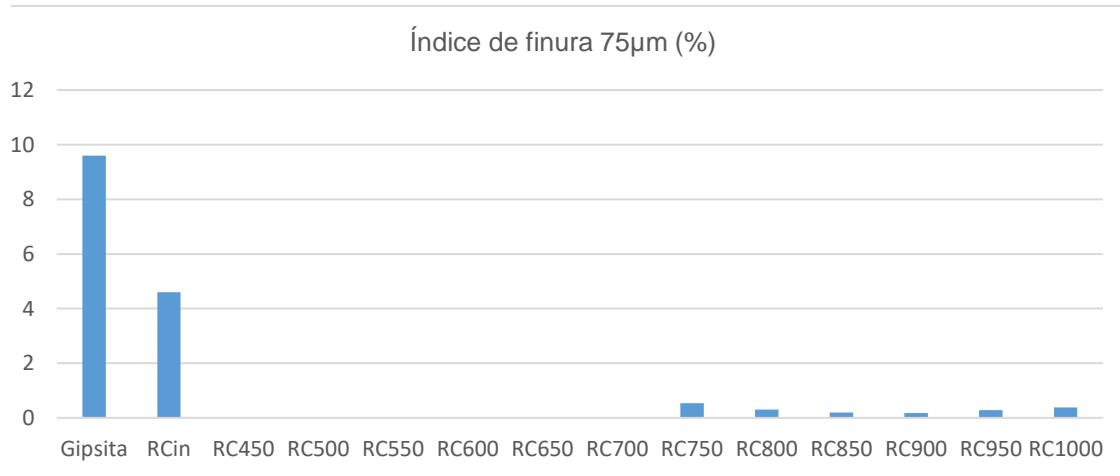
Figura 11 – Granulometria do Resíduo de Caulim *in natura* e amostras calcinadas



Fonte: Autor (2024)

Os resultados de índice de finura e área específica da gipsita, RC *in natura* e amostras calcinadas são mostrados nas Figuras 12 e 13, respectivamente. Os índices de finura da gipsita e RC *in natura* correspondem a aproximadamente 10 e 5, respectivamente sendo bem maiores às das amostras calcinadas. Os índices de finura de RC calcinadas entre 450 a 700°C não apresentam dados, entretanto de 750 a 1000°C são menores a 0,5. Estes resultados indicam que o percentual retido das amostras tanto o RC *in natura* quanto da gipsita, apresentam resíduo na peneira 75µm, isso se deve possivelmente pela ausência de tratamento térmico o que permite a presença água e impurezas nas amostras, o que diferencia das demais amostras calcinadas, pois de 450 a 700°C não houve retenção e 750 a 1000°C a retenção foi menor que 0,5% o que sugere a elevada finura do matéria quando calcinado estando em conformidade com os parâmetros especificados pela NBR 16372 (ABNT, 2015) que determina a peneira 75µm como referência.

Figura 12 - Índice de finura da gipsita, resíduo de caulim e amostras calcinadas

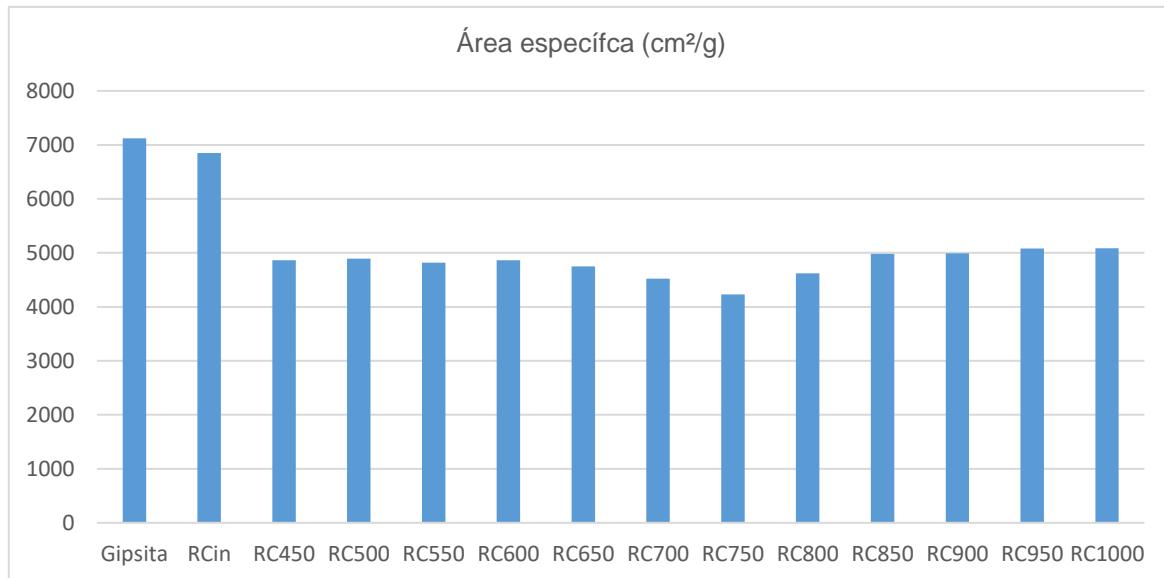


Fonte: Autor (2024)

As áreas específicas da gipsita e RC *in natura* mostram dados semelhantes em aproximadamente 7000 cm²/g, enquanto que das amostras calcinadas são menores a 5000 cm²/g, porém todas apresentam conformidade com os parâmetros da NBR 16372 (ABNT, 2015). Os diâmetros dos grãos desse material se relacionam com processo de moagem ao qual são submetidos e o tempo de duração desse processo, pois quanto maior o tempo de moagem, menores se tornarão os grãos e por conseguinte maior área específica. O fato das amostras calcinadas

apresentarem menor área específica, deve-se ao fato de que as mesmas não foram submetidas a processo de moagem, enquanto que as demais sofreram esse tratamento. Das amostras calcinadas a menor área específica corresponde a RC750 com 4230cm²/g e a média entre elas é 4800cm²/g, apresentando resultados bem superiores ao mínimo estabelecido pela NBR 16372 (ABNT, 2015). A resistência mecânica dos compósitos cimentícios é influenciada pela finura dos grãos das adições, pois quanto mais fina, maior a área superficial específica e por conseguinte necessitando de maior quantidade de gel de hidratação água-ligante, maior fixação do hidróxido de cálcio, gerando *a priori*, maior resistência mecânica, no entanto para Hoppe Filho *et al.*, (2017), aumentado a área específica da adição mineral haverá a possibilidade do esgotamento da portlandita, contudo para corrigir esse fato, é recomendado substituir o volume de cimento portland por adição mineral fato que aumenta a relação portlandita/adição assim como o volume de água na mistura pode ser reduzido para atingir a consistência da argamassa e atender os requisitos normativos.

Figura 13 - Área específica (Blaine) da gipsita, resíduo de caulim e amostra calcinadas



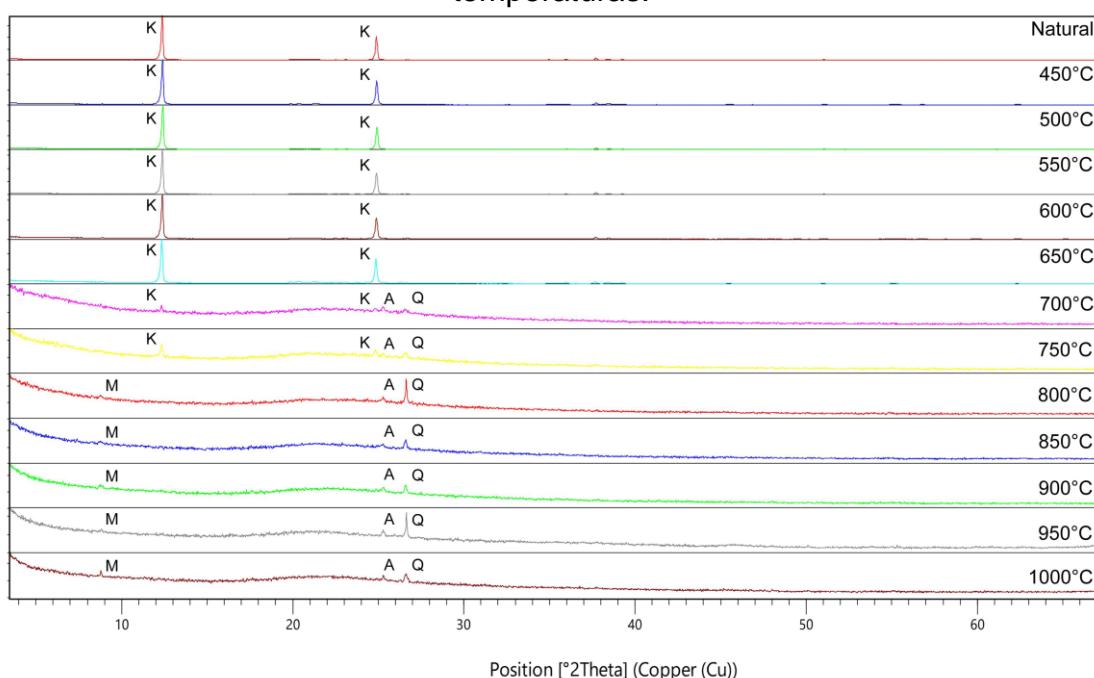
Fonte: Autor (2024)

3.4.2 Caracterização mineralógica

Os resultados mineralógicos do resíduo de caulim in natura e das amostras calcinadas, realizadas por difração de raios-X, são mostrados na Figura 14. O

resíduo mostra estar constituída por caulinita, em grande proporção. Essa fase é estável entre 450 a 650°C, pois permanecem os picos da caulinita. Entre 700 a 750°C ocorre a desestruturação cristalina da caulinita, cujos picos diminuem ate formar uma fase amorfã (forma de lombada), que corresponde à fase metacaulim. Nestas temperaturas são observados que o resíduo também está constituído por quartzo e anatasio, porem em menor proporção. A partir de 800°C são observados essa fase amorfã, quartzo, anatasio, bem como muscovita, sendo estas últimas três fases, os acessórios do caulim.

Figura 14 - Difratogramas de raios-X dos RC in natura e calcinadas em diferentes temperaturas.



Fonte: Autor (2024)

3.4.3 Caracterização química

A composição química do resíduo de caulim e as amostras calcinadas, e mostrada na Tabela 6, com elevados teores dos elementos maioritários Al_2O_3 :42% - 44% e SiO_2 : 52%-54%, e óxidos de Mg, P, S, K, Ti e Fe, menores a 1,5%. A quantidade dos óxidos de Al e Si, são da caulinita em grande proporção, como indicado nas análises por difração de raios-X.

Tabela 6 - Composição química do RC e as amostras calcinadas entre 450 a 1000°C

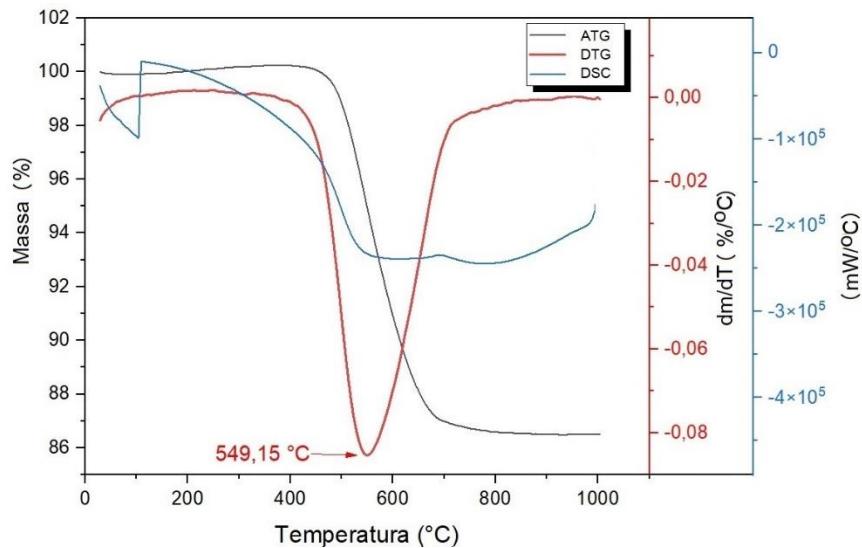
Amostra	MgO (%)	Al ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ (%)	P ₂ O ₅ (%)	SO ₃ (%)	K ₂ O (%)	TiO ₂ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)
RC – in	0,74	35,97	46,73	0,14	0,33	0,15	0,99	0,25
RC - 450°C	0,94	42,14	54,14	0,16	0,38	-	1,12	1,12
RC - 500°C	0,75	41,97	54,30	0,13	0,35	0,15	1,14	1,21
RC - 550°C	0,78	42,04	54,12	0,18	0,38	0,15	1,14	1,20
RC - 600°C	0,72	42,25	54,03	0,15	0,32	0,14	1,17	1,24
RC - 650°C	0,89	42,32	54,23	0,15	0,25	0,17	0,89	1,09
RC - 700°C	0,83	43,03	53,71	0,14	0,12	0,12	0,95	1,10
RC - 750°C	1,39	43,41	52,93	0,15	0,10	0,12	0,86	1,05
RC - 800°C	0,95	43,42	53,62	0,10	-	0,14	0,80	0,99
RC - 850°C	0,79	43,57	53,65	0,09	-	0,15	0,77	0,98
RC - 900°C	0,73	43,15	53,72	0,16	0,08	0,13	1,17	1,17
RC - 950°C	0,97	44,62	51,70	0,11	-	0,07	1,19	1,34
RC - 1000°C	0,76	43,17	53,41	0,15	0,07	0,16	1,14	1,15

Fonte: Autor (2024)

3.4.4 Caracterização térmica

O comportamento térmico do resíduo de caulin foi investigado por análises Termogravimétrica e Calorimetria Exploratoria Diferencial TG/DSC (Figura 15) e comparado por difração de raios-X (Figura 14). A curva TG do resíduo mostra uma perda em massa inicial de 1% entre 60°C-100°C, assumindo que corresponde a água incorporada na amostra argilosa. Uma segunda perda em massa de 12% ocorre de 100 a 1000°C típica de amostras que contêm argilominerais tipo caulinita, identificado por difração de raios-X (Figura 14). Em relação a porcentagens de perdas, notou-se uma perda de 13% de massa total. Um pico endotérmico bem definido, indicado pela curva de DSC (Figura 15) é observado e está associado à desidroxilação da caulinita formando a fase metaestável metacaulinita, a mesma inicia em 450 e finaliza em 750°C, com um máximo em 550°C (curva DTG, Figura 15). Este, fato foi também observado por difração de raios-X.

Figura 15 - Resultados das análises Termogravimétrica e Calorimetria Exploratória Diferencial TG/DSC do resíduo de caulim.

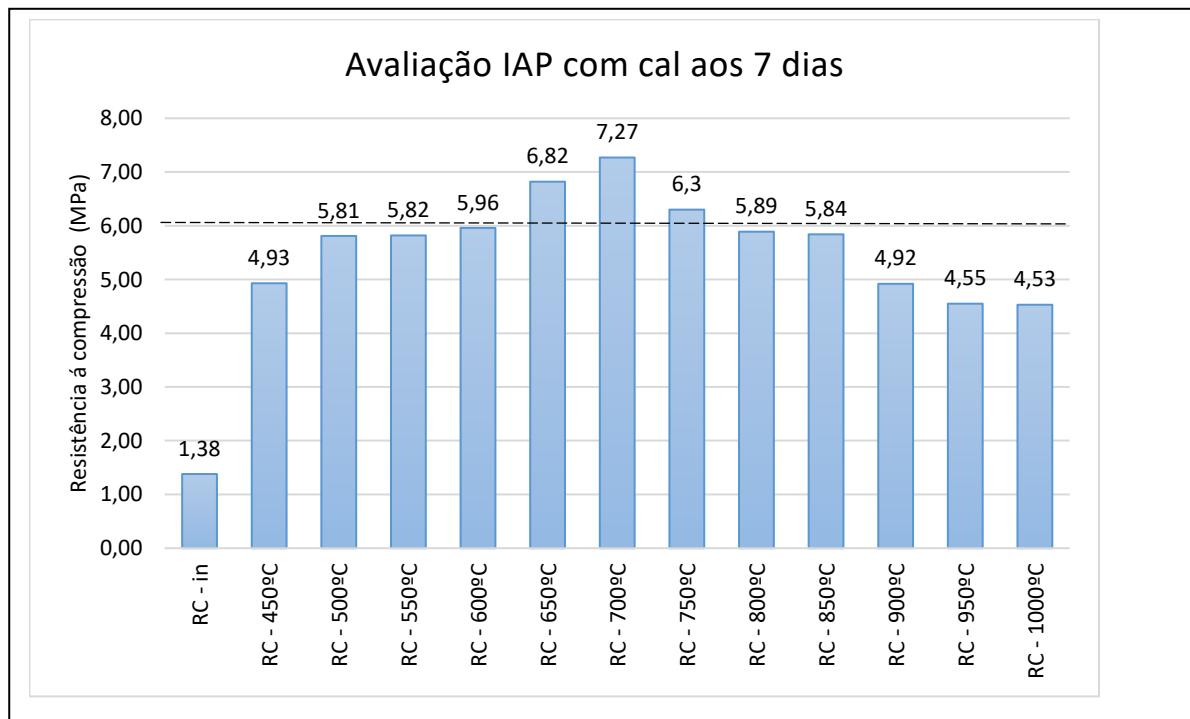


Fonte: Autor (2024)

3.4.5 Ensaios mecânicos

O índice de atividade pozolânica (IAP) com hidróxido de cálcio das resistências à compressão normal aos 7 dias de idade do RC tanto *in natura* quanto nas temperaturas de calcinação é mostrado na Figura 16. Esses resultados mostram que o IAP do resíduo *in natura* (1,4MPa) não satisfaz o valor mínimo de resistência de 6MPa com a cal em comparação com os limites normativos da NBR 12653 (ABNT, 2014). As amostras calcinadas RC500, RC550, RC600, RC800 e RC850°C mostram IAP's muito próximos do valor de 6MPa, porém somente as amostras RC650, RC700 e RC750°C mostram valores de IAP acima de 6MPa, satisfazendo as condicionantes de pozolana, sendo que o melhor resultado é verificado na amostra RC700°C, superando o limite normativo em 21,3%. Esse fato é devido que nessas temperaturas ocorrem fases amorfas tipo metacaulim que favorecem maiores reatividades do material e consequentemente, resistências mecânicas ao compósito, assim apresentando potencial para ser utilizado com material pozolânica em cimento Portland. As demais amostras não apresentaram resultados satisfatórios, pois verifica-se que com o aumento da temperatura a partir de 700°C, o potencial pozolânico do material diminui.

Figura 16 - Resultados dos índices de atividade pozolânica (IAP) com hidróxido de cálcio para rejeito de caulim in natura e amostras calcinadas.

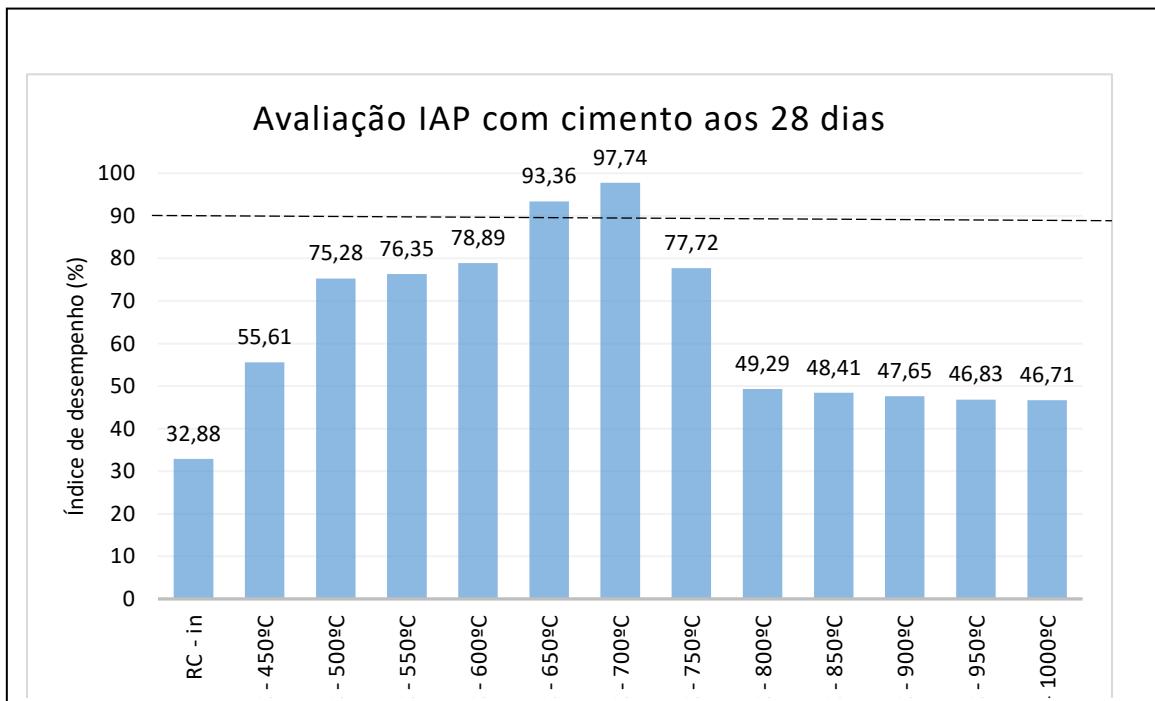


Fonte: Autor (2024)

Os resultados de desempenho dos índices de atividade pozolânica (IAP) com cimento aos 28 dias de idade do RC tanto *in natura* quanto nas temperaturas de calcinação é mostrado na Figura 17. Esses resultados, mostram que o IAP do resíduo *in natura* (32,88%) não satisfaz o valor mínimo de 90% com a cal em comparação com os limites normativos da NBR 12653 (ABNT, 2014), fato esse, proveniente da ausência de reatividade do RC *in natura*, o qual não produz ganho de resistência à argamassa. Por outro lado, das amostras calcinadas RC500, RC550, RC600, e RC750°C, (33% do total) apresentam desempenho acima de 75% porém abaixo do limite mínimo de 90% exigido, no entanto as amostras RC650 e RC700°C apresentam desempenho superior a 90% (93,36% e 97,74%) respectivamente, atendendo portanto, os requisitos mínimos exigidos pela norma e satisfazendo as condicionantes de pozolana, sendo que o melhor resultado está relacionado a RC700°C corroborando com o resultado encontrado no IAP com cal. Nessas temperaturas, como visto no IAP com cal aos 7 dias, ocorrem fases amorfas tipo metacaulim que quando em contato com mistura de cimento e água, reagem produzindo características cimentícias e ganho de resistência mecânica no

compósito.

Figura 17 - Resultados dos índices de atividade pozolânica (IAP) com cimento para rejeito de caulim *in natura* e amostras calcinadas



Fonte: Autor (2024)

3.5 CONCLUSÃO

O resíduo de caulim está constituído por caulinita predominante, associado à mica, quartzo e anatâsio. No resíduo a composição química maioritária corresponde a SiO_2 e Al_2O_3 , perto de 98%. Granulometricamente o resíduo é tipicamente argiloso. Termodinamicamente o resíduo mostra variação em massa em 13% atribuído à presença de caulinita na amostra argilosa, que por sua vez se desestrutura entre 500 a 750°C, formando metacaulinita.

A composição química do RC *in natura* e as amostras calcinadas apresenta elevados teores dos elementos maioritários Al_2O_3 : 42% - 44% e SiO_2 : 52%-54%, e óxidos de Mg, P, S, K, Ti e Fe, menores a 1,5%. A quantidade dos óxidos de Al e Si, são da caulinita em grande proporção, como indicado nas análises por difração de raios-X, a mineralogia e química do resíduo de caulim, ocorrendo variações mineralógicas com aumento da temperatura de calcinação, produzindo metacalunita. Granulometricamente os tamanhos de grão são bem menores que o rejeito de caulim *in natura*.

Quanto a caracterização química das amostras por meio da fluorescência de raios-X observa-se que os principais óxidos estão de acordo com os padrões exigidos para todas as amostras calcinadas ou *in natura*. A soma do SiO₂, Al₂O₃ e Fe₂O₃ superam os requisitos exigidos pela NBR 12653 (ABNT:2014) que é ≥70, sendo que para a amostra RC700°C, considerado a mistura que apresentou o melhor desempenho de IAP tanto com cal quanto com cimento a somatória desses elemtos atingiu um valor de 97,84%, superando os requisitos normativos em 39,77%.

Quanto aos ensaios físicos, referente a massa específica, área específica e granulometria das amostras observa-se uma relação próxima dos parâmetros inerentes ao cimento portland e dentro dos requisitos exigidos para uso como pozolana na produção de cimento.

Os índices de atividade pozolânica obtidos por meio dos ensaios de resistência a compressão com hidróxido de cálcio aos 7 dias e cimento aos 28 dias das amostras RC650 e RC700°C superam as resistências mínimas estabelecida pela NBR 12653 (ABNT, 2014) , sendo que para ambos os ensaios a mistura RC700°C apresenta um resultado de 21,3% acima do estabelecido pela referida norma, resultados esses que indicam a utilização desse RC como pozolana na produção de cimento Portland.

Os ensaios mecânicos, físico e químicos mostram que a pozolaneicidade do resíduo de caulim está diretamente relacionada à calcinação do material entre as temperaturas de 500 a 800°C, por apresentarem melhores resistências mecânica nessa faixa de temperatura, devido à elevada atividade pozolânica, fato que se confirma devido a resultado de outros trabalhos publicados com material semelhante.

Quanto ao aproveitamento do rejeito de caulim da região amazônica como componente na produção de cimento Portland, busca-se uma considerada mitigação dos impactos ambientais causadas tanto pelas indústrias de extração de rocha caulinítica quanto pela cimentícia, tendo em vista que no beneficiamento do caulim, o resíduo gerado no processo de beneficiamento é depositado em grandes bacias de decantação, sem ainda destino final em larga escala, podendo causar danos ambientais. Por outro lado, a substituição de parte do clínquer no cimento Portland por pozolana produzido a partir desse rejeito, sugere uma redução do consumo de energia e a redução do volume de emissão CO₂ para a atmosfera,

tendo em vista que a temperatura de calcinação desse rejeito é muito inferior à da produção do clínquer.

Nesta pesquisa, 13 (treze) misturas foram avaliadas, sendo 1 (uma) de material *in natura* e 12 (doze) material calcinado a partir de 450°C até 1000°C em intervalos de 50°C. Como sugestão para trabalhos futuros, pode-se verificar outros intervalos de temperatura entre 600° e 700°C para melhor aferir a temperatura ideal de calcinação e melhor IAP, assim produzir misturas com material submetido a processo de moagem visando aumentar a área específica dos grão do RC.

REFERÊNCIAS

ALMEIDA, K. M., VIDAL, F. W. H., & CASTRO, N. F. Uso sustentável de resíduos de caulin do Seridó na formulação de concreto. **Observatório de la economía Latinoamericana**, n.21, v. 12, p. 23995–24010, 2023

A. P. LEANDRO, E. V. VIERA, L. G. LIMA, T. N. ATAÍDE. **Estudo do resíduo de caulin pegmatítico usado como ingrediente na formulação de cimento**, HOLOS, Ano 33, Vol. 06, p. 224-332, 2017

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 12653: Materiais Pozolânicos. Rio de Janeiro, 2014.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 5752**: Materiais pozolânicos — Determinação do índice de desempenho com cimento Portland aos 28 dias. Rio de Janeiro, 2014

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 6457**: Solos — Preparação de amostras para ensaios de compactação, caracterização e determinação do teor de umidade. Rio de Janeiro, 2016

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 7214**: Areia Normal para Ensaio de Cimento. Rio de Janeiro, 2015.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 16372** Cimento Portland e outros materiais em pó - Determinação da finura pelo método de permeabilidade ao ar (método de Blaine). Rio de Janeiro, 2015

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 16605** Cimento Portland e outros materiais em pó — Determinação da massa específica. Rio de Janeiro, 2017

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 5751** Materiais pozolânicos - Determinação da atividade pozolânica com cal aos sete dias. Rio de Janeiro, 2015.

BAGGER, A.M.T., KUNTHER, W., SIGWARDSEN, N.M., JENSEN, P.E., Screening for key material parameters affecting early-age and mechanical properties of blended cementitious binders with mine tailings, **Case Studies in Construction Materials**, 15, 2021a.

BAGGER, A.M.T., KUNTHER, W., SIGWARDSEN, N.M., JENSEN, P.E., XIAO, B., WEN, Z., MIAO, S., GAO, Q., Utilization of steel slag for cemented tailings backfill: Hydration, strength, pore structure, and cost analysis, **Case Studies in Construction Materials**, 15. 2021b

BARATA, M.S.; ANGÉLICA, R. S. Caracterização dos resíduos cauliníticos das indústrias de mineração de caulim da amazônia como matéria-prima para produção de pozolanas de alta reatividade. **Cerâmica**, v. 58, p. 36-42, 2012.

BARATA, M. S.; DAL MOLIN, D. C. C. Avaliação preliminar do resíduo caulinítico das indústrias de beneficiamento de caulim como matéria-prima na produção de uma metacaulinita altamente reativa. **Ambiente construído**, n.1 v.2, p. 69-78, 2002.

BERGAYA, F.; LAGALY, G. Handbook of Clay Science. Chapter 1—General Introduction: Clays, Clay Minerals, and Clay Science. **Developments in Clay Science**, n. 5, p.1-19, 2013.

COUTO, J. A. S., CARMINATTI, R. L., NUNES, R. R. A., & MOURA, R. C. A. O concreto como material de construção, **Caderno de Graduação-Ciências Exatas e Tecnológicas-UNIT**, n.1, v.3. p. 49-58, 2013.

DIAS, S.L., GUIMARÃES, I.O., FIGUEIREDO, S.S., BEZERRA, I.M.T., FERREIRA, H.C., NEVES, G.A. Influence of firing temperature on the pozzolanic activity of kaolin wastes. **Material Science Forum**, n. 727, p. 675-680, 2012.

FAPESPA. **Boletim da Mineração**. Fundação Amazônia de Amparo a Estudos e Pesquisas, 2023.

HOPPE FILHO, J.; GOBBI, A.; PEREIRA, E.; TANAKA, R.; MEDEIROS, M. Atividade pozolânica de adições minerais para cimento Portland (Parte II): Índice de atividade pozolânica com cimento Portland (IAP), difração de raios-X (DRX) e termogravimetria (TG/DtG), **Matéria**, n.22, v.3 2017.

KOTOVA, O.B.; USTYUGOV, V.A.; SUN, S.; PONARYADOV, A.V. Mullite production: phase transformations of kaolinite, **Thermodynamics of the process Journal of Mining Institute**, n. 254, p.129-135, 2022.

LEITE, J.Y.P.; SOUZA, L.L. Comportamento do rejeito de Caulim em concentrador centrífugo. In: **II SIMPÓSIO DE MINERAIS INDUSTRIAS DONORDESTE**, 2, 2010, Campina Grande. Anais do II Simpósio de Minerais Industriais do Nordeste. Rio de Janeiro: Cetem, 2010. p. 83-90.

LUZ, A. B. et al. **Caulim**. In: LUZ, A. B.; LINZ, F. A. F. (Eds). **Rochas & Minerais Industriais - Uso e Atribuições**. 1 ed. Rio de Janeiro, RJ, Brasil: Centro de Tecnologia Mineral, p. 231-262, 2005.

MAIA, A.A.B, SALDANHA, E.; ANGÉLICA, R.S.; SOUZA, C.A.G.; NEVES, R.F. Utilização de rejeito de caulim da Amazônia na síntese da zeólita A. **Cerâmica**, n.327, v. 53, p. 319-324, 2007.

PICANÇO, M.S. **Arenito zeolítico com propriedades pozolânicas adicionadas ao cimento portland.** Tese (Doutorado em Geoquímica e Petrologia) – Instituto de Geociências, Programa de PósGraduação em Geologia e Geoquímica-Universidade Federal do Pará, Belém, PA, 2011.

REZENDE, M. L. S. **Resíduo de caulim primário como material pozolânico em concreto seco: propriedades físico-mecânicas e durabilidade.** 2013. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola) – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande-PB, 2013.

SANTOS, S. **Produção e Avaliação do uso de pozolana com baixo teor de carbono obtida da cinza de casca de arroz residual para concreto de alto desempenho.** Tese (Doutorado). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 267p, 2006.

SILVA, G. V. DA.; BORGES, S. P. T.; BARAÑANO, A. G. **Propriedades físicas, químicas e mecânicas dos cimentos tipo CPI e CPV obtidos com diferentes proporções com fíler de calcário.** In: Research, Society and Development, v. 10, nº 13, ISSN 2525-3409, 2021, DOI: <http://dx.doi.org/10.33448/rsd-v10i13.21272>.

SINMINERAL. **Boletim Indústria Mineral do Pará.** Sindicato das Indústrias Minerais do Estado do Pará, 2022. TIRONI, A.; TREZZA, M. A.; IRASSAR, E. F.; SCIAN, A. N. Thermal treatment of kaolin: effect on the pozzolanic activity. **Procedia Materials Science**, v. 1, p. 343-350, 2012.

TIRONI, A.; TREZZA, M. A.; IRASSAR, E. F.; SCIAN, A. N. Thermal treatment of kaolin: effect on the pozzolanic activity. **Procedia Materials Science**, v. 1, p. 343-350, 2012.

TRUCKENBRODT, W. **Argilominerais nas Geociências.** 1^a ed. São Paulo: Sociedade Brasileira de Geologia, 2019

4 ARTIGO 2 - ORDENAÇÃO ESTRUTURAL E TRANSFORMAÇÃO TÉRMICA DE RESÍDUOS DE CAULIM DA BACIA AMAZÔNICA: IMPLICAÇÕES PARA A REATIVIDADE POZOLÂNICA

STRUCTURAL ORDERING AND THERMAL TRANSFORMATION OF KAOLIN WASTE FROM THE AMAZON BASIN: IMPLICATIONS FOR POZZOLANIC REACTIVITY

RESUMO

O grupo caulim é um dos componentes mais proeminentes da indústria, sendo composto fundamentalmente por caulinita. Devido à ampla aplicação prática da caulinita, sua composição, estrutura e propriedades têm se tornado foco de estudos utilizando diferentes métodos modernos. Assim, este estudo se concentra nos rejeitos de caulim gerados por uma indústria mineral no estado do Pará, Brasil. Esses rejeitos são predominantemente compostos por caulinita lamelar, apresentando cristalinidade mediana (índice AGFI de 0,951) e composição química de SiO₂: 46,73% e Al₂O₃: 35,97%, com impurezas mínimas. Observou-se que, no rejeito de caulim, a caulinita se transforma em metacaulinita a 549,15°C, com entalpia de -18,61 J/g. A 900°C, a caulinita é estável, formando fases cristalinas secundárias. A caracterização tecnológica abrangente confirma o alto potencial deste resíduo de caulim como precursor de materiais pozolânicos. Quando calcinado a 700 °C, o material apresentou um índice de atividade pozolânica (IAP) acima do exigido pela norma, demonstrando sua viabilidade técnica para uso como material cimentício suplementar.

Palavras-chave: Caracterização; Análise Térmica; Cimento.

ABSTRACT

The kaolin group is one of the most prominent components in the industry, fundamentally composed of kaolinite. Due to the wide practical application of kaolinite, its composition, structure, and properties have become the focus of studies using different modern methods. Thus, this study focuses on the kaolin wastes generated by a mineral industry in the state of Pará, Brazil. These wastes are predominantly composed of lamellar kaolinite, exhibiting a median crystallinity (AGFI index of 0.951) and a chemical composition of SiO₂: 46.73% and Al₂O₃: 35.97%, with minimal impurities. It was observed that, in the kaolin waste, kaolinite transforms into metakaolinite at 549.15°C, with an enthalpy of -18.61 J/g. At 900°C, kaolinite is stable, forming secondary crystalline phases. Comprehensive technological characterization confirms the high potential of this kaolin waste as a precursor for pozzolanic materials. When calcined at 700°C, the material exhibited a pozzolanic activity index (PAI) above the standard requirement, demonstrating its technical feasibility for use as a supplementary cementitious material.

Keywords. Characterization; Thermal Analysis; Cement.

4.1 INTRODUÇÃO

O caulim é um material de considerável importância industrial, amplamente empregado na fabricação de cerâmica, cimento, papel e vários outros produtos devido às suas propriedades químicas e físicas favoráveis^{1,2}. O principal componente mineralógico do caulim, a caulinita, exibe estabilidade térmica distinta e características estruturais em camadas, que conferem adequação para aplicações que variam de cerâmicas a materiais pozolânicos usados na construção^{3,4}. Especificamente, a reatividade pozolânica da caulinita está intimamente ligada à sua cristalinidade e comportamento térmico, parâmetros que influenciam a transformação em metacaulinita após o aquecimento⁵. No entanto, a extração e o processamento do caulim inevitavelmente geram quantidades significativas de resíduos. O descarte inadequado ou o gerenciamento inadequado desses resíduos podem levar à contaminação ambiental, apresentando desafios como poluição do solo e da água⁶. Assim, a pesquisa atual se concentra cada vez mais na valorização dos resíduos de caulim, explorando sua reutilização como aditivo pozolânico em cimento e concreto para promover práticas industriais sustentáveis⁷.

A caulinita é um filossilicato, constituído por camadas alternadas de sílica e alumina em coordenação tetraédrica e octaédrica, respectivamente. Caulinita é o termo mineralógico para dissilicato de alumínio hidratado, $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$; outros minerais que compõem o caulim incluem quartzo, micas semelhantes à muscovita e rutilo¹. As propriedades termodinâmicas da caulinita, como componente reativo de argilas, são importantes para a compreensão de perturbações químicas e suas transformações, o que implica a obtenção das propriedades termodinâmicas dos membros terminais da caulinita. Embora a série de transformações caulinita-metacaulinita-mulita tenha sido objeto de extensas investigações, alguns problemas fundamentais ainda permanecem sem solução. Em condições ambientais normais, o caulim é bastante estável. É um fato bem conhecido que a caulinita sofre algumas alterações significativas na sua estrutura quando aquecida a temperaturas mais elevadas, entre 650°–900°C, perdendo 14% da sua massa em hidroxilação ligados. Este tratamento térmico, ou calcinação entre 500° e 600°C, quebra a estrutura da caulinita de tal forma que as camadas de alumina e sílica se enrugam e perdem sua ordem de longo alcance. Resultando dessa desidroxilação

e desordem, o metacaulim é uma fase de transição altamente reativa, um material amorfó com reatividade pozolânica e hidráulica latente, adequado para uso em aplicações de cimentação⁸. Ao aquecer ainda mais até cerca de 980°C, o metacaulim se transforma em uma ou mais fases cristalinas, o que é um ponto de disputa entre diferentes pesquisadores^{9,10,11,12}. Portanto, é importante fornecer as propriedades termodinâmicas dos membros finais que podem se formar, de acordo com as condições físico-químicas¹³.

O desenvolvimento de propriedades pozolânicas em caulim queimado depende da natureza e abundância de minerais de argila na matéria-prima. A temperatura ideal de calcinação do caulim para produzir metacaulim ainda é diferente de um autor para outro^{11,13}, as temperaturas de calcinação ainda dependem dos períodos de aquecimento¹⁴. As temperaturas entre 700–800°C são consideradas como as que proporcionam a melhor ativação térmica e acredita-se que uma temperatura de calcinação superior a 850°C causa a cristalização do metacaulim com uma subsequente diminuição na reatividade. O uso de pozolanas artificiais como adição ao cimento Portland reduz as emissões de CO₂ na atmosfera devido às menores temperaturas de calcinação quando comparado à obtenção de clínquer na produção de cimento convencional. Na presença de água, as pozolanas reagem quimicamente com [Ca(OH)₂], produzindo uma quantidade adicional de carbonato de cálcio hidratado (C-S-H), que, no estado endurecido, fornece melhor resistência mecânica e durabilidade ao composto, porosidade e permeabilidade reduzidas; maior resistência a sulfatos; aumento da resistência à difusividade dos íons cloreto; mitigação da reação álcali-agregado; redução da ocorrência de eflorescências; aumento da resistividade elétrica. Além do cimento Portland, a ABNT NBR 12653¹⁵ estabelece os requisitos químicos e físicos para as três classes de materiais pozolânicos: naturais, cinzas e escórias.

Devido à ampla aplicação prática da caulinata, sua composição, estrutura e propriedades tornaram-se foco de estudos por diferentes métodos modernos. Assim, este estudo se concentra nos resíduos de caulim gerados por uma indústria mineral no estado do Pará. Esses resíduos, caracterizados por alto teor de caulinata e impurezas mínimas, representam um recurso subutilizado com significativo potencial para aplicações industriais. Utilizando técnicas avançadas de caracterização, este trabalho visa avaliar o comportamento termodinâmico e as

propriedades microestruturais desses resíduos, fornecendo insights sobre sua transformação em materiais de valor agregado.

4.2 EXPERIMENTAL

4.2.1. Matérias-Primas

O caúlim da região do Capim, na Bacia Amazônica, é de origem sedimentar, características comuns dos depósitos dessa área. O minério é extraído em Ipixuna do Pará e beneficiado em Barcarena, no estado do Pará, Brasil, pela empresa Imerys (Figura 18), onde são produzidos diversos produtos à base de caúlim, incluindo rejeitos de caúlim. A primeira etapa do processo de beneficiamento é a desareamento, realizada diretamente na mina de Ipixuna por meio de dispersão, hidrociclonagem e centrifugação. Após esse tratamento inicial, o minério é transportado por um mineroduto de 158 km de extensão de Ipixuna até Barcarena, onde está localizada a planta de beneficiamento industrial. Na unidade da Imerys, são realizadas as etapas adicionais de beneficiamento, incluindo separação magnética, branqueamento químico, filtração, redispersão e secagem¹⁶. Essas operações visam remover as impurezas associadas ao minério bruto. O rejeito de caúlim utilizado neste estudo foi obtido das lagoas de sedimentação de uma usina de beneficiamento de caúlim em Barcarena, e a amostra foi identificada como um rejeito rico em caulinita, contendo impurezas em níveis abaixo de 3%. Este tipo de rejeito tem sido extensivamente estudado para aplicações em materiais pozolânicos devido à sua alta pureza e transformações térmicas características.

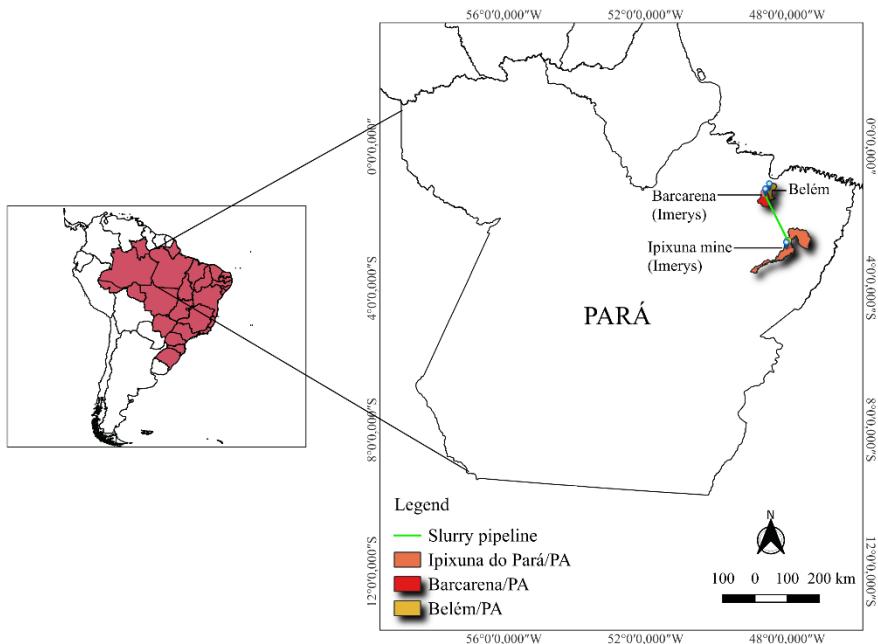


Figura 18 - Localização da mina de Irixuna e da planta de beneficiamento da Imerys em Barcarena

4.2.2 Métodos

4.2.2.1 Preparação

As amostras de resíduo de caúlum foram secas a 110°C em estufa. Posteriormente, foram desagregadas em gral de porcelana e peneiradas para obtenção de uma fração granulométrica menor que 325 mesh. Alíquotas desse material foram submetidas a análises químicas, físicas, térmicas e mecânicas.

4.2.2.2. Análise química

A composição química do resíduo de caúlum foi realizada em um espectrômetro de fluorescência de raios X (XRF) Bruker S2 Ranger com tubo de Pd operado a 60 kV. As análises foram realizadas em pelotas prensadas preparadas com razão ligante-amostra de 1:3, utilizando WAX. Ensaios de perda por ignição (LOI) também foram realizados

4.2.2.3. Análise mineralógica

A composição mineralógica do resíduo de caúlum foi determinada por difração de raios X (DRX), utilizando um difratômetro Empyrean/PANalytical equipado com

uma fonte de radiação de Co ($K\alpha 1 = 1,78901 \text{ \AA}$, convertido para Cu $K\alpha 1$), operando a 1,8 kW. As condições de análise foram as seguintes: 40 kV e 40 mA; goniômetro $\theta-\theta$; faixa de varredura de 5° a 70° (2θ); foco linear; filtro FeK β ; fendas Soller de 0,04 rad; fenda divergente de $1/4^\circ$ e fenda antiespalhamento de $1/2^\circ$; máscara de 10 mm; passo de $0,026^\circ$ (2θ); 1 revolução por varredura; e um detector PIXcel3D 1x1. O software HighScore Plus foi utilizado para identificar amostras no XRD por comparação com arquivos do Powder Diffraction File (PDF) padrão. As amostras foram preparadas utilizando o método de backloading.

A ordenação estrutural da caulinita foi avaliada utilizando o método empírico proposto por Aparicio et al.³. O Índice de Aparicio-Galán-Ferrell (AGFI) é um parâmetro robusto, pois é menos influenciado pela presença de minerais associados e fases amorfas. O AGFI³ é derivado das reflexões de O2I e 11I após a deconvolução individual de picos sobrepostos dentro da banda de difração complexa, minimizando efetivamente potenciais interferências. Neste estudo, os valores de AGFI foram obtidos pela deconvolução dos picos característicos da caulinita na faixa de 2θ de 19° a 22° , empregando um modelo de ajuste Lorentziano.

4.2.2.4. Análise térmica

Para estudar as variações térmicas do resíduo de caulin quando submetido a altas temperaturas, foi realizada análise termogravimétrica (AGT) para determinar a perda de massa e calorimetria exploratória diferencial (DSC) para determinar o comportamento térmico. Foi utilizado um analisador térmico simultâneo (TG/DSC), modelo TA Instruments Q500. Aproximadamente 30 mg da amostra em pó foram submetidos a uma rampa de temperatura de 25 a 1000°C a uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, sob um fluxo de nitrogênio (N_2 5,0) de 70 mL/min, utilizando um cadiño de Pt/Rh em um forno cilíndrico vertical de SiC. Este método facilitou a identificação de eventos térmicos críticos, incluindo perda de umidade, desidroxilação e transformações de fase. Estudos termodinâmicos utilizando os resultados desta análise foram conduzidos.

4.2.2.5 Ensaio morfológico

As análises morfológicas do resíduo de caulin foram realizadas por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) acoplada a um Sistema de Dispersão

de Energia (EDS), modelo VEGA 3 LMU da TESCAN. Para o preparo das amostras, os corpos de prova, previamente secos, foram colocados em um dessecador. Quantidades mínimas da amostra foram montadas em um stub e, em seguida, revestidas com ouro.

4.2.2.6. Aplicação experimental de metacaulim como pozolana

O resíduo de caulim foi seco a 105 °C por um período de 24 h, de acordo com a norma 17. Após a secagem, foi triturado em moinho de jarras por 15 minutos. Em seguida, foi realizado tratamento térmico em temperaturas determinadas por análise térmica (700 °C) com tempo de 2 h, utilizando um cadinho de porcelana com capacidade para 150 g. Este tratamento permitiu avaliar a melhor mistura para utilização como pozolana. Após a calcinação, o peneiramento foi realizado utilizando uma peneira granulométrica de 8x2", malha 325, abertura de 0,045 mm.

Para comprovar a viabilidade de um material como adição pozolânica ao cimento Portland, existem requisitos mínimos a serem atendidos por meio de ensaios de resistência à compressão. Neste estudo, corpos de prova cilíndricos de argamassa de 50 mm x 100 mm foram produzidos para avaliar a reatividade do resíduo de caulim e sua capacidade de interagir quimicamente com hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2). Com o objetivo de determinar a atividade pozolânica com cal após sete dias¹⁸, bem como o índice de desempenho com cimento Portland aos 28 dias¹⁹ que deve ser igual ou superior a 6,0Mpa e 90% em relação à testemunha, respectivamente¹⁵. Esses ensaios são essenciais para verificar a viabilidade do resíduo de caulim como material cimentício. O PAI foi determinado utilizando a equação 1, seguindo a norma¹⁹.

$$\text{IAP \%} = \frac{\text{Amostra com resíduo de caulim}}{\text{Argamassa de referência}} \times 100 \quad (1)$$

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.3.1 Caracterização tecnológica do resíduo de caulim

4.3.1.1 Composição química

Os resultados da análise de fluorescência de raios X (FRX) demonstraram que o resíduo de caulin possui uma composição química de alta pureza, um atributo essencial para sua utilização em processos industriais. O resíduo contém concentrações médias de SiO_2 (46,7%) e Al_2O_3 (35,9%) (Tabela 7), que estão intimamente alinhadas com a composição teórica da caulinita pura (46,54% SiO_2 e 39,50% Al_2O_3). Esses resultados destacam a predominância de aluminossilicatos no material, o que é essencial para seu papel como precursor em materiais pozolânicos. Resultados semelhantes foram relatados por Maia e Angélica²⁰, que analisaram resíduos de caulin contendo composições de SiO_2 e Al_2O_3 de 46,5% e 36,0%, respectivamente, demonstrando a consistência dos resíduos cauliníticos da Bacia Amazônica em termos de pureza e composição. Da mesma forma, Paiva et al.²¹ confirmaram resíduos de caulin de alta pureza com níveis de impurezas abaixo de 3%, reforçando ainda mais a adequação desses materiais para aplicações industriais.

Outros componentes no resíduo de caulin representam menos de 3% da composição total e são compostos principalmente por Fe_2O_3 (1,2%), MgO (0,7%), TiO_2 (0,9%) e traços de K_2O (0,1%), P_2O_5 (0,1%) e SO_3 (0,3%). Esses são resultados consistentes com perfis semelhantes em resíduos de caulin de outras regiões, incluindo Fe_2O_3 como predominante²². A perda por ignição (LOI) foi determinada em 13,7%, o que é característico de materiais ricos em caulinita e corresponde à remoção de água estrutural durante o processo de calcinação²³.

Tabela 7. Composição química do resíduo de caulin (RC)

Amostra KW (%)	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	K_2O	TiO_2	P_2O_5	SO_3	LOI	Total
	46.7	35.9	1.2	0.7	0.1	0.9	0.1	0.3	13.7	100

4.3.1.2 Caracterização Mineralógica

A análise do padrão de difração de raios X (DRX) da amostra de rejeito de caulin revelou picos característicos da fase mineral predominante de caulinita e, em menor grau, de muscovita e quartzo (Figura 19). Os picos mais intensos, localizados em $2\theta = 12^\circ$ e na faixa de 20° a 25° , confirmam a predominância de caulinita na composição mineralógica^{22,24}. A muscovita foi identificada por um pico

de menor intensidade em $2\theta \approx 10^\circ$, enquanto o quartzo foi detectado em $2\theta \approx 26^\circ$, evidenciando a ocorrência de impurezas comuns em rejeitos de caulim^{11,23,25}. A presença de muscovita e quartzo como impurezas é consistente com outros estudos de caracterização mineralógica de argilas²⁴. Em argilas calcinadas, como as estudadas por Stefanini et al.²⁵, a identificação precisa das fases cristalinas por DRX é crucial para a compreensão do comportamento do material em aplicações como cimentos ativados por ácalis.

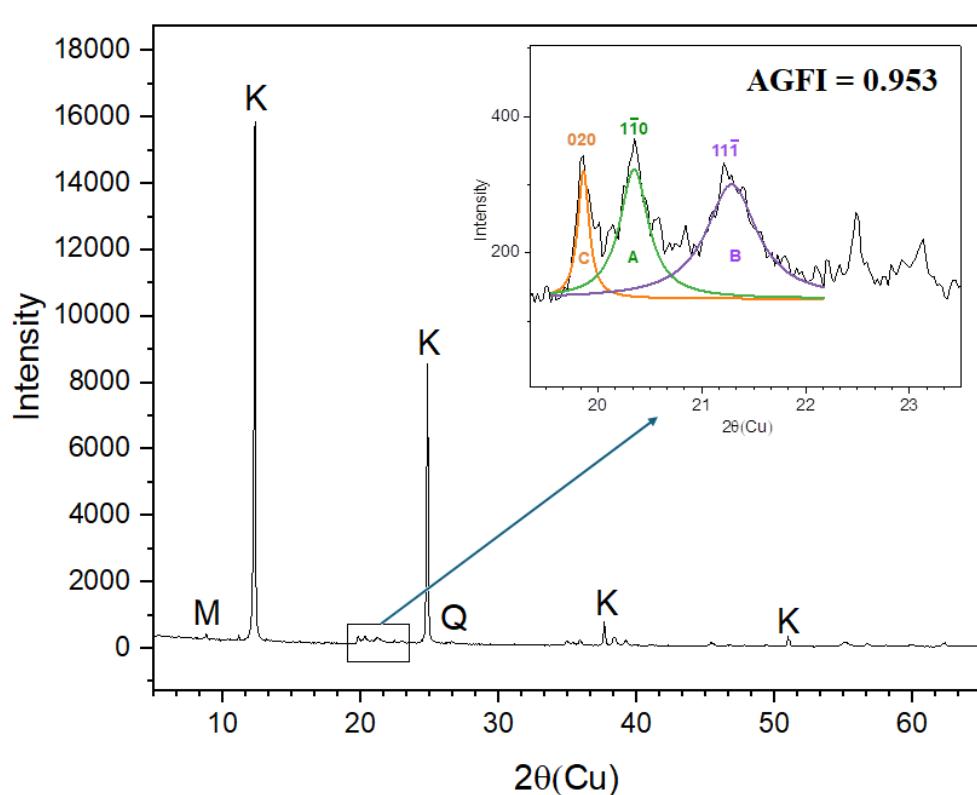


Figura 19. Padrão de difração de raios X do resíduo de caulim e análise de quantificação AGFI para a cristalinidade da caulinita. (M:Muscovita; K:Caulinita; Q:Quartzo).

A ordenação estrutural da caulinita, determinada usando o Índice de Aparicio-Galán-Ferrell (AGFI), produziu um valor de 0,953, conforme mostrado na Figura 2. Este valor indica cristalinidade intermediária, de acordo com critérios estabelecidos que classificam valores de AGFI entre 0,90 e 1,25 como representativos de ordem estrutural moderada⁴. Drits e Sakharov⁴, bem como Sakharov et al.²⁶ enfatizam que a interpretação dos índices de cristalinidade deve ser abordada com cautela, recomendando a comparação com padrões de difração de raios-X modelados

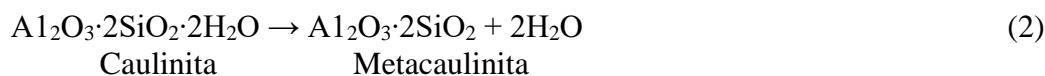
devido à heterogeneidade estrutural inerente das caulinitas naturais. Consequentemente, a amostra RC contém caulinita parcialmente ordenada, que permanece adequada para várias aplicações industriais, apesar da presença de alguns defeitos cristalinos. No entanto, tal desordem estrutural não prejudica significativamente o desempenho do material para uso prático.

4.3.1.3. Análise Térmica

Os resultados da análise térmica por termogravimetria (TG/DTG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC), apresentados na Figura 3, destacam características típicas da transformação térmica da caulinita, enfatizando eventos de relevância para aplicações industriais, especialmente na produção de materiais pozolânicos.

a) Perda de massa inicial de aproximadamente 0,2% foi observada na faixa de temperatura de 65°C a 100°C. Esse comportamento está associado à eliminação de água adsorvida na superfície²¹, que apresentou perdas semelhantes em rejeitos de caulin de alta pureza.

b) Transformação de caulinita em metacaulinita. O gráfico DTG mostra um pico principal a 549,15°C, indicando a desidroxilação da caulinita, com perda de massa de 13,61%, consistente com os valores teóricos esperados de 13,96% para caulinita pura. Este evento é acompanhado por um pico endotérmico observado na curva DSC, com entalpia de transformação de -18,61 J/g, caracterizando a formação de metacaulinita. O processo de formação em fase sólida de metacaulinita a partir de caulinita, com base nos dados de análise de fase por raios-X e análise térmica das Figuras 19 e 20, respectivamente, e com base em dados experimentais, o processo termodinâmico de conversão de caulinita pode ser representado pela seguinte reação teórica (2)¹²:



Certamente, as reações apresentadas são reações puras^{12,27}, mas existem outras impurezas com composição de óxidos de ferro, magnésio, titânio e potássio (Tabela 7), que podem influenciar a formação da metacaulinita¹¹.

c) Na faixa acima de 900°C, as curvas TG e DTG apresentam estabilização, sugerindo a formação de fases cristalinas secundárias, como a mulita, essencial para aplicações em cimentos e materiais refratários²⁰.

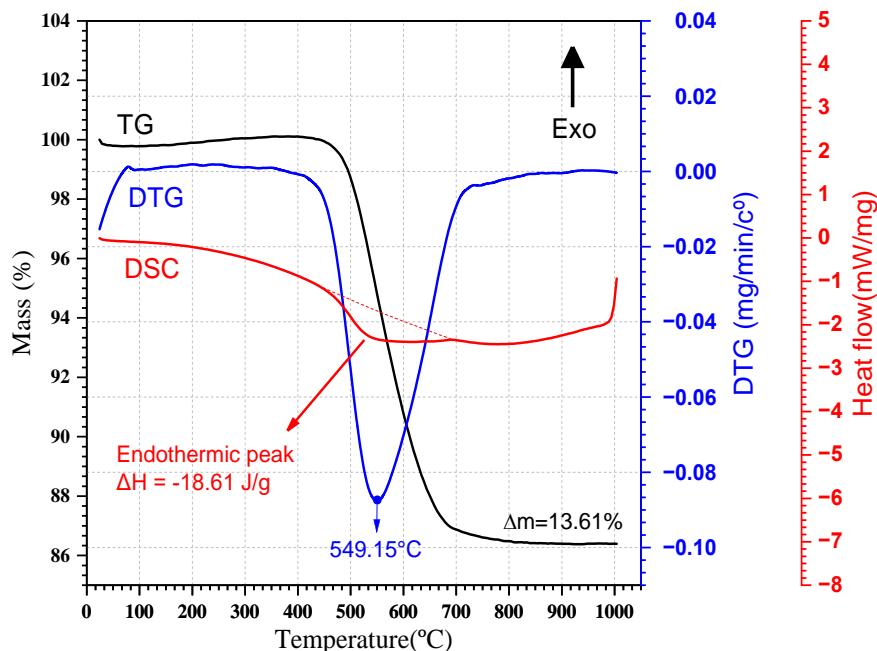


Figura 20. Análise térmica de RC

As análises realizadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS), como mostrado na Figura 21, forneceram informações detalhadas sobre a morfologia e composição química do rejeito caulinítico. As imagens de MEV revelaram estruturas típicas de caulinita com placas lamelares bem definidas e organizadas, demonstrando sua alta qualidade estrutural²⁸. Essa morfologia é claramente visível na primeira imagem (Figura 21 a1), onde as lamelas aparecem homogêneas, indicando uma composição mineral predominantemente caulinítica. Por outro lado, na segunda imagem (Figura 21 b1), foi observada a coexistência de placas lamelares com partículas irregulares associadas a impurezas minerais como quartzo e óxidos de ferro. A terceira imagem (Figura 21 c1), por sua vez, destaca uma microestrutura mais desordenada, possivelmente relacionada à interação entre partículas lamelares e minerais acessórios presentes no rejeito.

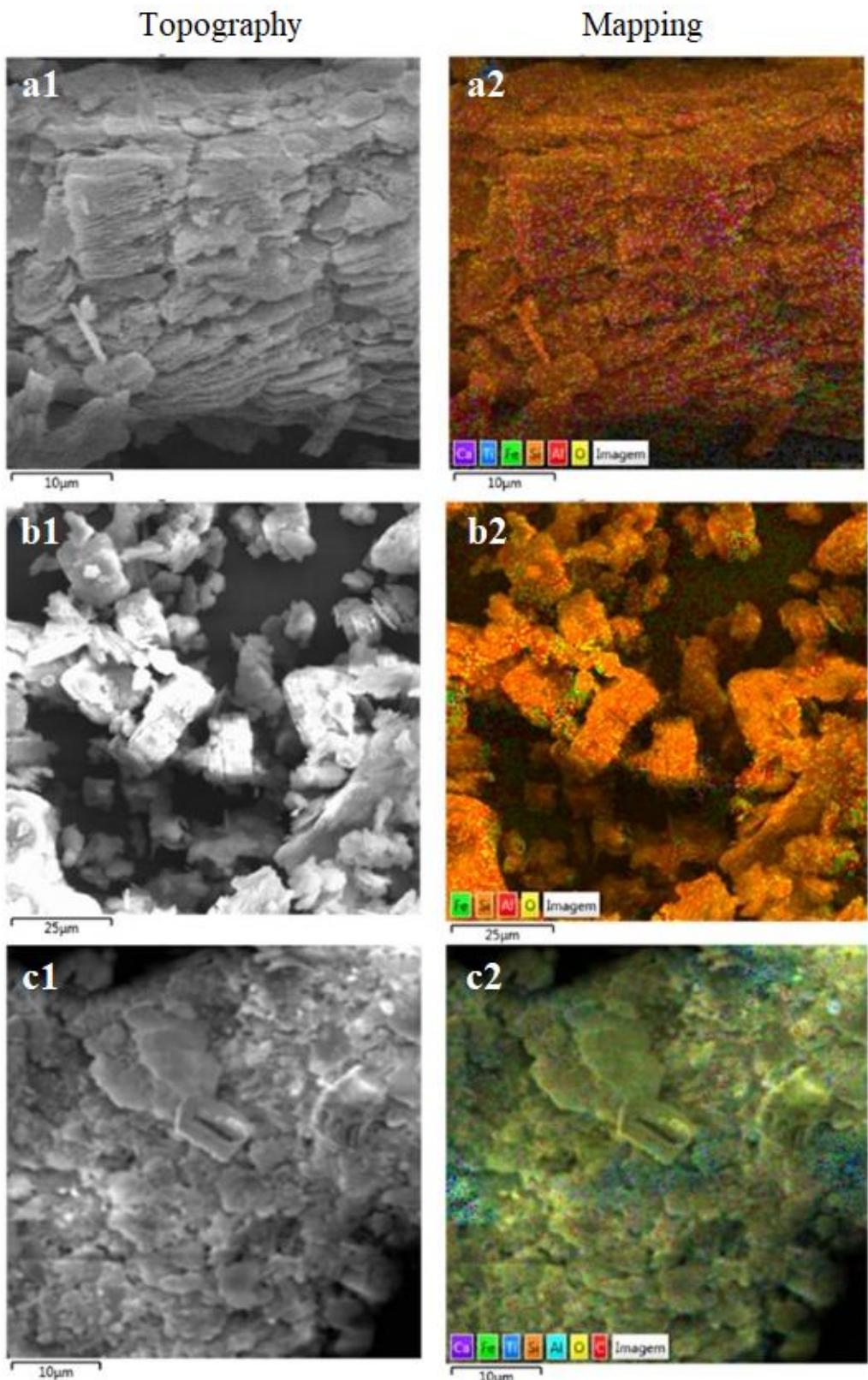


Figura 21. Microestruturas a1), b1), c1) e mapeamento a2), b2), c2) do resíduo caulinítico observado por MEV/EDS

A análise química por meio de mapeamento por EDS demonstra a predominância de alumínio e silício (Figuras 21 a2, b2, c2) em todas as regiões analisadas, confirmando a presença de caulinita como principal fase mineral. Pequenas concentrações de ferro, titânio e cálcio (Figuras 21 a2, c2) foram identificadas, indicando a presença de minerais acessórios, como hematita (Fe_2O_3), goethita (FeOOH), anatase (TiO_2) e fases feldspáticas, não identificadas por DRX, mas comumente encontradas no minério de caulin da região do Capim 5,29, que contribuem para a composição química do rejeito sem comprometer suas principais propriedades.

4.3.2 A metacaulinita como fase pozolânica

A caracterização tecnológica abrangente dos resíduos de caulin revela seu alto potencial como precursor para a produção de material pozolânico. O estudo demonstrou que o resíduo de caulin é composto predominantemente por caulinita com impurezas mínimas, garantindo sua adequação para diversas aplicações industriais. As técnicas de caracterização, como RFX, DRXX e MEV/EDS, confirmaram a alta pureza, cristalinidade e estabilidade estrutural do material sob transformações térmicas. A análise térmica destacou eventos-chave, incluindo a desidroxilação da caulinita em metacaulinita entre 400 e 800°C (Figura 20) e a formação de mulita em temperaturas mais altas (> 900 °C), que são críticas para a reatividade pozolânica e aplicação em sistemas cimentícios. As reações endotérmicas observadas a 549,15 °C e as alterações associadas nas entalpias, indicando a desidroxilação da caulinita, com uma perda de massa de 13,61%, consistente com a temperatura teórica, alinhando-se com o comportamento esperado da caulinita, confirmando sua natureza metaestável e adaptabilidade a processos térmicos, formando pozolanas. Para isso, são necessários requisitos químicos e físicos específicos.

Um dos requisitos químicos para a formação de pozolanas é que a soma dos componentes ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$)¹⁵ seja superior a 70% (Tabela 8). Os resultados obtidos neste estudo correspondem a 83,80%, superando assim o mínimo estabelecido pela norma. Esses dados são totalmente consistentes com outros estudos que trabalharam com resíduos de caulin e metacaulin, cujos valores

variam de 84,81% a 97,11%^{30,31,32,33}, sendo ligeiramente superiores aos 83,8% encontrados neste trabalho, mas ainda excedendo o mínimo exigido de 70%.

Tabela 8. Requisitos químicos ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$) para pozolanas comparados com valores de outros estudos

Author	Component (%)			Total (%)
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	
This study	46.70	35.90	1.20	83.80
Arruda Junior ³⁰	48.90	38.20	0.73	87.83
Menezes ³¹	51.25	32.65	0.91	84.81
Leandro ³²	50.38	34.76	0.35	85.49
Hoppe Filho ³³	42.36	52.96	1.79	97.11

Um dos requisitos físicos para a classificação de pozolanas é a determinação do índice de atividade pozolânica (IAP). Neste estudo, o IAP com hidróxido de cálcio foi avaliado com base na resistência à compressão de amostras calcinadas a 650°C, 700°C, 750°C e 800°C por 7 dias. Os valores de IAP obtidos foram 6,82MPa, 7,27MPa, 6,30MPa e 5,89MPa, respectivamente (Figura 22). Com exceção da amostra calcinada a 800 °C, todos os resultados excederam o valor mínimo exigido de 6MPa. O maior valor, 7,27MPa, foi registrado a 700°C. Este resultado atende aos critérios pozolânicos e excede o limite normativo em 21,3%. Esses dados, quando comparados com os de outros estudos (Tabela 9), mostram similaridades. Por exemplo, em estudos com metacaulim, Hoppe Filho³³ relatou um valor de 16,0MPa, Arruda Junior³⁰ obteve resultados variando de 9,32 a 10,34MPa para resíduo de beneficiamento de caulim calcinado a 800°C, e Leandro³² observou um valor de 15,63MPa a 600°C.

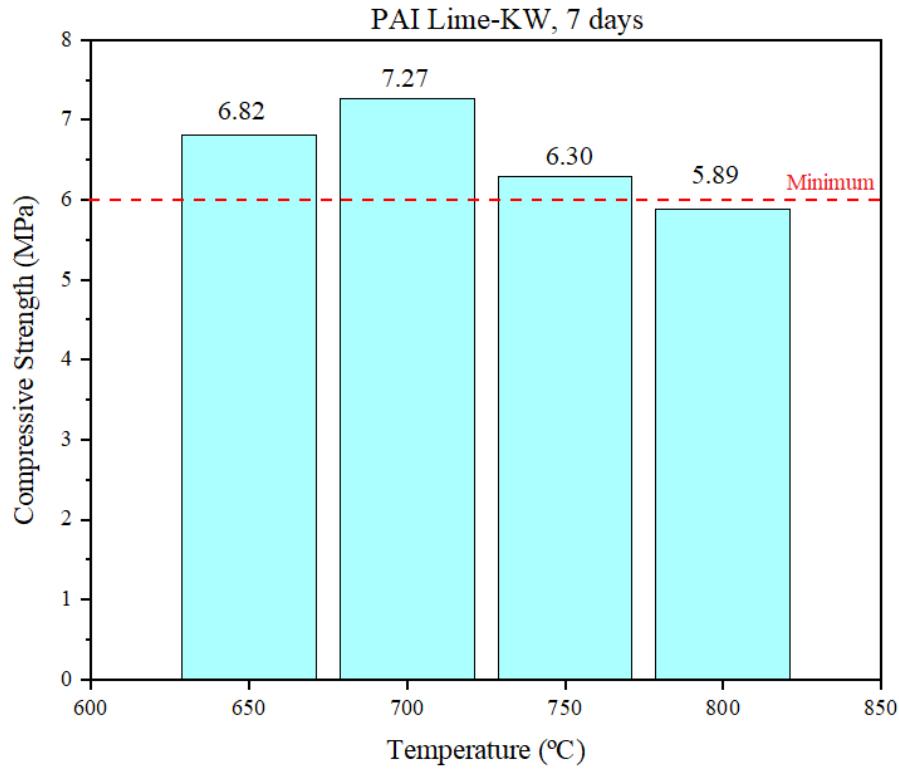


Figura 22. Índices de atividade pozolânica (IAP) utilizando cal e resíduo de caulim.

Tabela 9. Índice de atividade pozolânica (IAP), com cal e cimento, deste estudo em comparação com outros estudos.

Author	PAI with lime (%)		PAI with cement (%)	
This study	7.27		97.94	
Hoppe Filho ³³	16.00		-	
Arruda Junior ³⁰	9.32-10.34		100-151.64	
Leandro ³²	15.63		98.8	
Barata ³⁴	-	-	85-95	

Outro requisito físico para confirmar o comportamento pozolânico é a determinação do índice de atividade pozolânica (IAP) com cimento, conforme definido por procedimentos de teste padrão. Neste estudo, o IAP foi avaliado para resíduos de caulim calcinados a 650°C, 700°C, 750°C e 800°C, com resistência à compressão medida após 28 dias de cura. Os valores de índice de desempenho obtidos foram 93,36%, 97,74%, 77,72% e 49,29%, respectivamente (Figura 23). Com exceção da amostra calcinada a 800°C, todos os valores ultrapassaram o

limite mínimo de 90% exigido pela norma. O melhor desempenho foi observado a 700°C, com um IAP de 97,74%. Esses resultados confirmam o potencial pozolânico do material. Esse desempenho é consistente com os resultados relatados na literatura. Arruda Junior³⁰ relatou valores variando de 100% a 151,64%; Leandro³² obteve 98,8%; e Barata³⁴ observou valores de IAP entre 85% e 95% em condições semelhantes e utilizando materiais comparáveis.

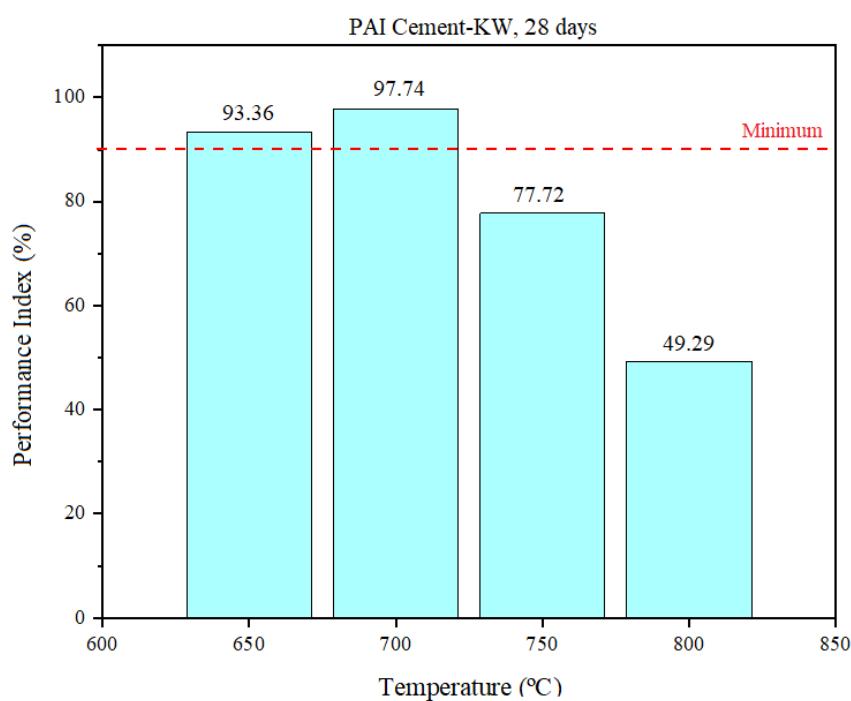


Figura 23. Índices de desempenho da atividade pozolânica (IAP) usando resíduos de caulim e cimento.

Os resultados confirmam a adequação mineralógica, química e física do resíduo de caulim calcinado como aditivo pozolânico para cimento Portland. O comportamento pozolânico da fase metacaulinita, derivada de resíduo de caulim com teor combinado de óxidos ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$) de 83,80%, é atribuído à formação de uma fase amorfa do tipo metacaulim entre 400°C e 800°C, resultante da desidroxilação da caulinita parcialmente ordenada. Essa transformação estrutural aumenta a reatividade, contribuindo para o melhor desempenho mecânico em compósitos cimentícios. Os resultados do índice de atividade pozolânica (IAP) com cal (7 dias) e cimento (28 dias) corroboraram ainda mais o caráter metaestável e reativo do material calcinado, confirmando sua compatibilidade com ligantes hidráulicos. As fases amorfas do tipo metacaulim

formadas durante a calcinação reagem com cal e cimento na presença de água, contribuindo para o desenvolvimento de propriedades cimentícias e aumento da resistência mecânica do compósito. Esses resultados destacam o duplo benefício da valorização de resíduos industriais de caulim, ao mesmo tempo em que promove o desenvolvimento de materiais de construção sustentáveis. O desempenho observado corrobora com sua potencial aplicação como material pozolânico em formulações de cimento Portland. Pesquisas futuras devem ter como objetivo otimizar as condições de calcinação para maximizar a reatividade pozolânica e avaliar a integração desse resíduo de caulim de alta pureza na produção comercial de cimento, vinculando, assim, estratégias de gestão de resíduos à inovação industrial.

4.4 CONCLUSÃO

O rejeito de caulim é predominantemente composto por caulinita, com traços de mica e quartzo, e apresenta uma composição química caracterizada por altos teores de SiO_2 (46,7%) e Al_2O_3 (35,9%), consistente com a pureza típica dos caulins da Bacia Amazônica. A caulinita apresenta estrutura lamelar e cristalinidade intermediária, com índice AGFI de 0,951, indicativo de desordem estrutural parcial que não prejudica significativamente sua adequação funcional para uso industrial.

A análise térmica revelou a transformação da caulinita em metacaulinita amorfa na faixa de 400–800°C, com pico endotérmico principal em 549,15°C ($\Delta H = -18,61 \text{ J/g}$). Acima de 900°C, a degradação estrutural leva à formação de fases cristalinas secundárias, associadas a reações exotérmicas envolvendo a quebra da metacaulinita e rearranjos nas redes de sílica e alumina.

A caracterização tecnológica confirma que este resíduo de caulim possui potencial significativo como precursor pozolânico. Quando tratado termicamente a 700°C, o material apresentou índice de atividade pozolânica (IAP) de 97,94% e resistência à compressão de 7,27Mpa - ambos superando os padrões mínimos exigidos para classificação pozolânica. Esses resultados comprovam a viabilidade técnica do emprego deste resíduo industrial de alta pureza como material cimentício suplementar, contribuindo tanto para a valorização sustentável de resíduos quanto para a melhoria do desempenho em sistemas à base de cimento.

REFERÊNCIAS

1. Murray HH. **Traditional and New Applications for Kaolin, Smectite, and Palygorskite: A General Overview.** Applied Clay Science. 2000; 17:207-221.
2. Murray HH. **Chapter 5 Kaolin Applications.** Developments in Clay Science. 2006;2:85-109
3. Aparicio P, Galán E, Ferrell REA. **New kaolinite order index based on XRD profile fitting.** Clay Minerals. 2006; 41(4):811–817.
4. Drits VA, Sakharov BA. **Structural Heterogeneity and “Crystallinity” Indices of Natural Kaolinites.** Clays and Clay Minerals. 2023;71(2):145-162.
5. Sabedot S. **Mineral contaminants from sedimentary kaolin deposit of Ipixuna Mine, Brazil. International Journal of Contemporary Research and Review.** 2027; 8(04).
6. Silva MRC, Malacarne C, Longhi M, Kirchheim AP. **Valorization of kaolin mining waste from the Amazon region (Brazil) for the low-carbon cement production.** Case Studies in Construction Materials. 2021;15:e00756
7. Rodrigues AM, Costa FP, Beltrão SLD, Fernandes JV, Menezes RR, Neves GA. **Development of Eco-Friendly Mortars Produced with Kaolin Processing Waste: Durability Behavior Viewpoint.** Sustainability. 2021, 13(20): 11395.
8. Hollanders S, Adriaens, R, Skibsted J, Cizer, Ö, Elsen j. **Pozzolanic Reactivity of Pure Calcined Clays.** Applied Clay Science. 2016; 132:552-560.
9. Schieltz NC, Soliman, MR. **Thermodynamics of the Various High Temperature Transformations of Kaolinite.** Clays and Clay Minerals. 1964; 13: 419–428.
10. Aley El-Din K. El-Shazly. **On the thermodynamic data of kaolinite.** American Mineralogist. 1995; 80: 1048-1053.
11. Theodore HA, Hoang NB, John L, Provis, A, Claire U, Wolfgang K. **Thermodynamics of calcined clays used in cementitious binders: origin to service life considerations** Journal of Material Chemistry A. 2023;11: 17920-17937.
12. Ptáček P, Šoukal P, Opravil T, Havlica J, Brandštetr D. **The kinetic analysis of the thermal Powder Technology.** 2011; 208(1):20-25.
13. Kiseleva IA, Orogodova LP, Krupskaya VV, Melchakova LV, Vigasina MF, Luse I. **Thermodynamics of the Kaolinite Group Minerals.** Geochemistry International. 2011; 49: 793–801 (2011).
14. Rashad AM. **Metakaolin as cementitious material: History, scours, production and composition – A comprehensive overview.** Construction and Building Materials. 2013; 21: 303-318.

15. ABNT: Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 12653: Materiais Pozolânicos.** Rio de Janeiro, 2014.
16. Azevedo TR. **Caracterização mineralógica do rejeito magnético de caulim da planta Imerys, da mina Irixuna – Pará.** [Dissertation]. Instituto Tecnológico Vale, 2017, p67.
17. ABNT: Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 7181:2016. Solos-Preparação de amostras para ensaios de compactação, caracterização e determinação do teor de umidade. Rio de Janeiro, 2016.
18. ABNT: Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 5751: Materiais pozolânicos.** - Determinação da atividade pozolânica com cal aos sete dias. Rio de Janeiro, 2015.
19. ABNT: Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 5752: Materiais pozolânicos** - Determinação do índice de desempenho com cimento Portland aos 28 dias. Rio de Janeiro, 2014.
20. Maia AÁB, Angélica RS. Study of the thermal stability of faujasite zeolite synthesized from kaolin waste from the Amazon. **Materials Research.** 2019; 22(5): e20190321
21. Paiva MDM, Fairbairn EMR, Caballero LR. Thermal, mechanical and microstructural analysis of metakaolin based geopolymers. **Materials Research,** 2019; 22(2): e20180716
22. Batista JPB, et al. Production and characterization of magnesium cement using kaolinite clay. **Materials Research.** 2023; 26 (5): 1-10.
23. Testoni SA, Melo VF, Ferreira DN. Origin and properties of kaolinites from soils of a toposequence in Southern Brazil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo.** 2024; 48 (1): 1-8.
24. Nayak D, Sarvade PG, Shankara HNU, Pai J B. **Mineralogical Characterization of Lithomargic Clay Deposits along the Coastal Belt of Udupi Region of South India.** Journal of Composites Science. 2023;7(4): 170.
25. Stefanini L, Ansari D, Walkley B, Provis JL. **Characterization of calcined waste clays from kaolinite extraction in alkali-activated GGBFS blends.** Materials Today Communications. 2024; 38:107777.
26. Sakharov BA, Drits VA. **Structural Heterogeneity and Crystallinity Indices of Natural Kaolinites.** Lithology and Mineral Resources. 2023;58(4): 273–290.
27. Gmehling J, Kleiber M, Kolbe B.D, Rarey J. **Chemical Thermodynamics for Process Simulation.** Wiley - VCH, 2019, p. 805.
28. Koutník P, Soukup A, Bezucha, P, Šafář, J, Hájková P. **Comparison of kaolin and kaolinitic claystones as raw materials for preparing metakaolinite-based geopolymers.** *Ceramics-Silikáty.* 2019;63(1):1-10.

29. Santos E, Scorzelli RB, Bertolino LC, Alves OC, Munayco P. **Characterization of kaolin from the Capim River region** — Brazil. Applied Clay Science. 2012;55:164-167.
30. Arruda Junior ES, Barata MS, Braga NTS, Jesus CF, Carvalho ES, Costa Neto VJ. **Caracterização e avaliação do índice de atividade Pozolânica do resíduo do beneficiamento do caulim para produção de cimentos de baixo impacto ambiental**. Brazilian Journal of Development. 2021; 7(10): 98678-98696.
31. Menezes RR, Neves AG, Souza J, Melo AM, Ferreira HS. **Atividade pozolânica dos resíduos do beneficiamento do caulim para uso em argamassas para alvenaria**. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental. 2009; 6 (13): 795–801.
32. Leandro AP, Viera EV, Lima LG, Ataíde TN. **Estudo do resíduo de caulim pegmatítico usado como ingrediente na formulação de cimento**. Holos. 2017; 33 (06): 224-332.
33. Hoppe Filho J, Gobbi A, Pereira E, Tanaka R, Medeiros M. **Atividade pozolânica de adições minerais para cimento Portland (Parte II): Índice de atividade pozolânica com cimento Portland (IAP), difração de raios-X (DRX) e termogravimetria (TG/DTG)**. Revista Matéria. 2017; 22(3): e11873.
34. Barata MS, Angélica RS. **Atividade pozolânica dos resíduos cauliníticos das indústrias de mineração de caulim da Amazônia**. Revista Matéria. 2011; 16 (3):795 – 810.

5 ARTIGO 3 - ESTUDOS DE ARGAMASSAS CIMENTÍCIAS PRODUZIDAS COM RESÍDUO DE CAULIM AMAZÔNICO E NANOTUBO DE CARBONO.

RESUMO

Diversos estudos sobre nanomateriais e adições minerais estão sendo desenvolvidos visando a substituição parcial do clínquer na matriz de cimento, concretos e argamassas. O uso de rejeitos das indústrias minerárias tem ganhado destaque desde que sejam viáveis quanto ao caráter ambiental e de demanda, sendo o rejeito de caulim (RC) como uma dessas alternativas bem como com adição de nanotubo de carbono (NTC) em compósitos cimentícios utilizado para melhorar as resistências mecânicas, sendo esse o objetivo deste trabalho. Para o melhor entendimento da matéria prima, foram realizadas caracterização físicas, seguida de formulações, quando foram produzidas 13 misturas de argamassa com composições distintas, em substituição ao clínquer por RC e adição de NTC's as quais foram avaliadas suas principais características físicas, químicas, resistências mecânicas aos 1, 3, 7, 28 e 91 dias de idade conforme NBR 7215 (ABNT,2019), e microestrutura por meio de MEV. e posteriormente comparadas com um cimento CPIV-Z32. Os resultados indicam a viabilidade da utilização do RC como adição pozolânica quando a proporção é de 50% e 60% de RC e 0.5% de NTC, superando em até 57% da resistência mecânica exigida pela norma, e ganho de resistência de 7% quando adicionado NTC's, assim como possível efeito filer pelo NTC e no RC quando utilizado *in natura*.

Palavras-chave: Rejeito de Caulim. Pozolana. Nanotubo de carbono. argamassa. Adições Minerais.

ABSTRACT

Several studies on nanomaterials and mineral additions are being developed aiming at the partial replacement of clinker in the cement, concrete and mortar matrix. The use of waste from mining industries has gained prominence since they are viable in terms of environmental and demand characteristics, with kaolin waste (CR) being one of these alternatives, as well as the addition of carbon nanotubes (CNTs) in cementitious composites used to improve mechanical strength, which is the objective of this work. In order to better understand the raw material, physical characterization was carried out, followed by formulations, when 13 mortar mixtures with different compositions were produced, replacing clinker with CR and adding CNTs, which were evaluated for their main physical and chemical characteristics, mechanical strengths at 1, 3, 7, 28 and 91 days of age according to NBR 7215 (ABNT, 2019), and microstructure by means of SEM. and subsequently compared with a CPIV-Z32 cement. The results indicate the viability of using RC as a pozzolanic addition when the proportion is 50% and 60% RC and 0.5% NTC, exceeding the mechanical resistance required by the standard by up to 57%, and a gain in resistance of 7% when NTCs are added, as well as a possible filler effect by NTC and RC when used in natura

Keywords: Kaolin Waste. Pozzolan. Carbon Nanotube. Mortar. Mineral Additions.

5.1 INTRODUÇÃO

O mercado mundial de cimento Portland apresenta números gigantescos quando se fala em produção e venda desse material, pois somente no mercado brasileiro foram comercializadas 64,7 milhões de toneladas em 2024, segundo o Sindicato Nacional da Indústria de Cimento (SNIC, 2024), um aumento de 3,9% em relação a 2023. A alta demanda por esse produto em todos os processos construtivos o classifica como um dos materiais mais consumido a nível mundial, porém contribui com os impactos gerados ao meio ambiente (INTERCEMENT, 2015). Para se produzir o cimento Portland é necessário primeiramente a exploração da rocha calcária que é extremamente abundante em toda crosta terrestre a qual passa pelo procedimento de lavra, posteriormente essa matéria prima é beneficiada e submetida ao processo industrial aonde se fabrica o cimento. Esses dois macroprocessos geram passivos ambientais consideráveis ao planeta, tanto pela exploração de recursos naturais com a exploração de jazidas quanto pelo processo industrial com o consumo de energia e emissão de dióxido de carbono para a atmosfera, Oliveira (2007). Somente no processo de industrialização do cimento ocorre cerca de 5 a 8% de emissão desses gases, feito que contribui significativamente com as mudanças climáticas atualmente. Silva (2016).

O clínquer, principal componente do cimento, é produzido por meio do processo denominado de sinterização ou clinquerização de mistura controlada de calcário e argila a 1450°C, ao qual é adicionado sulfato de cálcio, podendo também ser composto por outras adições pozolânicas e cinzas que proporcionam modificações nas suas propriedades do cimento, assim como redução no preço final do produto (Castro, 2021). As adições minerais, cinza da casca de arroz (CCA), cinza volante (CV), resíduo da fibra de vidro moída (RFVM), metacaulim, resíduo de cerâmica vermelha (RCV), resíduos de lã de rocha, lama vermelha, resíduo de ferro silício metálico (RFSM), são alternativas que podem desempenhar o papel de adição ou substituição parcial do cimento, argamassas e concretos, em razão das características cimentantes como pozolanas quando inseridas às misturas, reduzindo o consumo de clínquer. (Lima *et al*, 2022; Metha & Monteiro, 2014; Cunha, 2017; Paumgartten *et al* 2020; Zaparte, 2020). O uso de pozolanas em adição ao cimento pode representar ao concreto e a argamassa menor calor de hidratação, melhor resistência ao ataque ácido, menor calor de hidratação e maior

durabilidade (Santos 2006, Dias *et al.* 2012, Bagger *et al.* 2021a e Bagger *et al.*, 2021b):

A caulinita calcinada em temperaturas controladas entre 500º e 900º apresenta fases amorfas, transformando-se em metacaulinita, que pode ser adicionado à matriz de cimento e ser utilizado como adição ou substituição em forma de pozolana artificial. Leandro *et al.* (2017), Barata e Angélica (2012). Arruda Júnior *et al.* (2021), encontraram resultados relevantes quanto à atividade pozolonânica do rejeito de caulin (RC) proveniente da industrialização do caulin por uma indústria no estado do Pará, na Amazônia.

Por outro lado, outras frentes de estudos vêm buscando alternativas com novas tecnologias e novos materiais além das adições minerais, visando melhorar as propriedades do cimento e compostos cimentícios. Os nanotubos de carbono em estudos mais recentes têm mostrado bom desempenho nas melhorias das propriedades mecânicas quando adicionados tanto em compósitos quanto na matriz cimentícia. Nanotubos de carbono são estruturas de carbono que se obtém em forma cilíndrica em escala manométrica, podendo ser de paredes simples (NTCPS) ou paredes múltiplas (NTCPM). Para Couto *et al.* (2013) os NTCPM's são formados a partir do enrolamento de várias camadas concêntricas de folhas de grafeno, com aproximadamente 0,34 nm distantes uma da outra, superando de forma discreta a distância intermolecular do grafite na sua forma cristalina.

Marcondes *et al.* (2015), utilizando NTCPM em matriz cimentícia obteve um aumento de 10% da resistência mecânica em relação ao controle. Melo *et al.* (2009) utilizou teores de 0.3%, 0.5% e 0,75%, obtendo melhor resultado para o teor de 0.3% que elevou a resistência à compressão em 12%. Gullani *et al.* (2017) variou o percentual de NTC em 0.3%, 0.5% e 0.75% em relação à massa de cimento e obteve os melhores resultados com o menor percentual, tanto para tração como compressão em relação material de referência.

Desta forma, este trabalho objetiva apresentar os resultados das resistências mecânicas obtidas em argamassa produzidas a partir de misturas de características cimentícias com diferentes teores de RC calcinando como adição pozolânica, teores de NTCPM como reforço estrutural e RC *in natura* como filler em cimento Portland de menor impacto ambiental.

5.2 MATERIAIS E MÉTODOS

5.2.1 Materiais

Rejeito de Caulim - O Rejeito de caulim aplicado nesta pesquisa foi cedido diretamente da bacia de decantação em estado *in natura* em tonéis fechados e úmido por uma indústria de beneficiamento de caulim sediada no município de Barcarena, estado do Pará, cuja a origem do material são os depósitos do vale médio do Rio Capim, no município de Ipixuna do Pará. Para a produção das misturas, inicialmente o RC foi submetido a ensaios para determinação do índice de atividade pozolânica (IAP) tanto para o material calcinado quanto *in natura*, descrito por Queiroz et al. (2025). Para esse procedimento, inicialmente o material foi seco em estufa a temperatura de $105\pm5^{\circ}\text{C}$ por 24 horas, sendo que especificamente para as misturas calcinadas foram produzidas 12 queimas distintas em temperaturas de 450°C até 1000°C em intervalos de 50°C em forno tipo mufla, armazenados em cadinhos de silício com capacidade de 150g, para avaliação e escolha da melhor temperatura de calcinação para produção das misturas finais.

Após a análise dos dados determinado pelo IAP, verificou-se que a melhor temperatura de calcinação do RC foi a 700°C , por apresentar melhores resultados. Deste modo, realizou-se o procedimento de queima para essa temperatura de 700°C , conforme procedimento acima, em seguida o caulim foi destorrado manualmente e posteriormente passado em peneira de malha 325.

Clinquer - O clínquer utilizado para realização das misturas, foi fornecido por uma indústria cimentícia localizado no município de Açailândia no Estado do Maranhão, em estado seco e armazenados em bombonas poliméricas com capacidade de 80kg hermeticamente fechadas. Esse material foi submetido a moagem em moinho de bolas por um tempo de 2 horas para atender a granulometria passante na peneira malha 325.

Gipsita - Para produção do cimento CPI foi utilizada a gipsita, sulfato de cálcio hidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) fornecida em forma de torrões pela mesma indústria do clínquer. Também foi realizado a moagem da gipsita em moinho de bolas por um tempo de 15 minutos para atender a granulometria passante na peneira malha 325.

Nanotubos de Carbono - Os Nanotubos de carbono utilizado nesta pesquisa são os de paredes múltiplas NTCPM funcionalizado com pureza de 98%

pronta para manipulação e foram adquiridos do Centro Tecnológico de nanomateriais (CTNano) da Universidade Federal de Minas Gerais, em embalagem hermeticamente fechado

Areia - A areia utilizada nas misturas foi a descrita pela NBR 7214 (ABNT, 2015), material padronizado, fornecido pelo Instituto de Pesquisas Tecnológicas - IPT da USP/SP

Água - Á água utilizada para preparação das misturas foi água destilada, adquirida no mercado de Belém.

Superplastificante - O Superplastificante utilizado nas misturas para atingir a consistência da argamassa foi o Fluxer Drymix 400, particulado, da marca Erca.

5.2.2 Métodos

Nas argamassas produzidas a partir das misturas cimentícias produzidas com substituição parcial do clínquer por rejeito de caulim e com adição de nanotubo de carbono em diferentes proporções além das amostras de referência, foram realizadas as caracterizações químicas, físicas, e ensaios mecânicos de resistências à compressão axial, complementada com análises de MEV em fragmentos rompidos no anterior teste.

- Características do nanotubo de carbono

Para o nanotubo de carbono de paredes múltiplas utilizado nesta pesquisa, as principais características físicas como granulometria, área específica e massa específica foram fornecidas pelo Centro Tecnológico de Nanomateriais (CTNano) da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG).

- Massa específica

As determinações das massas específicas das amostras foram realizadas segundo as recomendações da NBR 16605 (2017), por meio do procedimento utilizando frasco volumétrico de Le Chatelier, utilizando 60g de massa (m) de mistura cimentícia proposta e tendo querosene como reagente. Nesse procedimento há uma leitura do volume inicial (V_i) do líquido e após acrescentada a amostra faz-se a leitura do volume final (V_f) em ambiente de temperatura controlada. A massa específica é determinada pela equação 1.

$$\rho = \frac{m}{V_f - V_i} \left(\frac{g}{cm^3} \right) \quad (1)$$

- Área específica e índice de finura

Em todas as misturas foram realizados ensaios de peneiramento para determinar o percentual de material retido nas peneiras #200 *mesh* e de acordo com a NBR 11579 (ABNT, 2013) e a determinação da finura por permeabilidade ao ar (Blaine) foi realizado segundo a NBR 16372 (ABNT, 2015).

- Análises granulométricas

A análise granulométrica das misturas cimentícias foi realizada usando o granulômetro por difração a laser, marca Malvern, modelo Mastersizer 3000. Condições de análise: Agitação = 2500 rpm; sem Ultrassom; Densidade = 1,56 g/cm³; Índice de Refração do RB = 2,25; Índice de Absorção = 0,1; Dispersante = água destilada e Índice de Refração do Dispersante = 1,39.

- Perda ao fogo

A determinação da perda ao fogo das misturas foram determinadas atendendo as recomendações da NBR NM 18 (ABNT, 2012), em que uma amostra de 1.000g em cadinho de porcelana foi submetida a calcinação utilizando forno tipo mufla a $(950 \pm 50)^\circ\text{C}$ por um período mínimo de 50 minutos, até a amostrar manter massa constante.

- Tempo de início e fim de pega

Os tempos de início e fim de pega das misturas foram determinadas em ensaio conforme as diretrizes contidas na NBR 16607 (ABNT, 2018), em que após encontrado o teor de água pelo ensaio consistência da pasta, é submetida ao ensaio de início e fim de pega em aparelho de Vicat.

- Obtenção de argamassas

A composição das misturas de características cimentícias com RC e NTC assim como a preparação e moldagem das argamassas foram desenvolvidas atendendo os requisitos das NBR 16697 (2018) e NBR 7215 (2019). Para realização das misturas foi utilizado Rejeito de Caulim calcinado a 700°C, Rejeito

de caulim *in natura*, nanotubo de carbono de paredes múltiplas, clínquer, gipsita água e superplastificante granulado. Primeiramente, foi elaborada uma mistura de referência no padrão CPI contendo apenas clínquer e gipsita, sem adição de material carbonático. Em seguida, foram elaboradas 03 misturas de CPI com adições de nanotubo de carbono em terrores de 0,3, 04, e 0,5% para indicar o melhor teor de adição. Por fim foram elaboradas 9 misturas distintas contento RC calcinado a 700°C com e sem adição 0,5% de NTC, RC *in natura* (Tabela 8), além da moldagem das argamassas do cimento comercial CPIV-Z32 para comparativo. As argamassas foram moldadas em corpos-de-prova cilindros de dimensões 50 x 100mm para avaliar as resistências à compressão nas idades de 1, 3, 7, 28 e 91 dias NBR 7215 (ABNT, 2019). Em todas as misturas foram mantidas as proporções de gipsita, a relação água/ligante, sem material carbonático e com variação de superplastificante para atingir a consistência em atendimento a NBR 7215 (ABNT, 2019).

Para melhor entendimento, foi utilizada a seguinte nomenclatura para as misturas: mistura de referência (CPI-Ref.), misturas de CPI com nanotubo de carbono com as adições de 0,3, 0,4 e 0,5% (CPINTC03; CPINTC04 e MCPINTC05), misturas de CPI com resíduo de caulim a 700° em percentuais de 40, 50 e 60% (RC40, RC50 e RC60), misturas de CPI com resíduo de caulim a 700° em percentuais de 40, 50 e 60% com adição de nanotubo de carbono em percentual 0,5% (RC40NTC05, RC50NTC05 e RC60NTC05). A Tabela 10 apresenta as composições e nomenclaturas das misturas utilizadas nesta pesquisa.

Tabela 10 – Proporções das misturas cimentícias elaboradas

Nomeclatura das misturas	Clínquer (%)	Gesso (%)	Resíduo de Caulim (%)	Nanotudo de Carbono (%)
CPI REF	95	5	-	-
CPINTC03	94.7	5	-	0.3
CPINTC04	94.6	5	-	0.4
CPINTC05	94.5	5	-	0.5
RC40NTC05	54.5	5	40	0.5
RC50NTC05	44.5	5	50	0.5
RC60NTC05	34.5	5	60	0.5
RC40	55	5	40	-
RC50	45	5	50	-
RC60	35	5	60	-
RC <i>in</i> 11	84	5	11	-
RC <i>in</i> 18	77	5	18	-
RC <i>in</i> 25	70	5	25	-

Fonte: Autor (2024)

- Ensaios de resistência à compressão axial

A preparação das argamassas e a determinação das suas resistências à compressão foram realizadas atendendo as recomendações da NBR 7215 (ABNT, 2019). Foram moldados 18 corpos de prova (CP's) cilíndricos de dimensões 5 x 10cm, para cada mistura cimentícia, os quais foram rompidos em compressão axial aos 1, 3, 7, 28 e 91 dias de idade em prensa hidráulica Marca Emic modelo, capacidade 200 Toneladas.

- Difração de raios-X (DRX)

Como auxílio na interpretação da composição e fase dos compostos hidratados formados, foram realizadas análises de Difração de raios-X de todas as argamassas produzidas após 91 dias de idades, método em pó.

Nesse procedimento de ensaio, foi utilizado o difratômetro Empyrean/PANalytical, com tubo de raios-X de cobalto $K_{aCo} = 1,78901 \text{ \AA}$, convertidos para K_{aCu}) usando o software HighScore Plus. As amostras foram preparadas pelo método *backloading*. Para essas análises foram confeccionadas pastilhas prensadas. A preparação das amostras se deu por meio de extração de pequenas partes de cada corpo de prova e posteriormente cominuído manualmente em almofariz de porcelana e mão de grau e posteriormente peneirado em peneira de malha #200.

- Fluorescência de raios-X (FRX)

Visando analisar o comportamento dos constituintes químicos nas misturas cimentícias e nas argamassas com idades acima de 91 dias, foi realizada Fluorescência de raios-X em um espectrômetro BrukerS2 Ranger com tubo de Pd. Para essas análises foram confeccionadas pastilhas prensadas. A preparação das amostras para este ensaio, obedeceu o mesmo procedimento executado para o ensaio de difração raios-X.

- Ensaios micromorfológicos e microquímicos

As análises morfológicas foram realizadas com Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e microquímicas com Sistema de Energia Dispersiva (SED) para as argamassas. Foi utilizado o MEV, modelo VEGA 3 LMU da TESCAN. A

preparação das amostras se deu por meio de extração de pequenas partes de cada corpo de prova, e realizada secagem em estufa a $105\pm5^{\circ}\text{C}$ por 24 horas.

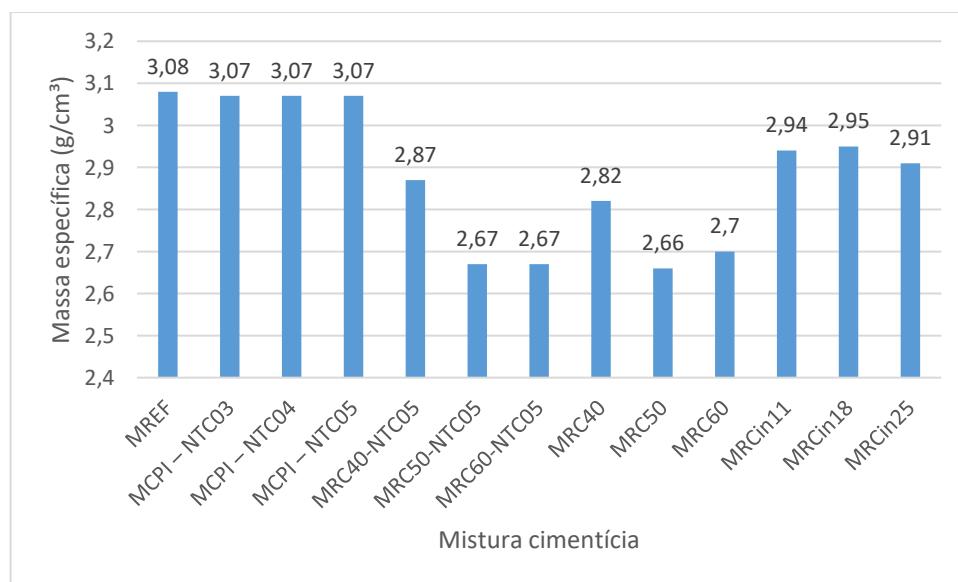
5.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.3.1 Caracterização física

- Massa específica

A Figura 24, apresenta os resultados obtidos dos ensaios das massas específicas das argamassas. Nela é possível observar que os valores das massas específicas das misturas cimentícias com RC calcinado a 700°C , assim como RC *in natura*, apresentam valores inferiores à mistura de referência. Estes resultados são justificados devido à granulometria e a massa específica do RC ser inferior ao clínquer utilizado, porém para Silva *et al.*, (2021) e Cimento Itambé (2009), a massa específica do cimento Portland comercial no Brasil varia entre 2,80 e 3,20 g/cm³, estando os valores encontrados para as misturas propostas dentro dos parâmetros de referência. É possível observar ainda que quando adicionado o nanotubo de carbono de paredes múltiplas (NTCPM) nas misturas, não há alterações significantes das massas específicas, isto se dá devido a massa específica do NTCPM ter valor aproximado do valor da massa específica do RC e a quantidade adicionado nas misturas são praticamente insignificantes em relação à massa total, ou seja 0,5% apenas.

Figura 24 – Resultados das massas específicas

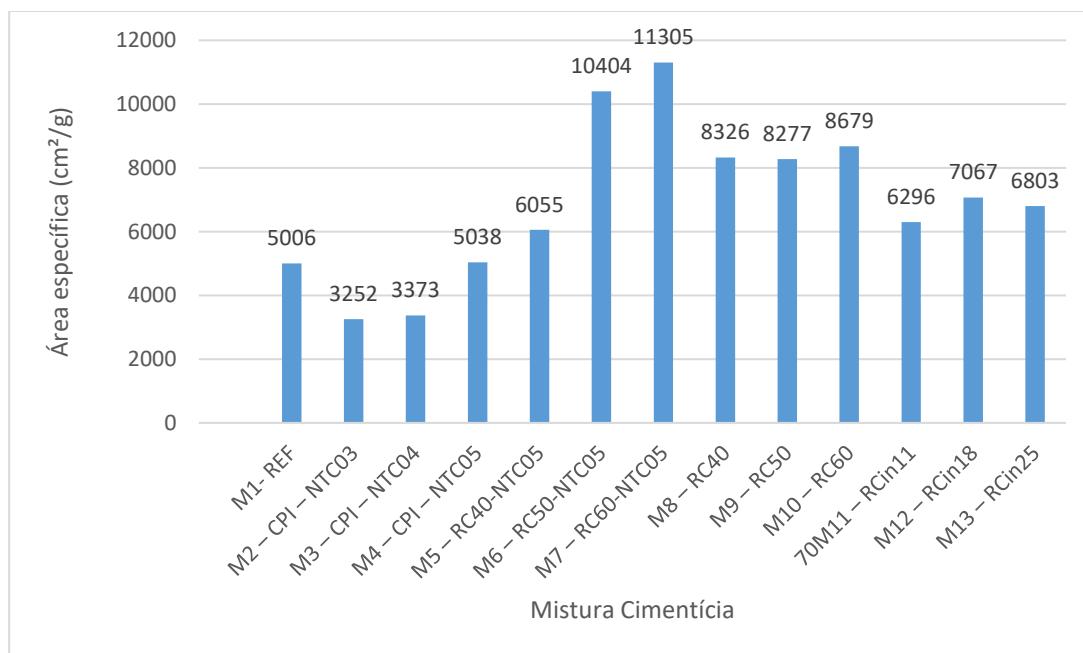


Fonte: Autor (2024)

- Área específica e índice de finura

Os resultados dos ensaios de área específica e índice de finura das misturas são apresentadas na Figura 25. Os dados de área específica para todas as misturas ultrapassaram os limites de 2800cm²/g estabelecidos pela NBR 16372 (ABNT, 2015). Observa-se que a mistura RC60NTC05 apresenta a maior área específica, superando o estabelecido pela mesma NBR, enquanto que o menor resultado corresponde à CPINTC05, porém ainda acima dos limites normativos. Estes resultados são justificados devido à granulometria do RC ser bastante fina e com teor de substituição significante, além de que a mistura foi elaborada com material passante na peneira de malha #325. Por outro lado, quanto ao índice de finura, todas as amostras atendem aos parâmetros da NBR 11579 (ABNT, 2013).

Figura 25 – Resultados das áreas específicas e índice de finura das misturas



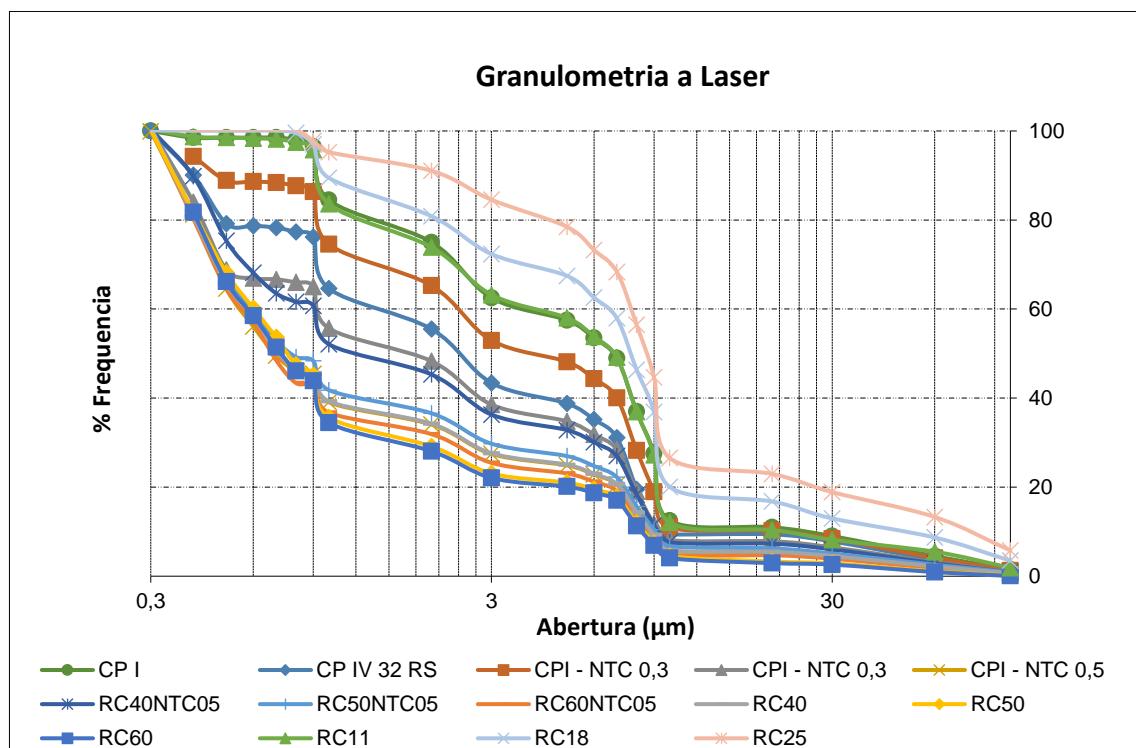
Fonte: Autor (2024)

- Análises granulométricas

O gráfico da Figura 26, apresenta a distribuição granulométrica das misturas cimentícias. Nela é possível observar que a amostra de cimento CPIV-COM corresponde ao material mais fino, mantendo proximidade com o CPI-Ref, a relação entre área específica, finura e massa específica, devido principalmente à granulometria do RC ser muito fino, pois na proporção que aumenta o teor desse material e diminuição do teor de clínquer diminui nas misturas a área específica

aumenta, a finura diminui, assim como a massa específica tende a diminuir, tendo em vista que essas propriedades físicas do RC são menores que as do RC, esse mesmo comportamento foi observado por Arruda Junior et al (2020), em proporções semelhantes com RC em substituição ao clínquer.

Figura 26 – Distribuição granulométrica das misturas cimentícias



Fonte: Autor (2024)

- Perda ao fogo

Os resultados de perda ao fogo, resíduo insolúvel, óxido de magnésio e trióxido de enxofre das misturas são apresentados na Tabela 11.

Nela, é possível observar que os valores apresentados estão todos em conformidade com os limites estabelecidos pela NBR 12653 (ABNT, 2015), assim como o enquadramento do RC na classe de pozolanas naturais (N), de forma que a perda ao fogo é menor que 8,5% e o SO₃ menor que 4,5%. Observa-se ainda que quando aumenta o teor de RC nas misturas os percentuais de perda ao fogo e SO₃ aumentam, porém dentro dos limites estabelecidos, isto é devido ao processo de transformações de fases do RC em diversas outras com o aumento da temperatura. No entanto é possível observar que nas misturas contendo NTC's, esses valores diminuem, sendo os menores para todas elas, e quando adicionado aos CPI, são

inferiores inclusive às amostras de referência (CPI) e o cimento comercial. Este fato sugere que a presença de NTC's controlam esses fenômenos devido a ligação carbono-carbono presente nas misturas, fato observado por Melo (2009) em compósitos cimentícios produzidos como nanotubo de carbono.

Tabela 11 – Resultado de ensaio da perda ao fogo.

Mistura Cimentícia	Perda ao fogo (%)	Resíduo insolúvel (%)	Óxido de magnésio (%)	Trióxido de enxofre (%)
	NBR NM 18 (ABNT 2012)	NBR NM 15 ABNT 2012) NBR NM 22 (ABNT 2012)	NBR NM 15 ABNT 2012)	
	Limite normativo ≤ 8,5	Limite normativo ≤ 18,5	Limite normativo	Limite normativo ≤ 4,5
CP IV COM.	1,69%	0,76%	3,16%	1,48%
CPI REF	0,98%	0,21%	3,01%	1,21%
CPI NTC03	0,31%	0,19%	2,95%	1,12%
CPI NTC04	0,31%	0,18%	2,94%	1,12%
CPI NTC05	0,31%	0,18%	2,93%	1,11%
RC40NTC05	3,51%	2,10%	3,02%	2,32%
RC50NTC05	3,68%	1,98%	3,25%	2,45%
RC60NTC05	3,95%	1,86%	3,31%	2,65%
RC40	5,98%	3,21%	4,65%	2,60%
RC50	6,12%	3,51%	4,75%	2,56%
RC60	6,85%	3,65%	4,81%	2,41%
RCin11	3,52%	2,54%	3,54%	1,85%
RCin18	3,41%	2,68%	3,65%	1,95%
RCin25	3,65%	2,79%	3,98%	1,99%

Fonte: Autor (2024)

- Tempo de início e fim de pega

A Tabela 12 apresenta os resultados de tempo de início e fim pega das misturas cimentícias propostas nesta pesquisa. O tempo de início de pega é definido como o intervalo entre o momento em que a mistura entra em contato com a água formando na formação pasta e aquele em que esta inicia a perda moldabilidade. O tempo mínimo de início de pega não deve ser inferior a 60 minutos, enquanto que para finalizar a pega o tempo máximo estabelecido deve ser menor que 600 minutos (NBR 16697, ABNT 2018).

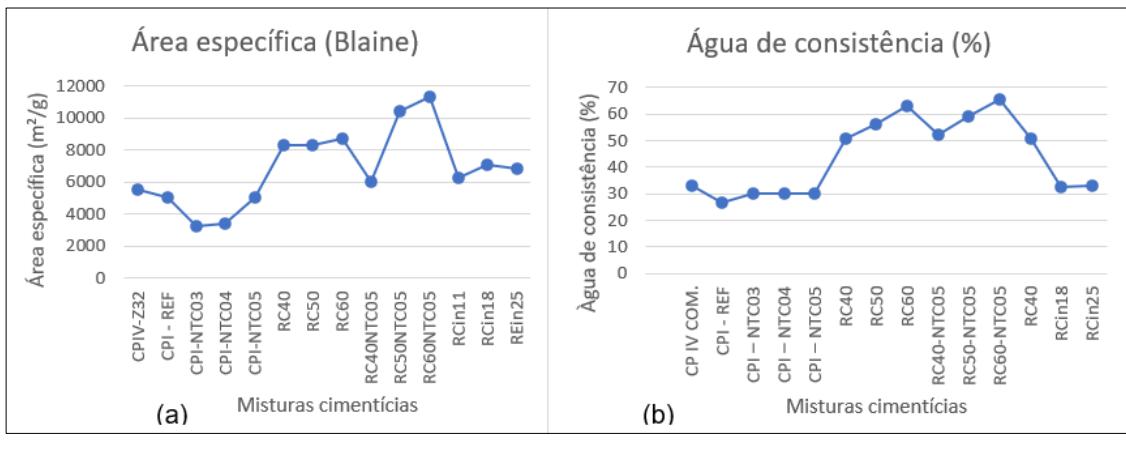
Tabela 12 – Resultado dos tempos de início e fim de pega.

Mistura Cimentícia	Início de pega (min)	Fim de pega (min)	Água de consistência (%)
CP IV COM.	226	286	33,0
CPI REF	110	200	26,6
CPI NTC03	169	209	30,0
CPI NTC04	151	194	30,2
CPI NTC05	131	186	30,2
RC40NTC05	137	232	52,2
RC50NTC05	150	235	59,0
RC60NTC05	126	212	65,4
RC40	116	226	50,6
RC50	100	228	56,0
RC60	140	246	63,0
RCin11	200	246	30,6
RCin18	202	247	32,4
RCin25	191	246	33,0

Fonte: Autor (2024)

Os resultados de início e fim de pega apresentados na Tabela 12 estão coerentes com os estabelecidos pela NBR 16697 (ABNT 2018) para todas as amostras produzidas que estabelece tempo de início de pega ≥ 60 minutos e tempo final de pega ≤ 600 minutos. Em relação à mistura do cimento comercial, observa-se que as misturas com de RC calcinado com e sem NTC's e CPI com NTC's apresentam tempos de pega com valores aproximados dentro dos valores encontrados por Arruda Junior (2020), sendo as misturas CPI REF e cimento comercial (CPIV-COM) as que apresentam menores e maiores tempo de início de pega respectivamente. Segundo Neville (2013) este comportamento pode estar relacionado à dimensão das partículas da mistura, proporcionando hidratação mais rápida nesses compósitos. Referente a água de consistência, todas as amostras com substituição do clínquer por resíduo de caulim, apresentaram comportamento disforme dos requisitos estabelecidos pela NBR 16606 (ABNT, 2018), elevando o consumo de água. Este fato pode estar relacionado à alta área específica encontrada para essas misturas, o que demanda um consumo maior de água para hidratação das partículas, conforme mostra o comportamento dos gráficos contido nas Figuras 27 (a,b).

Figura 27 (a,b) – Relação entre água de hidratação e à área específica.



Fonte, Autor (2025)

5.3.2 Ensaios mecânicos

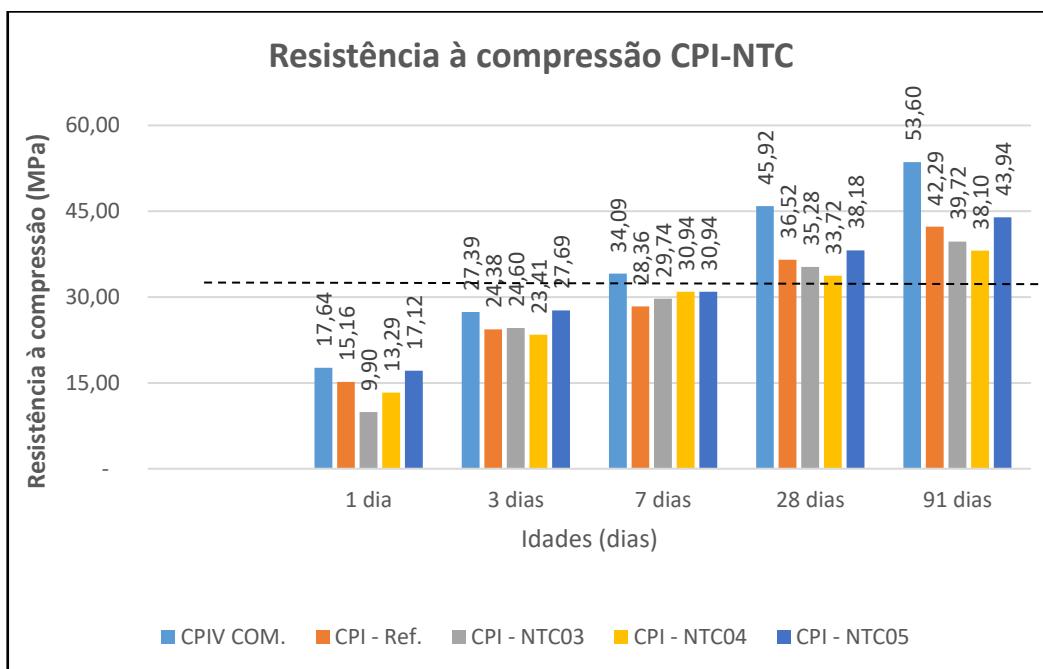
- Resistência à compressão axial

Os resultados dos ensaios de resistência à compressão axial da ruptura dos corpos de prova realizados nas argamassas propostas são apresentados a seguir.

A Figura 28 mostra graficamente o comportamento mecânico das argamassas de CPI com adição de 0,3 a 0,5% de nanotubo de carbono em relação ao controle.

Como pode-se observar, a argamassa de referência (CPI-Ref.) composta por clínquer e gesso apresentou resistência à compressão de 36,52 MPa e 42,29 MPa aos 28 e 91 dias de idade respectivamente. Quando adicionado os teores de nanotubo de carbono na mistura de CPI-Ref., observa-se que o melhor resultado quanto à resistência à compressão foi atribuído a CPINTC05, com 38,18 MPa aos 28 dias e 43,94 MPa aos 91 dias, tendo um acréscimo de resistência de até 4,5% em relação ao controle. Esse acréscimo pode estar vinculado à adição do NTC, desempenhando a função de reforço como pontes na micro estrutura da pasta, porém, devido ao método de dispersão dos NTC's nas misturas ter sido realizada em moinho de jarro, esses resultados diferem dos encontrados por Melo (2009), Marcondes *et al* (2015) e Gulliani *et al.* (2017) em pesquisas anteriores com ganho de resistência bem mais superiores.

Figura 28 – Resistência à compressão de CPI-NTC's



Fonte: Autor (2025)

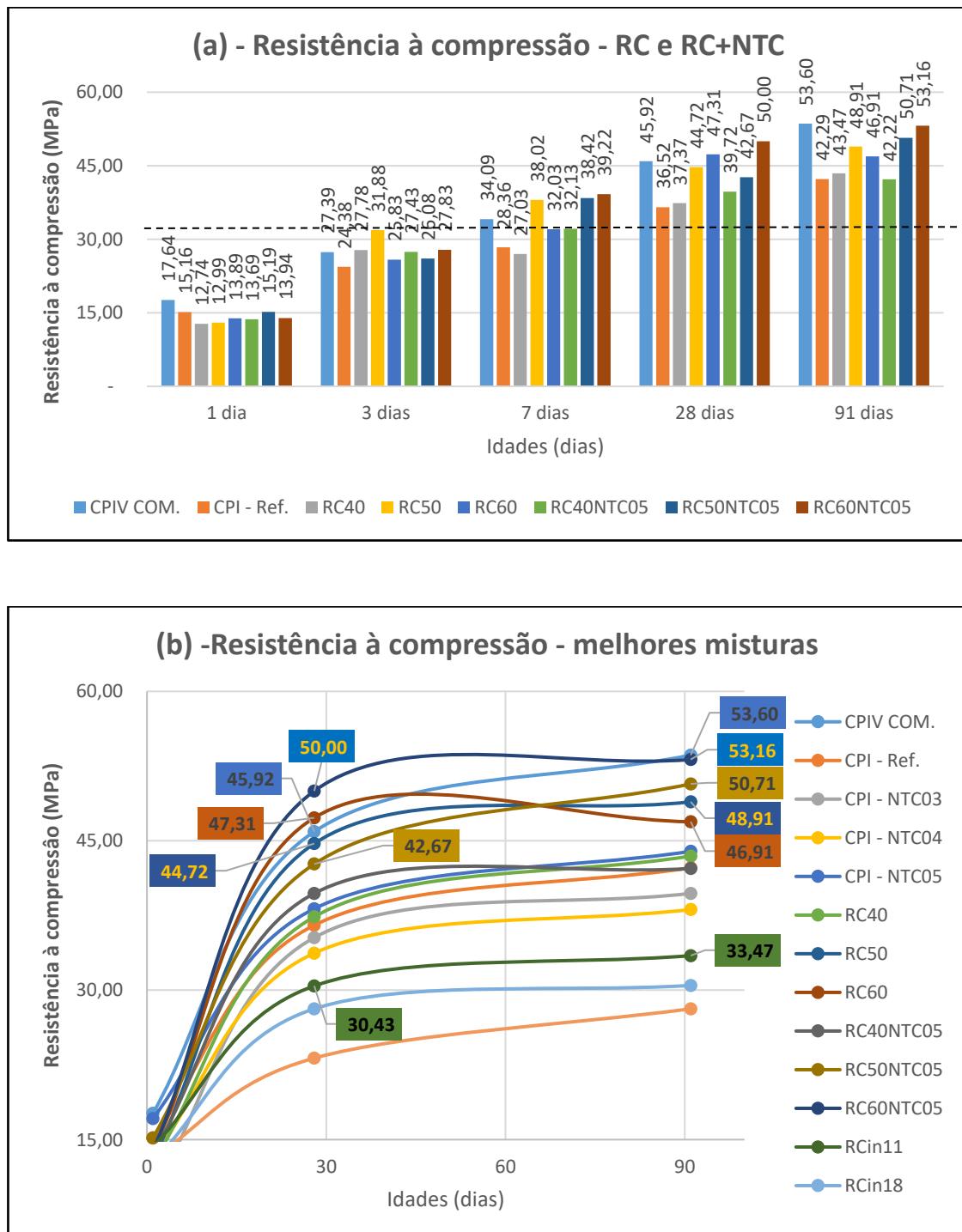
O comportamento das resistências à compressão das argamassas elaboradas com substituição parcial de clínquer por RC calcinado à 700°C, com e sem adição de NTC é apresentado nas Figuras 29 (a,b).

Os resultados apontam coerência com a literatura quando se trata de ganho de resistência à compressão nos ciclos de 1 a 91 dias de idade em compósitos cimentícios com adições pozolânicas, corroborando com os resultados encontrados em todas as amostras, que apresentaram ganho de resistências. As argamassas contendo apenas RC calcinado em teores de 50 e 60% em substituição ao clínquer na condição de pozolana obtiveram melhor desempenho em resistência tanto aos 28 quanto aos 91 dias, sendo que quando adicionado os NTC's o melhor desempenho foi atribuído à mistura RC60NTC05 contendo 60% de RC em substituição ao clínquer e adicionado 0,5% de NTC que apresentou um acréscimo de 13,3% aos 91 dias em relação à mesma composição sem adição de NTC. Este ganho de resistência pode ser atribuído ao desempenho dos NTC's como reforço na matriz, melhorando as propriedades mecânicas do composto, corroborando com estudos desenvolvidos por Melo (2009), Marcondes et al (2015) e Gulliani et al. (2017). Ainda é possível observar que a amostra RC40NTC05 apresentou valor aos 91 dias ligeiramente menor que aos 28, fato este que pode ser atribuído ao controle

tecnológico de preparação ou outro procedimento no decorrer do processo, desde a mistura até o rompimento dos corpos de prova, porém os valores absolutos estão todos superiores aos estabelecidos pela NBR 16697 (ABNT, 2018).

Figuras 29 (a) - Resistência à compressão das argamassas com RC e RC+NTC.

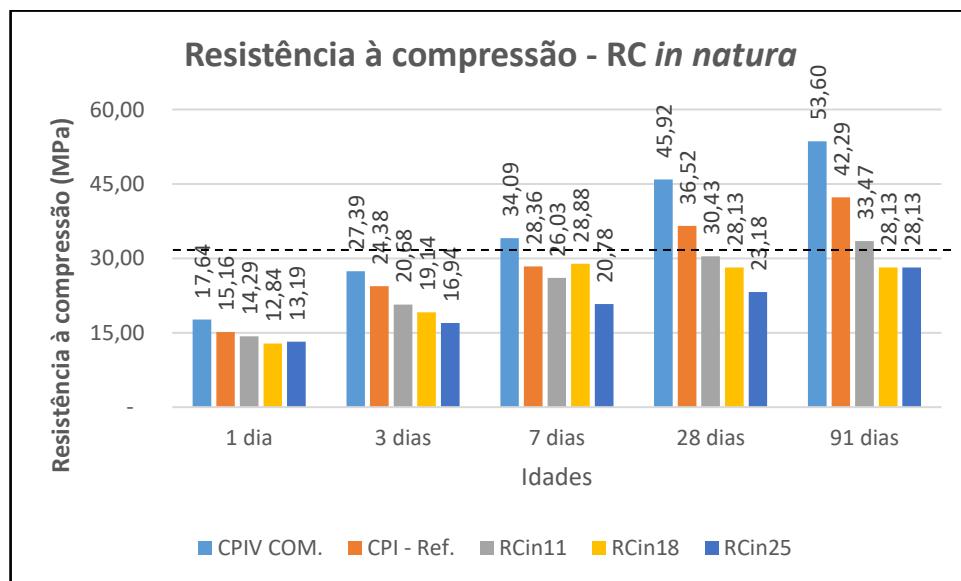
(b) – Resistência à compressão das melhores misturas.



Fonte: Autor (2025)

As resistências à compressão das argamassas produzidas com RC *in natura* são mostradas na Figura 30. Nela é possível observar que nenhuma das amostra atingiu o limite mínimo estabelecido pela NBR 16697 (ABNT, 2018) de 32Mpa aos 28 dias, devido a não reatividade do RC em estado natural, justificado pelos resultados de IAP encontrados por Queiroz *et al* (2025). Porém aos 91 dias observa-se que a argamassa RCin11 que contém menor percentual (11%) do rejeito em substituição ao clínquer atinge esse limite, atingindo 33,47Mpa. No entanto, esses resultados sugerem o uso desse material como material carbonático (filler) na produção de cimento Portland em menores teores.

Figura 30 – Resistência à compressão do RC *in natura*.



Fonte: Autor (2025)

5.3.3 Caracterização química

- Fluorescência de raios-X (FRX)

A composição química quantitativa das misturas cimentícias é mostrada na Tabela 13. Os óxidos mais representativos correspondem ao SiO₂ (49%-62%) resultante da presença do agregado miúdo, do clinquer e do resíduo de caulim, ao CaO (15%-34%) provenientes dos constituintes do clínquer e gesso, ao Al₂O₃ (5%-15%) do clínquer e resíduo do caulim. Outros óxidos minoritários correspondem a Mg, P, S, K, Ti e Fe, com teores menores que 10% do total, sendo os óxidos de Mg e K presentes em silicatos, o óxido de S do gesso e o óxido de ferro, sugere seja da hematita ou mesmo do clínquer.

Tabela 13. Composição química das misturas cimentícias obtidas por FRX

Amostra	MgO (%)	Al ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ (%)	CaO (%)	SO ₃ (%)	K ₂ O (%)	TiO ₂ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Total
CPIV-COM	2,23	7,20	49,91	32,62	3,06	1,86	0,35	2,77	100,00
CPI-Ref.	2,58	4,98	52,41	32,55	2,89	2,12	0,32	2,15	100,00
CPINTC03	2,28	5,50	50,35	34,38	2,91	2,07	0,29	2,23	100,00
CPI-NTC04	2,60	5,46	58,02	27,30	2,55	1,85	0,25	1,98	100,00
CPI-NTC05	2,35	4,90	56,86	29,55	2,65	1,82	0,24	1,74	100,00
RC40	2,06	12,12	58,20	21,57	2,17	1,95	0,37	1,55	100,00
RC50	2,60	13,66	59,01	19,01	2,01	1,75	0,51	1,45	100,00
RC60	1,77	15,93	60,87	16,29	1,68	1,69	0,42	1,35	100,00
RC40NTC05	2,15	11,96	59,40	20,78	2,03	1,82	0,31	1,55	100,00
RC50NTC05	1,96	14,66	59,07	18,65	2,00	1,89	0,36	1,44	100,00
RC60NTC05	1,71	15,39	62,61	15,36	1,56	1,70	0,37	1,29	100,00
RCin11	1,44	6,71	61,50	24,25	2,53	1,84	0,25	1,79	100,00
RCin18	2,02	8,41	59,62	23,81	2,16	3,68	0,30	0,00	100,00
RCin25	2,02	8,78	60,46	22,81	2,37	1,71	0,27	1,59	100,00

Fonte: Autor, (2025)

Todas as composições de misturas propostas acompanham os padrões de percentuais dos óxidos presentes no cimento comercial (CPIV-COM), estando o MgO ≤ 4,5, perda ao fogo ≤ 6,5 (Tabela 10), requisitos previstos na NBR 16697 (ABNT, 2018), porém os percentuais residuais de Al₂O₃ nas misturas com proporções de RC calcinado com e sem nanotubos de carbono ainda são significantes (12 - 15%), valores que sugerem a participação dos teores elevados do resíduo de caulim (RC).

A Tabela 14 mostra os resultados da composição química das amostras das argamassas. Nela observa-se que os óxidos CaO, SiO₂, Al₂O₃ o são os mais representativos, sendo que o óxido de Ca apresenta valores elevados para todas as argamassas, com a maioria dos valores entre 30 a 60%, segue a concentração considerável de sílica (SiO₂) com uma concentração considerável entre 20 a 60%, já a alumina (Al₂O₃) foi o terceiro componente mais abundante nas argamassas com teores de 5 a 30%. Teores de óxido de S, estão entre 3 a 6%, com nítido acréscimo do SO₂ das misturas cimentícias. Os demais óxidos de Mg, K, Ti e Fe, somam menos de 10% do percentual total. O cálcio participa da composição dos principais produtos de hidratação do aglomerante (etringita, portlandita e CSH), coerentes com características encontradas por Barreto *et al.*, (2024). A etringita, como produto de hidratação do cimento é justificada pela presença do Ca, Al e S.

Tabela 14. Composição química das argamassas obtidas por FRX

Amostra	MgO (%)	Al ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ (%)	CaO (%)	SO ₃ (%)	K ₂ O (%)	TiO ₂ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Total
CPIV-COM	2,60	8,40	25,74	51,08	6,00	1,27	0,51	4,40	100,00
CPI-Ref.	5,02	3,94	17,84	61,63	5,60	1,74	0,26	3,96	100,00
CPI-NTC03	2,28	5,50	50,35	34,38	2,91	2,07	0,29	2,23	100,00
CPI-NTC04	2,60	5,46	58,02	27,30	2,55	1,85	0,25	1,98	100,00
CPI-NTC05	2,25	4,90	56,86	29,55	2,65	1,82	0,24	1,74	100,00
RC40	2,65	20,66	29,21	39,20	3,53	1,48	0,47	2,79	100,00
RC50	2,60	25,91	34,02	30,59	3,00	1,01	0,51	2,36	100,00
RC60	1,31	27,66	36,23	28,22	2,63	0,83	0,71	2,38	100,00
RC40NTC05	3,44	20,85	29,64	38,12	3,41	1,40	0,47	2,66	100,00
RC50NTC05	2,44	25,68	33,65	31,08	3,03	1,06	0,54	2,47	100,00
RC60NTC05	1,59	25,90	36,70	28,82	2,80	0,99	0,69	2,51	100,00
RCin11	3,80	7,73	19,22	57,73	4,89	1,82	0,37	4,44	100,00
RCin18	3,63	11,77	22,89	51,69	4,64	1,62	0,37	3,37	100,00
RCin25	3,65	13,78	24,65	48,28	4,44	1,59	0,38	3,23	100,00

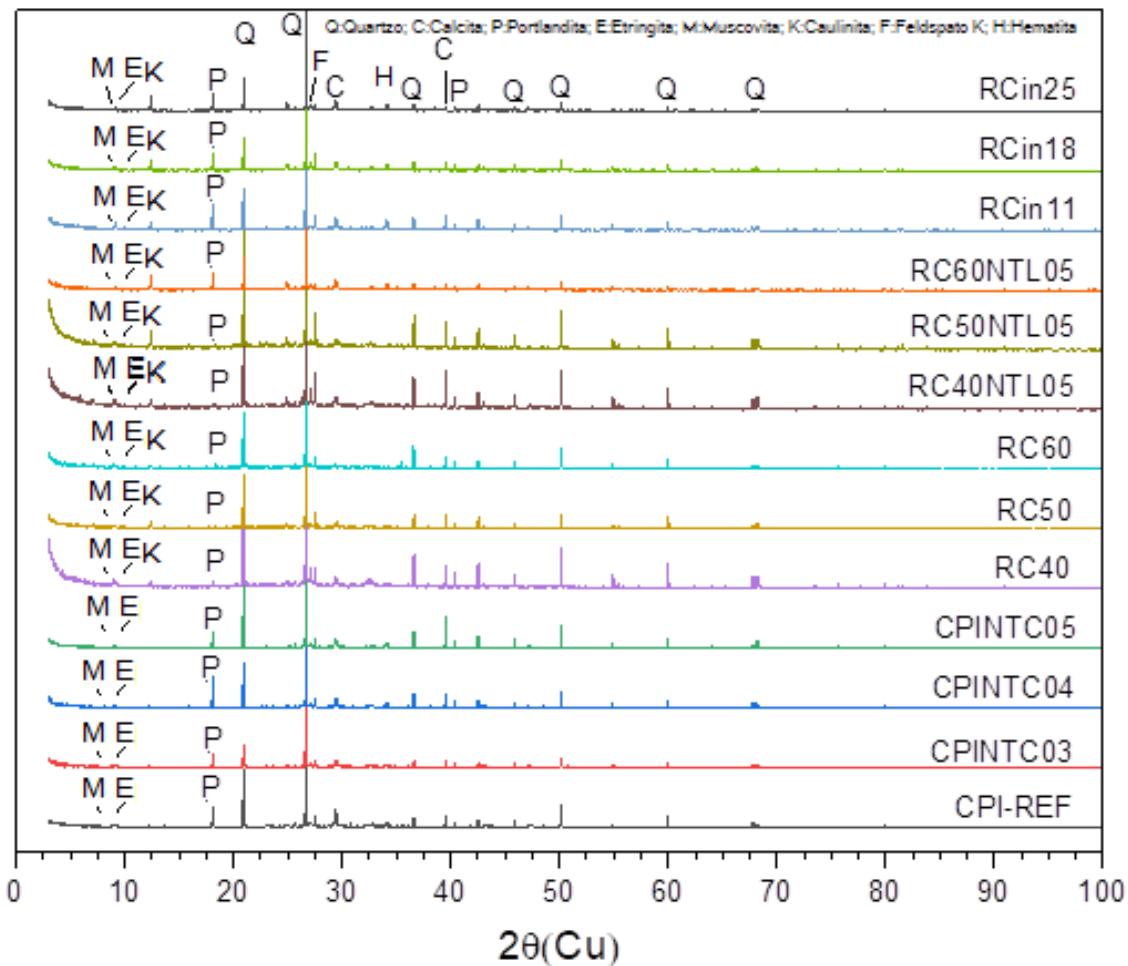
Fonte: Autor, (2025)

- Difração de raios-X (DRX)

Os resultados mineralógicos das argamassas, realizadas por difração de raios-X após os 91 dias de idade, são mostrados nos difratogramas da Figura 31, nas quais podem ser observados as fases cristalinas quartzo (SiO₂), calcita (CaCO₃), etringita Ca₆Al₂(SO₄)₃(OH)₁₂.26H₂O, portlandita (Ca(OH)₂), muscovita, feldspatos, caulinita e hematita (Fe₂O₃), porém diferenciadas em proporção entre as diversas argamassas produzidas. Como é de se esperar, a caulinita é a fase que não está presente nas argamassas CPIV, CPINTC03, CPINTC04 e CPINTC05, entretanto foi identificada sua presença nas outras argamassas, isso porque ainda não sofreu uma decomposição total nas temperaturas de calcinação. A portlandita das argamassas ocorre em maior concentração que a etringita, demonstrado pelos picos de portlandita mais elevados que os picos de etringita. A presença de calcita indica uma carbonatação parcial, que pode ter sido produzida durante a preparação e análise da amostra.

Os elevados teores de sílica encontrados nas argamassas estão refletidos nos picos de quartzo, feldspato e outros. Quartzo, em maior concentração, é creditada à presença do agregado miúdo. Os teores químicos de cálcio nas argamassas estão sob a forma de calcita, portlandita em maior proporção e etringita em menor proporção, estes últimos como produtos da hidratação dos compostos aglomerantes.

Figura 31 – Difratogramas de raios-X das misturas cimentícias.



Fonte: Autor, (2025)

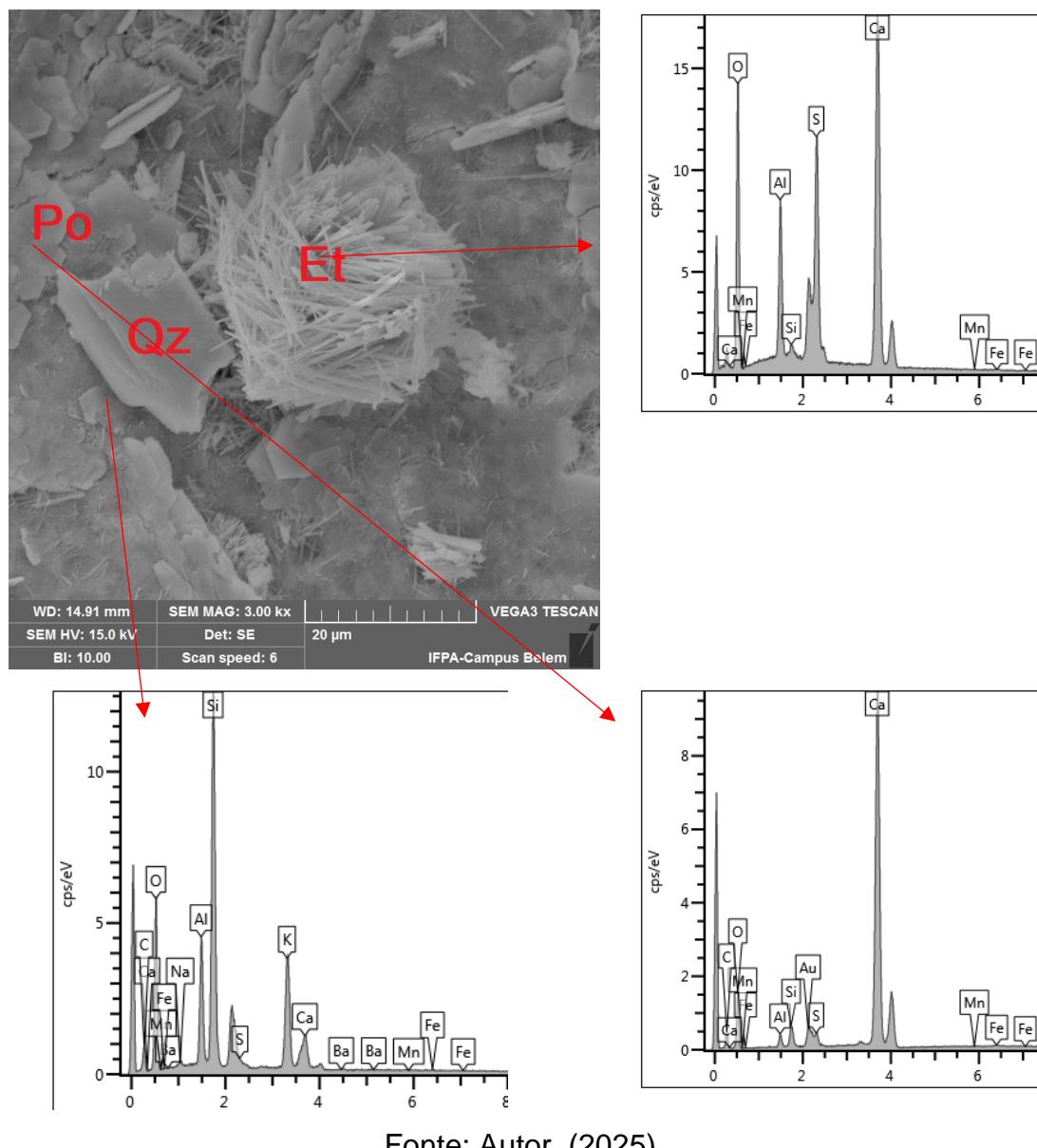
As argamassas CPI-Ref, CPINTC03, CPINTC04 e CPINTC05, são as que mostram maior presença da fase hidratada portlandita, menor etringita. As argamassas RC40, RC50 e RC60 mostram proporções semelhantes de portlandita e etringita, devido a atividade pozolancia do metacaulim. Este fato é conferido também com as argamassas RC40NTL05, RC50NTL05 e RC60NTC05. Para as argamassas RCin11, RCin18, RCin25 o produto hidratado portlandita ocorre em maior proporção que a etringita. Outra fase, comum nas argamassas e reportada por diferentes autores é a fase CSH, essa fase pode ocorrer como cristalina ou amorfa, sendo que na DRX podem produzir picos de difração com sinais fracos de baixa intensidade ou picos alongados (amorfos), que podem ser mascarados pelos picos das fases cristalinas maioritárias.

5.3.3 Caracterização microscópica no MEV

As análises de MEV foram realizadas nas argamassas com resultados mais representativos quanto à resistência à compressão aos 91 dias de idade, de forma que as amostras selecionadas formam CPI-Ref, RC50, RC60, C50NTC05, RC60NTC05 e RC*in*11.

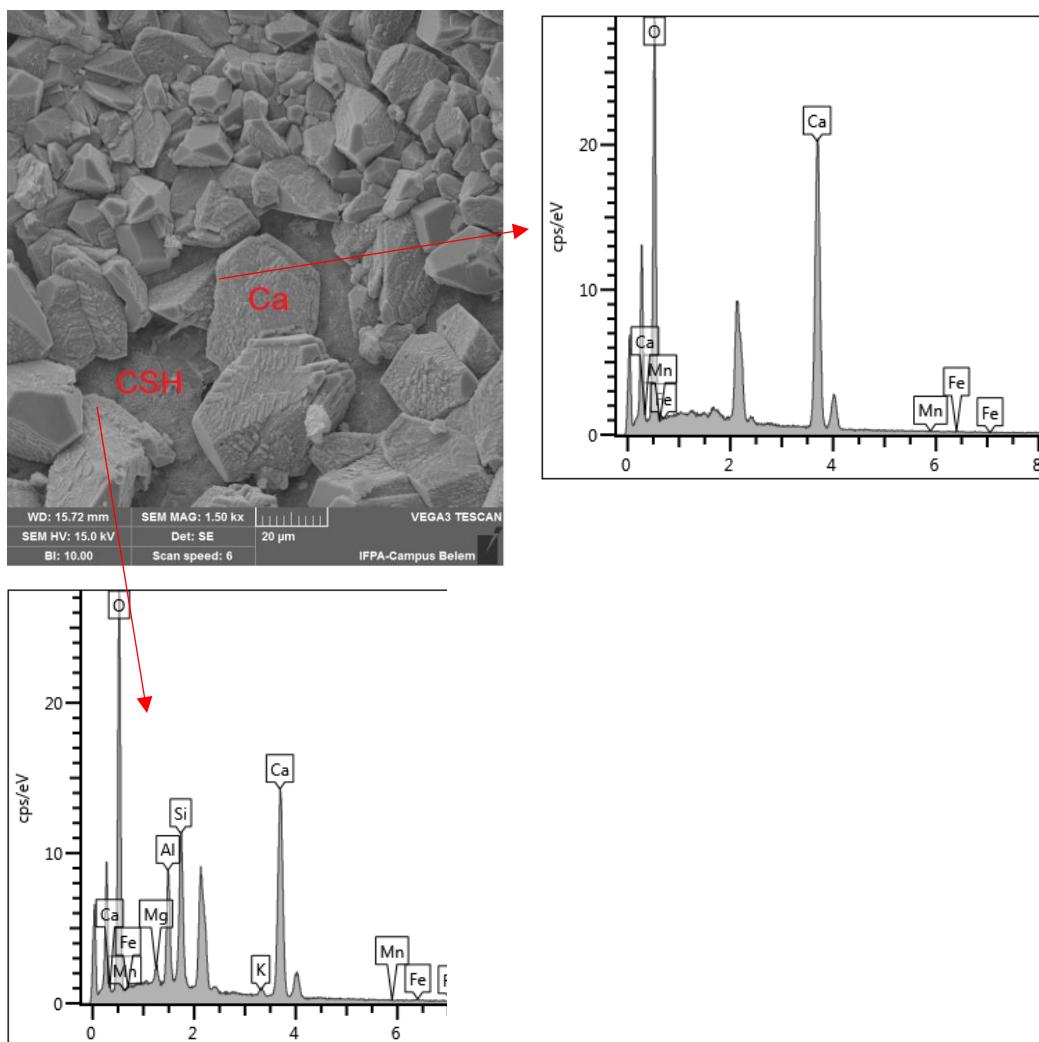
A microestrutura do espécime RC*in*11 (Figura 32) mostra os seguintes produtos de hidratação: aglomerados de cristais de placas de portlandita (Po), hidratos cristalinos de etringita (Et) na forma de aglomerados de cristais aciculares e uma matriz que sugere seja CSH na forma de pequenas partículas manométricas abrangendo fibrilas, placas e folhas, ou mesmo quantidades menores de caulinita. Também são observados o agregado miúdo quartzo. Essas fases foram caracterizadas pelos espectros obtidos pelo sistema de energia dispersiva (SED) e confirmados pelas análises de DRX da figura 31.

Figura 32. Microestrutura e microcomposição química da argamassa RCin11



A microestrutura do corpo de prova RC50 (Figura 33) mostra cristais romboédricos de calcita micrométricas em cujas superfícies podem ser observados glóbulos e dendritos indicando crescimento do cristal. Esses cristais ocorrem numa matriz de composição Ca-Si (Al), sugerindo seja fase CSH de granulometria muito fina, manométricas, na forma de fibrilas, placas e folhas. Segundo John *et al.* (2019) as texturas de CSH podem ser amorfas ou cristalinas dependendo da preparadas por sínteses de reações pozolânicas ou mesmo gel.

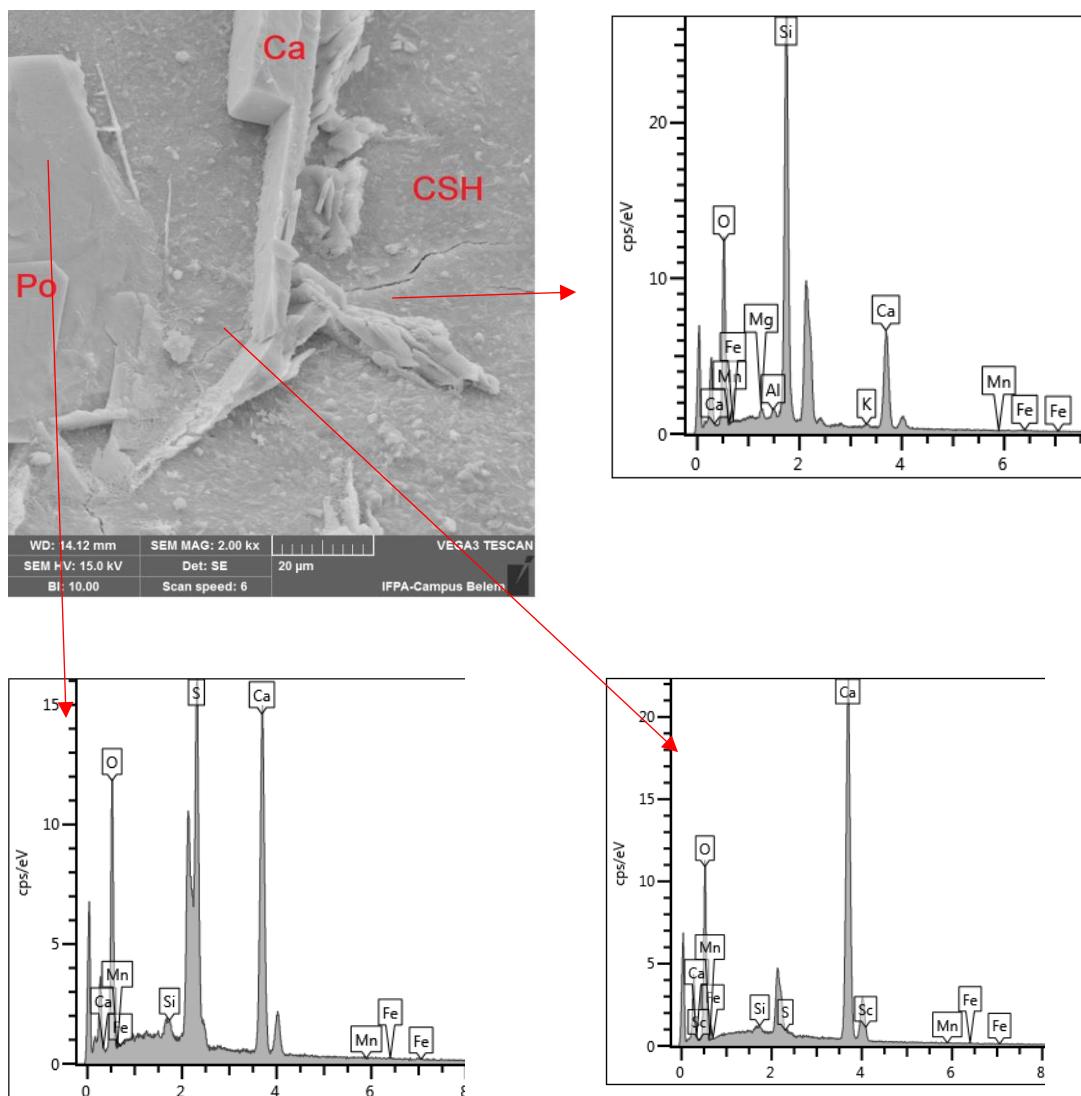
Figura 33. Microestrutura e microcomposição química da argamassa RC50



Fonte: Autor, (2025)

A microestrutura do corpo de prova RC60 (Figura 34) mostra cristais hexagonais de portlandita (Po), calcita romboédrica e cristais aciculares de etringita (Et) micrométricas, intrecrescidas numa matriz de fase CSH. Nitidamente nessa imagem a matriz CSH mostra partículas muito finas e que segundo Shahsavari e Hwang (2019) são usualmente manométricas e geralmente amorfas. Essas fases foram caracterizadas pelos espectros obtidos pelo sistema de energia dispersiva (SED) e confirmados pelas análises de DRX da figura 31.

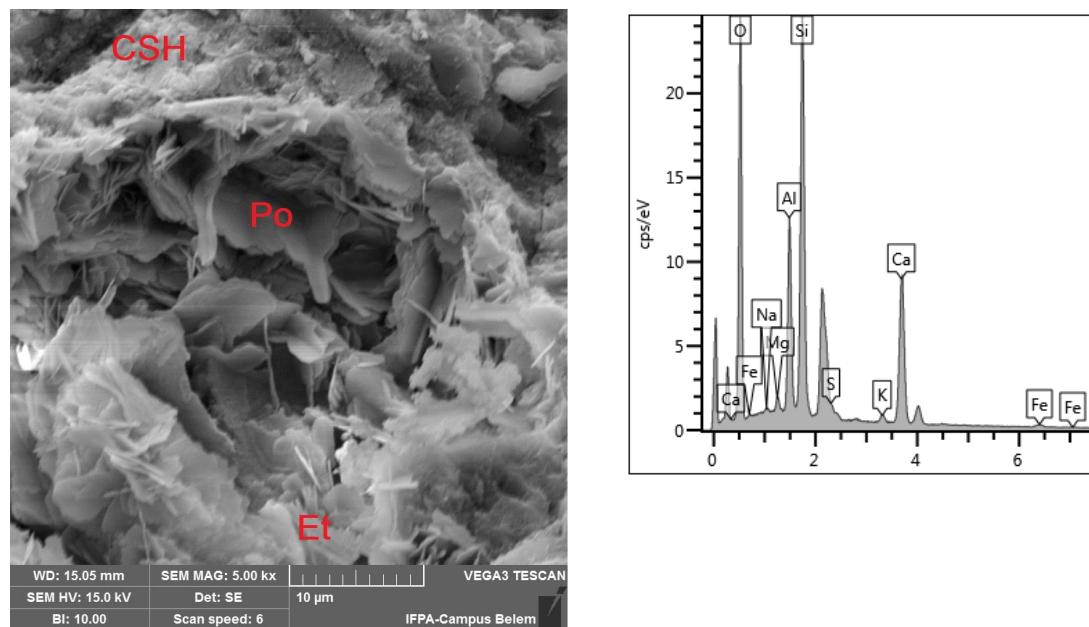
Figura 34. Microestrutura e microcomposição química da argamassa RC60



Fonte: Autor, (2025)

Na microestrutura da argamassa RC50NTC05 (Figura 35) podem ser observadas aglomerados foliados irregulares de portlandita intercalados com cristais aciculares de etringita micrométricos formando rosetas numa matriz de CSH. Essas fases foram caracterizadas pelo mapa obtido pelo sistema de energia dispersiva (SED) e confirmados pelas análises de DRX da figura 31.

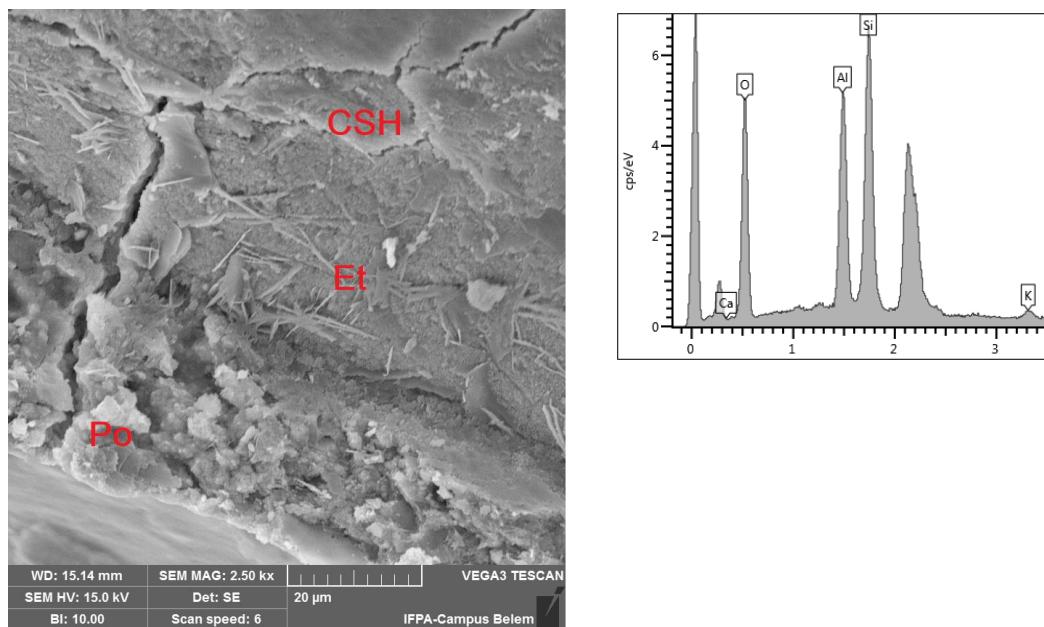
Figura 35. Microestrutura e mapa de microcomposição química da argamassa RC50NTC05



Fonte: Autor, (2025)

As características microestruturais do espécime RC60NTC05 (Figura 36) evidenciam uma matriz irregular de granulometria manométrica com microfissuras, que segundo o mapa sugere seja o produto de hidratação CSH. Na zona interfacial da matriz são observados cristais aciculares curtas de etringita (Et) em tamanhos micrométricos bem como placas microméticas de portlandita (Po). Essas fases foram caracterizadas pelo mapa obtido pelo sistema de energia dispersiva (SED) e confirmados pelas análises de DRX da figura 31.

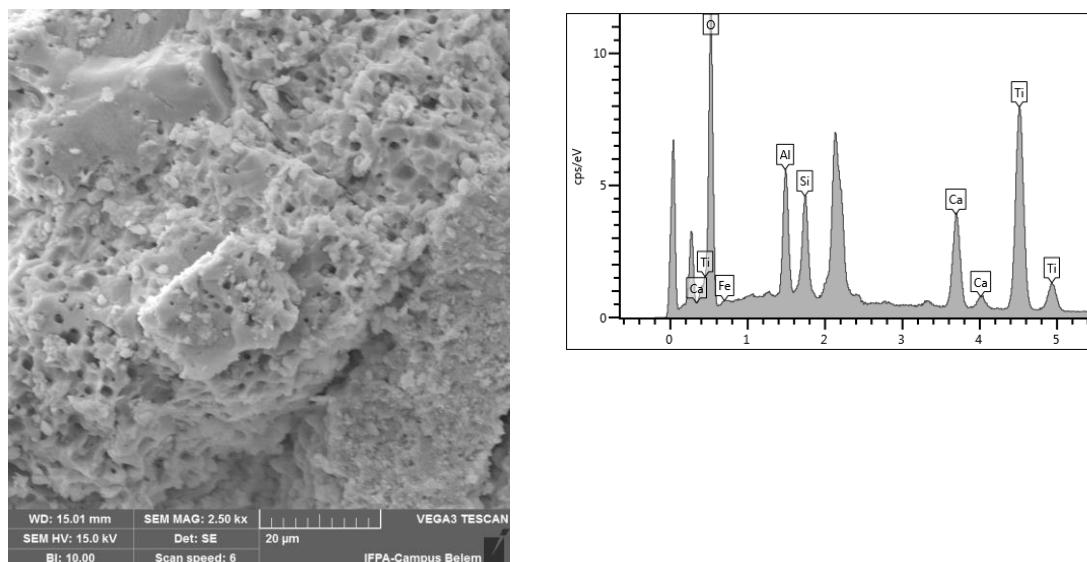
Figura 36. Microestrutura e mapa de microcomposição química da argamassa RC60NTC05



Fonte: Autor, (2025)

Foram também observadas microestruturas em forma de placas de portlandita com poros de até $1\mu\text{m}$ (Figura 37). As placas sugerem progressão de formação de silicatos de cálcio, embora mal definidas, e sugerindo um estágio inicial do processo de hidratação desses silicatos, o que pode causar um rearranjo de sua estrutura na morfologia placosa para uma característica da fase hidratada CSH, amorfá (ou microcristalina), com o decréscimo de portlandita como observado também por Zarzuela *et al.* (2020). Esse tipo de microestrutura pode também ser afetado pela presença de titânio, como mostra o espectro mapa dessa imagem.

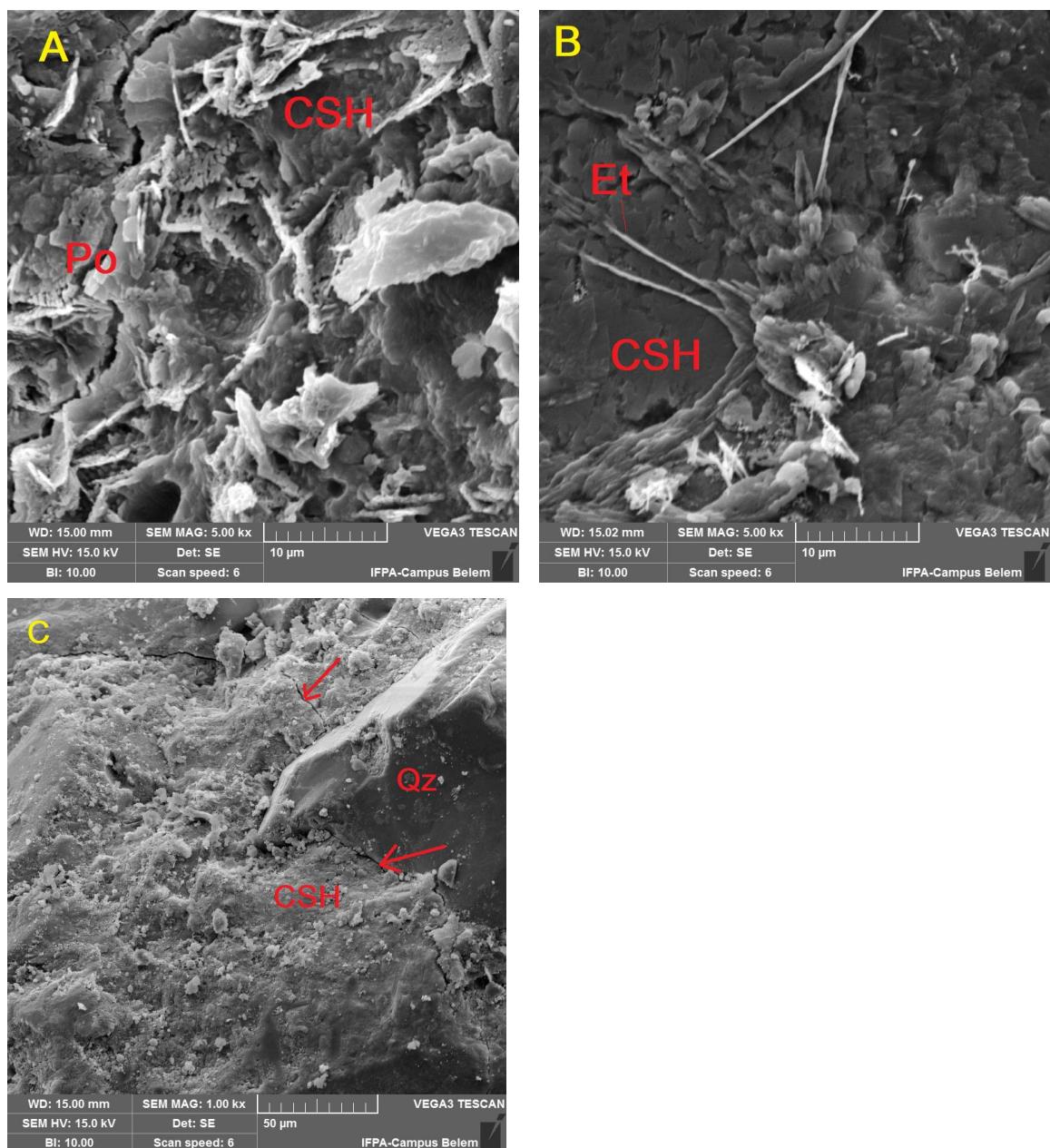
Figura 37. Microestrutura e mapa de microcomposição química da argamassa RC60NTC05.



Fonte: Autor, (2025)

A microestrutura do corpo de prova CPI IV mostra as características comumente observadas nas argamassas segundo processos de hidratação. Na Figura 38A são observadas folhas irregulares de portlandita (Po). Na Figura 38B são observados hidratos cristalinos de etringita (Et) na forma de cristais aciculares. Esses produtos ocorrem numa matriz relativamente grande que sugere seja CSH com partículas tipo fibrilas, placas e folhas manométricas (Figuras 38A, B e C). Na matriz CSH são observados quartzos (Qz) que correspondem ao agregado miúdo bem como microfissuras (setas) na matriz CSH e na interfase agregado graúdo CSH que afetam a resistência mecânica das argamassas.

Figura 38. Microestrutura e mapa de microcomposição química da argamassa CPI IV. A) Portlandita; B) Etringita; C) CSH e agregado miúdo quartzo



Fonte: Autor, (2025)

5.4 CONCLUSÕES

Os resultados de caracterização física, mostram que a massa específica, granulometria, finura e tempo de pega apresentam conformidades com os

requisitos recomendados pelas NBR 16605 (ABNT, 2017), NBR 16607 (ABNT, 2018) e NBR 11579 (ABNT, 2013). Quanto a área específica observa-se que todos os blends apresentam valores superiores ao estabelecido pela NBR 16372 (ABNT, 2015), este fato pode estar relacionado à granulometria do RC que é extremamente fino, assim como a peneira utilizada para preparação foi a 235 *mesh*.

Os ensaios de resistência à compressão apresentam êxito em substituição ao clínquer por rejeito de caulim calcinado a 700°C como material pozolânico em percentuais de 40 a 60%, sendo que as misturas RC50 e RC60, (com 50 e 60%) de substituição de clínquer por RC vairam de 44,72 a 48,91 MPa nas idades de 28 e 91 dias, superando em mais 50% os requisitos normativos da NBR 16697 (ABNT, 2018) de 32 Mpa.

Em relação ao nanotubo de carbono de paredes múltiplas adicionado à matriz cimentícia MCPI, os resultados apresentam um ganho de resistência à compressão de até 7% aos 28 e 91 dias para a mistura CPINTC05. Quando adicionando à mistura composta com RC a melhor mistura refere-se a RC60NTC05 que obteve um acréscimo de resistência de 67% além do mínimo estabelecido pela norma e acréscimo de 5% quando adicionado 0,5% de NTC nessa mistura.

Das 12 misturas cimentícias distintas produzidas com rejeito de caulim calcinado a 700°C e nanotubo, indicam que o rejeito de caulim possui amplas possibilidades de ser utilizado como cimento CP VI-Z-32, em substituição ao clínquer por rejeito de caulim calcinado a 700°C como material pozolânico, assim como o uso de nanotubo de carbono como reforço na matriz.

REFERÊNCIAS

ARRUDA JUNIOR, E. S.; BARATA, M. S., BRAGA, N. T. S., JESUS, C. F., CARVALHO, E. S., VIRGILINO NETO, J. C. **Caracterização e avaliação do índice de atividade Pozolânica do resíduo do beneficiamento do caulim para produção de cimentos de baixo impacto ambiental.** Brazilian Journal of Development, Curitiba, v.7, n.10, p. 98678-98696 oct. 2021.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND.
<https://abcp.org.br/vendas-de-cimento-acumulam-crescimento-em-novembro/>,
 Acessado em 17/01/2025.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 16372 Cimento Portland e outros materiais em pó - Determinação da finura pelo método de permeabilidade ao ar (método de Blaine).** Rio de Janeiro, ABNT, 2015.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 7214:** Areia Normal para Ensaio de Cimento. Rio de Janeiro, 2015.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 7215:** Cimento Portland – Determinação da resistência à compressão de corpos de prova cilíndricos. Rio de Janeiro, 2019.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 11579:** Determinação do índice de finura por meio da peneira 75 µm (nº 200). Rio de Janeiro. ABNT, 2013.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 12653:** Materiais Pozolânicos. Rio de Janeiro, ABNT, 2015.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 16605:** Cimento Portland e outros materiais em pó — Determinação da massa específica. Rio de Janeiro, ABNT, 2017

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 16606:** Cimento Portland — Determinação da pasta de consistência normal. Rio de Janeiro, ABNT, 2018.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 16607:** Determinação dos temos de pega. Rio de Janeiro: ABNT, 2018.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 16697:** Cimento Portland - Requisitos. Rio de Janeiro, ABNT, 2018.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 16697:** Cimento Portland — Requisitos. Rio de Janeiro: ABNT, 2018.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR NM 18:** Cimento Portland - Análise química - Determinação de perda ao fogo. Rio de Janeiro, ABNT, 2012.

BAGGER, A.M.T., KUNTHER, W., SIGWARDSEN, N.M., JENSEN, P.E., **Screening for key material parameters affecting early-age and mechanical properties of blended cementitious binders with mine tailings.** Case Studies in Construction Materials. 15, 2021a.

BAGGER, A.M.T., KUNTHER, W., SIGWARDSEN, N.M., JENSEN, P.E., XIAO, B., WEN, Z., MIAO, S., GAO, Q., **Utilization of steel slag for cemented tailings backfill: Hydration, strength, pore structure, and cost analysis.** Case Studies in Construction Materials, 15. 2021b

BARATA, M.S.; ANGÉLICA, R. S. **Caracterização dos resíduos cauliníticos das indústrias de mineração de caulim da amazônia como matéria-prima para produção de pozolanas de alta reatividade.** Cerâmica, v. 58, p. 36-42, 2012.

BARRETO, M. F. O.; GONTIJO, M. R. F.; TELES, C. P.; ARAUJO, F. F. de. **Caracterização de argamassas de cimento Portlant utilizando difração de raios-xx (DRX) e fluorescência de raios-x (FRX): etringita, portlandita e silicato**

de cálcio hidratado (CSH). Revista de Gestão e Secretariado – GeSec, V. 15, N. 7, P. 01-17, 2024 São José dos Pinhais, Paraná, Brasil.

CASTRO, V. G. **Cimento Portland.** In: **Compósitos madeira-cimento: um produto sustentável para o Futuro** [online]. Mossoró: EdUFERSA, 2021, pp. 13-1. ISBN: 978-65-87108-26-1. <https://doi.org/10.7476/9786587108612.0002>.

COUTO, J. A. S., CARMINATTI, R. L., NUNES, R. R. A., & MOURA, R. C. A. O concreto como material de construção. Caderno de Graduação-Ciências Exatas e Tecnológicas-UNIT, n.1, v.3. p. 49-58, 2013.

CUNHA, R. R. DA. Emprego de resíduo de **resíduo de silício metálico na produção de cimento Portland composto.** Dissertação de Mestrado - Universidade Federal do Pará. Belém/PA, 2017.

DIAS, S.L., GUIMARÃES, I.O., FIGUEIREDO, S.S., BEZERRA, I.M.T.,

FERREIRA, H.C., NEVES, G.A. **Influence of firing temperature on the pozzolanic activity of kaolin wastes.** Material Science Forum, n. 727, p. 675-680, 2012.

GULLANI, S. S. H et al. **Improving the mechanical performance of cement composites by carbon nanotubes addition.** XXIV Italian Group of Fracture Conference, 1-3 March 2017, Urbino, Italy. In: Procedia Structural Integrity 3 (2017) 11–17.

INTERCEMENT. **Relatório Anual 2010:** como funciona o mercado cimenteiro. Disponível em: Acesso em: 18 jun. 2015.

JOHN, E.; STEPHAN, D.; LEHMANN, C. **Accelerating cement hydration with C-S-H seeds** Institute of Civil Engineering, Group of Building Materials and Constructional Chemistry. Technische Universität Berlin, Berlin/Germany2019.https://www.zkg.de/en/artikel/zkg_Accelerating_cement_hydration_with_C-S-H_seeds-3340292.html

LEANDRO, A.P.; VIEIRA, E.V.; LIMA, L.G.; ATAIDE, T.N. **Estudo do resíduo de caulim pegmatítico usado como ingrediente na formulação de cimento Portland.** Holos, Ano 33, Vol. 06. p. 224-232, 2017.

LIMA, P. H. A.; CABRAL, S. C.; SOUZA, M. C. de.; BRUM JUNIOR, S. A. **Adições minerais em incorporação ao cimento portland e à argamassa: resultados de estudos empíricos sobre a aplicação de silicatos de alumínio** International Journal of Development Research, 12, (08), 58081-58090. 2022.

MARCONDES, C. G. N. et al. **Carbon Nanotubes in Portland cement concrete: Influence of dispersion on mechanical properties and water absorption.** ALCONPAT Journal, Volume 5, Issue 2, May- August 2015, Pages 90 – 106, **materiais.** São Paulo: IBRACON, 2a ed., 2014.

MEHTA. P. K.; MONTEIRO, P.J.M. **Concreto: microestrutura, propriedades e materiais.** São Paulo: IBRACON, 1ª Edição, 2008, p 289-307

MELO, V. S.; Nanotecnologia Aplicada: Efeito de Mistura de Nanotubos de Carbono em Matrizes de Cimento Portland, 2009. 146 f. Dissertação (Mestre em Construção Civil) – Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2009

NEVILLE, A. M. Tecnologia do concreto. 2^a edição. Porto Alegre: Bookman, 2013.

OLIVEIRA, A. S. Análise Ambiental da Viabilidade de Seleção de Produtos da Construção Civil Através da ACV e do Software BEEs 3.0. Porto Alegre, 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia: Engenharia civil) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007

PAUMGARTTEN, M. et al. Caracterização e avaliação do índice de atividade pozolânica de lama vermelha e resíduo de manganês para produção de misturas ternárias cimentícias. Brazilian Journal of Development, vol. 7, 2020.

QUEIROZ, N. C. Q.; FERNANDEZ, O. J. C.; CUNHA, R. R, da.; QUEIROZ, S. R. S.; PICANÇO, M. S; MACÉDO, A. N. Caracterização de rejeito de caulin da região amazônica para uso como pozolana em cimento composto. REVISTA CADERNO PEDAGÓGICO – Studies Publicações e Editora Ltda., Curitiba, v.22, n.1, p. 01-27. 2025.

SANTOS, S. Produção e Avaliação do uso de pozolana com baixo teor de carbono obtida da cinza de casca de arroz residual para concreto de alto desempenho. Tese (Doutorado). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006, 267p.

SHAHSAVARI. R.; HWANG, S. Morphogenesis of Cement Hydrate: From Natural C-S-H to Synthetic C-S-H. In: Cement Based Materials. Edited by Hosam El-Din M. Saleh and Rehab O. Abdel Rahman. 2019.

SILVA, C. A da. Fabricação e caracterização de compósito de Matriz e o geopolimérica a base de metacaulim com incorporação de argila expandida como fase dispersa. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal de São João Del Rey. São João Del Rey. 2016

SILVA, G. V. DA.; BORGES, S. P. T.; BARAÑANO, A. G. Propriedades físicas, químicas e mecânicas dos cimentos tipo CPI e CPV obtidos com diferentes proporções com fíler de calcário. In: Research, Society and Development, v. 10, nº 13, ISSN 2525-3409, 2021, DOI: <http://dx.doi.org/10.33448/rsd-v10i13.21272>.

ZAPARTE, Taiara Aparecida. Análise global da influência da finura da cinza de casca de arroz como substituição parcial ao cimento portland nas propriedades da argamassa de revestimento. Pato Branco/PR: Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2020, 129p. Dissertação de Mestrado.

ZARZUELA, R.; LUNA, M.; CARRASCOSA, L.; YESTE, M.; GARCIA-LODEIRO, I. BLANCO-VARELA, M.; CAUQUI, M.; RODRÍGUEZ-IZQUIERDO, J.; MOSQUERA M. Producing C-S-H gel by reaction between silica oligomers and portlandite: A promising approach to repair cementitious materials. Cement and Concrete Research 130, 2020.

6 CONCLUSÕES GERAIS

O cimento composto com características do tipo CPIV-Z32, produzido com rejeito de caulim, oriundo do processo de beneficiamento de caulim de uma empresa localizada no município de Barcarena/PA, em substituição parcial do clínquer e com adição de nanotubo de carbono, obteve resultado satisfatório, tendo em vista os resultados apresentados.

O RC é composto aproximadamente por 98% correspondendo a SiO_2 e Al_2O_3 , cuja soma do SiO_2 , Al_2O_3 e $\text{Fe}_2\text{O}_3 \geq 70$ estipulado pela NBR 12653 (ABNT, 2014). Termodinamicamente o resíduo mostra perda de massa em aproximadamente 13% atribuído à presença de caulinita na amostra argilosa, que por sua vez se desestrutura entre 500 a 750°C, formando metacaulinita obtendo propriedades pozolânicas.

Nos ensaios físicos, referente a massa específica, área específica e granulometria das amostras observa-se uma relação próxima dos parâmetros inerentes ao cimento Portland comercial e dentro dos requisitos exigidos para uso como pozolana na produção de cimento.

Os índices de atividade pozolânica obtidos por meio dos ensaios de resistência a compressão axial dos corpos de prova RC650 e RC700°C com hidróxido de cálcio aos 7 dias e cimento aos 28 dias mostraram resultados que superam as resistências mínimas estabelecida pela NBR 12653 (ABNT, 2014), sendo que para ambos os ensaios a mistura RC700°C apresenta um resultado de 21,3% acima do estabelecido pela referida norma que indicam a utilização desse RC como pozolana na produção de cimento Portland.

Os ensaios de resistência à compressão axial realizados com as argamassas aos 28 e 91 dias de idade apresentam resultados satisfatórios para os corpos de prova com substituição em teores de 50 e 60% de clínquer por rejeito de caulim calcinado a 700°C, passante na peneira 325 *mash*, com e sem nanotubos, que superam os limites em até 57% dos valores estabelecidos pela NBR 16697 (ABNT, 2018), comprovando a utilização desse material como componente na produção de cimento Portland.

6.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Produzir novas composições de misturas cimentícias com RC calcinado a 700°C acima de 60% de substituição ao clínquer;
- Utilizar o RC *in natura* como filler ou material carbonático em misturas cimentícias em menores proporções;
- Produzir novas misturas cimentícias com adição de nanotubo de carbono em teores de 0,5% utilizando dispersão adequada;
- Avaliar o comportamento em relação à durabilidade das argamassa com esse material;
- Produzir misturas de concreto utilizando para avaliar o comportamento mecânico.

REFERÊNCIAS GERAIS

- ABD ELRAHMAN, M. & HILLEMEIER, B. **Combined Effect of Fine Fly Ash and Packing Density on the Properties of High Performance Concrete: an Experimental Approach.** Construction and Building Materials, 2014. 58, 225–233
- AHMAD, S. et al., **High Performance Self-Consolidating Cementitious Composites by Using Micro Carbonized Bamboo Particles.** Materials & Design, 76, 2015, 223–229.
- ALMEIDA, K. M. de. **Utilização do resíduo de caulin na composição do concreto. Anais da XXV Jornada de Iniciação Científica e I Jornada de Iniciação em Desenvolvimento Tecnológico e Inovação.** Rio de Janeiro: CETEM/MCTIC, 233p. 2017.
- ALMEIDA, K. M. e VIDAL, F. W. H. **Utilização do resíduo de caulin na composição do concreto. XXV Jornada de Iniciação Científica e I Jornada de Iniciação em Desenvolvimento Tecnológico e Inovação.** IFES. 2017.
- ARCAIN, R.; SALES, G. A. A.; SALES, W. F. **Nanotubos de carbono e a sua utilização como reforço nos materiais compósitos estruturais.** Revista Interatividade, Andradina-SP, Edição Especial, 1º sem. 2014.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, Cimento Portland – Determinação da resistência à compressão: **NBR 7215.** Rio de Janeiro, 1997.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, Concreto – Procedimento para moldagem e cura de corpos de prova: **NBR 5738.** Rio de Janeiro, 2003.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Cimento Portland – Determinação da resistência à compressão: **NBR 7215.** Rio de Janeiro, 1996.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Cimento Portland composto - Especificação: **NBR 11578.** Rio de Janeiro, 1991
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Materiais pozolânicos – Determinação de atividade pozolânica com cimento Portland – Índice de atividade pozolânica com cimento. **NBR 5.752.** Rio de Janeiro, 2012.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Materiais pozolânicos – Determinação de atividade pozolânica – Índice de atividade pozolânica com cal. **NBR 5.751.** Rio de Janeiro, 2012.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Materiais pozolânicos – Determinação do teor de hidróxido de cálcio fixado – Método Chapelle modificado. **NBR 15.895.** Rio de Janeiro, 2010.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Materiais pozolânicos – Determinação do índice de desempenho com o cimento Portland aos 28 dias: **NBR 5752.** Rio de Janeiro, 2014.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Materiais pozolânicos — Requisitos. NBR 12.653. Rio de Janeiro, 2012.

- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 5739** Concreto – Ensaio de compressão de corpos-de-prova cilíndricos. Rio de Janeiro: ABNT, 2007.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR NM 65**: Cimento Portland – Determinação do tempo de pega. Rio de Janeiro, 2003.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR NM 76**: Cimento Portland – Determinação da finura pelo método de permeabilidade ao ar (Método de Blaine). Rio de Janeiro, 1998.
- BALAGURU, P.; CHONG, K. **Nanotechnology and concrete: research opportunities**. In: SOBOLEV, K. e SHAH, S. P. (Ed.). **Nanotechnology of concrete: recente developments and future perspectives**. United States of America: American Concrete Institute, 2008. SP-254-2, p. 15-28.
- BARATA, M. S., MOLIN, D. C. C. D. **Avaliação preliminar do resíduo caulinítico das industrias de beneficiamento de caulim como matéria-prima na produção de uma metacaulinita altamente reativa**. Ambiente Construído. Porto Alegre, v. 2, n. 1, p. 69-78, jan/mar. 2002.
- BARBHUIYA, S., CHOW, P. & MEMON, S. **Microstructure, Hydration and Nanomechanical Properties of Concrete Containing Metakaolin**. Construction and Building Materials, 2015. 95, 696–702.
- BATISTON, E. R. **Estudo exploratório dos efeitos de nanotubos de carbono em matrizes De cimento Portland**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2007.
- BATISTON, E. R. **Incorporação de nanotubos de carbono em matriz de cimento Portland**. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Santa Caterina. Florianópolis, 2012.
- BRISTOW, C. M.). **Kaolin paper underpins current demand**. Industrial Minerals, July, p. 62-67. (1987).
- CABRAL, E. S. C.; FILHO, E. M. L.; ARAÚJO, R. B. **IMPACTOS AMBIENTAIS: Uma Abordagem das Atividades de Beneficiamento de Caulim na Região Borborema/Seridó na Paraíba**. Centro Científico Conhecer - ENCICLOPÉDIA BIOSFERA, Goiânia, vol.5, n.8, 2009.
- CARVALHO, A. dos G. de. **Energia de Ativação dos Concretos Experimentação e Modelagem**. Tese (Doutorado). Rio de Janeiro, 2002. 134 p. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE.
- CHEN, H., LI, N., UNLUER, C., CHEN, P., ZHANG, Z. **200 years of Portland cement: Technological advancements and sustainability challenges**. Journal of Cleaner Production, Volume 486, 144500, 2025.
- CHITHRA, S., SENTHIL KUMAR, S.R.R. & CHINNARAJU, K. **The Effect of Colloidal Nano-Silica on Workability, Mechanical and Durability Properties of High Performance Concrete with Copper Slag as Partial Fine Aggregate**. Construction and Building Materials, 2016. 113, 794–804.

CHUAH, S. et al. **Nano Reinforced Cement and Concrete Composites and New Perspective from Graphene Oxide.** Construction and Building. Materials, 2014. 73, 113–124.

COUTO, Giselle Giovanna do. **Nanopartículas de níquel: síntese, caracterização, propriedades e estudo de sua utilização como catalisadores na obtenção de nanotubos de carbono.** 2006. 127 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.

COUTO, j. A. S., at all. **Concreto como material de construção.** Cadernos de Graduação - Ciências Exatas e Tecnológicas | Sergipe | v. 1 | n.17 | p. 49-58 | out. 2013.

DNPM/PE: QUEIROZ FILHO, A. de A. **Cimento.** Disponível em: [www.anm.gov.br/publicações/sumario-mineral/cimento_sm_2015](http://www.anm.gov.br/publicacoes/sumario-mineral/cimento_sm_2015), acessado em: 05/08/2019

DNPM/PE: QUEIROZ FILHO, A. de A. **Cimento.** Disponível em: [www.anm.gov.br/publicações/sumario-mineral/cimento_sm_2017](http://www.anm.gov.br/publicacoes/sumario-mineral/cimento_sm_2017), acessado em: 05/08/2019

FAN, Y. et al., **Effects of Nano-Kaolinite Clay on the Freeze–Thaw Resistance of Concrete.** Cement and Concrete Composites, 2015. 62, 1–12.

FEITOSA, J. P. M. **Funcionalização Covalente e não Covalente de Nanotubos de Carbono.** Dissertação (mestrado) -Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências. Fortaleza, 2009.

FERREIRA, M. M. **Caracterização de argilas caulíníticas do Quadrilátero Ferrífero visando seu potencial na indústria de cerâmica.** Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, Minas Gerais. (2010).

FERRO, G. , **Carbon nanotubes cement composites.** Cassino (FR), Italia, 13-15 Giugno 2011; 36-6.

FERRO, G.A. et al. **New Cementitious Composite Building Material with Enhanced Toughness.** Theoretical and Applied Fracture Mechanics, 201576, 67–74.

FERRO, G.A. et al., **Improvements in Self-Consolidating Cementitious Composites by Using Micro Carbonized Aggregates.** Frattura Ed Integrità Strutturale, 2014. 30, 75–83.

GULLANI, S. S. H et al. **Improving the mechanical performance of cement composites by carbon nanotubes addition.** XXIV Italian Group of Fracture Conference, 1-3 March 2017, Urbino, Italy. In: Procedia Structural Integrity 3 (2017) 11–17.

HOPPE FILHO, J. et al. **Atividade pozolânica de adições minerais para cimento Portland (Parte II): Índice de atividade pozolânica com cimento Portland (IAP), difração de raios-X (DRX) e termogravimetria (TG/DTG).** Revista Matéria, V. 22, nº 03, 2017.

- HOU, P. et al. **Modification Effects of Colloidal Nanosio2 on Cement Hydration and its Gel Property.** Composites Part B: Engineering, 2013. 45(1), 440–448.
- HU, C. et al., **Property Investigation of Calcium–Silicate–Hydrate (C–S–H) Gel in Cementitious Composites.** Materials Characterization, 2014. 95, 129–139.
- HU, Y. et al. **Carbon nanostructures for advanced composites. Reports on Progress in Physics**, n. 69, p. 1847-1895, 2006. Disponível em: <<http://www.iop.org/ej>>. Acesso em: 10/08. 2019.
- IIJIMA, S. **Helical microtubules of graphitic carbon.** Nature, v.354, p. 56-58, 1991.
- KAHIDAN ,A. & SHIRMOHAMMADIAN M. **The growth of carbon nanotubes & carbon nanofibers on cement admixture particles.** International Journal of Engineering Research & Science (IJOER). Vol-2, Issue-5 May- 2016
- KHUSHNOOD, R.A. et al. **Carbonized Nano/Microparticles for Enhanced Mechanical Properties and Electromagnetic Interference Shielding of Cementitious Materials.** Frontiers of Structural and Civil Engineering, 2016. 10(2), 209–213
- KHUSHNOOD, R.A. et al., 2014. **Experimental Investigation on Use of Wheat Straw Ash and Bentonite in Self-Compacting Cementitious System.** Advances in Materials Science and Engineering, 2014, 1–11.
- KHUSHNOOD, R.A., AHMAD, S., FERRO, G.A., et al., 2015. **Modified Fracture Properties of Cement Composites with Nano/Micro Carbonized Bagasse Fibers.** Frattura Ed Integrita Strutturale, 9(34), 534–542.
- KHUSHNOOD, R.A., AHMAD, S., SAVI, P., et al. **Improvement in Electromagnetic Interference Shielding Effectiveness of Cement Composites using Carbonaceous Nano/Micro Inerts.** Construction and Building Materials, 2015. 85, 208–216.
- KIHARA, Yushiro; CENTURIONE, Sérgio Luiz. **O cimento Portland.** In: ISAIA, Geraldo C. (Ed.). **Concreto: ensino, pesquisa e realizações.** São Paulo: IBRACON, 2005. v. 1, cap. 10, p. 295-322. 2005.
- KONG, D. et al. **Influence of Nano-Silica Agglomeration on Microstructure and Properties of the Hardened Cement-Based Materials.** Construction and Building Materials, 2012. 37, 707–715.
- LEITE, J. Y. P., SOUZA, L. L. de. **Comportamento do Rejeito do Caulim em concentrador centrífugo. Anais do II Simpósio de Minerais Industriais do Nordeste.** Campina Grande. p. 83-91. 2010
- LEMES, S. P. S., FÉLIX J. P. **Caracterização do comportamento mecânico e térmico de argamassas de cimento portland com adição de nanotubo de carbono.** 22º CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais 06 a 10 de Novembro de 2016, Natal, RN, Brasil.

- LI, G.Y., WANG, P.M. & ZHAO, X. **Mechanical Behavior and Microstructure of Cement Composites Incorporating Surface-Treated Multi- Walled Carbon Nanotubes.** Carbon, 2005. 43(6), 1239–1245.
- LI, Q., LIU, J. & XU, S. **Progress in Research on Carbon Nanotubes Reinforced Cementitious Composites.** Advances in Materials Science and Engineering, 2015.
- LOPEZ, A. et al., 2013. **Influence of Carbon Nanotubes Addition onto the Mechanical Properties of Restoration Mortars.** In Convegno Nazionale IGF XXII. Rome, Italy, 278–286.
- LOTHENBACH, B. et al., **Influence of Limestone on the Hydration of Portland Cements.** Cement and Concrete Research, 2008. 38(6), 848–860.
- LOTHENBACH, B., SCRIVENER, K. & HOOTON, R.D. **Supplementary Cementitious Materials.** Cement and Concrete Research, 2011. 41(12), 1244–1256.
- LUDVIG, P. **Synthesis and characterization of Portland cement manufactured with carbon nanotubes.** 2012, 235p. Tese de doutorado – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.
- LUZ, A. B. da, et al., **Rochas e Minerais Industriais.** CETEM/MCT. 2^a Edição 2008.
- MAIA, A. A. B. at all. **Utilização de rejeito de caulim da Amazônia na síntese da zeólita A.** Cerâmica n. 53, p -319-324. (2007)
- MARCONDES, C. G. N. et al. **Carbon Nanotubes in Portland cement concrete: Influence of dispersion on mechanical properties and water absorption.** ALCONPAT Journal, Volume 5, Issue 2, May- August 2015, Pages 90 – 106
- MARCONDES, C. G. N. **Adição de nanotubos de carbono em concretos de cimento Portland – Absorção, permeabilidade, penetração de cloretos e propriedades mecânicas.** Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia da Construção Civil, Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2012.
- MÁRTIRES, R. A. C. **Caulim.** DNPM – 5º Distrito, Belém, 2009.
- MATUANO NETO, R. **Materiais pozolânicos.** Monografia de Especialização. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. 2006.
- MEDEIROS, M. H. F de. et al. **Compósitos de cimento Portland com adição de nanotubos de carbono (NTC): Propriedades no estado fresco e resistência à compressão.** Revista Matéria, V. 20, nº 01. 11582,pp.127-144, 2015.
- MEDINA, E. A., **Pozolanicidade do metacaulim em sistemas binários com cimento Portland e hidróxi-do de cálcio.** Dissertação de M.Sc., Universidade de São Paulo, USP, São Paulo, SP, Brasil, 2011.
- MEHTA, P. K., MONTEIRO, P. "Concrete - Structure, Properties and Materials". (São Paulo, Brasil: IBRACON), (3ed., 2008). p. 674.

MEHTA, P. Kumar; MONTEIRO, Paulo J. M. **Concreto: estrutura, propriedades e materiais.** Tradução: Paulo Helene et al. São Paulo: PINI, 1994. 573 p.

MELO, V. S.; Nanotecnologia Aplicada: **Efeito de Mistura de Nanotubos de Carbono em Matrizes de Cimento Portland**, 2009. 146 f. Dissertação (Mestre em Construção Civil) – Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2009.

NASCIMENTO, L. G. da. **Influência da adição de nanotubos de carbono nas propriedades mecânicas da liga al-2%ni solidificada direccionalmente.** Tese de Doutorado. Universidade Federal do Pará, Belém. 2015.

NATALLI, J. F., THOMAZ, E. C. S., MENDES, J. C., PEIXOTO, R. A. F. **A review on the evolution of Portland cement and chemical admixtures in Brazil.** Rev. IBRACON Estrut. Mater., vol. 14, no. 6, e14603, 2021.

NEVES, K. P. L. e MELO FILHO, J. A. **Produção de metacaulinita a partir de caulin da região de Presidente Figueiredo, AM.** Congresso Técnico Científico da Engenharia e da Agronomia – CONTECC– Maceió-AL, Brasil. 2018.

NEVILLE, A. M. **Tecnologia do concreto.** 2^a edição. Porto Alegre: Bookman, 2013.

PARK, S. S., KANG, H. Y.. **Characterization of fly ash-pastes synthesized at diferente activator conditions.** Korean J Chem Eng; n. 25(1). P. 78–83, 2008.

PICANÇO, M. S. **Arenito zeolítico com propriedades pozolânicas adicionadas ao cimento Portland.** Tese (doutorado) Universidade Federal do Pará. Belém, 2011

RAKI, L. et al., **Cement and Concrete Nanoscience and Nanotechnology.** Materials, 2010. 3(2), 918–942.

RASHAD, A. M., ZEEDAN, S. R. **The effect of activator concentration on the residual strength of alkali-activated fly ash pastes subjected to thermal load.** Construction and Building Materials, n. 25, p. 3098–3107, 2011

REZENDE, M. L. S. **Resíduo de caulin primário como material pozolânico em concreto seco: propriedades físico-mecânicas e durabilidade,** Campina Grande-PB, 2013. Tese de doutorado. UFCG.

SANTOS, C. P., et al. **Caracterização de argilas calcárias utilizadas na produção de revestimentos cerâmicos no Estado de Sergipe – Brasil.** Cerâmica 62 (2016) 147-156.

SANTOS, S. **Produção e Avaliação do uso de pozolana com baixo teor de carbono obtida da cinza de casca de arroz residual para concreto de alto desempenho.** Tese (Doutorado). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006, 267p.

SANTOS, S. **Produção e Avaliação do uso de pozolana com baixo teor de carbono obtida da cinza de casca de arroz residual para concreto de alto desempenho.** Tese (Doutorado). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006, 267p.

SHIVAPRASAD, K. N., YANG, H. M., SINGH, J. K. **A path to carbon neutrality in construction: An overview of recent progress in recycled cement usage.** Journal of CO₂ Utilization, Volume 83, 102816, 2024.

SIDDIQUE, R. & MEHTA, A. **Effect of Carbon Nanotubes on Properties of Cement Mortars.** Construction and Building Materials, 2014. 50, 116–129.

SILVA, C. A da. **Fabricação e caracterização de compósito de Matriz e o geopolimérica a base de metacaulim com incorporação de argila expandida como fase dispersa.** Dissertação de Mestrado - Universidade Federal de São João Del Rey. São João Del Rey. 2016

SINGH, L.P. et al. **Studies on Early Stage Hydration of Tricalcium Silicate Incorporating Silica Nanoparticles: Part II.** Construction and Building Materials, 2016. 102, 943–949.

SOARES, A. L., CANDIAN, C. A., WRUCK, L. T. **Nanotecnologia Aplicada a Materiais da Construção Civil Matrizes Cimentícias.** Revistaft, volume 27 – edição 128. 10.5281/zenodo.10223450. 2023.

SOUZA, T. C. C. de., et al. **Nanotubos de carbono: um caminho para a sustentabilidade de materiais cimentícios.** 2015
<https://www.researchgate.net/publication/281525639>.

TAYLOR, H. F. W., **Cement chemistry.** London, Thomas Telford Publishing, 1997.

TIRONI, A., et al. **“Thermal Treatment of Kaolin: Effect on the Pozzolanic Activity.”** procedia Materials Science 1 (January): 343–50. doi: 10.1016/j.mspro, 2012.

VULIC, T. et el.,. **Improvement of Cement-Based Mortars by Application of Photocatalytic Active Ti–Zn–Al Nanocomposites.** Cement and Concrete Composites, 2013. 36, 121–127.

WANG, B., HAN, Y. & LIU, S.V. **Effect of Highly Dispersed Carbon Nanotubes on the Flexural Toughness of Cement-Based Composites.** Construction and Building Materials, 2013. 46, 8–12.

WU, Z. et Al. **Effects of Different Nanomaterials on Hardening and Performance of Ultra-High Strength Concrete (UHSC).** Cement and Concrete Composites, 2016. 70, 24–34.