

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ**

**RODRIGO MANOEL DO NASCIMENTO**

**ESTUDO DA ADITIVAÇÃO DO METACAULIM DE ALTA REATIVIDADE,  
PRODUZIDO POR MEIO DO MÉTODO DE CALCINAÇÃO *FLASH* EM  
CIMENTO PORTLAND**

CURITIBA

2009

**RODRIGO MANOEL DO NASCIMENTO**

**ESTUDO DA ADITIVAÇÃO DO METACULIM DE ALTA REATIVIDADE,  
PRODUZIDO POR MEIO DO MÉTODO DE CALCINAÇÃO *FLASH* EM  
CIMENTO PORTLAND**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de mestre, Programa de Pós-Graduação em Engenharia – PIPE, Área de Concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof.Dr. Fernando Wypych

CURITIBA

2009

Dedico este trabalho a minha esposa que com muita sabedoria e amor me apoiou nas horas de maior dificuldade.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Fernando Wypych, e a banca de exame de qualificação/defesa de dissertação composta pelos Prof. Dr. Kleber Franke Portela – LACTEC, Prof. Dr. Dante Homero Mosca Junior – DF/UFPR e Prof. Dr. Carlos Maurício Lepiensi – DF/UFPR, a coordenação, professores e funcionários do Programa de Pós-graduação em Engenharia - PIPE, pelo empenho, dedicação e toda a atenção dispensada.

Ao Prof. Dr. Francisco Carlos Serbena, do DF/UEPG que aceitou o convite para participar da Banca da defesa de minha dissertação de mestrado.

A Votorantim Cimentos Brasil Ltda., por ter acreditado em mim e me dado a chance de mostrar meu trabalho.

Aos colegas do laboratório de pesquisa da Votorantim Cimentos pelo apoio nas análises realizadas, nas quais me auxiliaram quando necessário.

Agradeço especialmente aos coordenadores Dr. Luiz Carlos Ferracin, Dr. Isac José da Silva, Engenheiro de Projeto João Jayme Less, Coordenador de Pozolanas José Eustáquio Machado e ao Chefe de Pesquisa e Desenvolvimento Clair Ceron.

Agradeço a toda minha família que sempre esteve ao meu lado, neste, e em todos os momentos da minha vida.

A todos os demais que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

## RESUMO

A utilização de pozolanas adicionadas em concretos e cimentos há anos é o objetivo de pesquisas no sentido de obtenção de materiais mais duráveis e econômicos. O cimento produzido com a adição de metacaulim de boa qualidade confere alta impermeabilidade e conseqüentemente maior durabilidade além da redução de seu calor de hidratação. Neste trabalho está mostrando como se pode produzir um metacaulim de forma eficiente e controlada pela calcinação rápida (flash), sendo que este se apresenta de ótima qualidade em comparação aos produzidos em fornos tradicionais, os quais são normalmente contaminados com caulim e mulita. Após adição do metacaulim em concentração fixa de 10% aos componentes precursores do cimento, os materiais foram submetidos a diferentes tipos de moagens, seguidos de calcinação. Observou-se que o metacaulim possui um menor teor de caulim e mulita que os fabricados em fornos tradicionais e os cimentos resultantes, independentes do sistema de moagem, foram de excelente qualidade, possuindo propriedades mecânicas superiores às especificadas em normas. A utilização de metacaulins de boa qualidade além de proporcionar uma melhora nas propriedades mecânicas do cimento, permite o uso de uma matéria prima de baixo valor agregado e em menor quantidade. A taxa de emissão de dióxido de carbono por tonelada de cimento obtido também foi menor e com economia de energia, já que o metacaulim pode ser gerado em temperaturas da ordem de 500 °C.

**Palavras-chave:** Pozolana. Metacaulim. Calcinação Flash

## ABSTRACT

The use of pozzolan as an addition to concrete and cement has been the objective of many researchers for many years with the aim to obtain more durable materials with low cost. The cement produced with the addition of metakaolin confers high impermeability and consequently larger durability besides the reduction of heat of hydration. This study shows an efficient and controlled method to produce metakaolin through fast calcination (flash), resulting in high quality product in comparison with that produced in traditional calcination ovens, the later being normally contaminated with kaolin and mullite. After addition of metakaolin in a fixed concentration (10 %) to the precursor cement components, the materials were subjected to different types of grindings followed by calcination. It was observed that metakaolin thus produced has smaller contents of kaolin and mullite than those manufactured in traditional ovens. Independent of the grinding procedure, the resulting cements were found to be of excellent quality exhibiting superior mechanical properties than specified in standards. The use of metakaolins of good quality resulted in many advantages such as use of a raw material of low aggregate value, reduction of the use of raw materials, decreased amount of carbon dioxide emission per ton of obtained cement and the reduction of energy consumption besides providing improved mechanical properties to the cement, since metakaolin can be obtained in temperatures of the order of 500 °C.

**Keywords:** Pozolan. Metakaolin. Calcination Flash

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação esquemática da estrutura da caulinita (a). Representação esquemática da lamela (b), visão superior (c) e inferior (d) da lamela. (WYPYCH e SATYANARAYANA, 2004).....	17
Figura 2 – Visualização de cristais de caulinita (a,b), em microscópio eletrônico de varredura (WYPYCH e SATYANARAYANA, 2004).....	18
Figura 3 – Representação esquemática da estrutura de uma planta tradicional de calcinação de pozolana. ....	33
Figura 4 – Representação esquemática da estrutura de uma planta piloto de calcinação <i>flash</i> ; tela retirada do <i>software</i> de controle da planta. ....	34
Figura 5 – Representação ampliada esquemática do reator de calcinação de uma planta piloto de calcinação <i>flash</i> ; tela retirada do <i>software</i> de controle da planta. ....	35
Figura 6 – Moinho de bolas utilizado para moagem das argilas.....	38
Figura 7 – Prensa de rompimento de corpos de prova, modelo Toniprax.....	39
Figura 8 – Equipamento de DRX, modelo X-PERT, da marca Phillips.....	40
Figura 9 – Equipamento de XRF, modelo Magi'X - Pro da marca PHILLIPS. ....	41
Figura 10 – Equipamento de análise térmica modelo SDT600.....	43
Figura 11 – Banho termostático com controlador de velocidade e agitação mecânica .....	43
Figura 12 – Permeabilímetro de Blaine semi-automático .....	45
Figure 13 - Foto ilustrativa do granulometro a Laser Mastersizer 2000 Malvern.....	45
Figura 14 – XRD da amostra A crua, calcinada em forno <i>flash</i> e mufla à 900 °C. ....	47
Figura 15 – XRD de raios X da amostra B crua, calcinada em forno <i>flash</i> e mufla à 900 °C. ....	48
Figura 16 – Difratogramas de raios X da amostra C crua, calcinada em forno <i>flash</i> e mufla à 900 °C. ....	49
Figura 17- Curva de DTA esquemática para caulinita (adaptado de SANTOS, 1989) .....	52

Figura 18 – Curva de análise térmica (TGA/DTA) da amostra crua A.....	52
Figura 19 – Curva de análise térmica (TGA/DTA) da amostra crua B.....	53
Figura 20 – Curva de análise térmica (TGA/DTA) da amostra crua C.....	54
Figura 21 – Comparativo de moagem do caso tipo 1 .....	60
Figura 22 – Comparativo de moagem do caso tipo 2.....	61
Figura 23 – Comparativo de moagem do caso tipo 3.....	62
Figura 24 – Comparativo de casos de moagem diferente com a amostra A.....	62
Figura 25 – Comparativo de casos de moagem diferente com a amostra B.....	63
Figura 26 – Comparativo de casos de moagem diferente com a amostra C.....	64



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Dados referentes ao moinho de bolas utilizado.....	38
Tabela 2 – Programa qualitativo XRF.....	42
Tabela 3 – Caracterização química das argilas por XRF. ....	46
Tabela 4 – Medida quantitativa da atividade de uma pozolana.....	50
Tabela 5 – Índice de atividade pozolânica com cal, como descrito na norma, NBR 7215 ABNT (1996).....	51
Tabela 6 – Características físicas e químicas do cimento <i>Portland</i> preparado em laboratório.....	55
Tabela 7 - Moagem de misturas de materiais.....	56
Tabela 8 – Caracterização química das misturas de metacaulim com cimento <i>Portland</i> preparado em laboratório .....	56
Tabela 9 – Caracterização física e granulométrica das misturas de cimento e metacaulim. ....	57
Tabela 10 – Caracterização granulométrica das misturas de cimento e metacaulim .....	59

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ABNT	- Associação Brasileira de Normas Técnicas
CP I	- Cimento <i>Portland</i> comum
CP I-S	- Cimento <i>Portland</i> comum com adição
CP II-E	- Cimento <i>Portland</i> composto com escória
CP II-F	- Cimento <i>Portland</i> composto com <i>filler</i>
CP II-Z	- Cimento <i>Portland</i> composto com pozolana
CP III	- Cimento <i>Portland</i> de alto-forno
CP IV	- Cimento <i>Portland</i> Pozolânico
CP V-ARI	- Cimento <i>Portland</i> de alta resistência inicial
CSH	- Silicato de cálcio hidratado ou tobermorita
C <sub>2</sub> ASH <sub>8</sub>	- Silicato bi cálcico de alumínio hidratado ou stratlingita
C <sub>3</sub> ASH <sub>6</sub>	- Silicato tri cálcico de alumínio hidratado ou hidrogarnet
C <sub>3</sub> SSCH <sub>3</sub> O	- Silicatos, sulfatos e carbonatos tri cálcicos hidratados ou Taumasita
C <sub>4</sub> AH <sub>13</sub>	- Silicato tetra cálcico de alumínio hidratado ou hidrogarnet
C <sub>6</sub> AS <sub>3</sub> H <sub>32</sub>	- Sulfoaluminato de cálcio ou etringita
DTA	- Análise termodiferencial
EDX	- Análise de energia dispersiva
GLP	- Gás Liquefeito de Petróleo
kV	- Kilovolt
LACTEC	- Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento
MPa	- Megapascal
NM	- Norma MERCOSUL
NMR	- Ressonância magnética nuclear
PPCF	- Planta Piloto de queima rápida Calcinação <i>Flash</i>
SEM	- Microscopia eletrônica de varredura
TGA	- Análise termogravimétrica
µm	- Micrômetro
XRD	- Difração de raios X

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	7
LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS.....	10
1 INTRODUÇÃO.....	13
1.1 OBJETIVOS DO TRABALHO .....	14
2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS .....	16
2.1 POZOLANA.....	16
2.2 METACAULIM.....	19
2.3 CIMENTO.....	22
2.3.1 Cimento Portland comum (CP I) .....	22
2.3.2 Cimento Portland comum com adição (CP I-S) .....	23
2.3.3 Cimento Portland composto com escória (CP II-E).....	23
2.3.4 Cimento Portland composto com pozolana (CP II-Z).....	23
2.3.5 Cimento Portland composto com filler (CP II-F).....	23
2.3.6 Cimento Portland de alto-forno (CP III).....	24
2.3.7 Cimento Portland Pozolânico (CP IV) .....	24
2.3.8 Cimento Portland de alta resistência inicial (CP V-ARI).....	24
2.4 ARGAMASSAS DE CIMENTO COM METACAULIM.....	25
2.5 CONCRETOS COM ADIÇÃO DE METACAULIM.....	29
2.6 PRODUÇÃO DE METACAULIM .....	32
2.7 PROCESSO DE QUEIMA RÁPIDA ( <i>FLASH</i> ).....	34
3 MATERIAIS E MÉTODOS .....	37
3.1 ARGILAS/ARGILOMINERAIS.....	37
3.2 MOAGEM DAS AMOSTRAS .....	37
3.3 CIMENTO PORTLAND .....	39
3.4 ENSAIOS FÍSICOS E MECÂNICOS .....	39

3.5	DIFRAÇÃO DE RAIOS X .....	40
3.6	FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X .....	41
3.7	ANALISADOR TÉRMICO – TGA/DTA .....	42
3.8	ENSAIO DE CHAPELLE .....	43
3.9	DETERMINAÇÃO DE FINURA DAS AMOSTRAS DE CIMENTO .....	44
3.10	DETERMINAÇÃO DA GRANULOMETRIA DAS AMOSTRAS DE CIMENTO E METACAULIM .....	45
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	46
4.1	RESULTADOS DE CARACTERIZAÇÃO DOS ARGILOMINERAIS.....	46
4.2	ENSAIO DE CARACTERIZAÇÃO DO CIMENTO PADRÃO .....	54
4.3	MISTURAS DE METACAULIM COM CIMENTO CP II-E PRODUZIDO EM LABORATÓRIO.....	55
4.4	CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DAS MISTURAS DE CIMENTO E METACAULIM ....	56
4.5	ANÁLISE FÍSICA DAS MISTURAS DE CIMENTO E METACAULIM.....	57
4.6	CARACTERIZAÇÃO GRANOLUMÉTRICA DE CIMENTO E METACAULIM.....	58
4.7	COMPARATIVO DAS RESISTÊNCIAS À COMPRESSÃO DA MISTURAS DE CIMENTO E METACAULIM .....	59
5	CONCLUSÃO .....	65
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS:.....	67
7	REFERÊNCIAS .....	68
8	ANEXOS.....	74

# 1 INTRODUÇÃO

De acordo com SHERIVE (1997) apesar da existência das estradas de concreto e das edificações em cimento, que se percebe por toda parte, é difícil imagina o enorme crescimento da indústria de cimento durante a década passada.

A humanidade descobriu há muito tempo, que algumas rochas naturais, depois de uma simples calcinação, davam um produto que endurecia pela adição de água.

O conhecimento de cimento existe desde a antiguidade, na construção das pirâmides, os egípcios utilizaram um tipo de cimento. Os gregos e romanos usaram tufo vulcânico misturado a cal na forma de um cimento, e muitas construções com este material ainda estão de pé.

Em 1824, um inglês, Joseph Aspidim, patenteou um cimento artificial feito pela calcinação de calcário argiloso. O cimento foi chamado de portland, pois o concreto que se obtinha com ele assemelhava-se a uma famosa pedra de construção proveniente da Ilha de Portland, nas vizinhanças da Inglaterra. O clínquer resultante da queima de uma mistura de argila e calcário, ou de materiais semelhantes é conhecido como cimento portland para distinguir se do cimento natural, da pozolana ou de outros cimentos.

De acordo com ZAMPIERI (1993), o nome pozolana é derivado do nome da localidade de Pozzuoli, nas imediações do Monte Vesúvio, na Itália. As pozolanas são encontradas em cinzas vulcânicas, conhecidas por cinzas pozolânicas ou pumicide.

Entretanto, a designação de pozolana se estendeu aos materiais produzidos industrialmente, como as argilas calcinadas e derivados de cinzas volantes de processos de queima industrial.

As primeiras utilizações conhecidas das pozolanas datam dos tempos do Império Romano, quando se descobriu que as cinzas vulcânicas da região de Puzzuoli, finamente trituradas e misturadas com cal, produziam uma argamassa resistente e duradoura.

Descobertas as propriedades ligantes, os romanos fizeram uso amplo das pozolanas. Elas foram utilizadas na fabricação do *opus coementicium* (o *cementizio*), que é uma argamassa criada pela mistura de pozolana com cal (proporção de 2:1) antes da adição de água.

A utilização do metacaulim nos concretos tem sido largamente divulgada em função da sua capacidade em reduzir o consumo de cimento *Portland*, cuja produção tem sido prejudicial ao meio ambiente não só na extração da matéria prima como, também, pelos elevados teores de emissão de CO<sub>2</sub> na sua produção.

Procurou-se restringir a abrangência deste trabalho à queima rápida da caulinita de diferentes localidades em forno piloto da indústria cimenteira e a observar o comportamento deste material misturado a um cimento produzido em laboratório.

O aspecto econômico foi um grande fator nesta pesquisa e chamou a atenção para o fato de promover, em condições de igualdade, a análise comparativa entre os métodos de queima tradicional e a queima rápida, calcinação *flash*, da caulinita.

## 1.1 OBJETIVOS DO TRABALHO

Um estudo interessante foi o de SALVADOR (1995), realizado na França, o qual comparou a calcinação *flash* com a calcinação tradicional, mostrando que a calcinação *flash* permitiu a desidroxilação da argila pulverizada de caulinita dentro de alguns segundos, enquanto que a calcinação tradicional requereu um tempo maior. Os produtos da calcinação *flash* revelaram diferentes propriedades estruturais. Dois testes diferentes de reatividade com hidróxido de cálcio foram necessários para verificar as propriedades pozolânicas dos produtos formados nas temperaturas de seus estudos, ou seja: força de compressão dos cilindros curados de metacaulim mergulhados em solução de água de cal e o teste de Le Chapelle. Após os testes, foi possível concluir os melhores parâmetros de temperatura e tempo de residência para produzir metacaulim com reatividade pozolânica igual, ou melhor, que as processadas em fornos rotativos.

O objetivo desta pesquisa foi à produção de um metacaulim com um menor teor de caulim e mulita que os fabricados em fornos tradicionais e a sua utilização como aditivo em cimentos. Com detalhes, foram estudadas as propriedades mecânicas do cimento em função da:

- adição de metacaulim calcinado em fornos tradicionais e em fornos de calcinação rápida;

- influência dos diferentes tipos de moagens feitas em laboratório;
- influência da ordem da adição dos componentes do cimento feito em laboratório;
- fonte dos diferentes metacaulins, os quais apresentam diferentes teores de contaminantes.

## 2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

### 2.1 POZOLANA

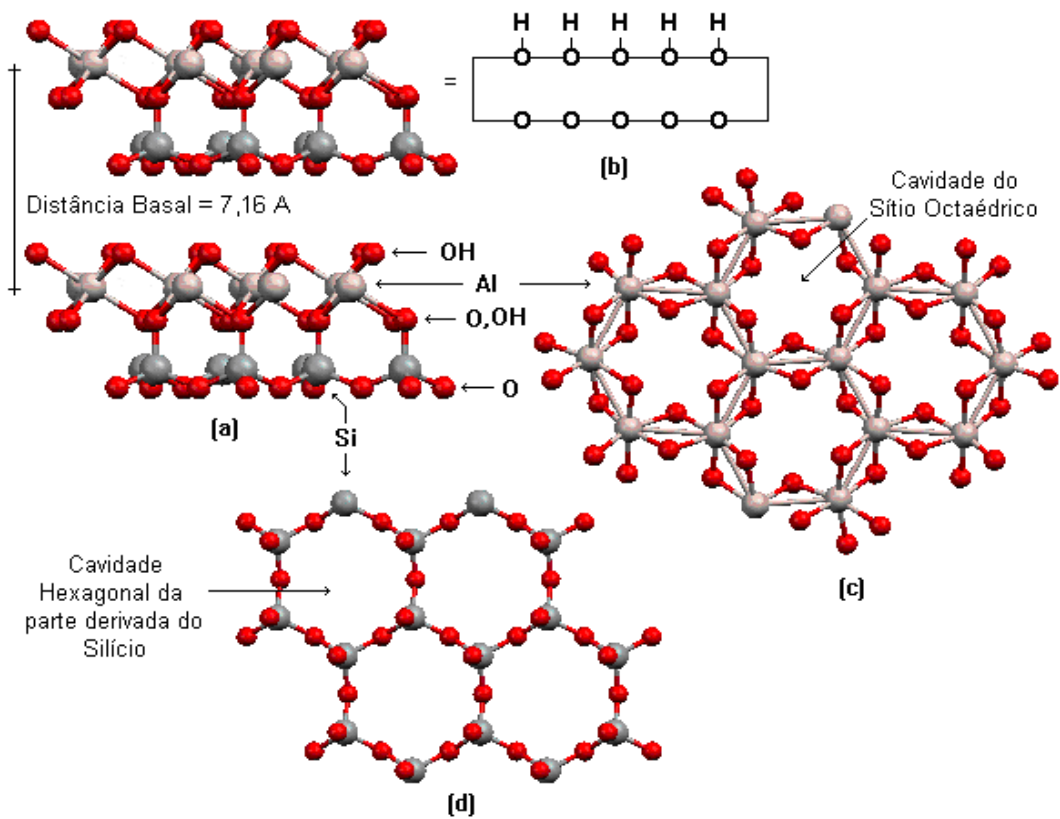
A utilização das argamassas pozolânicas perdeu-se com a desagregação do Império Romano e foi retomada a partir dos renascentistas. A reutilização dessas pozolanas, que originaram os modernos cimentos, se deve aos humanistas italianos. Filippo Brunelleschi, um dos grandes arquitetos e construtores renascentistas, utilizou a técnica das argamassas pozolânicas de cura rápida na construção de pontes e cúpulas.

Os humanistas italianos e os renascentistas introduziram, em larga escala, o uso das pozolanas, o que levou à procura de fontes alternativas não-naturais. Descobriu-se que muitos materiais ricos em sílica não-cristalina exibem a mesma propriedade cimentante, sendo conhecidos como pozolanas artificiais. Entre as pozolanas artificiais, destacam-se as argilas calcinadas, as cinzas volantes e as terras diatomáceas calcinadas.

A pozolana é um material silicoso ou silicoaluminoso que, quando moído finamente, reage com hidróxido de cálcio e forma compostos cimentícios insolúveis em água. O material pode ser natural, como as cinzas vulcânicas, ou artificiais, no caso de argilas calcinadas, como a caulinita, que tem como produto o metacaulim. Sua composição ideal é representada em óxidos na porcentagem de 46% de  $\text{SiO}_2$ , 39,50% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e 13,96% de  $\text{H}_2\text{O}$  (SANTOS, 1989), num total de 100 % em massa, embora, na natureza, a caulinita ocorra com impurezas como o quartzo, o  $\text{TiO}_2$  e outros argilominerais.

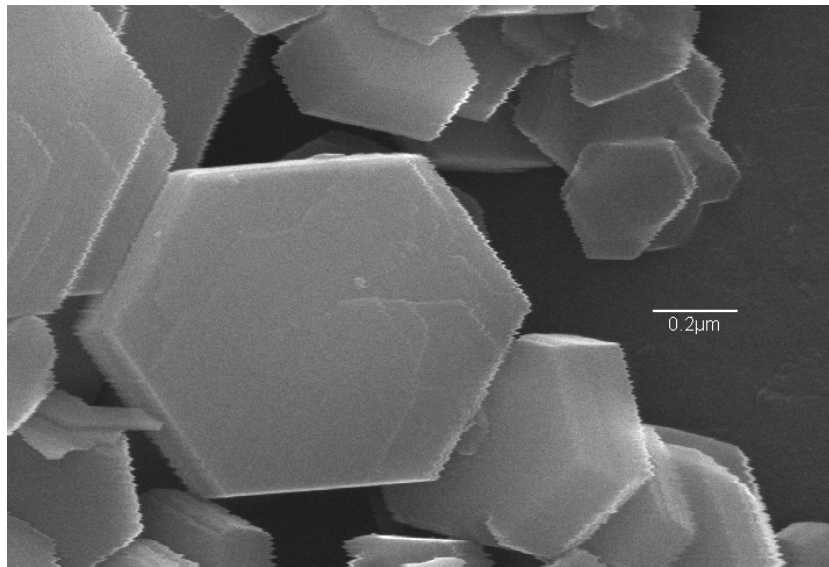
Os argilominerais mais utilizados para a produção de pozolanas são as caulinitas, montmorilonitas e as ilitas (SANTOS, 1992). O argilomineral caulinita é formado pelo empilhamento regular de lamelas do tipo 1:1, em que cada lamela consiste em uma folha de tetraedros de sílica e uma folha de octaedros de gibbsita sendo que as lamelas são ligadas entre si pelas ligações de hidrogênio, produzindo uma estrutura altamente coesa (FIGURA 1).



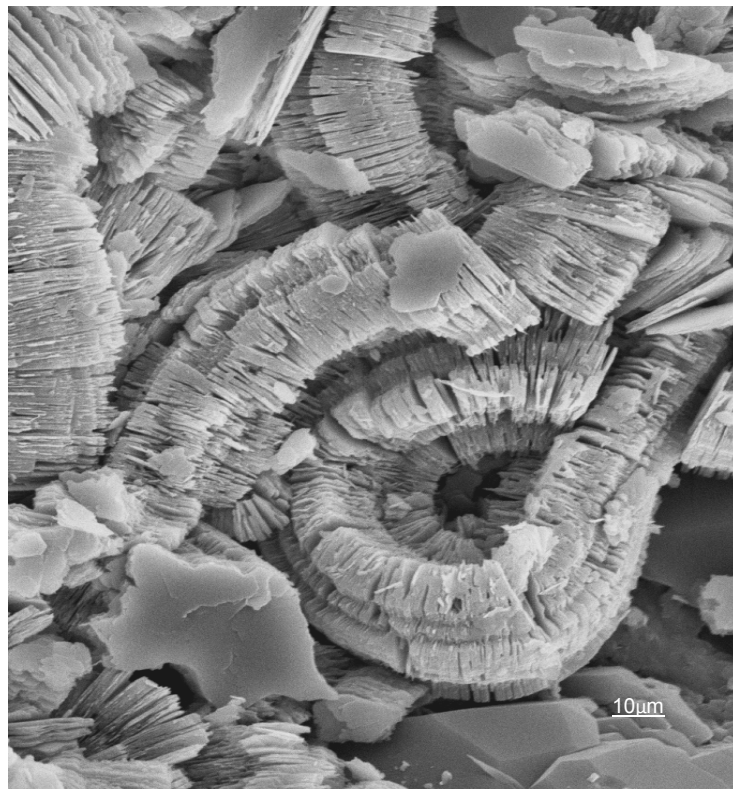


**Figura 1 – Representação esquemática da estrutura da caulinita (a). Representação esquemática da lamela (b), visão superior (c) e inferior (d) da lamela. (WYPYCH e SATYANARAYANA, 2004).**

O caulim consiste, essencialmente, de um alumino silicato hidratado, associado a Mn, Fe, Ca, K e Na. A estrutura da caulinita se apresenta com vários graus de cristalinidade e com uma distância interplanar basal de 7,16 Å (FIGURA 1). A morfologia dos cristais varia de acordo com a sua gênese e grau de cristalinidade, como observado na FIGURA 2.



(a)



(b)

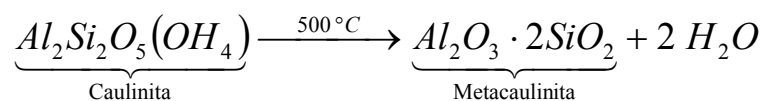
**Figura 2 – Visualização de cristais de caulinita (a,b), em microscópio eletrônico de varredura (WYPYCH e SATYANARAYANA, 2004).**

## 2.2 METACAULIM

Caulinita, diquita e nacrita são variedades polimórficas da caulinita se diferenciam na forma como se juntam as folhas tetraédricas e octaédricas, o que modifica as medidas da cela unitária dos minerais. A fórmula ideal da lamela para representar a cela unitária é  $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ , com equilíbrio entre as cargas negativas e positivas. A haloisita se diferencia ainda pela maior desordem da posição das folhas e a existência de água entre as lamelas.

A caulinita sofre alterações em suas propriedades físicas e químicas, quando submetida a tratamentos térmicos. A calcinação das argilas afeta a atividade pozolânica do produto resultante. A argila se torna mais reativa quando ocorre a desidroxilação, resultando em colapso e desarranjo da sua estrutura, sem a cristalização dos óxidos resultantes.

Metacaulim é uma classe de materiais pozolânicos obtidos da calcinação, entre 700 °C e 800 °C, de argilominerais cauliníticos e é normalmente chamado de caulim. O termo caulim faz referência à mistura de diferentes variedades polimórficas da caulinita, sendo a mais comum a própria caulinita e haloisita. Diquita e nacrita são outras variedades polimórficas menos comuns na natureza. Dentre os diversos caulins utilizados para a produção de pozolanas, citam-se, por exemplo, a caulinita e a haloisita que, quando convertidas a metacaulim, são denominadas, respectivamente, metacaulinita e metahaloisita. A conversão de caulim em metacaulim é apresentada na equação 1 (NITA, JOHN, DIAS, SAVASTANO e TAKEASHI, 2004).



**Equação 1**

O metacaulim é estudado devido a suas elevadas propriedades pozolânicas e seu elevado grau de pureza, devido às baixas reações de substituição isomórfica (WILD *ET al.*, 1996, COLEMAN e PAGE, 1997).

Pelo estudo de ROJAS e ROJAS (2003), concluiu-se que a reação pozolânica entre o metacaulim e o hidróxido de cálcio produz a reação CSH (silicato de cálcio hidratado),

$C_2ASH_8$  (silicato bi cálcico de alumínio hidratado ou stratlingita),  $C_4AH_{13}$  e  $C_3ASH_6$  (silicato tri e tetra cálcico de alumínio hidratado ou hidrogarnet). Entretanto, verificaram que a presença ou a ausência destas fases hidratadas depende de parâmetros diferentes, tais como a temperatura de cura e a matriz usada.

O metacaulim, o hidróxido de cálcio (cal apagada) e as matrizes do cimento, misturados com metacaulim foram estudados por ROJAS e ROJAS (2003); as amostras foram armazenadas e curadas a 60 °C, com até 123 dias da hidratação, sendo que a natureza, a seqüência e a cristalinidade das fases hidratadas foram analisadas com técnicas da análise térmica (TGA/DTA) e de difração de raios X (XRD). Os resultados do estudo mostraram que a seqüência e a formação das fases hidratadas foram diferentes em ambas as matrizes curadas a 60 °C, ou seja, em uma matriz de metacaulim e cal,  $C_2ASH_8$ ,  $C_4AH_{13}$  e  $C_3ASH_6$  foram as fases principais hidratadas; enquanto, na mistura de metacaulim e cimento, a fase  $C_2ASH_8$  foi a única fase hidratada pela reação pozolânica.

SHVARZMAN (2003) trabalhou com o efeito de parâmetros de tratamento de calor no processo de desidroxilação e amorfização dos materiais caulínícos, tais como argilas naturais e artificiais de caulim com quantidades diferentes de fase amorfa (metacaulim). O processo de desidroxilação e amorfização da caulinita do estudo foi caracterizado pelas técnicas de DTA e TGA com espectrometria de massa e por XRD; a relação entre a atividade química, o índice da força da atividade e o índice amorfo da fase foram encontrados e discutidos e os resultados obtidos foram importantes para otimização do processo de produção, em grande escala, do metacaulim que foi usado como aditivo de mistura pozolânica.

ALONSO e PALOMO (2001) mencionaram que os produtos originados na reação alcalina da ativação do metacaulim, na presença do hidróxido de cálcio, variam em função da concentração do hidróxido de cálcio utilizado para ativar a mistura. A fim de estudar estes produtos da reação, foi feita uma série de misturas de hidróxido de cálcio e de metacaulim na proporção de 1:1, com concentrações diferentes de hidróxido de cálcio e massas de metacaulim de 5, 10, 12, 15 e 18%, a 45 °C, durante 24h. As etapas da ativação foram examinadas com o calorímetro isotérmico de condução e a caracterização dos produtos da reação foi realizada por meio da análise química e das técnicas instrumentais, como a XRD e a ressonância magnética nuclear (NMR). A ativação do metacaulim, nas circunstâncias descritas previamente, ocorre somente a uma extensão

menor e o produto principal da reação foi o gel de CSH. Em todos os casos, foi observada a formação do gel de CSH como os produtos secundários da reação.

CABRERA e ROJAS (2001) estudaram a cinética das reações de uma mistura de metacaulim e hidróxido de cálcio na água à temperatura de 60 °C por análise térmica. Os resultados numéricos obtidos foram usados para determinar a natureza da reação, a qual mostrou que a reação pozolânica de difusão é controlada, sendo a sua natureza e a sua quantidade determinadas pelas análises de DTA, TGA e XRD.

Já, PALOMO (1999) relatou que a ativação dos álcalis do metacaulim é uma maneira de produzir materiais com elevada força cimentante. A pesquisa foi iniciada para estudar a estabilidade destes materiais quando exposto às soluções agressivas. Os prismas da argamassa, feitos por PALOMO (1999) de areia, metacaulim com álcali ativo e água deionizada, foram imersos em uma solução de sulfato de sódio (4,4 %, em peso) e em uma solução de ácido sulfúrico 0,001 mol/L. Os prismas foram removidos das soluções em 7, 28, 56, 90, 180, e 270 dias, sendo suas propriedades físicas, mecânicas, e microestruturais medidas. Observou-se que a natureza da solução agressiva teve efeito negativo na evolução da microestrutura e na resistência destes materiais. Verificou-se, também, que as amostras de 90 dias e acima tiveram um ligeiro aumento em suas resistências pelo método de flexão. Essa tendência foi mais pronunciada naquelas amostras curadas em soluções do sulfato de sódio. Esse comportamento pode ser relacionado à mudança na microestrutura da matriz cimentícia dos prismas curados por mais de 90 dias. Alguns dos materiais amorfos haviam cristalizado na forma de zeólita.

As análises de DTA e TGA, realizadas por KLIMESCH e RAY (1998), para monitorar a evolução da reação dos produtos da hidratação da pastas de metacaulim com cal e quartzo,  $C_4AH_{13}$  e  $C_3ASH_6$ , foi sempre uma das fases encontrada nas adições do metacaulim e surgiu sempre antes do CSH. Esses fatos explicam as inconsistências aparentes da literatura, porque a existência continuada de  $C_4AH_{13}$  e  $C_3ASH_6$  depende de fatores como a composição do tempo e do volume de reação. As análises de DTA e TGA indicaram que a reação do hidróxido de cálcio com o quartzo retarda as diferenças na estrutura do ânion do silicato precursor de hidratos de silicato de cálcio com adição crescente de metacaulim.

## 2.3 CIMENTO

O cimento *Portland* é um material, em forma de pó, constituído de silicatos e aluminatos de cálcio. Estes materiais, ao serem misturados com água, hidratam-se, tendo a massa formada endurecida por consequência da elevada resistência mecânica. Este cimento é resultado da moagem de uma rocha artificial, produzida em fornos rotativos, conhecida por clínquer.

O clínquer é obtido pela mistura de calcário e argila, convenientemente dosados, homogeneizados e aquecidos, até a formação de 30 % de fase líquida do material, de forma que toda a cal se combine com os materiais argilosos, não resultando em cal livre residual, o qual é prejudicial ao cimento por ser expansivo, quando em contato com umidade.

Após a formação desta rocha artificial, a mesma vai para um silo, onde fica armazenada até ser enviada, por uma balança dosadora, junto com determinados materiais, para um moinho de bolas, onde a moagem e mistura destes materiais produzirá um tipo específico de cimento.

Hoje, o cimento *Portland* é normatizado e existem vários tipos no mercado:

- CP I – Cimento *Portland* comum
- CP I-S – Cimento *Portland* comum com adição
- CP II-E – Cimento *Portland* composto com escória
- CP II-Z – Cimento *Portland* composto com pozolana
- CP II-F – Cimento *Portland* composto com filler
- CP III – Cimento *Portland* de alto-forno
- CP IV – Cimento *Portland* Pozolânico
- CP V-ARI – Cimento *Portland* de alta resistência inicial

### 2.3.1 Cimento Portland comum (CP I)

A única adição presente no CP I é o gesso (cerca de 3 %, que também está presente nos demais tipos de cimento *Portland*). O gesso atua como um retardador de pega, o que evita a reação imediata da hidratação do cimento. A norma brasileira que trata desse tipo de cimento é a NBR 5732.

### **2.3.2 Cimento Portland comum com adição (CP I-S)**

O CP I-S tem a mesma composição do CP I (clínquer e gesso), porém com adição reduzida de material pozolânico (de 1 a 5 % em massa). Esse tipo de cimento tem menor permeabilidade devido à adição de pozolana. A norma brasileira que trata desse tipo de cimento também é a NBR 5732.

### **2.3.3 Cimento Portland composto com escória (CP II-E)**

Os cimentos CP II-E são ditos compostos, pois apresentam, além da sua composição básica (clínquer e gesso), outro material. O CP II-E, contém escória granulada de alto-forno, o que lhe confere a propriedade de baixo calor de hidratação. O CP II-E é composto de 56 % a 94 % de clínquer, gesso e 6 % a 34 % de escória, e pode ou não ter adição de material carbonático, no limite máximo de 10 % em massa. O CP II-E é recomendado para estruturas que exijam um desprendimento de calor moderadamente lento. A norma brasileira que trata desse tipo de cimento é a NBR 11578.

### **2.3.4 Cimento Portland composto com pozolana (CP II-Z)**

O CP II-Z contém adição de material pozolânico que varia de 6 % a 14 % em massa, o que confere ao cimento menor permeabilidade. É ideal para obras subterrâneas, principalmente com presença de água, inclusive marítimas. O cimento CP II-Z também pode apresentar adição de material carbonático (*filler*), no limite máximo de 10 % em massa. A norma brasileira que trata desse tipo de cimento é a NBR 11578.

### **2.3.5 Cimento Portland composto com filler (CP II-F)**

O CP II-F é composto de 90 % a 94 % de clínquer e gesso, com adição de 6 % a 10 % de material carbonático (*filler*) em massa. Esse tipo de cimento é recomendado desde estruturas em concreto armado até argamassas de assentamento e revestimento; porém, não é indicado para aplicação em meios muito agressivos. A norma brasileira que trata desse tipo de cimento é a NBR 11578.

### **2.3.6 Cimento Portland de alto-forno (CP III)**

O cimento *Portland* de alto-forno contém adição de escória no teor de 35 % a 70 % em massa, o que lhe confere baixo calor de hidratação, maior impermeabilidade e durabilidade. É recomendado tanto para obras de grande porte e ambientes agressivos (barragens, fundações de máquinas, obras em ambientes agressivos, tubos e canaletas para condução de líquidos agressivos, esgotos e efluentes industriais, concretos com agregados reativos, obras submersas, pavimentação de estradas, pistas de aeroportos, etc.), como também para aplicação geral em argamassas de assentamento e revestimento, estruturas de concreto simples, armado ou protendido, etc. A norma brasileira que trata desse tipo de cimento é a NBR 5735.

### **2.3.7 Cimento Portland Pozolânico (CP IV)**

O cimento *Portland* Pozolânico contém adição de pozolana no teor que varia de 15 % a 50 % em massa. Esse alto teor de pozolana confere ao cimento alta impermeabilidade e, conseqüentemente, maior durabilidade. O concreto confeccionado com o CP IV apresenta resistência mecânica à compressão superior ao concreto de cimento *Portland* comum em longo prazo. É especialmente indicado em obras expostas à ação de água corrente e ambientes agressivos. A norma brasileira que trata desse tipo de cimento é a NBR 5736.

### **2.3.8 Cimento Portland de alta resistência inicial (CP V-ARI)**

O CP V-ARI, assim como o CP I, não contém adições; porém pode conter até 5 % em massa de material carbonático. O que o diferencia deste último é o processo de dosagem e produção do clínquer. O CP V-ARI é produzido com um clínquer de dosagem diferenciada de calcário e argila, se comparado aos demais tipos de cimento, e com moagem mais fina. Esta diferença de produção confere a esse tipo de cimento alta resistência inicial do concreto em suas primeiras idades, podendo atingir 26 MPa de resistência à compressão em apenas 1 dia de idade. É recomendado em obras onde seja necessária a desenforma rápida de peças de concreto armado. A norma brasileira que trata desse tipo de cimento é a NBR 5733.



## 2.4 ARGAMASSAS DE CIMENTO COM METACULIM

Foi estudado por OLIVEIRA e BARBOSA (2006) o desempenho mecânico de argamassas, nas quais foi utilizado um caulim calcinado proveniente do Estado da Paraíba, como material de substituição parcial do cimento *Portland*. Utilizaram-se duas granulometrias do caulim, as que passavam nas peneiras ABNT 200 (0,074 mm) e ABNT 325 (0,044 mm); o caulim foi calcinado nas temperaturas de 700 °C, 800 °C e 900 °C pelo tempo de 2h. As argamassas estudadas apresentaram resistência superior em relação à da referência, até o teor de 30% de substituição.

Pelo estudo de LUNA e GARCIA (2006), a hidratação e as propriedades das pastas de cimento compostas com 75% de gesso em massa foram investigadas juntamente com a escória de alto-forno e o metacaulim para verificar a reação de sulfoaluminato de cálcio ou etringita ( $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot3\text{CaSO}_4\cdot31\text{H}_2\text{O}$ ). As pastas foram curadas sob a água na temperatura de 20 °C por 360 dias, sendo que todas as pastas desenvolveram e mantiveram a força sob a água, exceto aquelas de gesso comercial. A adição do metacaulim teve um efeito positivo; após 360 dias, as forças compressivas foram de 13,4, 13,8 e 14,6 MPa, sendo estes valores obtidos para as misturas com 0%, 5% e 10% de metacaulim, respectivamente. O gesso reagiu rapidamente nos primeiros dias; porém, ainda reagiu após um ano, já, a escória, reagiu de forma mais lenta e o metacaulim foi muito reativo, contribuindo com a formação da etringita e aumentando a força de compressão, desde as idades iniciais.

LEE, MOON, HOOTON e KIM (2005) relataram um estudo experimental na resistência da argamassa e da pasta na qual incorporam o metacaulim na proporção de 0%, 5%, 10% e 15%, frente uma solução de  $\text{MgSO}_4$ . Os autores mencionaram que tanto a resistência das argamassas como a diminuição na força de compressão e expansão dos corpos de prova foram medidas usando o exame visual, e que os resultados confirmaram que as argamassas com um teor elevado de metacaulim mostraram uma resistência menor com uma concentração mais elevada de sulfato na solução de magnésio.

Entretanto, em uma concentração mais baixa, não havia nenhuma diferença visivelmente notável na deterioração das argamassas, mesmo até 360 dias da exposição. O efeito negativo do metacaulim na resistência com sulfato de magnésio foi atribuído, parcialmente, à formação do gesso, mas não da etringita e da taumasita

(Ca<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>[6] [(OH)<sub>12</sub> (CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> ]·24H<sub>2</sub>O). A diminuição do hidróxido de cálcio e o aumento de CSH secundário na matriz do cimento, devido à reação pozolânica do metacaulim, forneceram uma oportunidade de conduzir à conversão do gel preliminar e secundário de CSH. Concluiu-se que é necessária atenção especial ao usar o metacaulim no concreto exposto à solução altamente concentrada de sulfato de magnésio.

O comportamento do calor expansivo das argamassas curadas que contêm pozolanas e escórias foi investigado por RAMLOCHAN; THOMAS e GRUBER (2004). Na maioria dos casos, a adição de uma quantidade qualquer da mistura do material estudado diminuiu tipicamente a expansão em longo prazo, retardando a taxa de expansão e atrasando o início da expansão. Entretanto, a eficácia de uma pozolana ou de uma escória particular na expansão controlada pode depender de seu índice de alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

O metacaulim, que contém uma quantidade elevada de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reativa, foi o mais eficaz no controle da expansão em teores relativamente baixos da recolocação do cimento. A escória e a cinza volante, que são também fontes de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, foram eficazes em suprimir a expansão em uns teores mais elevados da recolocação; sendo que as emanações da sílica foram mais eficazes na expansão, o que controlou os teores convencionais da recolocação, e uniforme em uma expansão mais elevada.

RAMLOCHAN, THOMAS e GRUBER (2004) publicaram um segundo trabalho no qual estudaram o desenvolvimento microestrutural e microquímico das argamassas de cimento *Portland* que continham grande quantidade de sílica. Foram analisadas as amostras de metacaulim, escória de alto forno e cinza volante usando o microscópio eletrônico de varredura (SEM), XRD e análise de energia dispersiva (EDX). Observou-se que a incorporação dos materiais na mistura modificou a composição do gel de CSH e as quantidades dos produtos de hidratação e a microestrutura; a etringita obteve forma durante o armazenamento à úmido em todas as amostras, mas não acompanhou a expansão, sendo utilizada uma quantidade suficiente de metacaulim, escória de alto forno e cinza para substituir uma proporção do cimento *Portland*. Mesmo as amostras com grande quantidade de sílica não foram suficientes para eliminar a expansão, embora se acreditasse que a adição destes materiais com grande quantidade de sílica fosse suficiente para uma formação diferenciada da etringita.

O trabalho de MONTANHEIRO (2003) apresentou um método alternativo para estimar o potencial pozolânico de materiais geológicos, baseado na análise de XRD de

argamassas obtidas a partir de uma mistura de duas partes de hidróxido de cálcio e uma parte de material moído e água. A mistura foi colocada para secar em estufa a 30 °C, durante 7 dias, quando foi avaliada a capacidade de reação e fixação de cal pela determinação da resistência à compressão. A argamassa foi moída e submetida à XRD, que revelou os compósitos neoformados como produtos da reação pozolânica. Os componentes mais importantes foram associados ao CSH e suas formas derivadas com alumínio, ferro, sódio e potássio. A presença desses novos compostos indicou que o material geológico pode apresentar uma reação pozolânica favorável e, portanto, constituir uma pozolana natural.

COURARD (2003) fez uma investigação para determinar os efeitos das adições de 5 a 20 % de metacaulim no cimento. Uma mistura com caulim natural também foi estudada. As propriedades do transporte e os comportamentos químicos foram analisados por meio dos testes da difusão de cloreto e sulfato. Observações depois de mais de 100 dias foram usadas para prescrever as misturas que reduziram a taxa da difusão de cloreto e da degradação por sulfato. Para o metacaulim, a melhor opção parece estar entre 10 % e 15 %, no que diz respeito ao efeito da inibição na difusão do cloreto e no ataque do sulfato.

LI e DING (2003) descreveram as propriedades físicas e mecânicas do cimento *Portland* com metacaulim ou uma combinação de metacaulim e escória, mostrando a compatibilidade entre estes materiais e os superplastificantes. Depois que o metacaulim foi incorporado no cimento *Portland*, a força de compressão dos cimentos misturados foi realçada. Entretanto, a fluidez do cimento misturado com metacaulim tornou-se mais pobre do que aquela do cimento *Portland* na mesma dosagem do superplastificante. Quando o metacaulim com adição de 10 % e a escória ultrafina com 20 % e 30 % foram conjuntamente incorporados no cimento *Portland*, não somente houve o aumento das forças compressivas do cimento, como da mistura foi aumentada, mas também a fluidez da pasta dessa mistura de cimento foi comparativamente melhor do que a da mistura com metacaulim. Isso indicou que a escória ultrafina, misturada com metacaulim, pode melhorar as propriedades físicas e mecânicas do cimento.

No estudo de ASBRIDGE (2002), foram pesquisadas as variações das distâncias nas microestruturas dos componentes hidratados das argamassas matrizes e nas misturas de cimento com metacaulim. As microestruturas da pasta do agregado apresentaram valores

de 14 a 22% mais baixos que nas maiorias das pastas das misturas, ou seja, o metacaulim aumentou o tamanho das microestruturas de 14% para 54%.

O trabalho de POON (2001) avaliou o progresso da hidratação da mistura de metacaulim com cimento. Esse estudo mediu a resistência a compressão, a porosidade e a distribuição de tamanho dos poros, o grau de reação pozolânica e o índice das pastas de metacaulim misturadas em uma relação água/pasta de 0,3 %. As comparações foram feitas também com misturas contendo grande quantidade de sílica, cinza, e as feitas somente com cimento para controle. Verificou-se que em idades adiantadas, as taxas da reação pozolânica e do consumo do CSH nas pastas da mistura de metacaulim foram mais elevadas do que na de sílica e na de cinza. A maior atividade pozolânica do metacaulim resultou em uma taxa mais elevada do desenvolvimento da força e do refinamento da estrutura do poro para as pastas do cimento em idades adiantadas. Embora, a taxa da reação pozolânica do metacaulim tenha vida mais lenta após 28 dias de cura.

ROY e SILSBEE (2001) prepararam argamassas com adições de sílica, metacaulim e cinzas, além do cimento *Portland* normal, para avaliar sua exposição em ambientes quimicamente agressivos. Foram simuladas as mais adversas condições químicas com a utilização de ácido sulfúrico, ácido clorídrico, ácido nítrico, ácido acético, ácido fosfórico e uma mistura de sulfato de sódio e magnésio. O resultado químico foi comparado juntamente com as medidas da força de compressão para saber qual mistura de cimento melhor se comportou neste tipo de ambiente, ou seja, a adição de sílica fume, metacaulim e cinzas podem melhorar a resistência ácida do concreto.

O trabalho de ROJAS e CABRERA (2000) mostraram o efeito do metacaulim na microestrutura das pastas de cimento. As pastas que continham 0 %, 10 %, 15 %, 20 % e 25 % em massa de metacaulim foram preparadas em uma relação constante de água e pasta de 0,55 e curadas a 20 °C, por períodos de hidratação de 1 a 360 dias. Foram investigadas as capilaridades e a evolução da porosidade do gel com o tempo de cura. Em uma segunda etapa do trabalho, foi verificado um método para estimar o grau de hidratação em misturas de metacaulim. Os valores do grau de hidratação e o cálculo da quantidade de hidróxido de cálcio existentes na pasta e dos dados obtidos da análise de DTA e de TGA. Segundo os autores, foi encontrada uma boa correlação entre a porosidade e o grau de hidratação.

ROJAS e CABRERA (2000) estudaram o calor da hidratação das argamassas dos concretos e chegaram à conclusão de que este pode ser diminuído por meio das adições de pozolanas. Os materiais que exibem atividade pozolânica podem diminuir o calor da hidratação por meio da substituição do cimento por pozolana. Assim, a evolução do calor da hidratação com o tempo representa um ponto de referência ao estabelecer a atividade pozolânica dos materiais. Nesse trabalho, foi estudada a influência da atividade pozolânica do metacaulim no calor de hidratação, em comparação com outros materiais pozolânicos tradicionais com grande quantidade de cinza e de sílica. Os resultados revelaram que as argamassas de metacaulim produziram um aumento ligeiro de aquecimento, quando comparados a uma argamassa 100 % de cimento *Portland*, devido à atividade pozolânica elevada do metacaulim. Com respeito ao calor de hidratação, a argamassa misturada com metacaulim mostrou um comportamento mais próximo àquelas com grande quantidade de sílica do que com cinza.

## **2.5 CONCRETOS COM ADIÇÃO DE METACAILIM**

CARMO e PORTELLA (2006) estudaram a utilização de materiais pozolânicos combinados com cimento para obter concretos mais duráveis. Em síntese, esse trabalho trata de um estudo comparativo entre concretos convencionais compostos com dosagens padrão de referência sem adição, dosagens com sílica ativa e com metacaulim. Os concretos foram produzidos em condições normalizadas de laboratório. Os valores de resistência à compressão foram aqueles comumente especificados em obras, como de barragens, ou seja, entre 20 MPa e 40 MPa, aos 28 e 90 dias. Além da análise das propriedades mecânicas, foi efetuada uma análise comparativa de custos dos concretos, em que se levaram em consideração os consumos de aglomerantes obtidos para as mesmas resistências propostas e os preços dos produtos praticados no Brasil. Os consumos totais de materiais cimentícios estudados foram da ordem de 180 a 650 kg/m<sup>3</sup> e o teor de adição de 8 % em massa de metacaulim e de sílica ativa em relação ao cimento, uma vez que esta quantidade foi suficiente para inibir a reação do tipo álcali-agregado presente no agregado.

No trabalho de SOUZA e DAL MOLIN (2005), foi estudado o uso de argilominerais calcinados como o metacaulim, com elevado índice de reatividade como pozolana para o

concreto. Esse estudo adotou dois tipos de materiais, a caulinita e o metacaulim. No caso do metacaulim, além das vantagens técnicas, houve o benefício do uso ecológico deste produto. Inicialmente, as características químicas e mineralógicas dos materiais foram determinadas. Em seguida procedeu-se a sua calcinação e moagem para obtenção de materiais com atividade pozolânica. Após a moagem, obteve-se uma caulinita com as melhores características físicas. Os testes de laboratório foram realizados para verificar a atividade pozolânica destes materiais com cimento *Portland* e cal. Os resultados mostraram um desempenho baixo da caulinita e um desempenho elevado das misturas industriais. O desempenho baixo da caulinita foi creditado à falta da homogeneidade, moagem e calcinação.

Segundo WONG e RAZAK (2005), o conceito da eficiência pode ser usado para comparar o desempenho relativo de várias pozolanas quando incorporadas ao concreto. Uma aproximação alternativa para a avaliação do fator  $k$  da eficiência de um material pozolânico foi proposta pelos autores. O método, desenvolvido depois da régua da relação de “*strength*” – água/cimento de Abram, calcula a eficiência nos termos da força relativa e do índice cimentício dos materiais. A vantagem deste método é que somente duas misturas são requeridas para determinar o fator de  $k$  de uma mistura específica. Uma investigação no laboratório nas emanações da sílica e no concreto do metacaulim encontrou que os fatores computados da eficiência variaram com tipo, teor da recolocação e idade da pozolana. Em 28 dias, os valores de  $k$  variaram de 1,6 a 2,3 para o metacaulim e 2,1 a 3,1 para as misturas de sílica em 180 dias, os valores de  $k$  variaram 1,8 a 4,0 para o metacaulim e 2,4 a 3,3 para as misturas de sílica. Geralmente, os fatores de  $k$  aumentaram com as idades, mas as mesmas declinaram com índice pozolânico mais elevado. Observou-se, também, que a mudança na relação de água/cimento e metacaulim de 0,33 a 0,27 não afetou, significativamente, os fatores resultantes da eficiência.

KHATIB e CLAY (2004) mostraram a absorção da água pela imersão total e pela ascensão capilar de concreto contendo metacaulim. O cimento foi substituído por até 20 % de metacaulim. Os resultados mostraram que a presença do metacaulim foi extremamente benéfica em reduzir a absorção da água pela ação capilar. Houve uma redução sistemática na absorção pela ação capilar com o aumento no índice de metacaulim no concreto. Essa diminuição foi feita pelo exame visual das amostras. A absorção pela imersão total, entretanto, tendeu a aumentar ligeiramente com o aumento no índice do

metacaulim. Entre 14 e 28 dias de cura, houve um aumento ligeiro na absorção da água pela imersão total e pela ascensão capilar para todos os concretos contendo metacaulim. A correlação entre as características da absorção, os módulos de elasticidade dinâmica, a força e a distribuição de tamanho do poro foram diminuídas.

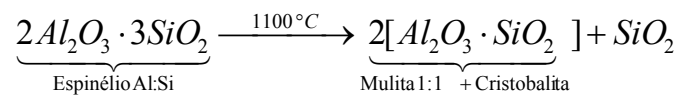
Segundo NITA, JOHN, DIAS, SAVASTANO e TAKEASHI (2004), as pozolanas com grande quantidade de sílica foram as mais usadas na formulação de cimentos para reforço das fibras de celulose e de PVA produzidos pelo método de Hatscheck.

O trabalho de QIAN e LI (2001) relataram os resultados de um estudo de relacionamentos da tensão e compressão e de medidas da força da curvatura para o concreto que incorpora o metacaulim nas porcentagens de 5 %, 10 %, e 15 %. Os resultados dos testes mostraram que a tensão máxima de ruptura aumentou com o índice crescente do metacaulim, visto que os módulos elásticos mostraram somente pequenas mudanças. A área descendente de “*stress*” foi melhorada quando 5 % e 10 % do cimento foram substituídos pelo metacaulim. Também, a força da curvatura e a força de compressão aumentaram com o índice crescente de metacaulim. Os módulos compressivos da elasticidade do concreto mostraram um aumento pequeno com adição crescente do metacaulim. A resistência a compressão aumenta substancialmente em idades adiantadas e houve, também, uma resistência, em longo prazo, mais elevada. Conseqüentemente, o metacaulim foi uma adição muito eficiente. A trabalhabilidade do concreto foi pouco influenciada por índices pequenos de metacaulim (metacaulim de 5 %). Em adições mais elevadas de metacaulim, a esta pode ser controlada eficazmente por adições de superplastificantes.

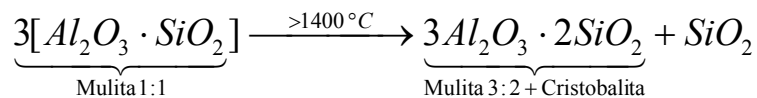
GEROTTO (2000) mencionou que a formação da mulita em temperaturas próximas a 1400 °C melhora consideravelmente as propriedades a altas temperaturas do concreto aluminoso. Nesse trabalho, foi investigada a possível substituição da sílica ativa em concretos aluminosos auto-escoantes e sem cimento (0,07 % de CaO) de alto desempenho a quente, por caulim e metacaulim, ambos de alta pureza e tamanho micrométrico, similar à sílica ativa. O menor custo dessas matérias-primas, associado ao fato de formarem mulita em temperaturas próximas a 1200 °C, muito inferiores à da sílica ativa, são fatores que os tornam muito promissores para aplicações em concretos aluminosos. Os resultados mostraram que a utilização do caulim promoveu características de fluidez e empacotamento muito similares às dos concretos com sílica ativa, enquanto

que o uso de metacaulim não proporcionou valores tão expressivos. As formações de mulita ocorreram próximas a 1200 °C, muito inferior àquela observada para a sílica ativa (1400 °C). Contudo, a resistência mecânica a quente dos concretos com caulim e metacaulim foi afetada pela formação de trincas na matriz, provavelmente, decorrente da superior sinterabilidade dessas matérias-primas silicoaluminosas.

Para a realização deste trabalho a hipótese principal foi verificar o comportamento da queima rápida da caulinita sem a presença de caulinita residual e a geração de mulita pela queima excessiva da metacaulinita gerada conforme demonstrado na Equação 1 e das Equações 2 e 3.



**Equação 2**



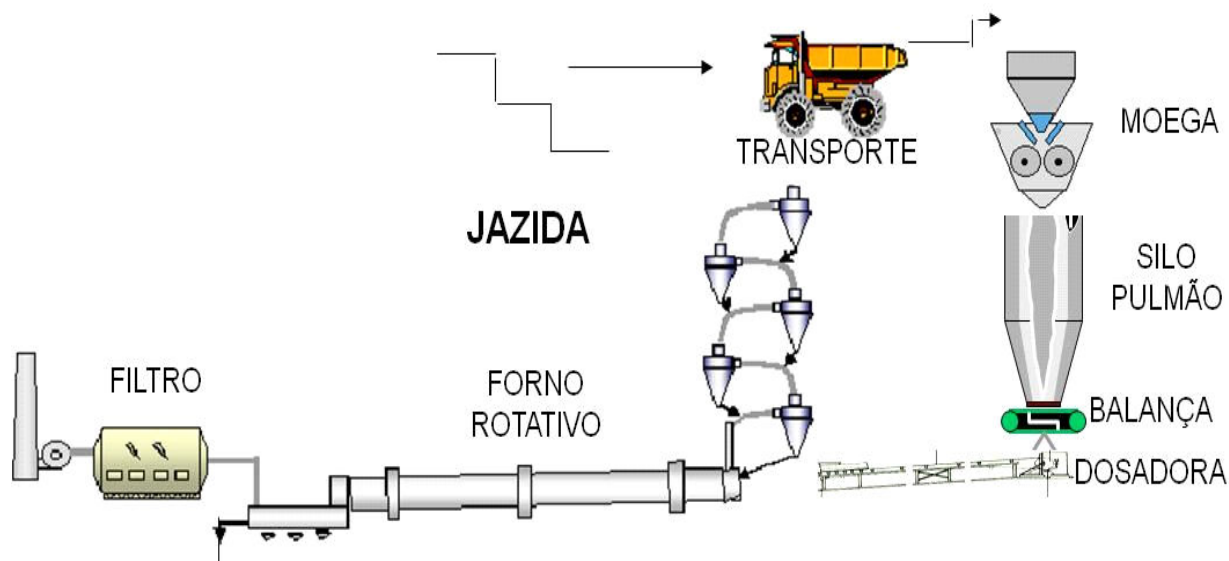
**Equação 3**

## 2.6 PRODUÇÃO DE METACAULIM

Na calcinação de forno tradicional, a amostra é retirada das jazidas e levada a um britador onde será previamente britada. Em seguida a amostra é enviada por esteira para um silo pulmão, deste silo ela é transferida por balança dosadora à uma outra esteira, a qual envia o material para o forno, onde é queimado (calcinado) por um tempo e temperatura determinados de acordo com o combustível utilizado no maçarico.

Esse tempo de residência dentro do forno e combustível deve ser acompanhado, pois são eles que irão definir se será obtida a melhor condição de calcinação do material para a obtenção do produto final, no presente caso, metacaulinita (FIGURA 3).





**Figura 3 – Representação esquemática da estrutura de uma planta tradicional de calcinação de pozolana.**

O calor dentro do forno rotativo desidrata e transforma a caulinita em metacaulinita e geram outros compostos além da metacaulinita, conforme observado nas EQUAÇÕES 1 a 3. Nesse processo de calcinação, entram no forno desde partículas micrométricas até partículas de três polegadas de diâmetro.

Na calcinação tradicional, como o material entra na forma bruta dentro do forno, obtém-se desde partículas subqueimadas até partículas super queimadas. Ao se analisar uma amostra queimada em fornos tradicionais por XRD, observa-se a má queima das partículas, que será evidenciada por resíduo de caulinita, e a super queima evidenciada pela formação de mulita.

Após a fabricação, esse material fica estocado em um silo até que seja dosado em um moinho de bolas com clínquer, gesso e óxido de cálcio para a fabricação do cimento *Portland* pozolânico.

## 2.7 PROCESSO DE QUEIMA RÁPIDA (FLASH)

A calcinação de queima rápida ou do tipo *flash* nada mais é do que a desidroxilação dos argilominerais caulíníticos pulverizadas, dentro de décimos de segundo, que passam por um duto onde se sopra uma quantidade de ar quente, a uma determinada temperatura, que, em contato com o material, faz com que se obtenha o metacaulim.

O funcionamento de uma planta de calcinação rápida pode ser descrito da seguinte maneira: a Planta Piloto de queima rápida “Calcinação *Flash*” (PPCF) possui um reator de arraste forçado de partículas, formado pela combinação de um reator *riser* e um reator *downer* integrado; na base, há um gerador de gás quente a partir da queima de gás liquefeito de petróleo (GLP) e conectado a um alimentador de sólidos por rosca transportadora. Nas FIGURAS 4 e 5, é apresentada uma tela de controle da PPCF, em que se demonstra passo a passo o processo que foi utilizado para o estudo.

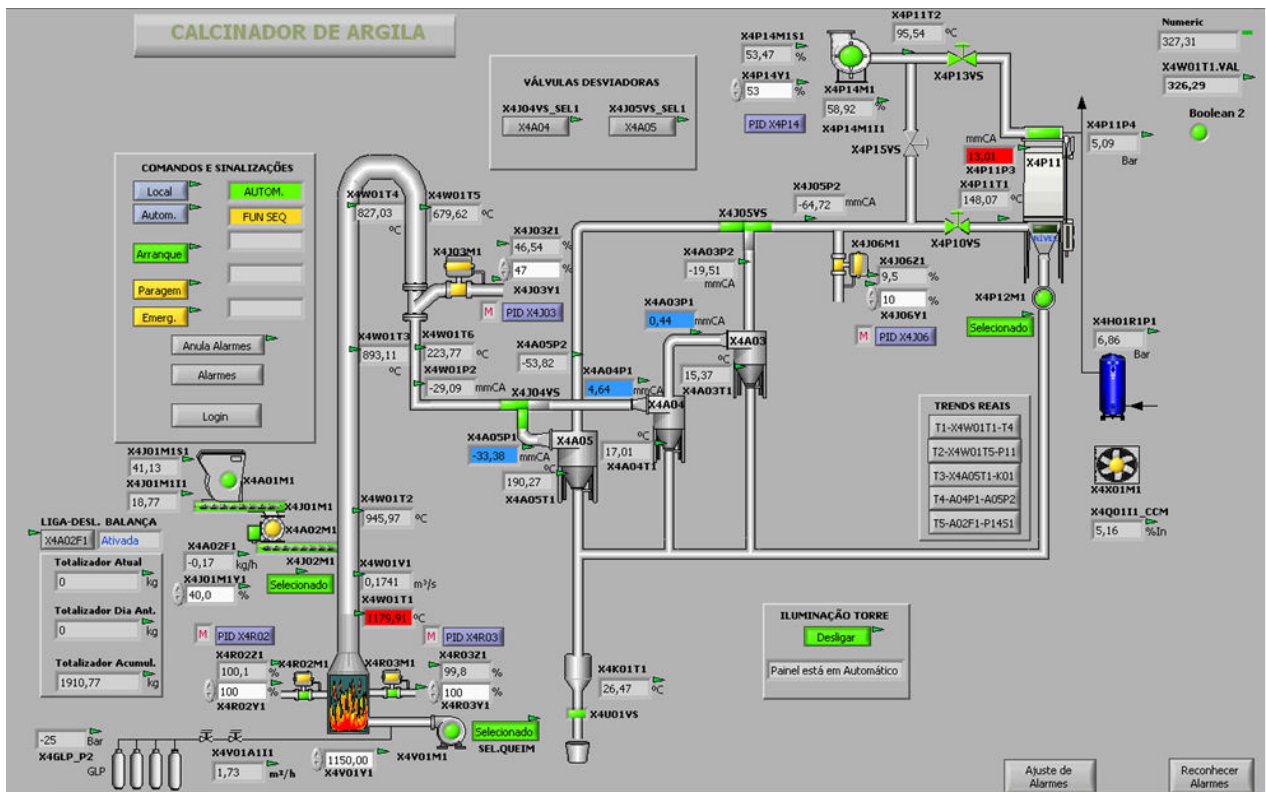


Figura 4 – Representação esquemática da estrutura de uma planta piloto de calcinação *flash*; tela retirada do software de controle da planta.

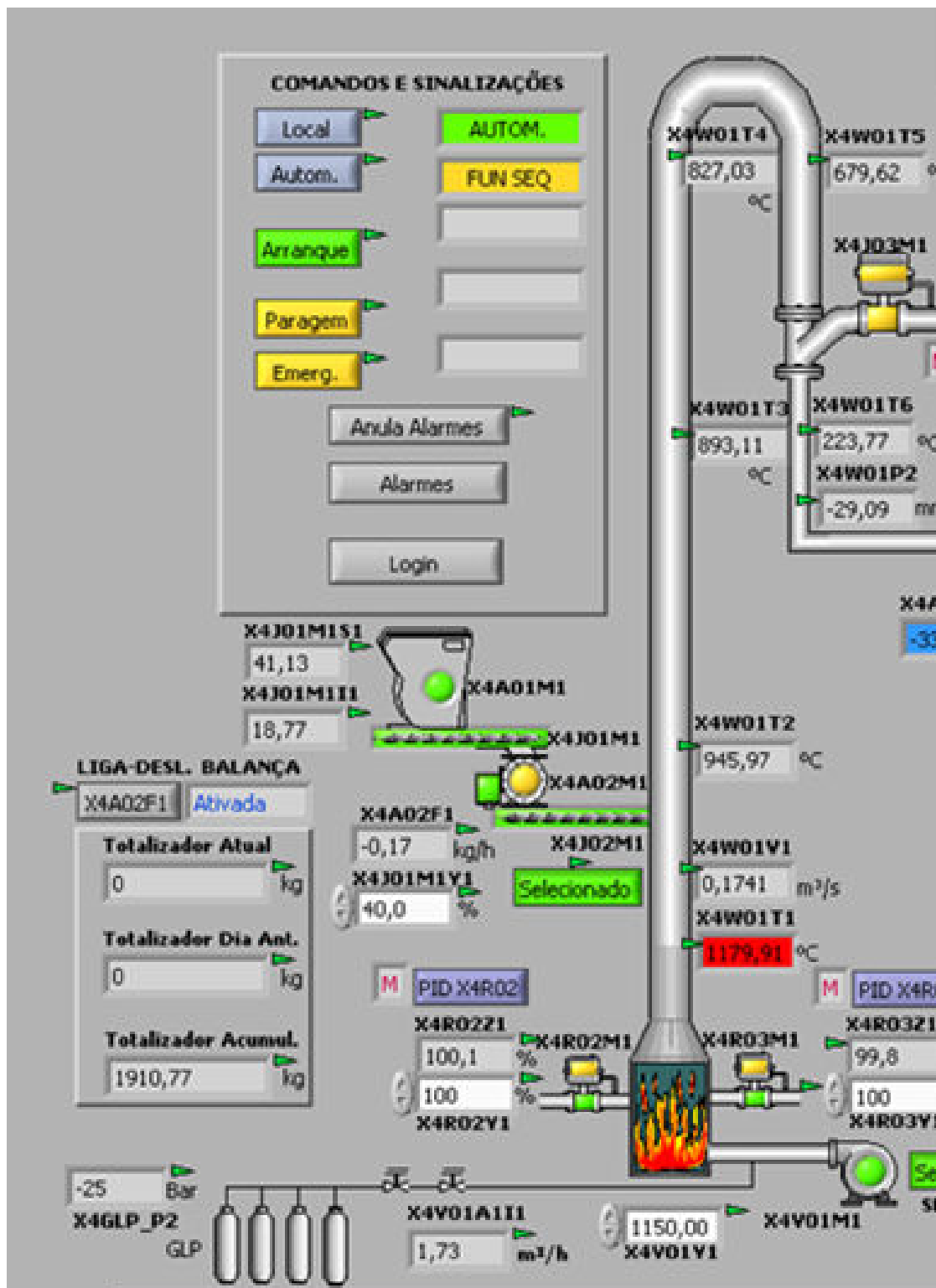


Figura 5 – Representação ampliada esquemática do reator de calcinação de uma planta piloto de calcinação *flash*; tela retirada do software de controle da planta.

A PPCF é operada por pressão negativa com um soprador localizado à jusante do sistema de separação gás-sólido. Entre o soprador e as linhas de ciclones, há um filtro de mangas (de fibra de vidro) para a retenção do material particulado que, por ventura, não foi retido nos ciclones. A entrada de ar, citada no parágrafo anterior, também é importante para o resfriamento do ar que segue para o filtro de mangas, pois estas não suportam uma temperatura superior a 260 °C. Esse gerador de gás quente é um queimador Weishaupt WG10, cuja potência calorífica está na faixa entre 25 kW e 100 kW, com ignição elétrica e alta eficiência no controle de temperaturas de 600 °C a 1200 °C (WEISHAUPT, 2004). O ar comburente entra no sistema por pressão negativa garantida por um ventilador. O sistema de dosagem foi desenvolvida pela empresa Indústria Metalúrgica Técnica LTDA - Imetec e pode alimentar o calcinador com vazões mássicas entre 14 a 50 kg/h quilogramas por hora. No interior do reator, ocorre o arraste de gás quente, que, rapidamente, aquece o material sólido, seco e finamente moído, num tempo inferior a 3s. Esse processo de aquecimento rápido é a calcinação *flash*, em que ocorre, no caso dos argilominerais, a desidroxilação da caulinita para a formação de metacaulinita, na faixa de temperatura entre 550 °C e 800 °C (EQUAÇÃO 1) (FURB, 2006).

No final do reator, a mistura gás-sólido é resfriada, devido à entrada de uma corrente de ar falso, e conduzida a um sistema de separação formado por duas linhas paralelas, operadas uma de cada vez; uma das linhas conduz para dois ciclones de alta eficiência conectados em série e outra linha leva para um único ciclone de alta eficiência revestido internamente por material refratário. O material calcinado é separado e armazenado em reservatório de sólidos, equipado com trocador de calor que trabalha com água como fluido frio.

Na FIGURA 5 da página anterior observa-se que a temperatura próxima no queimador, antes da rosca transportadora de alimentação é de 1179°C e à medida que o material vai sendo arrastado em contra corrente com o fluxo de ar quente que é insuflado, a temperatura vai se estabilizando entre 800 a 827 °C.

### **3 MATERIAIS E MÉTODOS**

Os materiais e testes utilizados neste trabalho encontram-se descritos na seqüência. Detalhes tiveram de ser omitidos em função da possibilidade de se obter patente do produto e comercialização direta, pela empresa representante.

#### **3.1 ARGILAS/ARGILOMINERAIS**

As três amostras utilizadas para estudo foram cedidas pela empresa Votorantim Cimentos. As amostras foram identificadas pelas letras A, B e C, por não serem informadas as localidades e origem de onde foram retiradas; somente sabe-se que elas são utilizadas na produção de pozolanas em fornos rotativos da empresa. As amostras apresentavam-se em forma de torrões e com um determinado teor de umidade. Foi necessário realizar a sua secagem em estufa a uma temperatura de 100 °C até massa constante. As amostras foram divididas em três partes iguais: uma amostra bruta para ensaio, uma que foi calcinada em mufla e uma calcinada na planta de calcinação rápida ou *flash*. As amostras foram submetidas à calcinação na planta piloto de queima rápida ou calcinação *flash* por tempo aproximado de 3 s a uma temperatura constante de 900 °C, com uma alimentação de 25 quilogramas/hora sendo o combustível utilizado para alimentar o maçarico, gás liquefeito de petróleo (GLP). (Figura 5)

#### **3.2 MOAGEM DAS AMOSTRAS**

A massa de 10kg de cada amostra bruta, após calcinação e das misturas da amostra calcinada com cimento foram submetidas à moagem em moinho rotativo de bolas (FIGURA 6), com dimensões de 41,0 cm de diâmetro x 40,0 cm de comprimento, com corpos moedores de aço de 17 mm a 60 mm de diâmetro com pesos distintos descritos na TABELA 1, pelo tempo de 60 minutos com velocidade de 750 rpm.



Figura 6 – Moinho de bolas utilizado para moagem das argilas.

Tabela 1 – Dados referentes ao moinho de bolas utilizado.

Cargas de bolas Para o moinho do Laboratório		
Dimensões: Diâmetro - 41.0cm Comprimento - 40.0cm		
Bolas	Peso kg	% massa
60.mm	18,031	0,211780597
50.mm	21,685	0,254698144
40.mm	12,328	0,144796805
30.mm	11,495	0,13501292
25.mm	8,286	0,097322058
20.mm	7,250	0,085153864
17.mm	6,065	0,071235612
<b>Massa total</b>	<b>85,140</b>	<b>1,000</b>

### 3.3 CIMENTO PORTLAND

O cimento padrão utilizado para as misturas com metacaulim foi gerado em laboratório misturando 58 % de clínquer, 2 % de gesso e 30 % de escória, por 60 minutos em moinho de bolas. A amostra de cimento foi caracterizada por meio de análises físicas e químicas.

### 3.4 ENSAIOS FÍSICOS E MECÂNICOS

Os ensaios físicos e mecânicos para caracterização das amostras de cimento seguiram a NBR 11578. Para os ensaios físicos e mecânicos dos argilominerais e pozolanas utilizou-se as normas: NBR NM 5751, para determinação da atividade pozolânica com a cal, e NBR 7215 ABNT, para a determinação da resistência a compressão simples. Utilizou-se para rompimento dos corpos de prova a prensa, modelo Toniprax 2010.010 (FIGURA 7), com a primeira escala de 2,5 a 250 kN e a segunda escala de 0,2 a 10 kN, com velocidade normalizada para os corpos de prova de argamassa de 0,25 MPa/s e velocidade máxima de 225 kN/s, sendo que 5 corpos de prova foram rompidos para cada formulação.



Figura 7 – Prensa de rompimento de corpos de prova, modelo Toniprax.

### 3.5 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Esta técnica foi utilizada para caracterizar as espécies cristalinas das diferentes argilas em seu estado bruto e após a calcinação. Para a identificação das fases foi utilizado o equipamento X'Pert da marca Phillips, conforme ilustrado na FIGURA 8.



**Figura 8 – Equipamento de DRX, modelo X-PERT, da marca Phillips.**

Os parâmetros empregados para essa análise foram: tempo de varredura de 10 minutos e velocidade de contagem de 20 s por passo em ângulos  $2\theta$  entre 5 e 70 graus e com tempo de passo de 0,016 graus. Como fonte de raios X foi utilizado o tubo cerâmico com alvo de cobre, com comprimento de onda para o cobre com linha  $K_{\alpha_1}=1,540598\text{\AA}$ , na potência máxima de 1600 W (40kV e 40mA), com spinner ligado fazendo com que a amostra fica-se rodando em seu eixo..

As amostras para esta técnica foram moídas por três minutos em moinho Herzog e prensadas em porta amostra próprio do equipamento.



### 3.6 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

Esta técnica foi utilizada para caracterizar quimicamente as amostras do argilomineral bruto, após calcinação e cimento com as adições de metacaulim. As análises semiquantitativas das amostras, foram realizadas utilizando um equipamento de fluorescência de raios X, modelo Magi'X - Pro PW2540 da marca Phillips, conforme mostrado na FIGURA 9.



**Figura 9 – Equipamento de XRF, modelo Magi'X - Pro da marca PHILLIPS.**

Como fonte de raios X foi utilizado o tubo cerâmico com alvo de cobre, com comprimento de onda de  $1,5418 \text{ \AA}$ , a tensão e corrente variaram de acordo com o elemento químico em análise. A TABELA 2 mostra a configuração do programa qualitativo utilizado nas análises. As amostras foram moídas por três minutos em moinho Herzog e prensadas a  $150\text{kN}$  por um tempo de 20 segundos.

**Tabela 2 – Programa qualitativo XRF.**

Programa Qualitativo														
Nº	Linha K Alfa	Linha L Alfa	Cristal	Colimador	Detetor	Filtros do tubo	Início ângulo leitura (°2 $\theta$ )	Fim ângulo leitura (°2 $\theta$ )	Tamanho da etapa (°2 $\theta$ )	Tempo (s)	Tempo/passo (s)	Velocidade (°2 $\theta$ /s)	kilo Volt	mili Amper
1	Te-Ce	-	LiF220	150 $\mu$ m	Scint.	Brass (100 $\mu$ m)	14	18,6	0,04	18,4	0,16	0,25	60	50
2	Mb-I	-	LiF200	150 $\mu$ m	Scint.	Brass (300 $\mu$ m)	12	21	0,03	30	0,1	0,3	60	50
3	K-Tc	Ra-Am	LiF220	150 $\mu$ m	Scint.	None	26,6	42	0,05	38,5	0,125	0,4	60	50
4	Zn-Rb	Fe-U	LiF220	150 $\mu$ m	Scint.	None	37	62	0,05	62,5	0,125	0,4	60	50
5	V-Cu	P-W	LiF220	150 $\mu$ m	Duplex	None	61	126	0,05	130	0,1	0,5	50	60
6	K-V	In-Ce	LiF200	150 $\mu$ m	Flow	None	76	146	0,03	112	0,128	0,625	30	100
7	P-Cl	Zr-Ru	Ge 111-C	550 $\mu$ m	Flow	None	91	146	0,1	110	0,2	0,5	30	100
8	S-Si	Rb-Rb	PE002-C	550 $\mu$ m	Flow	None	105	114,96	0,12	9,96	0,12	1	30	100
9	Al-Al	Br-Br	PE002-C	550 $\mu$ m	Flow	None	136	147,04	0,12	9,2	0,1	1,2	30	100
10	F-Mg	Fe-Se	PXL	550 $\mu$ m	Flow	None	20	45,05	0,15	40,08	0,24	0,625	30	100

### 3.7 ANALISADOR TÉRMICO – TGA/DTA

Esta técnica foi utilizada para caracterizar termicamente as amostras dos argilominerais brutos, obtendo-se um parâmetro da melhor temperatura de calcinação para a formação de metacaulinita. As amostras utilizadas foram medidas com um equipamento da TA Instruments, modelo SDT600 em atmosfera estática de ar sintético (FIGURA 10), com um cadinho padrão de alumina de 0,065 cm<sup>3</sup> e outro de amostras; no cadinho de amostras foram pesados cerca de 15 mg do material de estudo, o qual foi inserido no porta amostra do equipamento.



**Figura 10 – Equipamento de análise térmica modelo SDT600**

O material foi submetido a um programa para coleta dos dados com velocidade de varredura de 5 °C por minuto na faixa de temperatura de 30 °C a 1000 °C.

### **3.8 ENSAIO DE CHAPELLE**

O ensaio de Chapelle é uma medida quantitativa da atividade de uma argila, crua ou calcinada, em reagir, em meio aquoso, com óxido de cálcio (RAVERDY, 1980). O ensaio é realizado em uma suspensão de 1 g de CaO puro, proveniente da calcinação do  $\text{CaCO}_3$ , juntamente com 1 g de pozolana em 250 ml de água. A mistura é colocada em um erlenmeyer e submetida a um banho-maria na temperatura de 90 °C, com agitação mecânica por 16 h (FIGURA 11).



**Figura 11 – Banho termostático com controlador de velocidade e agitação mecânica**

Após o resfriamento da solução em temperatura ambiente, é acrescentada solução de sacarose, seguida de agitação. Na filtragem da solução resultante, adiciona-se fenolftaleína como indicador e faz-se a titulação de HCl 0,1 mol/L. A atividade pozolânica por Chapelle é calculada conforme a EQUAÇÃO 4.

$$\text{mg CaO /g de material} = \frac{28.(V3.m3 - V2.m4)}{m4.m3.m2} \quad (4)$$

Em que m2 = massa de material pozolânico em g, m3 = massa de CaO empregado no ensaio com a amostra, m4 = massa de CaO empregado no ensaio em branco, V2 = volume de HCl 0,1 mol/L consumido no ensaio com amostra em ml, V3 = volume de HCl 0,1 mol/L consumido no ensaio em branco, Fc = fator de correção volumétrico do HCl para uma concentração de 0,1 mol/L.

Segundo RAVERDI (1980), materiais com potencial aglomerante para apresentarem um incremento de resistência divida a reação pozolanica, devem apresentar um consumo mínimo de mg de CaO/g de amostra.

### **3.9 DETERMINAÇÃO DE FINURA DAS AMOSTRAS DE CIMENTO**

As misturas de cimento com metacaulim, depois de preparadas, foram submetidas ao ensaio de determinação da finura por intermédio do permeabilímetro de Blaine, conforme NBR NM 76/1998, utilizando um aparelho de Blaine semi-automático da marca Tony Technik, modelo 6568, conforme mostrado na FIGURA 12.



**Figura 12 – Permeabilímetro de Blaine semi-automático**

### **3.10 DETERMINAÇÃO DA GRANULOMETRIA DAS AMOSTRAS DE CIMENTO E METACAUULIM**

As análises granulométricas foram realizadas no equipamento Mastersizer 2000 da Malvern, na unidade de análise via seco Scirocco 2000, utilizando a teoria de Fraunhofer. Por se tratar de uma mistura, não se pode usar a teoria de MIE, na qual é necessário o índice de refração da amostra. O modelo de cálculo foi o de uso geral, com sensibilidade normal, o tempo de medição foi de 12s, a vibração da bandeja foi de 80 % e o ar de dispersão de 3,5 bar. Os ensaios foram realizados em triplicata com intervalos de 10s por medição.



**Figure 13 - Foto ilustrativa do granulometro a Laser Mastersizer 2000 Malvern**

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 RESULTADOS DE CARACTERIZAÇÃO DOS ARGILOMINERAIS

Os resultados da caracterização das amostras dos argilominerais por XRF expressos na forma de óxidos estão apresentados na TABELA 3.

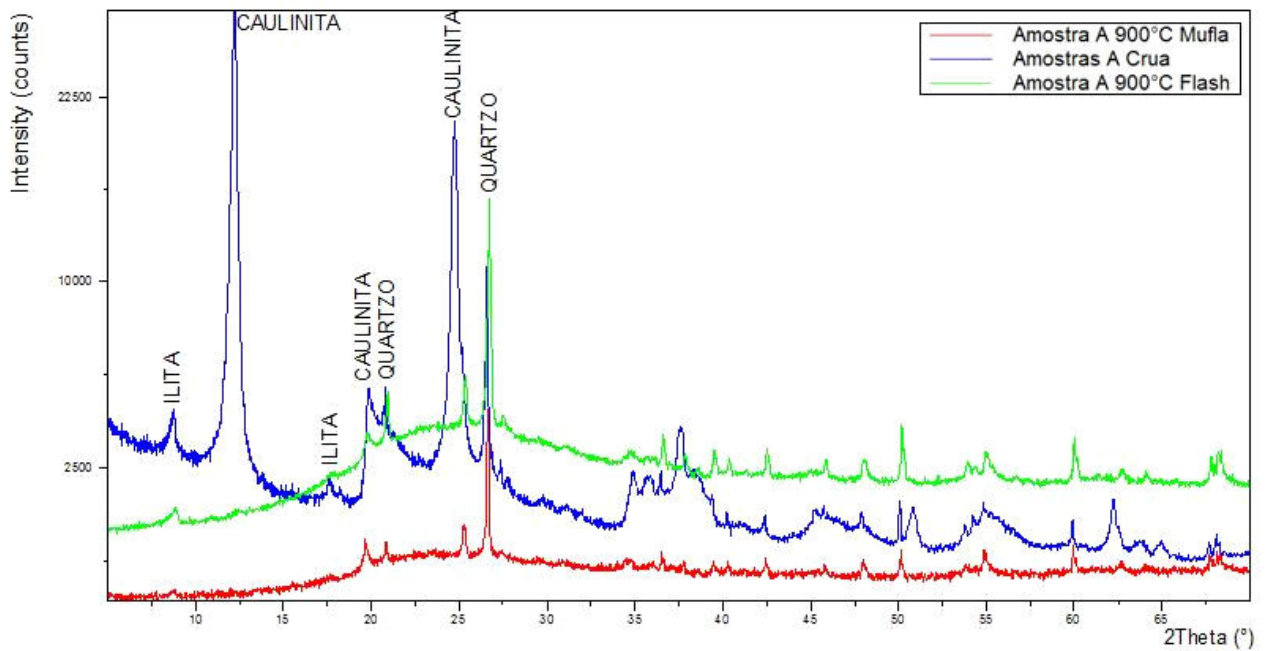
**Tabela 3 – Caracterização química das argilas por XRF.**

Identificação	ANÁLISE QUÍMICA								
	Crua			Mufla			Flash 900°C		
	A	B	C	A	B	C	A	B	C
SiO <sub>2</sub> %	43,11	47,27	44,26	54,55	55,68	44,78	54,14	54,56	49,42
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	32,41	34,97	37,43	39,69	37,85	37,83	39,67	41,48	41,19
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	1,12	1,40	1,42	1,57	1,60	1,36	1,57	1,15	1,59
CaO%	0,06	0,11	-	0,13	0,84	0,04	0,05	0,29	1,29
MgO%	0,05	0,09	-	0,06	0,10	-	0,07	0,10	-
Na <sub>2</sub> O%	-	-	-	-	0,04	-	0,05	0,08	-
K <sub>2</sub> O%	0,60	0,46	0,07	0,76	0,65	0,10	0,81	0,48	0,11
SO <sub>3</sub> %	0,03	0,03	0,03	0,04	1,06	0,02	-	0,10	1,41
TiO <sub>2</sub> %	1,51	0,14	1,97	1,87	0,18	0,03	1,82	0,15	2,18
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> %	0,07	0,01	0,04	0,08	0,04	1,83	0,10	0,18	0,05
ZnO%	0,01	-	-	0,01	-	-	-	-	-
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	0,03	-	-	0,01	-	0,01	-	-	-
SrO%	0,01	-	0,01	0,01	-	0,01	-	-	0,02
<b>PF</b>	<b>20,9</b>	<b>15,53</b>	<b>14,68</b>	<b>1,11</b>	<b>1,88</b>	<b>1,91</b>	<b>1,49</b>	<b>1,94</b>	<b>2,63</b>
<b>SiO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+ Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> % min.</b>	<b>76,63</b>	<b>83,63</b>	<b>83,12</b>	<b>95,81</b>	<b>95,13</b>	<b>83,96</b>	<b>95,39</b>	<b>97,19</b>	<b>92,20</b>
<b>SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>1,33</b>	<b>1,35</b>	<b>1,18</b>	<b>1,37</b>	<b>1,47</b>	<b>1,18</b>	<b>1,36</b>	<b>1,32</b>	<b>1,20</b>
<b>Caulinita Pura SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 1,16</b>									

A análise química por XRF mostrou que a composição química das amostras é formada por sílica e alumina nas composições próximas das caulinitas puras (46 % de SiO<sub>2</sub> e 39,5 % de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). A norma NBR 12653 (1992) recomenda que a soma de SiO<sub>2</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, seja de, no mínimo, 70 %, indicando que as amostras tanto no estado cru, quanto calcinados, estão dentro do especificado.

Nas indústrias que produzem caulinitas calcinadas, um dos controles mais utilizados para verificar a qualidade do material é o da perda ao fogo, a qual consiste em retirar uma amostragem do silo de armazenamento e submeter à mesma a uma mufla, com temperatura de 900°C/ 1h. Valores de perda ao fogo menores que 3 % indicam que as condições de queima e conseqüentemente o produto final, apresentam-se com características satisfatórias.

Analisando-se os resultados apresentados na TABELA 3 pode-se concluir que o material após a calcinação modificou sua estrutura de caulinita para a metacaulinita, caracterizada pelo aumento dos teores dos respectivos óxidos. Para confirmar estes resultados foi utilizada a técnica de XRD. Na FIGURA 14, encontram-se os resultados comparativos da análise de difração da amostra A, antes e após a calcinação.

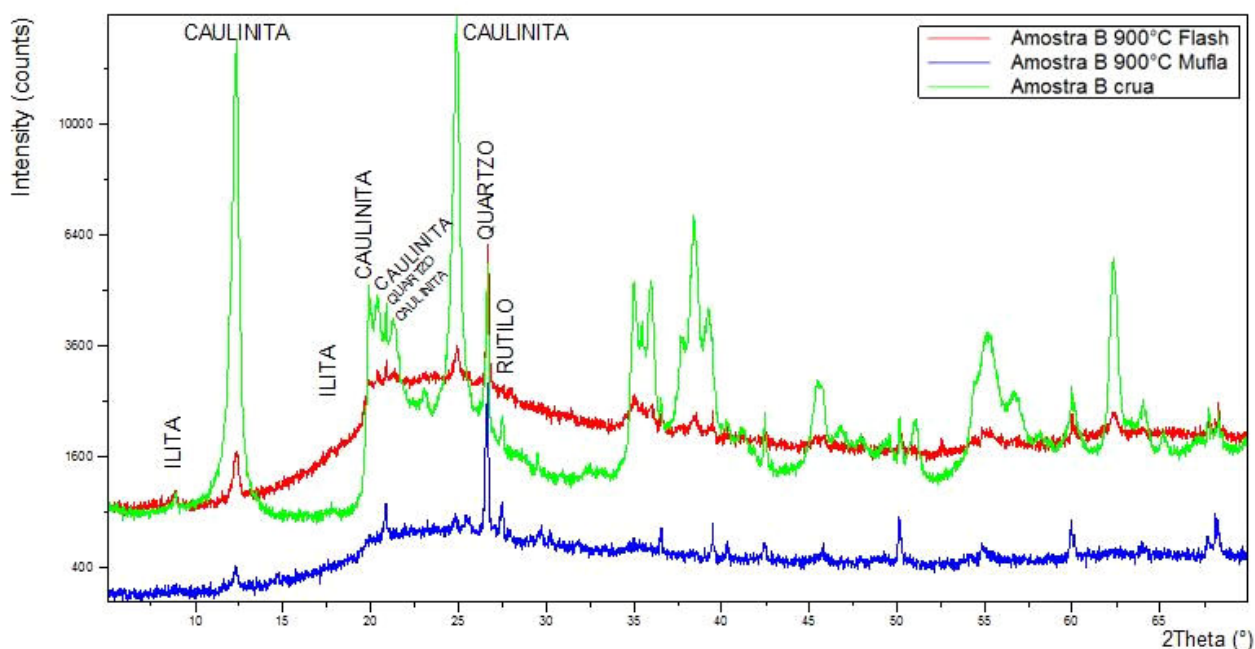


**Figura 14 – XRD da amostra A crua, calcinada em forno *flash* e mufla à 900 °C.**

Observa-se que antes da calcinação havia a presença de caulinita de baixa cristalinidade como fase majoritária além de pequenas contaminações de ilita e quartzo. A baixa cristalinidade da caulinita é caracterizada pela presença de um pico na região de 18 a 23°, na forma de um dente de serra.

Após a calcinação, picos da caulinita não foram mais observados, restando somente o quartzo e uma pequena contaminação de ilita, baixo como já atestado pelas medidas de XRF (TABELA 3). Nessa temperatura, a caulinita foi toda transformada em metacaulinita e não houve a formação de mulita, caracterizando esta metacaulinita como sendo de boa qualidade.

Na FIGURA 15, encontram-se os resultados comparativos da análise de difração da amostra B.

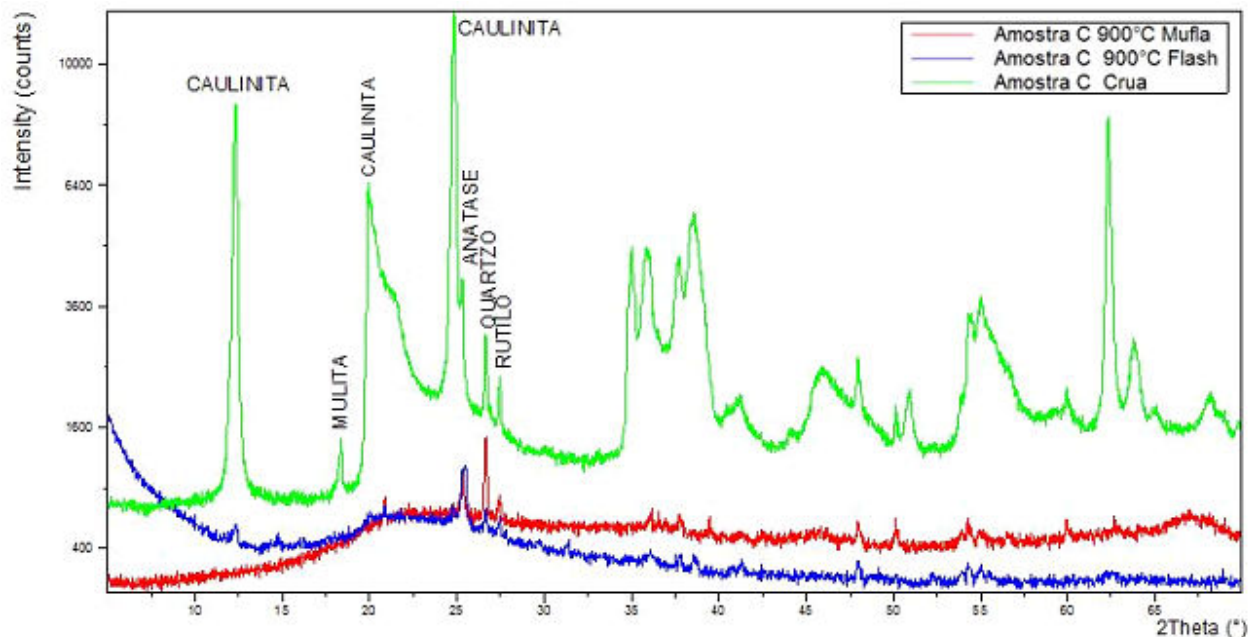


**Figura 15 – XRD de raios X da amostra B crua, calcinada em forno *flash* e mufla à 900 °C.**

O XRD da amostra B crua da FIGURA 15 apresenta caulinita de alta cristalinidade, quartzo e rutilo, já a amostra calcinada a 900 °C *flash* mostra que houve uma formação maior de material reativo que pode ser observado pelo aumento do halo amorfo formado no difratograma. A alta cristalinidade da caulinita é caracterizada pela presença de picos resolvidos na região de 18 a 23°. Observou também que a amostra está contaminada com ilita, quartzo e rutilo (TiO<sub>2</sub>), em pequenas proporções além de traços de caulinita não desidroxilada, em ambas as calcinações, em bateladas ou no calcinador flash. O teor de impurezas foi baixo como já atestado pelas medidas de XRF (TABELA 3)

Na FIGURA16 encontram-se apresentados os resultados comparativos da análise de XRD da amostra C.





**Figura 16 – Difratogramas de raios X da amostra C crua, calcinada em forno *flash* e mufla à 900 °C.**

No difratograma da amostra C se pode identificar a amostra como sendo de baixa cristalinidade, sendo também contaminados com mulita, rutilo e quartzo. Em todos os difratogramas de raios X, a calcinação rápida *flash* foi tão eficiente quanto à mufla, alcançando seu objetivo em transformar a caulinita em metacaulinita, o difratograma mostra que ficou mais acentuado o halo amorfo na região de 15 a 30° (em 2\*theta), demonstrando a transformação das caulinitas cruas em metacaulinita.

Com a eliminação da fase cristalina da caulinita, destacam-se os picos de difração do quartzo e TiO<sub>2</sub>, como contaminantes, como já evidenciado pelas medidas de XRF (TABELA 3).

Observa-se que os difratogramas de raios X (FIGURAS 14 a 16) confirmam o que foi indicado no método de Chapelle (TABELA 4), ou seja, à medida que a amostra é calcinada, existe a desidroxilação da estrutura, fazendo com que a amostra seja transformada em uma metacaulinita, que é um material amorfo identificado nos difratogramas na forma apenas de um halo amorfo. Os picos finos se referem à contaminantes cristalinos que não sofreram transformações térmicas nesse intervalo de temperatura.

**Tabela 4 – Medida quantitativa da atividade de uma pozolana.**

CHAPELLE mgCaO/g				
Metodo de calcinação	Crua	Mufra	Flash 900°C	Fomo Rotativo
<b>A</b>	349,97	660,40	706,59	-
<b>B</b>	293,82	736,47	736,62	-
<b>C</b>	271,74	635,60	655,72	439,95

Os valores da atividade pozolânica são normalmente expressos em mg de  $\text{Ca(OH)}_2/\text{g}$  de pozolana. Segundo RAVERDI (1980), materiais com potencial aglomerante para apresentarem um incremento de resistência divida a reação pozolanica, devem apresentar um consumo mínimo de 330mg de CaO/g de amostra.

Segundo a TABELA 4 pode-se observar que nas amostras cruas somente a amostras A apresenta a condição proposta por RAVERDI em sua forma natural, tratando se então de um material com uma determinada resistência devido a sua pozolanicidade natural. Após a calcinação em mufla e Calcinador flash todas as amostras podem apresentar o incremento de resistência mencionado por RAVERDI por possuírem consumo maiores que 330mg de CaO/g de amostra.

Os resultados da das amostras calcinadas da TABELA 5 confirmam o que foi indicado pelo método de Chapelle da TABELA 4.

**Tabela 5 – Índice de atividade pozolânica com cal, como descrito na norma, NBR 7215 ABNT (1996).**

Resistencia a compressão (MPa)						
Identificação	1	2	3	*I.A.P.	**Desvio Padrão $\pm$	
Crua	A	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	B	6,47	6,52	6,48	6,49	0,02
	C	3,10	3,05	3,15	3,10	0,04
Mufia	A	16,70	17,60	18,10	17,50	0,58
	B	14,50	14,40	14,40	14,40	0,05
	C	14,10	14,50	14,00	14,20	0,22
Flash 900°C	A	19,40	20,10	19,90	19,80	0,29
	B	16,60	16,70	16,20	16,50	0,22
	C	16,40	16,60	16,40	16,47	0,09

\*Média do Índice de Atividade Pozolânica

\*\* Desvio Padrão calculado com a Média de 3 corpos de prova

O resultado da TABELA 5 demonstra que dos resultados das amostras cruas, somente a amostra B apresenta reatividade pozolânica em sua forma bruta caracterizando esta amostra como sendo uma pozolana natural. A NBR 12653 (1992) caracteriza como pozolana natural, artificial ou argila calcinada, o material que apresenta nas exigências físicas, resultado de reatividade com cal aos 7 dias de 6,0 MPa de resistência mecânica.

O resultado de pozolanicidade demonstra que nas amostras cruas somente a B é uma pozolana natural por isso ela age diferente das demais, demonstrando assim que ela apresenta reatividade independente de calcinação, apesar de isso não ter sido confirmado no difratograma de raios X (FIGURA 15) e nem na análise de Chapelle da TABELA 4.

Nas amostras calcinadas a que mais apresentou reatividade foi a amostra A sendo incoerente com o resultado de Chapelle da TABELA 4. O resultado da TABELA 5 mostra que a calcinação *flash* obteve as maiores resistências em comparação a amostra bruta e calcinada em mufla. A amostra A da TABELA 5 foi a que obteve o melhor desempenho de resistência mecânica tanto na calcinação por mufla, quanto na calcinação *flash*, contradizendo os resultados de difração de raios X e de Chapelle.

Os resultados da caracterização das amostras dos argilominerais por análise térmica (TGA/DTA) estão apresentados na FIGURA 18, sendo típicos de caulinita.

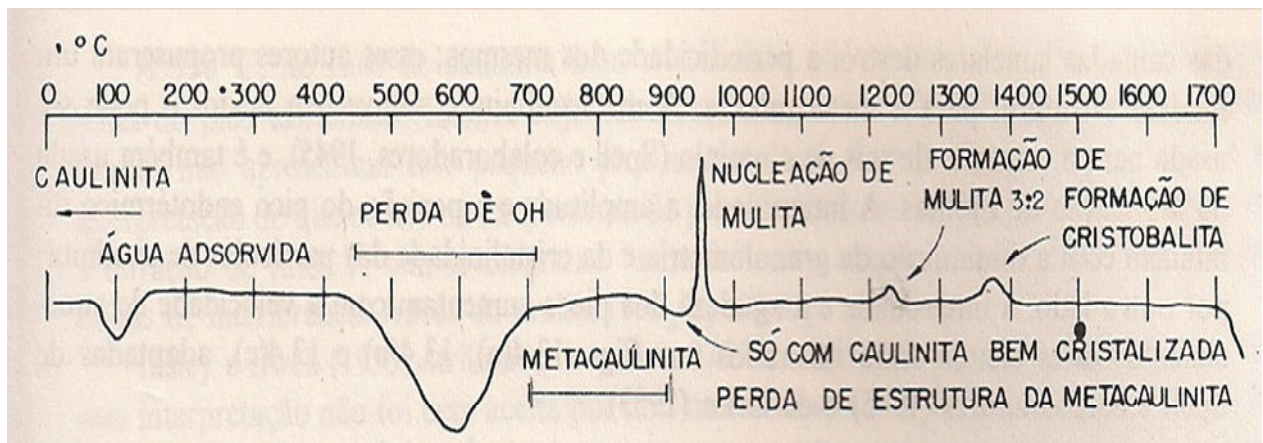


Figura 17- Curva de DTA esquemática para caulinita (adaptado de SANTOS, 1989)

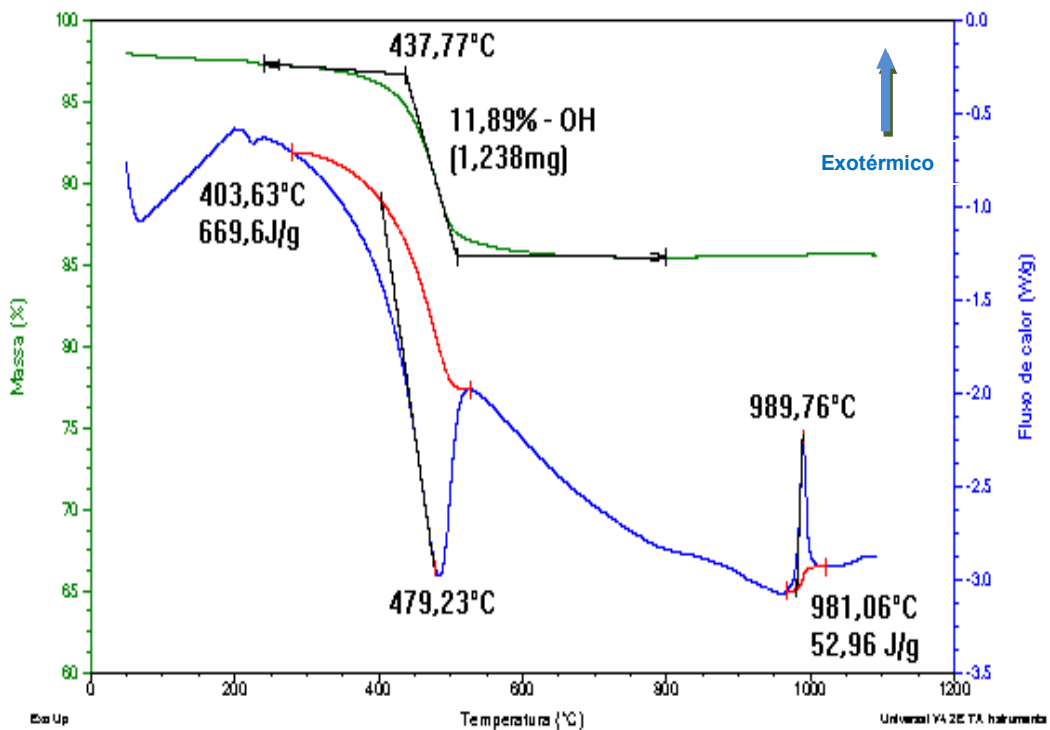
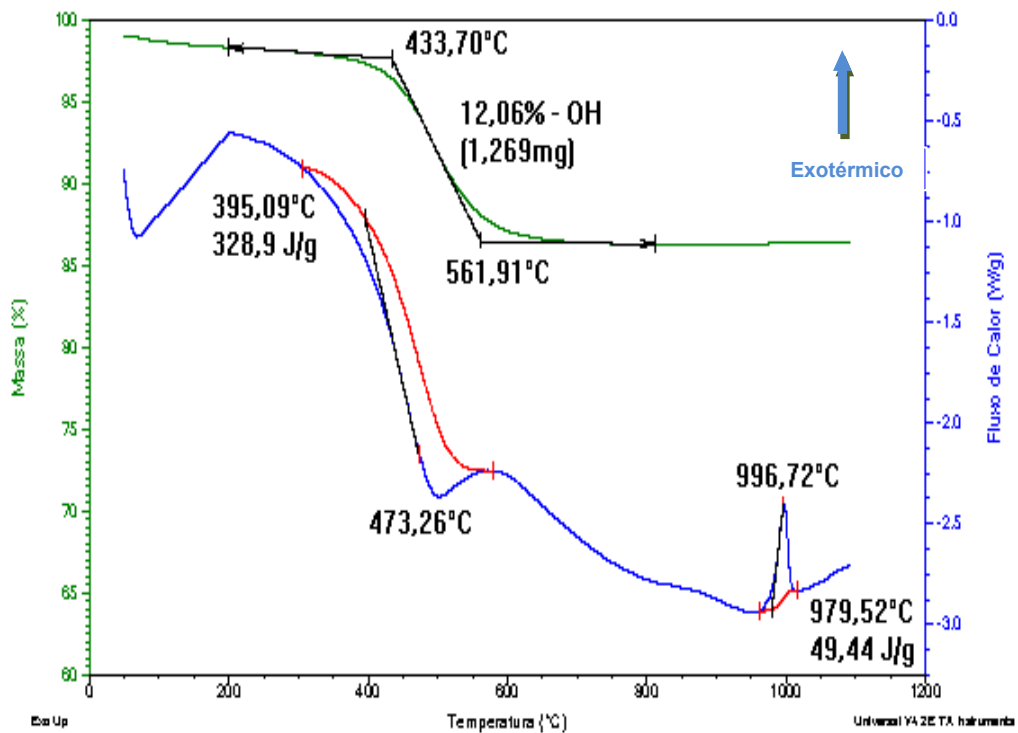


Figura 18 – Curva de análise térmica (TGA/DTA) da amostra crua A.

A FIGURA 18 indica uma perda inicial de massa na faixa de temperatura de 433 °C e final de 508 °C, tendo uma perda aproximada de hidroxilas de 11,89 % indicando que esta caulinita não se apresenta na forma pura, como já evidenciado pelo XRD da FIGURA 14 e XRF (TABELA 3). O valor teórico para a perda de massa de uma caulinita pura é de 13,96 %.

O estudo realizado por SANTOS (1989) indica que na temperatura de 700 °C a 900 °C existe a formação de metacaulinita. Na FIGURA 16 observa-se que a temperatura onde ocorre esta formação iniciou-se acima de 438 °C até a temperatura final de 967 °C, pois acima desta temperatura existe a nucleação de mulita evidenciada pela presença de um pico exotérmico em 990 °C na curva de DTA. A mulita é indesejável uma vez que o material cristalino não possui as propriedades de pozolanicidade apresentada pela mistura de óxidos amorfos da metacaulinita.

A curva de análise térmica da FIGURA 19 mostra que a perda de hidroxila iniciou-se na temperatura de 433 °C e terminou em 561 °C, obtendo uma perda de massa aproximada de 12,06 %, indicando que esta amostra perdeu mais massa, o que em princípio pode indicar uma caulinita mais pura.



**Figura 19 – Curva de análise térmica (TGA/DTA) da amostra crua B.**

A amostra de caulinita C indicada pela FIGURA 20 mostra que a perda de hidroxila iniciou-se na faixa de temperatura de 447 °C e finalizou-se esta perda em 519 °C, obtendo-se uma perda aproximada de massa de 13,22 %, em comparação com a amostra

A e B verificou-se que a caulinita C é a que apresentou maior pureza, como também evidenciado pelas medidas de XRD da FIGURA 16 e TABELA 3.

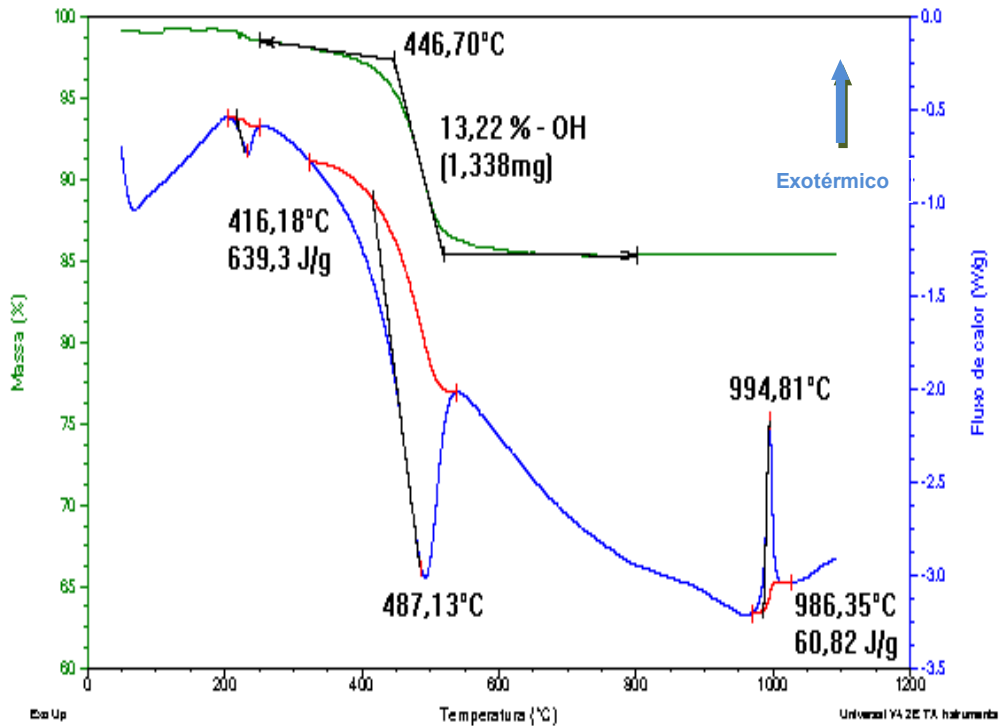


Figura 20 – Curva de análise térmica (TGA/DTA) da amostra crua C.

#### 4.2 ENSAIO DE CARACTERIZAÇÃO DO CIMENTO PADRÃO

Neste trabalho o cimento padrão utilizado para as misturas com metacaulim foi gerado em laboratório misturando 58% em massa de clínquer, 2% em massa de gesso e 30% em massa de escória, por 60 minutos em moinho de bolas conforme descrito no ITEM 3.2 deste trabalho.

Na TABELA 6 pode-se observar que o cimento produzido em laboratório ficou dentro dos limites especificados pela norma NBR 11578 de Cimento *Portland* Compostos para os ensaios químicos e físicos, ficando apenas o MgO próximo do limite da norma para a análise química.

**Tabela 6 – Características físicas e químicas do cimento *Portland* preparado em laboratório.**

	Determinação Resultados	CPIIE P	Norma NBR 11578	
Caracterização Física	Área específica Blaine (cm <sup>2</sup> /g)	4314	>2600	
	Massa Específica (g/cm <sup>3</sup> )	3,07	-	
	Densidade Aparente (g/cm <sup>3</sup> )	1,20	-	
	Finura	Resíduo na peneira #200 (%)	2,9	<12
		Resíduo na peneira #325 (%)	9,3	-
	Tempo de Pega	Início (min)	145	>60
		Fim (min)	200	<600
	Resistência a compressão	1 dia (Mpa)	11,90	-
		3 dias (MPa)	23,20	>10
		7 dias (MPa)	36,40	>20
28 dias (Mpa)		51,98	>32,0	
63 dias (Mpa)		51,60	-	
Caracterização Química (%)	SiO <sub>2</sub>	24,81	-	
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,32	-	
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,59	-	
	CaO	53,47	-	
	MgO	6,18	≤6,5	
	Na <sub>2</sub> O	0,25	-	
	K <sub>2</sub> O	0,82	-	
	SO <sub>3</sub>	2,91	≤4,0	
	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,38	-	
	TiO <sub>2</sub>	0,29	-	
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,04	-	
	ZnO	0,02	-	
	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,02	-	
	SrO	0,13	-	
	Resíduo Insolúvel	0,28	≤2,5	
	Perda ao Fogo	0,00	≤6,5	

#### 4.3 MISTURAS DE METACAULIM COM CIMENTO CP II-E PRODUZIDO EM LABORATÓRIO

Em um primeiro momento foram formulados 3 casos de moagens para misturar as amostras de metacaulim com cimento Portland preparado em laboratório.

No caso de moagem 1, adicionou-se ao moinho de bolas 63% em massa de clínquer, 2% em massa de gesso, 30% em massa de escória e 5% em massa de calcário. A mistura foi moída por 60 minutos, seguiu-se adicionando 10% em massa do metacaulim A calcinado em forno *flash* a 900°C sendo que o metacaulim já havia sido moído previamente por 60 minutos em moinho de bolas. Procedimento idêntico foi adotado para os metacaulim B e C.

Para o caso de moagem do tipo 2 todos os materiais foram moídos juntos dentro do moinho contendo 63% em massa de clínquer, 2% em massa de gesso, 30% em massa de escória, 5% em massa de *filler* calcário e 10% em massa de Metacaulim A calcinado à 900°C em forno *flash*. Procedimento idêntico foi adotado para os metacaulim B e C.

Já no caso de moagem do tipo 3, moeram-se separadamente, 63% em massa de clínquer, 2% em massa de gesso, 5% em massa de *filler* calcário no mesmo moinho, depois adicionou se a esta mistura 30% em massa de escória e 10% em massa de metacaulim calcinado em forno *flash* separadamente. Depois de moídos os materiais foram homogeneizados em conjunto sendo o mesmo procedimento repetido para as amostras B e C.

**Tabela 7 - Moagem de misturas de materiais.**

CASO 1	CASO 2	CASO 3	PADRÃO DE CIMENTO
Tempo de Moagem 60min	Tempo de Moagem 60min	Tempo de Moagem 60min	Tempo de Moagem 60min
Clinquer +Gesso+Escória+Calcário	Clinquer +Gesso+Escória+Calcário+ 10% Metacaulim	Clinquer +Gesso	Clinquer +Gesso+Escória+Calcário
Adição de 10% Metacaulim		Adição de 10% Metacaulim Adição de Escória	

#### 4.4 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DAS MISTURAS DE CIMENTO E METACAULIM

**Tabela 8 – Caracterização química das misturas de metacaulim com cimento Portland preparado em laboratório**

Determinação Resultados	Caso 1			Caso 2			Caso 3			Padrão CPIIE	Norma NBR
	A	B	C	A	B	C	A	B	C		
SiO <sub>2</sub>	26,29	26,51	26,29	26,70	26,92	26,71	27,14	27,51	27,35	24,81	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,83	11,42	11,64	11,99	11,59	11,87	12,15	11,82	12,05	8,32	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,37	2,36	2,31	2,29	2,30	2,22	2,43	2,42	2,38	2,59	-
CaO	47,85	47,91	47,90	47,51	47,43	47,53	48,43	48,45	48,25	53,47	-
MgO	5,44	5,43	5,44	5,39	5,37	5,39	5,47	5,51	5,48	6,18	≤6,5
Na <sub>2</sub> O	0,21	0,21	0,30	0,21	0,21	0,21	0,22	0,22	0,22	0,25	-
K <sub>2</sub> O	0,72	0,82	0,78	0,72	0,76	0,71	0,74	0,80	0,77	0,82	-
SO <sub>3</sub>	2,52	2,51	2,52	2,67	2,67	2,67	2,32	2,35	2,37	2,91	≤4,0
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,35	0,35	0,35	0,39	0,39	0,39	0,39	0,39	0,39	0,38	-
TiO <sub>2</sub>	0,53	0,51	0,31	0,55	0,52	0,34	0,57	0,53	0,35	0,29	-
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,04	0,04	0,05	0,04	0,04	0,05	0,04	0,04	0,05	0,04	-
ZnO	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	-
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,03	0,02	0,02	0,02	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	-
SrO	0,12	0,12	0,12	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	-
Perda ao Fogo	1,96	1,94	2,05	1,69	1,66	1,86	0,00	0,00	0,00	0,00	≤6,5



A análise química por XRF na TABELA 7 mostra que a composição química das amostras misturadas com cimento teve um aumento no teor de silício e alumínio e uma redução de cálcio em comparação com o cimento puro, conseqüências da adição do metacaulim.

#### 4.5 ANÁLISE FÍSICA DAS MISTURAS DE CIMENTO E METACAU LIM

Na TABELA 8 observam-se os resultados físicos e granulométricos da mistura de cimento e metacaulim. O valor de Blaine para a amostra B do caso 2 se encontra maior que o das demais amostras, a hipótese para isto ter ocorrido é que este material moe com mais facilidade que os demais. Verifica-se também que a resistência a compressão para a amostra A no caso 1 foram maiores nas primeiras idades que a do caso B e C, indicando uma alta reatividade do material para este tipo de moagem, mas a idade final da amostra apresenta maior devido à maior finura do material conforme demonstra a TABELA 9.

**Tabela 9 – Caracterização física e granulométrica das misturas de cimento e metacaulim.**

Determinação Resultados	Caso 1			Caso 2			Caso 3			Padrão CPIIE	Norma NBR	
	A	B	C	A	B	C	A	B	C			
Área específica Blaine (cm <sup>2</sup> /g)	4947	4392	<b>5644</b>	4990	<b>6754</b>	5653	4739	4105	4696	4314	>2600	
Massa Específica (g/cm <sup>3</sup> )	2,99	2,98	2,99	2,96	2,97	2,95	3,03	3,00	2,98	3,07	-	
<b>Finura</b>	Resíduo na peneira #200 (%)	4,90	4,40	7,50	4,10	6,60	5,80	4,70	4,10	4,50	2,90	<12
	Resíduo na peneira #325 (%)	16,30	13,40	16,50	14,50	12,50	13,50	15,50	15,50	15,80	9,30	-
<b>Tempo de Pega</b>	Início (min)	195	225	180	215	185	210	185	200	210	145	>60
	Fim (min)	265	315	245	335	265	330	255	280	320	200	<600
<b>Resistência a compressão</b>	1 dia (MPa)	<b>7,10</b>	6,70	6,50	7,90	<b>8,70</b>	6,80	4,90	5,00	5,20	11,90	-
	3 dias (MPa)	<b>30,90</b>	19,10	19,40	19,50	<b>28,00</b>	20,20	13,70	13,80	14,00	23,20	>10,0
	7 dias (MPa)	<b>38,00</b>	31,70	31,80	31,40	<b>38,60</b>	33,20	22,00	24,70	26,20	36,40	>20,0
	28 dias (MPa)	42,10	40,00	41,70	38,00	<b>48,60</b>	40,40	35,80	37,00	<b>40,60</b>	51,98	>32,0
	63 dias (MPa)	42,65	43,28	44,93	43,28	<b>52,85</b>	45,33	41,40	40,33	<b>44,70</b>	51,60	-

No caso 2 observa-se que os resultados da análise de Blaine da amostra B e C encontram-se maiores em relação à amostra A, isto também é comprovado na TABELA 9

onde o diâmetro médio das partículas foi menor que da amostra A e C, esta finura fez com que a amostra B gerasse resistências maiores em comparação com as amostras A e C.

Já no caso 3 a amostra que apresentou maior resistência na idade foi a C, demonstrando que devido à finura da amostra mostrado na TABELA 9 fez com que as resistências aumentassem em comparação as amostras A e C.

A hipótese para o que ocorreu nos três casos onde as resistências foram maiores é que o hidróxido de cálcio formado durante a hidratação do cimento Portland é a principal fonte de cálcio para as reações pozolânicas.

Os resultados da análise de Blaine mostram que todas as amostras apresentam área específica maiores que a do padrão e que a massa específica se encontra com valores próximos à do padrão. As finuras nas peneiras 200mesh e 325mesh apresentados na tabela 8 indicam que houve uma grande quantidade de resíduos retidos em comparação ao padrão. O tempo de pega também indica que foram maiores que o tempo de pega do padrão.

As resistências à compressão em 1 dia foi menor que a do padrão à 3 dias somente a da amostra A do caso 1 e B do caso 2 foram maiores que a do padrão. À 7 dias a Amostra A do caso 1 e B do caso 2 continuam maiores que a do padrão, a 28 dias todas as amostras tiveram resistência menor que a do padrão e a 63 dias somente a amostra B do caso II superou a resistência do padrão.

#### **4.6 CARACTERIZAÇÃO GRANULOMÉTRICA DE CIMENTO E METACALIM**

Na TABELA 9 tem-se o resultado da caracterização granulométrica das misturas de cimento e metacaulim. Observa-se que no caso I a amostra C apresentou diâmetro médio das partículas menores que os das amostras A e B, o que caracteriza que neste processo a amostra C se apresentou com maior facilidade de moagem.

No caso 2 a amostras B apresentaram diâmetro médio de partículas menores que a de A e C caracterizando maior facilidade de moagem para a amostra B.

**Tabela 10 – Caracterização granulométrica das misturas de cimento e metacaulim**

Determinação Resultados		Caso 1			Caso 2			Caso 3			Padrão CPIIE
		A	B	C	A	B	C	A	B	C	
Tamanho ( µm)	0,030 à 3 Volume In%	23,405	20,632	26,333	25,818	<b>31,304</b>	27,129	22,195	19,337	<b>24,410</b>	26,780
	3 à 30 Volume In%	51,939	54,704	53,707	54,261	55,826	54,333	51,196	54,333	53,184	54,804
	30 à 75 Volume In%	20,940	20,907	17,437	17,643	12,213	16,663	21,788	21,798	18,770	16,388
	75 à 2000 Volume In%	3,715	3,757	2,524	2,278	0,657	1,875	4,821	4,532	3,636	2,029
	30 à 2000 Volume In%	24,655	24,664	19,961	19,921	12,870	18,538	26,609	26,330	22,406	18,417
	Passante na peneira #325	85,001	85,109	88,328	88,715	93,759	89,833	83,278	83,773	86,288	89,817
	D[4,3]	19,952	20,421	17,077	17,010	12,728	16,123	21,511	21,672	<b>18,894</b>	16,239
	D[3,2]	2,941	3,298	2,727	2,663	2,263	2,668	3,080	3,477	2,930	2,677
	d (0.1)	1,036	1,223	0,975	0,926	0,790	0,956	1,102	1,331	1,064	0,956
	d (0.5)	10,527	11,622	8,414	8,624	6,216	8,079	11,534	12,495	9,481	8,232
	d (0.8)	36,097	35,952	29,946	29,898	21,175	28,141	38,758	38,066	33,330	28,006
	d (0.9)	54,169	54,062	47,723	46,774	35,040	44,363	57,902	56,820	52,283	44,412
	Área Superfície Específica (SSA)	2,040	1,820	2,200	2,254	2,652	2,249	1,948	1,726	2,048	2,241
	Tamanho Passante 80% d (0.800)	97,196	97,150	98,170	98,367	99,635	98,684	96,204	96,458	97,199	98,562

Já no caso 3 a amostra C foi a que apresentou diâmetro médio de partículas menor que as da amostra A e B indicando que esta amostra se apresenta mais fácil de ser moída neste processo.

A amostra C apresentou o mesmo comportamento granulométrico ou facilidade de moagem para os casos de mistura 1 e 3 e para o caso 2 a amostra que demonstrou maior facilidade de moagem foi à amostra B.

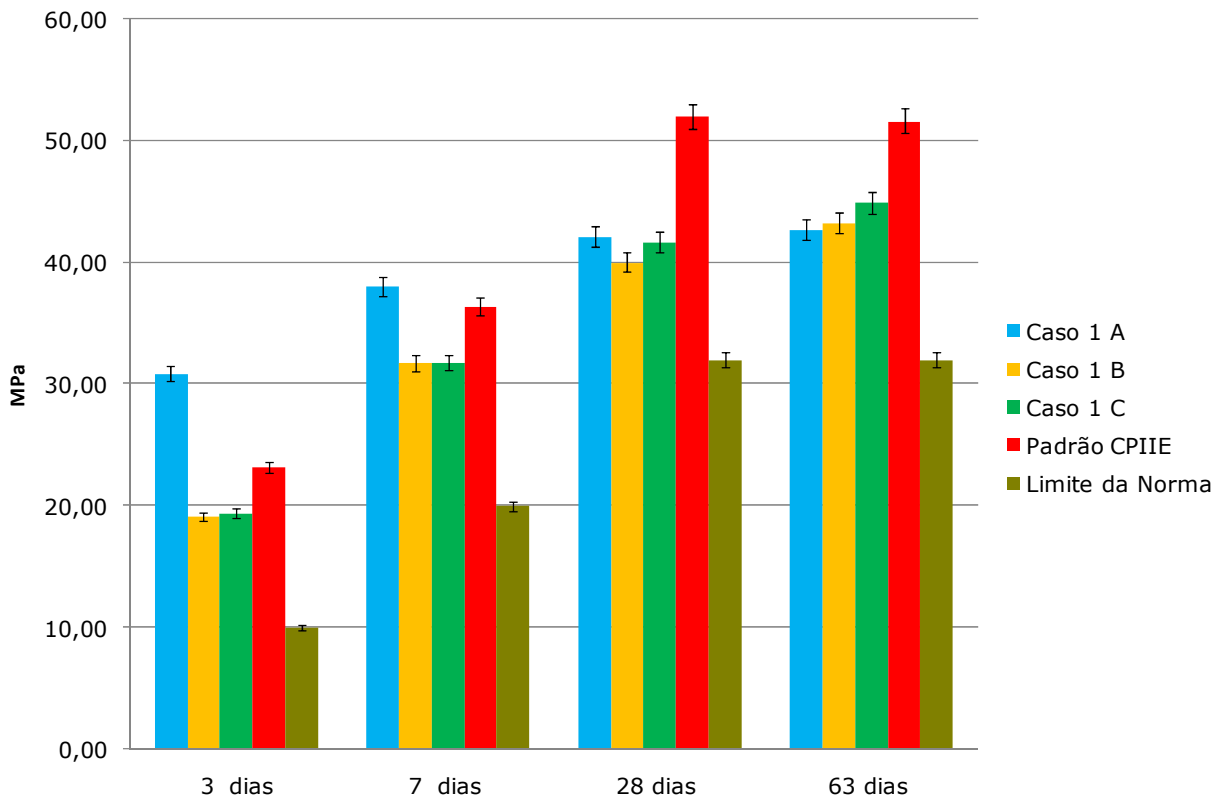
#### 4.7 COMPARATIVO DAS RESISTÊNCIAS À COMPRESSÃO DA MISTURAS DE CIMENTO E METACAILIM

A FIGURA 21 mostra um comparativo das resistências à compressão das três amostras de metacaulim misturadas com cimento.

No caso 1 foi feita a moagem do cimento de laboratório e depois a adição do metacaulim A, B e C. Para o caso 1, a amostra A apresentou um crescimento de resistências iniciais mais acelerados, quando comparado com o caso 1 B e 1 C na mesma condição, porém, para resistências mais tardias, o crescimento se mostrou equivalente entre os 3 materiais.

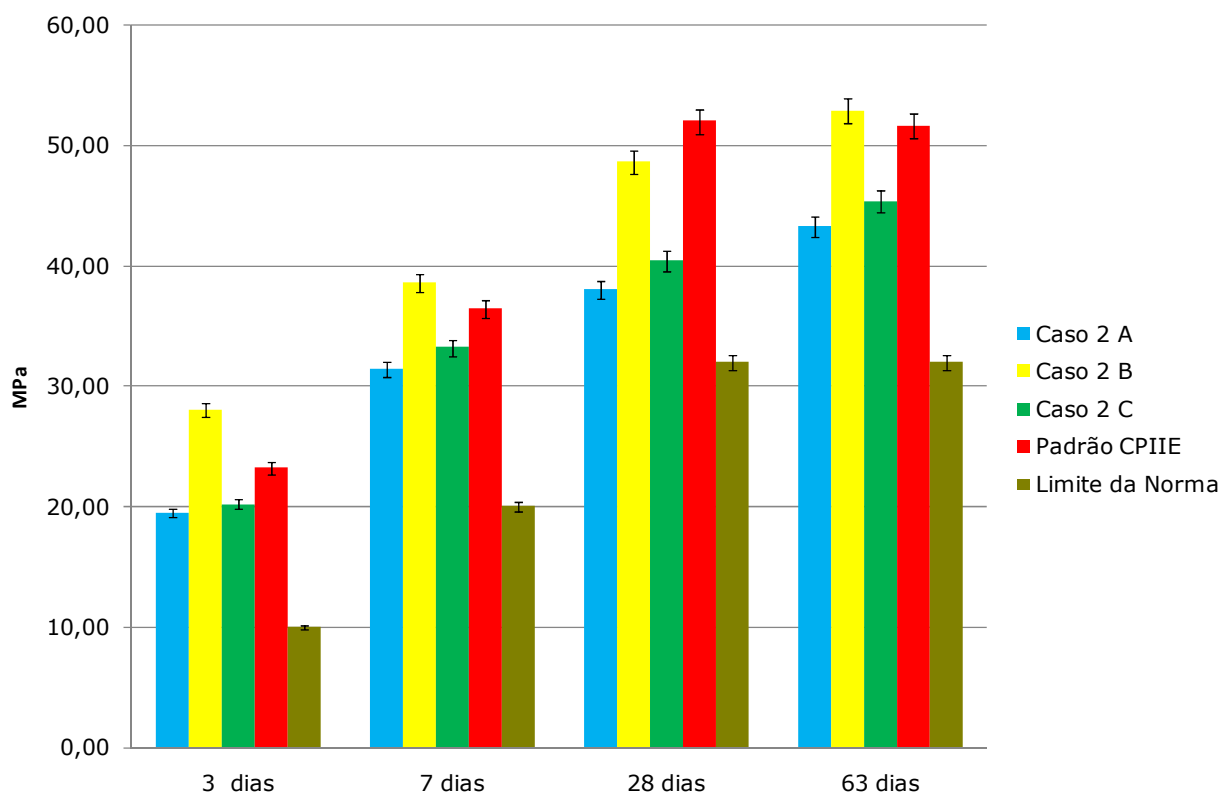
Observou-se também que as 3 amostras do caso 1 tiveram valores de resistências à compressão acima dos limites da norma NBR 11578 para Cimento *Portland* Composto. Esse fato surpreende, uma vez que da análise de Blaine da TABELA 8 indicou que a

amostra 1B deveria ter um ganho em suas resistências por ter uma área superficial maior que a amostras 1A e 1C, já na TABELA 9 a amostra que possui maior finura seria a amostras 1C o que pode ser confirmado para a resistência final que foi maior que das amostras 1A e 1B.



**Figura 21 – Comparativo de moagem do caso tipo 1**

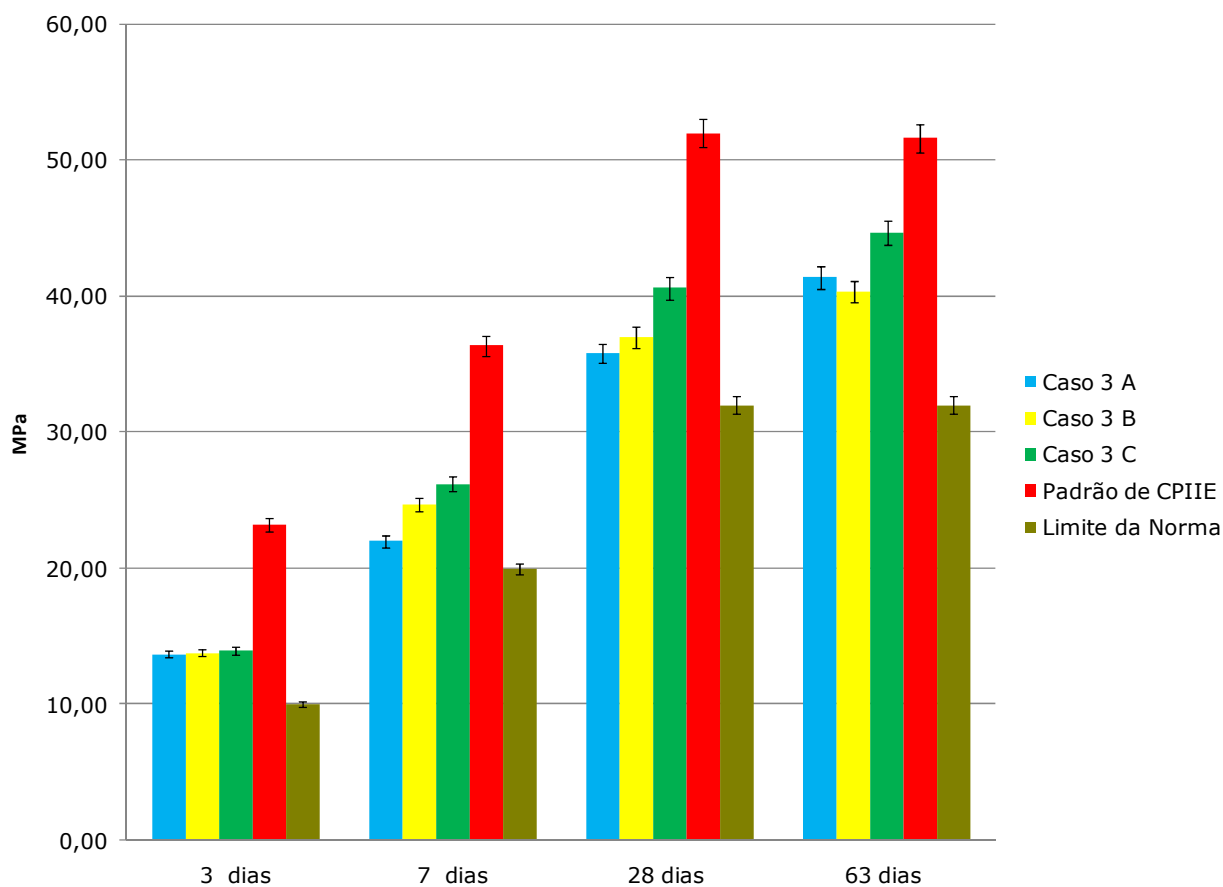
A FIGURA 22 mostra um comparativo das resistências à compressão das três amostras de metacaulim misturadas com cimento, pelo do método 2 ou seja: o material clínquer + gesso + escória + calcário e 10% em massa de metacaulim calcinado no forno *flash* foram misturados e moídos. No caso da moagem realizada de forma consecutiva, o crescimento das resistências foi semelhante para as amostras 2A e 2C. Para a amostra 2B observou-se para todas as idades um crescimento diferenciado que pode ser explicada pela análise de Blaine mais elevada (TABELA 8) e a finura média de 12,7 % (TABELA 9), menor que a das amostras 2A e 2C. Com uma finura menor a reatividade pode ser maior ocasionando um aumento de resistência à compressão.



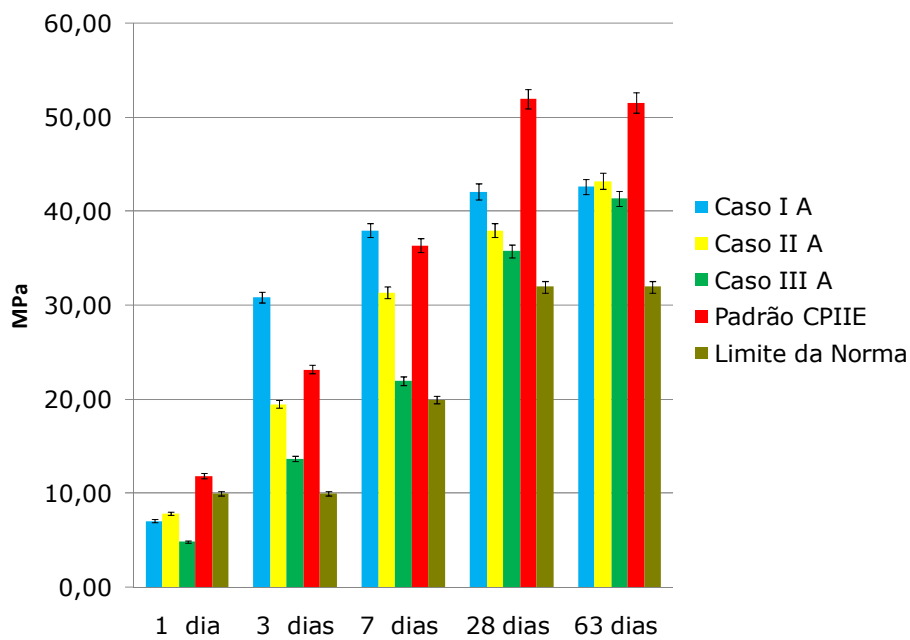
**Figura 22 – Comparativo de moagem do caso tipo 2.**

A FIGURA 23 mostra um comparativo das resistências à compressão das três amostras de metacaulim misturadas com cimento. Para o caso 3, onde a moagem foi realizada em separado para a escória e metacaulim e em conjunto para o gesso e clínquer, o crescimento das resistências iniciais de 3 dias, foram semelhantes porém nas idades mais tardias de 7, 28, e 63 dias houve um crescimento um pouco diferenciado, sendo mais acentuado para a amostra IIIC, sendo influenciado pela finura média de 18,8 % (TABELA 9).

Na FIGURA 24 fez-se um comparativo das moagens em função da amostra. Observa-se que a amostra do caso 1A teve uma resistência menor em 1 dia e maiores resistências nas idades de 3, 7, 28 e resistências iguais a 63 dias, indicativo que para a amostra do caso 1A, a reatividade com o hidróxido de cálcio liberado pela reação do cimento *Portland* com a água foi maior. A hipótese para isto ter ocorrido é que esta amostra tem maior facilidade de reação com o hidróxido de cálcio liberado pela reação do cimento *Portland* que as do caso 2A e 3A.



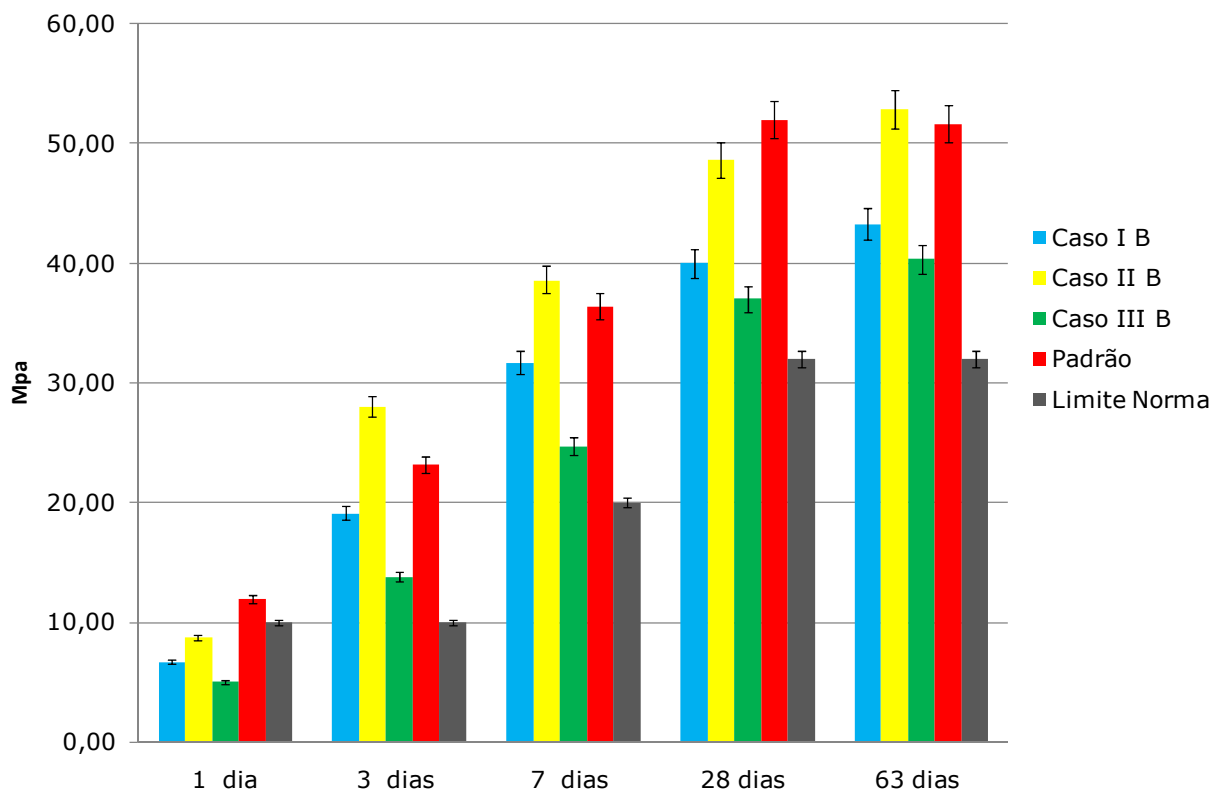
**Figura 23 – Comparativo de moagem do caso tipo 3.**



**Figura 24 – Comparativo de casos de moagem diferente com a amostra A.**

Na FIGURA 25, a amostra do caso 2B foi a que apresentou as melhores resistências em comparação as moagens do tipo 1B, 3B e com o padrão feito em laboratório.

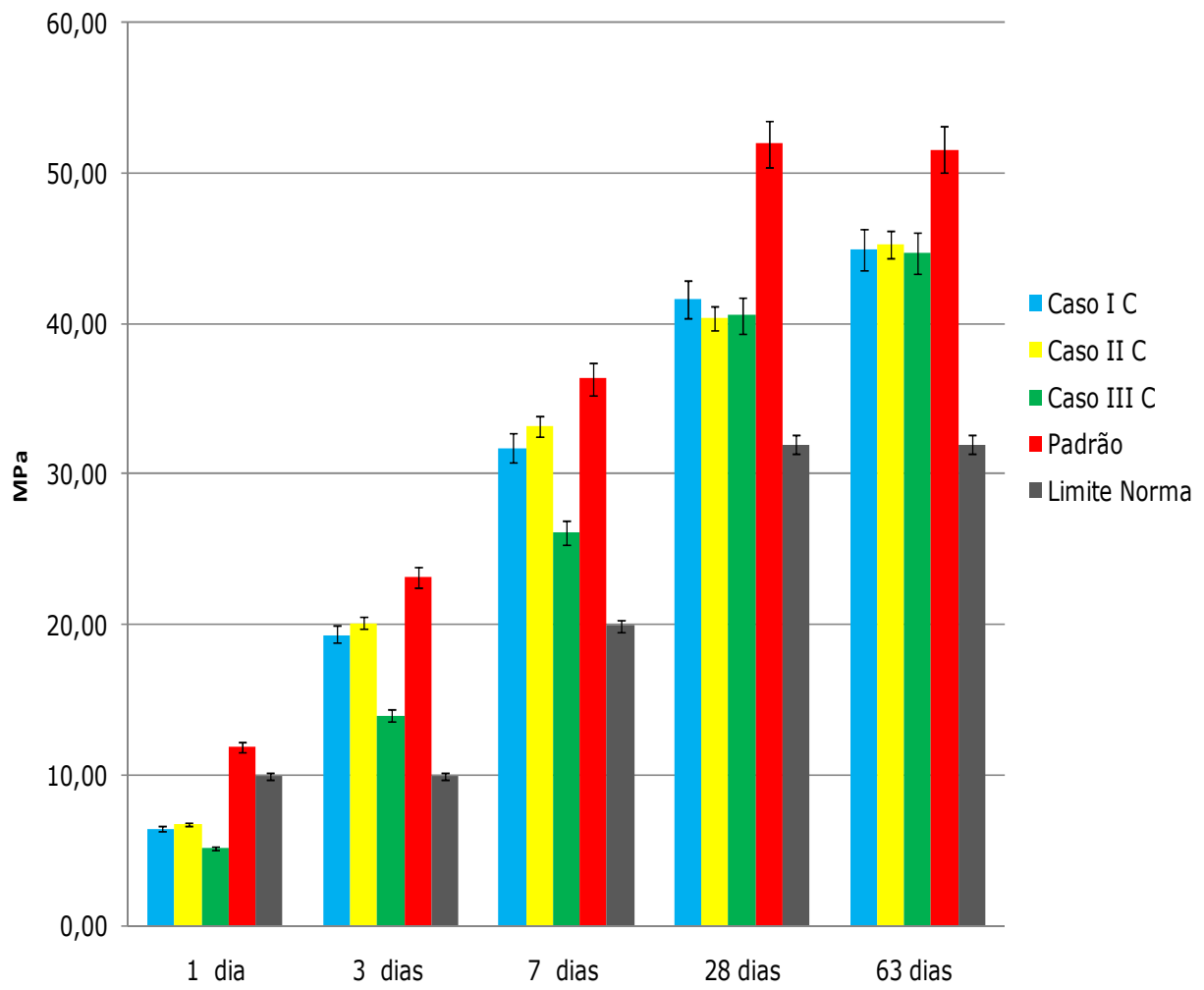
A hipótese para isto ter ocorrido foi devido à granulometria da amostra 2B ter sido menor que as do caso 1B, 3B e do padrão de cimento feito em laboratório, isto deve ter ocorrido devido a esta amostra ter se apresentado com maior facilidade de moagem para este caso.



**Figura 25 – Comparativo de casos de moagem diferente com a amostra B.**

A FIGURA 26 mostra que as resistências iniciais para as amostras do tipo 1C e 2C foram mais altas ficando a 3C abaixo das demais para as primeiras idades.

Observa-se, também, que para as idades finais todas tiveram o mesmo comportamento, que pode ser explicada pela granulometria aproximada, indicada na TABELA 9.



**Figura 26 – Comparativo de casos de moagem diferente com a amostra C.**



## 5 CONCLUSÃO

A calcinação das três amostras de caulinitas no forno de calcinação rápida mostrou-se eficiente, uma vez que houve toda a transformação de fase de caulinita para metacaulinita, conforme mostram os resultados de difração de raios X .

Pelo ensaio do índice de atividade pozolânica com cal, pode-se verificar que mesmo uma amostra apresentando uma pozolanicidade na sua forma bruta, no caso a amostra B crua, pode ter sua reatividade aumentada quando submetida à calcinação. O mesmo ocorreu com uma amostra sem reatividade na sua forma bruta, a qual pode ter sua reatividade superior a de uma pozolana natural quando submetida à calcinação, evidenciada pela amostra A crua.

Constatou-se a partir dos dados das análises térmicas, que o processo de desidroxilação das caulinitas ocorre na faixa de 430°C a 560°C. Observou-se, também, que a melhor temperatura de calcinação para os três materiais ficou na faixa de 500°C a 900°C, para a formação de metacaulinita, sendo a temperatura de 900°C escolhida para calcinação das amostras no forno de calcinação rápida, devido ao baixo tempo de residência na zona quente do calcinador, da ordem de 3s.

Quando foram efetuadas as misturas de metacaulim com o cimento preparado em laboratório, observou-se que o fator finura da amostras deve ser muito bem avaliado, pois cada material, quando submetido a um tipo de moagem, teve um comportamento diferenciado em relação às outras amostras.

No primeiro caso em que o metacaulim foi moído em separado e depois adicionado ao moinho de bolas, observou-se que a amostra A teve um ganho de resistência nas primeiras idades, o que foi uma surpresa, pois pelo diâmetro médio da granulometria da amostra apresentado na TABELA 9, a amostra que deveria ter apresentado este comportamento deveria ter sido a amostra C.

Conclui-se, também, que o ganho de resistência pela amostra B no caso II se deu pelo fato da granulometria ter sido menor do que as das demais amostras, apesar de todas terem passado pelo mesmo tempo de moagem.

Os materiais, quando adicionados ao cimento, atribuíram uma resistência maior que a recomendada pela norma NBR 11578 (1991), caracterizando como um ótimo cimento para o mercado. Deve-se somente, ter cuidado quanto à forma de misturá-los, pois cada

material apresentou um comportamento granulométrico diferenciado quando moído, o que interferiu no ganho de resistência para o cimento.

## **6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS:**

Como sugestões para trabalhos futuros propõem-se;

- Avaliar por microscopia eletrônica de varredura os corpos de provas após rompimento, incluindo análises químicas por EDX.
- Testar o metacaulim de calcinação rápida em cimentos industriais.
- Estudar o pH das misturas de cimento e metacaulim para a aplicação em fibrocimento.
- Avaliar a aplicação de aditivo de metacaulim de calcinação rápida em concretos.
- Estudar a utilização de metacaulim de calcinação rápida em substituição a sílica ativa.
- Comparar as emissões de CO<sub>2</sub> em um cimento tradicional e aditivado com caulim.
- Fazer um estudo econômico do processo de aditivação do metacaulim em um cimento/concreto convencional.
- Envelhecimento acelerado.

## 7 REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **Cimento portland – análise química – determinação de perda ao fogo – NBR NM 18/2004**. Rio de Janeiro, 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **Material pozolânicos – determinação de atividade pozolânica - índice de atividade pozolânica com cal - NBR 5751/1992**. Rio de Janeiro, 1992.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **Cimento portland – determinação da resistência a compressão - NBR 7215/1996**. Rio de Janeiro, 1996.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **Cimento portland composto - NBR 11578/1991**. Rio de Janeiro, 1991.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **Materiais pozolânicos - NBR 12653/1992**. Rio de Janeiro, 1992.

ALONSO, S.; PALOMO, A. **Calorimetric study of alkaline activation of calcium hydroxide – metakaolin solid mixtures**. Cement and Concrete Research, 31, 1, 2001, 25-30.

ASBRIDGE, A.H.; PAGE, C.L.; PAGE, M.M. **Effects of metakaolin, water/binder ratio and interfacial transition zones on the microhardness of cement mortars**; Cement and Concrete Research, 32, 9, 2002, 1365-1369.

BERTOLINO, L.C. **Caracterização mineralógica e tecnológica do caulim da região de prado – BA, visando a sua utilização na indústria do papel**. Rio de Janeiro: Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Ciências dos Materiais e Metalurgia, 2000, Página 137. Tese de Doutorado.

CABRERA, J.; ROJAS, M. **Mechanism of hydration of the metakaolin – lime – water system**. Cement and Concrete Research, 31, 2, 2001, 177-182.

CARMO, J.M.; PORTELLA, K.F. **Análise comparativa do desempenho de concretos compostos com sílica ativa e metacaulim face à resistência mecânica e a viabilidade econômica**. 36ª REIBRAC, Volume I, 1994.

COLEMAN, N.J.; PAGE, C.L. **Aspects of the pore solution chemistry of hydrated cement pastes containin metakaolin**, Cement and Concrete Research. 27, 1, 1997, 147– 154.

FURB – Universidade Regional de Blumenau. **Proposta: Planta piloto multipropósito de calcinação flash (PPMCF)**. FURB - Universidade Regional de Blumenau. Blumenau / SC, 2006.

GEROTTO, M.V. **Utilização de caulim e meta-caulim em substituição à microssílica em concretos refratários**. Cerâmica, São Paulo, 46, 2006, 200-209.

KHATIB, J.M.; CLAY, R.M. **Absorption characteristics of metakaolin concrete**. Cement and Concrete Research, 34, 1, 2004, 19-29.

KLIMESCH, D.S.; RAY, A. **DTA – TGA of unstirred autoclaved metakaolin – lime – quartz slurries**. The formation of hydrogarnet thermochimica Acta, Cement and Concrete Research, 316, 2, 1998, 149-154.

LEE, S.T.; MOON, H.Y.; HOOTON, R.D.; KIM, J.P. **Effect of solution concentrations and replacement levels of metakaolin on the resistance of mortars exposed to magnesium sulfate solutions**. Cement and Concrete Research, 35, 7, 2005, 1314-1323.

LI, Z.; DING, Z. **Property improvement of portland cement by incorporating with metakaolin and slag**. Cement and Concrete Research, 33, 4, 2003, 579-584.

LUNA, P.E.F.; GARCIA, J.I.; ESCALANTE. G.A. **Composite systems fluorgypsum – blastfurnance slag – metakaolin, strength and microstructures.** Cement and Concrete Research, 36, 6, 2006, 1048-1055.

MONTANHEIRO, T.J., **Proposta de pré - qualificação pozolânica de materiais geológicos : Difratometria de raios- x como método alternativo,** Revista do Instituto Geológico, São Paulo, 24, 2003, 1-9.

NITA, C.; JOHN, V.M.; DIAS, C.M.R.; JUNIOR, H.S.; TAKEASHI, M.S. **Effect of metakaolin on the performance of pva and cellulose fibers reinforced cement.** 9th International Inorganic Bonded Wood and Fiber Vancouver, 2004.

OLIVEIRA, M.P.; BARBOSA, N.P. **Potencialidades de um caulim calcinado como material de substituição parcial do cimento portland em argamassas.** Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, 10, 2006, 2, 490–496.

PALOMO, A.; VARELA, M.T.B.; GRANIZO, M.L.; PUERTAS, F.; VAZQUEZ, T.; GRUTZECK, M.W.; **Chemical stability of cementitious materials based on metakaolin,** Cement and Concrete Research, 29, 7, 1999, 997-1004.

POON, C.S.; LAM, L.; KOU, S.C.; WONG, Y.-L.; WONG, RON; **Rate of Pozzolanic reaction of metakaolin in high performance cement pastes.** Cement and Concrete Research, 31, 9, 2001, 1301-1306.

QUIAN, X.; LI, Z. **The relationships between stress and strain for high performance concrete with metakaolin.** Cement and Concrete Research, 31, 11, 2001, 1607-1611.

ROJAS, M.F.; SÁNCHEZ M.I.; CABRERA, J.; **The effect that the pozzolanic reaction of metakaolin has on the heat evolution in metakaolin - cement mortars.** Cement and Concrete Research, 30, 2, 2000, 209-216.

ROJAS, M.F.; CABRERA, J. **Pore size distribution and degree of hydration of metakaolin - cement pastes**. Cement and Concrete Research, 30, 4, 2000, 561-569.

ROJAS, M. F.; ROJAS, M.I.S. **The effect of high curing temperature on the reaction kinetics in metakaolin, lime and metakaolin – blended cement matrices at 60 °C**. Cement and Concrete Research, 33, 5, 2003, 643 - 649.

RAMLOCHAN, T.; THOMAS, M.; GRUBER, K.A. **The effect of metakaolin on alkali – silica reaction in concrete**. Cement and Concrete Research, 30, 3, 2000, 339 - 344.

RAMLOCHAN, T.; ZACARIAS, P.; THOMAS M.D.A.; HOOTON, R.D.; **The effect of pozzolans and slag on the expansion of mortars cured at elevated temperature: part I: Expansive behaviour**. Cement and Concrete Research, 33, 6, 2003, 807-814.

RAMLOCHAN, T; THOMAS, M.D.A.; HOOTON, R.D.; **The effect of pozzolans and slag on the expansion of mortars cured at elevated temperature: part II: Microstructural and Microchemical investigations**. Cement and Concrete Research, 34, 8, 2004, 1341-1356.

RAVERDY, M.; BRIVOT, F.; PAILLÉRE, A. M.; DRON, R. **Appreciation de l'activité pouzzolanique des constituents secondaires**. In: 7th International Congress on the Chemistry of Cement, Paris, 3, 1980, 36-41.

ROY, D.M. ARJUNAN, P. SILSBEE, M.R. **Effect of silica fume, metakaolin, and low – calcium fly ash on chemical resistance of concrete**. Cement and Concrete Research, 31, 12, 2001, 1809-1813.

SALVADOR, S. **Pozzolanic properties of flash – calcined kaolinite: a comparative study with soak – calcined products**. Cement and Concrete Research, 25, 1, 1995, 102-112.

SANTOS, P.S. **Ciência e tecnologia de argilas**. Editora Edgard Blücher Ltda, 1ª Edição, Volume 2, 1989.

SANTOS, P.S. **Ciência e tecnologia de argilas**. Editora Edgard Blücher Ltda, 2ª. Edição revisada, Volume 2, 1992.

SHVARZMAN, A.; Kovler, K.; Grader, G.S., Shteret, G.E.; **The effect of dehydroxylation and amorphization degree on pozzolanic activity of kaolinite**. Cement and Concrete Research, 33, 3, 2003, 405 – 416.

SOUZA, P.S.L.; MOLIN, D.C.C.D. **Viability of using calcined clays, from industrial by - products, as pozzolans of high reactivity**. Cement and Concrete Research, 35, 10, 2005, 1993-1998.

THASIMA, M.M., **Cinza de casca de arroz altamente reativa: método de produção, caracterização físico – química e comportamento em matrizes de cimento portland**. São Paulo: Universidade Estadual Paulista de Engenharia de Ilha Solteira, Departamento de Engenharia civil, Estruturas, 2006, Página 80, Dissertação de mestrado.

WEISHAUPT. **Manual – Instrucciones de montaje y funcionamiento**. Max Weishaupt GmbH. 2004a.

WEISHAUPT. **Product – Information on compact burners**. Max Weishaupt GmbH. Alemanha. 2004b.

WILD, S.; KHABIT, J.M.; JONES, A. **Relative strength pozzolanic activity and cement hydration in superplasticised metakaolin concrete**. Cement and Concrete Research, 26, 10, 1996, 1537–1544.

WILLEM, X.; DEGEIMBREET, R. **Durability of mortars modified with metakaolin**. Cement and Concrete Research, 33, 9, 2003, 1473-1479.



WONG, H.S.; RAZAK, H.A. **Efficiency of calcined kaolin and silica fume as cement replacement material for strength performance**. Cement and Concrete Research, 35, Issue 4, 2005, 696 - 702.

WYPYCH, F.; SATYANARAYANA, K.G. **Clay Surfaces – Fundamentals and applications**, Academic Press, Amsterdam, 2004.

ZAMPIERI, Aparecido Valdir; **Cimento Portland Aditivado com Pozolanas de Argilas Calcinadas: Farbicação Hidratação e Desempenho Mecânico**. São Paulo 1993. Tese (Doutorado) – Instituto de Geociências da USP.

## 8 ANEXOS

ANEXO 1 - Representação esquemática da estrutura de uma planta piloto de calcinação *flash*, tela retirada do software de controle da planta

ANEXO 2 - Programa Qualitativo XRF

ANEXO 3 - Difratoograma de Raios X da amostra A Crua

ANEXO 4 - Difratoograma de Raios X da amostra A Calcinação a 900 °C no forno FLASH

ANEXO 5 - Difratoograma de Raios X da amostra A Calcinação a 900 °C Mufla

ANEXO 6 - Difratoograma de Raios X da amostra B Crua

ANEXO 7 - Difratoograma de Raios X da amostra B Calcinação a 900 °C no forno FLASH

ANEXO 8 - Difratoograma de Raios X da amostra B Calcinação a 900 °C Mufla

ANEXO 9 - Difratoograma de Raios X da amostra C Crua

ANEXO 10 - Difratoograma de Raios X da amostra C Calcinação a 900 °C no forno FLASH

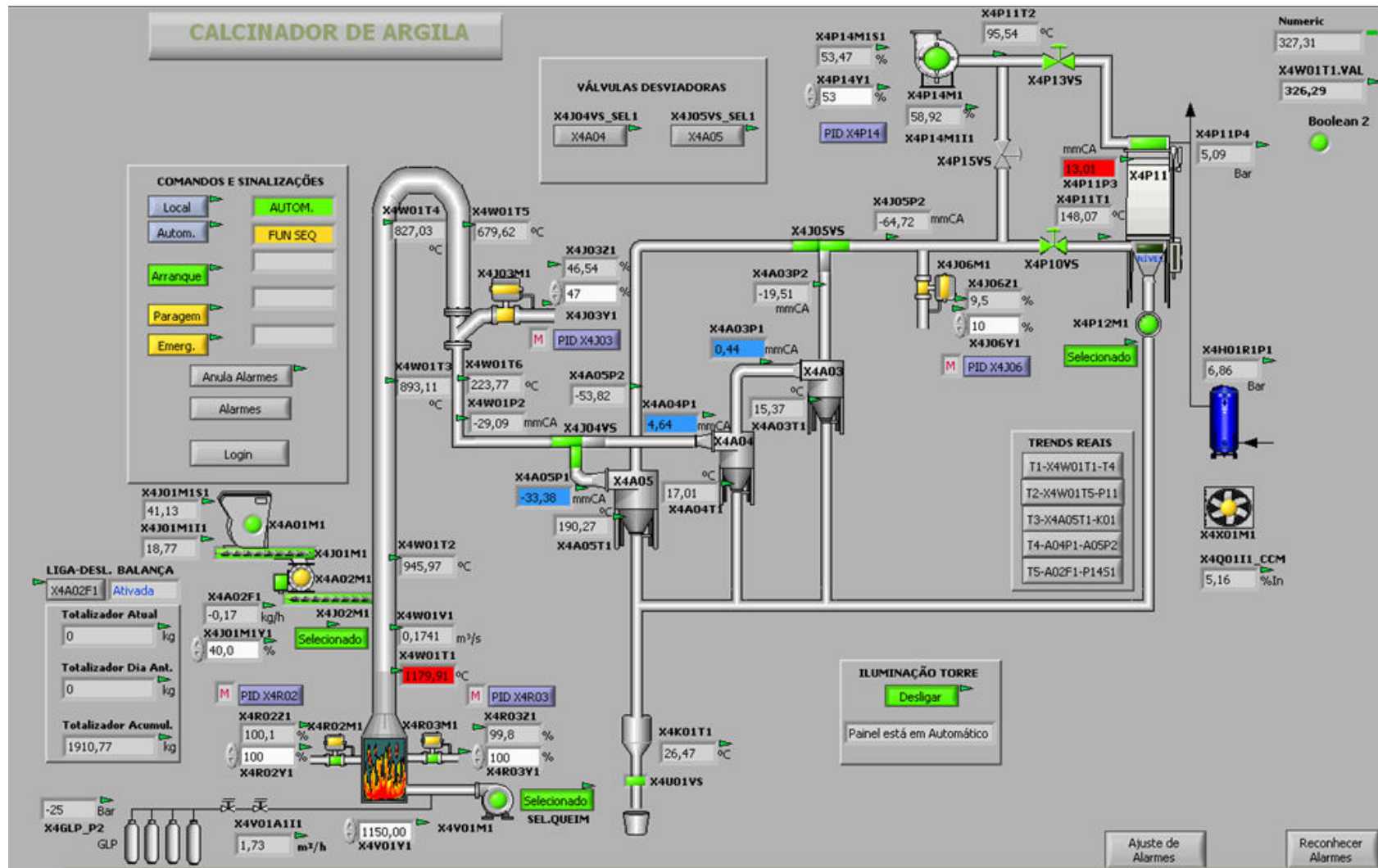
ANEXO 11 - Difratoograma de Raios X da amostra C Calcinação a 900 °C Mufla

ANEXO 12 - Curva de análise térmica (TGA / DTA) da amostra Crua A

ANEXO 13 - Curva de análise térmica (TGA / DTA) da amostra Crua B

ANEXO 14 - Curva de análise térmica (TGA / DTA) da amostra Crua C

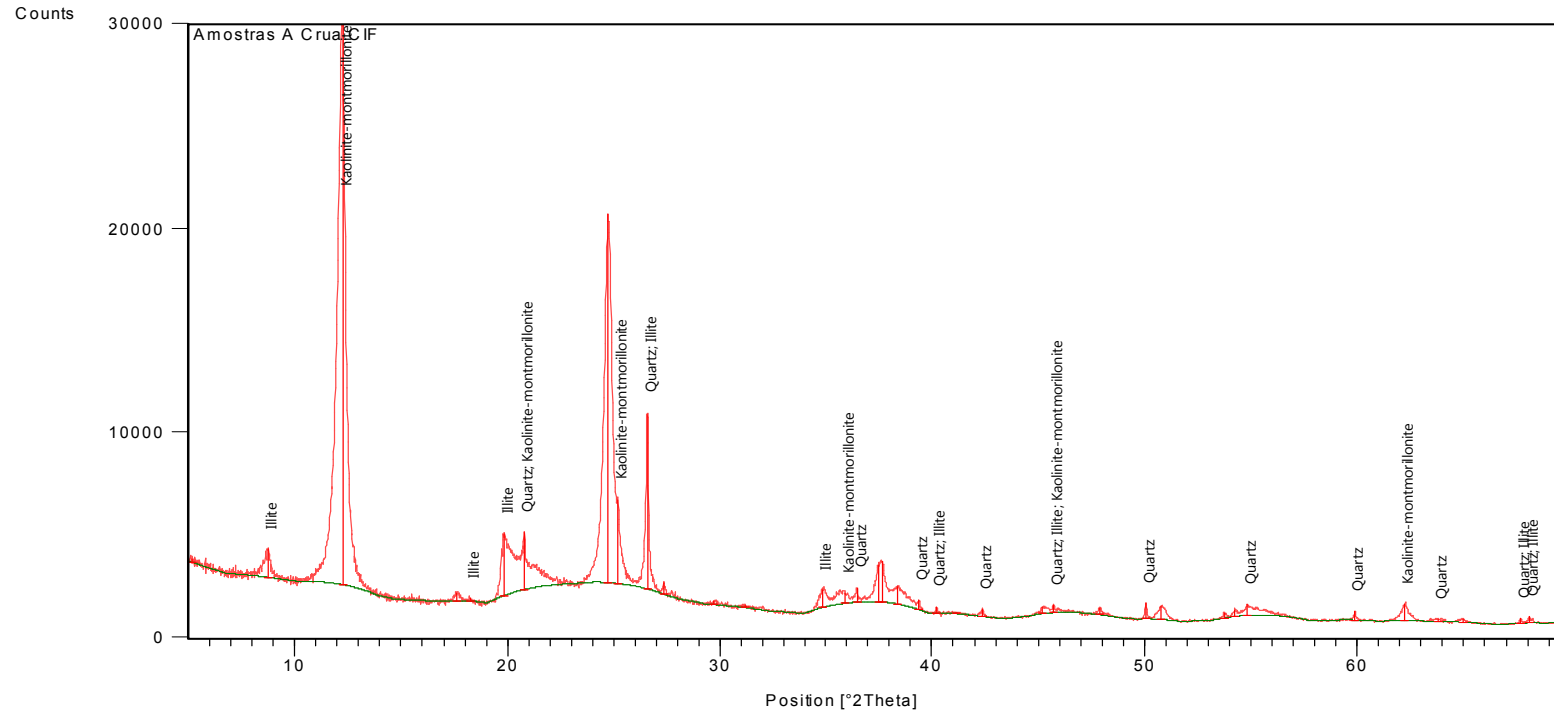
ANEXO 1 - Representação esquemática da estrutura de uma planta piloto de calcinação *flash*, tela retirada do software de controle da planta



ANEXO 2 - Programa Qualitativo XRF

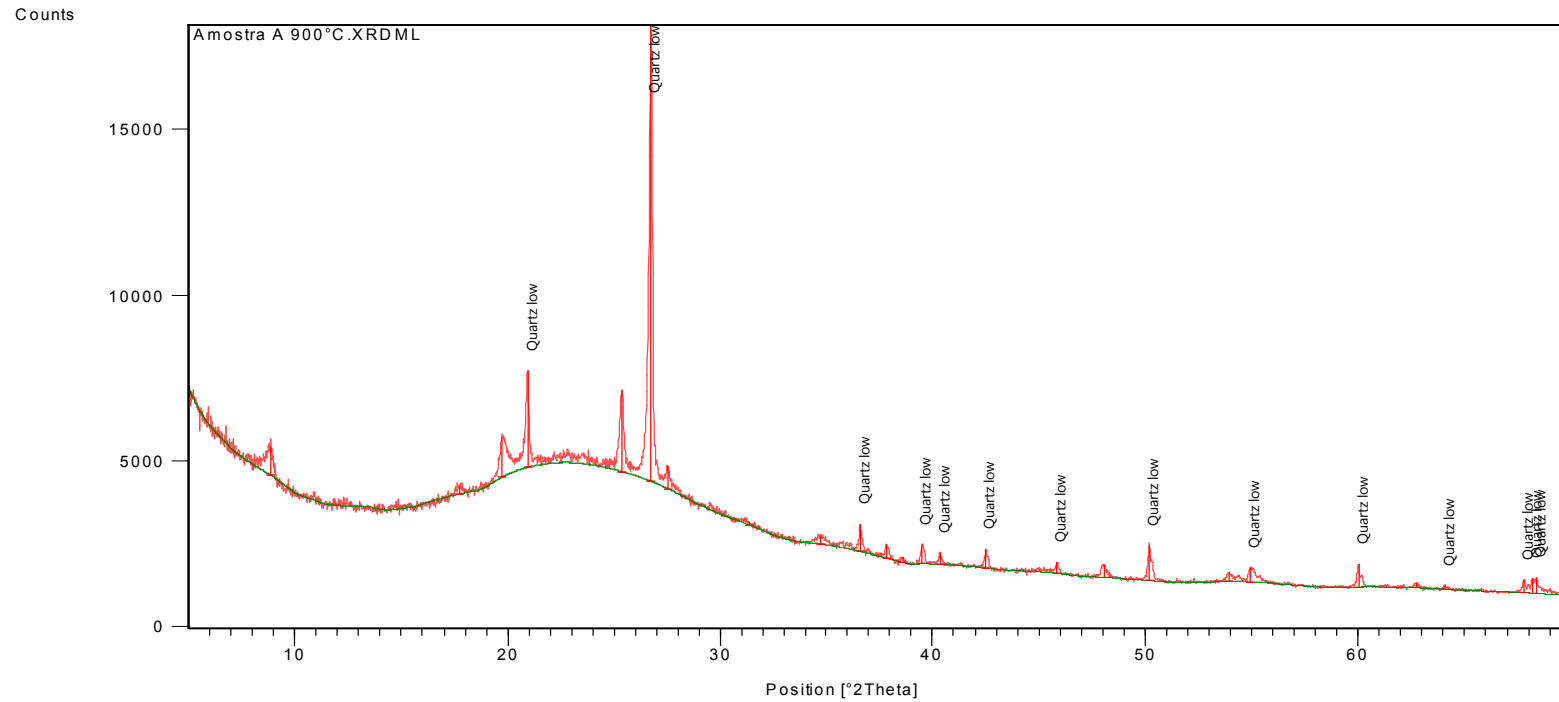
Programa Qualitativo														
Nb.	Linha K Alfa	Linha L Alfa	Cristal	Colimador	Detetor	Filtros do tubo	Início ângulo leitura (°2 $\theta$ )	Fim ângulo leitura (°2 $\theta$ )	Tamanho da etapa (°2 $\theta$ )	Tempo (s)	Tempo/passo (s)	Velocidade (°2 $\theta$ /s)	kilo Volt	mili Amper
1	Te-Ce	-	LiF220	150 $\mu$ m	Scint.	Brass (100 $\mu$ m)	14	18,6	0,04	18,4	0,16	0,25	60	50
2	Mb-I	-	LiF200	150 $\mu$ m	Scint.	Brass (300 $\mu$ m)	12	21	0,03	30	0,1	0,3	60	50
3	Kr-Tc	Ra-Am	LiF220	150 $\mu$ m	Scint.	None	26,6	42	0,05	38,5	0,125	0,4	60	50
4	Zn-Rb	Re-U	LiF220	150 $\mu$ m	Scint.	None	37	62	0,05	62,5	0,125	0,4	60	50
5	V-Cu	Pr-W	LiF220	150 $\mu$ m	Duplex	None	61	126	0,05	130	0,1	0,5	50	60
6	K-V	In-Ce	LiF200	150 $\mu$ m	Flow	None	76	146	0,08	112	0,128	0,625	30	100
7	P-Cl	Zr-Ru	Ge 111-C	550 $\mu$ m	Flow	None	91	146	0,1	110	0,2	0,5	30	100
8	Si-Si	Rb-Rb	PE 002-C	550 $\mu$ m	Flow	None	105	114,96	0,12	9,96	0,12	1	30	100
9	Al-Al	Br-Br	PE 002-C	550 $\mu$ m	Flow	None	136	147,04	0,12	9,2	0,1	1,2	30	100
10	F-Mg	Fe-Se	PX1	550 $\mu$ m	Flow	None	20	45,05	0,15	40,08	0,24	0,625	30	100

### ANEXO 3 - Difratoograma de raios X da amostra A Crua



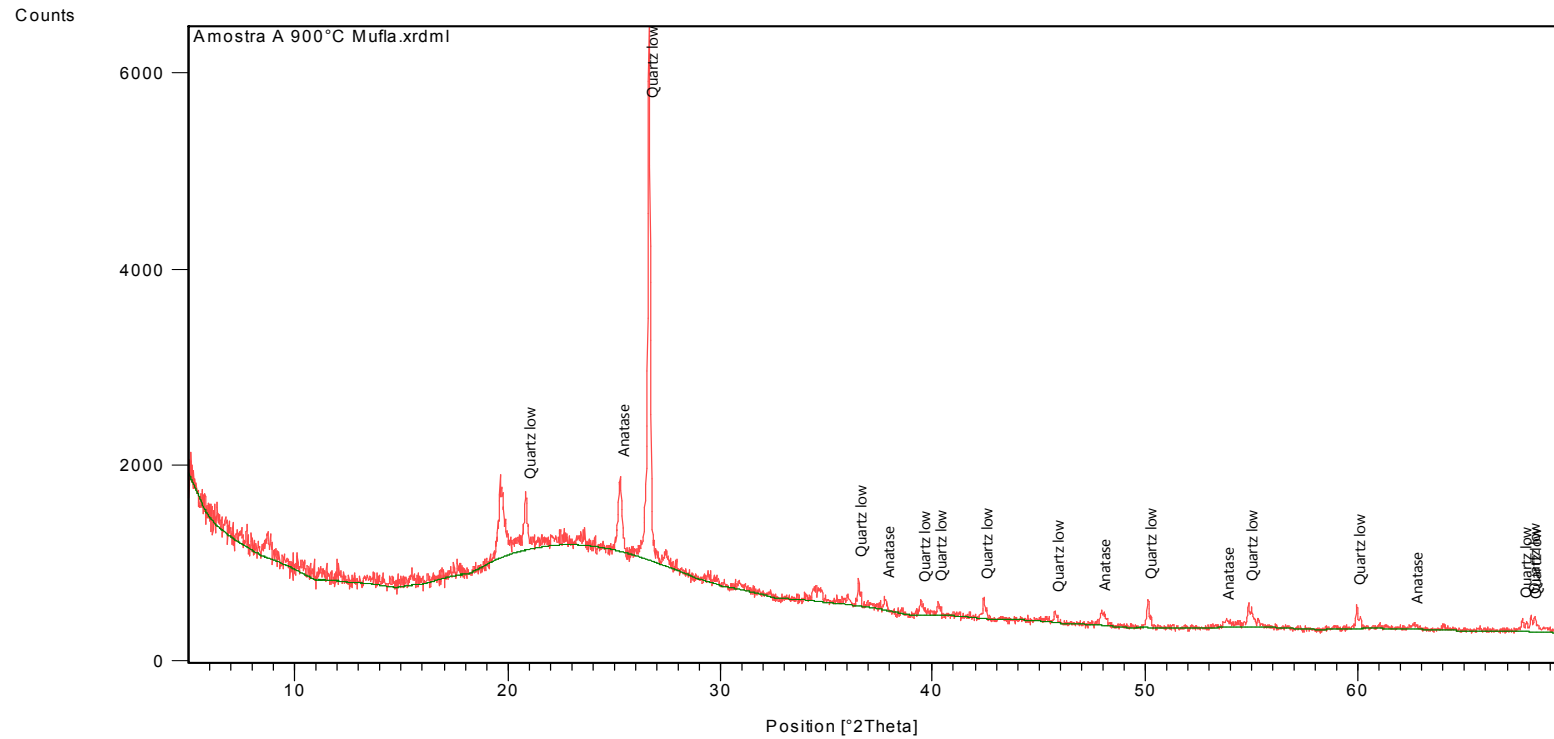
Ficha Cristalográfica	Score	Nome do Composto	Formula Química
01-083-0539	54	Quartz	SiO <sub>2</sub>
00-002-0050	26	Illite	2 K <sub>2</sub> O.3MgO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .24SiO <sub>2</sub> .12H <sub>2</sub> O
00-029-1490	18	Kaolinite-montmorillonite	Na <sub>0.3</sub> Al <sub>4</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>15</sub> (OH) <sub>6</sub> .4H <sub>2</sub> O

### ANEXO 4 - Difratoograma de raios X da amostra A Calcinada a 900 °C *flash*



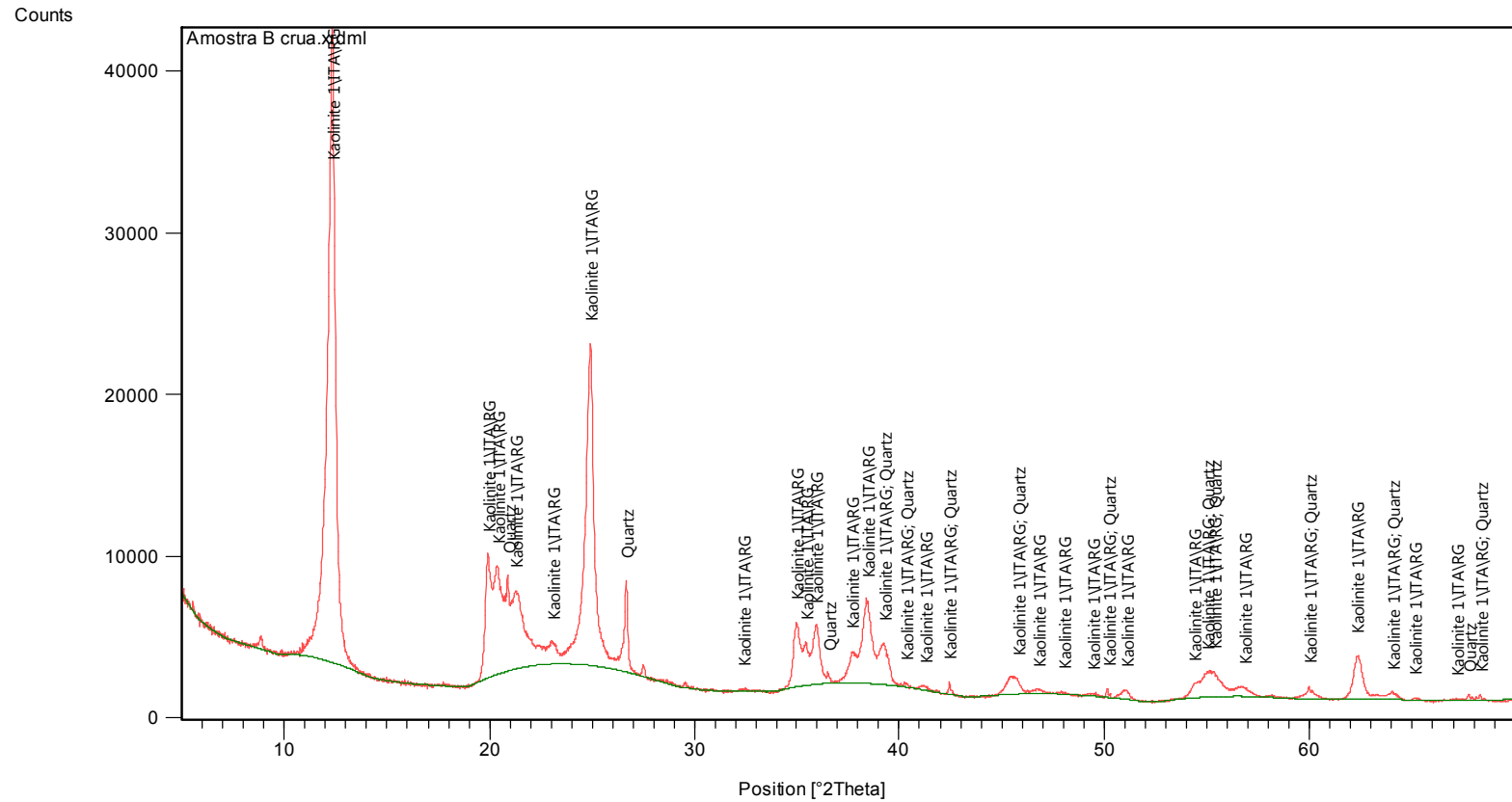
Ficha Cristalográfica	Score	Nome do Composto	Formula Química
01-086-1629	73	Quartz low	SiO <sub>2</sub>

## ANEXO 5 - Difratoograma de raios X da amostra A Calcinada a 900 °C na mufla



Ficha Cristalográfica	Score	Nome do Composto	Formula Química	Ficha Cristalográfica
01-086-1560	82	Quartz low	0,960	SiO <sub>2</sub>
01-071-1166	57	Anatase	0,095	TiO <sub>2</sub>

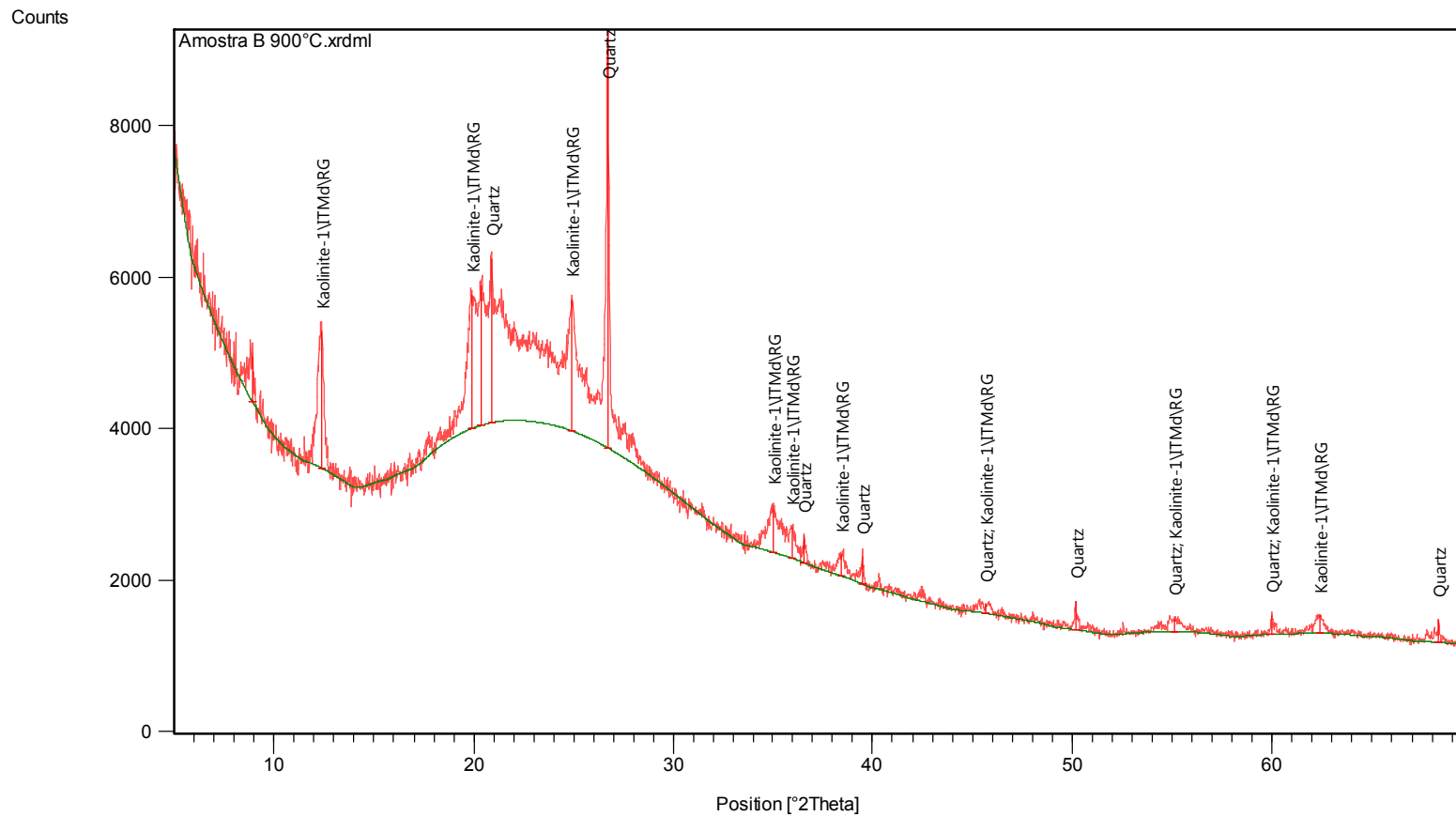
## ANEXO 6 - Difratoograma de raios X da amostra B crua



Ficha Cristalográfica	Score	Nome do Composto	Formula Química
01-078-1996	57	Kaolinite 1\ T\ A\ R\ G	$Al_2(Si_2O_5)(OH)_4$
01-079-1910	57	Quartz	$SiO_2$

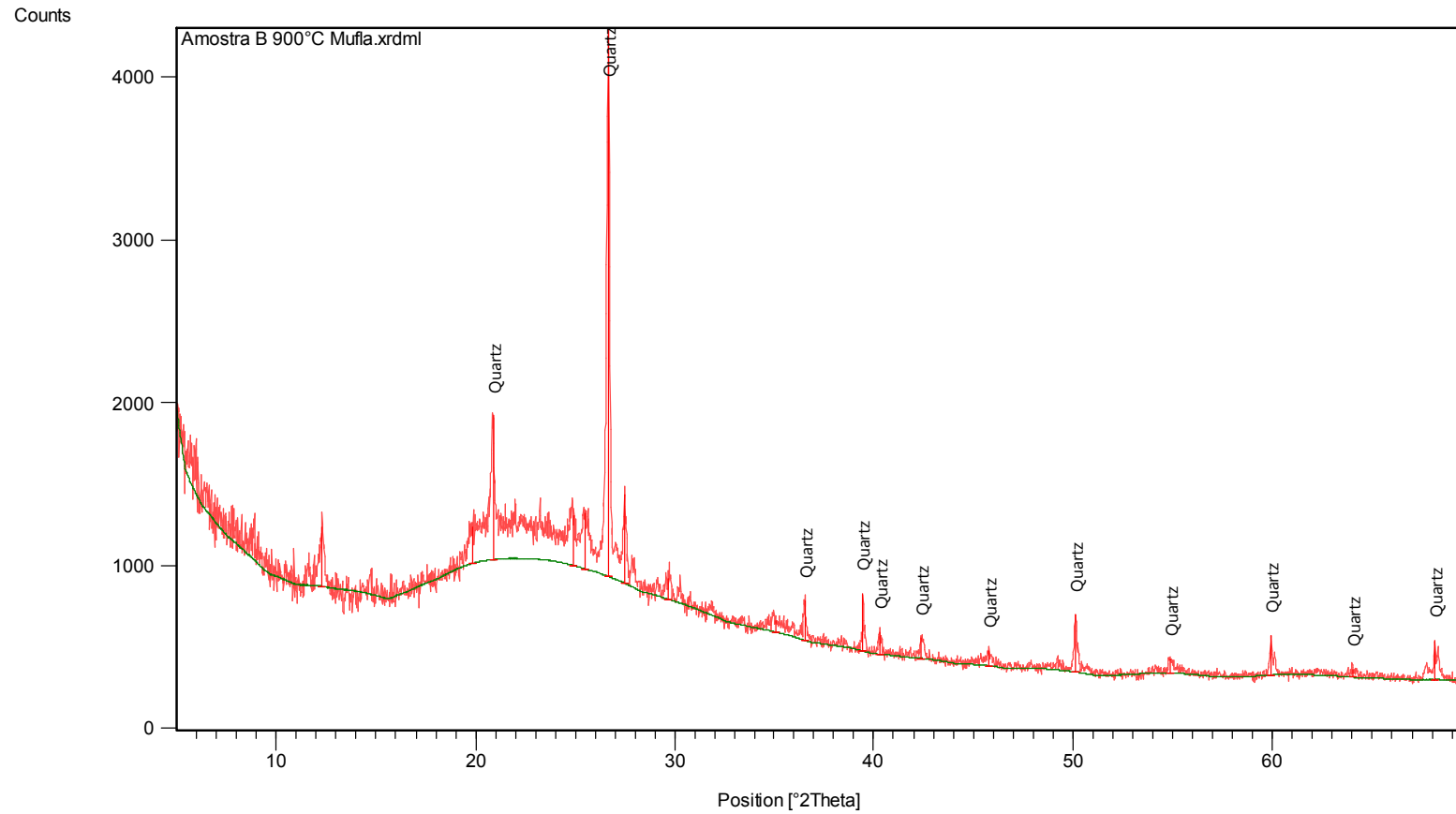


## ANEXO 7 - Difratoograma de raios X da amostra B calcinada a 900 °C *flash*



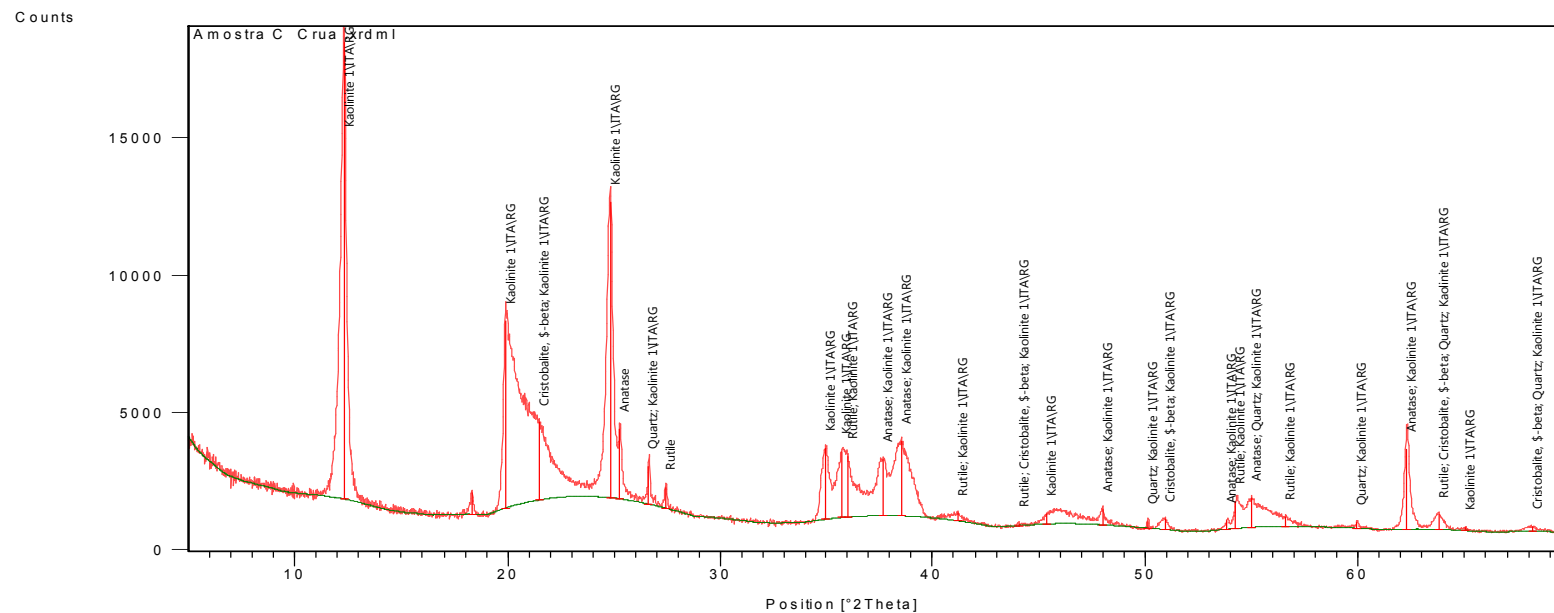
Ficha Cristalográfica	Score	Nome do Composto	Formula Química
01-085-0930	85	Quartz	SiO <sub>2</sub>
00-029-1488	51	Kaolinite-1\ITM\RG	Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub>

# ANEXO 8 - Difratoograma de raios X da amostra B Calcinação a 900 °C na mufla



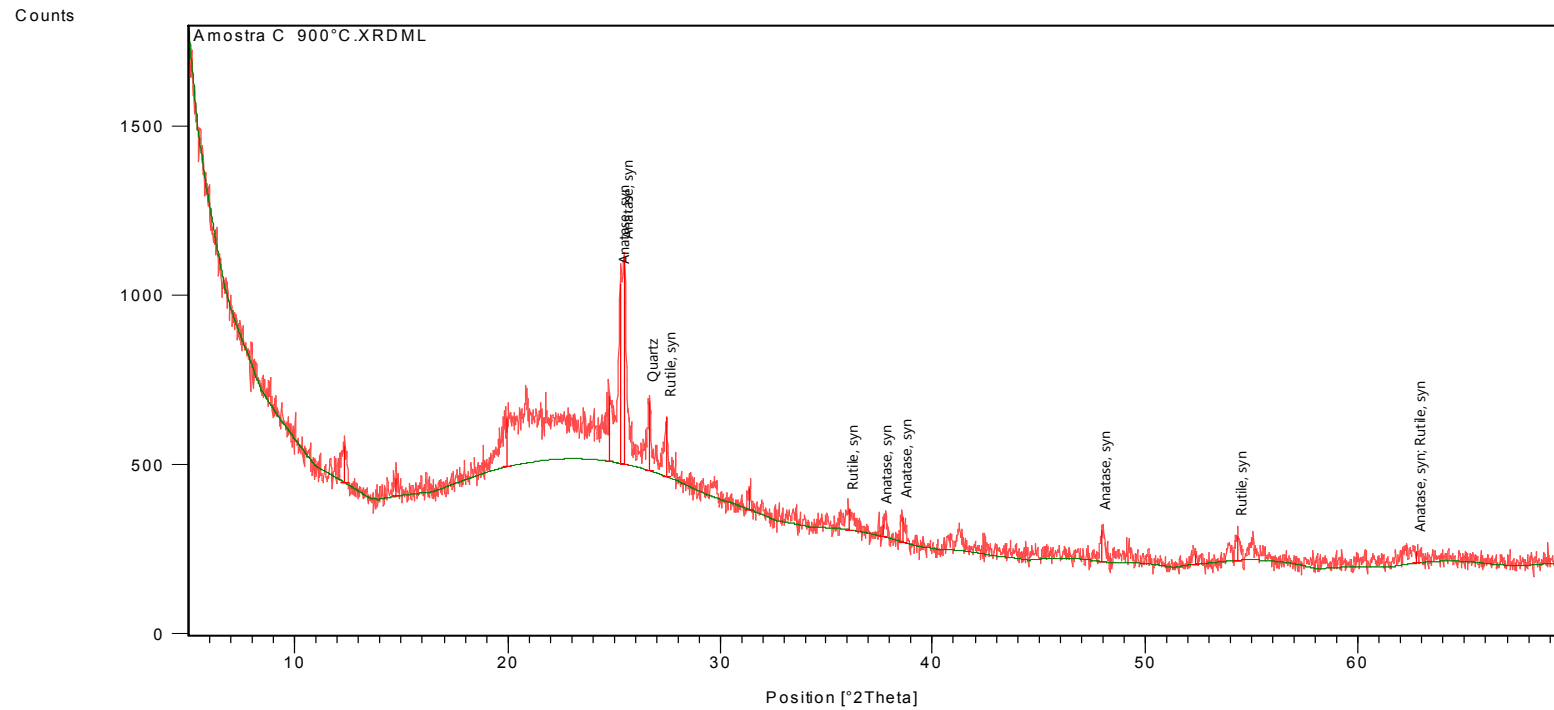
Ficha Cristalográfica	Score	Nome do Composto	Formula Química
01-078-2315	88	Quartz	SiO <sub>2</sub>

## ANEXO 9 - Difratoograma de raios X da amostra C crua



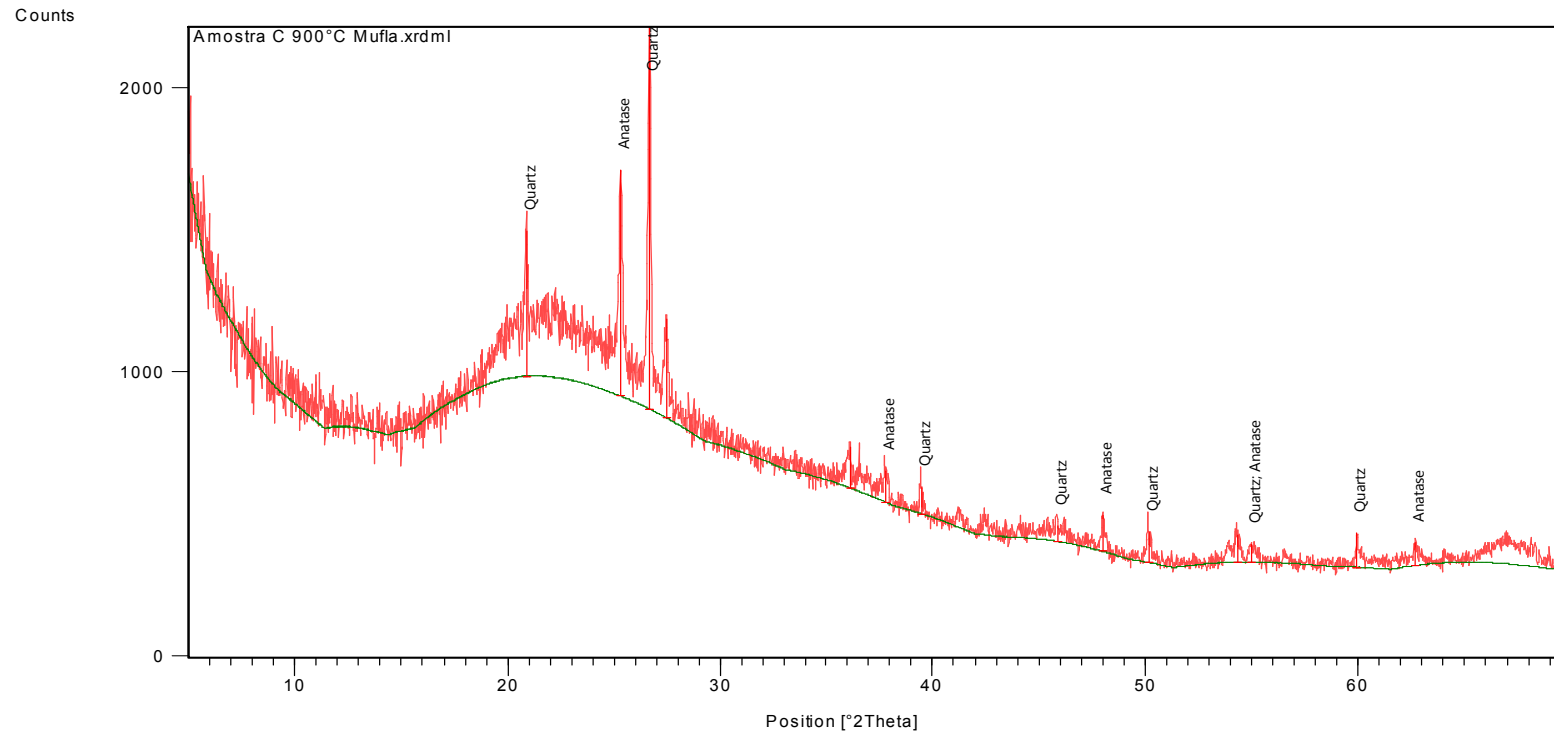
Ficha Cristalográfica	Score	Nome do Composto	Formula Química
01-071-1166	46	Anatase	TiO <sub>2</sub>
01-072-1148	50	Rutile	TiO <sub>2</sub>
01-089-3435	37	Cristobalite, beta	SiO <sub>2</sub>
01-087-2096	35	Quartz	SiO <sub>2</sub>
01-080-0885	47	Kaolinite 1\1TARG	Al <sub>2</sub> (Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )(OH) <sub>4</sub>

## ANEXO 10 - Difratoograma de raios X da amostra C calcinada a 900 °C *flash*



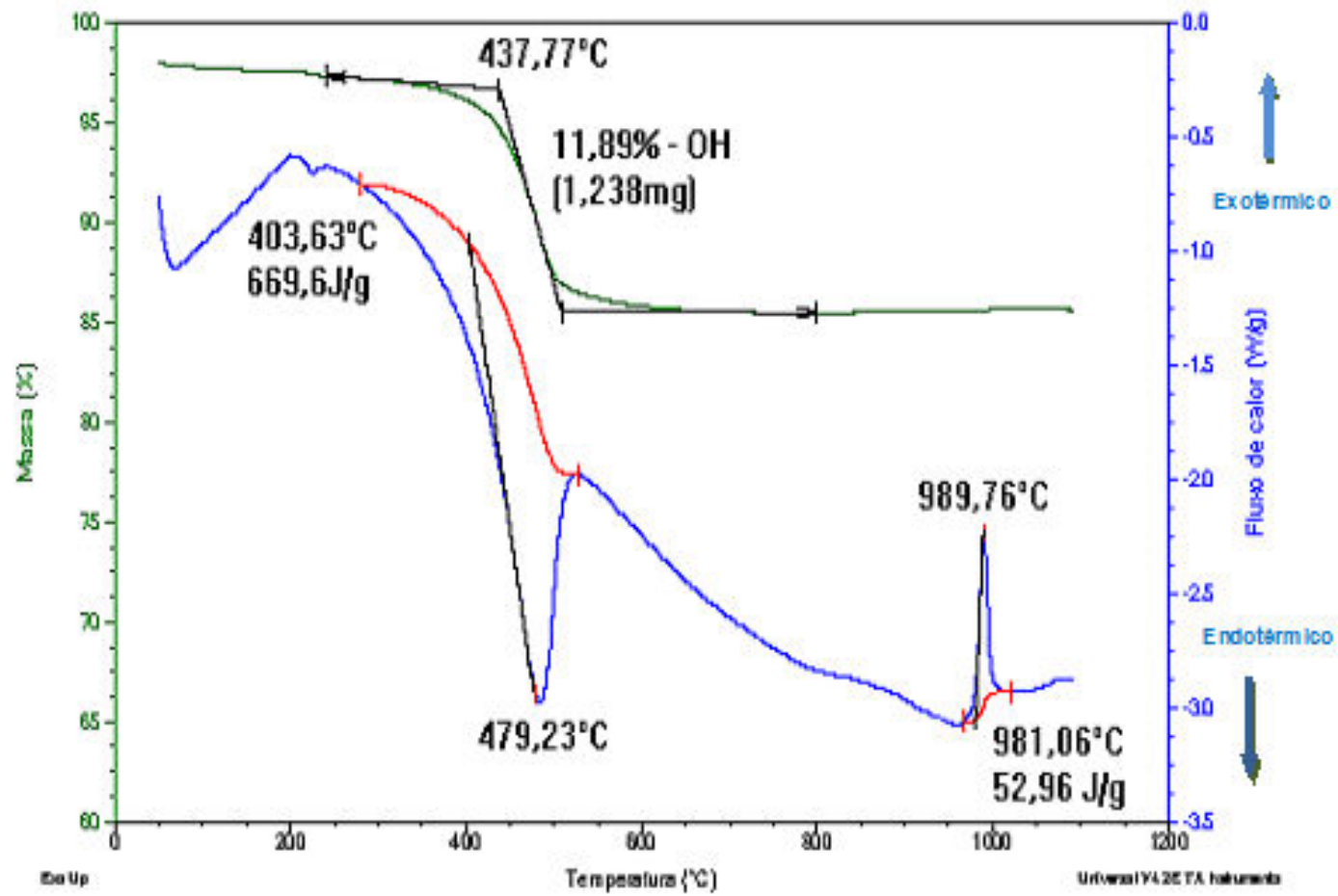
Ref. Code	Score	Compound Name	Chemical Formula
01-084-1285	58	Anatase, syn	TiO <sub>2</sub>
01-078-1508	58	Rutile, syn	TiO <sub>2</sub>
01-083-2465	46	Quartz, syn	SiO <sub>2</sub>

# ANEXO 11 - Difratoograma de raios X da amostra C Calcinada a 900 °C na mufla

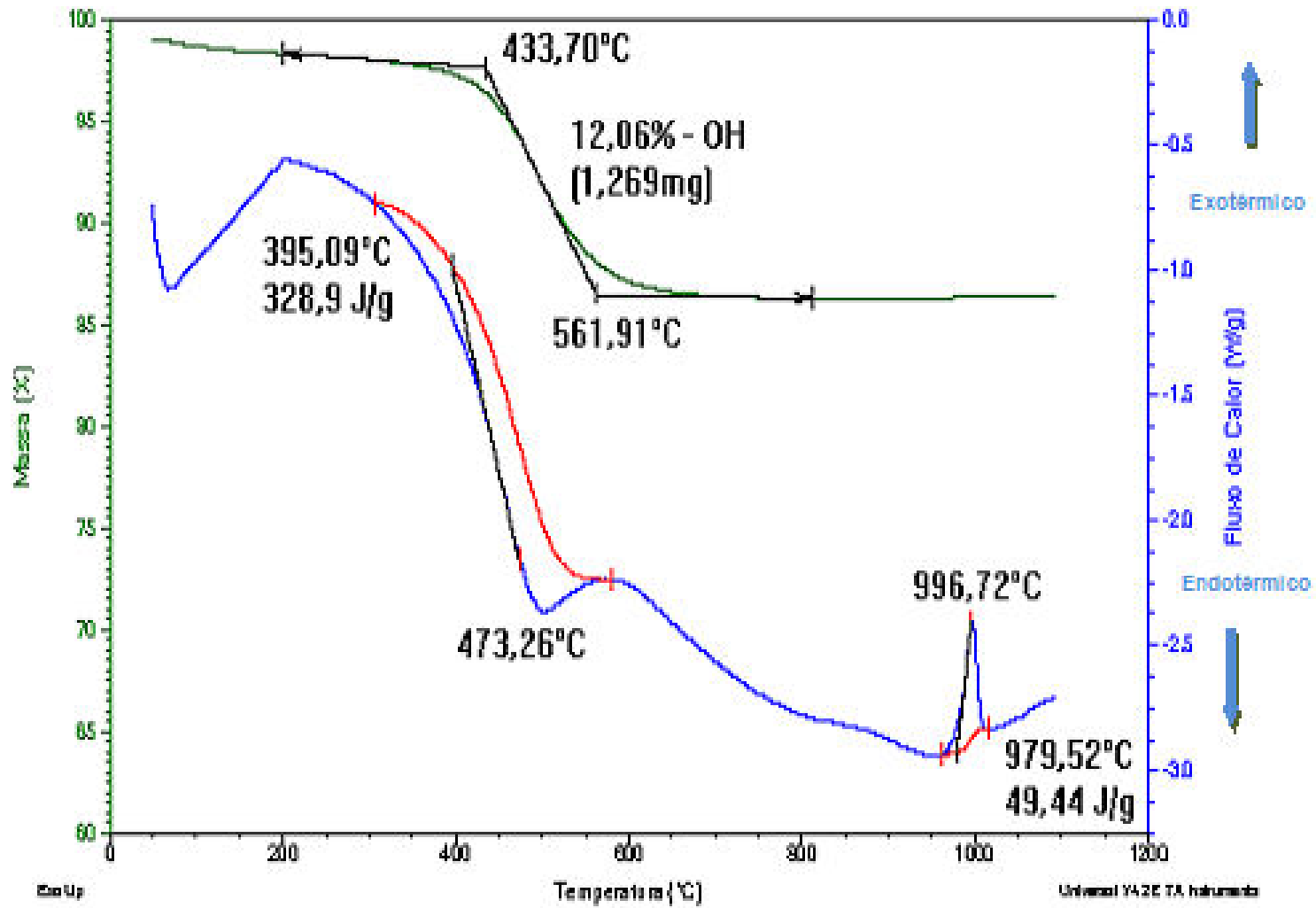


Ref. Code	Score	Compound Name	Chemical Formula
01-085-0504	76	Quartz	SiO <sub>2</sub>
01-071-1166	69	Anatase	TiO <sub>2</sub>

ANEXO 12 - Curva de análise térmica (TGA/DTA) da amostra crua A



ANEXO 13 - Curva de análise térmica (TGA/DTA) da amostra crua B



ANEXO 14 - Curva de análise térmica (TGA/DTA) da amostra crua C

